

УДК 547.313:66.095.26

Химия металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов: технологические аспекты

**А. З. Воскобойников, В. В. Измер, А. Ф. Асаченко, И. П. Белецкая, П. И. Демьянов,
Д. Н. Казюлькин, А. Ю. Лебедев, М. В. Никулин, В. С. Петросян, А. Н. Рябов,
А. С. Хартуляри, К. Ю. Черниченко**

АЛЕКСАНДР ЗЕЛЬМАНОВИЧ ВОСКОБОЙНИКОВ — доктор химических наук, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: металлоорганическая химия, гомогенный металлокомплексный катализ, химия карбониллов металлов и кластеров.

ВЯЧЕСЛАВ ВАЛЕРЬЕВИЧ ИЗМЕР — научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: металлоорганическая химия, гомогенный металлокомплексный катализ, химия фосфорорганических соединений, органический синтез.

АНДРЕЙ ФЕДОРОВИЧ АСАЧЕНКО — студент Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: металлоорганическая химия, гомогенный металлокомплексный катализ, органический синтез.

ИРИНА ПЕТРОВНА БЕЛЕЦКАЯ — доктор химических наук, академик РАН, заведующая лабораторией Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: химия элементо- и металлоорганических соединений, гомогенный металлокомплексный катализ, физическая органическая химия.

ПЕТР ИГНАТЬЕВИЧ ДЕМЬЯНОВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: металлоорганическая химия, квантовохимические расчеты, химия окружающей среды, хроматография.

ДЕНИС НИКОЛАЕВИЧ КАЗЮЛЬКИН — аспирант Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: металлоорганическая химия, гомогенный металлокомплексный катализ, органический синтез.

АРТЕМ ЮРЬЕВИЧ ЛЕБЕДЕВ — аспирант Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: металлоорганическая химия, гомогенный металлокомплексный катализ, органический синтез.

МИХАИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ НИКУЛИН — студент Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: металлоорганическая химия, гомогенный металлокомплексный катализ, органический синтез.

ВАЛЕРИЙ САМСОНОВИЧ ПЕТРОСЯН — доктор химических наук, академик РАЕН, заведующий лабораторией Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: химия металлоорганических соединений, физическая органическая химия, химия окружающей среды.

АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ РЯБОВ — аспирант Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: металлоорганическая химия, гомогенный металлокомплексный катализ, органический синтез.

АНТОН СЕРГЕЕВИЧ ХАРТУЛЯРИ — студент Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: металлоорганическая химия, гомогенный металлокомплексный катализ, органический синтез.

КОНСТАНТИН ЮРЬЕВИЧ ЧЕРНИЧЕНКО — студент Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: металлоорганическая химия, гомогенный металлокомплексный катализ, органический синтез.

119899 Москва, Ленинские горы, МГУ им. М. В. Ломоносова, тел. (095)939-47-64, Химический факультет, E-mail voskoboy@org.chem.msu.su

В 1955 году Циглер и Натта обнаружили, что определенные соединения переходных металлов способны катализировать полимеризацию простейших олефинов при низком давлении [1, 2]. Это открытие обеспечило переход на новый уровень всей промышленности синтетических полимерных материалов и гомогенного катализа, а его авторам в 1963 году была присуждена Нобелевская премия по химии.

В последние годы химия катализаторов полимеризации олефинов вышла на новый качественный уровень. Толчком к этому послужили исследования Каминского и Брицингера. Каминский показал, что активность Cr_2ZrCl_2 в смеси с метилалюмоксаном в полимеризации олефинов на несколько порядков выше активности аналогичной системы на основе чистого триалкилалюминия. Брицингер впервые получил хиральные *ansa*-металлоцены *rac*- $[\text{XCp}'_2]\text{ZrCl}_2$ (XCp'_2 — бисциклопентадиенильный лиганд с коротким мостиком X между циклопентадиенильными кольцами, содержащими дополнительно как минимум по одному заместителю) [3—6], на основе которых были приготовлены гомогенные высокостереоспецифичные катализаторы полимеризации олефинов, а в первую очередь — пропилена. Последовавшие за этим интенсивные исследования позволили понять механизм полимеризации на металлоценовых катализаторах и особую роль при этом катионных комплексов металлов подгруппы титана Cr_2MR^+ [7—11].

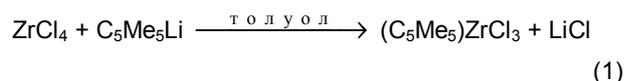
Все эти необычные результаты стали фундаментом современного направления химии и технологии катализаторов полимеризации, ориентированного на решение проблемы подбора индивидуальных каталитических систем нового поколения для синтеза полиолефинов. Новые катализаторы обеспечивают необходимые морфологию, гранулометрический состав и физико-механические характеристики полимеров благодаря тому, что они высокостереоспецифичны, имеют активные центры одинакового строения, а также позволяют

проводить сополимеризацию специальных олефинов в строго контролируемых условиях.

