

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2006, том 48, № 2, с. 197–205

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64.547(313.3+256.2)

ТРИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ И ОСНОВАНИЯ ЛЬЮИСА – МОДИФИКАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ СИСТЕМ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА И СВОЙСТВ ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА

© 2006 г. Е. А. Сангинов, А. Н. Панин, С. Л. Саратовских, Н. М. Бравая

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 11.04.2005 г.

Принята в печать 29.08.2005 г.

На примере двух стереоспецифичных металлоценовых катализаторов, синдиоспецифического $\text{Ph}_2\text{CCpFluHfMe}_2$ и изоспецифического $\text{rac}-\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2$ показано, что введение оснований Льюиса в реакционную среду способствует значительному росту производительности катализитической системы. Для синдиоспецифического металлоцена максимальный эффект основания (10-кратный рост активности) достигается на катализитической системе $(\text{Ph}_2\text{CCpFluHfMe}_2 + \text{Ph}_3\text{N})/\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ в присутствии Al-i-Bu_3 при мольном соотношении $\text{Al : Hf : N} = 15 : 1 : 1$. Присутствие в реакционной среде Al-i-Bu_3 и Ph_3N приводит к образованию эластомерного стереоблочного синдио-/атактического полипропилена. Для катализитической системы $(\text{rac}-\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2 + \text{амин})/\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ наблюдается 15–30-кратное повышение активности при введении аминов анилинового типа: Me_2NPh , Me-n-BuNPh , NPh_3 .

Металлоценовые комплексы IVB группы широко известны как высокоактивные катализаторы гомо- и сополимеризации олефинов. Одним из наиболее привлекательных свойств этих катализаторов является их стереоселективность в полимеризации пропилена, определяемая строением металлоценового комплекса [1]. Это обусловлено не только симметрией комплекса, предопределяющей селективную координацию и внедрение молекулы пропилена, но и рядом элементов его структуры (мостиковые группировки, наличие и положение заместителей и т.д.) [1–4]. Активность металлоценовых катализитических систем также зависит и от типа используемых активаторов (полиметилалюмоксан (МАО), перфторарилбораты, перфторарилалюминаты и т.п.) [1, 5], причем противоионы, обладающие меньшей координирующей

способностью, обеспечивают более высокую активность металлоценовому катализатору [5].

Катионные металлакильные комплексы, активные центры металлоценовых катализитических систем, чрезвычайно чувствительны к присутствию нуклеофильных реагентов, которые, как правило, приводят к их необратимой или временной дезактивации. Вместе с тем, в литературе можно найти прямые или косвенные примеры модифицирующего влияния донорных компонентов, присутствующих в реакционной среде, и не приводящих к дезактивации катализатора.

Так, закрепление катионного комплекса $\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{MeB}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ на поли-4-винилпиридиновом носителе способствует образованию более активного в полимеризации этилена катализатора, а формирующийся ПЭ имеет в 2 раза большую ММ и более высокую температуру плавления (142°C)

E-mail: nbravaya@cat.icp.ac.ru (Бравая Наталья Михайловна).

по сравнению с ПЭ, полученным на гомогенном аналоге (135°C) [6].

Рост активности в полимеризации этилена и пропилена наблюдали на гомогенной катализитической системе $\text{R}-\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ при замене $\text{R} = \text{H}$ на $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{NMe}_2$ [7]. Этот эффект авторы связывают с обратимой внутримолекулярной координацией диметиламинной группы бокового заместителя титаном, что было установлено с помощью метода ЯМР ^1H .

Равновесной внутримолекулярной координацией дифенилфосфиновых лигандов катионным хелатным титановым комплексом, обратимо изменяющей симметрию катализатора в ходе роста макромолекулярной цепи, объясняют образование стереоблочного ПП на катализитической системе $[\text{N}(\text{PPh}_2)_2]_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ [8].

Следует отметить также примеры, когда введение в гомогенную реакционную среду сильных оснований Льюиса, таких как эфиры, фосфины и амины, в зависимости от строения катализатора и условий, не сопровождается распадом металл-углеродной связи в катионном комплексе [9–11].

На основании приведенных примеров можно заключить, что основные субстраты или лиганды-заместители могут изменять катализитические свойства металлалкильных катионных комплексов в ходе полимеризации олефинов, не приводя к дезактивации катализатора.

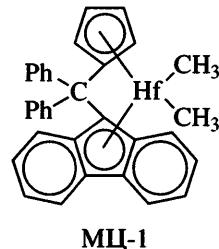
Перенос $\text{MeB}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -аниона из ионных пар под действием нейтральных оснований Льюиса (модельная реакция сдвига аниона входящим олефином) исследован в работе [12] для ряда цирконоценов. Показано, что в зависимости от типа металлоценового катиона в присутствии основания Льюиса возможно сохранение металл-углеродной связи и существенное снижение энергетического барьера переноса противоиона.

Донорные компоненты использовали также для предварительной [13] или *in situ* [14] модификации МАО для синтеза сокатализаторов, формирующих более эффективные катализитические системы полимеризации олефинов.

