

ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О РЕЗУЛЬТАТАХ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ, ВЫПОЛНЕННЫХ НА ЭТАПЕ № 1

«Этап 2012 года»

Соглашение № 8459 от 31.08.2012.

Тема: «Синтез полиолефинов на постметаллоценовых катализаторах 4 группы с лигандами -ОО- типа и их смесях с хлоридами непереходных металлов 1 и 2 групп»

Исполнитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"

Ключевые слова: сополимеризация, полимеризация, полиолефины, титан, цирконий, хлориды, лиганды, гомогенные катализаторы, нанесенные катализаторы

1. Цель проекта: Разработка методов синтеза полиолефинов, в том числе высоко- и сверхвысокомолекулярных и эластомеров, на постметаллоценовых катализаторах, полученных на основе переходных металлов 4 группы и лигандов –О,О- типа; исследование кинетики процессов полимеризации и влияния на каталитическую активность и свойства полимеров промотирующих добавок хлоридов металлов 1 и 2 групп; определение взаимосвязи "состав и структура катализатора - свойства полимеров"; внедрение полученных новых знаний в образовательный процесс учреждений химического и физико-химического профиля.

1.1. Проект направлен на решение фундаментальной проблемы химии высокомолекулярных соединений, связанной с синтезом высоко- и сверхвысокомолекулярных полиэтиленов, полипропилена, полиолефинов и этилен- α -олефиновых сополимеров на катализаторах постметаллоценового типа. Для каждого каталитического процесса будут созданы каталитические системы, содержащие в качестве обязательных компонентов координационное соединение металла 4 группы, индивидуальные алюминийорганические соединения или их комбинации, а в качестве дополнительного компонента – литий- или магнийорганические соединения и вещества, способные служить источниками слабокоординирующих анионов с высокой степенью делокализации заряда.

1.2. Создание гомогенных и гетерогенных (иммобилизованных на хлориды металлов 1 и 2 групп) каталитических систем, содержащих координационные соединения металлов 4 группы, алюминийорганические соединения и, в качестве дополнительного компонента, литий- и магнийорганические соединения, способные с высокой эффективностью проводить процессы получения высоко- и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полипропилена, поли-альфа-олефинов и сополимеров этилена с пропиленом и высшими альфа-олефинами.

2. Основные результаты проекта

2.1. Подготовлены:

а) аналитический обзор по получению полиолефинов на постметаллоценах, образованных переходными металлами 4-6 групп,

б) методики синтеза индивидуальных прекатализаторов хлоридов титана и циркония с тремя типами –ОО-лигандов и методики синтеза комплексов титана, полученных в режиме *in situ* в виде суспензии с хлоридами лития или магния,

в) лабораторные образцы 10 координационных соединений хлоридов титана и циркония с лигандами –ОО-типа,

г) Методики проведения процессов полимеризации этилена, пропилена и акрилонитрила.

Впервые для полимеризации олефинов использованы новые хиральные моно- и биядерные комплексные соединения титана и циркония с различными производными ((R),(R)- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетраарил-1,3-диоксолан-4,5-диметанола и концевыми (σ -связанными) атомами хлора. Для выявления вклада наличия хиральности в структуру и морфологию полимеров получены ахиральные аналоги изучаемых соединений, а также ряд соединений с более простой структурой, а именно, производные 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(R,R'-гидроксиметил)-фенола и их фторированные аналоги, 2,6-бис-(дифенилгидроксиметил)-пиридины. Определен состав и структура синтезированных веществ с использованием физико-химических методов анализа (РСА, ИК, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа). Функциональные (каталитические) свойства синтезированных соединений изучены в гомогенной и гетерогенной полимеризации олефинов. На катализаторах –О,О-типа получен высоко- и сверхвысокомолекулярный полиэтилен, стереоблочный и изотактический полипропилен и сополимеры этилена с пропиленом, гексен-1, октен-1 и децен-1. Впервые отмечена структурообразующая и промотирующая роль хлоридов магния и лития в создании каталитических центров полимеризации этилена, пропилена и гексена-1. Изучено влияние различных типов алюминийорганических активаторов и неорганических промоторов в виде хлоридов лития или магния, на кинетику реакции полимеризации и свойства и структуру получаемого полимера. Установлено, что наилучшие результаты достигаются в случае использования литий- и магниорганических соединений, способных генерировать соответствующие неорганические соли в момент формирования каталитической системы, то есть *in statu nascendi*. Разработана оригинальная технология и оптимизированы условия самоиммобилизации прекатализатора на неорганический носитель (LiCl, MgCl₂) в процессе его синтеза в режиме *in situ*. В зависимости от применяемых активаторов, а также условий полимеризации, получены различные образцы полиэтилена (ПЭ) с молекулярными массами от средних значений до сверхвысокомолекулярных, и с активностями каталитической системы не менее 1000 кгПЭ×моль(Тi)⁻¹×час⁻¹×атм⁻¹.

На хиральных гетерогенных катализаторах синтезирован стереорегулярный полипропилен (степень изотактичности 50-76%, эластомер ($\epsilon_{\text{ост}}$ 30% - 40%), температура плавления 150-157°C), сополимеры этилена с пропиленом и высшими олефинами (содержание пропилена 5-36%, степень кристалличности 31-49%), высоко- и сверхвысокомолекулярные поли- α -олефины (M_w в пределах от 400000 до 3000000 D). Показана принципиальная возможность проведения синтеза полиолефинов с использованием в качестве активатора используемых в промышленности алюминийорганических соединений (триметилалюминия (ТМА), триизобутилалюминия (ТИБА), диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ), а также смеси последнего с магниорганическими соединениями, (например, AlClEt₂/MgBu₂ =3/1) вместо дорогостоящего метилалюмоксана (МАО).

Реализованное в настоящем проекте исследование с использованием в качестве прекатализаторов малоизученных и редко применяемых комплексов металлов 4 группы с хиральными и ахиральными лигандами –О,О- типа и их гетероаналогами (-О,О,N-типа) покрывает большую часть отмеченных выше слабоизученных мест в постметаллоценовом катализе, в том числе и открытого нами эффекта промотирующей роли хлоридов непреходных металлов (на примере лития и магния).

2.2. На данном этапе нами разработаны принципиально новые постметаллоценовые каталитические системы на основе Ti- и Zr- дихлоридных комплексов в степени окисления +4 с участием хелатирующих полидентатных хиральных и ахиральных лигандов из ряда тетраарилдиоксоландиметанола, фенолоспиртов и 2,6-бис-(дифенилгидроксиметил)-пиридина.

