

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2005, том 47, № 1, с. 5–21

ХИМИЧЕСКИЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64:543.42

### СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АДДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>–ПОЛИМЕТИЛАЛЮМОКСАН<sup>1</sup>

© 2005 г. Э. А. Фушман\*, С. С. Лалаян\*, Л. Ю. Устынюк\*\*, А. Д. Марголин\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косякина, 4

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.

Принята в печать 10.08.2004 г.

Методом оптической спектроскопии исследованы превращения в каталитической системе полимеризации олефинов на основе *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. В качестве алюминийсодержащего компонента использовался полиметилалюмоксан (МАО), а также его модифицированный аналог, содержащий 10% изобутильных групп (ММАО). Изучена эволюция спектров поглощения в толуоле как во времени, так и при дробном добавлении к *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> новых порций MMAO или MAO. Сделано предположение о том, что батохромные сдвиги длинноволновой полосы поглощения в электронных спектрах обусловлены образованием аддуктов цирконоцена с трехкоординационными атомами Al и(или) двухкоординационными атомами O в составе полиметилалюмоксана. С помощью расчетов методом функционала плотности выявлены особенности образования аддуктов *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> по сравнению с аддуктами, образуемыми Cr<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>.

#### ВВЕДЕНИЕ

Гомогенные металлокомплексные катализаторы полимеризации олефинов, как правило, представляют собой системы на основе металлоценов в сочетании с Al- или В-содержащими активаторами.

Среди прочих физико-химических методов для исследования взаимодействия между компонентами этих систем, в том числе эффективных систем цирконоцен + полиметилалюмоксан (МАО),

используется электронная спектроскопия [1–18]: анализируются сдвиги длинноволновой полосы поглощения  $\lambda_{\max}$  относительно полосы поглощения исходного комплекса переходного металла.

Батохромный сдвиг  $\lambda_{\max}$  в этих системах обычно ассоциируется с увеличением положительного заряда на центральном атоме [1, 2, 6–16] вплоть до образования ионных пар. Поскольку по современным представлениям такие частицы обеспечивают каталитическую активность (работа [19] и ссылки в ней) следует вывод о взаимосвязи батохромного сдвига и активности.

Утверждению такой точки зрения в значительной степени способствовали выводы, сделанные при изучении методом электронной спектроскопии систем, содержащих цирконоцены с инденильными лигандами [6, 7, 10, 12–15]. Вместе с

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-33307 и 02-03-32781) и Комплексной программы научных исследований РАН 2001–2002 гг. (подпрограмма “Фундаментальные исследования химической связи и химического строения”).

E-mail: elga@polymer.chph.ras.ru (Фушман Эльга Аркадьевна).

тем в одной из последних работ именно для Ind-циркоценов показано [20], что сильный батохромный сдвиг может сочетаться с почти не изменившейся электронной плотностью на атоме Zr.

В настоящей работе эволюция спектров поглощения также изучалась применительно к системе с Ind-содержащим циркоценом *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. В этой связи остановимся подробнее на литературных данных об эволюции таких спектров, полученных для системы *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + МАО. Отметим, что активность систем с МАО возрастает при увеличении отношения Al : Zr [21], и, по-видимому, по этой причине исследовали его влияние на сдвиги  $\lambda_{\max}$ .

Pieters и др. [6] в спектрах смесей *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и MAO<sub>Wilco</sub> при увеличении отношения Al : Zr наблюдали последовательно гипсохромный (426 → 385 нм) и батохромный (385 → 444 нм) сдвиги  $\lambda_{\max}$  исходного соединения, которые были соотнесены ими соответственно с алкилированием переходного металла и появлением катионоподобных частиц. Поскольку система полимеризовала этилен при отношении Al : Zr = 2000, при котором в спектре происходил указанный выше батохромный сдвиг, авторы пришли к выводу, что сдвиг 385 → 444 нм свидетельствует о появлении активных центров полимеризации.

Однако позже у Coevoet и др. [7] при изучении той же системы сложилось иное представление о том, какая полоса поглощения соотносится с каталитически активными частицами. В их работе система, для которой  $\lambda_{\max} = 440$  нм (что имело место уже при Al : Zr = 50), не полимеризовала гексен. По мере увеличения отношения Al : Zr до 2000 происходил дальнейший сдвиг  $\lambda_{\max}$  (440 → 470 нм) и параллельно с этим вторым батохромным сдвигом появлялась и росла активность. Кроме того, такое увеличение  $\lambda_{\max}$  сопровождалось повышением электропроводности. В результате авторы пришли к выводу, что образуются два типа комплексов с  $\lambda_{\max} = 440$  и 470 нм, причем только комплексы с “более выраженным ионным характером” (470 нм) являются активными частицами. Неактивные в полимеризации комплексы с меньшей степенью ионизации (440 нм), образующиеся при меньших отношениях Al : Zr, рассматривали в работе [7] как “смешанные биметаллические димеры” с участием триметилалюминия (ТМА), присутствующим в МАО в качестве его сателлита. Справедливость предположения, что именно такие комплексы от-

ветственны за  $\lambda_{\max} = 440$  нм, авторы [7] видели в том, что при добавлении ТМА  $\lambda_{\max}$  сдвигалась с 470 на 10–20 нм в сторону меньшей длины волн.

С этими данными и выводами трудно согласовать тот факт, что сдвиг 440 → 470 нм отсутствует (по крайней мере до отношения Al : Zr = 3000) при использовании МАО с резко уменьшенным содержанием ТМА, о чем позже сообщили авторы [13]. Они полагают, что это связано с изменением структуры МАО, если его нагревают в вакууме для удаления ТМА. Особенно обращает на себя внимание тот факт, что данная система (минимальное содержание ТМА,  $\lambda_{\max} = 440$  нм [13]) в противоположность полученным ранее результатам [7] полимеризовала гексен, и ее активность была сопоставима с той, которую обеспечивал в работе [7] не подвергшийся специальной обработке коммерческий МАО. В последнем случае  $\lambda_{\max} = 470$  нм.

Уместно напомнить, что в работе Pieters [6] наблюдалась эффективная полимеризация этилена, хотя система с MAO<sub>Wilco</sub>, без его обработки, аналогичной той, которая применялась в работе [13], имела  $\lambda_{\max} = 440$  нм. В недавно опубликованной работе Mäkelä [15] также сообщается о достаточно высокой активности системы с исходным MAO<sub>Wilco</sub>,  $\lambda_{\max}$  для которой располагается на этой же длине волны (440 нм).

Противоречия между результатами, полученными при работе в близких условиях с одними и теми же соединениями, не позволяют считать связь между батохромным сдвигом и полимеризационной активностью для рассмотренной выше системы с МАО однозначно установленной.

Для идентификации превращений, приводящих к эволюции кривых поглощения в случае системы на основе *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, в настоящей работе исследовали влияние на эволюцию не только отношения Al : Zr (как это делалось в работах [5, 7, 12–14]), но и концентрации циркоцена. При этом диапазон изменения его концентраций был выбран таким образом, чтобы включать в себя как концентрации, использовавшиеся при снятии спектров поглощения в работах [5, 7, 12–14] ((2–8) × 10<sup>-4</sup> моль/л), так и существенно более высокие (10<sup>-2</sup> моль/л). Кроме того, в настоящей работе прослеживалась эволюция спектров поглощения во времени.

В данной работе затронут также процесс, приводящий к гипсохромному сдвигу кривой погло-

щения, – алкилирование. При изучении взаимодействия *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и MAO, а также Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и MAO сделано заключение [7, 22, 23] о том, что процесс алкилирования завершается на стадии образованияmonoалкильного производного. В то же время сравнительное изучение кинетики полимеризации этилена на системах Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MAO и (Cp<sub>2</sub>ZrCl)<sub>2</sub>O + MAO, а также продуктов взаимодействия (Cp<sub>2</sub>ZrCl)<sub>2</sub>O с MAO и TMA по спектрам ЯМР <sup>1</sup>H [24] позволило предположить, что в полимеризационных условиях образуется (с участием TMA) диалкильное производное.

В качестве Al-содержащего партнера помимо MAO в настоящей работе использовали и модифицированный MAO с 10% *i*-Bu групп (MMAO). Замена MAO на MMAO не приводит к изменению профиля кинетических кривых полимеризации этилена и MM продуктов [25]. С другой стороны, благодаря присутствию *i*-Bu групп растворимость аддуктов исходного цирконоцена с MMAO выше, чем с MAO, что позволяет использовать в опытах более высокие концентрации Zr.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**1**) предоставлен фирмой “FINA S.A.”

MAO и MMAO (10%-ные растворы в толуоле и гептане соответственно) получены от фирмы “Witco”. TMA (“Aldrich”) использовали в виде растворов 100%-ного продукта.

Для приготовления растворов компонентов нужной концентрации использовали толуол марки “для UV-спектроскопии” фирмы “Chemapol”, который дополнительно перегоняли в токе аргона над натриевой проволокой и хранили в запаянных ампулах.

Дозировку цирконоцена и алюмоксанов, приготовление их растворов и заполнение кювет проводили по методикам, принятым при работе с веществами, чувствительным к следам H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>: в вакуумных установках, аргоновой камере или противотоке аргона, дополнительно освобожденного от следов кислорода и воды путем пропускания через колонки с молекулярными ситами и пиролюзитом.

Оптические спектры регистрировали на спектрометре “Specord UV-VIS”.

