

УДК 541(64+127).547(313+256)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ПРОПИЛЕНА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ  
*бис-(2-*n*-ТОЛИЛИНДЕНИЛ)ЦИРКОНИЙДИМЕТИЛ-*  
*ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ*

© 2003 г. З. М. Джабиева, Н. В. Покостина, Т. С. Джабиев,  
С. А. Кузнецова, С. В. Топилин

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 17.03.2003 г.

Принята в печать 26.05.2003 г.

Изучена кинетика полимеризации пропилена в присутствии гомогенной катализаторской системы  $(2\text{-}^n\text{TolInd})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ . Показано, что инициирование цепи происходит в координационной сфере двух активных центров, различающихся реакциями дезактивации и содержащих участки с разной стереоспецифичностью. Предполагается, что активные центры – кластеры из четырех цирконоценов координируют по четыре молекулы  $\text{C}_3\text{H}_6$ , которые согласованно превращаются в стартовую полимерную цепочку. Обратимая дезактивация активных центров происходит с участием мономера. Измерена электропроводность катализаторской системы в ходе полимеризации и предложен механизм процесса, включающий многократные переходы растущей цепи на разные центры.

За полвека интенсивного изучения катализаторов Циглера–Натта и процессов полимеризации олефинов были установлены ключевые стадии формирования активных центров полимеризации и отдельных фрагментов растущей цепи. Общепринятой является стадия роста цепи по механизму Cossee [1], т.е. внедрение  $\alpha$ -олефина по связи металл–углерод, уже имеющейся в исходном комплексе переходного металла или образующейся при его взаимодействии с сокатализатором. Большинство исследователей считают активными центрами либо алкилированные свободные катионы переходного металла (катионы М Шилова [2]), либо ионные пары, образующиеся из компонентов катализатора (диполи D, Barron's dipoles [3, 4]). Предполагается, что во всех цирконоценовых катализаторических системах активные центры идентичны по своему составу, но могут иметь разные конформации, обусловленные различной взаимной ориентацией  $\pi$ -лигандов катализатора. Разные конформеры, как правило, обладают различной стереоспецифичностью, что позволяет получать в их присутствии как полностью изотактический, так и атактический ПП.

E-mail: timur@cat.icp.ac.ru (Джабиев Таймураз Савельевич).

Недавно при синтезе стереоблочного эластомерного ПП на трехкомпонентных цирконоценовых катализаторах  $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2\text{-RMgCl-Al}(i\text{-Bu})_3$  был предложен новый тип активных центров – октаядерные кластеры, включающие в себя по четыре ядра циркония и алюминия [5–7]. Можно было предположить, что установленное в этих системах коллективное взаимодействие нескольких соединений циркония при инициировании полимеризации распространено достаточно широко и должно поэтому наблюдаться не только в трехкомпонентных катализаторских системах [5–7]. Действительно, в двухкомпонентной гомогенной катализаторской системе  $(2\text{-}^n\text{TolInd})_2\text{ZrMe}_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$  при полимеризации пропилена имели место такие же кинетические особенности, что и в указанных трехкомпонентных системах (четвертый порядок скорости реакции по концентрации мономера, отрицательный температурный коэффициент процесса в определенном узком интервале температур, коллективное взаимодействие четырех диполей D при инициировании реакции роста полимерной цепи и т.д.) [7].

В настоящей статье приведены кинетические закономерности, наблюдавшиеся при синтезе стереоблочного ПП в присутствии новой катали-

тической системы  $(2\text{-TolInd})_2\text{ZrMe}_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ , а также кондуктометрические данные, необходимые для уточнения природы активных центров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали толуол, который после стандартной очистки [8] перемораживали над  $\text{LiAlH}_4$ . Триизобутилалюминий (43%-ный раствор в толуоле) использовали без дополнительной очистки. Пропилен осушали пропусканием через колонку с молекулярными ситами 5 Å. Запаивание стеклянных ампул с катализатором выполняли в атмосфере сухого аргона. Концентрацию пропилена в толуоле при его парциальном давлении  $p$  вычисляли по уравнению  $[\text{C}_3\text{H}_6] = k \exp(\Delta H/RT)p^{1.13}$ . В условиях экспериментов теплота растворения пропилена в толуоле  $\Delta H = 18.8 \text{ кДж/моль}$ . Синтез  $(2\text{-TolInd})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  описан в работе [7].