Следует также отметить, что предпосылкой к постановке данной работы являлась обнаруженная нами зависимость микроструктуры стереоблочного изо/атактического ПП, формирующегося на ката-

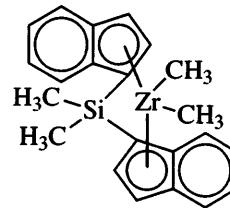
литической системе $(2-\text{PhInd})_2\text{ZrMe}_2/\text{Al-}i\text{-Bu}_3$, от мольного отношения сокатализатора $\text{Al-}i\text{-Bu}_3/\text{Zr}$ [15, 16]. Для объяснения такого результата была предложена двухцентровая модель, предполагающая обратимое изменение стереоселективности исходного изоспецифического активного центра “псевдо- C_2 ” симметрии $(2-\text{PhInd})_2\text{Zr}^+\text{R...RAI}^-i\text{-Bu}_3$ ($\text{R} = \text{Me}$ или $i\text{-Bu}$) за счет равновесной координации $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$ к катионному центру. Если обратимая координация $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$ является причиной образования стереоблочного ПП, то возникает вопрос о возможности металлоценовых катализаторов различной симметрии обратимо координировать $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$ или другие субстраты, основные по отношению к металлалкильному катионному комплексу, для применения их в качестве регуляторов активности и стереоселективности катализитической системы и синтеза новых типов полиолефинов.

В настоящей работе мы впервые показываем, что целенаправленное введение оснований Льюиса в реакционную среду может способствовать значительному росту производительности катализитической системы в реакции полимеризации пропилена, а также эффективно влиять на стереоселективную функцию катализатора. Для обнаружения эффектов оснований Льюиса и $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$ мы провели серию экспериментов по полимеризации пропилена синдиоспецифическим $\text{Ph}_2\text{CCpFluHfMe}_2$



МЦ-1

и изоспецифическим *rac*- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2$ металлоценами



МЦ-2

с использованием перфторфенилборатов $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ и $\text{Me}_2\text{NPhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (ДМАБ) и МАО

в качестве активаторов и различных модифицирующих субстратов ($\text{Al-}i\text{-Bu}_3$, третичные амины, фосфины и т.п.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили в аргоновом боксе, стеклянной вакуумной установке и стальной установке высокого давления. Толуол после очистки серной кислотой, промывки водой и сушки над NaOH перегоняли над LiAlH_4 и хранили над активированными молекулярными ситами 4 Å. $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, $\text{Me}_2\text{NHPPhCB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, $\text{Ph}_2\text{CCpFluHfCl}_2$ и $\text{rac-Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$ ("Boulder Sci.") использовали без дополнительной очистки.

МЦ-1 и МЦ-2 синтезировали по стандартной методике [17], используя эфирный раствор MeLi ("Aldrich"). Регистрацию ЯМР ^1H спектров МЦ-1 и МЦ-2 проводили на Фурье спектрометре ЯМР DPX-200 фирмы "Bruker" с частотой 200.13 МГц. МЦ-1 (ЯМР ^1H , CD_2Cl_2 , м.д.): 8.04–6.42 (м, 18Н, $-\text{CPh}_2$, Flu), 6.09 (д, 2Н, Cp), 5.44 (д, 2Н, Cp), -1.4 (с, 6Н, MeHf); МЦ-2 (ЯМР ^1H , толуол- d_6 , м.д.): 7.50 (д, 2Н, Ind), 7.23 (т, 2Н, Ind), 7.20 (д, 2Н, Ind), 6.89 (т, 2Н, Ind), 5.92 (д, 2Н, Ind), 6.73 (д, 2Н, Ind), 0.63 (с, 6Н, Me_2Si), -0.98 (с, 6Н, MeZr).

Основания Льюиса (Me_2NPh , $\text{Me-}n\text{-BuNPh}$, NPh_3 , Me_3N , Ph_2O , PEt_3 , $\text{PMe-}n\text{-BuPh}$, PPh_3) фирмы "Aldrich" использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию пропилена проводили в стальном терmostатируемом реакторе, снабженном механической мешалкой. Навеску комплекса растворяли в толуоле и запаивали в стеклянную ампулу непосредственно перед экспериментом. Ампулу закрепляли в реакторе, откачивали реактор в течение 1 ч, затем заполняли пропиленом до необходимого давления и вводили толуол с необходимым количеством $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$. Заполненный реактор терmostатировали в течение 30 мин. Реакцию начинали раздавливанием ампулы с последующим введением раствора бората в толуоле с помощью шприца. Необходимое количество основания Льюиса вводили в виде растворов с комплексом (если не оговорено специально), с боратом или с $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$. При активации МАО необходимое количество МАО в виде 10%-ного раствора в толуоле ("Aldrich") вводили в толуол, а

полимеризацию начинали раздавливанием ампулы с катализатором.

Полимеризацию останавливали сбросом давления пропилена и введением 10%-ного раствора HCl в этаноле. Полимер промывали этанолом и сушили при 60°C до постоянной массы.