## МЕТОД РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты выполняли в рамках метода функционала плотности (DFT). Использовали функционал PBE, включающий градиент электронной плотности [26], оригинальную программу PRIRODA и базисы гауссова типа для решения уравнений Кона–Шэма и разложение электронной плотности во вспомогательном базисе [27]. Орбитальные базисы имеют следующие образцы сжатия: (4s)/[2s] для H, (8s4p1d)/[4s2p1d] для C, O и N, (15s11p2d)/[10s6p2d] для Al и Cl, (20s16p11d)/[14s11p7d] для Zr. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы гауссовых функций размера (4s1p) для H, (7s2p2d) для C, O и N, (14s3p3d1f1g) для Al и Cl, (22s5p5d4f4g) для Zr. Оптимизацию геометрии проводили без ограничений на симметрию молекулы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

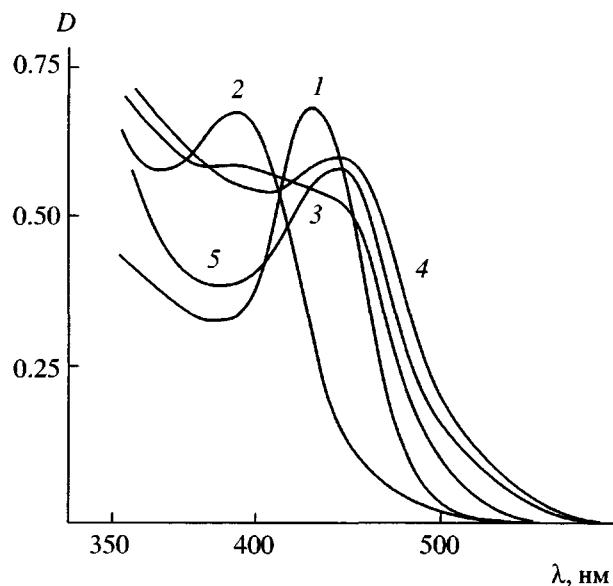
Опыты можно разделить на две серии. В первой при дробном добавлении алюмоксана исследовали влияние отношения Al : Zr на эволюцию кривых поглощения при различных начальных концентрациях Zr; каждый шаг следовал через 2–5 мин, а вся процедура занимала 0.3–1.5 ч. Во второй прослеживали эволюцию кривых поглощения во времени, причем экспозиция была достаточно длительной – до нескольких суток.

Диапазон концентраций Zr выбран таким образом, чтобы включить как использованные в работе [7] при регистрации спектров поглощения, так и более высокие концентрации.

При всех концентрациях Zr система с MMAO была гомогенной, в то время как с MAO при “высоких” концентрациях Zr (10<sup>-2</sup> моль/л) спустя определенное время после начала реакции происходило разделение фаз, поэтому в опытах с длительной экспозицией при больших концентрациях Zr использовали MMAO.

### Опыты с дробным добавлением алюмоксана к *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

Кривая поглощения толуольного раствора соединения 1 при начальных концентрациях Zr, равных 8.6 × 10<sup>-4</sup> моль/л, и спектральные кривые при дробном добавлении порций MMAO приведены

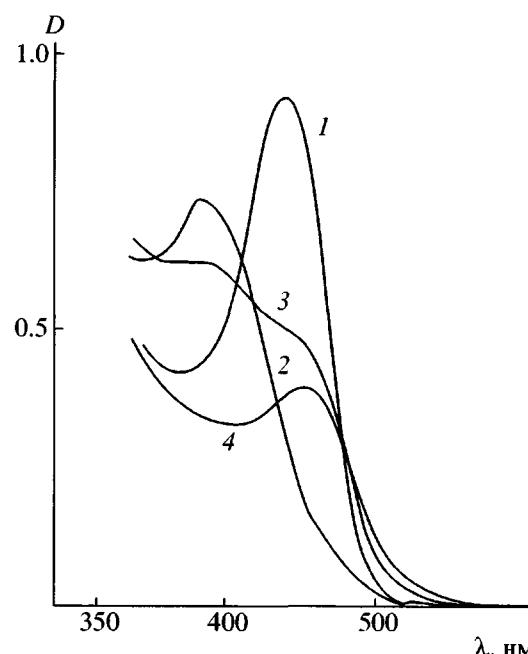


**Рис. 1.** Влияние отношения Al : Zr на положение длинноволновой полосы поглощения системы *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MMAO (толуол, 20°C, длина кюветы  $l = 1$  см, время опыта 30 мин). [Zr]<sub>0</sub> =  $8.6 \times 10^{-4}$  моль/л; Al : Zr = 0 (1), 10 (2), 110 (3), 310 (4) и 1300 (5). Спектры не скорректированы на понижение концентрации Zr.

на рис. 1. Кривые 2–5 получены при отношениях Al<sub>MMAO</sub> : Zr = 10, 110, 310 и 1300.

Максимум длинноволновой полосы поглощения исходного цирконоцида 1 (кривая 1) составляет 427 нм, что соответствует литературным данным [5, 7]. При Al<sub>MMAO</sub> : Zr = 10 (кривая 2) максимум сдвинут в коротковолновую область (396 нм). В случае системы 1 + МАО сдвиг 427 → 396 нм, вызванный метилированием цирконоцида [5, 7], также происходит при Al : Zr ≈ 10 [12, 13]. Таким образом, присутствие *i*-Bu групп в MMAO не повлияло на образование метилированного соединения.

По мере увеличения отношения Al<sub>MMAO</sub> : Zr растет концентрация соединения, полоса поглощения которого сдвинута в длинноволновую область: при Al : Zr = 110 на кривой 3 видно два неразрешенных пика, а при Al<sub>MMAO</sub> : Zr = 310 (кривая 4) преимущественно остается полоса с максимумом при 440 нм. При дальнейшем добавлении MMAO (вплоть до соотношения Al : Zr = 1300)  $\lambda_{\max}$  продолжает оставаться на 440 нм (кривая 5). Батохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения в том же интервале длины



**Рис. 2.** Влияние отношения Al : Zr на положение длинноволновой полосы поглощения системы *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MMAO (толуол, 20°C,  $l = 0.1$  см, время опыта 15 мин). [Zr]<sub>0</sub> =  $1.2 \times 10^{-2}$  моль/л; Al : Zr = 0 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 (4). Спектры не скорректированы на понижение концентрации Zr.

волн наблюдался нами и рядом других авторов (табл. 1) также и в системе с МАО при отношении Al : Zr и концентрациях Zr того же порядка.

Результаты опытов с дробным добавлением MMAO к соединению 1, концентрация которого увеличена в 15 раз по сравнению с опытами, описанными выше, отличаются значительно (рис. 2). В этом случае кривые переходят одна в другую в узком диапазоне отношений компонентов: в то время как при отношении Al : Zr = 30 в спектре присутствует только полоса с максимумом на 396 нм, при увеличении отношения до 50 – только полоса с  $\lambda_{\max} = 440$  нм. При отношении Al : Zr = 40 кривая поглощения является “промежуточной”, т.е. имеет максимумы и при 396, и при 440 нм (рис. 2, кривая 3). Итак, повышение концентрации Zr в 15 раз привело к тому, что сдвиг 396 → 440 нм произошел при отношении Al : Zr (50), во много раз меньшем, чем при [Zr] =  $8.6 \times 10^{-4}$  моль/л, когда сдвиг имеет место при Al : Zr ≈ 300.

При “большой” концентрации Zr ( $\approx 10^{-2}$  моль/л) система с МАО (рис. 3) ведет себя аналогично, т.е.

**Таблица 1.** Отношения Al : Zr, при которых наблюдались батохромные сдвиги длинноволновой полосы поглощения  $\lambda_{\max}$  для систем rac-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + МАО (или ММАО), и связь  $\lambda_{\max}$  с полимеризационной активностью ( растворитель толуол (опыты 1–12) и бензол (опыты 13 и 14))

Опыт, №	Алюмоксан	[Zr] × 10 <sup>4</sup> , моль/л	[Al] : [Zr] для $\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , нм	Активность в полимеризации	Литература
1	MMAO <sub>Witco</sub>	8.6	300 < [Al] : [Zr] ≤ 1300	440		Настоящая работа
2	»	120	30 < [Al] : [Zr] ≤ 50	440		То же
3	MAO <sub>Witco</sub>	140	13 < [Al] : [Zr] ≤ 30	440		»
4	»	0.8	200 < [Al] : [Zr] ≤ 2000	444	+	[6]
5	MAO*	8	1000	≈440	+	[15]
6	MAO**	Не указана	150–3000	440	++	[12, 13]
7	MAO***	Не указана	100	436	++	[13]
8	»	»	900	440, 563****		
9	MAO <sub>Witco</sub>	Не указана	150	440	–	[12]
10	»	»	2000	470	++	
11	»	5	140–150	440	–	[7]
12	»	5	2000	470	++	
13	MAO*	Не указана	3363	468	+	[18]
14	»	»	8400	473		

\* Коммерческий МАО, источник не указан.

\*\* MAO<sub>Witco</sub> нагревали в вакууме для удаления ТМА.

\*\*\* Синтез МАО осуществляли по реакции бензофенона с ТМА.

\*\*\*\* Авторы [13] связывают появление полосы с  $\lambda_{\max} = 563$  нм с процессом распада металлоцена.

кривые трансформируются в узком диапазоне отношений Al : Zr (15–30).

Наблюдаемую картину обратной зависимости от [Zr] предельного отношения Al : Zr, необходимого для трансформации полосы 396 нм в полосу 440 нм, можно объяснить образованием имеющих  $\lambda_{\max} = 440$  нм аддуктов цирконоцина с алюмоксаном с заметной константой нестойкости.

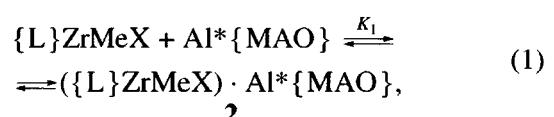
Здесь видна аналогия с данными ЯМР-спектроскопии, полученными для системы Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> + МАО при близких концентрациях Zr и отношениях Al : Zr [28]. Эти данные свидетельствуют о преимущественном образовании слабых аддуктов с участием атомов Al.