По результатам исследований полимеризации пропилена и высших альфа-олефинов на дихлоридных комплексах титана с лигандами ОО-типа, нанесенных на LiCl и MgCl₂, можно сделать вывод об определяющем вкладе природы носителя на свойства полимеров. Полипропилен характеризуется эластичными свойствами и имеет высокую температуру плавления (150-154°C), что важно для практического применения. Следует отметить, что количество публикаций, посвященных синтезу изотактического полипропилена и поли-альфа-олефинов на постметаллоценовых катализаторах достаточно ограничено.

Впервые показано, что хлориды лития и магния по отношению к титанхлоридным комплексам с лигандами-ОО-типа являются *структурообразующими и одновременно модифицирующими промоторами*, т.е. веществами, создающими за счет дополнительной реакции комплексообразования новые типы геометрических и электронных структур каталитических центров, увеличивающими их число и разнообразие.

Высказано предположение, что многообразие возможных вариантов связывания хлоридов будет приводить к возникновению активных центров различных составов и структур, а отсюда к образованию полимеров с высоким индексом полидисперсности, что мы и наблюдаем при анализе получаемых полимеров.

Полученные результаты находятся в русле современных тенденций науки о полимерах и соответствуют мировому уровню.

2.3. Исследование комплексов переходных металлов с мультидентатными лигандами в качестве катализаторов полимеризации олефинов – одна из наиболее быстро развивающихся областей полимерной химии. Также как при использовании металлоценовых катализаторов, изменяя тип катализатора, сокатализатора, и условия полимеризации, можно управлять микроструктурой, морфологией и свойствами синтезированных полимеров. Существенными преимуществами постметаллоценовых катализаторов по сравнению с металлоценовыми являются более низкая стоимость и сравнительная простота синтеза.

Катализаторы Циглера-Натта четвертого поколения, а также каталитические системы Филиппса, успешно используются в крупнотоннажном производстве полиолефинов. Однако развитие современных технологий определяет спрос в качественно новых полимерных материалах, а следовательно – и в новых каталитических системах для их получения. Имеющиеся на сегодняшний день катализаторы нового поколения – металлоцены- имеют ряд существенных ограничений, а именно: высокую себестоимость катализаторов, необходимость применения больших количеств дорогостоящих сокатализаторов и высокие требования к культуре производства, определяемыми неустойчивостью металлоценов к влаге, кислороду и иным загрязнителям.

В современной литературе описан ряд каталитических систем на основе диаминных бисфенолятных комплексов циркония, феноксииминных титановых и α-дииминных никелевых комплексов, позволяющие получать блок-сополимеры с фрагментами изотактического полипропилена. Однако, эти системы пока несовершенны и обладают недостатками, препятствующими их внедрению в промышленное производство. Эти недостатки, как правило, заключаются в низкой каталитической активности или в широком молекулярно-массовом распределении получаемых полимеров.

Несмотря на очевидные успехи развития пост-металлоценового катализа, разработка эффективных каталитических систем для производства сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полипропилена, поли-альфа-олефинов остается актуальной задачей.

Нами разработаны методы синтеза новых гомо- и гетерометаллических комплексов хлорида титана с лигандами феноксииминного, салигенинового, диольного типов, которые обладают высокой активностью в гомо- и сополимеризации этилена, пропилена и высших α -олефинов. Получены высоко- и сверхвысокомолекулярный полиэтилен и полипропилен. Ведутся работы по получению высокомолекулярных поли- α -олефинов. Катализаторы формируют высоко- и сверхвысокомолекулярные изотактические поли- α -олефины и сверхвысокомолекулярные сополимеры. Выявлены закономерности влияния природы используемого со-катализатора на молекулярную массу и микроструктуру формирующихся полимеров, что дает нам возможность управления процессом полимеризации. Показана принципиальная возможность использования титандихлоридных комплексов с ТАДДОЛЬными и феноксииминными лигандами, для полимеризации высших α -олефинов, что представляет несомненный интерес для специалистов в области химии высокомолекулярных соединений и материаловедения.

Это направление исследований является оригинальным и развивается именно в работах нашего научного коллектива. Изучение каталитической активности с использованием различных алюминийорганических активаторов также соответствует современной тенденции к поиску заменителей MAO в качестве активатора пост-металлоценовых систем. Обнаруженная нами возможность замены дорогостоящего MAO на значительно более доступные AOC открывает возможность снижения затрат на проведение процесса. Впервые показана способность носителей - галогенидов металлов 1 и 2 группы существенно увеличивать каталитическую активность комплексов с лигандами – производными 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-гидроксипропан-2-ил)-фенола и тетраарилдиоксоландиметанола (ТАДДОЛа). Все вышеизложенное позволяет сделать вывод о соответствии полученных результатов мировому уровню в данной области исследований.

3. Назначение и область применения результатов проекта

3.1. Областью применения полученных результатов является нефтехимическая отрасль, а именно, производство полимерных материалов. Нефтехимия и химия высокомолекулярных соединений являются наиболее динамично развивающимися отраслями промышленности в мировой экономике. В развитых странах темпы роста основных продуктов нефтехимии в 1.5 - 2 раза превышают темпы роста ВВП. Прежде всего, это связано с быстрым развитием научно-технического прогресса в этой отрасли, который позволяет создавать новые материалы с уникальными эксплуатационными характеристиками и свойствами, внедрять ресурсо- и энергосберегающие технологии, повышать эффективность процессов.

Полимеры и сополимеры α -олефинов в настоящее время занимают одно из ведущих мест среди промышленных материалов. Мировое производство таких полиолефинов, как полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), изотактический полипропилен (ИПП), исчисляемое десятками миллионов тонн в год, непрерывно возрастает, и на их долю приходится более 50% от объема всех выпускаемых пластиков. Расширенному производству этих материалов способствовало открытие металлокомплексных катализаторов Циглера-Натта, обладающих высокой активностью, регио - и стереоспецифичностью. В промышленности, прежде всего в синтезе изотактического полипропилена, в настоящее время используются гетерогенные катализаторы Циглера - Натта четвертого поколения, содержащие $TiCl_4$, δ - $MgCl_2$ и модифицирующие добавки. Применяемые катализаторы, вследствие репликации (воспроизведения формы каталитической частицы растущим на ней полимером), обеспечивают образование сферических полимерных частиц с заданными размерами, пористостью и плотностью.

3.2.