Полимеризацию пропилена проводили в стальном реакторе объемом 0.2 л на установке высокого давления УВД-60. Перед началом опытов реактор вакуумировали при 90°C в течение 1 ч и затем охлаждали до температуры процесса. В реактор вводили 60 мл толуола и  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ . Раствор насыщали пропиленом при заданном давлении в течение нескольких минут при интенсивном перемешивании. При этом объем жидкой фазы увеличивался с ростом парциального давления пропилена. Процесс начинали разрушением стеклянной ампулы с катализатором внутри реактора. Полимеризацию прекращали быстрым введением в реактор этилового спирта, содержащего 10%  $\text{HCl}$ . Смесь перемешивали в течение 1 ч, затем после отстаивания полимер отделяли, промывали этиловым спиртом, водой, снова этиловым спиртом. Отмытый полимер сушили при 60°C в вакууме до постоянной массы. Молекулярно-массовые характеристики ПП определяли методом ГПХ на приборе "Waters 150-C". Электропроводность смеси измеряли с помощью тераометра Е6-3, используя в качестве индикатора погруженный в стеклянный реактор цилиндрический конденсатор из платины с постоянной ячейки  $k = 0.14 \text{ см}^{-1}$ . Эти опыты, как и часть опытов при пониженных парциальных давлениях  $\text{C}_3\text{H}_6 (< 1 \text{ атм})$ , проводили на стеклянной вакуумной установке.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кластерная природа активных центров полимеризации пропилена в присутствии трехкомпонентных цирконоценовых катализаторов, ранее предложенная для объяснения экспериментальных данных [5, 6], требует дополнительного подтверждения на других системах. В настоящей работе изучали полимеризацию на более простой двухкомпонентной системе  $(2\text{-TolInd})_2\text{ZrMe}_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$  [7], аналоге промышленного катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2\text{-MAO}$  [9] (МАО – полиметилалюмоксан). Эта новая система практически эквивалентна изученной нами трехкомпонентной системе  $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2\text{-RMgCl-Al}(i\text{-Bu})_3$  [5, 6], из которой убран алкилирующий агент  $\text{RMgCl}$ , поскольку в ней уже имеется алкилированный цирконоцен  $(2\text{-TolInd})_2\text{ZrMe}_2$ . Из литературы известно, что при взаимодействии компонентов аналогичной модельной системы  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrX}_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$  ( $X = \text{CH}_3, \text{Cl}$ ) образуется сильно поляризованный донорно-акцепторный комплекс  $L_2\text{Zr}(X)X \cdot \text{AlR}_3$ , в котором цирконоцен и сокатализатор  $\text{AlR}_3$  связаны одной мостиковой группой X (диполь D; строение комплекса установлено с помощью РСА [4]). Этот комплекс аналогичен известному комплексу Breslow [3]. При диссоциации таких комплексов на ионы образуются каталитически активные катионы M [2], например  $\text{Cp}_2\text{TiR}^+$ , которые инициируют полимеризацию этилена. В слабо полярных средах (бензол, гептан, толуол) можно ожидать также образования димерных ассоциатов из диполей D. Существование ассоциатов  $[L_2\text{ZrMe}^+ \cdot B(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-]_2$  в среде бензола при комнатной температуре было установлено ранее изменениями коэффициентов диффузии катализаторов методом ЯМР (квадруполи Q по электростатической терминологии авторов [10]).

Для объяснения кинетических закономерностей полимеризации  $\text{C}_3\text{H}_6$  в присутствии трехкомпонентной системы предполагалось [5, 6], что в этих системах также образуются квадруполи Q (Brintzinger's quadruples Q) [10]. Анионная часть в нашем случае представляет собой алюминийорганическое соединение  $\text{MeAl}(i\text{-Bu})_3^-$  вместо  $B(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  в квадруполях Brintzinger, т.е. в нашем случае формируются квадруполи состава

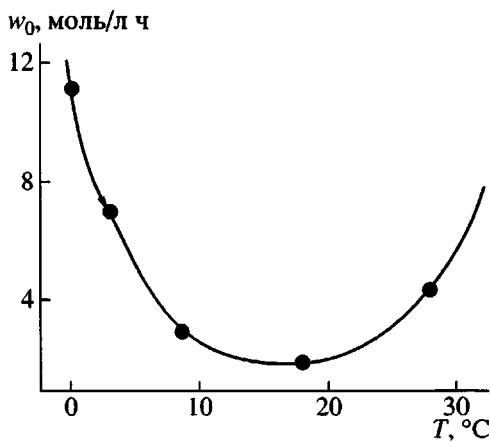


Рис. 1. Температурная зависимость начальной скорости процесса.  $[L_2ZrMe_2] = 3 \times 10^{-5}$ ,  $[Al(i-Bu)_3] = 9 \times 10^{-3}$ ,  $[C_3H_6] = 5.1$  моль/л.

$[L_2ZrMe^+ \cdot MeAl(i-Bu)_3^-]^2$ . Более того, каталитически активные частицы генерируются при димеризации таких довольно громоздких квадруполей в октаэдрический комплекс  $[L_2ZrMe^+ \cdot MeAl(i-Bu)_3^-]_4$ , в котором содержатся по четыре ядра циркония и алюминия [5, 6]. Точно такие же кластеры предполагаются активными центрами в изучаемой нами двухкомпонентной системе  $(2\text{-TolInd})_2ZrMe_2 \cdot Al(i-Bu)_3$ . Они обратимо координируют по четыре молекулы  $C_3H_6$ , при взаимодействии которых в координационной сфере кластера происходит инициирование процесса, т.е. образование первичной растущей полимерной цепочки  $Zr_4(-CH_2-CH(CH_3)-)_4-CH_3$ . Это приводит к наблюдаемой нами экспериментальной зависимости начальной скорости поглощения  $C_3H_6$  от концентраций реагентов  $w_0 = k_p[n][C_3H_6]^4$  с высоким кинетическим порядком по концентрации мономера [7].

