

УДК 541.64:547.313

© 1990 г.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α-ОЛЕФИНОВ

Кренцель Б. А., Нехаева Л. А.

Рассмотрены и оценены достижения последнего десятилетия в области создания и применения металлокомплексного катализа в полимеризации α -олефинов. Охарактеризованы пути модификации известных ранее катализитических систем, приведены экспериментальные данные по изучению катализаторов нового типа, в том числе Ti-Mg-, металлоценовых, лантаноидных, илидных систем. Высказаны соображения о дальнейшем повышении активности и стереоспецифичности металлокомплексных катализаторов применительно к химии полиолефинов.

Библиография — 242 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2034
II. Модификация классических циглер-наттовских катализитических систем	2035
III. Новые типы катализитических систем	2041
IV. Выявление новых возможностей создания высокоэффективных металлокомплексных катализитических систем	2051

I. ВВЕДЕНИЕ

Революционизирующим событием в химии текущего столетия явилось открытие К. Циглером и Дж. Натта металлокомплексного катализа полимеризации олефинов. Это открытие имело не только выдающееся научное значение, но и привело к принципиально новому и простому пути получения одного из важнейших промышленных полимеров — полиэтилена — и синтезу неизвестных ранее кристаллических стереорегуляторных полиолефинов — полипропилена и ряда других. В наши дни, пожалуй, трудно найти отрасль химии, не испытавшую в теоретическом и практическом аспектах большее или меньшее влияние металлокомплексного катализа. Металлокомплексный катализ оказал большое влияние на развитие и совершенствование таких приоритетных областей теоретической и прикладной химии, как полимеризация диенов и создание стереорегуляторных каучуков, активация алканов, высокоэффективные и селективные процессы гидрирования непредельных соединений, гидроформилирование и многие другие.

Он завоевал прочные позиции в современной химической промышленности как при производстве многотоннажных продуктов, определяющих промышленный потенциал страны — синтетических каучуков, полиолефинов, — так и при получении продуктов так называемой малой химии. Не последнюю роль играет металлокомплексный катализ и в развитии некоторых биотехнологических процессов, значение которых в последние годы возрастает.

Однако наиболее важной областью применения МКК в промышленности остается полимеризация непредельных углеводородов — α -олефинов, диенов, ацетиленов и пока в меньшей степени алленов.

Металлокомплексная катализитическая система, используемая для полимеризации α -олефинов, состоит из трех основных компонентов: 1) переходного металла; 2) связанного с переходным металлом лиганда (или нескольких разных лигандов) и 3) электронодонорного и/или электроноакцепторного соединения, оказывающего непосредственное влияние на

активность и селективность всей системы, включая стереоселективность (при полимеризации олефинов C_3 и выше). Кроме того, если применяется гетерогенизированный металлокомплексный катализатор, то он включает полимерный или иной носитель — матрицу, характер которой также влияет на стабильность, селективность и активность всей катализитической системы.

Можно создать практически неограниченное количество катализитических систем, варьируя тип упомянутых выше компонентов. И действительно, со времени открытия и применения металлокомплексных катализаторов Циглера-Натта было предложено (и, в большинстве случаев, запатентовано) много сотен, если не тысяч катализитических систем для полимеризации этилена, стереоспецифической полимеризации α -олефинов (C_3 — C_6), диенов, ацетиленовых и алленовых углеводородов. Однако практическое применение до недавнего времени получили лишь некоторые соединения таких переходных металлов, как Ti, V и Cr. Металлокомплексным системам на их основе посвящено много фундаментальных исследований и практических разработок.

Сейчас не вызывает сомнения, что непременным условием реализации катализитического акта является координация субстрата (в реакциях полимеризации им является мономер) с соединением переходного металла. Образующиеся металлоорганические интермедиаты участвуют в полимеризационном процессе, определяют его механизм и оказывают существенное влияние на кинетику реакции и структуру образующегося полимера.

Однако до сих пор остаются во многом неясными природа активных центров и методы регулирования их действия.

Состав интермедиатов зависит от характера переходного металла в катализитическом комплексе, типа лигандного окружения и донорно-акцепторных взаимодействий, реализуемых в сфере реакции. Все эти обстоятельства осложняют достоверное установление структуры и механизма действия активных центров, что оказывается в настоящее время еще более затруднительным, благодаря широкому использованию металлокомплексных систем, иммобилизованных на полимерной (или иной) матрице, так как в этом случае существенно может измениться истинная структура активного центра.

При создании металлокомплексного катализатора необходимо добиваться удачного сочетания высокой эффективности, стабильности и стереоселективности. Над решением этих задач работают многие группы исследователей.

Обычно это достигается благодаря модификации классических циглер-наттовских катализитических систем, или созданием новых типов катализитических систем.

Существует целый ряд теоретических и экспериментальных публикаций и обзоров в советской и зарубежной литературе на эту тему [1—22]. Несмотря на это до сих пор проблемы МКК полимеризации олефинов далеки от полного решения и оставляют достаточно широкое поле для научных поисков и свершений. Это послужило причиной написания данного обзора.

II. МОДИФИКАЦИЯ КЛАССИЧЕСКИХ ЦИГЛЕР-НАТТОВСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Имея в виду несомненную условность принятой нами классификации, мы относим к классическим циглер-наттовским системам катализитические системы, в состав которых входят соединения Ti, V, Cr и некоторых других переходных металлов в сочетании с алкилпроизводными Al. Наибольшее количество работ посвящено Ti-содержащим катализитическим системам, открытым и впервые изученным Циглером и Натта с сотр. [2].

При полимеризации этилена и других α -олефинов с катализаторами, содержащими соединения Ti, существенное значение имеет высокая активность связи Ti—C. Эта активность связана с ее низкой энергией и

возможностью частичного возбуждения под влиянием внедрения полимеризующегося мономера [23, 24].

В ряде фундаментальных работ советских исследователей, изучавших достаточно подробно особенности связи Ti—С, была выдвинута гипотеза о «лабильности» этой связи. Понятие «лабильность» означает высокую чувствительность энергетического профиля титан-углеродной связи (и в конечном счете ее энергии) к лигандному окружению переходного металла, к процессам ассоциации и диссоциации, протонирования и комплексообразования [8].

О возможности активации связи Ti—С и, следовательно, о повышении активности всей катализитической системы в полимеризации олефинов, свидетельствуют некоторые экспериментальные данные. Так, показано [24—32], что активация металл-углеродной связи (вплоть до ее гомолитического распада) происходит под действием органических оснований, кислот Льюиса, протонодонорных соединений, а также микрокаличеств воды.

Существенное влияние на активность и стереорегулирование полимеризации (на примере полимеризации пропилена) оказывает используемая форма титансодержащих компонентов в металлокомплексных системах [33—43]. Так, применение микросферического $TiCl_3$ позволяет обеспечить 98%-ную (и выше) степень изотактичности образующегося полипропилена [44—47]. Существенным является и то, что микросферический $TiCl_3$ дает возможность получить сразу гранулированный полипропилен, который не удается производить с помощью традиционных циглер-нннтовских катализитических систем, и, тем самым, в производстве полипропилена может быть исключена энергоемкая технологическая стадия — гранулирование полимера. Происходит как бы репликация структуры (сферы) катализатора в полимере [37].

Усовершенствование классической катализитической системы $TiCl_3 + AlR_3$ преимущественно шло по пути введения некоторых активирующих добавок, среди которых наибольший интерес представляют магний-органические соединения [48—51]. Модифицированные этими добавками катализаторы явились прообразом новых Ti—Mg-металлокомплексных систем, которые будут рассмотрены ниже.

В табл. 1 [52] содержатся экспериментальные данные, характеризующие активность модифицированных катализаторов полимеризации этилена. Для сравнения укажем, что на типичных циглер-нннтовских системах выход полиэтилена на единицу катализатора примерно в 1,5—2 раза ниже.

Уже в самых первых работах по исследованию полимеризации этилена на циглер-нннтовских катализаторах было установлено, что молеку-

Таблица 1

Активность Ti—Al-катализаторов полимеризации этилена, модифицированных магнийорганическими соединениями

Компоненты катализитической системы			Производительность, г ПЭ/г Ti	[η], дл/г
Ti	Al	Mg		
$TiCl_4$	$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	$(C_6H_5)_2Mg$	18 420	13,8
	$(C_2H_5)_2Al_2Cl_4$	$(C_6H_5)_2Mg$	19 300	13,0
	$(C_2H_5)_3Al$	$(C_6H_5)_2Mg$	31 600	11,2
	$(C_4H_9)_3Al$	$(C_6H_5)_2Mg$	21 140	12,3
	$(C_2H_5)_x(C_4H_9)_yAl$	$(C_6H_5)_2Mg$	18 380	14,2
	$(C_2H_5)_2AlCl$	$(\text{трет}-C_4H_9)_2Mg$	18 375	18,6
	$(C_2H_5)_2AlCl$	$(\text{н-}C_3H_7)_2Mg$	32 700	16,2
	$(C_2H_5)_2AlCl$	$(\text{н-}C_4H_9)(OC_3H_7)Mg$	24 500	17,2
	$(C_2H_5)_2AlCl$	$C_{12-25}H_{25}MgBr$	34 160	19,9
	$(C_2H_5)_2AlCl$	$(C_6H_5)_2Mg$	20 120	22,6
$Ti(OC_4H_9)_4$	$(C_2H_5)_2AlCl$	$(C_6H_5)_2Mg$	21 000	20,8
$Ti(OC_4H_9)_3Cl$	$(C_2H_5)_2AlCl$	$(C_6H_5)_2Mg$	22 400	24,1
$Ti(OC_4H_9)_2Cl_2$	$(C_2H_5)_2AlCl$	$(C_6H_5)_2Mg$	20 800	23,8
$Ti(OC_4H_9)Cl_3$	$(C_2H_5)_2AlCl$	$(C_6H_5)_2Mg$		

лярную массу полиэтилена можно регулировать, добавляя водород, который обрывает цепь [53—56]. Однако в последнее время было показано, что в некоторых случаях водород одновременно может повышать активность катализатора [55]. В настоящее время механизм этого явления служит предметом изучения, и однозначной точки зрения на активирующую роль водорода пока нет.

Активирующее действие водорода на металлокомплексный катализатор наблюдалось не только при полимеризации этилена, но и пропилена и других α -олефинов [57—59].

Микросферический $TiCl_3$ успешно использовался и для сополимеризации пропилена и стирола [60]. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании каталитической системы $(RC_5H_4)_2TiMe_2$ ($R = H, Me_3$) + $TiCl_3$. Этот катализатор позволяет получать статистические сополимеры стирола и пропилена. С его помощью получены высокоизотактические полимеры на основе пропилена (изотактичность $>99\%$), n -бутена (изотактичность $>98\%$), полистирола (изотактичность $>99\%$). В случае полимеризации этилена образовывался высококристаллический полиэтилен, практически не содержащий в макромолекуле этильных разветвлений [44, 45].

С помощью микросферического $TiCl_3$ были синтезированы блоксополимеры пропилена и этилена [61, 62]. Для улучшения морфологии полученного с использованием δ - $TiCl_3/Al(C_2H_5)_3$ сополимера этилена с пропиленом рекомендуют проводить предварительную активацию этого катализатора небольшими количествами α -олефинов ($C_4—C_{12}$) или этиленом [63]. Были предприняты некоторые попытки описания роли этого процесса [56, 64—66]. Однако указанный факт нуждается в более детальном исследовании.

Существенное влияние на активность катализаторов Циглера—Натта оказывают, как уже отмечалось выше, донорно-акцепторные взаимодействия, реализуемые при добавлении в реакционную сферу электронодонорных или электроноакцепторных соединений. В литературе приведено множество примеров, подтверждающих этот эффект [67—73].