3.2.1. В целом, класс полимерных материалов, которые могут быть получены на разработанных нами постметаллоценовых катализаторах, предназначен для малотоннажного производства. Это напрямую связано с дефицитом разработанных технологий получения новых полиолефиновых материалов. Каталитические системы, разработанные на данном этапе выполнения контракта, являются высокопроизводительными катализаторами гомо- и сополимеризации олефинов, позволяющими с высокой эффективностью, в том числе и в условиях промышленного синтеза, создавать как традиционные, так и новые полиолефиновые материалы с широким спектром свойств. В частности, с использованием наших постметаллоценовых катализаторов могут быть получены: сверхвысокомолекулярный линейный полиэтилен (СВМП), низкомолекулярный ПЭ с концевыми винильными группами, высокорегулярный изотактический и синдиотактический полипропилен, высокомолекулярный атактический полипропилен, высшие поли- α -олефины. Все вышесказанное свидетельствует об очевидных перспективах внедрения полученных результатов в отечественное производство.

3.2.2. Открытие промотирующей и структурообразующей роли хлоридов лития и магния может быть использовано в работах по повышению эффективности всех типов катализаторов постметаллоценового типа и привести как к резкому росту активности каталитических систем, так и радикальному изменению свойств получаемых полимеров.

3.2.3. Эти исследования имеют как научное, так и прикладное значение, например, в части замены токсикологически опасного поливинилхлорида на эластичный полипропилен. Известные катализаторы из ряда металлоценов, способные выполнить эту задачу, являются неоправданно дорогостоящими для широкого промышленного использования. Несмотря на то, что гомогенные катализаторы практически всех каталитических процессов более активны, чем гетерогенные, реальные условия химической технологии вынужденно отдают предпочтение последним из-за существенного облегчения технологических операций, связанных с отделением продуктов реакции от катализатора, процессами регенерации и дальнейшей переработки и т.п. Именно поэтому при прочих равных и даже неравных условиях гомогенные катализаторы подвергают иммобилизации на носители различной природы, и эта задача нашла оригинальное решение в данном проекте на пути самоиммобилизации прекатализатора на побочных продуктах реакции их синтеза – хлоридах лития или магния.

3.2.4. *Коммерциализация проектом не предусмотрена.*

3.2.5. В настоящем проекте предлагаются новые, патентно чистые методы синтеза каталитических систем, предназначенных для синтеза полиолефинов с заданными свойствами. В настоящее время в Российской Федерации реализованы технологические процессы синтеза "обычных" полиолефиновых продуктов (полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, полипропилен). На данном этапе нашего проекта нами показана возможность получения сополимеров этилена с пропиленом и этилена с гексеном со степенью внедрения сомономеров от 5 до 36%. Полученные результаты могут быть внедрены в отечественное производство для получения каучуков - сополимеров этилена с пропиленом СКЭП. Полученные результаты по синтезу высоко- и сверхвысокомолекулярные поли- α -олефинов могут быть использованы в качестве присадки к нефти для улучшения реологических характеристик нефти.

4. Перспективы развития исследований

Краткая информация о перспективах развития выполненного в ходе выполнения проекта исследования.

1) В России нет междисциплинарных научных групп, сконцентрировавших в одном центре синтез и исследование прекатализаторов пост-металлоценового ряда, исследование самих катализаторов после их активации алюминийорганическими соединениями, изучение процессов полимеризации и сополимеризации олефинов и исследование структурных и

физико-механических свойств получаемых полимеров, кроме нашего научного коллектива, включающего в себя химиков-неоргаников с Химического факультета МГУ (лаб. Б. М. Булычева), химиков-органиков из ИНЭОС РАН (лаб. Ю.Н. Белокопя), специалистов в области синтеза и исследования высокомолекулярных соединений из ИПХФ РАН (лаб. Н.М. Бравой) и химиков-технологов из ООО НИОСТ (Томскнефтехим, лаб. Ю.М. Козаков). Существенными отличиями предлагаемого нами подхода является получение координационных соединений металлов 4 группы с хиральными и ахиральными лигандами, способными образовывать координационно-лабильные комплексы с перестраиваемой координационной сферой. Выбор вышеобозначенных лигандов обусловлен их большей доступностью, способностью давать материалы с интересными свойствами и технологичностью по сравнению с использованными ранее (проекты РФФИ 03-02-32580 и 03-32771) и перспективой более высокой активности в каталитической реакции за счет присутствия в молекуле нескольких центров основности. Кроме того, создание с *in situ* иммобилизованных каталитических систем позволит одноактно получать эффективные гетерогенные катализаторы, снизив тем самым количество отходов как в синтезе самих катализаторов, так и в производстве полимеров и сополимеров. Для решения основной задачи, поставленной в рамках данного проекта и связанной поиском пост-металлоценовых катализаторов, способных производить высоко- и сверхвысокомолекулярные сополимеры этилена с пропиленом и с альфа-олефинами с варьируемым содержанием сомономера в сополимере, нами планируется разработать методы синтеза моно- и би-, гомо- и гетерогенных катализаторов на основе феноксиминных и тетраарилдиоксоландиметанольных лигандов, и способ синтеза гетерогенизированных катализаторов иммобилизацией *in situ* на подложки из экологически безвредных солей щелочных, щелочно-земельных металлов и глин. Использование для заявленных в проекте целей хиральных комплексов с C_2 – симметрией предполагает создание катализаторов стереоселективных в синтезе полимеров с участием альфа-олефинов.

2) Авторским коллективом. в течении 10 лет ведутся исследования в области получения полимерных материалов с использованием новых типов постметаллоценовых катализаторов. За это время научные результаты были достигнуты в рамках выполнения проектов РФФИ (02-03-32580-а, 04-03-08018-офи_а, 05-03-32771-а, 06-03-08172-офи, 06-03-33038-а, 08-03-00956-а, 08-03-12134-офи) по синтезу и исследованию каталитических свойств пост-металлоценовых катализаторов в процессах полимеризации этилена и пропилена.

3) нет сотрудничества

5. Опыт закрепления молодых исследователей – участников проекта (этапа проекта) в области науки, образования и высоких технологий

Соловьев Михаил Владимирович 23.04.1985 года рождения защитил кандидатскую диссертацию, принят на работу на должность нс Исполнителя.

6. Вклад приглашенного руководителя в проект (этап проекта)

Приглашенного руководителя нет

Руководитель организации –
Проректор МГУ имени М.В. Ломоносова

Подольский В.Е.

Руководитель Проекта
Профессор кафедры химической технологии и новых
материалов химического факультета МГУ имени М.В.
Ломоносова

Булычев Б.М

Согласно пунктам 2.1 и 2.2 Приложения 3 к Соглашению

Научные и научно-технические результаты научно-исследовательской работы 4.2.

Методики экспериментов: Синтез лигандов и титановых комплексов на их основе

Синтез комплексов проводили в атмосфере аргона с использованием вакуумно-аргоновой техники Шленка. Тетрагидрофуран, дихлорметан, толуол, бензол, гексан и этилацетат марок “х.ч.” дополнительно очищали по стандартным методикам [85]. $TiCl_4$ («Fluka») перегоняли в атмосфере аргона. SiO_2 , 2,3,5,6-тетрафторанилин («Fluka») использовали без дополнительной очистки. Диизопропил-L-тарtrate и его диметилацеталь получали в соответствии с методикой, приведенной в работе [86].