При кластерной природе активных центров  $n$  следует ожидать для  $w_0$  колоколообразную зависимость от температуры реакции по аналогии с ферментативным катализом. Увеличение температуры реакции в ферментативном катализе параллельно с ростом скорости реакции в соответствии с уравнением Аррениуса вызывает денатурацию белка и снижение количества активных ферментов [11]. В результате наблюдается экстремальная зависимость скорости с оптимальной температурой, выше и ниже которой активность фермента падает. Точно так же повышение ско-

рости процесса с ростом  $k_p$  при увеличении температуры в соответствии с уравнением Аррениуса [12] в случае кластерного центра  $n$  конкурирует со снижением скорости, связанным с диссоциацией части активных кластеров на более мелкие фрагменты (квадруполи  $Q$ , диполи  $D$ ), которые уже не способны инициировать полимеризацию пропилена. Следовательно, должна наблюдаться колоколообразная зависимость скорости процесса от температуры, причем в достаточно узком интервале справа от вершины можно получить удовлетворительную аррениусовскую зависимость ( $\lg k_p, T^{-1}$ ) с отрицательной энергией “активации” [5–7], когда с ростом температуры скорость процесса снижается.

Отрицательный температурный коэффициент скорости процесса  $w$  обусловлен высоким порядком по  $[M]$  (растворимость пропилена в толуоле снижается с повышением температуры, что вносит в энергию активации дополнительно учетверенную теплоту растворения  $\Delta H$  со знаком минус), а также экспоненциальной температурной зависимостью концентрации кластерных активных центров  $n$  [5–7].

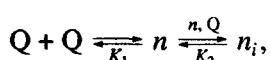
В изучаемой системе существует область температур, где вместо максимума на колоколообразной зависимости имеет место минимум (рис. 1). Кривая на рис. 1 получена при постоянных значениях  $[Zr]$  и  $[C_3H_6]$ , чтобы определить температурную зависимость величины  $k_p[n]$ , не искаженную другими переменными. Экстремальный характер этой кривой с минимумом вместо максимума связан только с  $[n]$ , поскольку  $k_p$  возрастает с увеличением температуры строго экспоненциально. Наблюдаемая температурная зависимость  $[n]$  может быть объяснена тем, что данный температурный интервал расположен между двумя разными колоколообразными профилями, характерными для двух различных кластерных катализаторов (т.е. в области пересечения “спуска” одного профиля с началом “подъема” другого). Следовательно, в системе присутствуют по крайней мере два типа активных кластерных центров, оптимальные температуры для которых лежат слева и справа от минимума кривой на рис. 1.

Для выяснения механизма реакции важно установить зависимость скорости процесса от концентраций всех компонентов катализической системы. Уже известна зависимость скорости реакции

от концентрации мономера (четвертый порядок). На рис. 2 приведена зависимость  $w_0$  от концентрации изученного цирконоцина при постоянном мольном отношении  $[Al(i-Bu)_3] : [(2-pTolInd)_2ZrMe_2] = 200$ . То, что эта зависимость экстремальна, согласуется с кластерным характером активных центров  $n$  [5–7]. А то, что на зависимости имеется два максимума, объясняется присутствием в системе двух разных кластерных активных центров, каждый со своей оптимальной концентрацией Zr. Отметим, что при повышенных концентрациях мономера (парциальное давление  $C_3H_6$  5 атм) максимумы зависимости смещаются по оси абсцисс и отношение их величин меняется на обратное.

Для объяснения полученной концентрационной зависимости  $w_0$  рассмотрим гипотетическую схему процесса формирования кластеров, которые и делают систему активной. Если, как и в системе  $Cp_2ZrMe_2 - Ph_3CB(C_6F_5)_4$ , все диполи D ассоциированы в толуольном растворе в квадруполь Q [10], то необходимые для инициирования полимеризации пропилена октаядерные кластеры  $n$  получаются при димеризации двух частиц Q, которые сами являются димерами диполей D. При увеличении [Q] могут, по-видимому, образоваться временно неактивные частицы  $nQ$ , а при их встрече с  $n$  сразу два активных кластера  $n$  превращаются в полностью дезактивированные частицы  $n_i$ , содержащие уже по пять ядер Zr и Al. Потеря активности при укрупнении кластера может быть связана с изменением оптимальных расстояний между теми местами во внутренней сфере кластера, куда присоединяются четыре молекулы  $C_3H_6$ . В таком случае коллективное взаимодействие нескольких молекул пропилена станет невозможным, и скорость инициирования полимерной цепи упадет до нуля.

Гипотетическая схема формирования реакционноспособных кластеров  $n$  будет выглядеть следующим образом:



где  $n_i$  обозначает неактивный (укрупненный) кластер из диполей D.

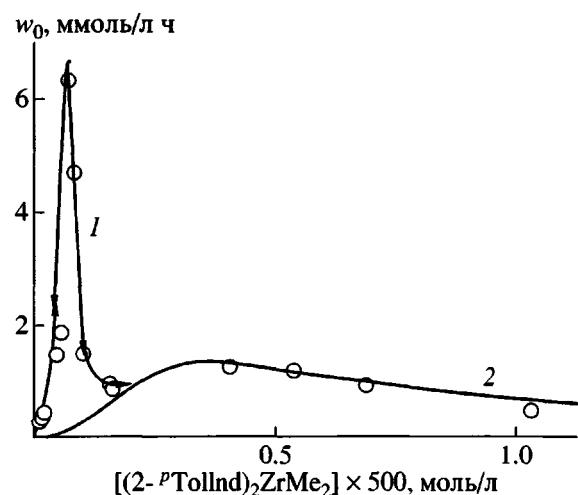


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации пропилена от концентрации катализатора.  $Al : Zr = 200$ , 20 мл толуола,  $p(C_3H_6) = 520$  мм рт. ст.,  $T = 292$  К.