Обращают на себя внимание недавно опубликованные данные финских исследователей [74], изучавших полимеризацию пропилена на циглер-наттовских катализаторах с участием кремнийсодержащих донорных добавок. В качестве донорных добавок использовались следующие соединения кремния: $RSi(OCH_3)_3$, $R^1R^2Si(OCH_3)_2$, $RSi(OC_2H_5)_3$, $R^1R^2Si \cdot (OC_2H_5)_2$, $RSi(CH_3)_3$, R^1R^2SiH , $(n-C_3H_7O)_3SiCH_3$, $(CH_3)_2Si(OC(CH_3) = CH_2)_2$.

Было установлено, что донорные добавки главным образом селективно дезактивируют атактические активные центры, увеличивая тем самым выход высокомолекулярного изотактического полипропилена. В работе содержатся данные, характеризующие зависимость влияния указанных выше доноров от их структуры.

Интересные результаты недавно были опубликованы Сога с сотр. [75], которые предложили использовать для получения изотактических полиолефинов из пропилена, бутена-1 и 4-метилпентена-1 сферический $TiCl_3$ в сочетании с Cp_2TiMe_2 без участия в каталитическом комплексе Al -органических соединений.

Одним из важнейших способов модификации циглер-наттовских каталитических систем является их гетерогенизация или, иначе говоря, иммобилизация активных центров на носителе. В качестве носителей могут использоваться как неорганические соединения, так и сами полимеры — полиэтилен, полипропилен и т. п. Иммобилизованные металлокомплексные системы обладают существенно более высокой стабильностью по сравнению с обычными, а также оказываются технологичнее в осуществлении полимеризационного процесса в промышленных условиях [1, 19, 76—90].

Одними из первых в этом направлении стали работать Кабанов с соавт. [91—92], создавшие так называемые гель-иммобилизованные каталитические системы (ГКС). С целью получения таких катализаторов

к полимерам сначала прививают функциональные мономеры, например, в бутадиен-стирольный каучук с помощью сополимеризации (обычной или блок) вводится функциональный мономер — винилпиридин или какой-либо другой — затем к набухшему в растворителе каучуку (гелю) добавляют соединения переходного металла ($TiCl_4$, VCl_4 , Cp_2TiCl_2 , $Ti(OPr)_4$ и т. п.), которые закрепляются по функциональным группам. После удаления растворителя гель-иммобилизованный катализатор (ГК) способен сохраняться на воздухе, не теряя своей потенциальной активности в течение длительного времени. При введении ГК в растворитель, в котором осуществляется полимеризация этилена или другого α -олефина, он набухает, и активные центры становятся доступными для взаимодействия с мономером и обычными сокатализаторами — AlR_2Cl , AlR_3 и т. п. Следует заметить, что в тех случаях, когда скорость полимеризации превышает скорость диффузионных процессов, связанных с удалением полимера из геля, возможно разрушение всей системы. Поэтому наиболее эффективным использование ГКС оказывается в процессах олигомеризации олефинов.

Осуществлена функционализация полиолефинов для последующего закрепления на них по соответствующим функциональным группам соединений переходного металла [26]. Таким образом были получены иммобилизованные на полипропилене через акрилатные группы Ti -содержащие катализаторы полимеризации пропилена, обладающие высокой стабильностью и обеспечивающие получение изотактического полипропилена (96—97%).

Недавно была осуществлена гетерогенизация гомогенных металлокомплексных катализитических систем с помощью хелатообразования с макролигандами [93]. Для этой цели предварительно была проведена функционализация поверхности ПЭ. Затем функционализированный носитель за счет полимераналогичных превращений трансформировали в хелатирующие макролиганды, образующие с соединениями переходных металлов гетерогенизированный катализатор. В качестве соединений переходных металлов были использованы $TiCl_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, VCl_4 , $Ni(OOCCH_3)_2$, $CoCl_2$, $Co(OOCCH_3)_2$.

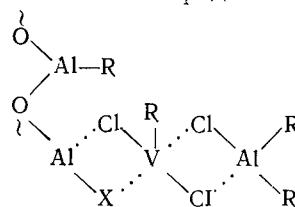
Особого внимания заслуживает бифункциональный иммобилизованный катализатор, содержащий соединения Ni и Ti (или V), применяемый для одноступенчатого получения линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП). Его действие основано на эффективной димеризующей способности Ni -активных центров. Вторым активным центром в таком катализаторе являются традиционно используемые в циглер-нattaовских катализаторах соединения Ti или V [93].

Бесспорно, что идея получения ЛПЭНП из этилена в одну стадию заманчива, но необходимо иметь в виду сложность регулирования одновременно работающих разных активных центров.

В периодической литературе обращалось внимание на природу активных центров нанесенных ванадиевых катализаторов полимеризации этилена. Для иммобилизации компонентов катализатора были выбраны носители, содержащие функциональные гидроксильные группы (и адсорбированную воду) — $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$, каолин, мел, пирит, — а также носители с реакционноспособными алкильными группами — полиалкилалюмоксаны $R_2Al-(OAlR)_m-(OAlX)_n-OAlR_2 \cdot kEt_2O$, где $X = Cl$, OMg , *изо*-*Bu*, $OR(OC_6H_5)_2$; $n+m \geq 20$; $k=0,1$ [94—96]. Из соединений ванадия высшей валентности использовали $VOCl_3$, VCl_4 , $VO(OEt)_3$, в качестве алюминийорганического компонента — этильные и *изо*-бутильные производные алюминия.

На поверхности носителя фиксировались связи $Si-O-V$ и $V-O-Al$. Сокатализатором служил Al (*изо*-*Bu*)₃. Экспериментально было показано, что в катализитических комплексах нанесенных систем имеет место химическое связывание ванадия с поверхностью носителя, которое снижает подвижность атома ванадия и уменьшает вероятность образования октаэдрически координированного ванадия. Наибольшей катализитической активностью в полимеризации этилена обладают ванадий-алюмоксаны.

новые системы, в которых активный центр не имеет химической связи с носителем. Структура активных центров ванадий-алюмоксановых катализаторов схематически может быть представлена следующим образом:



Иммобилизованные на алюмоксанах ванадиевые катализаторы более стабильны, чем иммобилизованные на оксидных носителях. Их производительность также в 4–6 раз выше.

В исследовании [97] были рассмотрены некоторые новые подходы к процессам стереорегулирования при полимеризации пропилена на твердых комплексных катализаторах на основе α - и δ - $TiCl_3$ (или VCl_3) + AlR_3 (или AlR_2Cl). Экспериментально доказан полицентровой механизм полимеризации. Активные центры катализатора различаются как по реакционной, так и по стереорегулирующей способности [98].

Существенно, что практически однородная по стереорегулярности изотактическая фракция ПП является неноднородной по ММ. Этот факт свидетельствует о том, что два типа активных центров катализатора — по активности и стереоспецифичности — не являются взаимосвязанными. Это обстоятельство необходимо иметь в виду при интерпретации экспериментальных данных по стереоспецифической полимеризации пропилена и других α -олефинов.

Советские исследователи [99] изучили механизм формирования и структуру активных центров, образующихся при закреплении металлоорганических катализаторов на поверхности носителя. Это имеет существенное значение для реализации управляемой полимеризации этилена и других α -олефинов на гетерогенизированных катализаторах, так как процесс закрепления активных центров на поверхности носителя и дальнейшая полимеризация сопровождаются рядом достаточно сложных побочных реакций, оказывающих влияние на активность всей катализической системы и кинетические закономерности полимеризации. В качестве модельного был выбран процесс закрепления металлокомплексов $TiCl_4$ и $AlEt_2Cl$ или $AlEt_3$ на поверхности аэросила.

Было установлено, что при полимеризации этилена и пропилена на данной катализитической системе, в зависимости от условий ее образования могут возникать активные центры различного типа. Так, при обработке уже закрепленного соединения титана алюминийорганическими соединениями («прямой» способ), титан находится на поверхности носителя в виде изолированного комплекса $TiCl_4$, а не образует фазу $TiCl_3$, как предполагалось ранее [82].

Использование «обратного» способа закрепления катализатора, при котором первым закрепляют $AlEt_3$, приводит к формированию фазы $TiCl_3$ на поверхности носителя. При взаимодействии $AlEt_3$ с OH-группами аэросила на поверхности образуются алкилы типа $Si—O—AlEt_2$, обладающие хорошей восстановливающей способностью. По данным полярографии, после взаимодействия таких групп с $TiCl_4$ образуется система, содержащая максимальное количество Ti^{3+} (95%) и практически не содержащая Ti^{4+} и Ti^{2+} .

Совсем иную природу имеют активные центры, образующиеся на поверхности при «обратном» способе формирования закрепленных металлокомплексов, если вместо $AlEt_3$ использовать $AlEt_2Cl$. При этом в результате реакции с OH-группами образуются соединения $Si—O—Al$ пониженной реакционной способности, и после адсорбции $TiCl_4$ формируется поверхностный комплекс, в котором титан остается практически полностью в четырехвалентном состоянии. Такие центры обладают

высокой активностью в процессе полимеризации пропилена, в результате чего образуется малорегулярный низкомолекулярный полипропилен.

По данным ИК-спектроскопии, полипропилен, образующийся на центрах этого типа, содержит большое количество аномальных присоединений и близок к полипропилену, получающемуся на классических катионных катализаторах (BF_3 , AlBr_3). Атактическая фракция полипропилена практически не отличается от традиционной.

Таким образом рассмотренные выше экспериментальные данные позволяют сделать заключение о возможности целенаправленного формирования различных активных центров при полимеризации α -олефинов на гетерогенизированных циглер-наттовских каталитических системах.

В работах Ф. С. Дьячковского с сотр. [100, 101] было найдено, что при использовании каталитических систем на основе $\text{Ti}(\text{OR})_4$, TiCl_3 и $\text{VO}(\text{OR})_4$, фиксированных на графите, удается получить высокоизотактический ПП. Выдвинута гипотеза, что графит играет роль своеобразного макролиганда, обеспечивающего формирование активных центров с высокой стереорегулирующей способностью [101, 102]. Графитовый носитель с успехом был использован также при полимеризации 1-бутена на циглер-наттовских каталитических системах [103].

Бесспорно роль графитового носителя, обладающего нетривиальными свойствами, которыми, возможно, обладают и другие слоистые носители, заслуживает детального исследования. Это открывает новые возможности для создания необычных гетерогенизированных металлокомплексных полимеризационных систем.

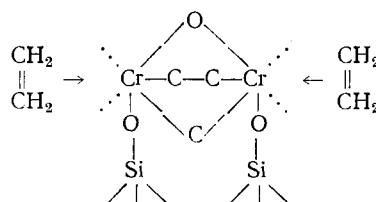
В работе [103] по полимеризации 1-бутена на циглер-наттовских системах, закрепленных на графите, были выполнены рентгенографические исследования, помогающие выявить особенности графитового носителя с закрепленными на нем соединениями ряда переходных металлов (TiCl_4 , SnCl_4 , FeCl_3 и др.). Как показали рентгенографические исследования, имеет место проникновение этих комплексов внутрь квазимонокристаллического графита. Однако расстояние между углеродными слоями в графите при обработке его гептаном, AlEt_2Cl , $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ не изменяется, т. е. образование слоистых соединений графита с этими веществами не происходит.

В результате полимеризации этилена и 1-бутена в присутствии каталитической системы $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ закрепленной на квазимонокристалле графита, кристалл разбухает и увеличивает свою толщину в зависимости от условий полимеризации в 3—5 раз. Это свидетельствует о том, что полимеризация олефинов протекает как на внешней поверхности, так и внутри кристалла. Таким образом, предположительная концепция, рассматривающая графит как макролиганд, требует экспериментального подтверждения.