#### Соединения, ответственные за сдвиг $\lambda_{\max}$ с 396 до 440 нм

ИК-спектры смесей Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> и МАО [29, 30] при [Zr] ≈ 10<sup>-2</sup> моль/л и десятикратном избытке Al<sub>MAO</sub> показывают, что образуются соединения с Ме-мостиком Zr–Me–Al, причем количество способных взаимодействовать с цирконоцином групп

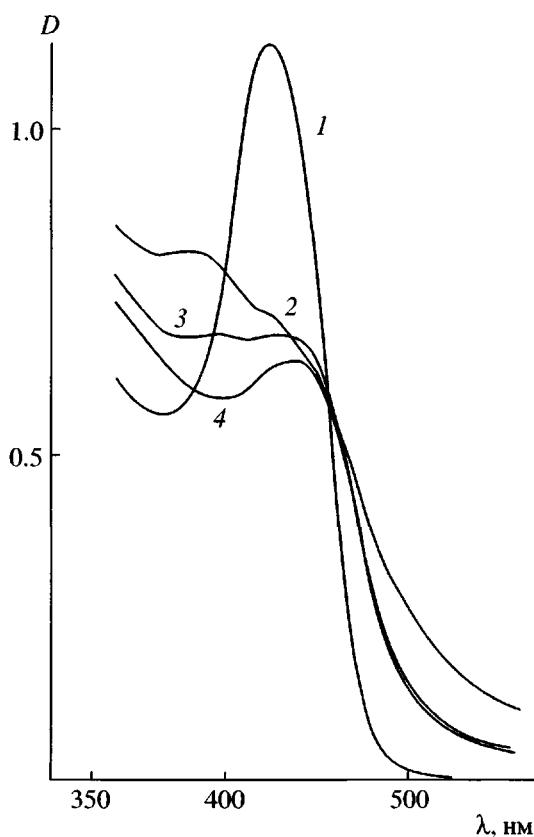
Al–Me в МАО составляет ≈1/15 от всех атомов Al<sub>MAO</sub>. Количество этих “особых” групп примерно совпадает с количеством атомов алюминия в МАО (Al\*), не охваченных дополнительными донорно-акцепторными связями с атомами кислорода [16, 31, 32].

Можно полагать, что взаимодействие с Al\* существенно и в системе на основе Ind-содержащего анса-циркоцина:



приводя к образованию аддуктов, содержащих мостик Zr–Me–Al с  $\lambda_{\max} = 440$  нм (для подтверждения этого ниже будут приведены дополнительные аргументы).

Если исходным являлся бы алкилсодержащий цирконоцин (как это отражено в реакции (1), где X = Me, Cl), то при его концентрациях, обеспечивающих существенный сдвиг равновесия в сторо-



**Рис. 3.** Влияние отношения Al : Zr на положение длинноволновой полосы поглощения системы *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MAO (толуол, 20°C,  $l = 0.1$  см, время опыта 15 мин).  $[Zr]_0 = 1.4 \times 10^{-2}$  моль/л; Al : Zr = 0 (1), 13 (2), 20 (3) и 30 (4). Спектры не скорректированы на понижение концентрации Zr.

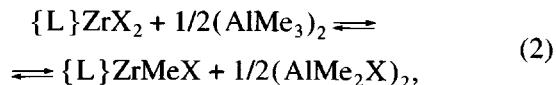
ну образования аддуктов 2, концентрация последних и интенсивность соответствующей полосы увеличивалась бы вместе с ростом отношения Al : Zr до  $\kappa = Al_{общ} : Al^*$ , поскольку в точке  $\kappa$  уже весь цирконоцен оказывается связанным с Al\*.

У нас исходное соединение 1 – дихлорид, и в результате обмена одного или двух атомов Cl на метильную группу (что происходит с участием TMA [17, 23, 24, 33]) в системе появляется диметилалюминийхлорид (**ДМАХ**).

Причина, по которой аддукты  $Zr \cdot Al^* \{MAO\}$  или  $Zr \cdot Al^* \{MMAO\}$  образуются в наших опытах при отношениях Al : Zr выше некоторого критического ( $Al : Zr)_*$  и не образуются при меньших отношениях (рис. 2, 3 и табл. 1), заключается в том, что на участки с Al\* в первую очередь садится ДМАХ, появившийся в эквивалентном (по отношению к группам Zr-Me) количестве. И только если содержание Al\* превышает количество

ДМАХ, атомы Al\* присоединяются к алкилированному цирконоцену.

Если исходный цирконоцен полностью превращается в монометильное производное *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMeCl



то  $(Al : Zr)_* = Al_{общ} : Al^* = \kappa$  (поскольку образуется эквивалентное по отношению к Al\* количество ДМАХ), а если в диметильное



то  $(Al : Zr)_* = 2\kappa$ .

Когда равновесие (1) сильно смещено в сторону образования аддуктов 2, их концентрация должна увеличиваться в случае образования монометильного производного (реакция (2)) в интервале отношений

$$\kappa < Al : Zr \leq 2\kappa \quad (3)$$

(с выходом на плато), а в случае диметильного (реакция (2')) – в диапазоне

$$2\kappa < Al : Zr \leq 3\kappa, \quad (3')$$

также выходя на плато.

В соответствии с выражениями (3) и (3') в экспериментах с “большими” концентрациями цирконоцина при отношении Al : Zr ≤ 15 для MAO (рис. 3) (и ≤30 для MMAO) (рис. 2) батохромного сдвига (396 → 440 нм) нет (поскольку атомы Al\* присоединяются только к ДМАХ), а при Al : Zr = 30 для MAO (и 50 для MMAO)  $\lambda_{max} = 440$  нм, так как атомы Al\* оказываются присоединенными не только к ДМАХ, но и ко всему алкилированному цирконоцену.

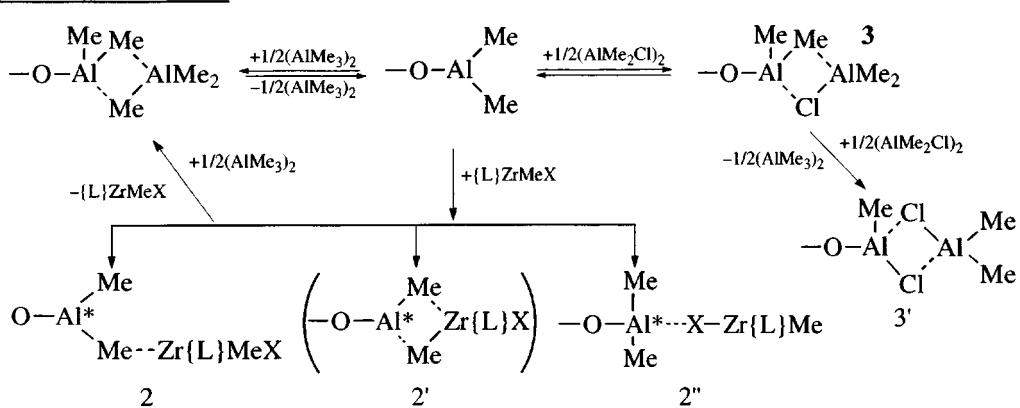
Сопоставление результатов этих опытов с формулами (3) и (3') показывает, что значение  $\kappa$  должно быть равно 15 в случае MAO и 25 в случае MMAO. Тот факт, что величина  $\kappa$  близка к содержанию атомов Al\*, найденному экспериментально (см. выше), служит аргументом в пользу образования аддуктов типа 2. Еще более сильным аргументом является отсутствие аддуктов с  $\lambda_{max} = 440$  нм при  $Al : Zr < (Al : Zr)_*$ , что в соответствии со сказанным выше и должно быть, если полоса

440 нм характеризует соединение, образующееся при реакции цирконоцена с  $\text{Al}^*$ . Отметим, что в наших опытах содержание атомов  $\text{Al}^*$  в MMAO несколько меньше, чем в MAO.

Вместе с тем точность этих опытов оказывается недостаточной, чтобы по граничным значениям  $\text{Al} : \text{Zr}$  можно было определить, образуется ли моно- или диметильное производное цирконоцена (на стадии алкилирования мы остановимся отдельно).

Экспериментальные данные (рис. 1–3 и табл. 1, опыты 1–3) делают возможным оценить константу равновесия  $K_1$  реакции (1). Если принять, что при  $[\text{Zr}] \approx 10^{-2}$  моль/л обеспечивается 90% превращения при  $\text{Al} : \text{Zr} = 30–50$  (рис. 2 и 3, кривые 3), а при концентрациях Zr, в 10 раз меньших, для такого же превращения требуется в 10 раз большее отношение  $\text{Al} : \text{Zr}$  (рис. 1, кривая 4), то  $K_1$  оказывается величиной порядка  $10^3$  л/моль.

Описанные выше взаимодействия можно представить следующей схемой:



Эта схема отражает также тот факт, что в отсутствие цирконоцена участки с  $\text{Al}^*$  содержат мостики  $\text{Al}-\text{Me}-\text{Al}^*$ , которые образуются или при присоединении TMA [31], или при взаимодействии двух фрагментов MAO [29, 30]. Реагенты (TMA и MAO), занимающие участки  $\text{Al}^*$  до реакции MAO(MMAO) с цирконоценом, не являются такими сильными конкурентами для цирконоцена, как DMAХ (в последнем случае образуются более сильные хлорные мостики, и соответственно константа нестойкости комплексов 3 значительно меньше).