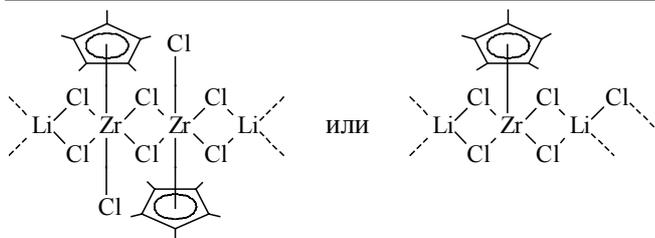
Второе направление современных исследований химии катализаторов полимеризации связано с созданием технологичных методов синтеза перспективных соединений с целью последующего применения их для промышленного синтеза катализаторов или их предшественников. Эта статья обобщает результаты, полученные авторами при исследовании технологических аспектов химии металлоценов в основном в рамках программы, финансируемой Международным научно-техническим центром (грант 1036/99) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 98-03-32978а и 01-03-32699а).

Синтез трихлорида пентаметилциклопентадиенилциркония и родственных соединений

Несимметричные немостиковые цирконоцены (комплексы циркония, содержащие два циклопентадиенильных лиганда с различными заместителями) являются эффективными катализаторами полимеризации этилена и пропилена [12]. Исходные для синтеза таких цирконоценов несольватированные соединения состава $\text{Cr}'\text{ZrCl}_3$ могут быть получены по реакции между ZrCl_4 с 1 экв пентаметилциклопентадиениллития (или натрия) в кипящем толуоле:



По-видимому, основными продуктами этой реакции являются полимерные или олигомерные *att*-комплексы, включающие координированный LiCl:



Эти координационные полимеры (олигомеры) очень плохо растворяются в углеводородных и хлоруглеводородных растворителях, поэтому выделение и очистка их (от LiCl) является сложной задачей. Она не может быть решена с использованием донорных растворителей (L) типа тетрагидрофурана, эфиров, аминов и др., поскольку в этих растворителях образуются мономерные сольваты состава $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_3(\text{L})_n$, удалить из которых координированные молекулы растворителя очень трудно, а в большинстве случаев вообще невозможно.

Для выделения и очистки несольватированных комплексов Cp^*ZrCl_3 , в частности $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrCl}_3$, в лабораторных условиях обычно применяют высоковакуумную сублимацию ($170\text{--}175\text{ }^\circ\text{C}$ при $0,005\text{ мм рт.ст.}$), приводящую к осаждению димерного комплекса $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrCl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$. Данная процедура трудоемкая и требует больших затрат времени. Мы предложили альтернативный технологичный метод очистки, основанный на высокотемпературной экстракции продукта из реакционной смеси (уравнение 1) подходящим растворителем. При выборе этого метода мы исходили из того положения, что если в условиях возгонки ($\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$) происходит разрушение мостиковых Zr-Cl-Zr связей и переход в газовую фазу мономерных молекул Cp^*ZrCl_3 , то такая же диссоциация должна протекать и в углеводородном растворе при той же или близкой температуре. Действительно, при обработке реакционной смеси горячим (почти кипящим) деканом комплекс $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrCl}_3$ переходит в раствор, который удается отфильтровать от LiCl. Интересно, что

продукт практически нерастворим при $150\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$, но его растворимость резко возрастает при температуре около $170\text{ }^\circ\text{C}$. После охлаждения фильтрата вещество осаждается и может быть выделено в аналитически чистой форме. По данным рентгеноструктурного анализа соединение представляет собой димер с двумя мостиковыми Cl лигандами. Оно умеренно растворимо в толуоле и CH_2Cl_2 , тогда как исходные полимерные (олигомерные) комплексы в этих растворителях не растворяются.

Технологическая схема синтеза $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrCl}_3$ приведена на рис. 1. На первой стадии получают продукт-сырец, который отделяют фильтрованием в атмосфере инертного газа. Вторая стадия включает обработку продукта-сырца в том же аппарате горячим деканом. Продукт осаждается при охлаждении фильтрата, его отделяют, промывают петролейным эфиром и высушивают в условиях вакуума. Такая технология позволяет получить до нескольких десятков килограммов аналитически чистого $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrCl}_3$ за один технологический цикл. Общий выход продукта составляет до 90%. Эта технологическая схема, по-видимому, может быть использована для синтеза других моноциклопентадиенильных комплексов циркония и гафния.