Одновременно с циглер-наттовскими каталитическими системами для полимеризации этилена были предложены и даже получили промышленное использование оксидно-хромовые катализаторы, представляющие собой соединения Cr , нанесенные на Al_2O_3 (катализаторы «Филиппс») [2, 104, 105]. В свое время А. В. Топчиевым и сотр. [106] были подробно исследованы особенности полимеризации этилена и других олефинов на этих катализаторах и экспериментально доказано химическое взаимодействие переходного металла с носителем. Сейчас интерес к оксидно-хромовым катализаторам несколько снизился благодаря появлению новых высокоеффективных и стереоселективных каталитических систем. Тем не менее в последние годы в литературе появилось несколько работ [107—111], посвященных хромовым катализаторам полимеризации этилена.

Так, в одной из недавно опубликованных работ шведских исследователей [112] было определено количество активных центров в образцах филиппсовского катализатора: 0,5% Cr^{6+} и 0,074% Cr (на силикагеле). Было показано, что количество активных центров увеличивается с уменьшением содержания Cr в каталитической системе. Автор рассматриваемой статьи предполагает, как и советские ученые, что здесь имеет

место химическое взаимодействие Cr с носителем [112]:



В работах [108—110] рассматривается новый тип хромового катализатора полимеризации олефинов, который представляет собой особым образом приготовленный ацетат хрома в сочетании с AlEt_2Cl . Этот катализатор проявляет очень высокую активность в полимеризации этилена, достигающую 1180 г ПЭ/(г Cr·ч).

III. НОВЫЕ ТИПЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

1. Титано-магниевые катализитические системы

При рассмотрении различных приемов модификации «классических» циглер-наттовских катализитических систем мы уже обращали внимание на активирующее действие Mg -органических соединений. Эти наблюдения послужили основой для создания нового поколения высокоактивных $\text{Ti}-\text{Mg}$ -катализаторов. В настоящее время гетерогенные титано-магниевые катализаторы являются наиболее распространенными металлокомплексными системами, применяемыми при производстве полиэтилена и других полиолефинов, в первую очередь изотактического полипропилена. По сути дела эти катализитические системы являются нанесенными, так как MgCl_2 правомерно считать носителем. В табл. 2 содержатся экспериментальные данные, характеризующие активность и стереоспецифичность некоторых титаномагниевых катализаторов, используемых в полимеризации пропилена [113]. Необходимо отметить, что во всех случаях достаточно высокая стереоспецифичность таких катализаторов связана с добавкой электронодонорных соединений (простых и сложных эфиров, фосфор-, кремнийсодержащих соединений и др.).

$\text{Ti}-\text{Mg}$ -Катализаторы (в их различных вариациях) служат объектом исследования ученых разных стран [1, 114—123]. Большой вклад внесли в разработку и практическое использование $\text{Ti}-\text{Mg}$ -катализаторов и советские ученые (школа Ю. И. Ермакова и В. А. Захарова в Институте катализа СО АН СССР) [82, 120, 124—128].

Таблица 2

Некоторые результаты полимеризации пропилена на титан-магниевых катализаторах [113]

Твердый катализатор	Сокатализатор	Активность, г ПП/г Тi	Индекс изотактичности
TiCl_3	$(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiMe}_2$	27	98
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$	$(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCH}_2(\text{Me})\text{AlMe}_2$	37	93
	$(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{TiMe}_2$	160	90
$\text{TiCl}_4/\text{EB}^*/\text{MgCl}_2$	$\text{Cp}_2\text{TiCH}_2(\text{Me})\text{AlMe}_2$	940	87
	Cp_2TiMe_2	970	95
$\text{TiCl}_4/n\text{-BP}^{**}/\text{Mg(OEt)}_2$	$\text{Cp}_2\text{TiCH}_2(\text{Me})\text{AlMe}_2$	3250	93
	Cp_2TiMe_2	60	97
	$\text{Cp}_2\text{TiCH}_2(\text{Me})\text{AlMe}_2$	2400	97
	Cp_2TiMe_2	90	96
$\text{TiCl}_4/n\text{-BP}/\text{MgCl}_2$	$\text{Cp}_2\text{TiCH}_2(\text{Me})\text{AlMe}_2$	3700	95
	AlEt_3	4000	76

Условия полимеризации: $\text{P}(\text{C}_3\text{H}_6) = 1$ ат, $T = 40^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ ч, растворитель — гептан (100 мл).

* EB — этилбензоат, ** n-BP — n-бутилфталат.

В литературе обращается внимание на то, что свойства Ti—Mg-катализатора существенно зависят от структуры носителя и способа закрепления на нем соединений переходного металла. Хлорид магния является наиболее подходящим носителем для получения высокоактивного катализатора полимеризации пропилена из-за сходства структур $TiCl_3$ и $MgCl_2$ [129—134]. Так, был получен активный катализатор при размоле смеси безводного $MgCl_2$ и комплекса $TiCl_4 \cdot C_6H_5COO \cdot C_2H_5$. Эфир является донором электронов, он необходим для реализации высокой степени стереорегулирования. На приготовленном таким образом катализаторе выход ПП достигал от 9 до 17 кг/(г М·ч) при степени изотактичности 94—95% [135].

Польские исследователи [135] показали, что присутствие определенного количества этилового спирта в реакционной среде при получении катализатора повышает эффективность Ti—Mg-катализатора (модифицированного, тем не менее, эфиром). В условиях эксперимента наличие этилового спирта способствовало образованию сферической формы зерна катализатора. Однако удельная производительность катализатора была недостаточно высокой (~6 кг ПП/(г Ti·ч)) [135].

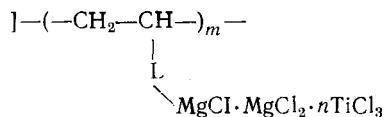
Была детально изучена сополимеризация этилена с α -олефинами на Ti—Mg и аналогичных нанесенных катализитических системах. Объектом исследования служила суспензионная сополимеризация этилена с пропиленом, 1-бутеном и 1-гексеном на нанесенных Ti—Mg (ТМК) и V—Mg (ВМК) катализаторах [111]. При сополимеризации на ТМК и ВМК по сополимеризующей способности катализаторы можно расположить в следующий ряд: $V-Mg > TiCl_3 > Ti-Mg$. В отдельной серии опытов было установлено практически постоянное значение константы сополимеризации в температурном интервале от 40 до 80° С.

Как уже отмечалось выше, существенное влияние на активность и стереоспецифичность Ti—Mg-катализаторов оказывает структура электронодонорной добавки [136—145]. В этой связи заслуживает внимание недавно опубликованная работа [146], в которой описывается новый высокоактивный нанесенный катализатор полимеризации пропилена на основе соединений $TiCl_4$, $MgAlk_2$ и стерически затрудненных ароматических эфиров, в качестве которых были использованы этил-2, 6-диметилбензоат, этил-2,4,6-триметилбензоат или изопропиленбензоат. Носитель осаждается из раствора $MgAlk_2$ с SiR_4 и затем активируется обработкой $TiCl_4$ и дигутилфталатом в хлорбензole. Приготовленный таким образом Ti—Mg-катализатор обеспечивает высокие выходы изотактического ПП—16—17 кг ПП/(г Ti·ч) (70° С, 10 атм).

В патентной литературе [147—152] описано много способов приготовления Ti—Mg-катализаторов, которые мы, естественно, не имеем возможности рассматривать в рамках этой статьи. Исследования [31, 122, 140, 142, 153—175] посвящены выявлению природы активных центров Ti—Mg-катализаторов.

Стремление повысить количество изоспецифических центров в Ti—Mg-катализаторе заставляет исследователей искать наиболее эффективные электронодонорные добавки, вызывающие увеличение количества именно таких активных центров. Среди изученных электронодонорных добавок особого внимания заслуживают эфиры фталевой кислоты [142—144]. При изучении сополимеризации этилена с 1-гексеном, 1-деценом и 4-МП-1 на Ti—Mg-катализаторе С. С. Иванчев с сотр. [176, 177], а также другие исследователи [56, 63—65, 178] показали, что молекулы α -олефинов выступают в качестве модификаторов центров роста, в 6—9 раз повышая скорость роста полимерной цепи. Рассматриваемое взаимодействие в условиях суспензионного полимеризационного процесса удовлетворительно описывается схемой равновесного эквимольного комплексообразования с константой, близкой к единице.

Интересные результаты были получены советскими исследователями [8] при изучении полимеризации этилена на Ti—Mg-катализаторах, иммобилизованных на полимерных носителях. Строение использованного в этой работе катализатора можно представить следующей общей схемой:



где L — функциональная группа: например, аллиловый спирт, акриловая кислота и т. п. Стационарная скорость полимеризации этилена при 70° С и 2 атм достигала 85 молей C_2H_4 /(моль Ti·с).

Этот тип Ti—Mg-катализатора полимеризации этилена отличается малым содержанием Mg, сопоставимым с концентрацией Ti, что, как считают авторы работы [8], позволяет легко регулировать молекулярно-массовые параметры полиэтилена.

В общем случае регулирование ММ и ММР полиэтилена, образующегося при полимеризации этилена на Ti—Mg-катализаторах, является сложной задачей. В этой связи бесспорный интерес представляют исследования, которые показали возможность регулирования ММР при полимеризации этилена на Ti—Mg-катализаторах введением в реакционную среду различных галогенсодержащих соединений, например бутилхлоридов, хлорбензола и т. п. [179, 180]. Полученные экспериментальные данные позволили предположить, что ограничение цепи происходит в результате присоединения по связи Ti—С сильно поляризованной молекулы RX или контактной ионной пары R^+X^- . Во всех опытах наблюдалось сужение ММР. Однако достаточно достоверного объяснения этому факту пока дать не удается. Механизм взаимодействия RX с активным центром пока не ясен и требует дальнейшего исследования.

Можно предполагать, что существует некоторый критический размер макрочастиц катализатора, в зависимости от которого процесс протекает в кинетической или диффузионной области. В свою очередь этот критический размер зависит от активности используемого образца катализатора, определяемого концентрацией активных центров и константой скорости роста.

Анализ экспериментальных данных по полимеризации этилена и других α -олефинов на нанесенных Ti—Mg-катализитических системах позволяет считать эти катализаторы одними из самых перспективных.

2. Новые гомогенные ценовые катализитические системы

Наиболее ярким событием в металлокомплексном катализе полимеризации α -олефинов со времени открытия этой реакции Циглером и Натта явилось создание Камински с сотр. (ФРГ) [181, 182] новых гомогенных катализитических систем на основе металлоцен-алюмоксановых комплексов. Такие катализаторы, обладая весьма высокой активностью в полимеризации этилена (десятки тонн полимера/грамм металла), позволяют осуществлять стереорегулирование полимеров в **гомогенной** реакционной среде [183]. Этим обстоятельством объясняется большой научный и практический интерес, проявляемый сейчас во всех странах к таким металлокомплексным системам.

Катализаторы рассматриваемого типа образуются при взаимодействии ценового соединения переходного металла Zr, Hf и др., например *bis*-(цикlopентадиенил)диметил (или -дихлорид) циркония с алюмокса-

R

нами: $--(\text{Al}-\text{O})_n-$, где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и т. п., $n=10 \div 20$.

В течение последних нескольких лет опубликовано большое количество работ, посвященных полимеризации олефинов на таких гомогенных комплексах, главным образом на ценовых комплексах Zr с алюмоксанаами [178, 184—202]. В табл. 3 приведены экспериментальные данные, характеризующие сравнительную активность таких гомогенных катализаторов в полимеризации этилена [189].

В случае циркониевого катализатора было рассчитано, что при температуре полимеризации —20° С около 70% всех атомов Zr участвуют в полимеризационном процессе.