ИК-спектры полимеров регистрировали на приборе IR-FTIR 1600. Пленки ПП готовили при 170°C под давлением с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Индекс макротактичности ПП определяли по соотношению интенсивностей полос 998 и 973 cm^{-1} в ИК-спектрах полимеров [18].

Микроструктуру ПП определяли анализом спектров ЯМР ^{13}C растворов полимера в тетрахлорэтане- d_2 (10 мас. %) при 130°C на приборе "Bruker AC-200".

Молекулярно-массовые характеристики полимеров (M_w , M_n , ММР) измеряли для растворов полимера в 1,2-дихлорбензоле при 135°C методом ГПХ на приборе "Waters 150-C", снабженном линейной НТ- μ -styrigel колонкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффект нуклеофильных реагентов на катализитические свойства системы $\text{Ph}_2\text{CCpFluHfMe}_2/\text{CatB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (Cat = CPh_3 , Me_2NHPPh) в полимеризации пропилена

Основные результаты по полимеризации пропилена синдиоспецифическим катализатором в комбинации с различными активаторами и модификаторами приведены в табл. 1. Катализатор МЦ-1 при активации МАО дает лишь следовое количество ПП (опыт 1). При активации тритильным боратом в присутствии $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$ при мольном отношении $\text{Al : Hf : B} = 90 : 1 : 1$ катализатор показал высокую для гафноцена активность (опыт 2). Такое значительное различие в активности катализатора с использованием различных активаторов обусловлено меньшей координирующей способностью боратного аниона $\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ по сравнению с MeMAO^- , что может быть существенно как для стадии инициирования активных центров, так и для стадии координации и внедрения пропилена [5]. ПП, образовавшийся в опыте 2, имеет очень большую молекулярную массу ($M_w = 112.3 \times 10^4$), достаточно высокий коэффициент полидисперсности ($M_w/M_n = 3.5$) и стереоблоочное

Таблица 1. Эффект активатора, Al-*i*-Bu₃ и аминов на катализитические свойства Ph₂CCpFluHfMe₂ в полимеризации пропилена (толуол 100 мл, 30°C, давление пропилена 6 атм)

№ Опыт	Активатор	Амин	Hf × 10 ⁶ , моль	Мольное отношение Al : Hf : B : N	t _п , мин	Y _{пол} , г	A, кг ПП/моль Hf мин атм	M _w × 10 ⁻⁴	M _w /M _n	rr, %
1	MAO	—	4.5	1340 : 1 : 0 : 0	30	Следы	—	—	—	—
2	CPh ₃ B(C ₆ F ₅) ₄	—	5.8	90 : 1 : 1 : 0	30	14.3	13.5	112.3	3.50	76
3	CPh ₃ B(C ₆ F ₅) ₄	—	5.0	150 : 1 : 1 : 0	60	13.5	7.6	128.1	2.30	65
4	CPh ₃ B(C ₆ F ₅) ₄	—	3.6	200 : 1 : 1 : 0	30	2.3	3.5	—	—	60
5	Me ₂ NHPhB(C ₆ F ₅) ₄	—	6.8	90 : 1 : 1 : 0	72	2.6	0.9	153.8	2.18	83
6	Me ₂ NHPhB(C ₆ F ₅) ₄	—	7.3	80 : 1 : 1 : 0	2	10.9	125	43.0	11.4	44
7	Me ₂ NHPhB(C ₆ F ₅) ₄	—	4.9	90 : 1 : 1 : 0	2	1.8	31	160.0	3.5	61
8	CPh ₃ B(C ₆ F ₅) ₄	Me ₂ NPh	4.0	40 : 1 : 1 : 1	20	0.5	1.3	—	—	—
9	CPh ₃ B(C ₆ F ₅) ₄	Me- <i>n</i> -BuNPh	5.3	70 : 1 : 1 : 1	60	0.1	0.1	—	—	—
10	CPh ₃ B(C ₆ F ₅) ₄	Ph ₃ N	6.1	90 : 1 : 1 : 1	4.5	17.3	105	91.7	5.4	60
11	MAO	Ph ₃ N	3.4	1300 : 1 : 0 : 1	63	1.1	0.9	—	—	87
12	CPh ₃ B(C ₆ F ₅) ₄	Ph ₃ N	5.3	100 : 1 : 1 : 5	7.5	7.0	29	72.7	2.5	75
13	CPh ₃ B(C ₆ F ₅) ₄	Ph ₃ N	5.6	100 : 1 : 1 : 1	6.0	11.5	57.0	158.0	2.36	70
14	CPh ₃ B(C ₆ F ₅) ₄	Ph ₃ N	3.5	130 : 1 : 1 : 1	8.5	6.7	37.5	216.9	1.69	73
15	CPh ₃ B(C ₆ F ₅) ₄	Ph ₃ N	8.2	15 : 1 : 1 : 1	3.0	34.4	233	58.9	34.7	51

Примечание. t_п – время полимеризации; Y_{пол} – выход полимера; A – активность катализатора, определенная по удельному выходу полимера, отнесенному ко времени полимеризации и давлению пропилена; rr – процентное содержание синдиотактических триад. Температура полимеризации в опыте 6 – 70°C, в опыте 7 – 120°C. Порядок введения компонентов в опыте 13 – толуол + Al-*i*-Bu₃ + МЦ-1 + (раствор Ph₃CB(C₆F₅)₄ с амином в толуоле), в опыте 14 – толуол + (раствор Al-*i*-Bu₃ с амином в толуоле) + раствор МЦ-1 в толуоле + раствор Ph₃CB(C₆F₅)₄ в толуоле.