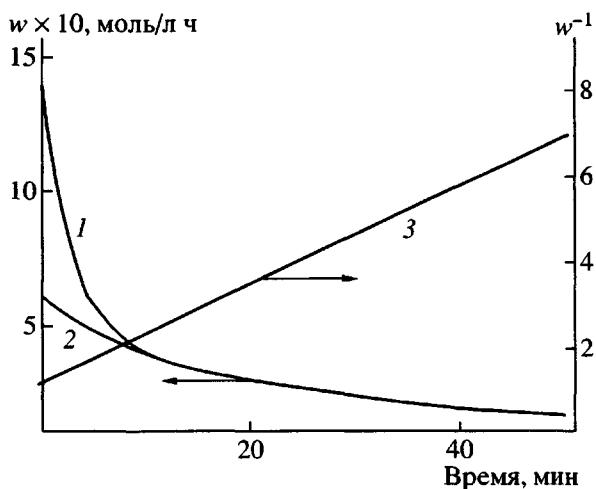
Согласно этой схеме, в квазиравновесных условиях можно написать

$$\frac{d[n]}{dt} = k_1[Q]^2 - k_{-1}[n] - k_2[n]^2[Q] + k_{-2}[n_i] = 0$$

Если пренебречь скоростью последней обратной реакции ( $k_{-2} = 0$ ), то для квазистационарной концентрации активных кластеров  $n_s$  можно написать выражение  $[n_s] = k_1[Q]^2/(k_{-1} + k_2[Q][n_s])$ . При относительно невысоких концентрациях цирконоцина  $[n_s]$  определяется преимущественно первым равновесием ( $[n_s] \approx K_1[Q]^2$ ), что приводит к приближенной зависимости  $[n_s] = K_1[Q]^2/(1 + K_1(k_2/k_{-1})[Q]^3)$ .

Согласно этому выражению,  $[n_s]$  возрастает пропорционально квадрату концентрации цирконоцина при очень низких  $[L_2ZrMe_2]$ , достигает своего максимального значения, зависящего от соотношения констант  $k_i$ , и затем начинает уменьшаться при  $K_1(k_2/k_{-1})[Q]^3 \gg 1$  (рис. 2). На рис. 2 показана рассчитанная по приведенному выше уравнению зависимость для второго активного центра (с большей оптимальной  $[Zr]$ ) с использованием значений  $k_2 : k_{-1} = 0.005$  л/моль,  $K_1 k_{-1}/k_2 = 4.45$  (моль/л) $^2/\text{ч}$ . Ясно, что и более крутой левый профиль на рис. 2 может быть описан этим же уравнением с другими значениями констант.

Следует отметить, что аналогичная экстремальная концентрационная зависимость скорости (но только для одного центра) наблюдалась ранее при полимеризации пропилена в присутствии



**Рис. 3.** Скорость дезактивации активных центров (1), бимолекулярная составляющая скорости (2) с ее линейной анаморфозой (3). Здесь и на рис. 4–6  $[L_2ZrMe_2] = 5.4 \times 10^{-5}$ ,  $[Al(i-Bu)_3] = 1.6 \times 10^{-2}$ ,  $[C_3H_6] = 5.1$  моль/л, 60 мл толуола,  $T = 297$  К.

вии рацемического цирконоциена  $C_2H_4\text{-}1,2\text{-бис-(1-инденил)}Zr(NC_4H_8)_2$  (с сокатализатором МАО) [13]. Отмеченный в указанной работе [13] “экспоненциальный” рост  $w_0$  скорее всего квадратичный, судя по приведенному рисунку.

Из рис. 1 и 2 следует, что в изучаемой системе присутствуют по крайней мере две разные модификации кластерных активных центров. В этом случае кластерный характер активных центров должен проявиться также и в кинетических кривых поглощения пропилена в ходе одного опыта, поскольку формальная кинетика внутрикластерного синхронного превращения реагентов в продукты отличается от кинетики обычных моно- или бимолекулярных реакций [7, 14].

На рис. 3 приведена типичная кинетическая кривая потери активности каталитической системы во времени (кривая 1). Следует отметить, что дезактивация катализатора не связана с необратимой гибеллю активных центров. После полной дезактивации системы можно легко вновь достичь исходной активности, откачивав из реактора пропилен (а также другие легколетучие компоненты) и введя свежую (или даже ту же самую) порцию мономера. В системе происходит, аналогично некоторым ферментативным процессам, “отравление субстратом”, легко исправимое хотя бы кратковременным освобождением координа-

ционной сферы кластеров от мономера. Отсюда следует, что принимаемая обычно за гибель активных центров реакция второго порядка  $2L_3Zr-R \rightarrow 2L_3Zr^{III} + R(-H) + R(+H)$  [15] в наших системах не имеет места. Отсутствие восстановления цирконоцина в условиях наших опытов подтверждается методом ЭПР. Нам не удалось обнаружить в реагирующей смеси сигнала ЭПР от  $Zr^{III}$ , хотя он ранее наблюдался в похожей системе с МАО в качестве сокатализатора [16].