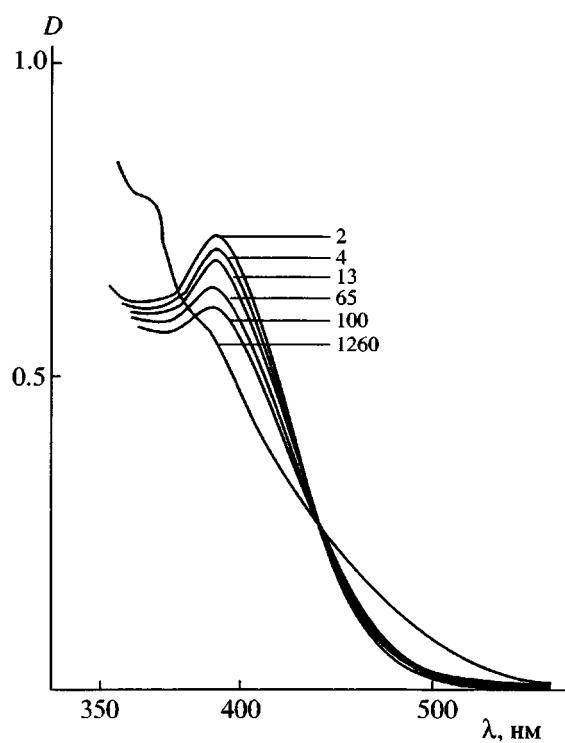
#### Эволюция кривых поглощения во времени

В зависимости от условий опыта эволюция спектров во времени соответствует протеканию процессов алкилирования или образования аддуктов цирконоцена с метилалюмоксаном.

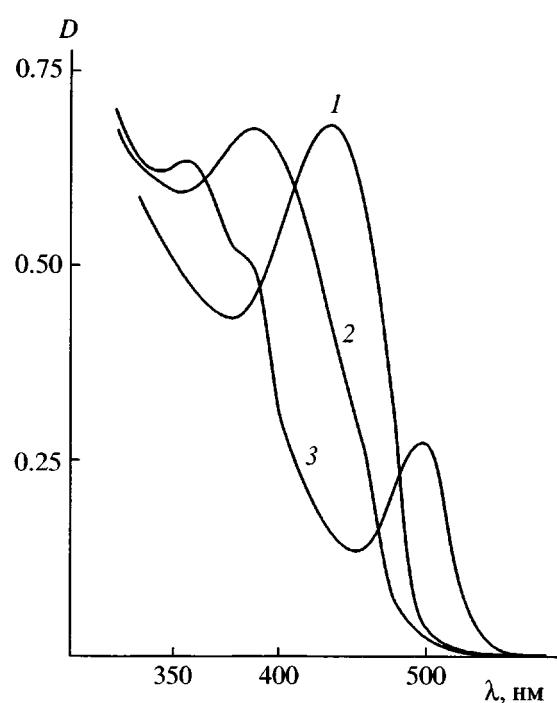
**Сдвиг  $\lambda_{\max}$  в коротковолновую область.** В смеси компонентов, в которой  $[\text{Zr}] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л и  $\text{Al}_{\text{MMAO}} : \text{Zr} = 30$ , вслед за “мгновенным” сдвигом 427 → 396 нм, вызванным образованием моноалкилированного соединения, наблюдалось “мед-

ленное”, в течение времени, измеряемого сутками, накопление соединения с  $\lambda_{\max} = 369$  нм (рис. 4). Такая полоса поглощения характерна для диметильного соединения *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [14]. Таким образом, процессы алкилирования в системах на основе *анса*-цирконоценов с Cp- [17] и Ind-лигандами в условиях, когда аддукт Zr · MAO практически не образуется, протекают аналогично: первичное – быстро, а вторичное (т.е. образование диметильного производного) – значительно медленнее. Сходное явление наблюдалось и для немостикового цирконоцена Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> [34].

Возникает вопрос, препятствует ли присоединение цирконоцена к MAO(MMAO) вторичному алкилированию или напротив, способствует ему. Действительно, с одной стороны, масштаб гипсохромного сдвига (427 → 396 нм), наблюдающегося в смесях 1 + полиметилалюмоксан, свидетельствует об образовании монометилированного соединения. С другой стороны, эволюция спектров в случаях появления аддуктов (396 → 440, 470 нм) не зависит от того, использован ли в качестве исходного соединения 1 или его диметилированное производное *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> [7, 14], что является доводом



**Рис. 4.** Изменение спектра поглощения системы *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + MMAO во времени (толуол, 20°C;  $l = 0.1$  см). [Zr] =  $1.2 \times 10^{-2}$  моль/л, Al : Zr = 30. Числа у кривых соответствуют времени (мин), прошедшему после смешения компонентов.



**Рис. 5.** Спектры поглощения *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> и продуктов его алкилирования в реакции с ТМА (компоненты дозировали в кювету в противоточе аргона, содержащего следы O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O). Бензоль, 20°C; [Zr] =  $8 \times 10^{-4}$  моль/л;  $l = 1$  см; Al : Zr = 0 (1); 6 (2) и 140 (3).

в пользу участия в образовании аддуктов именно *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>. Если в аддуктах (в частности, аддуктах 2) облегчается вторичное алкилирование, т.е. вторичная замена Cl в > ZrMeCl на Me в аддукте происходит значительно быстрее протекания этого процесса в случае “свободного” (не связанного с метилалюмоксаном) цирконоцена, то сдвиг полосы в коротковолновую сторону, соответствующий вторичному метилированию, маскируется сдвигом (до 440, 470 нм), вызванным образованием аддукта.

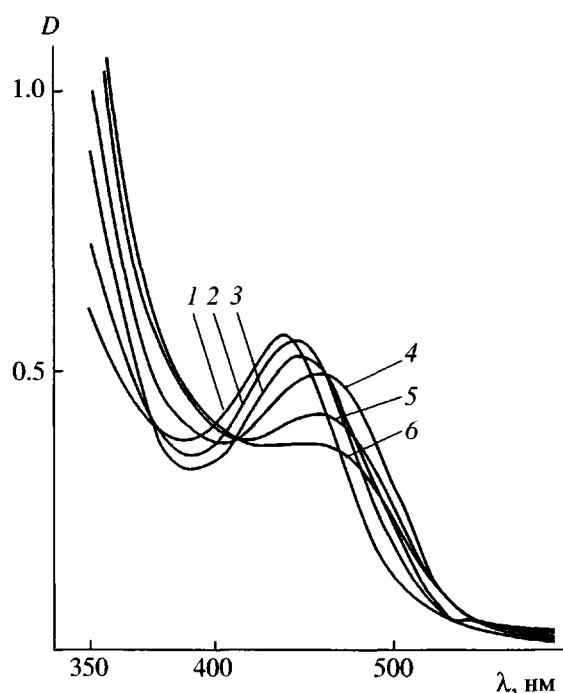
Возможное влияние образования аддукта (и связанного с этим изменения лигандного окружения Zr) на вторичное алкилирование подтверждается, например, тем, что изменение лигандного окружения в цирконоцене {L}ZrX<sub>2</sub> оказывает кардинальное влияние на протекание такой реакции. Например, в то время как при X = Cl характерное время, необходимое для образования *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> при Al : Zr < 30, по нашим данным, измеряется часами (рис. 4), при X = NMe<sub>2</sub> и небольших избытках как MAO (Al : Zr < 15), так и

TMA (Al : Zr = 5) [14] диметильное производное образуется “мгновенно”, т.е. процесс завершается к моменту регистрации спектра.

Промотирующее действие лигандов –NMe<sub>2</sub> на вторичное алкилирование можно отчасти связать с повышенной энергией образования димеров с мостиками Al–N(Me<sub>2</sub>)–Al (реакция (2')). Из рассчитанных нами энергий образования димеров с различными X следует, что энергетический эффект димеризации растет следующим образом:

X	Me	Cl	NMe <sub>2</sub>	OMe	OAlMe <sub>2</sub>
Энергия димеризации, кДж/моль	67	113	180	230	221

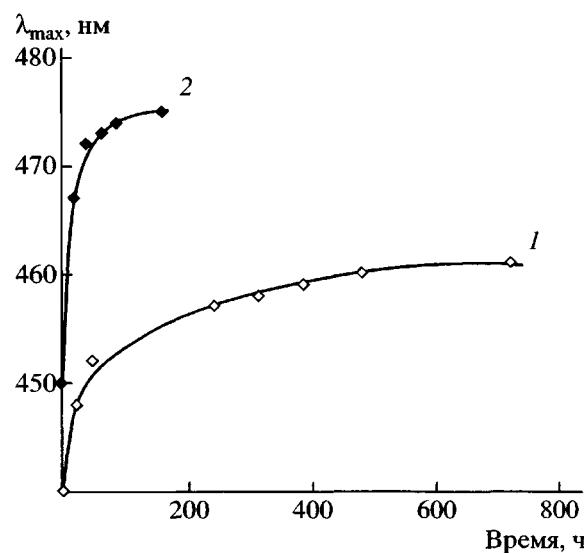
Отметим, что существует еще один путь ускорения реакции образования диметильного производного. Когда для приготовления смеси 1 + TMA использовали коммерческий аргон, в спектре сразу появлялась полоса, присущая диметильному производному (рис. 5, кривая 3), которая в контролльном опыте (рис. 5, кривая 2) с использовани-



**Рис. 6.** Изменение спектра поглощения системы  $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$  во времени. Толуол,  $20^\circ\text{C}$ ;  $l = 1 \text{ см}$ ;  $[\text{Zr}] = 7 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$ ;  $\text{Al : Zr} = 1300$ ; время 5 мин (1), 24 (2), 48 ч (3), 13 (4), 24 (5) и 30 суток (6).

ем аргона, очищенного по обычной методике (см. Экспериментальную часть), появляется только через много часов. В коммерческом аргоне присутствуют микропримеси  $\text{O}_2$  и(или)  $\text{H}_2\text{O}$ , которые, по-видимому, и являются промоторами процесса. Влияние микропримесей  $\text{O}_2$  на алкилирование цирконоцена обнаружено и в работе [35], где показано, что в их присутствии реакция  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{TMA}$  не приводит к ожидаемому  $\text{Cp}_2\text{ZrMeCl}$ , а дает смесь  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  с исходным цирконоценом.