Спектры ЯМР растворов лигандов в $CDCl_3$ записывали на приборах “Bruker WP-200” и “Bruker AMX-400”, ИК спектры - на спектрофотометре “Magna-IR 750”. Элементный анализ проводили на приборах “Carlo Erba-1106” и “Carlo Erba-1108”.

***N*-(3,5-Ди-трет-бутилсалицилиден)-2,3,5,6-тетрафторанилин (соединение-I, далее феноксиимин)** был получен по следующей методике: в двухгорлой колбе, снабженной насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, смешивали раствор дитретбутилсалицилового альдегида (0.85 ммоль) в толуоле, 2,3,5,6-тетрафторанилин (0.85 ммоль) и пара-толуолсульфоокислоту (0.01 ммоль). Реакционную смесь нагревали 20 ч, фильтровали, упаривали и очищали на хроматографической колонке с силикагелем (гексан-этилацетат=5-1, в качестве элюента), выделяли кристаллический желтый осадок, выход составил 62%. Найдено (%): C, 66.98; H, 6.58; N, 3.08. C, 58.64; H, 4.58; N, 3.15. $C_{21}H_{23}NOF_4$. Вычислено (%): C, 66.14; H, 6.04; N, 3.67. 1H NMR, δ : 1.50 (s, 18 H, But); 6.70 (m, 1 H, aniline); 6.82—7.42 (m, 2 H, H arom.); 8.64 (s, 1 H, CH=N); 13.95 (s, 1 H, OH).

Синтез Бис{*N*-(3,5-ди-трет-бутилсалицилиден)- 2,3,5,6-тетрафторанилин} титан(IV) дихлорид (Соединение 2) был получен по следующей методике: к раствору лиганда L-1 (0.37 г, 0.10 ммоль) в хлористом метиле (10 мл) в атмосфере аргона при перемешивании прибавляли $TiCl_2(OiPr)_2$ (0.12 г, 0.05 ммоль). Через 20 ч выпавший осадок красного цвета отфильтровали и перекристаллизовали из толуола. Выход 79%. Найдено (%): C, 57.87; H, 4.92; N, 2.96. $TiC_{42}H_{44}N_2O_2F_8Cl_2$. Вычислено (%): C, 57.34; H, 5.04; N, 3.18. ИК, ν/cm^{-1} : 1618 (C=N); 570 (Ti—O); 440 (Ti—N). 1H NMR, δ : 1.54 (s, 36 H, But); 6.30 (m, 2 H, анилин); 6.90—7.53 (m, 4 H, H arom.); 9.89 (s, 2 H, CH=N).

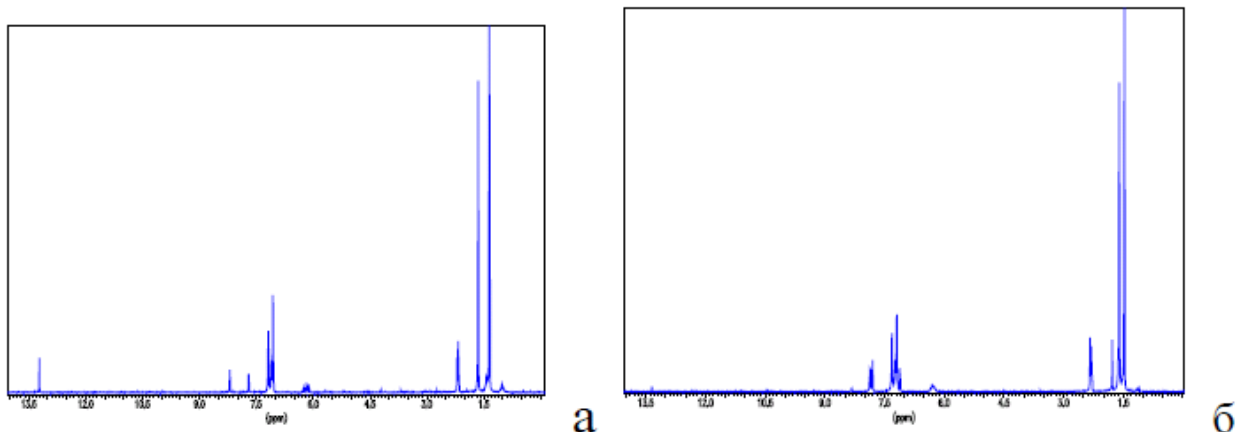


Рис. 1. ПМР спектр лиганда (соединения-1 (а)) и комплекса (соединение 2)(б).

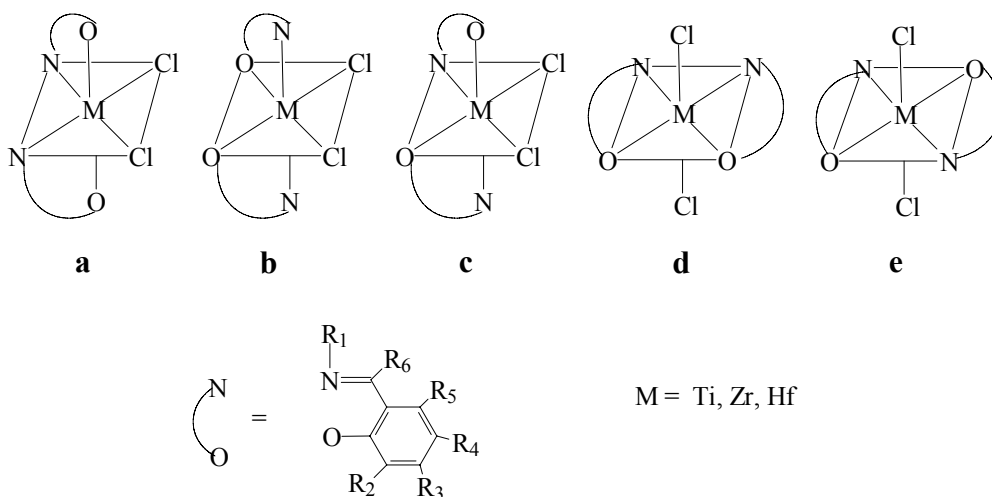


Рис.2. Возможные структуры стереоизомеров в октаэдрических комплексах металлов 4 группы с феноксииминным лигандом.