строение (rr ~ 76%, rm ~ 18%). Температура плавления, по данным ДСК, составляет ~80°C. Увеличение мольного соотношения Al-*i*-Bu₃ : Hf от 90 до 200 сопровождалось почти четырехкратным снижением активности (опыты 2–4), некоторым повышением M_w до 128.1 × 10⁴ и снижением коэффициента полидисперсности образующегося ПП до 2.30. В опытах 3 и 4 был получен аморфный эластомерный ПП. Видно, что содержание синдиотакти-

ческих триад в образцах ПП уменьшается с 76 до 60% при увеличении Al_{Al-*i*-Bu₃}/Hf от 90 до 200 моль/моль. Предполагается, что снижение активности катализитической системы и уменьшение стереорегулярности образующихся ПП при увеличении мольного отношения Al-*i*-Bu₃ : Hf происходит за счет обратимой координации Al-*i*-Bu₃, как и в случае катализатора (2-PhInd)₂ZrMe₂/Al-*i*-Bu₃ [16]:}



синдиоспецифический
активный центр

↑
Al-*i*-Bu₃
аспецифический
активный центр

Схема 1

На следующем этапе исследований в качестве активатора использовали ДМАБ. Предполагалось, что если обратимая координация Al-*i*-Bu₃

является причиной снижения стереорегулярности ПП, то такого же или более выраженного эффекта можно достичь с использованием ДМАБ в ка-

честве активатора за счет возможной координации Me_2NPh , образующегося *in situ* в реакции бората с диметилированным катализатором-предшественником. Активность катализатора при активации ДМАБ оказалась в ~15 раз ниже, чем при активации тритильтным боратом при прочих равных условиях (ср. опыты 5 и 2). При этом образовался ПП с достаточно высокой стереорегулярностью ($rr \sim 83\%$) в отличие от ПП, полученного в опыте 2 ($rr \sim 76\%$), большей молекулярной массой ($M_w = 153.8 \times 10^4$) и узким коэффициентом полидисперсности ($M_w/M_n = 2.18$). Различия в активности катализитических систем можно связать лишь с присутствием Me_2NPh в системе МЦ-1/ДМАБ.

Повышение температуры полимеризации с ДМАБ в качестве активатора от 30 до 70°C привело к резкому росту активности катализатора и формированию эластомерного аморфного ПП ($rr \sim 44\%$) с $M_w \sim 4.3 \times 10^5$ и очень высоким коэффициентом полидисперсности ($M_w/M_n = 11.4$) (опыт 6). Последующее повышение температуры от 70 до 120°C (опыт 7) привело к снижению активности катализатора от ~125 до ~31 кг ПП/(моль Hf мин атм) и образованию ПП с большей молекулярной массой ($M_w = 1.6 \times 10^6$) и значительно меньшим коэффициентом полидисперсности $M_w/M_n = 3.5$, чем у ПП, полученного при 70°C. Наблюдали также значительный рост стереорегулярности. Необходимы дополнительные эксперименты для понимания истинной роли $\text{Al}-i\text{-Bu}_3$ и Me_2NPh в представленных катализитических системах, а также причины влияния температуры реакции.

Интересно, что введение стехиометрического к гафнию количества Me_2NPh в виде совместного раствора в толуоле с последующей активацией катализатора $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ привело к образованию катализитической системы, аналогичной по производительности системе, активированной ДМАБ (ср. опыты 8 и 5). Введение другого диалкилфениламина, $\text{Me}-n\text{-BuNPh}$, в виде раствора с катализатором в толуоле при мольном отношении $\text{Hf} : \text{N} = 1 : 1$ с последующей активацией тритильтным боратом (опыт 9) также дает малоактивную катализитическую систему.