Отметим также, что следы  $\text{O}_2$  и(или)  $\text{H}_2\text{O}$  вызывают появление в спектре системы 1 + ТМА еще одной полосы – в районе 500 нм (рис. 5, кривая 3). Полоса поглощения с  $\lambda \approx 500 \text{ нм}$  присутствовала в этих случаях и в спектрах смеси  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$  при  $\text{Al : Zr} = 30–50$ . Приблизительно такую полосу ( $\lambda = 560 \text{ нм}$ ) наблюдали [13] для смеси 1 + МАО, когда МАО был получен негидролитическим путем – из бензофенона и ТМА (табл. 1). Авторы [13] отнесли эту полосу к продуктам распада цирконоцена. И, наконец, полоса с близкой длиной волны зафиксирована для смесей  $\text{PhNMe}_2\text{H}^+ (\text{F}_5\text{C}_6)_4\text{B}^-$  с  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$



**Рис. 7.** Сдвиг длинноволновой полосы поглощения  $\lambda_{\max}$  во времени для систем  $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 + \text{MMAO}$  (1) и  $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$  (2). Условия опыта для кривой 1 указаны в подписи к рис. 1 для кривой 2: толуол,  $[\text{Zr}] = 3.6 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  $\text{Al : Zr} = 1600$ .

или  $\text{Me}_2\text{Si}(2-\text{Me-Benz[e]}]\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$  в работе [10]. В ней высказано предположение, что указанная полоса относится к контактным ионным парам  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}^+(\text{F}_5\text{C}_6)_4\text{B}^-$  и  $\text{Me}_2\text{Si}(2-\text{Me-Benz[e]}]\text{Ind})_2\text{ZrMe}^+(\text{F}_5\text{C}_6)_4\text{B}^-$ . Из сопоставления положения полосы, о которой идет речь, с полосами поглощения, наблюдающимися для смесей этих же цирконоценов с МАО при батохромных сдвигах, авторы работы [10] сделали следующий вывод: в присутствии МАО электронная плотность на атоме Zr выше, чем в случае В-содержащего реагента, т.е. анион в системах с МАО сильнее координирован с катионом, чем  $(\text{F}_5\text{C}_6)_4\text{B}^-$ . Этот вывод противоречит данным, полученным для смеси  $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$  с  $\text{PhNMe}_2\text{H}^+ (\text{F}_5\text{C}_6)_4\text{B}^-$  в работе [12], когда  $\lambda_{\max}$  образующегося соединения находилась на более короткой длине волны (421 нм), чем  $\lambda_{\max}$  в случае системы  $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2 + \text{MAO}$  (440, 470 нм).

Таким образом, полоса с  $\lambda \approx 500–560 \text{ нм}$  наблюдается в спектрах систем на основе различных цирконоценов в их смеси с Al- и В-содержащими реагентами. Точки зрения на причины появления этой полосы различны, а приведенное только что противоречие в сделанных выводах призывает к осторожности сопоставления положения длинноволновой полосы с особенностями строения ионной пары.

**Таблица 2.** Влияние ТМА на положение длинноволновой полосы поглощения  $\lambda_{\max}$  системы  $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$  в толуоле при 20°C при батохромном сдвиге

Опыт, №	Алюмоксан	[Zr] × 10 <sup>4</sup> , моль/л	[TMA] : [Zr]	[Al] <sub>MAO</sub> : [Zr]	$\lambda_{\max}$ , нм	Литература
1	MAO <sub>Witco</sub>	2	0	600	460	[7]
2	»	2	40	600	445	[7]
3	MAO*	Не указана	0	300	440	[12, 13]
4	»	»	360	300	470	[12]
5	»	»	1000	300	440	[12]

\* MAO<sub>Witco</sub> нагревали в вакууме для удаления ТМА.

**Сдвиг  $\lambda_{\max}$  в длинноволновую область.** При  $[Zr] = 5 \times 10^{-3}$  моль/л и отношении  $\text{Al}_{\text{MMAO}} : \text{Zr} = 50$ , когда, как описано в предыдущем разделе, “мгновенно” образуются аддукты 2, а  $\lambda_{\max}$  соответственно располагается на длине волны 440 нм (рис. 2, кривая 3), экспозиция в течение нескольких суток не приводила к дальнейшему изменению спектра.

При  $\text{Al}_{\text{MMAO}} : \text{Zr} = 1300$  и  $[Zr] = 7 \times 10^{-4}$  моль/л величина  $\lambda_{\max}$  “мгновенно” принимала значение 440 нм, затем медленно (часами) сдвигалась в длинноволновую область (рис. 6 и 7, кривая 1), что свидетельствует о постепенном накоплении соединений, ответственных за второй батохромный сдвиг (440 → 470 нм). Такой же характер эволюции спектра во времени наблюдался нами при близких соотношениях компонентов и в случае MAO (рис. 7, кривая 2).

Поскольку наблюдаемое нами смещение во времени полосы 440 нм в длинноволновую сторону происходит только при больших отношениях Al : Zr, можно сделать вывод, что количество фрагментов полиметилалюмоксана, при взаимодействии с которыми образуются соединения циркония, ответственные за второй батохромный сдвиг, мало.

“Медленную” эволюцию кривой поглощения системы на основе другого цирконоцена  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Benz[e]}]\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}$ , связанную с “развитием” второго батохромный сдвига (в данном случае 448 → 484 нм), наблюдали в работе [10] при  $\text{Al} : \text{Zr} = 1000 : 1$ . Авторы этой работы сообщают также, что при  $\text{Al} : \text{Zr} = 4000$  сдвиг происходил “мгновенно”.

По ряду других литературных данных (табл. 1 и 2) для “быстрого” сдвига 440 → 470 нм также

необходимы большие отношения  $\text{Al}_{\text{MAO}} : \text{Zr}$  (300–8000).

#### Структуры возможных аддуктов, ответственных за батохромный сдвиг 440 → 470 нм

Выше мы рассмотрели один вид аддуктов. В их формировании участвуют атомы Al\*, которые находятся в агрегате полиметилалюмоксана в количестве 1/10–1/30 от всех атомов Al. Обратимся к анализу других возможных структур аддуктов. В первую очередь нас интересуют, в соответствии со сказанным в предыдущем разделе, структуры, образованные на участках в полиметилалюмоксане, содержание которых меньше, чем содержание Al\*.

В системах цирконоцен + МАО методами EXAFS [34] и ЯМР  $^{91}\text{Zr}$  [36] было обнаружено присутствие соединений с  $\sigma$ -связью Zr–O. Сведения о реакциях, приводящих к образованию таких соединений, получены в работе [37] при экспериментальном изучении взаимодействия  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  с клетками поли-*трет*-бутилалюмоксана,  $(\text{OAl-}tr\text{-Bu})_9$ , когда были обнаружены соединения с фрагментом O–Zr(Cp<sub>2</sub>)Me. Предполагается [37], что при образовании этих соединений в реакцию с цирконоценом вступают напряженные связи Al–O в клетке  $(\text{OAl-}tr\text{-Bu})_9$ , при разрыве которых и появляется указанный фрагмент.

Согласно расчетам, проведенным для реакции  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  с трехмерной клеткой  $(\text{AlMeO})_6$  как модели MAO<sup>2</sup> [39], комплекс, в состав которого вхо-

<sup>2</sup> Особенности структуры МАО, судя по данным рассеяния синхротронного излучения, зависят от метода синтеза [38]. Клетки “classic” МАО (определение “classic” дано в работе [39]) и реакции с их участием введены в рассмотрение [38] по аналогии с изученными методом РСА клетками поли-*трет*-бутилалюмоксана [37], поскольку структуру МАО пока не удалось изучить методом РСА.

дит атом Zr, ковалентно связанный с молекулой алюмоксана через кислородный мостик, представляет собой стабильное молекулярное соединение ( $\text{Al}_6\text{Me}_7\text{O}_6\text{-ZrMeCp}_2$  (4)). По мнению авторов [39], это соединение в реакции с ТМА распадается с выделением цирконоцена.

При дальнейшем квантово-химическом изучении взаимодействия ТМА,  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  и клетки  $(\text{AlMeO})_6$  было показано [40], что ТМА присоединяется к  $\text{Al}_6\text{Me}_7\text{O}_6\text{-ZrMeCp}_2$ , давая устойчивый комплекс, в котором в отличие от структуры типа 4 ( $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{-O(AlMeO)}$ ) кислород экранирован группой  $\text{AlMe}_3$  от атома циркония ( $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{-Me-Al(Me}_2\text{)-O(AlMeO)}$  (5)). Для эффективного синтеза комплекса 5 с участием содержащей напряженные связи клетки  $(\text{AlMeO})_6$  необходимо обеспечить высокое отношение  $\text{Al} : \text{Zr}$  [40]: в частности, по расчетам [40], при  $[\text{Zr}] = 0.009$  моль/л это отношение превышает 250–300, если 30% общего Al приходится на долю ТМА. Отметим, что напряженные связи Al–O во всем наборе клеток агрегата MAO ( $\text{AlMeO}_n$ ) содержатся в значительно меньшем количестве, чем в клетке  $(\text{AlMeO})_6$  [41].