Таблица 3

Сравнительная активность гомогенных катализаторов полимеризации этилена [189]

Система	Эффективная скорость полимеризации, л/(моль·с)	Мольная доля переходного металла, участвующего в реакции
Cp_2ZrMe_2 —MAO *	109 000	1
Cp_2TiCl_2 —MAO	800	0,7
$TiCl_3$ — $AlEt_2Cl$	2,7	0,005

* MAO — метилалюмоксан.

Таблица 4

Полимеризация C_2H_4 на различных Zr-системах

Соединение	Тип алюмоксана	Активность, кг ПЭ/(моль·ч·бар)	T, °C
Cp_2ZrCl_2	Метилалюмоксан	820	20
$(Cp_2ZrCl)_2O$	»	242 000	80
Cp_2ZrMe_2	»	203 000	80
$Cp_2ZrCl(OBu)$	»	152 000	80
Cp_2ZrCl_2	Этилалюмоксан	73 000	80
Cp_2ZrMe_2	Тетраизобутилдиалюмоксан	2 100	60
		15 900	70

В табл. 4 приведены экспериментальные данные по полимеризации этилена на различных Zr-содержащих катализитических системах [189].

Гомогенные цирконоценовые катализаторы оказались активными не только в процессе полимеризации этилена, но и при сополимеризации этилена с гексеном. Последний процесс имеет существенное практическое значение и используется для получения линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП). Этот полиэтилен отличается от полиэтилена низкой плотности, полученного радикальной полимеризацией под высоким давлением, меньшим количеством разветвлений в цепи и лучшими техническими свойствами.

Интересные результаты были получены при использовании в качестве катализаторов полимеризации этилена цирконийорганических соединений в комплексе с олигомерными алюмоксанами. Эти катализаторы отличаются стабильностью и позволяют получать ПЭ с узким ММР. С помощью растворимых *бис*-(цикlopентадиенил)-*бис*-(фенил) титан/метилалюмоксановых катализаторов был получен изотактический полипропилен с новой стереоблочной микроструктурой [6].

Имеются сообщения [183, 192, 196] о необычных эффектах, наблюдаемых при полимеризации пропилена, осуществляемой на гомогенных катализаторах, содержащих объемистые или хиральные лиганды. Так Эвен показал [6], что использование стерически затрудненного этилен-*бис*-(1-инденил)титандихлорида (смесь мезоформы и рацемата) в качестве катализатора полимеризации пропилена образуется 63% изотактического и 37% атактического полипропилена. Если же применять хиральный этилен-*бис*-(4, 5, 6, 7-тетрагидро-1-инденил)цирконийдихлорид и в качестве сокатализатора метилалюмоксан $[AlMe-O-]_n$, то получается высокоизотактический полипропилен [183].

Заслуживают внимания работы [197, 198], касающиеся получения высокомолекулярного атактического полипропилена на гомогенных ценовых катализаторах. Так, используя *бис*-(цикlopентадиенил)цирконийдихлориды можно получать практически только атактический

полипропилен с молекулярными массами до 600 000. Такой полипропилен отличается необычным для этого полимера комплексом технических свойств и может оказаться важным для использования в производстве герметиков, дорожных и кровельных покрытий и в ряде композиционных материалов.

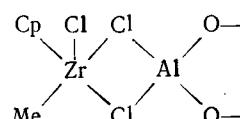
Хиральный этилен-бис-(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконийдихлорид позволяет получать не только изотактический полипропилен, но и обладает в 2—3 раза большей полимеризационной активностью, чем катализатор, на котором образуется только атактический полипропилен. В то время как скорости полимеризации этилена и пропилена на бис-(цикlopентадиенил)циркониевых соединениях относятся как 25:1, при использовании этого катализатора это отношение равно 10:1 [187, 188]. Эти экспериментальные данные еще раз подтверждают существенную роль стерических факторов в условиях полимеризации α -олефинов на гомогенных металлокомплексных системах.

При одинаковых концентрациях мономеров (давлении и температуре полимеризации) факторами, влияющими на активность рассматриваемых катализаторов, являются степень олигомеризации алюмоксана и концентрации катализитических компонентов. Активность катализаторов значительно увеличивается с уменьшением концентрации циркония и увеличением концентрации алюминия [107].

Присутствие в очень активных гомогенных координированных катализаторах полимеризации α -олефинов метилалюмоксановых олигомерных фрагментов является необычным. Ответ на этот вопрос послужит ключом для получения в будущем новых высокоактивных катализитических систем [184].

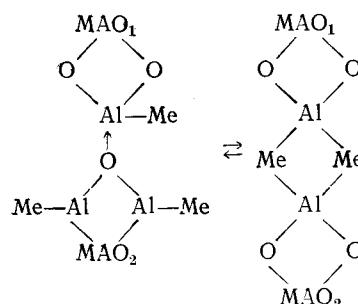
В ряде исследований [199, 200], особо обращается внимание на роль алюмоксанов в гомогенных ценовых катализитических системах. На одном из симпозиумов по связи механизма гетерогенного и гомогенного катализа, применительно к полимеризации α -олефинов было высказано предположение, что правомерно рассматривать алюмоксаны как своего рода носители, на которых тем или иным способом иммобилизованы активные центры, ответственные за рост полимерной цепи [81].

При исследовании методом ЭПР реакций, происходящих между металлоценом и метилалюмоксаном (МАО), было найдено [84], что в результате комплексообразования и алкилирования образуется соединение с мостиковыми связями.



Тем самым в известной степени подтверждается предположение, высказанное ранее, об аналогии между алюмоксаном и носителем. Считают, что при взаимодействии металлоцена с МАО происходит образование электронодефицитных мостиковых комплексов и обмен мостиковых лигандов на алкильные (из МАО) с последующим элиминированием немостиковых групп в виде алканов.

Обращается внимание на вероятное установление ассоциативно-диссоциативного равновесия МАО, в котором участвуют кислотно-основные электронодефицитные мостиковые комплексы.

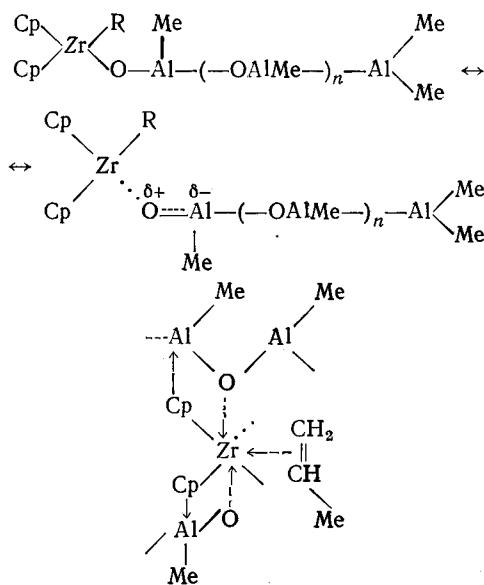


Катализитические центры дезактивируют друг друга пропорционально концентрации Zr [195].

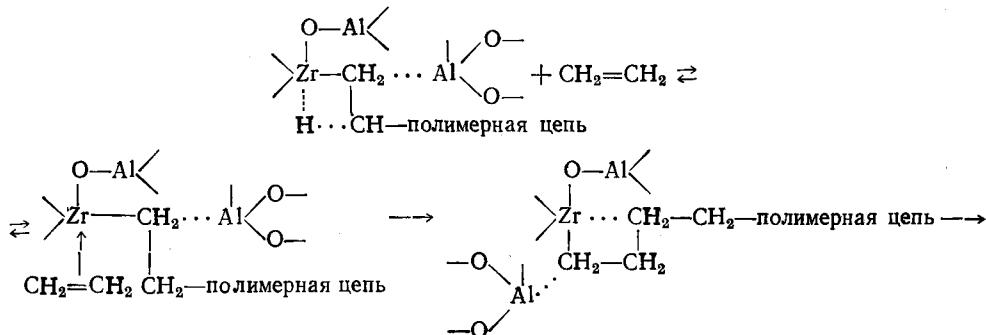
Высказанная в цитируемом исследовании гипотеза находит себе экспериментальное подтверждение в наблюдаемом отношении активности катализитической системы и содержания в ней Zr.

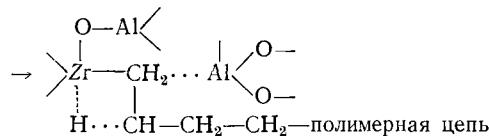
Несмотря на значительное количество теоретических и экспериментальных исследований, на важнейшие из которых было обращено внимание выше, до сих пор нет достаточно достоверных данных о структуре и механизме действия активных центров в гомогенных цирконоценовых катализитических системах, содержащих алюмоксаны. В последнее время были предприняты новые попытки выявления тонкостей механизма полимеризации с использованием меченых по атому углерода карбонильных групп, образующихся при действии на катализитическую систему ^{14}CO [185]. Однако ряд возникающих экспериментальных трудностей не позволили получить достаточно надежные результаты. Также оказалось неприемлемым использование в качестве метки CH_3OT [185].

Тем не менее высказываются не противоречащие экспериментальным данным представления о механизме комплексообразования цирконоценового соединения с МАО, основанные на электронной структуре реагирующих компонентов катализитической системы и мономера [184, 186]. Смысл предлагаемого механизма заключается в следующем. В пропилене под действием МАО происходит поляризация π -электронов двойной связи. В результате на атоме углерода, наиболее удаленном от метильной группы, возникает частичный отрицательный заряд δ^- . Благодаря этому пропилен внедряется по поляризованной связи $\text{Zr}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ строго стереоспецифично.



Для описания возможного механизма полимеризационного процесса предлагается следующая схема [190, 200]:

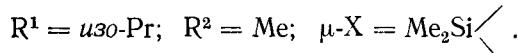
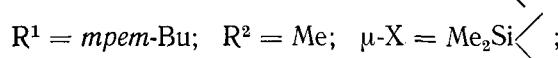
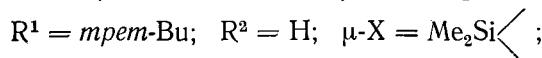
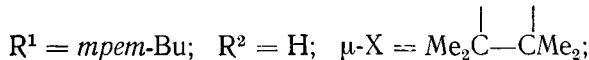
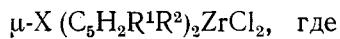




«Мостиковый» водород замещается этиленом, который сначала является π-связанным, а потом внедряется в Zr—C-связь. Эта модель находится в соответствии с гипотезой, в которой рост цепи объясняется существованием электронодефицитных соединений в пятикоординационных биметаллических комплексах.

Экспериментальное изучение полимеризации этилена на рассматриваемых катализитических системах показало, что лигандное окружение Zr оказывает существенное влияние на выход и молекулярную массу образующегося ПЭ [201] (табл. 5). При этом оказалось, что при использовании МАО, полученного гидролизом AlMe_3 , образуется полимер с более низким значением \bar{M}_n и более широким ММР.

