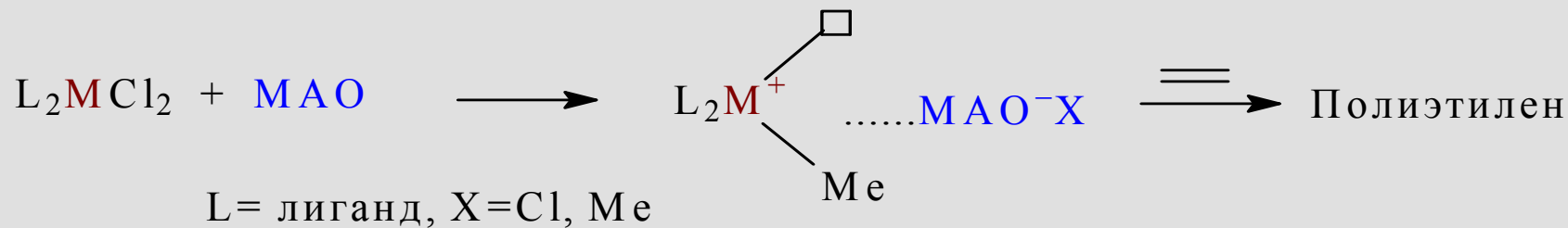
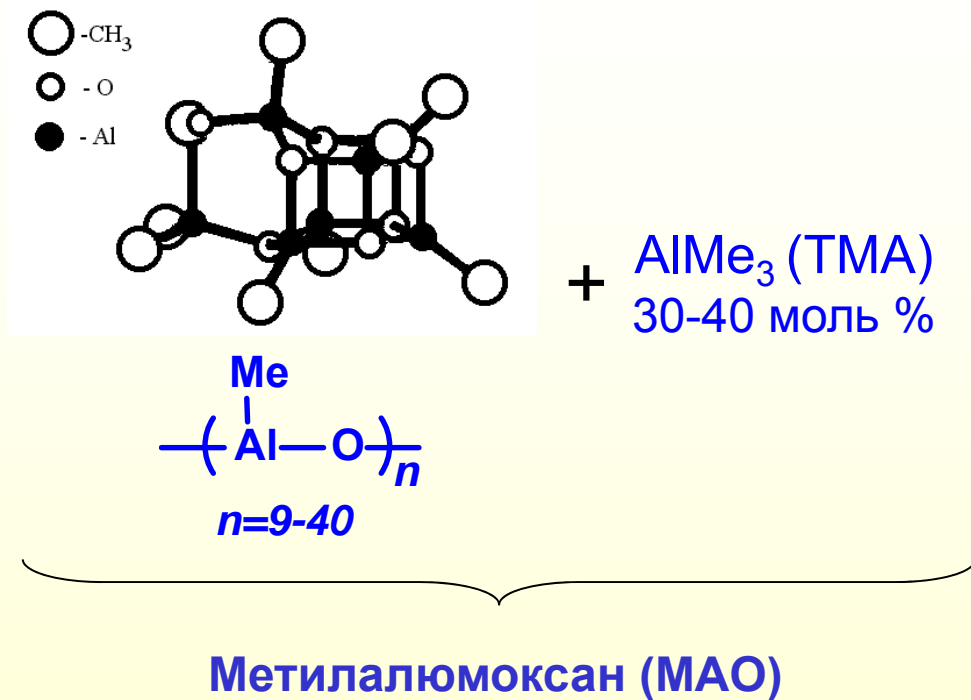
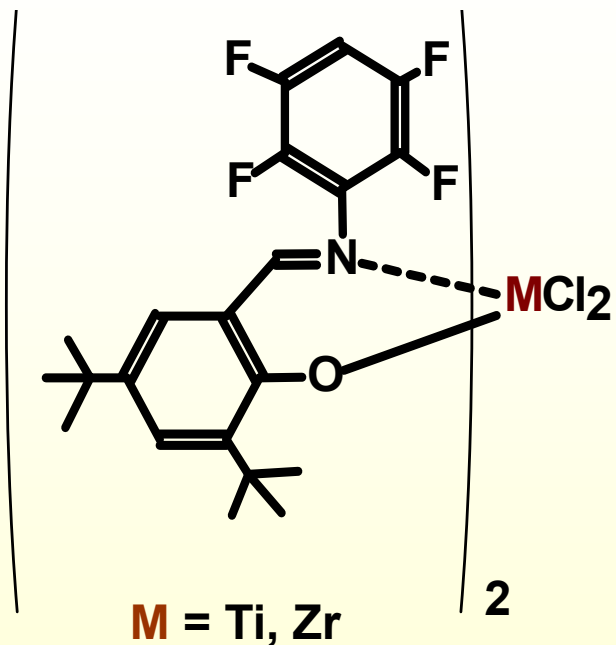


**Активация феноксииминных катализаторов титана и циркония метилалюмоксанами с разным содержанием триметилалюминия в отсутствие мономера и реакциях каталитического превращения гексена-1**