Исходя из предположения, что образуются аддукты 4 и 5, рассчитанные [40] хим. сдвиги в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  находятся в согласии с экспериментально наблюдаемыми [28]. Однако авторы [28] относят сдвиги при больших отношениях  $\text{Al} : \text{Zr}$  к аддуктам, которые содержат или две  $\mu\text{-Me-группы}$  ( $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+[\text{MeMAO}]^-$  в качестве альтернативы к аддукту 5) или одну (альтернатива к аддукту 4) и образуются без участия атома кислорода. Расчеты показали [40], что эти альтернативные аддукты значительно менее устойчивы, чем аддукты 4 и 5, поскольку связь Al–O гораздо сильнее, чем связь Zr–( $\mu\text{Me}$ )Al.

В данной работе мы рассматривали взаимодействие цирконоцена с участками MAO, отличными от структур  $(\text{AlOMe})_6$ , применявшимся в упомянутых расчетах. При этом, как и в случае модели клетки, мы опирались на известное представление, основанное на изучении ИК- и КР-спектров [42], о том, что в агрегате реального MAO большинство атомов Al и O одной цепи связаны донорно-акцепторными связями с атомами другой цепи или фрагмента и только некоторые атомы в образовании таких связей не участвуют. Для расчета аддуктов, построенных с участием ато-

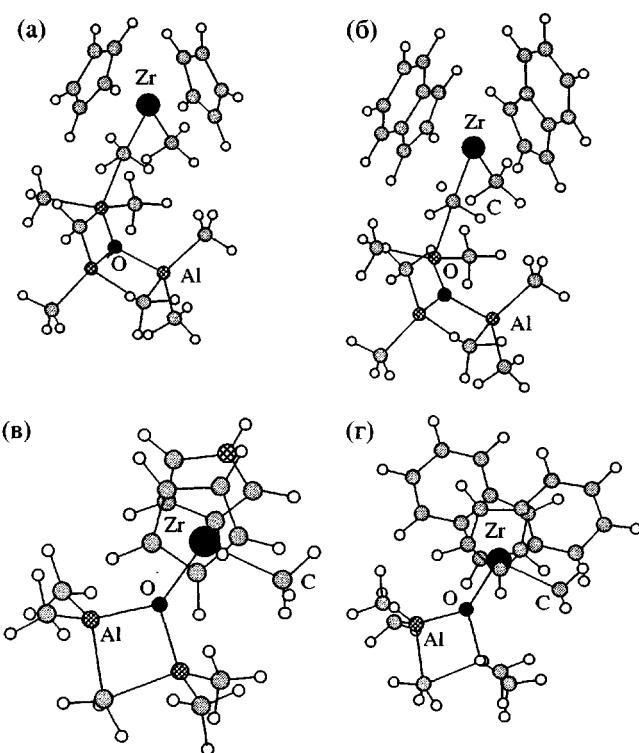
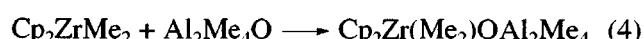


Рис. 8. Структуры аддуктов 5а (а), 5б (б), 4а (в) и 4б (г).

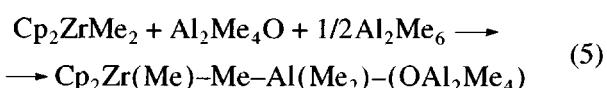
мов кислорода ( $\text{O}^*$ ), не охваченных донорно-акцепторными связями с атомами Al в агрегате MAO, мы использовали “триады”  $\text{Al}^*\text{-O}^*\text{-Al}^*$ , которые были найдены в MAO [42]. Простейшими соединениями, содержащими такие триады, служили алюмоксан ( $\text{Me}_2\text{Al-O-AlMe}_2$ ) и комплекс этого алюмоксана с ТМА.

При взаимодействии  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  с  $\text{Me}_2\text{Al-O-AlMe}_2$  образуется аддукт 4а со связью Zr–O (рис. 8в), аналог аддукта 4 с использованием модели клетки [40]. Расчет показал, что энергетический эффект реакции



составляет  $-59.2$  кДж/моль.

Энергетический эффект  $\Delta E$  реакции образования аддукта 5а  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})\text{-Me-Al}(\text{Me}_2)\text{-}(\text{OAl}_2\text{Me}_4)$  (рис. 8а), аналога аддукта 5



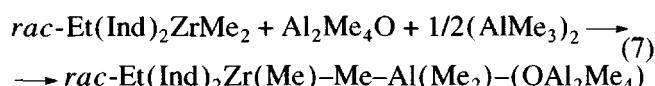
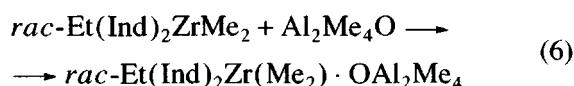
составляет  $-59.6$  кДж/моль.

Отметим, что энергетический эффект реакции (1) образования аддукта типа 2 с метильным мостиком Zr–Me–Al значительно меньше, чем реакций образования аддуктов 4 и 5 (на 25–58 кДж/моль [40]), и, следовательно, близких им по энергии образования аддуктов 4а и 5а, поэтому когда при больших отношениях Al : Zr концентрация напряженных участков клеток (AlMeO)<sub>6</sub> (или фрагментов Al<sup>\*</sup>–O<sup>\*</sup>–Al<sup>\*</sup>) станет соизмерима с концентрацией цирконоцена, аддукты типа 2 трансформируются при соответствующем количестве ТМА в аддукты типа 5 (5а).

Поскольку расчеты, относящиеся к реакциям образования аддуктов Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> с клеткой (4 и 5) [40] и “активным” участком Al<sup>\*</sup>–O<sup>\*</sup>–Al<sup>\*</sup> (4а и 5а) как моделей МАО, дают близкие результаты<sup>3</sup> ( $\Delta E$  реакций образования 4 и 5 составляют –67...–71 кДж/моль [40], а  $\Delta E$  реакций образования 4а и 5а равны –58.5 кДж/моль), последняя (более простая) модель использована для расчетов применительно к изучающейся в настоящей работе системе с цирконоценом 1.

Согласно расчетам, в результате взаимодействия *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> с МАО, а также с МАО и ТМА (реакции (6) и (7)) образуются два устойчивых аддукта: **4б** с мостиком Zr–O–Al< (рис. 8г) и **5б** с группой Zr–Me–Al(Me)<sub>2</sub>–O–Al< (рис. 8б), один из которых (5б) включает в себя ТМА.

#### Энергетические эффекты реакций



составляют –53.0 кДж/моль и –64.7 кДж/моль соответственно.

Какой из аддуктов отвечает за второй сдвиг  $\lambda_{\max}$  в длинноволновую область (440 → 470 нм)?

Эксперимент показывает, что наличие ТМА оказывает существенное влияние на образование

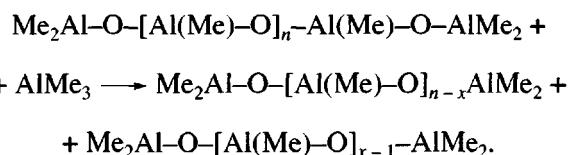
<sup>3</sup> Для сопоставления результатов расчета аддуктов 4 и 5 по методике [40] и методике, использованной в настоящей работе, нами проведен расчет этих аддуктов. Их параметры, найденные в рамках нашей процедуры расчета, хорошо согласуются с данными работы [40] (практически совпадают геометрия аддуктов и энергетические эффекты реакций).

аддуктов,  $\lambda_{\max}$  для которых равна 470 нм. Если использовать МАО, тщательно очищенный от ТМА, полосы 470 нм не наблюдается, а после добавления ТМА к смеси 1 + МАО она появляется [13] (табл. 2). По этой причине естественно отнести полосу 470 нм (для 1 + МАО) к аддуктам 5б, в образовании которых ТМА участвует и которые, согласно расчету, образуются со значительным выделением энергии.

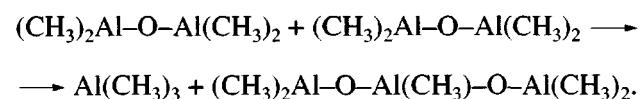
В наших опытах (рис. 6 и 7) сдвиг полосы 440 нм в длинноволновую область происходит медленно в связи с тем, что раствор алюмоксана из-за долгого хранения содержит мало ТМА<sup>4</sup>. В ряде работ при таких же отношениях Al : Zr сдвиг происходил быстро (табл. 1), поскольку в МАО, вероятно, содержалось больше ТМА. Обратим внимание на то, что в работе [10] для полного батохромного сдвига длинноволновой полосы поглощения при отношении Al : Zr = 1000 требовалось несколько часов (см. предыдущий раздел), а при отношении 4000 такой сдвиг происходил мгновенно (потому что ТМА стало в 4 раза больше)<sup>5</sup>.

Что касается аддуктов типа 4б, то они не наблюдаются в спектрах поглощения или из-за того, что на соответствующем участке спектра не имеют сильных полос поглощения, или из-за того, что они почти не образуются вследствие большой энергии активации этого процесса. Большая энергия активации может быть связана с необходимостью глубокой перестройки лигандного окружения атома Zr. Данные исследования методом ЯМР <sup>1</sup>H [45] систем L<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + МАО (L = Cp, Ind, Flu) той же группой авторов, что и работы [28],

<sup>4</sup> Содержание ТМА в MAO<sub>Witco</sub> уменьшается при хранении (вплоть до полного его отсутствия в свободном виде) [43, 44]. Упрощенно такой процесс можно представить реакцией [43]



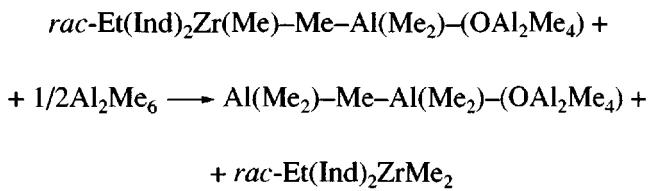
<sup>5</sup> Генерацию ТМА в случае его отсутствия в свободном виде в растворе метилалюмоксана можно связать с протеканием реакции диспропорционирования. Такой путь образования ТМА, например с участием двух молекул простейшего алюмоксана, приведен в работе [38]:



показывают, что при Al : Zr > 500 : 1 содержание комплексов, образующихся с участием ТМА (как и ранее [28], они рассматриваются как ионные пары, катионная часть которых представляет собой гетеродимер  $[L_2Zr(\mu\text{-Me})_2AlMe_2]^+ [MeMAO]^-$ ), значительно превышает содержание комплексов, образованных без его участия.