Совершенно другое поведение катализитической системы МЦ-1/ $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ наблюдали в присутствии Ph_3N . При введении стехиометричес-

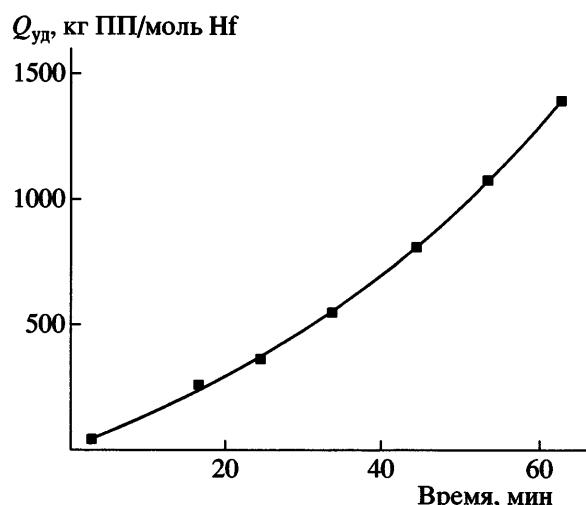


Рис. 1. Зависимость удельного выхода ПП от продолжительности реакции на катализитической системе (МЦ-1 + Ph_3N)/МАО. Условия полимеризации указаны в табл. 1 (опыт 11).

кого количества трифениламина в виде раствора с МЦ-1 в толуоле активность катализитической системы при прочих равных условиях возрастает в ~8 раз (ср. опыты 10 и 2). В этом случае формировался эластомерный ПП со значительно меньшим содержанием синдиотактических триад (около 60%), большей молекулярной массой ($M_w = 91.7 \times 10^4$) и с более высоким коэффициентом полидисперсности ($M_w/M_n = 5.4$), чем в ходе полимеризации на катализитической системе, содержащей лишь $\text{Al}-i\text{-Bu}_3$. Промотирующее действие Ph_3N может быть также продемонстрировано для катализатора, активированного МАО. Как отмечалось выше, лишь следовые количества ПП были получены при активации катализатора МАО. Введение стехиометрического количества Ph_3N с последующей активацией МАО привело к росту катализитической активности (ср. опыты 11 и 1). Однако активность этой системы приблизительно на два порядка ниже, чем при активации тритильтным боратом (ср. опыты 11 и 10). Кроме того, в опыте 11 формируется ПП с более высокой степенью стереорегулярности ($rr \sim 87\%$), чем в опыте 10. Для катализитической системы с МАО наблюдали постепенное увеличение скорости поглощения пропилена в ходе реакции (рис. 1).

При увеличении мольного отношения $\text{Ph}_3\text{N} : \text{Ph}_2\text{CCpFluHfMe}_2$ от одного до пяти (ср. опыты 12 и 10) активность понижается в 3.6 раза, M_w уменьшается от 91.7×10^4 до 72.7×10^4 , а также

существенно снижается коэффициент полидисперсности (от 5.4 до 2.5) и значительно возрастает стереорегулярность формирующегося ПП. Возможно, что высокие значения коэффициентов полидисперсности образцов ПП, полученных на более активных катализитических системах, могут быть связаны с высокой экзотермичностью реакции на начальных участках.

Порядок введения основания в катализитическую систему также проявляется в характере катализируемой реакции полимеризации и свойствах ПП при прочих равных условиях. Максимальную активность (105 кг/(моль Hf мин атм)) катализитическая система проявляет, когда основание вводится вместе с гафноценом (опыт 10). Стереорегулярность ПП, полученного в опыте 10 значительно меньше, чем в опытах 13, 14. Приблизительно в 2 раза меньшую активность (57 кг/моль Hf мин атм) наблюдали при введении трифениламина в виде раствора с тритильным боратом (опыт 13) и в 3 раза меньшую (37.5 кг/моль Hf мин атм) при введении трифениламина в виде раствора с Al-i-Bu₃ в толуоле (опыт 14). При этом с уменьшением активности наблюдается падение степени полидисперсности с 5.4 до 1.69 и увеличение M_w с 91.7×10^4 до 216.9×10^4 . Тем не менее, все катализитические системы, модифицированные NPh₃ (опыты 10, 12–14), показывают большую производительность, чем в его отсутствие.

Следует также отметить, что катализитическая система (МЦ-1 + Ph₃N)/Ph₃CB(C₆F₅)₄ проявляет максимальную активность при низких мольных отношениях Al-i-Bu₃/Hf. Экстремально высокая активность (233 кг ПП/моль Hf мин атм) в серии проведенных экспериментов была достигнута введением раствора катализатора с трифениламином (мольное отношение Hf : N = 1) в реакционную среду, содержащую растворенный в толуоле пропилен и Al-i-Bu₃ (мольное отношение Al-i-Bu₃ : Hf = 15), с последующей активацией тритильным боратом (опыт 15). ПП, полученный в этом опыте, имеет низкую степень стереорегулярности ($rr = 55\%$) и проявляет отличную комбинацию свойств: высокую прочность ($E = 9.1$ МПа) и эластичность ($\varepsilon_p = 511\%$, остаточное удлинение при растяжении до 300%, $\varepsilon_{300} = 3.5\%$).