В растворе (данные ^1H , ^{13}C и ^{19}F ЯМР) комплексы существуют в виде смеси двух стереоизомеров с симметрией C_1 : преимущественно **a** и **c** (рис. 2). Цис-расположение хлорных лигандов является необходимым условием, поскольку в активированном состоянии эти позиции будут занимать растущая полимерная цепь и координационная вакансия для входящего олефина. Симметрия C_2 активного центра, как и в случае металлоценовых катализаторов, должна определять стереоселективность катализатора в полимеризации α -олефинов.

Методика синтеза (4 R, 5 R) - 2, 2- диметил - α, α', α' -тетра(перфторфенил) - 1,3 - диоксолан - 4,5 –диметанола (Соединение 3). В двугорлую колбу, высушенную и заполненную аргоном, помещали 1.25 мл перфторбензола (0.01 моль), растворенного в 30

мл эфира, при температуре -78°C и при перемешивании прибавляли 1 мл (0,00892 моль) бутиллития (10М раствора в гексане). Перемешивание продолжали 1 час, затем прибавляли 0,62 мл диэтилового эфира (R,R) винной кислоты (0,0025 моль). Температуру постепенно доводили до комнатной и реакционную смесь перемешивали 12 часов. Нейтрализовали насыщенным раствором хлорида аммония, органический слой отделяли, упаривали, продукт выделяли хроматографированием на колонке 2 см x 15 см (SiO_2 , элюент эфир:гексан = 1:5), кристаллизовали из метанола. Выход целевого продукта 0.7 г. (24%), Т. пл.= 106°C ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -18.4$ ($c = 1$, CHCl_3). Спектр ЯМР ^1H ($d\text{-CDCl}_3$) (δ , м.д.): 5,61 (с, 2H-OH), 4,36 (с, 2H), 1,6 (с, 6H). Найдено: С 45,05; Н 1,37 %. Для $\text{C}_{31}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{F}_{20}$ вычислено: С 45,20; Н 1,18%.

Строение хирального лиганда - производного тетраарил-1,3-диоксолан-4,5-диметанола подтверждено рентгеноструктурными исследованиями (рис. 3).

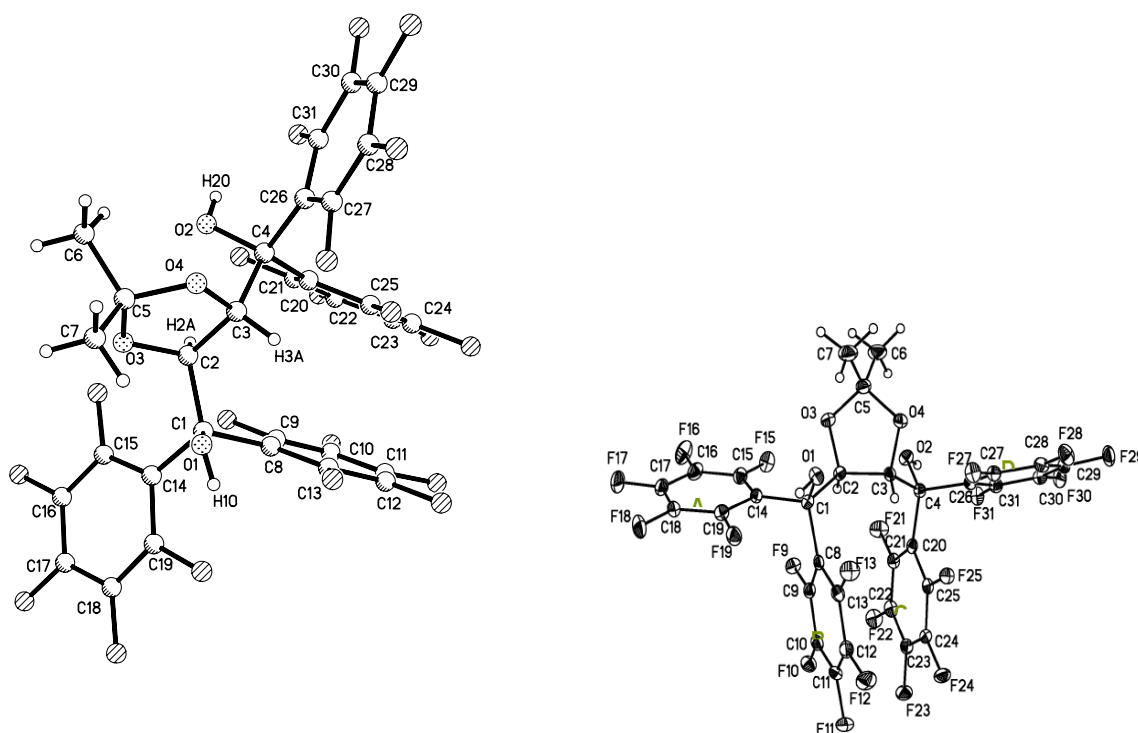


Рис. 3. Структура тетраперфторфенил-1,3-диоксолан-4,5-диметанола (ТАДДОЛ, Соединение 3) в двух ракурсах с 50% вероятностными эллипсоидами анизотропных смещений.

Изучение молекулярного строения на примере соединения 3 показало, что длины связей и валентные углы совпадают со стандартными для соответствующего типа связей. Несмотря на то, что угол между кольцами *B* и *C* близок к 0° , взаимодействие между ними

отсутствует, поскольку расстояние между плоскостями колец составляет 4.2 Å. В молекуле **3** обнаружены слабые внутримолекулярные контакты O(1)-H(1O)...F(19) и O(2)-H(2O)...F(31) и стекинг взаимодействие между перфторфенильными кольцами **B** и **D**.