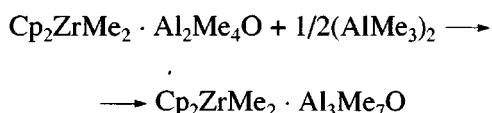
По мнению авторов работ [10, 13], полосы при втором батохромном сдвиге (470 нм для 1 + МАО и 496, 484 нм для систем  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2 + MAO$  и  $Me_2Si(2\text{-Me-Benz[e]}Ind)_2ZrCl_2 + MAO$  соответственно) относятся к гетеродимерам. Основанием для этого предположения в работе [10] послужило сходство кривой поглощения последней из этих трех систем с кривой поглощения смеси  $Me_2Si(2\text{-Me-Benz[e]}Ind)_2ZrMe_2$  с  $PhNMe_2H^+ (F_5C_6)_4B^-$ , в которой, согласно распространенной точке зрения, присутствует гетеродимерная форма  $>Zr(\mu\text{-Me})_2AlMe_2^+$ .

Однако нельзя пройти мимо следующего факта. Прибавление большого количества ТМА к смеси 1 + МАО (+ ТМА) приводило к обратному сдвигу полосы поглощения (табл. 2). Если отнести полосу 470 нм к аддукту 5б, то уменьшение его содержания естественно связать с реакцией замещения цирконоцена на ТМА (в такой реакции образуется соединение, в котором одна молекула ТМА координирована с атомом кислорода, а вторая образует метильный мостик при координации с Al\*). Применительно к нашей модели МАО реакцию можно представить так:

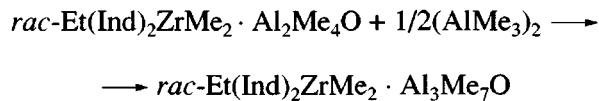


В то же время обратный сдвиг полосы поглощения, исходя из рассмотрения аддукта 5б как гетеродимера, является труднообъяснимым.

Отметим, что реакция



практически термонейтральна ( $\Delta E = -0.4$  кДж/моль), а  $\Delta E$  реакции



составляет  $-11.7$  кДж/моль. Таким образом, образование аддукта 5б с L = Ind облегчено по сравнению с образованием аддукта 5а (и 5), где L = Cp. Если полоса 374 нм, наблюдаемая в случае системы  $Cp_2ZrMe_2 + MAO (+ TMA)$  [16], относится к такому типу аддуктов, то именно с этим обстоятельством можно связать значительно более медленное протекание процесса их образования по сравнению с аддуктом 5б.

### Аддукты Zr · MAO и полимеризационная активность

Наиболее важный продукт реакции между компонентами, обнаружение которых является целью при изучении спектров, – активный в полимеризации комплекс. Надежда на его идентификацию с помощью использованного в настоящей работе метода исследования связана с тем, что по имеющимся представлениям образование катализической частицы сопровождается увеличением положительного заряда в окрестности переходного металла. Такая концентрация положительного заряда и образование ионной пары должны вызывать сдвиг характерной полосы поглощения в длинноволновую область.

Однако сдвиг в ту же сторону возможен и по другим причинам. Так, альтернативной к понижению электронной плотности причиной батохромного сдвига можно считать образование комплекса, лигандное окружение Zr в котором соответствует координационному числу 5 (по аналогии с бисцикlopентадиенильными комплексами Ti [3]). Анализ возбужденных состояний, проведенный в рамках метода INDO со специальной параметризацией, показал [46], что спектры чувствительны к изменению расстояния от атома Zr до атомов углерода пятичленного кольца. Иными словами, к длинноволновому сдвигу  $\lambda_{max}$  (на 60–70 нм) приводит даже незначительная модификация ценовой структуры в направлении  $\eta^5 \longrightarrow \eta^3$ , которая может иметь место при присоединении *анса*-цирконоцена к определенным участкам в агрегате полиметилалюмоксана.

**Таблица 3.** Некоторые расчетные геометрические характеристики аддуктов  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  с моделями МАО: клеткой ( $\text{AlMeO})_6$  (аддукт 5) и фрагментом  $\text{Al}^*-\text{O}^*-\text{Al}^*$  (5a), а также аддуктов  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrMe}_2$  с фрагментом  $\text{Al}^*-\text{O}^*-\text{Al}^*$  (5б)

Связь, угол	Аддукт		
	5	5a	5б
Терминальная связь $\text{Zr}-\text{C}_t$ , Å	2.29	2.29	2.29
Мостиковая связь $\text{Zr}-\text{C}_{br}$ , Å	2.38	2.36	2.35
Мостиковая связь $\text{C}_{br}-\text{Al}$ , Å	2.35	2.40	2.37
Углы $\text{H}_{\text{C}_t}-\text{C}_t-\text{Zr}$ , град	108.3 111.1 113.6	108.3 108.2 117.6	108.4 108.3 116.6
Углы $\text{H}_{\text{C}_{br}}-\text{C}_{br}-\text{Zr}$ , град	96.8 105.3 105.8	101.8 101.9 105.9	101.5 101.7 104.8

Есть указания на то, что соединения, имеющие полосу поглощения в более длинноволновой области (440, 470 нм), чем полосы поглощения индивидуальных метильных производных цирконоцена 1 (369, 396 нм), появляются в условиях, когда эти системы активны в полимеризации олефинов (табл. 1). Вместе с тем, поскольку в одних случаях (в условиях батохромного сдвига полосы поглощения до 440 нм) система на основе 1 обладала высокой активностью, а в других была катализически неактивной, можно заключить, что активность связана не с наличием соединений с  $\lambda_{\max} = 440$  нм, а с неконтролируемыми факторами. Этими факторами могут быть содержание ТМА, особенности строения МАО, связанные с методами синтеза и условиями хранения, а также микропримеси типа  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

При увеличении отношения  $\text{Al} : \text{Zr}$  комплексы с  $\lambda_{\max}$  на 440 нм переходят в более устойчивые аддукты,  $\lambda_{\max}$  которых располагается на длине волны 470 нм. Как видно из табл. 1, во всех случаях, когда имел место сдвиг 440  $\longrightarrow$  470 нм, система была катализически активной, что, казалось бы, позволяет рассматривать аддукты с  $\lambda_{\max} = 470$  нм в качестве кандидатов на роль активного центра полимеризации, тем более, что они появляются при больших отношениях  $\text{Al} : \text{Zr}$  (хорошо известно, что полимеризационная активность систем

цирконоцен + МАО возрастает при увеличении этого отношения). Однако тот факт, что активность систем с  $\lambda_{\max}$  на 440 и 470 нм оказывается соизмеримой [12], позволяет усомниться в активности и аддуктов с  $\lambda_{\max} = 470$  нм, подтверждая предположение об определяющей роли неконтролируемых факторов.

Такое заключение не является неожиданным, поскольку кинетические эксперименты с полимеризационными системами рассматриваемого типа показали, что по крайней мере в ряде случаев для систем на основе цирконоценов в сочетании с МАО число активных центров составляет лишь незначительную часть от количества молекул исходного цирконоцена [47–49]. Следовательно, активные частицы могут не соотноситься ни с одной из полос поглощения.

В дополнение к сказанному аддукты, которые обсуждались в предыдущем разделе, рассмотрим с точки зрения общепринятых в настоящее время “электронных” признаков активного центра полимеризации.

Некоторые геометрические параметры аддуктов типа 5 (5a, 5б) приведены в табл. 3. Видно, что во всех случаях мостик  $\text{Zr}-\text{Me}-\text{Al}$  симметричен, и углы между связями  $\text{H}-\text{C}_{br}$  мостиковой метильной группы и связью  $\text{C}_{br}-\text{Zr}$  (т.е. углы  $\text{H}_{\text{C}_{br}}-\text{C}_{br}-\text{Zr}$ ) заметно больше  $90^\circ$ . В то же время типичными признаками ионной пары (например, с  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) является существенная асимметрия мостика и меньшие, чем  $90^\circ$ , значения соответствующих углов. Отметим, что с точки зрения малого разделения зарядов аддукты типа 5 практически не отличаются от ранее рассчитанных аддуктов  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  с использованием модели клетки МАО (типа 2) [50]. Итак, несмотря на наличие вакансии на атоме Zr, необходимой для координации олефина, эти комплексы в подобных случаях вряд ли можно рассматривать в качестве активных центров.

Как мы уже отмечали, хим. сдвиги протонов в спектрах ЯМР допускают альтернативную трактовку: согласно работе [28], такая структура включает гетеродимерную группировку  $[\text{Cp}_2\text{M}(\mu-\text{Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ . В ряде работ соединения с такой группировкой рассматриваются как активные центры полимеризации [10, 14, 28, 45, 51]. Как показали расчеты [52], в соединениях, которые ее включают, наблюдается относительно высокая степень разделения зарядов. Однако для

этих структур могут существовать проблемы с появлением координационного места. Кроме того, образование таких структур даже в растворе ароматических растворителей требует больших затрат энергии [39]. Наконец, при признании их роли как активных центров становится непонятной высокая активность в полимеризации систем на основе соединения 1 с МАО, не содержащим или почти не содержащим ТМА [13].

