

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 каталитических 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 каталитических систем	2035
III. Новые типы каталитических систем	2041
IV. Выявление новых возможностей создания высокоэффективных металлокомплексных каталитических 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 каталитическая 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 каталитической системы.

Можно создать практически неограниченное количество каталитических 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 каталитических систем для полимеризации этилена, стереоспецифической полимеризации α -олефинов (C_3 — C_6), диенов, ацетиленовых и алкеновых 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 каталитического 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 каталитическом 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 каталитических систем, или созданием новых типов каталитических 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 каталитические 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 каталитическим 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—C, 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—C и, следовательно, о повышении активности всей каталитической 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 микрочастиц 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-наттовских каталитических 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 каталитической 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-наттовских системах выход полиэтилена на единицу катализатора примерно в 1,5—2 раза ниже.

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

Таблица 1

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

Компоненты каталитической 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
	$(C_2H_5)_2AlCl$	$(m\text{-}C_4H_9)Mg$	18 375	18,6
	$(C_2H_5)_2AlCl$	$(n\text{-}C_3H_7)_2Mg$	32 700	16,2
	$(C_2H_5)_2AlCl$	$(n\text{-}C_4H_9)(OC_3H_7)Mg$	24 500	17,2
	$(C_2H_5)_2AlCl$	$C_{12}H_{25}MgBr$	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
$Ti(OC_4H_9)Cl_3$	$(C_2H_5)_2AlCl$			

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 активизирующую 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 $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{TiMe}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}_3$) + 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 $\delta\text{-TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ сополимера этилена с пропиленом рекомендуют проводить предварительную активацию этого катализатора небольшими количествами α -олефинов ($\text{C}_4\text{—C}_{12}$) 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: $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{RSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{RSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}_2\text{R}^2\text{SiH}$, $(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{SiCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$.

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 Cr_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 , Cr_2TiCl_2 , $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 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 каталитических 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 гетерогенизованный катализатор. В качестве соединений переходных металлов были использованы TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, VCl_4 , $\text{Ni}(\text{OSiCH}_3)_2$, CoCl_2 , $\text{Co}(\text{OSiCH}_3)_2$.

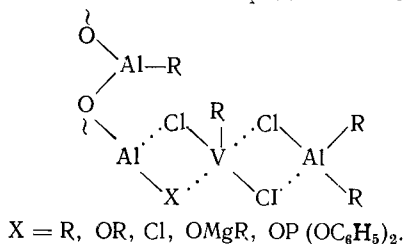
Особого внимания заслуживает бифункциональный иммобилизованный катализатор, содержащий соединения Ni и Ti (или V), применяемый для одноступенчатого получения линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП). Его действие основано на эффективной димеризующей способности Ni-активных центров. Вторым активным центром в таком катализаторе являются традиционно используемые в циглер-наттовских 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) — $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, каолин, мел, пирит, — а также носители с реакционноспособными алкильными группами — полиалкилалюмоксаны $\text{R}_2\text{Al}-(\text{OAlR})_m-(\text{OAlX})_m-\text{OAlR}_2 \cdot k\text{Et}_2\text{O}$, где $\text{X}=\text{Cl}$, OMg , *изо*-Bu, $\text{OR}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$; $n+m \geq 20$; $k=0,1$ [94—96]. Из соединений ванадия высшей валентности использовали VOCl_3 , VCl_4 , $\text{VO}(\text{OEt})_3$, в качестве алюминийорганического компонента — этильные и *изо*-бутильные произвольные алюминия.

На поверхности носителя фиксировались связи $\text{Si}-\text{O}-\text{V}$ и $\text{V}-\text{O}-\text{Al}$. Сокатализатором служил $\text{Al}(\text{изо-Bu})_3$. Экспериментально было показано, что в каталитических комплексах нанесенных систем имеет место химическое связывание ванадия с поверхностью носителя, которое снижает подвижность атома ванадия и уменьшает вероятность образования октаэдрически координированного ванадия. Наибольшей каталитической активностью в полимеризации этилена обладают ванадий-алюмокса-

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 неоднородной 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 каталитической 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 каталитической 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 восстанавливающей 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 гетерогенизованных металлокомплексных полимеризационных систем.

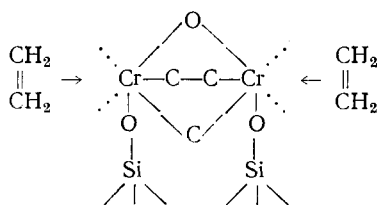
В работе [103] по полимеризации 1-бутена на циглер-наттовских системах, закрепленных на графите, были выполнены рентгенографические исследования, помогающие выявить особенности графитового носителя с закрепленными на нем соединениями ряда переходных металлов (TiCl_4 , SnCl_4 , FeCl_3 и др.). Как показали рентгенографические исследования, имеет место проникновение этих комплексов внутрь квази-монокристаллического 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 высокоэффективных 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 Сг 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 Сг·ч).

III. НОВЫЕ ТИПЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

1. Титано-магниевые каталитические системы

При рассмотрении различных приемов модификации «классических» циглер-наттовских каталитических систем мы уже обращали внимание на активирующее действие Mg-органических соединений. Эти наблюдения послужили основой для создания нового поколения высокоактивных Ti—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 каталитические системы являются нанесенными, так как MgCl_2 правомерно считать носителем. В табл. 2 содержатся экспериментальные данные, характеризующие активность и стереоспецифичность некоторых титаномгниевых 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.).