Выше уже упоминалось о полимеризации пропилена на гомогенных цирконоценсодержащих катализитических системах, содержащих хиральные лиганды. Недавно были опубликованы экспериментальные данные по получению стереорегулярного полипропилена с помощью катализитических систем следующего строения [202]:



Существенный интерес представляют соединения титана и циркония с бидентатным 2,2'-тио-бис-(6-трет-бутил-4-метилфенокси) лигандом (TBP), которые в сочетании с МАО проявляют экстремально высокие активности в полимеризации олефинов или стирола [203, 204]. Катализитические системы

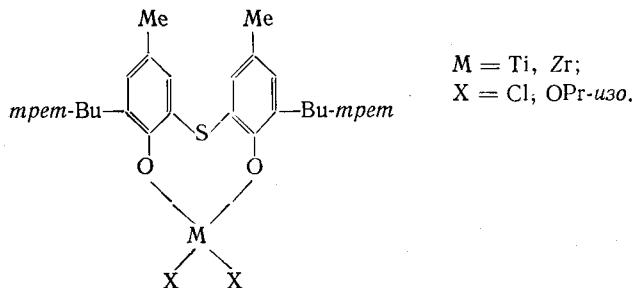


Таблица 5

Влияние природы Ср-заместителя на молекулярные массы и ММР полиэтилена [201]

Металлоцены	Выход, кг ПЭ/ (г М·ч·атм)	10^{-3} MM	ММР
$(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$	467	212	3,8
$(\text{EtC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$	306	171	3,8
Cp_2ZrCl_2	252	140	3,5
$\text{C}_5\text{Me}_5\text{ZrCl}_2$	71	63	4,7

в сочетании с МАО являются не только высокоактивными, но и позволяют получать полиэтилен и стереорегулярный полипропилен с высокими молекулярными массами (табл. 6) [196].

Интересные данные по микроструктуре полипропилена были получены при использовании в качестве катализатора полимеризации гомогенной каталитической системы: $C_2H_4Ind_2ZrCl_2$ —МАО [205] и $C_2H_4(4, 5, 6, 7-Ind)_2ZrCl_2$ [206]. Образующийся полипропилен содержит звенья как 1,2-, так и 1,3-присоединения [207—209]. Было установлено, что стереоспецифичность действия каталитической системы уменьшается с возрастанием температуры полимеризации. Полученный полимер полностью растворим в реакционной среде в отличие от тривиального изотактического. Такие полимеры названы авторами «анизотактическими» в отличие от полипропилена, полученного при более низкой температуре [209]. Полипропилен, растворимый в ацетоне в эфире, является воскообразным, в то время как полимер, выделенный из углеводородных растворов, будет более кристалличным. Японские авторы на примере полимеризации стирола показали [206, 210], что циркониевые и другие аналогичные каталитические системы позволяют получать углеводородные полимеры синдиотактической структуры. В качестве катализаторов они использовали гетерогенные системы в комбинации с МАО, например, $Ti(OBu)_4/MAO/SiO_2$. В работах [211—213] было установлено, что эффективный катализатор для получения синдиотактического полистирола имеет низкое отношение MAO/Ti . В других исследованиях [211, 212, 214] для получения синдиотактического полистирола использовалась цирконийорганическая система в комбинации с МАО. Следует отметить, что аналогичная каталитическая система была испытана в полимеризации 1, 3-бутадиена, изопрена и 4-метил-1,3-пентадиена [215]. Первые два мономера давали соответствующие 1,4-*цис*-полимеры, а последний — 1,2-синдиотактический полимер. Катализическая гидрогенизация синдиотактического поли-1,2-[4-метил-1,3-пентадиена] приводила к образованию кристаллического поли-4-метилпентена-1 преимущественно синдиотактической микроструктуры с температурой плавления 186° С [215].

Брингингер [216] в развитие исследований по стереоспецифической полимеризации α -олефинов с гомогенными металлоценовыми катализаторами синтезировал и изучил ряд хиральных ценных соединений раз-

Таблица 6
Результаты полимеризации на ТВР-комплексе—МАО [196]

Катализатор	Активность, г полимера/ (г М.ч)	$10^{-4} M$	M/M_n
Полимеризация этилена *			
$(TBP)TiCl_3$	228	360	2,0
$(TBP)Ti(OPr-изо)_2$	188	420	2,5
$(TBP)Zr(OPr-изо)_2$	6	—	—
Cp_2ZrCl_2	266	62	2,0
Полимеризация пропилена **			
$(TBP)TiCl_3$	186,0	800	2,2
$(TBP)Ti(OPr-изо)_2$	87,0	800	2,0
$(TBP)Zr(OPr-изо)_2$	0,2	380	2,4
Cp_2ZrCl_2	17,6	7,6	2,0
$Ti(OPr-изо)_4$	4,8	41,15	6,9

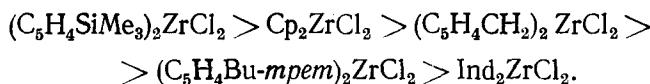
* Условия проведения полимеризации этилена: количество катализатора — $1,1 \cdot 10^{-6}$ моль, МАО — 5,17 ммоль, толуола — 10 мл, $P_{\text{этилена}} = 1$ ат, $T = 20^\circ C$, $\tau = 10$ с.

** Условия проведения полимеризации пропилена: количество катализатора — $1,1 \cdot 10^{-6}$ моль, МАО — 5,17 ммоль, масса пропилена — 30 г, $T = 20^\circ C$, $\tau = 1$ ч.

личной структуры, и на их основе получил активные катализаторы синтеза изотактического полипропилена. Камински с соавт. [217] успешно использовал хиральные цирконоценовые соединения в комплексе с МАО для сополимеризации этилена и пропилена с другими α -олефинами.

Как отмечалось выше, МАО играет важную роль в процессе полимеризации олефинов с его участием. Уместно отметить, что добавление МАО в каталитическую систему $Ti(OBu)_4/SiO_2$ резко увеличивает активность этой системы при получении высокосиндиотактического полистирола [218]. Однако механизм этого действия пока не ясен. Непонятным остается и то, почему каталитическая система, состоящая из Cp_2MCl_2 ($M = Ti, Zr$) и МАО, которая хорошо известна, как катализатор полимеризации олефинов, не является эффективной при получении синдиотактического полистирола, в то время как система $Ti(OPr_4)$ — МАО, которая применяется для получения синдиотактического полистирола, также катализирует полимеризацию олефинов [219], но не способствует сополимеризации стирола и олефинов [220].

Влияние природы цирконий- и алюминийорганических соединений на свойства гомогенных каталитических систем полимеризации α -олефинов изучалось и на примере гомо- и сополимеризации этилена с высшими α -олефинами на различных цирконийорганических соединениях [220—222]. Результаты исследования показали, что по активности каталитические системы на основе цирконоцена в сочетании с МАО можно расположить в следующий ряд:



Высказывается мнение, что усиление каталитической активности цирконоценов симбатно возрастанию в этом ряду электронодефицитности атома Zr . Это обстоятельство облегчает взаимодействие соответствующего цирконоцена с электронодонорными молекулами МАО [142]. Однако исследование взаимодействия производных цирконоцендихлоридов $(C_5H_4SiMe_3)_2ZrCl_2$ или $(трет\text{-}BuC_5H_4)_2ZrCl_2$ с МАО в атмосфере аргона и этилена с помощью ИК-спектроскопии, ЯМР 1H , ^{13}C , ^{27}Al и ^{29}Si [222] показало, что различие в относительном электронном влиянии алкильных групп относительно мало. Учитывая сложность каталитической системы в целом, трудно постулировать решающую роль в процессе полимеризации только электронного влияния заместителей в Cp -кольцах цирконоценов.

Исследуя полимеризацию этилена на системе $(RC_5H_4)_2ZrCl_2$ — МАО, мы обнаружили [221] высокую активность (A_m) соединения циркония с изопропильным заместителем, что нельзя объяснить только стерическим или электронным влиянием этого заместителя

Заместитель в Cp -кольце	H	Et	$n\text{-Pr}$	$изо\text{-Pr}$	$(изо\text{-Pr})_2$
$A_m \cdot 10^{-6}$, г ПЭ/(моль М·ч)	20,6	24,7	11,3	34,1	22,4

По-видимому, один из факторов, определяющий высокую каталитическую активность системы с изопропильным заместителем, — появление у атома циркония гидридных центров, в возникновении которых принимают участие атомы водорода α -углеродного атома заместителя.

На этих же катализаторах были получены сополимеры этилена, содержащие от 1 до 10% винилциклогексана, 4-метилпентена-1 и 3-метилбутена-1 [178, 194].

Совсем недавно опубликовано крайне интересное сообщение [223] о синтезе с использованием гомогенной каталитической системой полипропиленов различной структуры в зависимости от условий эксперимента: от кристаллических стереорегулярных до аморфных, представляющих собой термопластические эластомеры. Это свидетельствует о возможности создания на основе одного и того же углеводородного мономера различных структурных модификаций, отличающихся по комплексу механических и технических свойств.

Рассмотренные выше экспериментальные данные показывают, что использование гомогенных металлокомплексных катализитических систем полимеризации олефинов позволяет получать полиолефины с различной структурой. Несомненно, что это направление получит дальнейшее развитие и будет распространено не только на линейные, но и на разветвленные высшие α -олефины. За ними будущее в решении центральной научной и практической задачи — направленного синтеза полимерных структур с заданным комплексом свойств.

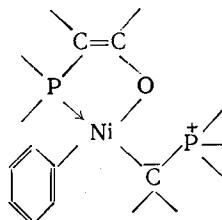
3. Катализаторы на основе металлоорганических соединений лантаноидов

Сравнительно недавно появились первые работы [223—228] по металлокомплексным катализитическим системам, включающим органические соединения металлов лантаноидной группы, в частности неодима. Особое внимание этому вопросу было уделено китайскими исследователями [229], изучавшими процессы стереоспецифической полимеризации диенов — бутадиена и изопрена. Лантаноидные катализитические системы привлекают внимание исследователей своей высокой стереоспецифичностью, а также тем фактом, что при их применении исключается возможность образования олигомеров, что обычно наблюдается при получении полидиенов в присутствии других металлокомплексных систем. Так, отсутствие олигомеров имеет существенное значение в создании экологически чистой технологии получения стереорегулярного изопрена [230].

Обращается также внимание [230—233] на перспективность применения таких катализитических систем в процессах полимеризации α -олефинов [234]. Так, японскими авторами [235, 236] сообщается о сополимеризации α -олефинов с метилакрилатом на металлоорганических соединениях иттербия. Это открывает возможность осуществления сополимеризации олефинов с полярными мономерами, что ранее практически не удавалось осуществить из-за «отравления» активных центров катализатора полярными мономерами.

4. Илидные катализаторы полимеризации

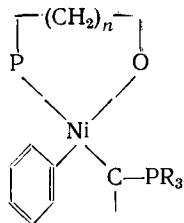
Интересные возможности получения линейного и разветвленного полиэтилена открываются при использовании в качестве катализаторов недавно предложенных илидно-никелевых комплексов [156, 157, 237]. Предполагается [238], что в таком катализаторе реализуются следующие координационно-структурные фрагменты



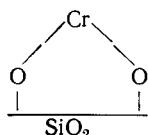
С использованием этого катализатора был получен линейный полиэтилен.

В другом варианте на илидном катализаторе могут осуществляться два последовательных процесса — олигомеризация этилена до олигомерных α -олефинов и дальнейшая сополимеризация их с исходным этиленом. При этом образуется полиэтилен типа ЛПЭНП [239]. Для осуществления этого процесса применяют *bis*-(илидно)-никелевые катализитические системы в сочетании с гетерогенным хромовым катализатором, которые успешно работают в отсутствие алюминийалкилов как сокатализаторов [240]. При этом фрагменте никелевый комплекс иммобилизуется на хромовом катализаторе, в результате образуется новый активный бифункциональный катализатор полимеризации этилена, состоящий из двух компонент, один из которых ведет реакцию олигомеризации, а другой — сополимеризации образующегося на первой стадии α -олефина (C_6-C_3) с этиленом:

олигомеризация:

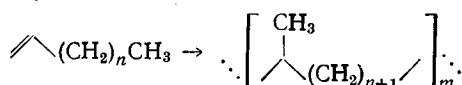


полимеризация:



Регулируя соотношение между Ni и Cr и температуру полимеризации можно в известных пределах изменять в желаемую сторону степень разветвленности ПЭ и длину самих разветвлений.