Недавно [53, 54] была высказана идея о “двойной активации”, т.е. образовании аддукта сразу с двумя алюминиевыми центрами, который ответствен за активность в полимеризации. В качестве модели катализической частицы в работе [55] рассмотрена ионная пара  $[Cp_2^*ZrR]^+[(C_6F_5)_3Al-Me-Al(C_6F_5)_3]^-$ , в которой достигается высокая степень разделения зарядов, что позволяет этой частице вести полимеризацию олефинов. Сделанные выводы распространены на МАО-содержащие системы [55]. Показано, что для образования “двойных” ионных пар в таких системах необходимо наличие двух близкорасположенных льюисовских кислотных центров, причем ориентированных вполне определенным образом по отношению друг к другу: атомы Al должны “смотреть” друг на друга и расстояние между этими атомами, по нашим оценкам, должно составлять приблизительно 4.3 Å. Вероятность реализации такой конфигурации тем выше, чем больше алюминийсодержащих центров приходится на одну молекулу предкатализатора.

Обычно наблюдается (см. работу [47] и ссылки в ней) увеличение активности (т.е. скорости полимеризации, отнесенной к концентрации циркона-цена) с понижением [Zr]. Анализ именно этих данных в первую очередь привел нас ранее к выводу о том, что активный центр формируется с участием неконтролируемых “универсальных” примесей, таких как O<sub>2</sub> и(или) H<sub>2</sub>O [47, 56]. Их действие может заключаться в промотировании реакции образования диметильного производного подобно тому, как это происходит в описанной выше подобной реакции.

В заключение хотелось бы отметить следующее. Можно полагать, что аддукты типа 2 и 5 с участием определенных соединений переходных металлов Mt будут ионными парами, активными в полимеризации. Если такими свойствами будет обладать аддукт типа 2, то это должно привести к

заметному уменьшению отношения Al<sub>MAO</sub> : Mt, необходимому для эффективной полимеризации. Возможно, что именно с этим обстоятельством связано такое протекание процесса даже при Al<sub>MAO</sub> : Zr = 15 в случае, когда ценовые лиганды содержат гетероатомы [57].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Breslow D.S., Newburg N.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 1. P. 81.
2. Зефирова А.К., Шилов А.Е. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. № 1. С. 122.
3. Lvovskiy V.E., Fushman E.A., Dyachkovskiy F.S. // J. Mol. Catal. 1981. V. 10. № 1. P. 43.
4. 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.
5. Giannetti E., Nicoletti G.M., Mazzocchi R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1985. V. 23. № 8. P. 2117.
6. Pieters P.J.J., van Beek J.A.M., van Tol M.F.H. // Macromol. Rapid Commun. 1995. V. 16. № 7. P. 463.
7. Coevoet D., Cramail H., Deffieux A. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 7. P. 1451, 1459.
8. Pedeutour J.-N., Coevoet D., Cramail H., Deffieux A. // Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 200. № 5. P. 1215.
9. Siedle A.R., Hanggi B., Newmark R.A., Mann K.R., Wilson T. // Macromol. Symp. 1995. V. 89. P. 299.
10. Wieser U., Brintzinger H.-H. // Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization / Ed. by Blom R., Follesstad A., Rytter E., Tilset M., Ystenes M. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 2001. P. 3.
11. Wang Q., Song L., Zhao Y., Feng L. // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. № 13. P. 1030.
12. Pedeutour J.-N., Cramail H., Deffieux A. // J. Mol. Catal., Chem. 2001. V. 174. № 1. P. 81.
13. Pedeutour J.-N., Radhakrishnan K., Cramail H., Deffieux A. // J. Mol. Catal., Chem. 2001. V. 185. № 1. P. 119.
14. Pedeutour J.-N., Cramail H., Deffieux A. // J. Mol. Catal., Chem. 2001. V. 176. № 1. P. 87.
15. Mäkelä N.I., Knuutila H.R., Linnolahti M., Pakkanen T.A., Leskelä M.A. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 9. P. 3395.
16. Sinn H. // Macromol. Symp. 1995. V. 97. P. 27.

17. Лалаян С.С., Фушиман Э.А., Львовский В.Э., Нифантьев И.Э., Марголин А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 961.
18. Ferreira M.L., Belelli P.G., Damiani D.E. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 4. P. 495.
19. Chen E.Y.-X., Marks T.J. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1391.
20. Wieser U., Schaper F., Brintzinger H.-H., Mäkelä N.I., Knuuttila H.R., Leskelä M.A. // Organometallics. 2002. V. 21. № 3. P. 541.
21. Brintzinger H.H., Fischer D., Mulhaupt R., Rieger B., Waymouth R.M. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. № 11. P. 1143.
22. Tritto I., Li S.X., Sacchi M.C., Locatelli P., Zannoni G. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 15. P. 5358.
23. Cam D., Giannini U. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 5. S. 1049.
24. Фушиман Э.А., Лалаян С.С., Миначева М.Х., Михайлова О.А., Марголин А.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 12. С. 2104.
25. Charpentier P.A., Zhu S., Hamielec A.E., Brook M.A. // Polymer. 1998. V. 39. № 25. P. 6501.
26. Perdew J.P., Burke K.M., Ernzerhof N.P. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
27. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
28. Babushkin D.E., Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Talsi E.P. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 5. P. 558.
29. Eilertsen J.L., Stovneng J.A., Ystenes M., Rytter E. // Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis / Ed. by Terano M., Shiono T. Tokyo: Technology and Education Publ., 2002. P. 184.
30. Eilertsen J.L., Rytter E., Ystenes M. // Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization / Ed. by Blom R., Follesø A., Rytter E., Tilset M., Ystenes M. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 2001. P. 86.
31. Hagendorf W., Harder A., Sinn H. // Macromol. Symp. 1995. V. 97. P. 127.
32. von Lacroix K., Heitmann B., Sinn H. // Macromol. Symp. 1995. V. 97. P. 137.
33. Kim H., Jordan R.F. // Polym. Bull. 1997. V. 39 № 3. P. 325.
34. Kaminsky W., Steiger R. // Polyhedron. 1988. V. 7. № 22–23. P. 2375.
35. Cuenza T., Royo P. // J. Organomet. Chem. 1985. V. 295. № 2. P. 159.
36. Siedle A.R., Lamanna W.M., Newmark R.A., Schroepfer J.N. // J. Mol. Catal. 1998. V. 128. № 2. P. 257.
37. Harlan C.J., Bott S.G., Barron A.R. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 24. P. 6465.
38. 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: Springer-Verlag, 1999. P. 105.
39. Zakharov I.I., Zakharov V.A. // Macromol. Theory Simul. 2001. V. 10. № 2. P. 108.
40. Zurek E., Ziegler T. // Organometallics. 2002. V. 21. № 1. P. 83.
41. Zurek E., Ziegler T. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 14. P. 3279.
42. Lasserre S., Derouault J. // Nouv. J. Chim. 1983. V. 7. № 11. P. 659.
43. Tritto I., Sacchi M.C., Locatelli P., Li S.X. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 4. P. 1537.
44. Cam D., Albizzati E., Cinquina P. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 7. S. 1641.
45. Talsi E.P., Bryliakov K.P., Semikolenova N.V., Zakharov V.A., Ystenes M., Rytter E. // Mendeleev Commun. 2003. № 2. P. 48.
46. Фушиман Э.А., Лалаян С.С., Львовский В.Э., Щеголихин А.Н., Мельников В.П., Марголин А.Д. // Тез. науч. конф. Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. Черноголовка, 1999. С. 47.
47. Фушиман Э.А., Марголин А.Д., Лалаян С.С., Львовский В.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1589.
48. Busico V., Cipullo R., Esposito V. // Macromol. Rapid. Commun. 1999. V. 20. № 3. P. 116.
49. Song F., Cannon R.D., Bochmann M. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 25. P. 7641.
50. Rytter E., Ystenes M., Eilertsen J.L., Ott M., Stovneng J.A., Liu J. // Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization / Ed. by Blom R., Follesø A., Rytter E., Tilset M., Ystenes M. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 2001. P. 23.

51. Bryliakov K.P., Semikolenova N.V., Yudaev D.V., Ystenes M., Rytter E., Zakharov V.A., Talsi E.P. // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 8. P. 1110.
52. Zakharov I.I., Zakharov V.A. // Macromol Theor. Simul. 2002. V. 11. № 3. P. 352.
53. Chen E.Y.-X., Kruper W.J., Roof G., Wilson D.R. // J.Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 12. P. 745.
54. Eilertsen J.L., Stovneng J.A., Ystenes M., Rytter E. // Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymeriza-
- tion Catalysis / Ed. by Terano M., Shiono T. Tokyo: Technology and Education Publ., 2002. P. 111.
55. Устинюк Л.Ю., Фушман Э.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1080.
56. Марголин А.Д., Фушман Э.А., Лалаян С.С., Львовский В.Э. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 11. С. 1812.
57. Nifant'ev I.E., Bagrov V.V. Pat. WO 9924446, 1999.

## Structure and Spectral Behavior of Adducts Arising in a *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>–Polymethylalumininoxane System

E. A. Fushman\*, S. S. Lalayan\*, L. Yu. Ustyinyuk\*\*, and A. D. Margolin\*

\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

\*\*Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

**Abstract**—Transformations that take place in the *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-based catalytic system of olefin polymerization were studied by electronic absorption spectroscopy. Polymethylalumininoxane (MAO) and its modified analog containing 10% of isobutyl groups (MMAO) were used as aluminum-containing components. The evolution of absorption spectra in toluene both with time and upon the fractional addition of new portions of MMAO or MAO to *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> was examined. It was presumed that the bathochromic shifts of the long-wave absorption band in the electronic spectra are related to the formation of zirconocene adducts with three-coordinated Al atoms and/or two-coordinated O atoms of polymethylalumininoxane. Calculations performed within the framework of the density-functional theory revealed the specifics of formation of *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub> adducts in comparison with the adducts derived from Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>.