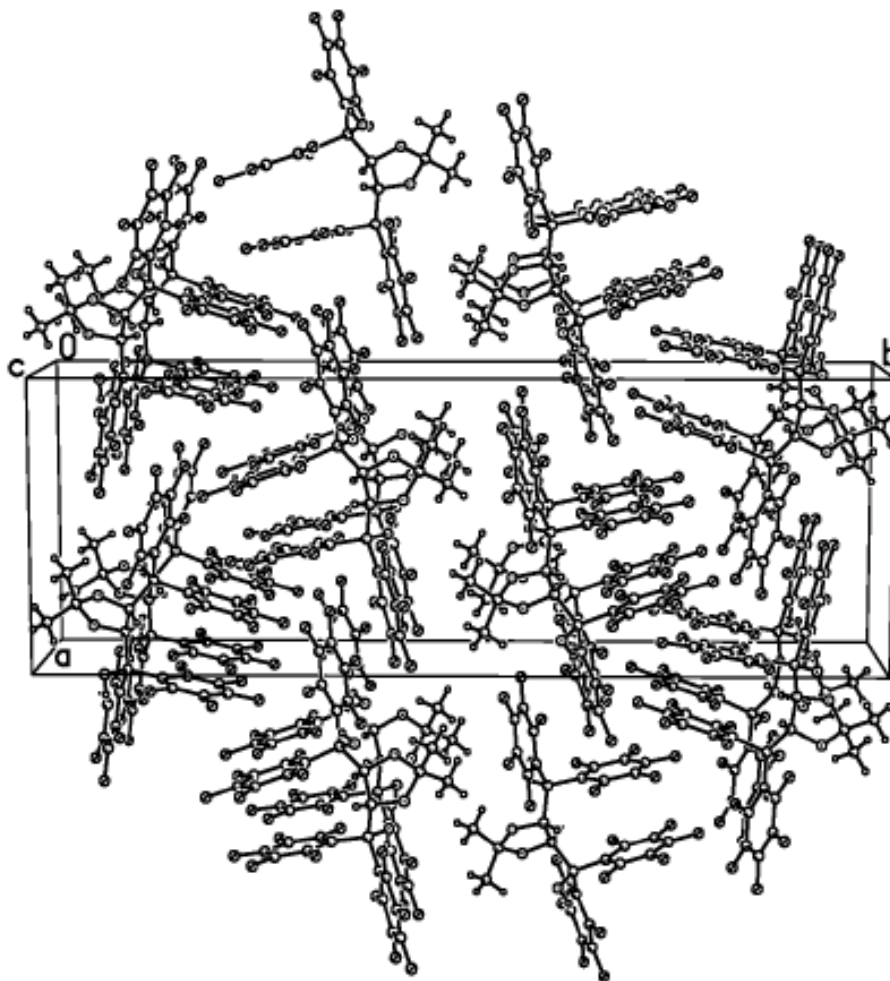


Рис. 4. Упаковка молекул ТАДДОЛ'а - Соединение **3** в кристаллической решетке

Методика синтеза (4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафенил-1,3-диоксолан-4,5-диметоксо-дихлоротитан TiCl₂(ТАДДОЛ) (Соединение 4).

К раствору ТАДДОЛа ((4 R, 5 R) - 2, 2- диметил - $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафенил) - 1,3 - диоксолан - 4,5 -диметанол) (0,933 г 2 ммоль) в 20 мл толуола добавили Ti(OiPr)₄ (0,65 мл, 22 ммоль), смесь перемешивали в течение 5 часов при 40°C. После чего раствор упаривали под вакуумом, добавляли 10 мл толуола и снова упаривали. Далее добавили 5 мл толуола и раствор SiCl₄ в толуоле (2 ммоль, 4 мл 0,5M раствора). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение одного часа, после чего дважды упаривали с толуолом, остаток высушивали под глубоким вакуумом. Выход: 1,160 г (82%). Для

получения кристаллов, пригодных для РСА, продукт кристаллизовали из смеси толуол/гексан=1/2. (количественный).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц) 0,70 (с, 6H), 5,16 (с, 2H), 7,26–7,38 (м, 12H), 7,39–7,47 (м, 4H), 7,47–7,55 (м, 4H). Вычислено (%) для $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Ti}$: C, 63,83; H, 4,84; Cl, 12,15. Найдено (%): C, 64,30; H, 4,91; Cl, 11,94.

Состав и строение полученного соединения установлена методами ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Структура комплекса **4** определена методом РСА и представлена на рис. 5. Основные длины связей и валентные углы в молекуле **4** приводятся в таблице 1.

Таблица 1. Основные длины связи (Å) и углы (град) для **4**.

| | | | |
|------------------|------------|-------------------|------------|
| Ti(1)-O(1) | 1.7930(17) | Ti(1)-O(4) | 2.1619(18) |
| Ti(1)-O(2) | 1.7858(17) | Ti(1)-Cl(1) | 2.2976(8) |
| Ti(1)-O(3) | 2.1637(19) | Ti(1)-Cl(2) | 2.3696(7) |
| O(1)-Ti(1)-O(2) | 95.32(8) | O(2)-Ti(1)-Cl(1) | 98.20(6) |
| O(1)-Ti(1)-O(3) | 90.93(8) | O(3)-Ti(1)-Cl(1) | 87.94(6) |
| O(1)-Ti(1)-O(4) | 173.66(8) | O(4)-Ti(1)-Cl(1) | 86.16(6) |
| O(2)-Ti(1)-O(3) | 170.80(8) | O(1)-Ti(1)-Cl(2) | 96.35(6) |
| O(2)-Ti(1)-O(4) | 90.64(7) | O(2)-Ti(1)-Cl(2) | 94.46(5) |
| O(3)-Ti(1)-O(4) | 82.90(7) | O(3)-Ti(1)-Cl(2) | 78.11(6) |
| O(1)-Ti(1)-Cl(1) | 95.11(6) | O(4)-Ti(1)-Cl(2) | 80.99(5) |
| | | Cl(1)-Ti(1)-Cl(2) | 96.68(6) |

В этом соединении атом титана имеет искаженное октаэдрическое окружение, создаваемое атомами хлора, атомами кислорода от исходного лиганда и атомами кислорода от молекул изопропанола, образовавшегося из уходящих изопропокси-групп. Атомы хлора находятся в апикальных положениях по разную сторону от плоскости, образованной атомами кислорода O(3)-O(4)-O(5)-O(6). Угол Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)=162.04(3)°. Межатомные расстояния Ti(1)-O(3) и Ti(1)-O(4) практически равны друг другу и составляют около 2.16 Å. Аналогичная картина равенства связей - около 1.79 Å - наблюдается для фрагментов Ti(1)-O(1) и Ti(1)-O(2). В то же время, расстояния Ti(1)-Cl(1) и Ti(1)-Cl(2) в молекуле немного различаются и составляют, соответственно, 2.298(1) и 2.370(1) Å. Согласно полученным структурным данным, комплекс **4** в кристаллическом состоянии имеет симметрию, близкую к C_2 , (если исключить из рассмотрения конформацию находящихся в координационной сфере титана молекул изопропанола) которая, в соответствии с результатами ЯМР спектроскопии, сохраняется и в растворах.

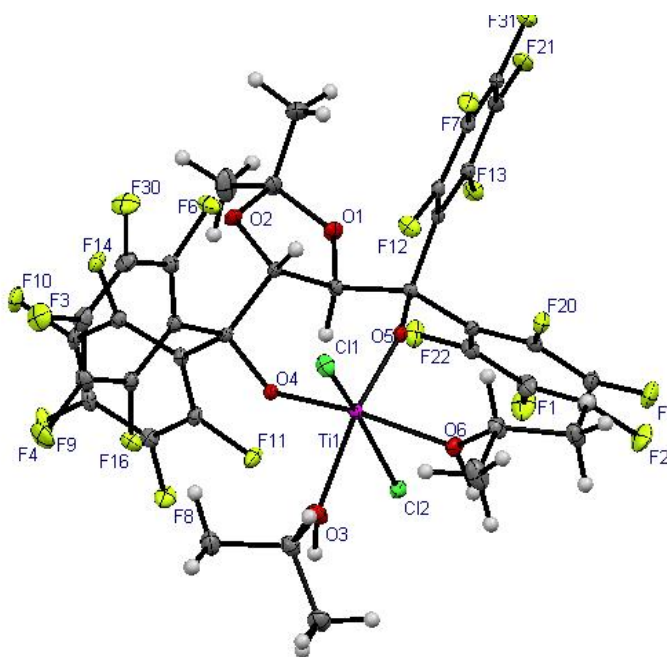


Рис. 5. Структура комплекса **4** по данным РСтА.