Синтез циклопентадиенильных комплексов титана(IV) с «закрепленной» геометрией

Циклопентадиенильные комплексы титана с «закрепленной» геометрией в смеси с метилалюмоксанами обладают беспрецедентной активностью в реакции полимеризации этилена [12]. Эти комплексы включают хелатирующий циклопентадиенильный лиганд, который в боковой цепи имеет гетероатом, в частности атом азота (или другой заместитель), ковалентно связанный с атомом титана. Наиболее известное соединение этого типа содержит тетраметилциклопентадиенильный и NBu-t фрагменты

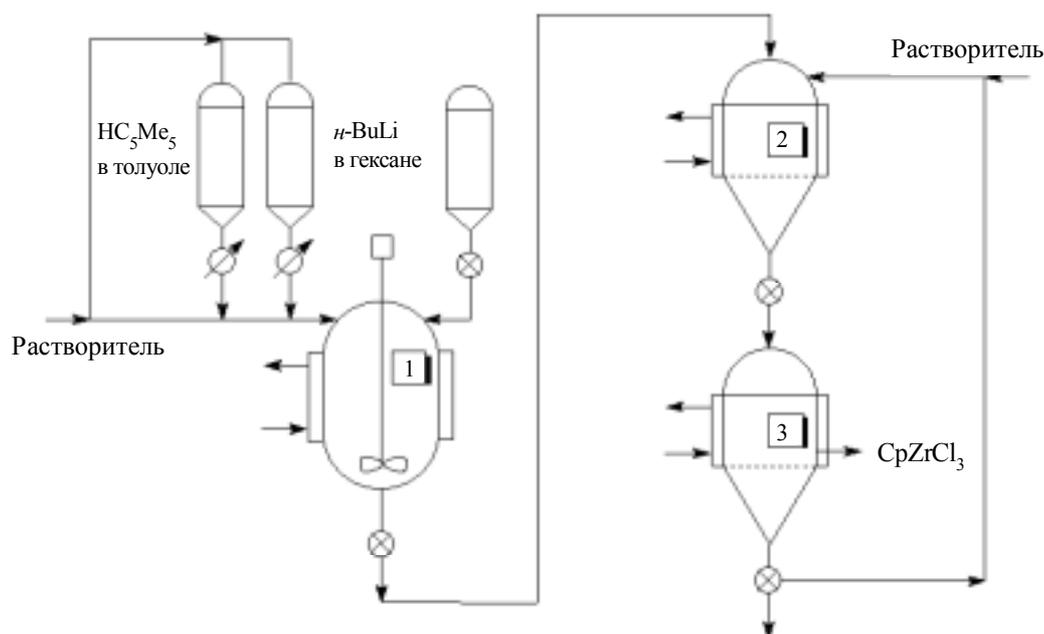


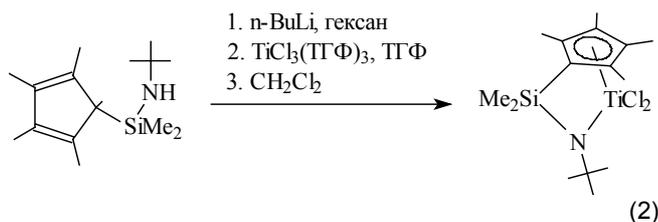
Рис. 1. Технологическая схема получения $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ZrCl}_3$:

1 — синтез $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Li}$ и продукта-сырца; 2 — высокотемпературная экстракция продукта; 3 — отделение продукта



Ниже на примере этого комплекса рассмотрены основные технологические приемы синтеза комплексов с «закрепленной» геометрией.

Для синтеза комплекса титана(IV) в качестве исходного соединения обычно используется хлорид титана(III). Применение более дешевого TiCl_4 менее предпочтительно, поскольку в ходе синтеза происходит частичное восстановление Ti(IV) до Ti(III) , что приводит к значительному уменьшению выхода целевого продукта. На первой стадии синтеза получают дилитиевую соль $\text{Li}_2[\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NBu-f}]$ с последующим введением ее в реакцию с $\text{TiCl}_3(\text{ТГФ})_3$ в смеси толуол-ТГФ:

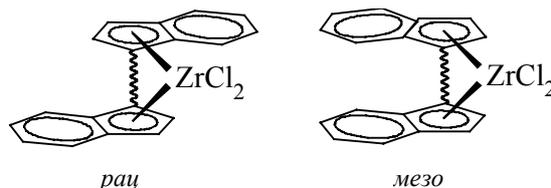


Далее полученный комплекс титана(III) переводят в комплекс титана(IV). В качестве окислителя для этого можно использовать PbCl_2 и другие мягкие окислители, но наиболее подходящим является дихлорметан. Окисление проводится в условиях избытка CH_2Cl_2 , реакционную смесь выдерживают с окислителем при комнатной температуре в течение нескольких часов при интенсивном перемешивании. Продукт отделяют путем кристаллизации из горячего петролейного эфира. Общий выход продукта (в расчете на исходный лиганд) составляет 50—60%. Технологическая схема синтеза $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{SiMe}_2\text{NBu-f}]\text{TiCl}_2$ приведена на рис. 2.