**Е.Е. Файнгольд, Н.М. Бравая, Л.А. Петрова, В.Д. Махаев,  
С.Ч. Гагиева, В.А. Тускаев, Б.М. Булычев**

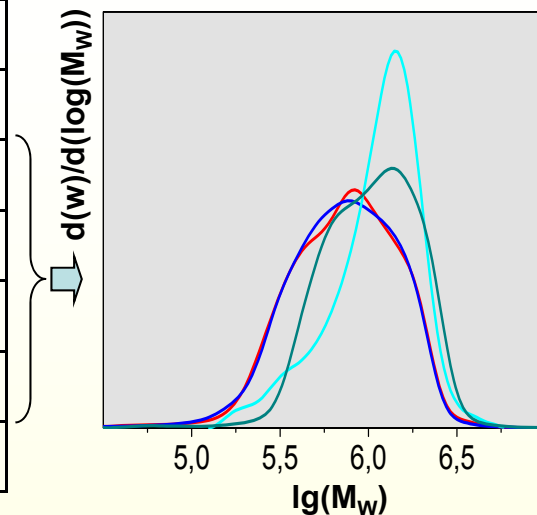
## Феноксииминные комплексы

## Активатор

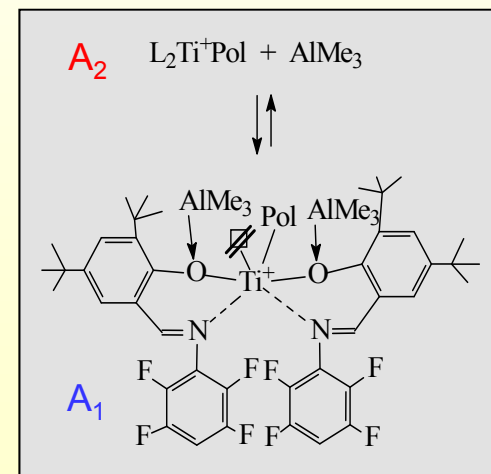
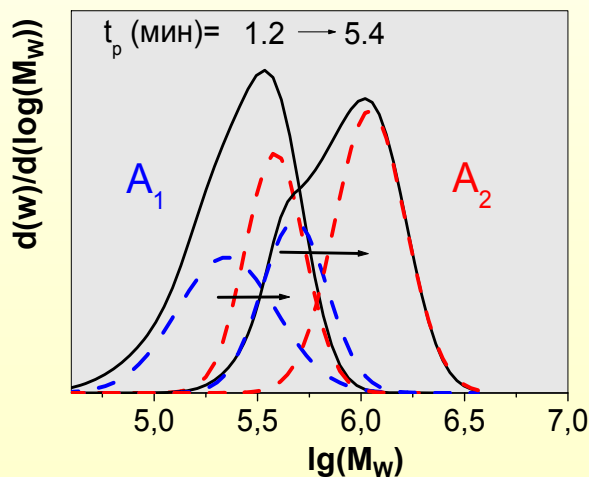
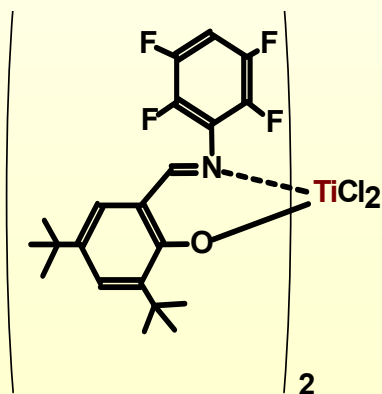


# Полимеризация этилена на феноксииминном титановом комплексе, активированном MAO с разным содержанием ТМА

Активатор	Al/Zr	$M_n$	$M_w/M_n$
“сухой” MAO (5% ТМА)	1000	н.о.*	н.о.*
MAO1 (25% ТМА)	250	867000	1.37
MAO1	1000	894000	1.41
MAO1	2000	597000	1.45
MAO1	3000	577000	1.56
MAO2 (35% ТМА)	1000	449700	1.35



\* Параметр не определен, полимер не растворяется  
 $[Ti]=3 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $t_p = 4$  мин.,  $p(C_2H_4)=1$  атм.,  $T=30^\circ C$

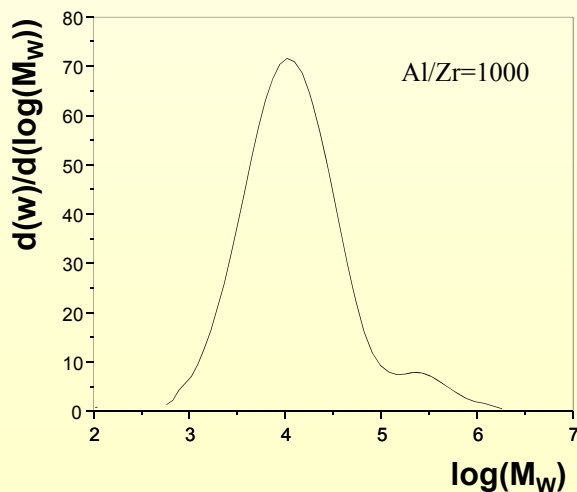
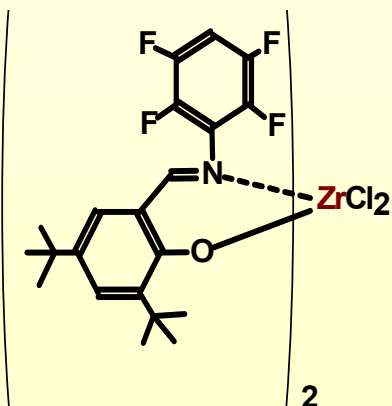