Методика синтеза (4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафенил-1,3-диоксолан-4,5-диметоксо-диизопропоксититан $\text{Ti}(\text{OiPr})_2(\text{ТАДДОЛ})$ (Соединение **5).**

К раствору ТАДДОЛа ((4 R, 5 R) - 2, 2- диметил - $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафенил) - 1,3 - диоксолан - 4,5 –диметанол) (0,933 г, 2 ммоль) в 20 мл толуола добавили $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (0,65 мл, 22 ммоль), смесь перемешивали в течение 5 часов при 40°C. После чего раствор упаривали под вакуумом, добавляли 10 мл толуола и снова упаривали. Перекристаллизовывали из пентана. Выход 52%.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., $\text{J}/\text{Гц}$) 0,61 (с, 3H), 1,05 (с, 12H), 4,24 - 4,32 (м, 2H), 5,01 (с, 2H), 7,08 – 7,35 (м, 12H), 7,42–7,49 (м, 4H), 7,53–7,60 (м, 4H). Вычислено (%) для $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{Ti}$: C, 70,47; H, 6,71. Найдено (%): C, 70,71; H, 6,90.

Методика синтеза (4R,5R)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафенил-1,3-диоксолан-4,5-диметоксо-дихлоротитан $\text{TiCl}_2(\text{ТАДДОЛ})$ (Соединение **6).**

К раствору ТАДДОЛа (Синтез (4 R, 5 R) - 2, 2- диметил - $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -фенил) - 1,3 - диоксолан - 4,5 –диметанол) (0,933 г 2 ммоль) в 20 мл толуола добавили $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (0,65 мл, 22 ммоль), смесь перемешивали в течение 5 часов при 40°C. После чего раствор упаривали под вакуумом, добавляли 10 мл толуола и снова упаривали. Далее добавили 5 мл толуола и раствор SiCl_4 в толуоле (2 ммоль, 4 мл 0,5M раствора). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение одного часа, после чего дважды упаривали с толуолом, остаток высушивали под глубоким вакуумом. Выход: 1,160 г (количественный).

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц) 0,70 (с, 6H), 5,16 (с, 2H), 7,26–7,38 (м, 12H), 7,39–7,47 (м, 4H), 7,47–7,55 (м, 4H). Вычислено (%) для $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{Ti}$: C, 63,83; H, 4,84; Cl, 12,15. Найдено (%): C, 64,30; H, 4,91; Cl, 11,94.

Методика синтеза [(4*R*,5*R*)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетра-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол] титан (IV) дихлорида, иммобилизованного на хлорид лития (Соединение 7).

В двухгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали (4*R*, 5*R*) - 2, 2- диметил - $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетра(перфторфенил) - 1,3 - диоксолан - 4,5 -диметанол (0.16 г, 0.00020 моля), 10 мл толуола, затем при -78°C прибавляли по каплям 0.042 мл (0.00042 моля) 10М раствора бутиллития в н-гексане. После этого температуру реакционной среды медленно доводили до комнатной, перемешивали 4 ч, охлаждали до -40°C , прибавляли TiCl_4 (0.02 мл, 0.00020 моля), медленно доводили до комнатной температуры, органический слой упаривали. Выход – 0.25 г., 88%. Найдено, % : C, 37.12; H, 0.84 Ti, 4.47; Cl, 13.45; для $\text{C}_{31}\text{H}_8 \text{O}_4 \text{Li}_2\text{TiF}_{20}\text{Cl}_4$ вычислено, %: C, 37.20; H, 0.77; Ti, 4.56; Cl, 13.77. Т. пл.= 294°C ; $[\alpha]_{\text{D}}^{\text{RT}} = +18.40$ ($c = 1$, толуол). Спектр ЯМР ^1H (d_8 - толуол), (δ , м.д.): 4.69 (с, 2H, CH_3); 1.43 (с, 6H, CH_3).

Методика синтеза титанового комплекса [(4*R*,5*R*)-2,2-диметил- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетра-(перфторфенил)-1,3-диоксолан-4,5-диметанол] титан (IV) дихлорид, иммобилизованного на хлорид магния (Соединение 8).

В двугорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали (4*R*, 5*R*) - 2, 2- диметил - $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетра(перфторфенил) - 1,3 - диоксолан - 4,5 -диметанол (0.20 г, 0.00024 моля), 10 мл толуола, затем при -78°C прибавляли по каплям 0.43 мл (0.00070 моля) 1,9 М раствора бутилмагнийхлорида в диэтиловом эфире. После этого температуру реакционной среды медленно доводили до комнатной температуры, упаривали эфир в противотоке аргона. Реакционную смесь охлаждали до -40°C , прибавляли TiCl_4 (0.03 мл, 0.00024 моля), медленно доводили до комнатной температуры, упаривали органический слой. Выход – 0.25 г., 76%. Найдено, % : C, 35.69; H, 0.72; Ti, 4.55; Cl, 13.39; для $\text{C}_{31}\text{H}_8 \text{O}_4\text{Mg TiF}_{20}\text{Cl}_4$ вычислено, %: C, 35.91; H, 0.77; Ti, 4.54; Cl, 13.71. Т. пл.= 249°C . Спектр ЯМР ^1H (d_8 - толуол), (δ , м.д.): 4.69 (с, 2H, CH_3); 1.43 (с, 6H, CH_3). Полученный *in-situ* комплекс, без дополнительной очистки, был использован в качестве прекатализатора.

Методика проведения полимеризации этилена.

При изучении каталитических реакций полимеризации этилена применяли толуол и гептан марки “осч”. Перед использованием растворители очищали от возможных примесей по стандартной для данного процесса методике. Полиметилалюмоксан фирмы Witco использовали в виде 10%-ного раствора в толуоле, молекулярная масса – 58 г/моль. Аргон и этилен (“осч”), сушили пропусканием газов через колонку, заполненную молекулярными ситами 5 Å.