Следует упомянуть еще об одном никелевом катализаторе, с которым удается осуществить новый тип полимеризации α -олефинов. Имеется в виду гомогенный комплекс никеля с фосфорановым лигандом — *бис*-(три-метилсилил) амино-*бис*-(триметилсилилимино) фосфораном [241]. На этом катализаторе происходит полимеризация как линейных, так и разветвленных α -олефинов. Структура образующихся при этом поли- α -олефинов необычна. Если в полимеризации участвует линейный α -олефин, то полиолефин содержит только одно метильное разветвление, разделенное определенными участками полимерной цепи:



IV. ВЫЯВЛЕНИЕ НОВЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Выше мы рассмотрели основные направления металлокомплексного катализа полимеризации олефинов, получившие интенсивное развитие в последние годы. Естественно, что обзор не охватывает всех публикаций в этой области, но содержащиеся в нем данные, на наш взгляд, позволяют читателю составить достаточно полное представление о состоянии рассматриваемой проблемы.

Тем не менее мы сочли необходимым в заключении обратить внимание на дальнейшие, наиболее плодотворные, с нашей точки зрения, пути развития металлокомплексного катализа применительно к полимеризации α -олефинов.

Как в свое время показал Косси [242], пытавшийся выявить природу активных центров комплексов переходных металлов в полимеризации α -олефинов [242], связь металл—углерод (алкильной группы α -олефинов) сохраняется в течение всего реакционного цикла, при этом энергетические потери в прочности этой связи не превосходят 20% и полностью компенсируются возникновением в процессе полимеризации новой связи.

Реакции, протекающие таким образом правомерно отнести к типу согласованных, для которых характерно синхронное перераспределение электронной плотности в связях, что и обуславливает низкие значения энергии активации [23, 24].

В этом отношении металлокомплексный катализ аналогичен ферментативным реакциям, которые также протекают через стадию образования промежуточного соединения и относятся к реакциям, протекающим

по согласованному механизму. Новая связь в таких реакциях образуется при одновременном разрушении старой, что благоприятствует стабилизации переходного состояния и ускоряет реакцию.

По стереоселективности и механизму действия также имеется определенная общность металлокомплексного катализа (в частности, полимеризации α -олефинов) с ферментативным катализом. В обоих случаях согласованные реакции протекают в мягких условиях, неполярных растворителях и с высокими скоростями. Здесь нужно заметить, что в металлокомплексном катализе пока не достигнуты такие высокие скорости, которые являются обычными для ферментативных превращений. Можно предположить, что это объясняется тем, что в металлокомплексном катализе пока не достигнута та степень согласованности, какая имеет место в ферментативном катализе. Не исключена возможность достижения требуемой согласованности не только за счет новых катализитических систем, но и за счет использования реакционных устройств, обеспечивающих протекание реакции только в кинетической области.

Перспективным должен оказаться также поиск и создание катализитических систем, содержащих несколько переходных металлов с различным лигандным окружением.

Можно ожидать, что будут синтезированы новые лантаноидные металлокомплексные катализаторы для получения сополимеров α -олефинов с полярными мономерами. В настоящее время известна лишь радикальная сополимеризация этилена с винилацетатом и акриловыми мономерами под высоким давлением.

Представляется перспективным создание микрогетерогенных катализитических систем. Идея создания таких катализаторов основывается на том, что несшитые высокомолекулярные соединения в растворах образуют клубки, представляющие собой макромолекулы с высоким содержанием в них растворителя. На таких несшитых частицах можно тем или иным путем закрепить практически любые комплексы переходных металлов, активные центры которых ответственны за рост полимерной цепи. Микрогетерогенные катализаторы легче всего сконструировать в форме, наиболее приближающейся к ферментам. Такие микрогетерогенные катализаторы уже используются с высокой эффективностью, например в реакциях гидрирования и гидроформилирования. Однако пока нет сведений относительно применения таких катализаторов в процессах полимеризации.

Интересных эффектов можно ожидать от использования в металлокомплексном катализе полимеризации поверхностно-активных веществ. Известно, что ПАВ, взятые в концентрации выше критической концентрации мицеллообразования, обладают коллоидными свойствами. В ряде случаев константы скоростей реакций, протекающих с участием таких мицеллярных растворов ПАВ, возрастают на несколько порядков, что обусловлено концентрационными и ориентационными эффектами. Есть основания предполагать, что эти эффекты могут быть реализованы и в случае использования ПАВ в металлокомплексном катализе полимеризационных процессов. В этом случае появляется возможность сближения существующих методов ионно-координационной полимеризации олефинов с методами эмульсионной полимеризации. Возникает так называемый мицеллярный полимеризационный катализ, который в некоторых случаях может представлять и определенный практический интерес.

Наконец, заманчивым является использование в полимеризации α -олефинов кластерных гетерогенизированных комплексов переходных металлов. Есть все основания ожидать для таких катализаторов сочетания высокой эффективности с необходимой стереоспецифичностью действия. В этой связи необходимо иметь в виду возможность реализации идеи введения в цеолиты (служащие носителями) микрокластеров переходных металлов. У поверхности атомы такого микрокластера имеют свободные валентные связи, которые делают эти атомы необычайно реакционноспособными. Дальнейший прогресс в использовании кластерных катализаторов требует их систематического изучения, включая и доста-

точно сложные физические методы изучения трехмерных решеток кластеров.

Вероятно, рассмотренными примерами не ограничиваются пути широкого научного поиска в совершенствовании существующих и создания принципиально новых путей в увлекательной области металлокомплексного полимеризационного катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pino P., Rotzinger B.*//*Makromol. Chem. Suppl.* 1984. V. 7. P. 41.
2. *Pino P., Moretti G.*//*Polymer*. 1987. V. 28. P. 683.
3. *Pino P., Mühlaupt R.*//*Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 1980. V. 19. P. 857.
4. *Catalytic Polymerization of Olefins*/Eds. T. Keii, K. Soga Amsterdam: Elsevier, 1986.
5. *Крыжановский А. В., Иванчев С. С.*//Высокомолек. соед. 1990. Т. 32А. С. 1383.
6. *Ewen J. A.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 6355.
7. *Jolly C. A., Marynick D. S.*//*Ibid.* 1989. V. 111. P. 7968.
8. *Кренцель Б. А., Дьячковский Ф. С.*//Высокомолек. соед. 1989. Т. 31А. С. 1123.
9. *Кренцель Б. А., Нехаева Л. А.*//*Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева*. 1989. Т. 34. С. 641.
10. *Корнеев Н. Н.* Металлоорганические катализаторы в процессах полимеризации и олигомеризации. М.: НИИТЭХим, 1988. № 12. Серия Общеотраслевые вопросы. Обз. инф.
11. *Kissin Y. V. Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*. New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
12. *Баулин А. А.* Пласт. массы. 1988. N 4. С. 14.
13. *Bueschges U., Chien J. C. W.*//*J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1989. V. 27. P. 1525.
14. *Zambelli A., Sacchi M. C., Locatelli P., Zannoni G.*//*Macromolecules*. 1982. V. 15. P. 211.
15. *Erussalimsky B. L.*//*Acta Polymérica*. 1986. B. 37. S. 399.
16. *Кренцель Б. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л.* Высшие полиолефины. 1984.
17. *Табер А. М., Мушина Е. А., Кренцель Б. А.* Алленовые углеводороды. М.: Наука, 1987.
18. *Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И.* Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1985.
19. *Помогайло А. Д.* Иммобилизованные катализаторы. М.: Наука, 1988.
20. *Kusera M.*//*Chem. Lysty*. 1989. V. 83. P. 829.
21. *Гридинев А. А., Левин Й. Я., Боднер Р. М.* Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. С. 103.
22. *Sinn H., Kaminsky W.*//*Adv. Organometal. Chem.* 1980. V. 18. P. 99.
23. *Fushman E. A., Shupik N. N., L'vovsky V. E., Borisova L. F.*//*Acta Polym.* 1983. V. 34. P. 674.
24. *Л'вовский В. Э., Фушман Э. А., Дьячковский Ф. С.*//*Журн. физ. химии*. 1982. Т. 56. С. 1864.
25. *Лалаян С. С., Фушман Э. А., Китайгородский А. Н.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1989. С. 1506.
26. *Дубинина Л. М.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС, АН СССР. 1981.
27. *Хрущ Н. Е., Чирков О. М., Дьячковский Ф. С. и др.*//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984. С. 1806.
28. *Чуканова О. М., Хрущ Н. Е.*//*Металлоорганическая химия*. 1989. Т. 2. С. 737.
29. *Хрущ Н. Е.*//*Металлоорганические соединения и полимеризационный катализ*. Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара. Звенигород: ИХФ АН СССР. 1988. С. 19.
30. *Garoff Th., Liskola E., Sormunen P.*//*Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*. Eds. W. Kaminsky, H. Sinn, N. Y. etc.: Springer-Verlag. 1988. P. 197.
31. *Tuula T., Pakkanen T. T., Vähäsarja E. et al.*//*J. Catal.* 1990. V. 121. P. 248.
32. *Ulbricht Y.*//*Abstr. XXXI IUPAC Macromol. Symp.* V. I. Merseburg: «Carl Schorlemmer» Technical University, 1987. P. 5.
33. *Vinogradova G. A., Buharkina N. S., Echenkova I. I. et al.*//*Int. Polym. Sci. Techn.* 1987. V. 14. P. T/71; Пласт. массы. 1986. № 9. С. 40.
34. *Kashirina G. N., Shestak N. P., Voloshin J. A., Tolstov G. P.*//*Int. Polym. Sci. Techn.* 1988. V. 15. P. T/51; Пласт. массы. 1987. № 4. С. 7.
35. *Гаврилов Ю. А., Аладышев А. М., Ковалева Н. Ю.*//*Высокомолек. соед.* 1985. Т. 27А. С. 2300.
36. *Zhavoronkov M. I., Petrov G. I., Denilov R. Kh.*//*Int. Polym. Sci. Techn.* 1988. V. 15. P. T/49; Пласт. массы. 1985. № 11. С. 63.
37. *Аладышев А. М.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1987.
38. *Аладышев А. М., Лисицын Д. М., Дьячковский Ф. С.*//*Тез. докл. III Всесоюз. конференции по металлоорганической химии*. Уфа, 1985. С. 250.
39. *Бухаркина Н. С., Коновалов В. П., Ерофеев Б. В. и др.*//*Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*. 1981. № 2. С. 20.
40. *Voloshin I. A., Ivanenko E. V., Nikiforova V. N., Tetchenko L. I.*//*Int. Polym. Sci. Techn.* 1988. V. 15. P. T/56; Пласт. массы. 1988. № 3. С. 8.
41. *Kokta B. L., Ray R. G.*//*Polym. Bull.* 1990. V. 23. P. 513.
42. *Денилов Р. Х.* Пласт. массы. 1983. № 6. С. 55.