Таким образом, совокупность приведенных экспериментальных данных свидетельствует о том, что присутствие в катализитической системе

МЦ-1/Ph₃CB(C₆F₅)₄ Al-i-Bu₃ и NPh₃ может эффективно влиять на активность и стереоселективность катализатора. На основании имеющихся экспериментальных данных трудно сказать, однакова или различна функция Al-i-Bu₃ и NPh₃ в реакционной среде. С одной стороны, в присутствии как Al-i-Bu₃ (который, кроме всего, необходим для очистки реакционной среды от следов влаги и кислорода и, как правило, используется для этих целей в катализитических системах с перфторарилборатами в качестве активаторов), так и NPh₃ при определенных соотношениях наблюдается рост каталитической активности и формирование стереоблочного синдио/атактического ПП. В избытке Al-i-Bu₃ и амина наблюдается снижение активности катализитической системы, но в избытке Al-i-Bu₃ стереорегулярность ПП уменьшается, а в избытке трифениламина она растет.

Широкие коэффициенты полидисперсности ПП, полученного в присутствии оснований Льюиса, поставили вопрос о фракционной однородности продуктов. Для анализа мы выбрали образцы ПП с очень высоким коэффициентом полидисперсности, синтезированным в опыте 15 ($M_w/M_n = 34.7$), и достаточно узким коэффициентом полидисперсности, полученным в избытке основания Льюиса в опыте 12 ($M_w/M_n = 2.5$). Для первого образца (опыт 15) содержание фракции, растворимой в кипящем эфире, составило ~8%, фракции, растворимой в кипящем гептане, ~50% от массы фракционированного образца. Спектры ЯМР ¹³C фракций, растворимых в кипящем эфире и в кипящем гептане, приведены на рис. 2а и 2б. Видно, что фракции неоднородны по микроструктуре. Фракция, растворимая в кипящем эфире, является атактическим ПП, обогащенным синдиотактическими последовательностями. Макромолекулы второй фракции состоят из синдио/атактических блоков. Распределение триад в первой фракции первого образца $mm = 0.15$, $mr = 0.47$, $rr = 0.38$, во второй фракции $mm = 0.15$, $mr = 0.33$, $rr = 0.52$. Следует заметить, что первая фракция содержит значительное количество региошибок, помеченные звездочками на рис. 2а, которые отсутствуют в макромолекулах фракции, растворимой в кипящем гептане. Второй образец частично растворяется только в кипящем гептане (~33% от массы образца). Триадный состав растворимой и нерастворимой фракций второго образца практически идентичен (рис. 2в и 2г). Различия микро-

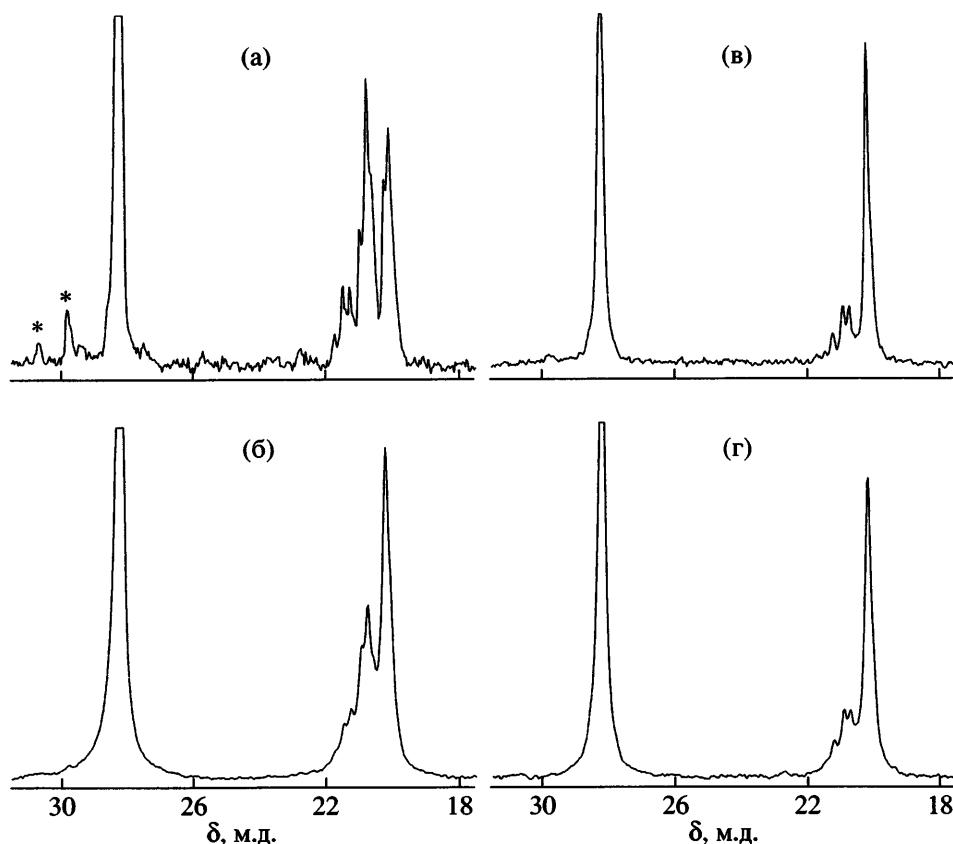


Рис. 2. Фрагменты пентадных областей спектров ЯМР ^{13}C стереоблочных синдио/атактических ПП, полученных на катализитической системе (МЦ-1 + Ph_3N)/ $\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$: а – растворимая в эфире фракция ПП (опыт 15, звездочками отмечены сигналы метильных групп, относящихся к 2,1-региошибкам); б – растворимая в гептане фракция ПП (опыт 15); в – растворимая в гептане фракция ПП (опыт 12); г – не растворимая в гептане фракция ПП (опыт 12).