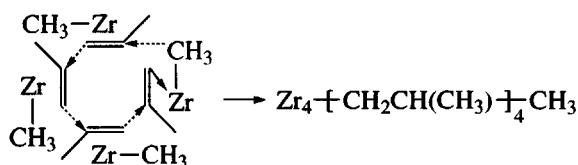
Временная зависимость скорости процесса (рис. 3, кривая 1) является результатом двух параллельно идущих реакций дезактивации двух разных активных центров: реакции второго порядка (кривая 2 и ее линейная анаморфоза 3 в координатах  $\{w^{-1}, t\}$ ) и реакции первого порядка (разность кривых 1 и 2 на рис. 3). Это также указывает на присутствие в системе двух различных типов активных центров, теряющих свою активность по разным кинетическим законам. Скорость процесса  $w = k_p[n][M]^4$  при постоянной концентрации мономера и температуре прямо пропорциональна  $[n]$ , поэтому падение скорости во времени связано с дезактивацией  $n$ . При этом система становится неактивной, если хотя бы один из четырех донорно-акцепторных комплексов D, из которых состоит  $n$ , дезактивирован. Для образования каталитически активного кластера все четыре его компонента D должны быть недезактивированными.

Разумеется, наблюдающиеся кинетические кривые рис. 3 сами по себе ничего не говорят о том, являются ли дезактивирующиеся активные центры кластерами или обычными моноядерными частицами. Однако наблюдаемые константы скорости дезактивации по обоим кинетическим законам  $k_{II}$  и  $k_I$  зависят от  $[C_3H_6]$  (рис. 4). При этом  $k_{II}$  обратно пропорциональна  $[C_3H_6]^2$ , что никак не согласуется с реакцией двух одинаковых кинетически независимых частиц. Согласно кинетике внутрикластерных коллективных превращений, должна иметь место имитация бимолекулярного процесса, если активный кластер  $n$  (т.е. Q<sub>2</sub>) формируется из двух кинетически независимых частиц Q [7, 14]. При этом наблюдаемая константа скорости  $k_{II}$  должна быть обратно пропорциональной начальной концентрации Q ( $k_{II} = k_0/[Q_0]$ ). Но каждый из Q<sub>0</sub> равновесно координирует по две молекулы пропилена, следовательно, начальная концентрация недезактивированных Q пропорци-

ональна  $[C_3H_6]^2$ , а константа скорости дезактивации  $Q$  в неактивный  $Q_i$  соответственно должна быть обратно пропорциональной  $[C_3H_6]^2$ , что подтверждается экспериментом (рис. 4, прямая 2). Для обычной бимолекулярной реакции константа скорости не должна зависеть от  $Q$  и, следовательно, от  $[C_3H_6]$ .

Пропорциональность квадрату концентрации мономера константы скорости реакции дезактивации  $k_1$  других кластеров указывает на то, что в этом процессе принимают участие две молекулы пропилена. Имеющихся у нас данных пока недостаточно, чтобы установить механизм обратимой дезактивации активных центров этого типа.

Ранее мы предполагали, что октаядерные активные центры представляют собой кубаноподобные октуполи, так как они образуются из двух квадрупольей  $Q$  [5]. К тому же известно, что кластеры кубаноподобного строения  $[BrNi(NPMe_3)_4]$  инициируют полимеризацию норборнена [17]. Однако активные кластеры скорее имеют циклическую форму, подобно тетраядерным структурам, которые образуются из четырех имеющихся в растворе моноцикlopентадиенилдиметилсилиламидных производных циркония  $[(C_3H_4)SiMe_2(N-t-Bu)]Zr(C_4H_6)$  [18]. Для таких кластеров проще представить себе близкое расположение четырех молекул пропилена, которые в едином коллективном процессе превращаются в начальную полимерную цепочку согласно следующей гипотетической схеме (четыре ядра алюминия и все другие лиганды, кроме метильных групп на атомах циркония, на схеме не показаны):



Координированные молекулы пропилена изображены в виде бumerангов. В этом коллективном акте в координационной сфере октаядерного кластера рвутся четыре  $\pi$ -связи в четырех координированных молекулах пропилена и одна связь цирконий–углерод. Вместо них появляются четыре новые  $\sigma$ -связи С–С и одна связь цирконий–углерод (но уже с ближайшей к атому Zr метиленовой группировкой, а не метильной). Дальнейший рост цепи может происходить, как обычно, по Cossee

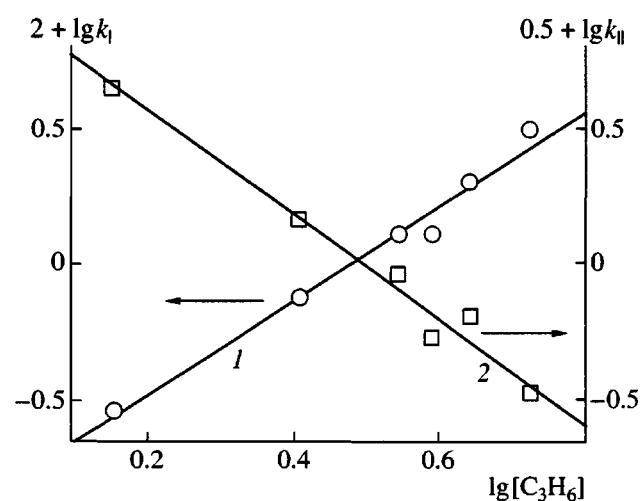


Рис. 4. Зависимость констант скорости дезактивации активных центров по кинетическим законам моно- (1) и бимолекулярной (2) реакции от концентрации пропилена.

[1], путем последовательного внедрения новых молекул  $C_3H_6$  по связи Zr–C.

При “неудачном” старте вместо первичной линейной полимерной цепи по этой схеме может образоваться тетраметилциклооктан в результате циклической тетramerизации пропилена (формально этот маршрут соответствует мономолекулярной реакции ограничения цепи).

