

УДК 541.64:543.42:546.83

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ СИСТЕМ ЦИРКОНОЦЕН + АЛЮМОКСАН, АКТИВНЫХ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ¹

© 2000 г. С. С. Лалаян*, Э. А. Фушман*, В. Э. Львовский**,
И. Э. Ницантьев***, А. Д. Марголин*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

**Акционерное общество “Пластполимер”
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 19.10.1999 г.
Принята в печать 13.01.2000 г.

Изучена эволюция спектров оптического поглощения в системах, включающих анса-цирконоцены $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ или $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ и модифицированный полиметилалюмоксан. Показано, что алкилирование цирконоценов проходит в две стадии: быструю – доmono-, и более медленную – до диалкильного производного; основным алкилирующим агентом является триметилалюминий. Батохромный сдвиг полосы поглощения наблюдался для системы на основе $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ при $30 < \text{Al : Zr} < 300$, а для второй системы и при значительно больших отношениях компонентов. Введение в смесь триметилалюминия ускоряло алкилирование и замедляло процессы генерации комплексов, ответственных за батохромный сдвиг в спектрах. Предложена структура этих комплексов и объяснены условия и закономерности их появления.

ВВЕДЕНИЕ

Системы, компонентами которых являются металлоцен и полиметилалюмоксан (МАО), в настоящее время привлекают к себе большое внимание как эффективные катализаторы полимеризации этилена и α -олефинов [1, 2].

Одним из методов, дающих ценную информацию о процессах, протекающих в катализитических системах, является электронная спектроскопия.

Pieters и др. [3] в спектрах системы $\text{rac}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$ при увеличении отношения Al : Zr наблюдали последовательно гипсохромный и батохромный сдвиги относительно полосы поглощения исходного соединения Zr. Гипсохромный сдвиг полосы поглощения был ими

связан с алкилированием переходного металла, а батохромный сдвиг интерпретировался как результат появления ионных пар, катионная часть которых содержит активную в реакции внедрения мономера связь Zr–C. По этой причине батохромный сдвиг рассматривался [3] как тест на полимеризационную активность.

Одновременно Siedle и др. [4] этим же методом исследовали системы на основе $[(\text{Flu})_2\text{C}_2\text{H}_4]\text{ZrMe}_2$ в сочетании с МАО или различными борсодержащими реагентами. Согласно работе [4], батохромный сдвиг изменяется в ряду $(\text{Me}_2\text{AlO})(\text{MeAlO})_{1-x}^-$ (577 нм) $>$ $\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (547 нм) $>$ $\text{B}_{11}\text{CBr}_6\text{H}_6^-$ (548 нм) $>$ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (495 нм), $\text{B}[3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4^-$ (494 нм). Найдено, что замена МАО в смеси с цирконоценом на борсодержащее соединение $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ наряду с уменьшением батохромного сдвига полу-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32716а) и фонда Молодые доктора (грант 96-15-969997).

сы поглощения приводит к значительному снижению активности в реакции полимеризации 1-гексена. На этом основании величина батохромного сдвига была соотнесена с координирующей способностью аниона: предполагалось, что чем выше координирующая способность аниона, тем плотнее ионная пара и тем ниже ее активность в процессе полимеризации. Однако этот результат не согласуется с данными Chien и Tsai [5], которые нашли, что система на основе *rac*-C₂H₄(Ind)₂ZrMe₂ с борсодержащим компонентом значительно более активна в реакции полимеризации пропилена, чем система с МАО, т.е. соотношение активностей в полимеризации оказалось противоположным тому, которое следует ожидать, исходя из приведенного выше ряда координирующей способности анионов. Таким образом, связь между батохромным сдвигом и полимеризационной активностью неоднозначна.

Позже в работе [6] исследовали упомянутую выше систему *rac*-C₂H₄(Ind)₂ZrCl₂ + МАО. И в этой работе батохромный сдвиг связывали с образованием катионных комплексов – ионов или ионных пар, однако картина получилась несколько иной: сдвиг, который наблюдали Pieters и др. [3], в работе [6] имел место при меньшем на порядок отношении Al : Zr. Кроме того, в работе [6] по мере увеличения отношения Al : Zr наблюдался дальнейший сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область. Тот факт, что нарастание этого нового сдвига происходило симбатно с повышением полимеризационной активности (гексен), привел авторов [6] к выводу, что образуются два типа катионных комплексов, только один из которых является активным.

Недавняя работа Pedeutour и др. [7] посвящена спектральному изучению системы на основе цирконоцина Me₂C(CpFlu)ZrCl₂ в сочетании с МАО. Выводы работы [7] аналогичны тем, которые были сделаны при изучении системы на основе *rac*-C₂H₄(Ind)₂ZrCl₂ [6].

Kim и др. [8] предпринята попытка использовать электронную спектроскопию как инструмент для определения оптимального отношения алюмоксана к переходному металлу для формирования активных центров в системе CpTiCl₃ + МАО. Однако не была найдена связь между эволюцией спектров и активностью. Как считают авторы, главным образом неудача связана с тем, что время, требующееся для завершения процесса ком-

плексообразования в системе, составляет минимум 60 мин.

Временной фактор оказался важным и для другой системы, включающей цирконоцен с циклопентадиенильными лигандами – Cp₂Zr(CH₂C₆H₅)₂ + + МАО [9], где также рассматривалась эволюция спектров поглощения. В этой работе Giannetti и др. появление и рост во времени полосы, смещенной в длинноволновую область относительно полосы поглощения исходного цирконоцина, связывают с образованием его комплекса с МАО через кислородный атом последнего. Не являясь активными центрами полимеризации, такие структуры, согласно работе [9], обеспечивают в дальнейшем появление активных центров, представляющих собой высокополяризованные частицы с мостиками Zr–O–Al.

Хруш и др. сообщают [10], что при выдержке системы Cp₂ZrCl₂ + МАО имеет место смещение полосы поглощения в длинноволновую область. Время такого перехода увеличивается от нескольких дней до нескольких недель с уменьшением концентрации циркония и уменьшается до нескольких часов при добавлении этилена и его полимеризации. Этот сдвиг авторы связывают с превращениями комплекса, образованного из активного катиона [Cp₂ZrCH₃]⁺ и нейтрального цирконоцина. Согласно работе [10], эти превращения имеют непосредственное отношение к эффекту “предактивации катализатора”.

Итак, в литературе в основном обсуждается батохромный сдвиг, поскольку полагают, что он может быть связан с образованием активных центров полимеризации.

Помимо процессов, приводящих к сдвигу полосы поглощения в длинноволновую область, в настоящей работе достаточно подробно исследовалась первая стадия процесса формирования активного центра – алкилирование Zr.

Ранее при изучении взаимодействия *rac*-C₂H₄(Ind)₂ZrCl₂ и МАО, а также Cp₂ZrCl₂ и МАО было сделано заключение, что процесс алкилирования завершается на стадии образованияmonoалкильного производного – >ZrRCl [6, 11, 12], а алкилирующим агентом в присутствии МАО является содержащийся в нем триметилалюминий (TMA).