Синтез циклопентадиенильных *анса*-комплексов металлов подгруппы титана

Еще одним типом металлоценовых катализаторов

для полимеризации олефинов являются *анса*-комплексы металлов подгруппы титана. Напомним, что *анса*-металлоценами называют *бис*-циклопентадиенильные комплексы металлов, содержащие два циклопентадиенильных фрагмента, связанных коротким мостиком. Отличительной особенностью таких комплексов, содержащих циклопентадиенильный фрагмент с заместителем, несимметрично расположенным по отношению к мостику, является возможность образования двух изомеров — *рацемата* и *мезо*-формы. Такие два изомера, например, реализуются в случае инденильных лигандов.



(В *рацемате* конденсированные фенильные кольца ориентированы в пространстве в разные стороны, в *мезо*-комплексе — в одну сторону). Жесткая структура этих металлоценов предопределяет строение интермедиатов, образующихся при полимеризации олефинов, и возможный способ координации олефина по металлу, а, следовательно, стереоселективность соответствующих катализаторов полимеризации. Установлено, что *рацемические анса*-цирконоцены являются высокостереоселективными катализаторами полимеризации прохиральных олефинов типа пропилена [12]. С использованием лучших катализаторов такого типа удается получить полипропилен со степенью изотактичности более 99,8%.

Синтез хиральных *анса*-металлоценов сопряжен с двумя следующими проблемами. Одна проблема состоит в том, что хелатирующий лиганд может образовывать как мономерные комплексы, так и олигомерные или

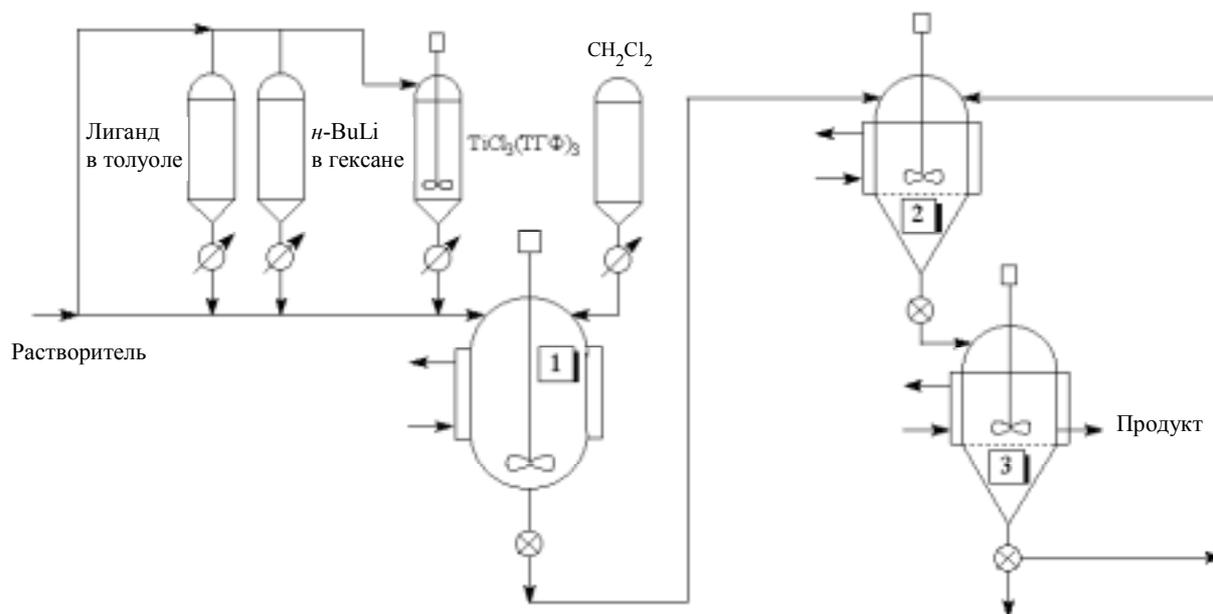


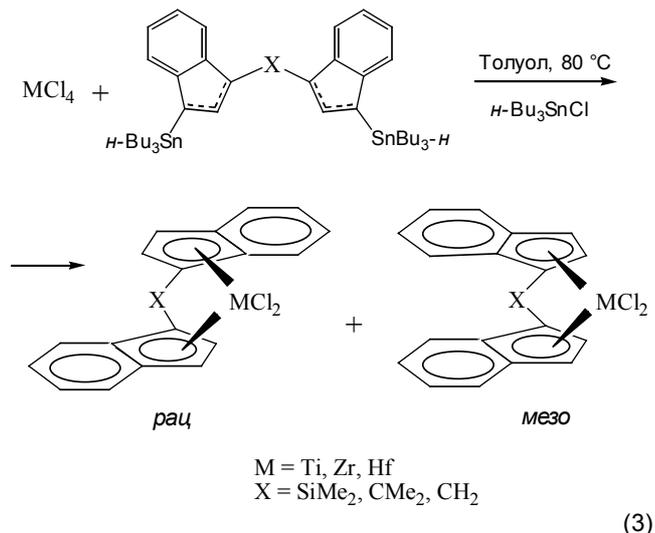
Рис. 2. Технологическая схема получения $[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{SiMe}_2\text{N(Bu-f)}]\text{TiCl}_2$:

1 — синтез Cr^{IV} Li, комплекса Ti(III) , окисление Ti(III) до Ti(IV) , удаление растворителя; 2 — отделение от LiCl ; 3 — отделение продукта

полимерные продукты, в которых лиганд является мостиковым и координирует два атома металла. Другая проблема — технического характера — связана с тем, что основным способом выделения чистого рацемата является кристаллизация (часто дробная кристаллизация), и эта процедура оказывается наиболее трудоемкой стадией процесса.

Образования олигомерных или полимерных продуктов можно избежать в случае проведения реакции в более мягких условиях и с использованием более мягких реагентов. Такими реагентами могут быть оловоорганические производные инденов, которые приводят к образованию смесей соответствующих изомеров с высокими выходами [13—16]. Из соответствующих оловоорганических соединений и тетрахлоридов металлов удается получить рацемические комплексы с выходом до 48%, что является очень хорошим результатом. Если при этом учесть, что одновременно с рацематами образуются мезо-комплексы, то общий выход ансамбля металлоценов будет гораздо выше.

Соединения с метиленовым мостиком удается получить для всех металлов подгруппы титана. Соединения титана, включающие пропилитеновый или диметилсилитеновый мостики, этим способом получить нельзя.



На рис. 3 приведена технологическая схема синтеза *рац*-Me₂C(инденил)₂ZrCl₂.

На первой стадии процесса осуществляется синтез оловоорганического соединения и его последующая реакция (в том же реакторе) с безводным ZrCl₄ при повышенной температуре. Стадии дробной кристаллизации удается избежать, поскольку целевой продукт — рацемат — существенно хуже растворяется в большинстве растворителей, чем соответствующий мезо-комплекс. Рацемат удается выделить в аналитически чистой форме путем промывания осадка, последовательно порциями тетрагидрофурана (отмывка от примесей ZrCl₄ и Cp'ZrCl₃) и CH₂Cl₂ (отмывка от координационных полимеров и олигомеров).

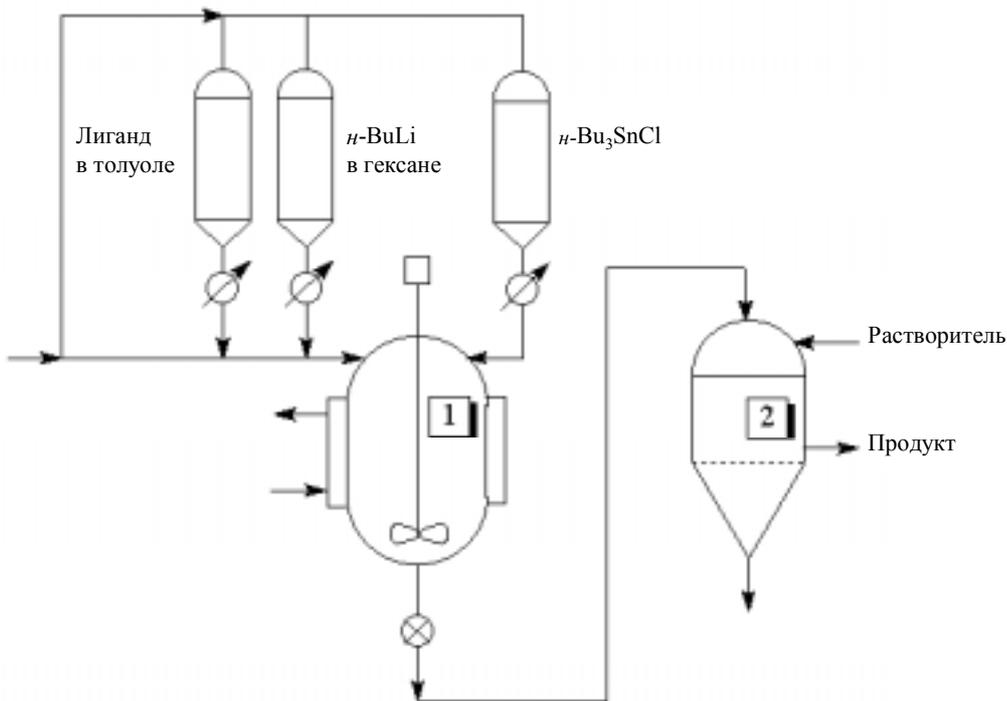
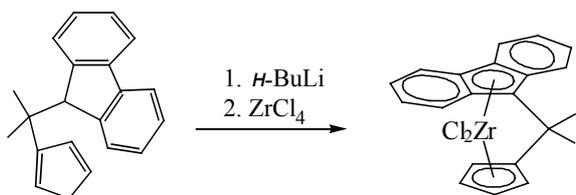