Из изложенного выше ясно, что в изучаемой гомогенной системе каталитически активными центрами являются скорее всего кластеры. Действительно, катионы M не могут быть приняты в качестве активных центров в нашей системе, поскольку в этом случае  $w \sim [Zr]^{1/2}$  [2], что не согласуется с рис. 2. Если бы активными частицами были ионные пары, то тогда наблюдался бы линейный рост скорости реакции с увеличением  $[Zr]$ , что также совсем не согласуется с нашими экспериментальными данными. Известно, что “согласие полученного из опыта кинетического закона реакции с теоретическим ее законом, полученным из механизма реакции, является основным критерием, совершенно необходимым, хотя и недостаточным условием, которому должен удовлетворять постулируемый механизм химической реакции. Отсутствие этого согласия служит верным признаком ошибочности или недостаточности механизма реакции” [19]. Таким образом, свободные ионы или ионные пары не могут служить активными центрами в нашей каталитической си-

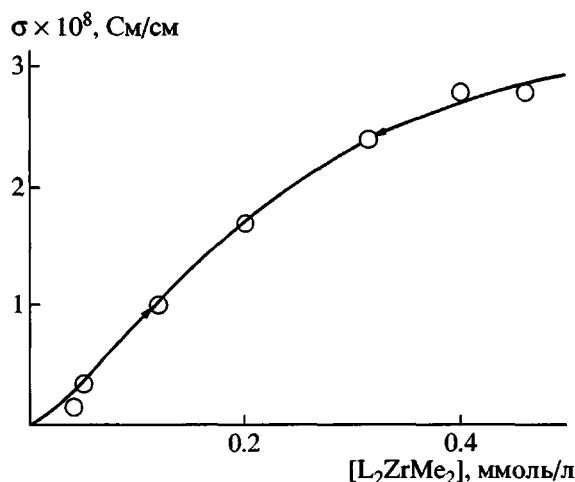


Рис. 5. Изменение удельной электропроводности катализитической системы при увеличении концентрации цирконоцена.

стеме. Кластерная природа инициаторов не противоречит кинетическим данным. Правда, не исключено, что кластеры для приобретения высокой катализитической активности нуждаются в диссоциации на ионы. Автор свободноионной концепции в циглеровском катализе А.Е. Шилов в свое время считал, что важен скорее не заряд на активном центре, а свободное координационное место для активируемого мономера [20]. Положение это, видимо, столь очевидно, что спустя несколько десятилетий оно было не так давно вновь сформулировано Soga [21]. Поскольку электролитическая диссоциация и есть один из путей создания свободного координационного места, мы изучили электропроводность катализитической системы. Известно, что образование диполей D из компонентов катализатора ответственно за относительно высокую проводимость системы [2, 22]. Хотя компоненты катализитической системы также диссоциируют на ионы и удельная электропроводность σ среды растет с повышением концентрации сокатализатора приблизительно пропорционально корню квадратному из [AlR<sub>3</sub>], в смеси двух компонентов σ оказывается заметно больше, чем сумма проводимостей компонентов катализитической системы [2, 22, 23].

В изучаемой системе, как и в других системах [22], σ зависит от условий проведения опытов и не превышает 10<sup>-8</sup> См/см. Однако в ходе опыта σ практически не меняется, хотя скорость процесса достаточно быстро снижается (рис. 3), т.е. σ и w совсем не коррелируют друг с другом, как это

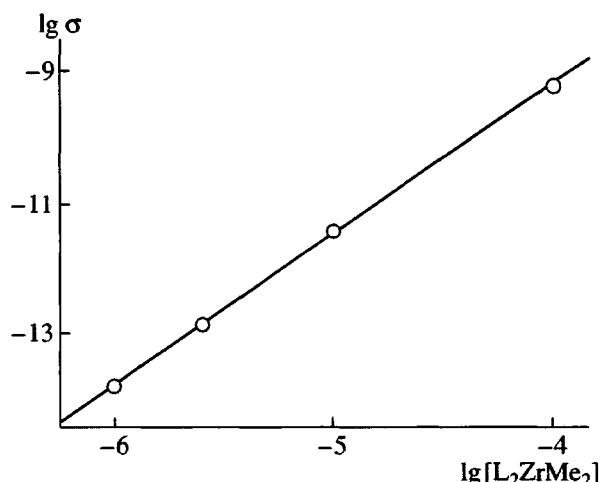


Рис. 6. Зависимость проводимости системы от концентрации цирконоцена при малых значениях [L<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>]. Тангенс угла наклона прямой равен ~2.3.

имело место в некоторых других случаях [22, 23]. Такая корреляция и не должна наблюдаться, если активные центры дезактивируются, не меняя своей ионной природы. Более корректно сравнивать число ионов с начальными скоростями в серии разных опытов. На рис. 5 приведена зависимость проводимости системы от [L<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>] при постоянном мольном отношении компонентов, которая в целом не согласуется с двугорбой зависимостью скорости от [L<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>] (рис. 2). Несмотря на большой избыток Al(i-Bu)<sub>3</sub> (мольное отношение Al : Zr = 200), добавление L<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> к Al(i-Bu)<sub>3</sub> приводит к заметному росту σ при концентрациях катализатора выше 10<sup>-4</sup> моль/л, аналогично наблюдавшемуся в других системах [22, 23]. Основной вклад в проводимость вносят в этих условиях ионы, которые образуются при электролитической диссоциации сокатализатора, и поэтому σ увеличивается почти пропорционально корню квадратному из его концентрации (рис. 5). Ясно, что в этой области [Zr] ионы из активных кластерных центров маскируются избытком ионов, порожденных ионизацией самого сокатализатора. Электропроводность сокатализатора Al(i-Bu)<sub>3</sub> экспоненциально зависит от температуры σ = σ<sub>0</sub>exp(-E/RT), причем E = 125 ± 8 кДж/моль. При низких концентрациях катализатора (начало кривой на рис. 5) ситуация иная. В этой области проводимость растет приблизительно пропорционально квадрату [L<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>] (рис. 6), т.е. так же, как и число активных центров n (рис. 2). Энергия активации проводимости в данном случае равна 109 ± 8 кДж/моль,