В то же время сравнительное изучение кинетики полимеризации этилена на системах $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$ и $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O} + \text{MAO}$, а также продуктов взаимодействия $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$ с MAO и TMA по спектрам ЯМР ^1H [13] позволило сделать вывод, что в этих системах алкилирование (с участием TMA) идет до образования двукратно алкилированного цирконоцена – Cp_2ZrMe_2 .

В данной работе изучали электронные спектры систем на основе анса-циркоценов с Cp-лигандами – $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ (I) и $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ (II).

В качестве алюминийсодержащего компонента использовали модифицированный аналог полиметилалюмоксана, содержащий 10% изобутильных групп (ММАО). Этот сокатализатор, как и MAO, обеспечивает формирование высокоактивных систем полимеризации этилена [14] и сополимеризации этилена с α -олефинами [15].

Эволюцию спектров поглощения изучали как при изменении концентрации компонентов, так и во времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ использовали методику [16], а для синтеза его диалкильного производного $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2$ – методику [17]. Судя по спектрам ЯМР ^1H , в последнем соединении присутствовало в качестве примеси 20% $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMeCl}$. $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ и MMAO, содержащий 10% изо-Бн групп (10%-ный раствор в гептане), были представлены фирмой "Witco".

Использовали толуол марки "для UV-спектроскопии" фирмы "Chemapol". Гептан (марки "чистый") очищали последовательно 60%-ным олеумом, концентрированной H_2SO_4 и промывали водой до нейтральной реакции. Растворители перегоняли в токе аргона над проволокой из металлического Na и хранили в запаянных ампулах.

Дозировку циркоценов и алюмоксана, приготовление их растворов и заполнение кювет проводили по методикам, принятым при работе с веществами, чувствительными к следам H_2O и O_2 , с использованием вакуумных установок, аргоновой камеры или в противотоке аргона, дополнительно освобожденного от следов кислорода и воды путем пропускания через колонки с молекулярными ситами и пиролюзитом.

Спектры регистрировали на спектрометре "Specord UV-VIS".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проведены две серии экспериментов.

В первой серии исследовали влияние отношения Al : Zr на спектры поглощения, как это делалось в упомянутых выше опытах при исследовании системы $\text{rac-C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$ [3, 6], причем в настоящей работе проводили "дробное" добавление новых порций алюмоксана при $[\text{Zr}] = \text{const}$. Вся процедура занимала 0.5–1.5 ч, а каждый "шаг" – 2–15 мин.

Во второй серии прослеживали эволюцию криевых поглощения во времени.

В диапазоне 300–800 нм, в котором регистрировали спектры поглощения, оптическая плотность D растворов MMAO в толуоле монотонно уменьшается по мере увеличения длины волны за исключением максимума низкой интенсивности при $\lambda \sim 340$ нм ($\epsilon_{\text{MMAO}} \approx 0.4$ л/моль см, $\Delta\epsilon < < 0.1$ л/моль см) (рис. 1, кривая M).

В качестве сокатализатора использовали MMAO вследствие лучшей растворимости в толуоле систем I (II) + MMAO, чем систем I (II) + MAO. Это предотвращало выделение продуктов взаимодействия в отдельную фазу при всех использовавшихся в работе концентрациях компонентов (в системах с MAO при соотношениях $\text{Al : Zr} < 300$ спустя определенное время после начала реакции в толуоле происходило разделение фаз). То, что исходные циркоцены и MMAO растворяются в гептане, дало возможность проводить реакцию в чисто гептановой среде.

"Дробное" добавление MMAO к циркоценам $\text{Me}_2\text{XCp}_2\text{ZrCl}_2$ ($X = \text{C}, \text{Si}$)

$\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ (I). При прибавлении к раствору соединения I в толуоле порции алюмоксана до отношения $\text{Al : Zr} = 30$ характерная для этого цирконоцена полоса с λ_{max} при 365 нм (рис. 1, спектр A) исчезала и появлялся новый пик на более короткой длине волны – 330 нм (рис. 1, спектр B). По мере добавления новых порций алюмоксана в диапазоне отношений $\text{Al : Zr} = 30–200$ этот максимум сглаживается, а оптическая плотность на длине волн более 315 нм понижается, в то время как на меньших – возрастает; на длине волны 315 нм наблюдается изобестическая точка. При увеличении отношения Al : Zr до 200 оптическая плотность на длине волн более 300 нм монотонно уменьшается за исключением слабо выраженного максимума в районе 310 нм (рис. 1, кривая 5).

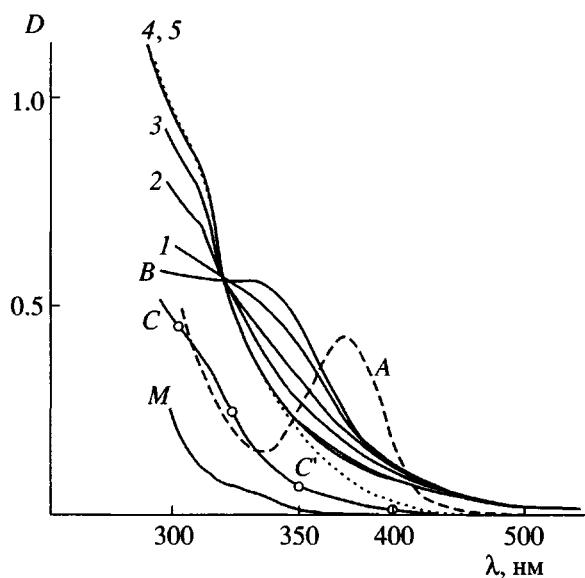


Рис. 1. Изменение спектров поглощения при “дробном” добавлении MMAO к комплексу $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$. Толуол, 15°C. Время опыта 1.5 ч, $l = 1$ см. M – спектр MMAO, $[\text{Al}] = 0.12$ моль/л. A – спектр $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$, $[\text{Zr}] = 5.3 \times 10^{-4}$ моль/л, $\text{Al} : \text{Zr} = 30$ (B), 50 (I), 80 (2), 125 (3), 170 (4), 200 (5). Кривые C и C' – спектры поглощения соответственно $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2$ и смеси $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2 + \text{MMAO}$ ($[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, $\text{Al} : \text{Zr} = 100 : 1$).

Наличие изобестической точки свидетельствует о двух соединениях (отличных от исходного цирконоцена), переходящих одно в другое при реакции с алюминийорганическим компонентом.

Поскольку описанная выше эволюция спектров может быть связана с алкилированием цирконоцена, нами было синтезировано соединение, которое должно образовываться на конечной стадии алкилирования, – $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2$ (III). Его спектр (рис. 1, кривая C) совпадает по форме со спектром системы $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$ при $\text{Al} : \text{Zr} \sim 200$ (в частности, в этих спектрах совпадают положения максимума: $\lambda_{\max} \approx 310$ нм), но интенсивность поглощения несколько меньше. При добавлении MMAO к $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2$ ($\text{Al} : \text{Zr} = 100$) характер спектра (присущий диметильному производному) сохраняется (кривая C'), но поглощение во всем регистрируемом диапазоне увеличивается так, что кривая C' проходит через изобестическую точку на рис. 1.