Рис. 3. Технологическая схема получения *рац*-Me₂C(инденил)₂ZrCl₂:

1 — синтез Cp'Li, n-Bu₃SnCp' и смеси *рац*- и *мезо*-комплексов; 2 — выделение и очистка *рац*-Me₂C(инденил)₂ZrCl₂

Аналогичная технологическая схема может быть использована и для синтеза $rac\text{-H}_2\text{C}(\text{инденил})_2\text{MCl}_2$, где $M = \text{Ti, Zr, Hf}$. Соединения с диметилсилиленовым мостиком обладают существенно большей растворимостью, поэтому для их выделения используют метод дробной кристаллизации.

Другим активным катализатором полимеризации пропилена из ряда рассматриваемых *ansa*-металлоценов является комплекс состава $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{флуоренил})\text{ZrCl}_2$ [12]. Синтез этого соединения проводится по реакции дилитиевой соли лиганда с ZrCl_4 .



(4)

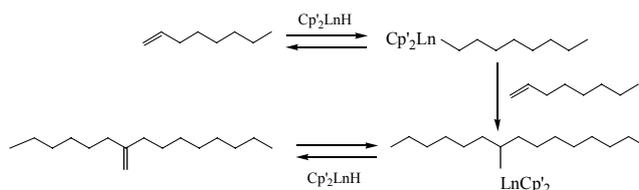
Продукт экстрагируют горячим толуолом, затем кристаллизуют. Поскольку продукт умеренно растворим в толуоле, то растворитель, который применяется для экстракции, может использоваться многократно (рис. 4).

Среди *ansa*-металлоценов с объемистыми мостиками наиболее перспективными в качестве катализаторов синтеза синдиоспецифического полипропилена являются флуоренил-циклопентадиенильные комплексы, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{флуоренил})\text{MCl}_2$, где $M = \text{Zr, Hf}$ [12]. Что касается технологии их получения, то проблемы, возникающие при синтезе *ansa*-металлоценов с CH_2 , CMe_2 и SiMe_2 мостиками, еще в большей мере проявляются для соединений с Ph_2C и Ph_2Si мостиками. Из-за большей стерической напряженности этих комплексов выход индивидуальных металлоценов снижается и увеличивается вероятность образования координационных олигомеров. Преимущество этих соединений с технологиче-

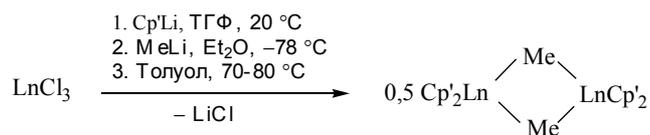
ской точки зрения состоит в том, что для выделения целевого продукта может быть использована обычная перекристаллизация соединения-сырца [12, 17].

Синтез гидридов бис-(циклопентадиенил)лантанидов

Димерные гидриды бис-(*трет*-бутилциклопентадиенил)лантанидов и иттрия $\{\text{Cp}'_2\text{Ln}(\mu\text{-H})\}_2$, где $\text{Ln} = \text{Y, Tb, Yb, Lu}$, $\text{Cp}' = t\text{-BuC}_5\text{H}_4$ являются эффективными катализаторами димеризации α -олефинов, например октена-1 [18].



Первой стадией процесса получения гидридов является синтез димерных метильных производных лантанидов и иттрия [19]. По окончании реакции растворитель отгоняют в вакууме, а остаток обрабатывают горячим толуолом с целью экстракции продукта и отделения от LiCl .



(5)

На второй стадии процесса проводятся реакция метильных производных бис-(*трет*-бутилциклопентадиенил)лантанидов с PhSiH_3 в сухом толуоле [19], отгонка растворителя и последующая кристаллизация