✓ Увеличение содержания ТМА в каталитической системе приводит к уменьшению молекулярной массы полиэтилена. Полимеризация протекает на двух активных центрах.

# Полимеризация этилена на феноксииминном циркониевом комплексе, активированном MAO с разным содержанием TMA

№	Активатор (А)	Al/Zr, моль/моль	$t_p$ , мин	$A^*$	$M_n$	$M_w/M_n$
1	TMA	500	10	-	-	-
2	MAO	750	5	6800	173000	2.66
3	MAO	1000	5	9000	89000	2.47
4	MAO	1500	5	5800	67000	3.70
5	“сухой” MAO**	750	5	800	267000	2.27
6	“сухой” MAO	1000	5	6600	184000	2.70

\* $A$  – активность в кг ПЭ/(моль Zr ч атм), \*\* “сухой” MAO – MAO с содержанием TMA 5 %  
 $[Zr]=3 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $t_p = 4$  мин.,  $p(C_2H_4)=1$  атм.,  $T=30^\circ C$

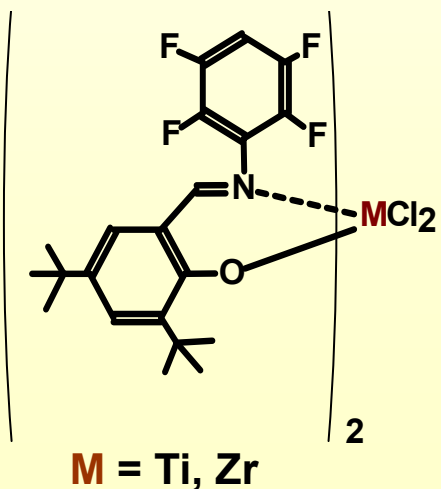


✓ Увеличение содержания TMA в каталитической системе приводит к уменьшению активности катализатора и молекулярной массы полиэтилена.

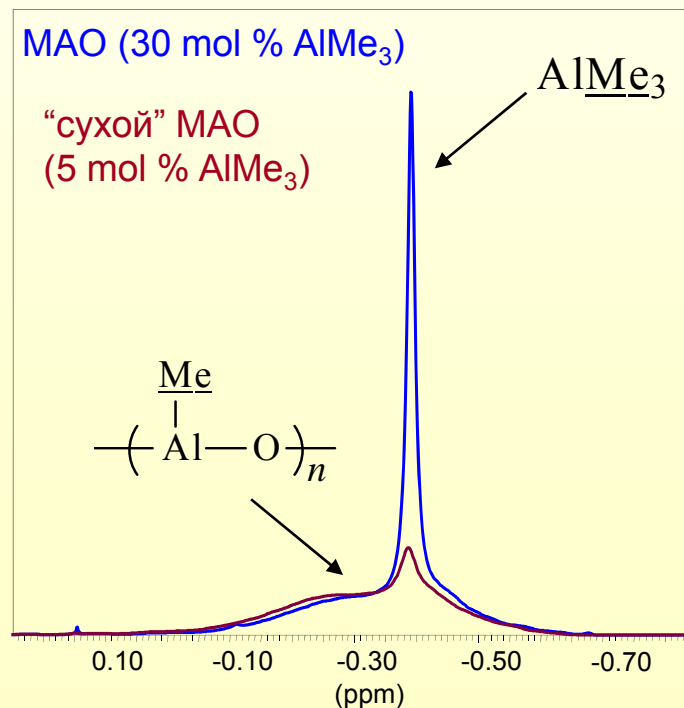
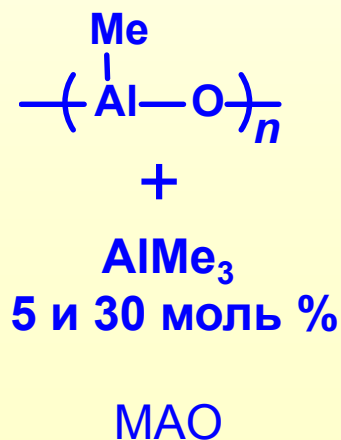
## Цель работы:

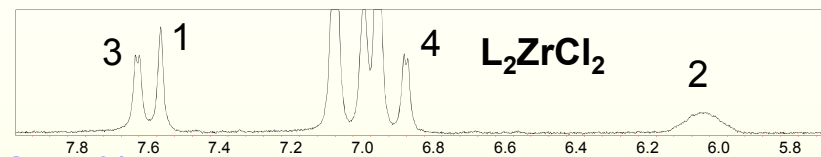
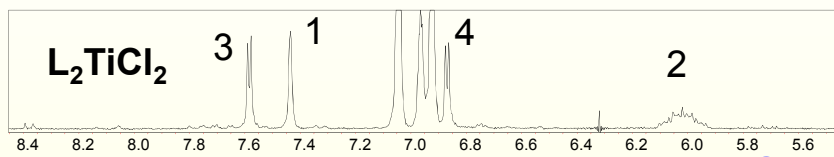
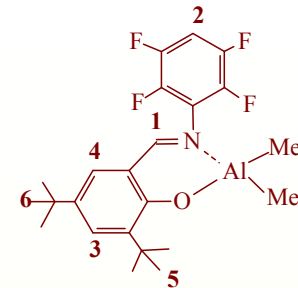
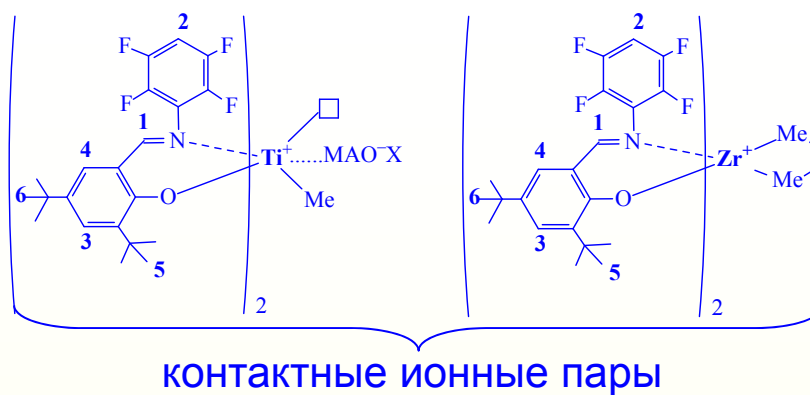
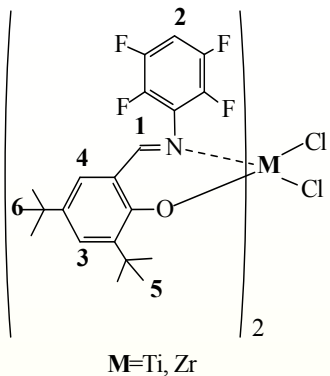
Методом  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии идентифицировать продукты реакций, образующиеся при активации фторированных феноксииминных катализаторов (Ti, Zr) метилалюмоксаном (MAO), содержащем от **5** до **30** мольных % триметилалюминия (TMA), установить каталитические интермедиаты, определить роль TMA в процессах активации катализатора и каталитического превращения гексена-1.

### Феноксииминные комплексы

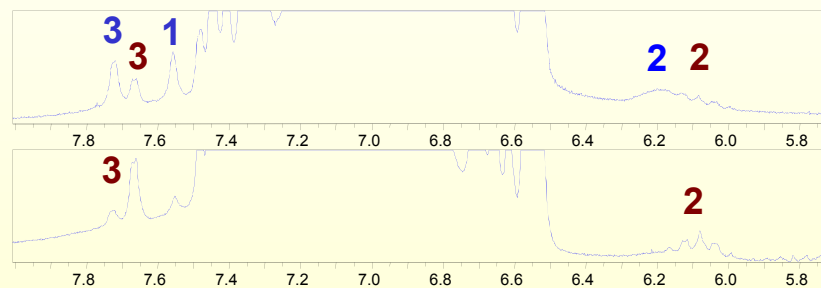
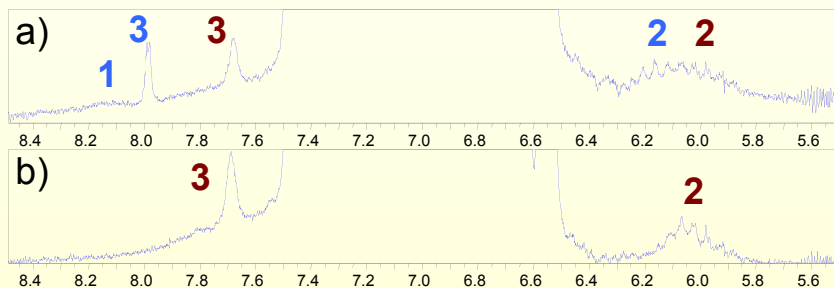