Ввиду того что ϵ_{MMAO} в используемом спектральном диапазоне значительно меньше, чем ϵ_I и ϵ_{III} , поправка на поглощение алюмоксана в описанном выше опыте не вносит существенных изменений в оптическую плотность. Поэтому

более высокая оптическая плотность системы $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2 + \text{MMAO}$ по сравнению с индивидуальным $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2$ не связана с дополнительным поглощением за счет MMAO.

Нельзя исключить, что кривая поглощения C присуща не диметильному соединению как таковому, а его комплексу с MMAO. Если это имеет место, то подобие кривых C и C' указывает на то, что в таком комплексе алюмоксан не вносит существенных “возмущений” в локальную симметрию лигандного окружения Zr.

Так или иначе, спектральные изменения свидетельствуют о протекании процесса, в котором образуется диметильное производное – $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2$.

Сдвига полосы поглощения в длинноволновую область, который в аналогичных условиях имел место в случае анса-циркоценов с Ind- и Flu-лигандами [6, 7], не наблюдалось.

Отметим, что $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2$ в его растворах, имеющих концентрацию 10^{-4} – 10^{-3} моль/л, в отсутствие алюмоксана удалось спектрально идентифицировать (рис. 1, кривая C) только тогда, когда мы использовали методику, позволяющую исключить следы влаги и кислорода (при подготовлении растворов этого соединения на вакуумной установке с дополнительным переконденсированием растворителя над $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$). В остальных случаях регистрируемый спектр был близок к спектруmonoалкилированного соединения B . По-видимому, это связано с тем, что в растворах диалкильное производное легко разлагается под действием примесей. Такое разложение, в том числе каталитическое, наблюдалось [18, 19] для соединений Zr и Ti со связями Mt-Me. Если алюмоксан присутствует в значительных количествах, то, наряду с алкилированием цирконоцена, он реагирует и с примесями, предотвращая тем самым разложение образующегося в процессе алкилирования $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2$.

$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ (II). В качественном отношении эволюция спектров поглощения смеси цирконоцена II с MMAO при “дробном добавлении” MMAO (рис. 2) идентична описанной выше. Поэтому можно предположить, что и в этом случае происходит последовательное образование моно- и диалкилированного цирконоцена. Количественное сопоставление спектров показывает, что при замене мостика $\text{Me}_2\text{C} <$ на $\text{Me}_2\text{Si} <$ происходят небольшие изменения длины волны полосы поглощения для исходного цирконоцена (365 нм для соединения I и 355 нм для соединения II), а также комплекса B (330 и 325 нм).

И в случае цирконоцена с мостиком $\text{Me}_2\text{Si} <$ в серии опытов с "дробным добавлением" в толуоле ($30 < \text{Al : Zr} < 1400$) не удалось спектрально зарегистрировать появления комплексов, полоса поглощения которых была бы сдвинута в длинноволновую область относительно ее положения в спектрах моно- и диалкилированных цирконоценов.

Если в качестве растворителя использовать гептан, в котором растворимы и исходный циркоцен и продукты его алкилирования, то уже при $\text{Al : Zr} = 20$ ($[\text{Zr}] = 1 \times 10^{-4}$ моль/л) появляется осадок, объем которого увеличивается по мере возрастания отношения Al : Zr . Это естественно связать с присутствием более полярного(ых) соединения(ий), не растворимого в таком инертном растворителе, как гептан (однако, растворимого в том же концентрационном интервале в ароматическом растворителе). Можно предположить, что продукты дальнейших реакций с алюмоксаном присутствуют в малом количестве, и это затрудняет их регистрацию. Поскольку данные вещества предположительно более полярны, чем исходные, не исключено, что они содержат и частицы, ответственные за полимеризацию.

Отметим, что в дополнительных опытах с регистрацией спектра до 900 нм и увеличением в 10 раз чувствительности прибора ("Perkin-Elmer Lambda 6 UV-VIS") новых полос зафиксировано не было.

Отсутствие полос в спектрах поглощения, которые могли бы быть отнесены к комплексам, активным в полимеризации (напомним, что, согласно существующим представлениям, такие полосы должны лежать в относительно длинноволновой области), явилось неожиданным, так как, судя по данным, имеющимся в литературе [20], активность системы на основе $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ в сочетании с MAO (50°C , $[\text{Zr}] = 10^{-6}$ моль/л, $\text{Al : Zr} = 1500$) в толуоле близка к активности "классических" систем полимеризации этилена и α -олефинов на основе Cp_2ZrCl_2 и $\text{rac}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$.

Одна из причин может заключаться в относительно медленном формировании активных центров при комнатной температуре (эволюция спектров поглощения во времени рассматривается ниже).

Другая заключается в особенностях формирования активных центров в указанных системах. В работах [21–23] при анализе кинетических данных было сделано заключение, что в этом процессе принимают участие не только основные, дозируемые, компоненты (Zr и MAO), но и неконтролируемые примеси, такие как H_2O и (или) O_2 .

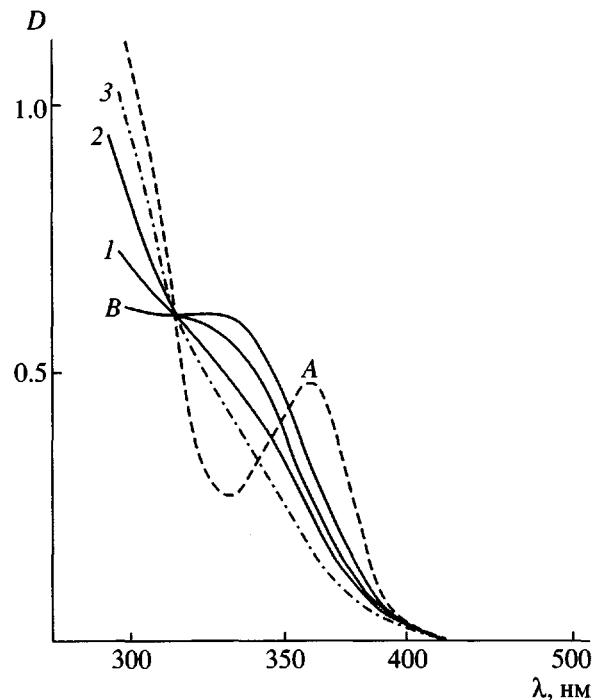


Рис. 2. Изменение спектров поглощения при "дробном" добавлении MMAO к комплексу $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$. Толуол, 15°C . Время опыта 1.5 ч, $l = 1$ см. А – спектр $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$, $[\text{Zr}] = 4.1 \times 10^{-4}$ моль/л. $\text{Al : Zr} = 25$ (B), 60 (1), 135 (2), 1400 (3); кривая 3 представлена с поправкой на поглощение MMAO (см. рис. 1).

По-видимому, в описываемых здесь опытах относительное содержание примесей было низким и лимитировало образование активных в полимеризации комплексов.