что указывает на доминирование ионов от ионо-гена, отличного от  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ . Можно думать, что основная часть ионов образуется теперь из октаядерных кластеров; это и приводит к наблюдаемой корреляции  $\sigma$  с  $[n]$ . Таким образом, октаядерные кластеры так же диссоциируют на ионы, как и диполи D, катионы из которых  $\text{L}_2\text{MR}^+$  инициируют полимеризацию этилена [2, 22]. Однако считать их (ионы, образованные из кластеров) активными центрами нельзя по следующим причинам. Во-первых, концентрация ионов очень мала. Для ее оценки учтем, что удельная электрическая проводимость σ численно равна току, проходящему через поперечное сечение проводника с поверхностью в  $1 \text{ см}^2$ , при градиенте потенциала, равном  $1 \text{ В/см}$  [24]. Следовательно,  $\sigma = j = ei(v_+ + v_-)$ , где  $e$  – единица заряда, т.е.  $1.6 \times 10^{-19} \text{ Кл}$ ,  $i$  – число носителей заряда в  $1 \text{ см}^3$ ,  $v_+$  и  $v_-$  – подвижность положительных и отрицательных ионов, величина которых в растворе при комнатной температуре равна  $\sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с В}$  [25]. Отсюда  $\sigma \approx 2 \times 1.6 \times 10^{-19} i \times 10^{-3} = 3 \times 10^{-22} i$ , т.е.  $i \approx 3 \times 10^{21} \sigma \text{ см}^{-3}$  или  $[i] \approx 5\sigma \text{ моль/л}$ , и концентрация всех ионов  $i$  не превышает  $5 \times 10^{-8} \text{ моль/л}$ . При таких низких концентрациях ионов для объяснения наблюдаемых скоростей процесса константы скорости реакции ионного активного центра с мономером должны равняться  $\sim 10^6 \text{ л/моль с}$  [22]. В изучаемой же системе эта константа оказалась существенно меньшей [7], да и в других циркоценовых системах она, как правило, не превышает 5000 [26].

Можно утверждать, что электропроводность системы при низких концентрациях определяется в значительной мере диссоциацией на ионы октаядерных кластеров (рис. 6).

Самоорганизация диполей D в более сложные кластеры вызвана, очевидно, электростатическими взаимодействиями. При этом образуется подходящая конфигурация из четырех циркоценов, способная обратимо координировать четыре молекулы мономера. Таким образом, появляется квадруплет, катализирующий образование первичной растущей цепи в соответствии с мультиплетной теорией Баландина [27]. Преимущества осуществления концертных реакций через циклические активные комплексы с чередованием рвущихся и вновь образующихся связей впервые были отмечены еще в 1938 г. [28]. Был подробно рассмотрен ряд конкретных процессов, осуществляемых через пяти-, шести- и семичленные цик-

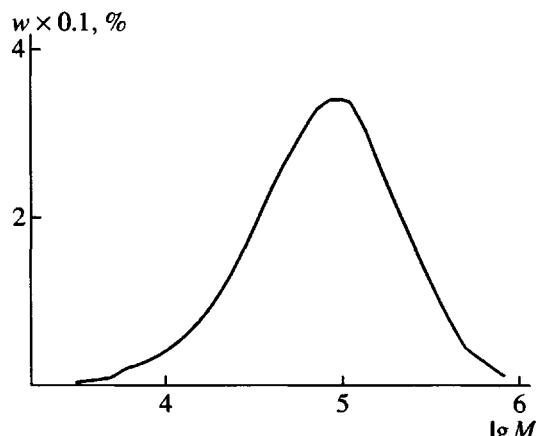
лические активные комплексы, в том числе реакция Циглера образования высокомолекулярных олефинов при полимеризации этилена в присутствии  $\text{AlEt}_3$  [28, 29]. Для инициирования полимеризации пропилена мы предполагаем образование аналогичного восьмичленного циклического комплекса из четырех молекул пропилена, активированных квадруплетом из циркоценов.

Формирование стереоблочного ПП осуществляется, по нашему мнению, не в результате “осцилляторного” механизма [30], а путем переходов растущей цепи с одного стереоспецифического центра на другой [31] с отличающейся стереоспецифичностью. При этом на одном из этих центров полимерная цепь прирастает изотактическим блоком, а на другом она удлиняется атактическим участком, в результате чего и получается стереоблокный ПП [31]. По пути от одного центра  $n$  к другому растущая цепь некоторое время проводит на алюминийтриалкиле, который является медиатором ее переноса от одного центра к другому, как это было показано в работе [32]. Формирование таким путем стереоблочного ПП в смеси двух различных стереоспецифических циркоценовых катализаторов, из которых один давал изотактический ПП, а другой только атактический, было рассмотрено ранее [31].