### Активатор

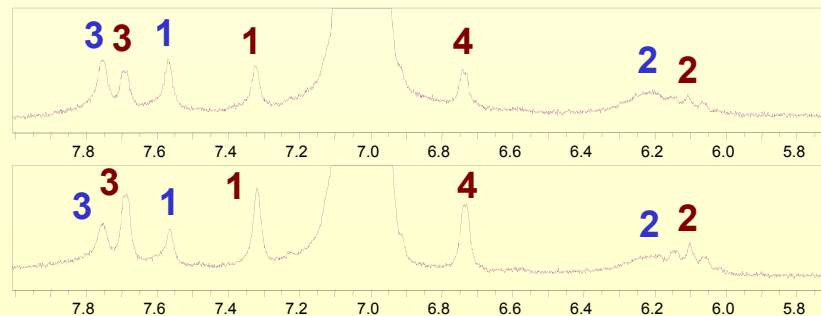
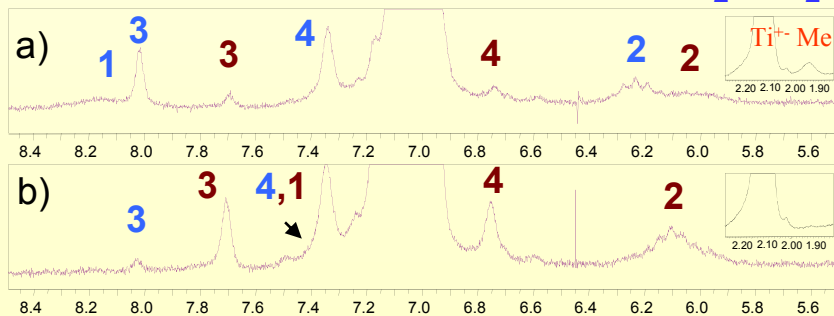