Также были проведены опыты, в которых MMAO дозировали в противотоке аргона, содержащего следы H_2O и O_2 . В таких условиях в процессе дробного добавления MMAO ($10 < \text{Al : Zr} < 500$) появлялась полоса, сдвинутая в длинноволновую область ($\lambda_{\max} = 430$ нм). Возможно, что это – полоса поглощения активных центров полимеризации, сформировавшихся в данных условиях.

Эволюция спектров систем $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$ и $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$ во времени

Изучение особенностей изменения спектров поглощения было проведено как для случаев, когда обе системы не должны обладать высокой полимеризационной активностью (при $\text{Al : Zr} = 30–50$), так и для случаев (при $\text{Al : Zr} > 1000$), когда по крайней мере одна из систем (на основе $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$) проявляет высокую активность [20]. Кроме того,

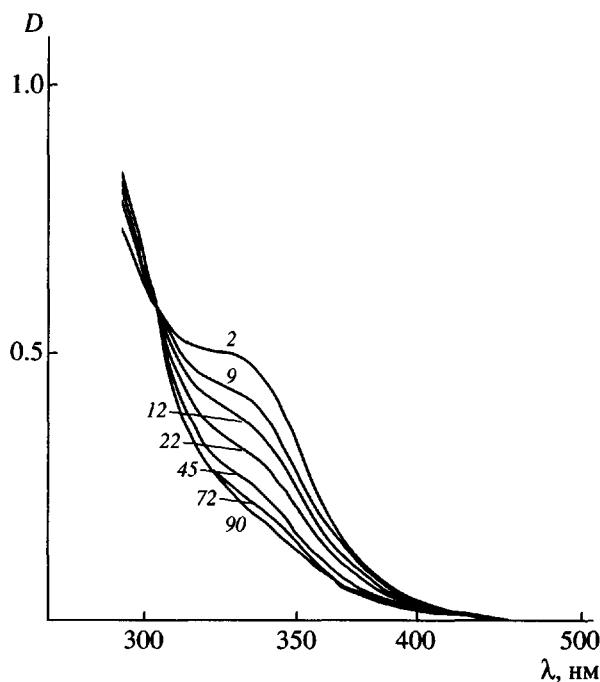
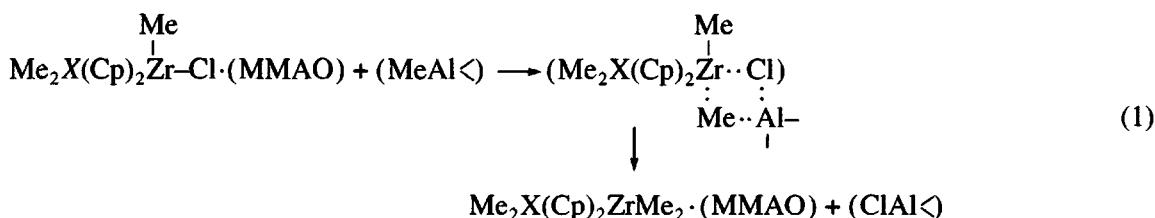


Рис. 3. Изменение во времени спектров поглощения системы $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$ при протекании реакции алкилирования цирконоцена. Толуол, 15°C, $[\text{Zr}] = 4.8 \times 10^{-3}$ моль/л, $\text{Al} : \text{Zr} = 30$, $l = 0.1$ см. Цифры у кривых – время (в мин), прошедшее после смешивания компонентов.

рассматривался и промежуточный случай ($\text{Al} : \text{Zr} \approx 300$).

Алкилирование. Обнаружено, что для обеих систем алкилирование протекает в две стадии, скорость которых существенно различается:monoалкильное производное образуется “мгновенно”, т.е. быстрее, чем за время с момента смешивания компонентов до регистрации спектра (меньше 2 мин), в то время как диалкильное производное – более медленно, и именно с этой стадией связана эволюция спектров поглощения в течение по крайней мере первых 24 ч.



следует в изученных условиях закону бимолекулярной реакции $d[\text{B}]/dt = -k[\text{B}]^2$, константы скорости которой $k_1 = 0.4$ л/моль с и $k_{\text{II}} = 0.2$ л/моль с.

Например, при соотношении $\text{Al} : \text{II} = 30$ ($[\text{Zr}] = 4.8 \times 10^{-3}$ моль/л), когда в первые моменты после прибавления MMAO в системе присутствует в основном monoалкилированный Zr (рис. 3), через ~1 ч спектр становится практически идентичным спектру диметильного производного, описанного в предыдущем разделе (рис. 2). Такой же характер носит эволюция спектров поглощения при двух других соотношениях $\text{Al} : \text{II}$ (310 и 1300).

Эволюция спектров поглощения другой системы – цирконоцена I + MMAO ($\text{Al} : \text{I} = 50, 300, 1500$) также свидетельствует о постепенном (в течение нескольких часов) превращении монометильного производного в диметильное (рис. 4).

Скорость этой реакции увеличивается с увеличением концентраций как цирконоцена, так и алюмоксана (табл. 1), поэтому описанные выше изменения в спектрах в первой серии опытов с “дробным” добавлением MMAO (рис. 1 и 2) могут быть обусловлены как увеличением скорости образования продукта реакции при повышении концентрации алюмоксана, так и продолжительностью опыта.

Поскольку в системах $\text{Me}_2\text{XCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$ на этапе алкилирования присутствуют только два соединения: моно- и диалкилированный цирконоцены (B и C), о чем свидетельствует изобистическая точка, то, учитывая, что $[\text{B}]_0 \approx [\text{Zr}]_0$, и используя значения ϵ_B и ϵ_C при $\lambda = 340$ нм, можно найти зависимость $[\text{B}](t)$ из данных по изменению во времени спектров поглощения, приведенных на рис. 3 и 4а (кривые 1–5). Для обоих цирконоценов зависимости $[\text{B}](t)$ спрямляются в координатах $1/[\text{B}] - t$ с коэффициентами корреляции 0.99 и 0.98 (рис. 5, прямые 1 и 3).

Таким образом, в присутствии алюмоксана реакция образования диалкилированного цирконоцена

Учитывая, что в данных опытах алюмоксан находился в избытке ($\text{Al} : \text{Zr} = 30\text{--}50$), этот факт указывает на то, что в реакции (1) принимают