структуры фракций первого образца указывают на существование активных центров различного типа.

Эффект оснований Льюиса в полимеризации пропилена изоспецифическим катализатором *rac*- $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2$

Эффект оснований на катализитические свойства системы и свойства образующегося ПП был также проверен в полимеризации пропилена изоспецифическим катализатором МЦ-2. Основные результаты приведены в табл. 2.

Катализитическая система МЦ-2/ $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ в условиях, аналогичных полимеризации синдио-специфическим катализатором МЦ-1, проявляет активность в ~2 раза выше и приводит к образованию изотактического ПП с $M_w = 119.6 \times 10^3$ и высоким коэффициентом полидисперсности $M_w/M_n = 4.4$. Полимер не растворим в кипящем

гептане, индекс макротактичности $D_{998}/D_{973} = 0.80$. Для этого катализатора мы не исследовали влияния соотношения $\text{Al}_{\text{Al}-i\text{-Bu}_3}/\text{Zr}$, а изучали лишь эффект введения внешнего основания Льюиса. В качестве модифицирующих реагентов использовали серию различных оснований Льюиса: амины, дифениловый эфир, фосфина. Донорные компоненты вводили в реакционную среду в виде толуольного раствора с катализатором при стехиометрическом мольном отношении основание Льюиса : Zr. В этой серии экспериментов впервые показано, что под действием некоторых оснований Льюиса наблюдается *беспрецедентно высокий рост катализитической активности системы*. Так, 20–30-кратное увеличение активности наблюдали при использовании аминов анилинового типа: около 50–70 г ПП образовывалось за 1–3 мин реакции при 30°C и давлении пропилена 6 атм в 100 мл толуола (табл. 2, опыты 2–4). По способности увеличивать производительность

Таблица 2. Влияние оснований Льюиса на катализитические свойства *rac*-Me₂SiInd₂ZrMe₂/Ph₃CB(C₆F₅)₄/Al-i-Bu₃ в полимеризации пропилена (толуол 100 мл, 30°C, давление пропилена 4 атм, мольное отношение Al : Zr : B : основание Льюиса ~70 : 1 : 1 : 1)

Опыт, №	Амин	Zr × 10 ⁶ , моль	t _п , мин	Y _{пол} , г	A, кг ПП/моль Zr мин атм	M _w	M _w /M _n	C ₆ ^h , %	D ₉₉₈ /D ₉₇₃
1	—	11.0	10	15.5	24	119600	4.4	100	0.84
2	Me ₂ NPh	7.3	2	55	628	54700	6.6	48	0.70
3	Me- <i>n</i> -BuNPh	6.5	2.5	50	513	111426	11.7	47	0.65
4	Ph ₃ N	5.3	3	71	744	66900	5.5	68	0.66
5	Me ₃ N	7.0	10	0.2	0.5	—	—	—	—
6	Ph ₂ O	5.2	60	1.7	0.9	—	—	—	—
7	PEt ₃	6.2	60	—	—	—	—	—	—
8	PMe- <i>n</i> -BuPh	6.2	60	—	—	—	—	—	—
9	PPh ₃	6.2	60	—	—	—	—	—	—

Примечание. C₆^h – доля фракции, не растворимой в кипящем гептане; D₉₉₈/D₉₇₃ – индекс макротактичности, определенный по отношению полос поглощения 998 и 973 см⁻¹ в ИК-спектрах ПП.

катализитической системы основания можно расположить в последовательности Ph₃N > Me₂NPh > Me-*n*-BuNPh > без амина. Следует отметить, что активность катализитической системы в присутствии основания Льюиса реально может быть значительно выше вследствие невозможности обеспечить постоянную концентрацию пропилена и неоднородности температурного поля в реакционной среде из-за большого теплового эффекта реакции. ПП, полученный в присутствии аминов, имеет высокую степень полидисперсности и фракционно неоднороден. Содержание фракции, растворимой в кипящем гептане, составляет ~30–50%. Возможно, что высокие значения полидисперсности и фракционная неоднородность формирующегося изотактического ПП связаны с перегревом на начальной стадии полимеризации.

Введение в реакционную среду NMe₃ (опыт 5), дифенилового эфира (опыт 6), а также серии фосфинов (опыты 7–9) привело к резкому снижению активности или полной дезактивации катализитической системы.

Таким образом, из серии оснований Льюиса, используемых в качестве модификаторов, только амины анилинового типа способны обеспечивать исключительно высокую активность катализитической системы МЦ-2/Ph₃CB(C₆F₅)₄.