$L_2MCl_2/MAO(30\% TMA)$

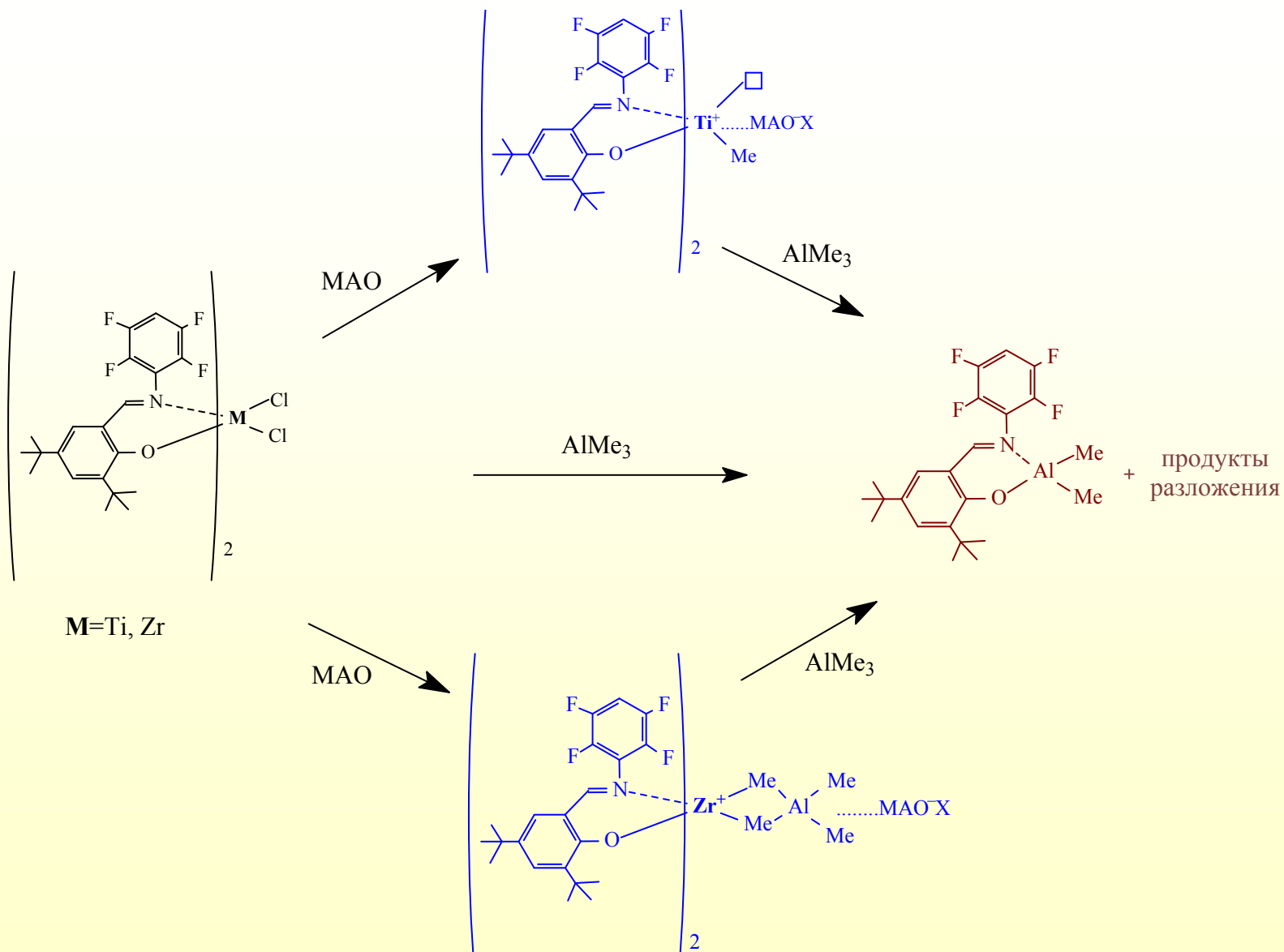


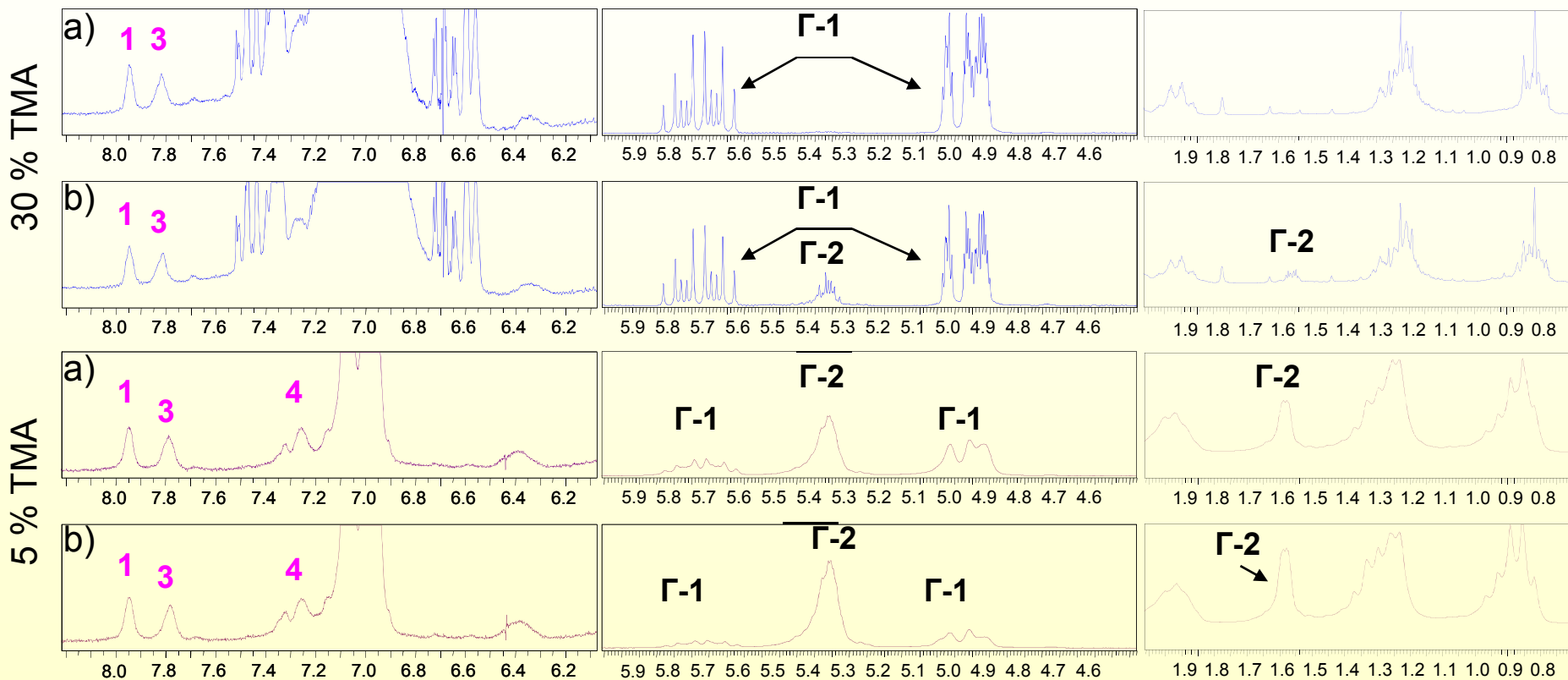
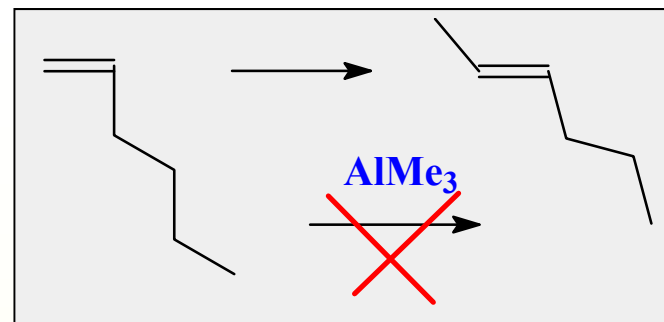
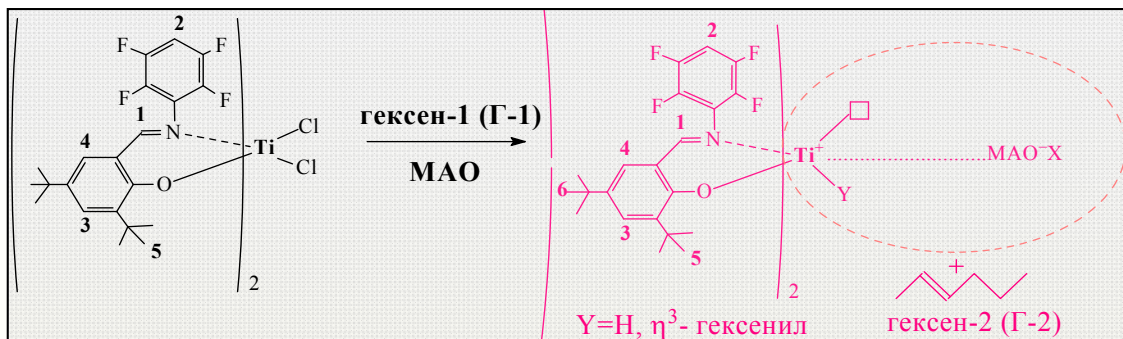
$L_2MCl_2/MAO(5\% TMA)$