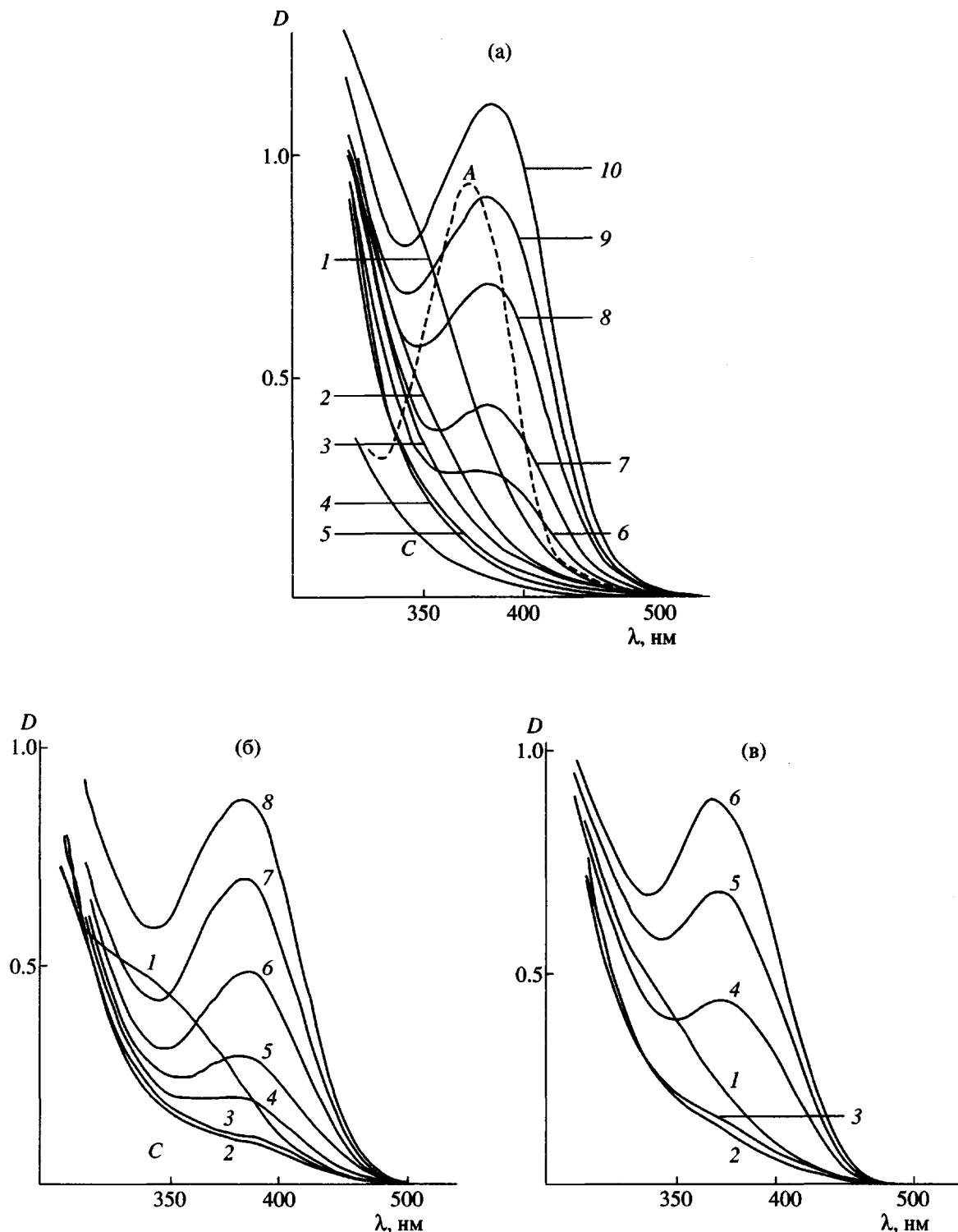


Рис. 4. Изменение спектров поглощения системы $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$ во времени. Толуол, 15°C.
 а: $\text{Al} : \text{Zr} = 50$. Кривая A – спектр $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ ($[\text{Zr}] = 2.4 \times 10^{-3}$ моль/л), $l = 0.5$ см, кривая C – спектр $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2$ ($[\text{Zr}] = 2.2 \times 10^{-3}$ моль/л). Время, прошедшее после смешивания компонентов, 10 (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4), 60 мин (5), 1 (6), 3 (7), 7 (8), 11 (9) и 17 сут (10); б: $\text{Al} : \text{Zr} = 300$ ($[\text{Zr}] = 4.8 \times 10^{-4}$ моль/л), $l = 1$ см. Время, прошедшее после смешивания компонентов, 10 (1), 90 (2), 150 мин (3), 1 (4), 3 (5), 6 (6), 10 (7) и 14 сут (8); в: $\text{Al} : \text{Zr} = 1500$ ($[\text{Zr}] = 3.5 \times 10^{-4}$ моль/л), $l = 1$ см. Время, прошедшее после смешивания компонентов, 10 (1), 160 мин (2), 1 (3), 4 (4), 7 (5) и 10 сут (6).

Таблица 1. Зависимость периода полупревращения ($\tau_{1/2}$) реакции алкилирования в системах $\text{Me}_2\text{X}\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}$) + MMAO от природы цирконоцена и концентрации компонентов*

Цирконоцен	$[\text{Zr}] \times 10^4$, моль/л	[Al], моль/л	Al : Zr	$\tau_{1/2}$, мин	
				первая стадия	вторая стадия
$\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$	22	0.11	50	<2	20
	4.8	0.13	270	<2	
	3.5	0.49	1400	<2	
$\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$	48	0.144	30	<2	25
	4.8	0.150	310	<2	250
	4.8	0.625	1300	<2	=20

* Толуол, 20°C

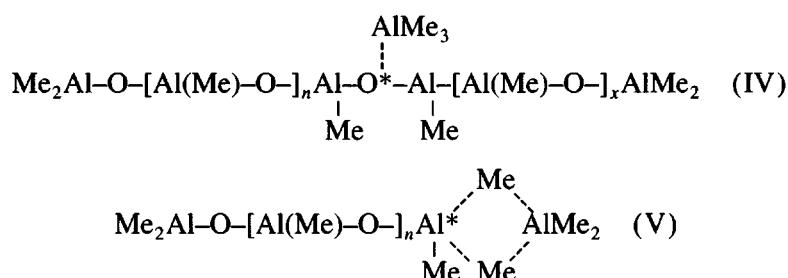
участие не все фрагменты, содержащие связь Al–Me, а лишь незначительная их часть, например, концевые группы $-\text{AlMe}_2$ в MMAO или TMA, присутствующий в нем как примесь.

Если при сохранении концентрации MMAO уменьшить в 5 раз концентрацию $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$ (Al : Zr = 300), закон бимолекулярной реакции, как показывает опыт, перестает выполняться, поскольку при Al : Zr = 300 концентрация цирконоцена значительно ниже концентрации алкилирующего агента, и поэтому реакция (1) идет при почти неизменной концентрации последнего.

Добавление TMA к смеси $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ + MMAO ($[\text{Zr}] = 4.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $\text{Al}_{\text{MMAO}} : \text{Zr} = 30$,

TMA : Zr = 2) привело к существенному ускорению реакции (1) переходаmonoалкилированного соединения в диалкилированное (рис. 5, кривая 2). Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что алкилирующим агентом является TMA, причем в исходной смеси (Al : Zr = 30) содержится примерно столько же TMA, сколько и Zr.

Как известно [24–27], TMA в качестве примеси в полиметилалюмоксане существует в двух состояниях: свободном и связанном с участками структуры MAO, содержащими атомы кислорода и алюминия, не охваченные дополнительно донорно-акцепторными связями в ассоциате полиметилалюмоксана (Al^*, O^*):



Анализ результатов экспериментов, описанных ниже, показывает, что в первую очередь реагирует свободный TMA. Аналогичный результат получен при изучении реакции алкилирования *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$ в присутствии MAO [28].