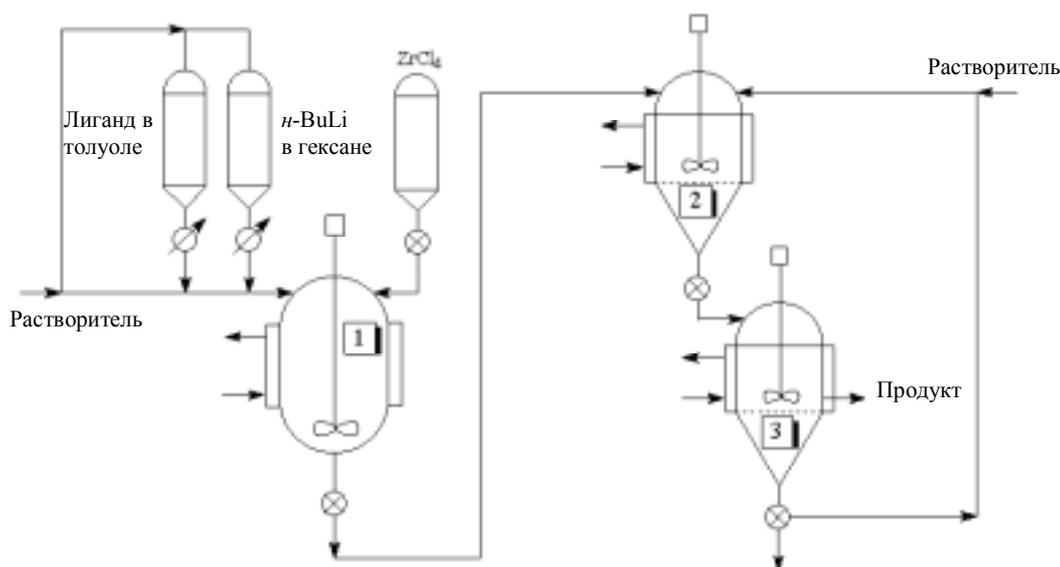


Рис. 4. Технологическая схема получения $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{флуоренил})\text{ZrCl}_2$:

1 — синтез $\text{Cp}'\text{Li}$ и комплекса; 2 — отделение продукта от LiCl ; 3 — перекристаллизация продукта

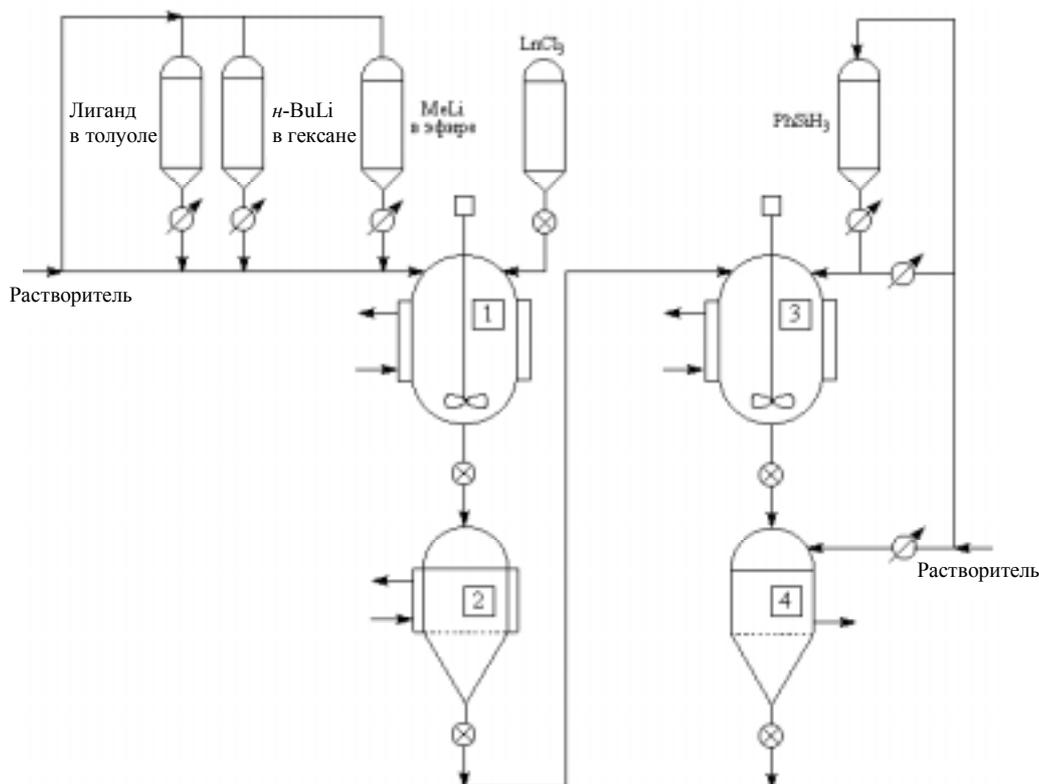
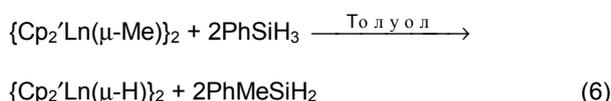


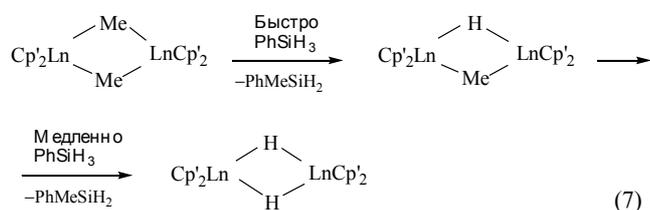
Рис. 5. Технологическая схема получения $\{(t\text{-BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ln}(\mu\text{-H})\}_2$:

1 — синтез $\text{Cp}'_2\text{Ln}$, $\{\text{Cp}'_2\text{Ln}(\mu\text{-Me})_2\}$, отгонка легких фракций растворителя; 2 — горячее фильтрование от LiCl ; 3 — синтез $\{\text{Cp}'_2\text{Ln}(\mu\text{-H})_2\}$, отгонка растворителя; 4 — очистка продукта-сырца от кремнийорганических соединений

продукта при пониженной температуре.