Полимеризацию этилена осуществляли в толуоле в стальном реакторе объемом 200 см³ при давлении этилена 1 - 11 атм. Предварительно реактор откачивали 1 ч при 90°C, затем охлаждали до нужной температуры, добавляли при перемешивании 100 мл толуола, 3,5 мл ($6 \cdot 10^{-3}$ моль) полиметилалюмоксана (МАО) и этилен (1 атм). Реакцию полимеризацию начинали через 15-20 минут после окончания подготовительных операций, разбивая в реакторе стеклянную ампулу, содержащую 0,05 г катализатора ($6 \cdot 10^{-5}$ моль Ti), соединение 8 (соотношение Al/Ti = 100). Полимеризацию прекращали введением в содержимое реактора 10%-ного раствора HCl в этиловом спирте. Полимерный продукт отфильтровывали, промывали спиртом и водой и высушивали в вакууме при 50-60°C до постоянного веса. Выход 0,1 г. Температура плавления 139°C. $\Delta H_{пл}$, 180 Дж/г. Степень кристалличности 27%.

Методика проведения полимеризации пропилена (Полимеризация пропилена «в массе»)

Полимеризацию пропилена проводили в интервале температур 40-70°C в стальном реакторе с мешалкой в режиме полного заполнения реактора жидким мономером при давлении, превышающем насыщенную упругость паров пропилена, соответствующем данной температуре. Перед проведением эксперимента стальной реактор (объем 200 мл) вакуумировали в течение 1 ч при температуре опыта, несколько раз промывали пропиленом, затем понижали температуру до 10° С и заполняли жидким пропиленом (10.89 моль/л). После достижения рабочей температуры (50°C) включали мешалку, вводили 3,1 мл ($5,3 \cdot 10^{-3}$ моль) МАО и разбивали стеклянную ампулу, содержащую 0,045 г катализатора ($4,8 \cdot 10^{-5}$ моль Ti), соединение 8 (соотношение Al/Ti = 110), размещенную в нижней части реактора. Скорость полимеризации определяли по количеству пропилена, который вводили градуированным шприцом для поддержания постоянного давления в реакторе в ходе опыта. После завершения времени полимеризации (1 ч) давление в аппарате стравливали до атмосферного, реактор открывали, в реакционную смесь добавляли этиловый спирт, содержащий 10% раствор HCl. Высадившийся полимер отфильтровывали, промывали водой, сушили при комнатной

температуре, затем - в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80°C до постоянной массы.

Выход 8 г. ^{13}C NMR (*mmmm* 25.5%, *mmmr* 8.9 %, *rmmr* 3.4 %, *mmrr* 9.6 %, *mmrm*+ *rmmr* 14.2 %, *rmrm* 5.0 %, *rrrr* 14.4%, *mrrr* 9.7, *mrrm* 9.2 %), $M_w = 550900$ г/моль, $M_w/M_n = 10.1$. Механические свойства: модуль упругости 2.9 МПа, ϵ_r , % 1800, σ_t , МПа 6.4 % . Температура плавления 150°C, $\Delta H_{пл}$, 22 Дж/г. $M_w = 1180000$, $M_w/M_n = 4,8$. Степень кристалличности 17% (рис 1).

Методика проведения полимеризации пропилена (Полимеризация пропилена в гептане).

При изучении каталитических реакций полимеризации пропилена применяли толуол марки «осч», гептан «осч». Растворители очищали от возможных примесей перегонкой над натриевой пылью дважды. Аргон и пропилен («ос.ч.») сушили пропусканием газов через колонку, заполненную молекулярными ситами 5Å. После полного растворения пропилена в гептане и достижения рабочей температуры (50°C) в реактор последовательно вводили 4,5 мл ($5,3 \cdot 10^{-3}$ моль) MAO и 0,07 г катализатора ($7,8 \cdot 10^{-5}$ моль Ti), соединение 8 (соотношение Al/Ti = 68). После прекращения времени полимеризации (1 ч) реакцию останавливали обработкой содержимого 10%-ным раствором HCl в этаноле. Полимерный продукт отфильтровывали, промывали этанолом и водой и сушили в вакууме при 50—60 °C до постоянной массы. Выход 1,3 г.

^{13}C NMR (*mmmm* 27.1 %, *mmmr* 3.6 %, *rmmr* 9.6 %, *mmrr* 9.9 %, *mmrm*+ *rmmr* 15.6 %, *rmrm* 6.2 %, *rrrr* 14.0 %, *mrrr* 10.0, *mrrm* 7.1 %). Температура плавления 150°C, $\Delta H_{пл}$, 22 Дж/г. $M_w = 311000$, $M_w/M_n = 13,2$. Степень кристалличности 40%.

Методика проведения полимеризация пропилена в толуоле.

После полного растворения пропилена в толуоле и достижения рабочей температуры (50°C) в реактор последовательно вводили 6,3 мл ($1,1 \cdot 10^{-2}$ моль) MAO и 0,07 г катализатора ($7,8 \cdot 10^{-5}$ моль Ti), соединение 8. После прекращения времени полимеризации (1 ч) реакцию останавливали обработкой содержимого 10%-ным раствором HCl в этаноле. Полимерный продукт отфильтровывали, промывали этанолом и водой и сушили в вакууме при 50—60 °C до постоянной массы. Выход 1,1 г.

^{13}C NMR (*mmmm* 28.9 %, *mmmr* 9.4 %, *rmmr* 3.2 %, *mmrr* 10.0 %, *mmrm*+ *rmmr* 12.6 %, *rmrm* 5.0 %, *rrrr* 16.2 %, *mrrr* 10.1, *mrrm* 5.6 %). $M_w = 143432$, $M_w/M_n = 9.4$. Степень кристалличности 23%.

Методика проведения сополимеризации пропилена и этилена

Сополимеризацию пропилена и этилена также проводили в режиме полного заполнения реактора жидким пропиленом. Концентрацию этилена поддерживали постоянной в ходе опыта (соотношение этилен-пропилен = 60-40). Все операции по сборке аппаратуры, порядку подготовки и способам введения в реактор тестируемых комплексов и газообразного пропилена, а также измерению кинетики полимеризации аналогичны описанным ранее для полимеризации этилена и пропилена. После полного растворения смеси этилена и пропилена в толуоле и достижения рабочей температуры (50°C) в реактор последовательно вводили 6,3 мл ($1,1 \cdot 10^{-2}$ моль) MAO и 0,07 г катализатора ($7,8 \cdot 10^{-5}$ моль Ti), катализатор 8. Полимерный продукт отфильтровывали, промывали этанолом и водой и сушили в вакууме при 50—60 °C до постоянной массы. Выход 13,5 г. $M_w = 560000$, $M_w/M_n = 2.8$. Степень кристалличности 8%.