Дальнейшая эволюция спектров. Если продолжать выдерживать смесь компонентов I (II) и MMAO после алкилирования Zr, то в определен-

ных условиях оптическая плотность растет во всем регистрируемом спектральном диапазоне (рис. 4 и табл. 2) и в спектрах появляются максимумы в области 375–385 нм.

Диапазон отношений Al : Zr, в котором наблюдаются такие изменения в спектрах, различен для систем цирконоцен I + MMAO и цирконоцен II + MMAO: в первом случае через длительное вре-

мя (десятки часов и суток при комнатной температуре) соединения, имеющие полосу поглощения, сдвинутую в длинноволновую область по сравнению с исходным цирконоценом и продуктом его алкилирования, появляются при всех изученных соотношениях Al : Zr (50, 270 и 1400) (табл. 2), в то время как во втором такой процесс развивается только при малых соотношениях компонентов (Al : Zr = 30, рис. 6), а при больших (Al : Zr = 310 и Al : Zr = 1300) батохромного сдвига не наблюдается.

Важно отметить, что процесс, приводящий к батохромному сдвигу полосы поглощения и росту интенсивности этой полосы во времени, для системы на основе цирконоцина II затруднен в условиях, обеспечивающих каталитическую активность (т.е. при больших отношениях Al : Zr), и, наоборот, развивается, правда, после значительного периода индукции (рис. 6 и табл. 2), в условиях, когда система должна обладать значительно меньшей полимеризационной активностью (Al : Zr = 30). Эти результаты свидетельствуют о том, что в случае систем I (II) + MMAO рост интенсивности полосы поглощения с максимумом в области 375–385 нм связан с накоплением соединений, не активных в полимеризации.

Как дополнительный аргумент в пользу того, что именно неактивные соединения обеспечивают наблюданную эволюцию спектров, можно рассматривать и то обстоятельство, что этот процесс развивается в течение десятков суток, в то время как характер кинетики полимеризации свидетельствует о том, что формирование активных центров в системах этого типа исчисляется минутами [2]. Данный аргумент действителен даже с

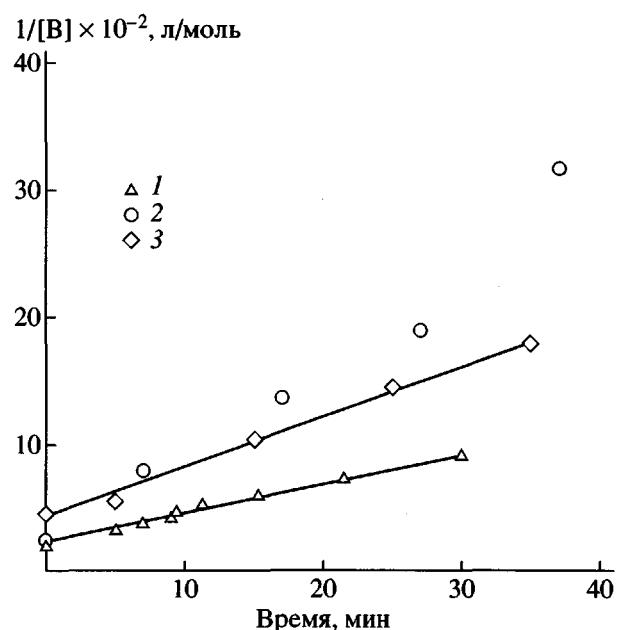


Рис. 5. Изменение во времени концентрации комплекса моноалкилированного циркония (B) в координатах $1/[B]$ – t . Кривая 1 – система $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$, условия опыта соответствуют рис. 3; кривая 2 – система $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO} + \text{TMA}$ (1 : 30 : 2) при той же концентрации цирконоцина; кривая 3 – система $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$, условия опыта соответствуют рис. 4а.

учетом того, что процесс полимеризации в основном проводится не при комнатной температуре, при которой изучалось взаимодействие между компонентами в настоящей работе, а при более высокой (например, при 50°C), поскольку при типичных энергиях активации процесса (~40–50 кДж/моль)

Таблица 2. Характеристики “конечной” стадии превращений систем $\text{Me}_2\text{XCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$ ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}$)*

Опыт, №	X	[Zr] × 10⁴, моль/л	[Al], моль/л	Al : Zr	Период индукции, ч	λ_{\max} , нм
1	C	22	0.11	50	<72	380
2	C	4.8	0.13	270	<24	380
3	C	3.5	0.49	1400	100	375
4	Si	48	0.144	30	50	385
5**	Si	45	0.150	33	160	385
6	Si	4.8	0.150	310	∞	–
7	Si	4.8	0.625	1300	∞	–

* Толуол, 15°C.

** При смешивании компонентов в систему был введен толуольный раствор AlMe_3 (1×10^{-2} моль/л).

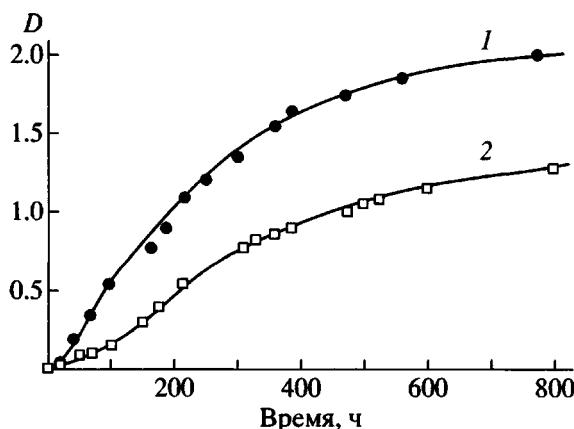


Рис. 6. Изменение во времени оптической плотности на длине волны 385 нм для системы $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$ (толуол, 20°C , $l = 1$ см). Кривая 1: $[\text{Zr}] = 4.8 \times 10^{-4}$ моль/л, $\text{Al} : \text{Zr} = 30$; кривая 2: $[\text{Zr}] = 4.6 \times 10^{-4}$ моль/л, $\text{Al}_{\text{MMAO}} : \text{Zr} = 30$, $\text{Al}_{\text{AlMe}_3} : \text{Zr} = 2.0$.