После полного прекращения реакции можно ввести свежую порцию пропилена (предварительно откачивав реагировавший ранее), и процесс вновь пойдет с первоначальной скоростью до второй полной остановки. При этом получается полимер с приблизительно удвоенной средневязкостной ММ (полимеры с  $M = 2.15 \times 10^5$  становятся полимерами с  $M = 4 \times 10^5$ ). Вторая замена отреагировавшего мономера на свежий приводит к полимеру с  $M > 5 \times 10^5$ . Разумеется, такой процесс не может продолжаться долго, и с каждым новым циклом потери в длине цепи возрастают.

В принятом нами трансляционном механизме роста полимерной цепи не следует ожидать бимодального ММР несмотря на функционирование в системе одновременно двух типов активных центров. Многократное взаимодействие растущей полимерной цепи с обоими типами активных центров должно приводить к унимодальному распределению (рис. 7).

В заключение следует отметить, что кластерная природа активных центров, впервые предло-



**Рис. 7.** ММР стереоблочного ПП. Условия синтеза: 4.6 мкмоль  $L_2ZrMe_2$  в 60 мл толуола,  $Al : Zr = 300$ ,  $T = 298$  К, парциальное давление пропилена 6 атм.

женная нами на основании изучения кинетики полимеризации в работах [5–7] и настоящей статье, нуждается в дополнительном подтверждении каким-нибудь другим методом физико-химического анализа. К сожалению, такого рода сведений пока слишком мало. Кроме цитированной в тексте работы [10], в которой были описаны димерные кластеры (квадруполи Q), можно отметить недавно появившуюся статью [33], в которой указывается на образование еще более громоздких ассоциатов в циркоценовых системах.

Возможность увеличения ММ полимера путем добавления свежего мономера несомненно вызовет интерес к изученным нами катализитическим системам. Выяснение детального механизма процесса позволит в будущем регулировать состав полимерной цепи, и, следовательно, задавать заранее физико-механические свойства целевого продукта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1253.
2. Зефирова А.К., Шилов А.Е. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. № 3. С. 599.
3. Long W.P., Breslow D.S. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 1953.
4. Harlan C.J., Bott S.G., Barron A.R. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 24. P. 6465.
5. Джабиева З.М., Покостина Н.В., Джабиев Т.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 10. С. 1734.
6. Джабиева З.М., Покостина Н.В., Джабиев Т.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 9. С. 1715.
7. Джабиева З.М., Покостина Н.В., Джабиев Т.С., Оптов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 11. С. 1894.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
9. Thayer A.M. // Chem. Eng News. 1995. V. 73. P. 15.
10. Beck S., Geyer A., Brintzinger H.-H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1999. № 24. P. 2477.
11. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высшая школа, 1977.
12. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984.
13. Kim I. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 6. P. 875.
14. Джабиев Т.С. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 4. С. 512.
15. Chien J.C.W., Wang B.-P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 11. P. 3089.
16. Huang Y.H., Yu Q., Zhu S., Rempel G.L., Li L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 10. P. 1465.
17. Janiak C., Lassahn P.G. // J. Molec. Catal. A. 2001. V. 166. № 2. P. 193.
18. Strauch J.W., Petersen J.L. // Organometallics. 2001. V. 20. № 12. P. 2623.
19. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. С. 50.
20. Джабиев Т.С., Сабирова Р.Д., Шилов А.Е. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 3. С. 441.
21. Soga K. // Macromol. Symp. 1996. V. 101. P. 281.
22. Григорян Э.А. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1969.
23. Babkina O.N., Bravaya N.M., Dyachkovskii F.S. // Polimery. 1997. V. 42. № 10. P. 630.
24. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981.
25. Поройков И.В. Краткий курс лекций по физике. М.: Высшая школа, 1965.
26. Chien J.C.W., Razavi A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 9. P. 2369.

27. Баландин А.А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. М.: Наука, 1968.
28. Шилов Е.А. Докл. АН СССР. 1938. Т. 18. № 9. С. 643.
29. Сыркин Я.К. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959. № 4. С. 600.
30. Coates G. W., Waymouth R. M. // Science. 1995. V. 267. № 5195. P. 217.
31. Lieber S., Brintzinger H.-H. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 25. P. 9192.
32. Jayaratne K.C., Sita L.R. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 43. P. 10754.
33. Babushkin D.E., Brintzinger H.-H. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 43. P. 12869.

## Kinetics of Propylene Polymerization with a *bis(2-p-Tolylindenyl)zirconiumdimethyl-Triisobutylaluminum* Catalytic System

**Z. M. Djabieva, N. V. Pokostina, T. S. Djabiev, S. A. Kuznetsova, and S. V. Topilin**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—The kinetics of propylene polymerization initiated by the homogeneous catalytic system  $(2\text{-}p\text{-TolInd})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$  system was studied. It was shown that the initiation of polymerization takes place in the coordination sphere of two active sites differing in deactivation reactions and containing fragments with different stereospecificity. It was proposed that active sites, clusters composed of four zirconocenes, coordinate four  $\text{C}_3\text{H}_6$  molecules each and the latter concertedly transform into the starting polymer chain. The reversible deactivation of active sites proceeds with the participation of the monomer. A change in the electric conductivity of the catalytic system in the course of polymerization was measured, and a mechanism including repeated transitions of a growing chain to different sites was advanced.