Al/Ti=70,  $t_{\text{реакции}}$  = a) 5 мин, b) 4 часа

✓ В реакциях  $L_2MCl_2$  с MAO образуются (контактные ионные пары),  $LAlMe_2$  и продукты разложения. Катионные комплексы разлагаются триметилалюминием, содержащемся в MAO.

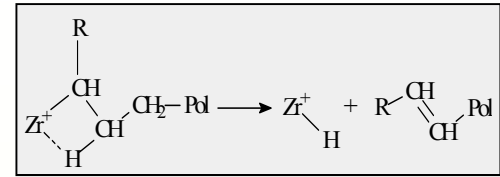
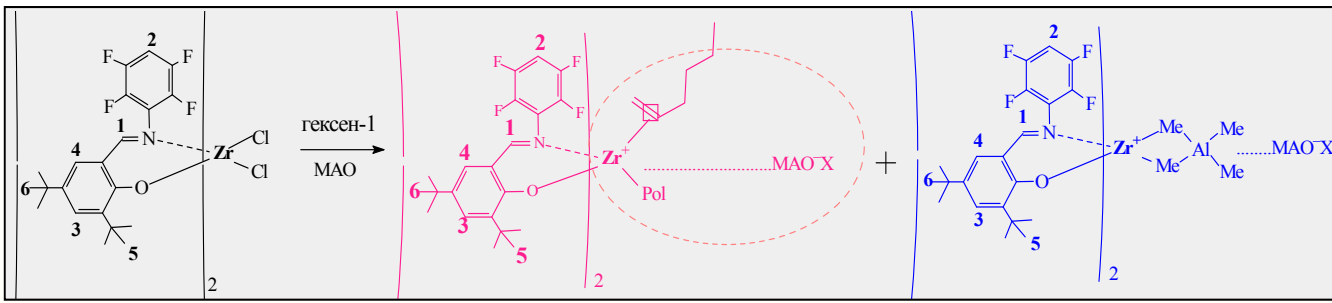




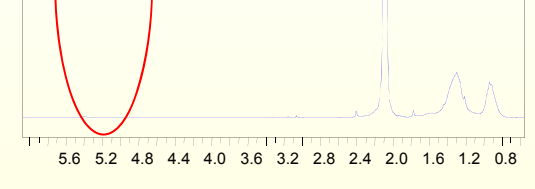
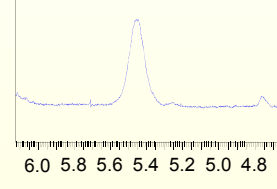
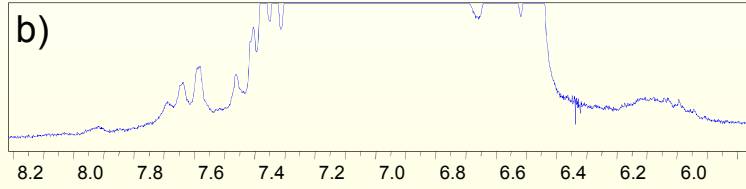
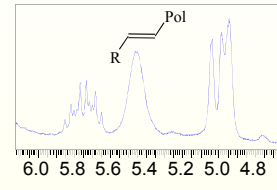
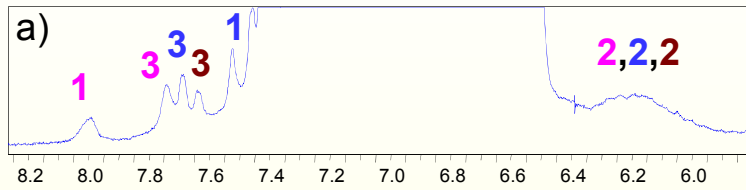
Al/Ti=60, гексен-1/Ti=20,  $t_{\text{реакции}}$  = а) 1 час, б) 4 часа,

✓ В присутствии гексена-1 в реакциях  $L_2TiCl_2$  с MAO образуются катионные комплексы (разделенные ионные пары). Присутствие гексена-1 стабилизирует катионные комплексы (не образуется  $LAiMe_2$ ). Катионные комплексы осуществляют изомеризацию гексена-1 в гексен-2. TMA подавляет реакцию изомеризации.