Следует отметить, что экстремальный рост активности катализатора МЦ-2 наблюдали при активации комплекса дибораном CPh₃(CN{B(C₆F₅)₃})₂.

[19]. Этот эффект авторы объясняют делокализацией отрицательного заряда на противоионе, уменьшающей прочность связи ион– противоион, что в свою очередь способствует более эффективному образованию активных центров под действием пропилена. Возможной причиной роста активности катализитических систем в присутствии основания Льюиса также может быть снижение энергетического барьера реакции инициирования активных центров, лимитирующей стадии процесса полимеризации пропилена [20–22]. Вероятно, эффект ослабления связи ион– противоион достигается как делокализацией заряда на анионе или катионе, так и созданием стерических ограничений координацией оснований Льюиса. В обоих случаях это способствует повышению эффективности образования активных центров и, таким образом, приводит к росту активности катализитической системы.

В заключение следует отметить, что практически все существующие на настоящий момент подходы к управлению активностью и стереоселективностью металлоценовых катализитических систем ориентированы на использование либо новых металлоценовых комплексов, либо новых активаторов. Результатами, представленными в данной работе, хотелось бы привлечь внимание к мало исследованным возможностям управления активностью и стереоселективностью металлоценовых систем с помощью простого введения кислот и оснований Льюиса в реакционную среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1253.
2. Kukral J., Reiger B. // Macromol. Symp. 2002. V. 177. P. 71.
3. Chen M.-C., Roberts J.A.S., Marks T.J. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 14. P. 4605.
4. Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 57.
5. Chen E. Y.-X., Marks T. J. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1391.
6. Musikabhumma K., Uozumi T., Sano T., Soga K. // Macromol. Rapid. Commun. 2000. V. 21. № 10. P. 675.
7. Flores J.C., Chien J.C.W., Rausch M.D. // Organometallics. 1994. V. 13. № 11. P. 4140.
8. Kuhl O., Koch T., Somoza F.B., Junk P.C., Hey-Hawkins E., Plat D., Eisen M.S. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 604. № 1. P. 116.
9. Mehrkhodavandi P., Schrock R.P., Pryor L.L. // Organometallics. 2003. V. 22. № 22. P. 4569.
10. Belelli P.G., Ferreira M.L., Damiani D.E. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 13. P. 1458.
11. Belelli P.G., Ferreira M.L., Damiani D.E. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. № 13. P. 1466.
12. Schaper F., Geyer A., Brintzinger H.H. // Organometallics. 2002. V. 21. № 3. P. 473.
13. Kissin Yu. V. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 20. P. 7413.
14. Tritto I., Boggioni L., Sacchi M.C., Dall'Occo T. // J. Mol. Catal. A. 2003. V. 204–205. P. 305.
15. Panin A.N., Dzhabieva Z.M., Nedorezova P.M., Tsvetkova V.I., Saratovskikh S.L., Babkina O.N., Bravaya N.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 11. P. 1915.
16. Бабкина О.Н., Бравая Н.М., Недорезова П.М., Саратовских С.Л., Цветкова В.И. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 3. С. 371.
17. Samuel E., Rausch M.D. // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 19. P. 6263.
18. Kissin Y.V. // Isospecific Polymerization of Olefins. New York: Springer-Verlag, 1985.
19. Zhou J., Lancaster S.A., Walker D.A., Beck S., Thornton-Pett M., Bochmann M. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 2. P. 223.
20. Landis C.R., Rosaaen K.A., Sillars D.R. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 7. P. 1710.
21. Busico V., Cipullo R., Esposito V. // Macromol. Rapid Commun. 1999. V. 20. № 3. P. 116.
22. Song F., Cannon R.D., Bochmann M. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 25. P. 7641.

**Metallocene Systems in Propylene Polymerization:
Effect of Triisobutylaluminum and Lewis Bases
on the Behavior of Catalysts and Properties of Polymers**

E. A. Sanginov, A. N. Panin, S. L. Saratovskikh, and N. M. Bravaya

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—For two stereospecific metallocene catalysts, namely, syndiospecific $\text{Ph}_2\text{CCpFluHfMe}_2$ and isospecific $\text{rac}-\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2$, the introduction of Lewis bases into the reaction medium was shown to promote a marked rise in the efficiency of catalytic systems. In the case of the syndiospecific metallocene, the maximum effect of the base (a 10-fold increase in activity) was achieved using the $\text{Ph}_2\text{CCpFluHfMe}_2 + \text{+ Ph}_3\text{N}/\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ catalytic system in the presence of Al-i-Bu_3 at a molar ratio $\text{Al : Hf : B : N} = 15 : 1 : 1 : 1$. When the polymerization of propylene was carried out in the presence of Al-i-Bu_3 and Ph_3N , an elastomeric stereoblock syndio/atactic polypropylene was produced. For the $(\text{rac}-\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrMe}_2 + \text{+ amine})/\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ catalytic system, a 15–30-fold increase in activity was observed upon introduction of amines of the aniline type: Me_2NPh , Me-n-BuNPh , and NPh_3 .