43. Дубинина Л. М., Америк В. В., Клейнер В. И. // Гомо- и сополимеризация α -олефинов на основе комплексных катализаторов. М.: Наука, 1983. С. 33.
44. Petro M. I., Soga K., Yanagihara H. // Makromol. Chem. 1988. V. 189. P. 2839.
45. Soga K., Yanagihara H. // Makromol. Chem. Rapid. Commun. 1988. V. 9. P. 23.
46. Гаврилов Ю. А., Королева Г. А., Новокионова Л. А. // Материалы IV Всесоюз. конф. по кинетике гетерогенно-катализитических реакций «Кинетика-4». М.: Наука, 1988. С. 361.
47. Kakugo M., Naito Y., Mizunuma K., Miyatake T. // Makromol. Chem. 1989. V. 190. P. 849.
48. Валендо А. Я., Воронова Е. И., Гуринович Н. Н. и др. // Вест. АН БССР. 1988. № 4. С. 73.
49. Radenkov Ph., Petrova T., Jelazkova D. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. P. 313.
50. Воронова Е. И., Валендо А. Я. // Высокомолек. соед. 1985. Т. 27. С. 234.
51. Backai R. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. P. 321.
52. Petkov L., Kircheva R. // Polymer. 1984. V. 29. P. 422; Int. Polym. Sci. Techn. 1988. V. 15. P. T/81.
53. Natta G. // Chimie Ind. (Milano). 1959. V. 41. P. 519.
54. Kim H., Kim J. H., Woo S. I. // Appl. Polym. Sci. 1990. V. 39. P. 837.
55. Keii T. // Catalytic Polymerization of Olefins/Eds. T. Keii, K. Soga. Tokyo: Kodansha-Elsevier, 1986. P. 1.
56. Kissin Y. V. // J. Mol. Catal. 1989. V. 56. P. 220.
57. Chien J. C. W., Hu Y. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1987. V. 25. P. 2881.
58. Chien J. C. W., Kuo C. I. // Ibid. 1986. V. 24. P. 2707.
59. Zakharov V. Z., Ryndin Yu. A. // J. Molec. Catal. 1989. V. 56. P. 183.
60. Soga K., Yanagihara H. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 2875.
61. Popov V. P., Petrova G. I., Duwanova A. P. // Int. Polym. Sci. Techn. 1988. V. 15. P. T/53.
62. Wang L., Huang B. // J. Polym. Sci. Polym. Physics. 1990. V. 28. P. 937.
63. Xu Z., Zhu Q., Feng L., Yang Sh. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1990. V. 11. P. 79.
64. Zhang K., Tang S. // Symp. on Polymer Synthesis, Polymerization Reactions and Mechanisms. Nanning, 1988.
65. Yano T., Inoue T., Ikai S. et al. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1986. V. 7. P. 491.
66. Sormunen P., Liskola E., Vähäsarja E. et al. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 319. P. 327.
67. Волошин И. А., Петрова Ж. И., Белозеров В. В. // Пласт. массы. 1990. № 2. С. 13.
68. Barbe P. C., Cecchin G., Norisiti L. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 81. P. 1.
69. Proto A., Oliva L., Pellecchia C. et al. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 2904.
70. Vähäsarja E., Pakkanen T. T., Pakkanen T. A. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1987. V. 25. P. 3241.
71. Spitz R., Bobichon Ch., Darricades M. L. F. et al. // J. Mol. Catal. Abstracts of Papers Presented at VI Intern. Symp. on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Pisa: Elsevier, 1989. P. 41.
72. Tritto I. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 383.
73. Shiono T., Yoshida K., Soga K. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1990. V. 11. P. 169.
74. Seppälä J. V., Häkkinen M. // Makromol. Chem. 1989. V. 190. P. 2535.
75. Soga K., Lee D., Shino T. // Ibid. 1989. V. 190. P. 2683.
76. Akar A., Billingham N. C., Calvert P. D. // Polymer. 1983. V. 24. P. 889.
77. Akar A. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. P. 1567.
78. Tullock C. W., Tebbe F. N., Mühlhaupt R. et al. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1989. V. 27. P. 3063.
79. Лисичкин Г. В., Юффа А. Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1981.
80. Zamaraev K. I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 35. P. 469.
81. Замараев К. И., Житомиров Г. И. // Междунар. симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Т. 1. Новосибирск, 1986. С. 29.
82. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях. Новосибирск: Наука, 1980.
83. Захаров В. А., Букатов Г. Д., Ермаков Ю. И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 2213.
84. Thiele K. H., Zerche K., Beckhaus R. // Polymer. 1989. V. 34. P. 255.
85. Collette J. W., Tullock Ch. W., MacDonald R. N. et al. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 3851.
86. Collette J. W., Overnal D. W., Buck W. H., Fergason R. C. // Ibid. V. 22. P. 3858.
87. Кабанов В. А., Сметанюк В. И. // Междунар. симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Т. 2. Ч. 1. Новосибирск, 1986. С. 3.
88. Pomogailo A. D., Uflyand I. E., Golubeva N. D. // Kinet. Katal. 1985. V. 26. P. 1404.
89. Uflyand I. E., Pomogailo A. D., Golubeva N. D., Sheinker V. N. // Proc. XVII Eur. Congr. Mol. Spectrosc. Madrid. 1985. P. 152.
90. Uflyand I. E., Pomogailo A. D., Golubeva N. D., Starkov A. G. // Kinet. Katal. 1988. V. 29. P. 885.
91. Кабанов В. А., Мартынова М. А., Плужнов С. К. и др. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1012.
92. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Прудников А. И. и др. // Олигомеризация непредельных углеводородов. М.: ИНХС, АН СССР, 1987. С. 86.
93. Pomogailo A. D., Uflyand I. E. // J. Mol. Catal. 1989. V. 55. P. 429.

94. Gultzeva N. M., Ushakova T. M., Krashennikov V. G. et al.//*Polymery* 1989. V. 34. P. 247.
95. Черная Л. И., Машковский П. Е., Стуншас М. Г. и др.//Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР. 1982. С. 32.
96. Ушакова Т. М., Мешкова И. Н., Петросян А. И.//Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР. 1986. С. 12.
97. Бухаркина Н. С., Коновалов В. П., Еженкова Л. Л. и др.//Высокомолек. соед. 1988. Т. 29А. С. 623.
98. Vizen E. I., Rishina L. A., D'yachkovsky F. S.//*Polymery*. 1989. V. 34. P. 325.
99. Kovaleva N. Yu., Krashennikov V. G., Gavrilov Yu. A.//*Ibid.* 1989. V. 34. P. 293.
100. Цветкова В. И., Галашина Н. М., Недорезова П. М. и др.//Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР. 1986. С. 134.
101. Недорезова П. М., Цветкова В. И., Дьячковский Ф. С.//Высокомолек. соед. 1986. Т. 28Б. С. 163.
102. Черненко Г. М., Тинякова Е. И., Какулия Ш. В. и др.//Там же. 1983. Т. 23Б. С. 919.
103. Sukhova T. A., D'yachkovsky F. S., Belov G. P.//*Polymery*. 1989. V. 34. P. 297.
104. Clark A., Hogan J. P., Banks R. L., Lanning W. C.//*Ind. Eng. Chem.* 1956. V. 48. P. 1152.
105. Пат. 874977 США. 1986.
106. Топчев А. В., Кренцель Б. А., Перельман А. И., Роде Т. В.//*Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1959. № 6. С. 1079.
107. Thomas B. J., Theopold K. H.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 5902.
108. Gan S. N., Chen S. I., Ohnishi R., Soga K.//*Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1984. V. 5. P. 535.
109. Gan S. N., Chen S. I., Ohnishi R., Soga K.//*Copolymerization of Ethylene and Propylene by Using a New Chromium Catalyst. I JSPS Intern. Polymer Symp. Kyoto, 1984.*
110. Gan S. N., Lim M. C., Chen S. I., Soga K.//*J. Catal.* 1987. V. 105. P. 249.
111. Zakharov V. A., Echeuskaya L. G., Bukatov G. D.//*Polymery*. 1989. V. 34. P. 277.
112. Rebentorf B.//*J. Molec. Catal.* 1989. V. 56. P. 170.
113. Yanagihara H., Soga K.//*XXXII Intern. Symp. on Macromolecules. Kyoto, 1988.* P. 196.
114. Kashiwa N.//*Polym. J.* 1980. V. 12. P. 603.
115. Kashiwa N., Yashitake J.//*Makromol. Chem.* 1984. V. 185. P. 133.
116. Galli P., Luciani L., Cecchin G.//*Angew. Makromol. Chem.* 1981. B. 94. S. 63.
117. Keii T.//*Makromol. Chem.* 1982. V. 183. P. 2285.
118. Terano M., Kataoka T., Keii T.//*Ibid.* 1987. V. 188. P. 1477.
119. Chien J. C. W., Wu J. C., Kuo C. I.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1982. V. 20. P. 2019.
120. Sergeev S. A., Bukatov G. D., Moroz E. M., Zakharov V. A.//*React. Kinet. Catal. Lett.* 1982. V. 21. P. 403.
121. Terano M., Kataoka T.//*Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 1989. V. 10. P. 97.
122. Yano T., Inoue T., Ikai Sh. et al.//*J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1988. V. 26. P. 457.
123. Soga K., Ohgizawa M., Shiono T.//*Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1989. V. 10. P. 503.
124. Zakharov I. I., Zakharov V. A.//*React. Kinet. Catal. Lett.* 1983. V. 23. P. 1.
125. Nesterov G. A., Mastikhin V. N., Lapina O. V., Zakharov V. A.//*Ibid.* 1984. V. 26. P. 357.
126. Захаров В. А., Ечевская Л. Г., Нестеров Г. А.//Высокомолек. соед. 1984. Т. 26А. С. 993.
127. Nesterov G. A., Zakharov V. A.//*J. Mol. Catal.* 1986. V. 36. P. 253.
128. Захаров В. А., Перковец Д. В., Букатов Г. Д.//Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 903.
129. Keii T., Terano M., Kimura K., Ishii K.//*Macromol. Chem. Rapid Commun.* 1987. V. 8. P. 583.
130. Soga K., Shiono T., Doi Y.//*Macromol. Chem.* 1988. V. 189. P. 1531.
131. Karol F.//*Catal. Rev. Sci. Eng.* 1989. V. 28. P. 493.
132. Sobota P., Pluzinski T., Lis T.//*Z. Anorg. und Allgem. Chem.* 1986. B. 533. S. 215.
133. Sobota P., Utko J.//*J. Polym. Commun.* 1988. V. 29. P. 144.
134. Sobota P., Utko J., Lis T.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. P. 2077.
135. Мациевска Х., Ветгинска-Ляляк З.//*Polimery*. 1989. V. 34. P. 307.
136. Terano T., Kataoka T., Keii T.//*Makromol. Chem.* 1987. V. 188. P. 1477.
137. Terano T., Kataoka T., Keii T., Soga K.//*Catalytic. Polymerization of Olefins/Eds. T. Keii, K. Soga. Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 407.*
138. Seppälä J. V., Härcönen M., Luciani L.//*Makromol. Chem.* 1989. V. 190. P. 2535.
139. Захаров В. А.//Высокомолек. соед. 1986. Т. 28. С. 166.
140. Terano M., Kataoka T., Keii T., XXXI Intern. Symp., Hamburg, 1987.
141. Chien J. C. W., Hu Y. J.//*Polym. Sci. Polym. Chem.* 1987. V. 25. P. 2847.
142. Chien J. C. W., Hu Y. J.//*Ibid.* 1989. V. 27. P. 897.
143. Soga K., Shiono T., Doi Y.//*Makromolec. Chem.* 1988. V. 189. P. 1531.
144. Yonliang H. U., Chien J. C. W.//*Polym. Sci. Polym. Chem.* 1988. V. 26. P. 2003.
145. Sacchi M. C., Shan Ch., Locatelli P., Tritto I.//*Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 383.
146. Nowakowska M., Szczegot K., Sklorz B.//*Polymery*. 1989. V. 34. P. 271.