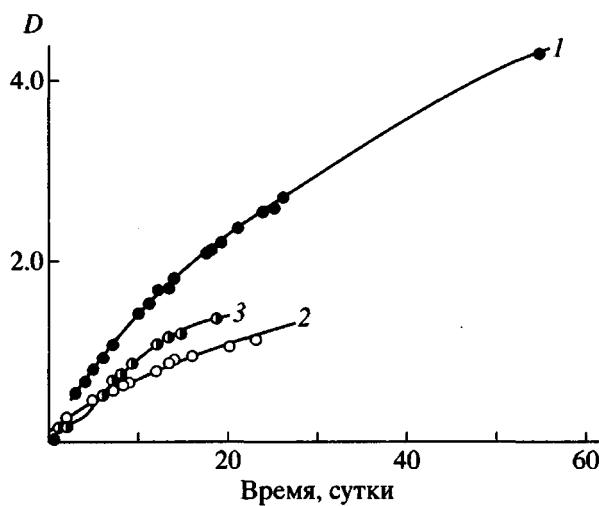


Рис. 7. Изменение во времени оптической плотности на длине волны 375 нм для системы $\text{Me}_2\text{CCP}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$ (толуол, 20°C). Кривая 1: $\text{Al} : \text{Zr} = 50$, $[\text{Zr}] = 2.4 \times 10^{-3}$ моль/л, $l = 0.5$ см; кривая 2: $\text{Al} : \text{Zr} = 300$, $[\text{Zr}] = 4.8 \times 10^{-4}$ моль/л, $l = 1$ см; кривая 3: $\text{Al} : \text{Zr} = 1500$, $[\text{Zr}] = 3.5 \times 10^{-4}$ моль/л, $l = 1$ см.

столь большое изменение времени формирования активных центров при таком изменении температуры маловероятно.

Соединения, ответственные за батохромный сдвиг. Тот факт, что батохромный сдвиг в спектрах системы $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$ происходит только при малых отношениях $\text{Al} : \text{Zr}$ (30), позво-

ляет наметить цепочку реакций, обеспечивающих такую эволюцию спектров.

При этом важно, что ТМА, добавленный в эту систему ($\text{Al}_{\text{MMAO}} : \text{Zr} : \text{TMA} = 30 : 1 : 2$), существенно ускоряет реакцию переходаmonoалкилированного соединения в диалкилированное, тормозит процесс, приводящий к батохромному сдвигу (рис. 6). Иными словами, ключевым моментом в развитии данного процесса является влияние на него ТМА.

Если исходить из того, что алкилирование цирконоцена в первую очередь происходит за счет "свободного" ТМА, то можно представить себе ситуацию, когда свободного ТМА оказывается недостаточно для алкилирования всего Zr. Если ТМА вносится в систему как примесь к полиметилалюмоксану, то "недостаток" свободного ТМА имеет место при не слишком большом отношении $\text{Al} : \text{Zr}$. Тогда в алкилировании будет участвовать и ТМА, связанный с участками структуры MMAO. В результате в алюмоксане освобождается место, на которое "сидят" алкилированный цирконоцен. По-видимому, $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2$, не способный вытеснить "связанный" ТМА, только в этом случае может образовать комплексы² $\text{Zr} \cdot \langle \text{MMAO} \rangle$.

Если в свою очередь предположить, что именно комплексы $\text{Zr} \cdot \langle \text{MMAO} \rangle$, или соединения, образующиеся в процессе их дальнейших превращений (в частности, сопровождающихся изменением характера связи Cr-Zr в направлении $\eta^5 \rightarrow \eta^3$), ответственны за батохромный сдвиг, то это объясняет, почему он возникает при отношениях $\text{Al} : \text{Zr}$, меньших критического значения (в данных опытах $30 < \text{Al} : \text{Zr} < 300$).

При отношениях, превышающих указанное значение, количество свободного ТМА, вносимого вместе с MMAO, оказывается достаточным для полного завершения реакции алкилирования, "связанный" ТМА для алкилирования не нужен и участки в полиметилалюмоксане, необходимые для образования комплекса $\text{Zr} \cdot \langle \text{MMAO} \rangle$, не появляются.

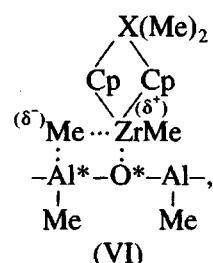
В системе $\text{Me}_2\text{CCP}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$ батохромный сдвиг имеет место во всем изученном диапазоне $50 < \text{Al} : \text{Zr} < 1400$ (рис. 7). Это можно объяснить тем, что $\text{Me}_2\text{CCP}_2\text{ZrMe}_2$, в отличие от $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2$,

² В результате реакции алкилирования, в которой расходуется ТМА, появляется новый, потенциально более мощный, "претендент" на занятие координационно-ненасыщенных участков полиметилалюмоксана – диметилалюминийхлорид. Однако, по-видимому, основная часть диметилалюминийхлорида связывается в димеры $(\text{AlMe}_2\text{Cl})_2$. Темпера димеризации этого соединения достаточно высока ~136 кДж/моль [28].

способен вытеснить ТМА из комплексов ТМА · · · $\langle \text{MMAO} \rangle$, т.е. $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}_2$ легче, чем $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrMe}_2$, координируется с "активными" участками полиметилалюмоксана. Предпосылкой слу- жит тот факт, что в соединении с мостиком Me_2C угол между отрезками, соединяющими центроиды Cp-колец с атомом Zr, меньше, чем в соединении с мостиком Me_2Si (115.9° [16] и 125.4° [29]). Уменьшение этого угла увеличивает "спо- собность" фрагмента L_2Zr (в данном случае $\text{Me}_2\text{XCp}_2\text{Zr}$) "принимать" реагенты в координационную сферу металла [30].

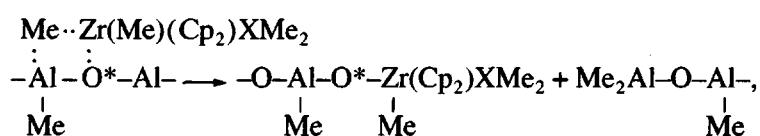
Если допустить, что преимущественными местами "посадки" цирконоцена являются "активные участки" полиметилалюмоксана, состоящие из двухкоординационных атомов кислорода (O^*) со "свободной" неподеленной парой электронов и трехкоординационных атомов алюминия (Al^*),

то образующиеся комплексы $\text{Zr} \cdot \langle \text{MMAO} \rangle$ можно представить как



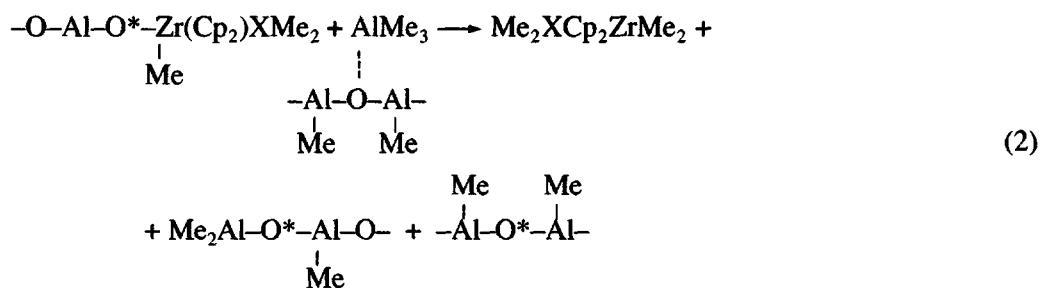
а наблюдаемое ускорение процесса образования такого комплекса (рис. 6) связать с его способностью "размыкать" фрагменты $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ алюмо-ксановой цепи (процесс диспропорционирования цепи МАО в этом случае подобен тому, который инициирует "связанный" ТМА [31]).