Установлено, что в действительности реакция (6) протекает через образование несимметричного димерного комплекса, включающего гидридный и метильный мостиковые лиганды.



Кристаллизовать продукт-сырец нет необходимости, поскольку обычно он содержит более 90—95% основного вещества. Технологическая схема процесса синтеза гидридных производных иттрия и лантанидов показана на рис. 5.

Заключение

Конечно, большинство вышеуказанных ключевых металлоценов не предполагается использовать в промышленности без дополнительной модификации.

Пользующиеся на рынке полимеров большим спросом

марки полиолефинов требуют для синтеза более сложных металлоценовых каталитических систем, содержащих дополнительные заместители в циклопентадиенильных лигандах. Однако очевидные преимущества синтеза вышеописанных металлоценов с технологической и экономической точек зрения (синтез легко осуществим на промышленных установках без больших капитальных вложений, простота синтеза большинства исходных лигандов и соответственно более низкая стоимость по сравнению с большинством исходных лигандов) безусловно заслуживают серьезного внимания и стимулируют поиск возможностей их промышленного использования.

Решением данной проблемы может быть создание нанесенных катализаторов на основе простейших металлоценов. Наглядным примером результативности такого подхода являются высокоактивные нанесенные катализаторы циглеровского типа, широко применяемые в современных процессах производства полиолефинов, — в газофазной полимеризации этилена и пропилена, суспензионной полимеризации этилена и полимеризации пропилена в среде жидкого мономера. По ряду принципиальных технологических причин в этих производствах могут быть использованы только нанесенные катализаторы. Применение нанесенных катализаторов позволяет избежать нескольких существенных недостатков современных гетерогенных катализаторов, в частности их неоднородности по активности и относительно низкой общей активности. На поверхности нанесенных металлоценовых катализаторов активные центры строго определенного строения удается разместить равномерно и в необходимой концентрации на единицу

поверхности носителя. Подбор таких нанесенных катализаторов позволит создать системы, не уступающие по своим характеристикам лучшим образцам гомогенных катализаторов на основе металлоценов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler K. Adv. Organomet. Chem., 1968, v. 6, № 1, p. 1.
2. Natta G. Scientific American, 1961, v. 205, № 1, p. 29.
3. Kaminsky W. Polypropylene'94. Application, Markets and Business Development. Zurich, Switzerland, October 4—5, 1994.
4. Wild F.R.W.P., Zsolnai L., Huttner G. e. a. J. Organomet. Chem., 1982, v. 232, p. 233.
5. Wild F.R.W.P., Wasiucionek M., Huttner G. e. a. Ibid., 1985, v. 288, p. 63.
6. Kaminsky W., Kulper K., Brintzinger H.H. e. a. Angew. Chem., 1985, Bd. 97, S. 507.
7. Hlatky G.G., Turner H.W., Eckman R.R. J. Am. Chem. Soc., 1989, v. 111, p. 2728.
8. Marks T.J. Acc. Chem. Res., 1992, v. 25, p. 57.
9. Yang X., King W.A., Sabat M. e. a. Organometallics, 1993, v. 12, p. 4254.
10. Bochmann M., Lancaster S.J., Hursthouse M.B. e. a. Ibid., 1994, v. 13, p. 2235.
11. Woo T.K., Fan L., Ziegler T. Ibid., 1994, v. 13, p. 432.
12. Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications. Eds. A. Togni, R.L. Halterman. Wiley-VCH, 1998.
13. Voskoboynikov A.Z., Agarkov A.Y., Chernishev E.A. e. a. J. Organometal. Chem., 1997, v. 530, p. 75.
14. Agarkov A.Y., Izmer V.V., Riabov A.N. e. a. Ibid., 2001, v. 619, p. 280.
15. Huttenhofer M., Prosenc M.H., Rief U. e. a. Organometallics, 1996, v. 15, p. 4816.
16. Nifant'ev I.E., Ivchenko P.V. Ibid., 1997, v. 16, p. 713.
17. Izmer V.V., Agarkov A.Y., Nosova V.M. e. a. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, p. 1131.
18. Voskoboynikov A.Z., Shestakova A.K., Beletskaya I.P. Organometallics, 2001, v. 20, p. 2794.
19. Voskoboynikov A.Z., Parshina I.N., Shestakova A.K. e. a. Ibid., 1997, v. 16, p. 4041.