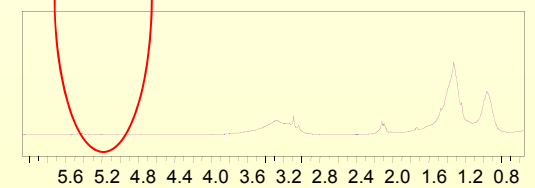
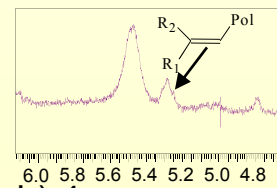
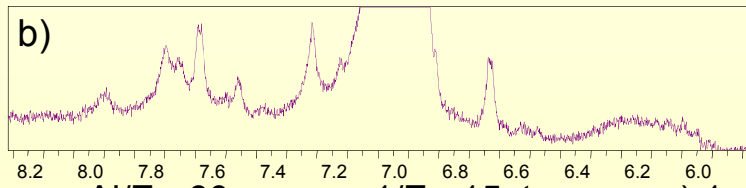
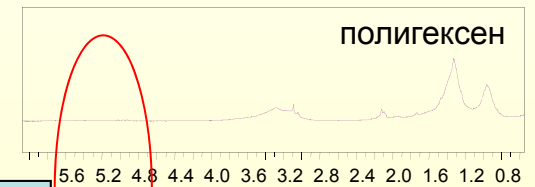
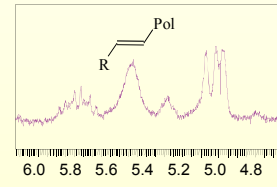
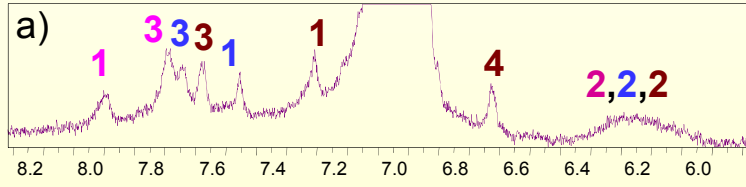




30 % TMA



5 % TMA



Al/Zr=60, гексен-1/Zr=15,  $t_{\text{реакции}}$  = а) 1 час, б) 4 часа

✓ В реакциях  $L_2ZrCl_2$  с MAO образуются катионные комплексы (как контактные, так и разделенные ионные пары). Катионные комплексы осуществляют полимеризацию гексена-1. Основной канал передачи цепи -  $\beta$ -гидридный сдвиг после 2,1-присоединения гексена-1. При низком содержании  $AlMe_3$  в системе наблюдается изомеризация макромолекул с концевыми двойными связями с образованием ненасыщенных тризамещенных концевых групп.

## Выводы

$^1\text{H}$  ЯМР анализ спектров фторированных феноксииминных каталитических систем  $\text{L}_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$ ) / полиметилалюмоксан (MAO) в отсутствии и присутствии гексена-1 показал, что:

- В отсутствие мономера взаимодействие комплексов  $\text{L}_2\text{MCl}_2$  с MAO приводит к образованию контактных ионных пар  $\text{L}_2\text{Ti}^+\text{Me}\dots\text{XMAO}^-$  и  $[\text{L}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+[\text{XMAO}]^-$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Me}$ ) и продукта обмена лигандами комплексов с триметилалюминием (ТМА)  $\text{LAlMe}_2$ . Контактные ионные пары разрушаются ТМА с образованием  $\text{LAlMe}_2$  и продуктов дезактивации.

- Дихлоридные комплексы легче вступают в реакцию обмена лигандами с ТМА, чем катионные интермедиаты.

- В присутствии мономера в реакционных системах формируются каталитические интермедиаты  $\text{L}_2\text{Ti}^+\text{Y}\dots\text{XMAO}^-$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  или  $\text{Me}$ ,  $\text{Y}=\text{H}$  или  $\eta^3$ -гексенил) и  $\text{L}_2\text{Zr}^+\text{Pol}\dots\text{XMAO}^-$  (разделенные ионные пары), устойчивые к разложению ТМА.

- На титановой каталитической системе эффективно проходит изомеризация гексена-1 в гексен-2. Присутствие ТМА подавляет этот процесс.

- Циркониевый катализатор полимеризует гексен-1 в полигексен. Основным каналом передачи цепи на каталитической системе является  $\beta$ -гидридный сдвиг после 2,1-присоединения гексена-1. При низком содержании ТМА процесс полимеризации сопровождается изомеризацией образующихся макромономеров.

**Благодарности:**

**Шестову Владимиру Ильичу (ИФАВ РАН),  
Черняку Александру Владимировичу (ИПХФ РАН)**

**Сотрудникам лаборатории катализа  
полимеризационных процессов**

Спасибо за внимание