Наличие мостиков $\text{Zr}-\text{O}-\text{Al}$ в системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$ зафиксировано экспериментально [32], и по аналогии следует ожидать их появления в изу-чаемых системах



где $\text{X} = \text{Si}, \text{C}$.

В то же время известно [13], что ТМА способен разрывать мостики $\text{Zr}-\text{O}-\text{Al}$ с регенерацией диал-килированного цирконоцена:



В такой реакции расходуется ТМА, связанный с алюмоксаном, и "оголяются" новые атомы кислорода. Процесс (2) является реакцией разветвления цепи, так как в результате удваивается число "активных" атомов кислорода O^* , образующих при взаимодействии с цирконоценами комплексы VI.

Отметим, что величины батохромных сдвигов для соединений Zr с Ind- и CpFlu-лигандами (50–80 нм [3, 6] и 35–85 нм [7] соответственно) со-поставимы по величине с теми, которые наблюдаются для бисцикlopентадиенильных соедине-

ний. Можно предположить, что некоторые из этих батохромных сдвигов (а может быть, и все), обусловлены описанными выше процессами комплексообразования.

Различие состоит в том, что в случае комплексов, лиганды которых включают помимо пятичленного одно (Ind) или два (Flu) шестичленные кольца, процессы, приводящие к батохромным сдвигам, протекают "мгновенно", в то время как в случае бисцикlopентадиенильных соединений они развиваются в течение длительного времени.

Причиной может быть большая реакционная способность Ind- и Flu-производных, атом металла в которых способен к более сильному взаимодействию с неподеленными парами электронов других атомов.

В дальнейшем целесообразно исследовать, какие именно соединения ответственны за эволюцию в спектрах, характеризующуюся батохромным сдвигом, и в частности, какую роль в этих процессах могут играть активные центры полимеризации. Даже в условиях, когда их концентрация мала по сравнению с концентрацией цирконоцена, они в принципе могут играть важную роль в процессе образования соединений, ответственных за батохромный сдвиг.

Авторы выражают благодарность фирме "Witco" за предоставление реагентов MMAO и $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$, а также А.Н. Щеголихину за снятие спектров на приборе "Perkin-Elmer Lambda 6 UV-VIS".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminsky W. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 12. P. 3907.
2. Brintzinger H.H., Fischer D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R.M. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. № 11. P. 1143.
3. Pieters P.J.J., van Beek J.A.M., van Tol M.F.H. // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. № 7. P. 463.
4. Siedle A.R., Hanggi B., Newmark R.A., Mann K.R., Wilson T. // Macromol. Symp. 1995. V. 89. P. 299.
5. Chien J.C.W., Tsai W.-M. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 66. P. 141.
6. Coevoet D., Cramail H., Deffieux A. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 7. P. 1451, 1459.
7. Pedeutour J.-N., Coevoet D., Cramail H., Deffieux A. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 5. P. 1215.
8. Kim J., Kim H.K., Cho J.C., Kwak S., Kim K.U., Jo K.H., Yoon H.S., Lim D.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 11. P. 1733.
9. Giannetti E., Nicoletti G.M., Mazzocchi R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 8. P. 2117.
10. Хрущ Н.Е., Дьячковский Ф.С., Марьин В.П., Бравая Н.М. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 3. С. 382.
11. Cam D., Giannini U. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 5. S. 1049.
12. Tritto I., Li S.X., Sacchi M.C., Locatelli P., Zannoni G. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 15. P. 5358.
13. Фушман Э.А., Лалаян С.С., Миначева М.Х., Михайлова О.А., Марголин А.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 12. С. 2104.
14. Mori H., Ohnishi K., Terano M. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 10. P. 2320.
15. Chien J.C.W., He D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 11. P. 1595.
16. Нифантьев И.Э., Бутаков К.А., Алиев З.Г., Уразовский И.Ф. // Металлоорган. химия. 1991. Т. 4. № 7. С. 1265.
17. Nifant'ev I.E., Churakov A.V., Urazovskii I.F., Mkoyan Sh.G., Atovmyan L.O. // J. Organomet. Chem. 1992. V. 435. № 1. P. 37.
18. Beck S., Brintzinger H.H., Suhm J., Mulhaupt R. // Macromol. Rapid Commun. 1998. V. 19. № 5. P. 235.
19. Чуканова О.М., Хрущ Н.Е., Дьячковский Ф.С., Ениколопян Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2686.
20. Quijada R., Dupont J., Silveira D.C., Miranda M.S.L., Scipioni R.B. // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. № 5. P. 357.
21. Фушман Э.А., Марголин А.Д., Лалаян С.С., Львовский В.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1589.
22. Марголин А.Д., Фушман Э.А., Лалаян С.С., Львовский В.Э. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1812.
23. Марголин А.Д., Фушман Э.А., Лалаян С.С. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2093.
24. Hagendorf W., Harder A., Sinn H. // Macromol. Symp. 1995. V. 97. P. 127.
25. Fusco R., Longo L., Masi F., Garbassi F. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 24. P. 7673.
26. Sinn H., Schimmel I., Ott M., von Thienen N., Harder A., Hagendorf W., Heitmann B., Haupt E. // Metalorganic catalysts for synthesis and polymerization / Ed. by Kaminsky W. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 105.
27. Kim H., Jordan R.F. // Polym. Bull. 1997. V. 39. № 3. P. 325.
28. Fusco R., Longo L., Proto A., Masi F., Garbassi F. // Macromol. Rapid Commun. 1998. V. 19. № 5. P. 257.

29. *Bajgur C.S., Tikkanen W.R., Petersen J.I.* // *Inorgan. Chem.* 1995. V. 24. № 16. P. 2539.
30. *Burger P., Hortmann K., Brinzingger H.H.* // *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* 1993. V. 66. P. 127.
31. *Tritto I., Sacchi M.C., Locatelli P., Li S.X.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 4. P. 1537.
32. *Kaminsky W., Steiger R.* // *Polyhedron.* 1988. V. 7. № 22/23. P. 2375.

Optical Spectroscopy Study of Interactions in Zirconocene-Aluminoxane Systems Possessing Catalytic Activity for Olefin Polymerization

S. S. Lalayan*, E. A. Fushman*, V. E. L'vovskii**,
I. E. Nifant'ev***, and A. D. Margolin*

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia;

**Plastpolymer Company,
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195108 Russia;

***Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The optical absorption spectra of systems including ansa-zirconocenes ($\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$ or $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$) and a modified poly(methylaluminoxane) were studied. The alkylation of zirconocenes involves two stages—fast and slow—resulting in the formation of monoalkyl and dialkyl derivatives, respectively, with trimethylaluminum (TMA) being the main alkylating agent. A bathochromic shift was observed for $30 < \text{Al : Zr} < 300$ in the system containing $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$, and for markedly greater component ratios in the systems with $\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrCl}_2$. Introduction of TMA in the mixture markedly accelerated the alkylation rate and retarded the formation of complexes responsible for the bathochromic shift. A model of the complex structure is proposed and the laws of complex formation in the system studied are discussed.