147. Tamano H., Nakajo T., Fushimi M. Заявка 01292006 Япония//С. А. 1989. В. 112, 217713a.
148. Watanabe H., Tsujijama S. Заявка 0228201 Япония//С. А. 1990. В. 112, 217718f.
149. Terano M., Soga H., Inoue M. Заявка 0206508 Япония//С. А. 1990. В. 112, 217719g.
150. Kitani M., Minami S. Заявка 0232106 Япония//С. А. 1990. В. 112, 217720a.
151. Akimoto S. Заявка 0218403 Япония//С. А. 1990. В. 112, 217722c.
152. Asanuma T. Заявка 0222310 Япония//С. А. 1990. В. 112, 217724e.
153. Chien J. C. W., Kuo C. I.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1989. V. 27. P. 1499.
154. Abis L., Albizzati E., Giannini U. et al.//Makromol. Chem. 1988. V. 189. P. 1595.
155. Karayannis N. M., Skryantza J. S., Jonson B. V. et al.//Ibid. 1989. V. 190. P. 2009.
156. Pakkanen T. T., Vähäsaarja P. E., Pakkanen T. A. et al.//J. Catal. 1990. V. 121. P. 248.
157. Spitz R., Bobichon Ch., Darricades M. F. L. et al.//J. Molec. Catal. 1989. V. 56. P. 156.
158. Sauer J.//Ibid. 1989. V. 54. P. 312.
159. Liskola E., Sormunen P., Garoff Th. et al.//Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization/Eds. W. Kaminski, H. Sinn. N. Y. etc: Springer-Verlag, 1988. P. 113.
160. Vasnetsov S. A., Nosov A. V., Mastikhin V. M., Zakharov V. A.//J. Molec. Catal. 1989. V. 53. P. 37.
161. Yano T., Inoue T., Ikai S. et al.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1988. V. 26. P. 477.
162. Kusera M.//Chem. Listy. 1989. V. 83. P. 936.
163. Валендо А. Я., Воронова Е. И., Гуринович Н. Н. и др.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по механизму катализитических реакций. Ч. 1. М.: Наука, 1986. С. 158.
164. Валендо А. Я., Воронова Е. И., Утробина О. А.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по кинетике гетерогенно-катализитических реакций. М.: Наука, 1988. С. 352.
165. Moderen G., Brun B., Siove A.//Makromol. Chem. 1987. V. 188. P. 103.
166. Greco R., Maglio G., Musto P., Scarinzi G.//J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. P. 777.
167. Putanov P., Kis E., Fekete L., Dingova E.//Polyhedron. 1989. V. 8. P. 1867.
168. Bochmann M., Jaggar A. J., Nicholls J. C.//Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1990. V. 29. P. 780.
169. Soga K., Uozumi T.//Makromol. Chem. 1989. V. 190. P. 31.
170. Ojala T. A., Fink G.//Makromol. Chem. Rapid Commun. 1988. V. 9. P. 85.
171. McLaughlin K. W.//Polym. Prepr. 1987. V. 28. P. 137.
172. Chien J. C. W., Hu Y.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1988. V. 26. P. 2973.
173. Masi F., Malguori S., Barazzoni L. et al.//J. Mol. Catal. 1989. V. 56. P. 143.
174. Masi F., Menconi F., Nalguori S. et al.//Makromol. Chem. Rapid Commun. 1989. V. 10. P. 485.
175. Masi F., Malguori S., Barazzoni L. et al.//Makromol. Chem. Suppl. 1989. V. 15. P. 147.
176. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И., Пономарева Е. Л.//Высоко-молек. соед. 1989. Т. 32Б. С. 264.
177. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Гапон И. И.//Там же. 1989. Т. 31Б. С. 585.
178. Нехаева Л. А., Клейнер В. И., Кренцель Б. А. и др.//Там же. 1990. Т. 32А. С. 1951.
179. Иванчев С. С., Крыжановский А. В., Захаров П. С., Богданов-Катьков Н. В.//Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. С. 1085.
180. Semicoleno N. V., Nesterov C. A., Zakharov V. A. et al.//Makromol. Chem. 1988. V. 189. P. 1739.
181. Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.-J., Woldt R.//Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980. V. 19. P. 390.
182. Kaminsky W., Sinn H., Woldt R.//Prepr. of Intern. Symp. on Macromolecules. Pisa. IUPAC. Macro Florence. 1980. V. 2. P. 59.
183. Kaminsky W., Külper K., Brintzinger H.-H., Wild F. R. W. P.//Angew. Chem. 1985. B. 97. S. 507.
184. Gianetti E., Nicoletti G. M., Mazzocchi R.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1985. V. 23. P. 2117.
185. Chien J. C. W., Wang B.-P.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1989. V. 27. P. 1539.
186. Kaminsky W.//Makromol. Chem. Rapid Commun. 1983. V. 4. P. 417.
187. Kaminsky W.//Angew. Makromol. Chem. 1986. B. 145—146. S. 149.
188. Kaminsky W., Mire M.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1985. V. 23. P. 2151.
189. Камински В., Мир М. Х./Тез. докл. на Международном симпозиуме по связи гомогенного и гетерогенного катализа. Т. II. Ч. 1. Новосибирск: Наука, 1986. С. 25.
190. Kaminsky W., Streiger R.//Polyhedron. 1988. V. 7. P. 240.
191. Jordon R. F., Bradley P. K., Baenziger N. S., LaPoint R. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1289.
192. Ewen J. A., Jones R. L., Razavi A. J.//Ibid. 1988. V. 110. P. 6255.
193. Голумян Х. Р., Белов Г. П., Храпова И. М., Соловейчик Г. Л. Тез. Всесоюз. школы-семинара «Металлоорганические соединения и полимеризационный катализ». Звенигород, ИХФ АН СССР. 1988. С. 36.
194. Клейнер В. И., Нехаева Л. А., Бобров Б. Н. и др.//Там же. С. 34.
195. Chien J. C. W., Razavi A.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1988. V. 26. P. 2369.
196. Miyatake T., Mizunuma K., Seki Y., Kakugo M.//Makromol. Chem. Rapid Commun. 1989. V. 10. P. 349.
197. Kaminsky W.//Catalytic Polymerization of Olefins. Proc. of Intern. Symp. on Future Aspects of Olefin Polymerization. Tokyo. 1985. P. 293.

198. *Tsutsui T., Mizuno A., Kashiwa N.* // *Polymer*. 1989. V. 30. P. 428.
199. *Gassman P. G., Callstrom M. R.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1987. V. 109. P. 7875.
200. *Kaminsky W.* // *Advances in Polyolefins* /Eds. R. B. Seymour, T. Chenh. New-York; London: Plenum Press, 1987. P. 361.
201. *Ewen J. A.* // *Catalytic Polymerization of Olefins* /Eds. T. Keii, K. Soga. Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 286.
202. *Roll W., Brintzinger H.-H., Rieger B., Zolk R.* // *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 1990. V. 29. P. 279.
203. *Kakugo M., Miyatake T., Mizunuma K.* // *Chemistry Express*. 1987. V. 2. P. 445.
204. *Kakugo M., Miyatake T., Mizunuma K., Seki Y.* // *Polym. Prepr. Japan*. 1987. V. 36. P. 300.
205. *Tsutsui T., Ishimaru N., Mizuno A. et al.* // *Polymer*. 1989. V. 30. P. 1350.
206. *Ishihara N., Scimmi T., Kuramoto M., Voi M.* // *Macromolecules*. 1986. V. 19. P. 2464.
207. *Soga K., Shiono T., Takemura Sh., Kaminsky W.* // *Makromol. Chem. Rapid Communs.* 1987. V. 8. P. 305.
208. *Grassi A., Zambelli A., Resconi L. et al.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. P. 617.
209. *Rieger B., Chien J. C. W.* // *Polym. Bull.* 1989. V. 21. P. 159.
210. *Ishihara N., Kuramoto M., Voi M.* // *Macromolecules*. 1988. V. 21. P. 3356.
211. *Pellecchia C., Longo P., Grassi A. et al.* // *Makromol. Chem. Rapid Communs.* 1987. V. 8. P. 277.
212. *Grassi A., Pellecchia C., Longo P., Zambelli A.* // *Gazz. Chim. Ital.* 1987. V. 117. P. 249.
213. *Zambelli A., Longo P., Pellecchia C., Grassi A.* // *Macromolecules*. 1987. V. 20. P. 2035.
214. *Zambelli A.* // *Ibid.* 1989. V. 22. P. 262.
215. *Zambelli A., Ammendola P., Proto A.* // *Ibid.* 1989. V. 22. P. 2126.
216. *Brintzinger H.-H.* // *Trasition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* /Eds. W. Kaminsky, H. Sinn. Berlin; Heidelberg; New York etc.: Springer-Verlag, 1988. P. 249.
217. *Drögemüller H., Heiland K., Kaminsky W.* // *Ibid.* P. 303.
218. *Soga K., Nakatani H.* // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 957.
219. *Oliva L., Longo P., Pellecchia C.* // *Makromol. Chem. Rapid Communs.* 1988. V. 9. P. 51.
220. *Вышинская Л. И., Спиридонова Н. Н., Клейнер В. И., Нехаева Л. А. и др.* // *Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по металлоорганической химии*. Казань: Изд-во КГУ, 1988. Ч. 1. С. 27.
221. *Марьин В. П., Нехаева Л. А., Вышинская Л. И. и др.* // *Металлоорганич. химия*. 1990. Т. 3. С. 472.
222. *Рыков С. В., Филатова М. П., Оппенгейм В. Д., Нехаева Л. А. и др.* // *Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. «Спектроскопия координационных соединений»*. Краснодар, 1990.
223. *Mallin D. T., Rausch M. D., Lin Y.-G. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1990. V. 112. P. 2030.
224. *Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Гаделева Х. К.* // *Высокомолек. соед.* 1984. Т. 26А. С. 1123.
225. *Синягин А. А., Кормер В. А.* // *Докл. АН СССР*. 1985. Т. 283. С. 1209.
226. *Воллерштейн Е. Л., Шараев О. К., Яковлев В. А. и др.* // *Там же*. 1985. Т. 284. С. 140.
227. *Абдеев О. Г., Маркевич И. Н., Шараев О. К. и др.* // *Там же*. 1986. Т. 286. С. 641.
228. *Бодрова В. С., Пискарева Е. П., Кормер В. А.* // *Там же*. 1987. Т. 293. С. 645.
229. *Shen Zh., Ouyang J., Wang F. et al.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 1980. V. 18. P. 3345.
230. *Яковлев В. А.* Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР. 1989.
231. *Sabirov Z. M., Monakov Yu. V., Tolstikov G. A.* // *J. Mol. Catal.* 1989. V. 56. P. 194.
232. *Жильцов С. Ф., Бочкарев Л. Н., Шустов С. Б.* // *Металлоорганическая химия*. 1990. Т. 3. С. 9.
233. *Азизов А. Г., Агаева Е. У., Самедова Ж. Ф., Насиров Ф. А. А.* с. 1539199 СССР // Б. И. № 4. 1990. РЖХ Хим. 11C347II, 1990.
234. *Imamura H., Kitajima K., Miyoshi M.* // *J. Mol. Catal. Lett.* 1989. V. 55. P. 25.
235. *Yasuda H., Yamamoto H., Yokota K.* // *Proc. of Intern. School-Seminar for Young Scientists Non-Traditional Methods of Polymer Synthesis*. USSR. Alma-Ata. 1990. Р. 18.
236. *Imamura H., Ohmura A., Haku E., Tsuchiya S.* // *J. Catal.* 1985. V. 96. P. 139.
237. *Ostoja Starzewski K. A., Witte J.* // *Angew. Chem.* 1987. B. 99. S. 76.
238. *Ostoja Starzewski K. A., Witte J.* // *Proc. of the Intern. Symp. on Transition Metal Catalyzed Polymerizations*. Akron, Ohio, 1986.
239. *Keim W., Limbacker B., Kruger C.* // *Angew. Chem.* 1983. B. 95. S. 505.
240. *Keim W., Gruber B.* // *Organometallics*. 1986. V. 5. P. 235.
241. *Fink G.* // *See [32]*. P. 64.
242. *Cossee P.* // *Ibid.* 1964. V. 3. P. 80.