Ti—Mg-Катализаторы (в их различных вариациях) служат объектом исследования ученых разных стран [1, 114—123]. Большой вклад внесли в разработку и практическое использование Ti—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 Ti	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
$\text{TiCl}_4/n\text{-BP}^{**}/\text{Mg}(\text{OEt})_2$	$\text{Cp}_2\text{TiCH}_2(\text{Me})\text{AlMe}_2$	3250	93
	Cp_2TiMe_2	60	97
$\text{TiCl}_4/n\text{-BP}/\text{MgCl}_2$	$\text{Cp}_2\text{TiCH}_2(\text{Me})\text{AlMe}_2$	2400	97
	Cp_2TiMe_2	90	96
	$\text{Cp}_2\text{TiCH}_2(\text{Me})\text{AlMe}_2$	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 $TiCl_4 \cdot C_6H_5-COO-C_2H_5$. 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].

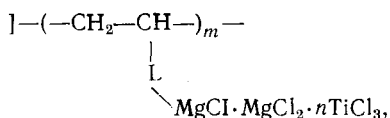
Была детально изучена сополимеризация этилена с α -олефинами на Ti—Mg и аналогичных нанесенных каталитических системах. Объектом исследования служила суспензионная сополимеризация этилена с пропиленом, 1-бутеном и 1-гексеном на нанесенных Ti—Mg (ТМК) и V—Mg (ВМК) катализаторах [111]. При сополимеризации 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 дибутилфталатом в хлорбензоле. 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—C 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 удастся. 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-каталитических системах позволяет считать эти катализаторы одними из самых перспективных.

2. Новые гомогенные ценовые каталитические 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 каталитических 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 бис-(циклопентадиенил)диметил (или -дихлорид) циркония с алюмокса-

нами: $\text{—}(\text{—Al—O—})_n\text{—}$, 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 алюмоксанами [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
$\text{Cr}_2\text{ZrMe}_2\text{—MAO}$ *	109 000	1
$\text{Cr}_2\text{TiCl}_2\text{—MAO}$	800	0,7
$\text{TiCl}_3\cdot\text{AlEt}_2\text{Cl}$	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
Cr_2ZrCl_2	Метилалюмоксан	820	20
»	»	242 000	80
$(\text{Cr}_2\text{ZrCl})_2\text{O}$	»	203 000	80
Cr_2ZrMe_2	»	152 000	80
$\text{Cr}_2\text{ZrCl}(\text{OBu})$	»	73 000	80
Cr_2ZrCl_2	Этилалюмоксан	2 100	60
Cr_2ZrMe_2	Тетраизобутилдialюмоксан	15 900	70

В табл. 4 приведены экспериментальные данные по полимеризации этилена на различных Zr-содержащих каталитических 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 (ЛПЭНН). 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*-(циклопентадиенил)-*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 применить хиральный этилен-*бис*-(4, 5, 6, 7-тетрагидро-1-инденил)цирконийдихлорид и в качестве сокатализатора метилалюмоксан $[\text{AlMe—O—}]_n$, то получается высокоизотактический полипропилен [183].

Заслуживают внимания работы [197, 198], касающиеся получения высокомолекулярного атактического полипропилена на гомогенных ценовых катализаторах. Так, используя *бис*-(циклопентадиенил)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.

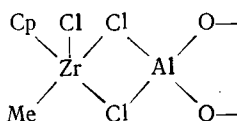
Хиральный этилен-бис-(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил)цирконийдихлорид позволяет получать не только изотактический полипропилен, но и обладает в 2—3 раза большей полимеризационной активностью, чем катализатор, на котором образуется только атактический полипропилен. В то время как скорости полимеризации этилена и пропилена на бис-(циклопентаденил)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 алюминоксана и концентрации каталитических 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 каталитических систем [184].

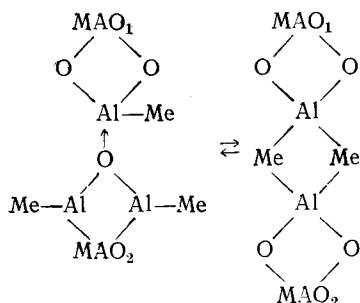
В ряде исследований [199, 200], особо обращается внимание на роль алюмоксанов в гомогенных ценовых каталитических системах. На одном из симпозиумов по связи механизма гетерогенного и гомогенного катализа, применительно к полимеризации α -олефинов было высказано предположение, что правомерно рассматривать 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.

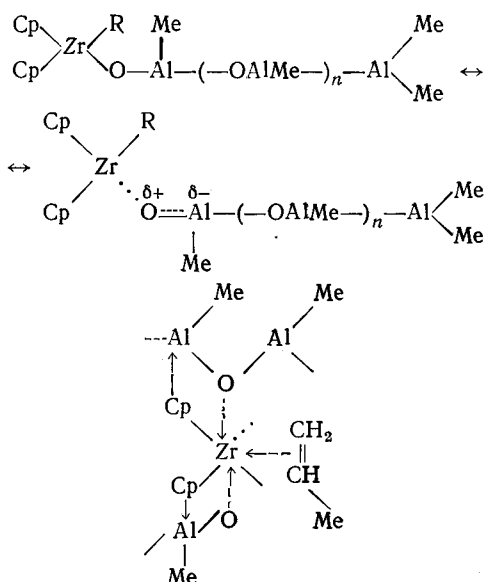


Каталитические центры дезактивируют друг друга пропорционально концентрации Zr [195].

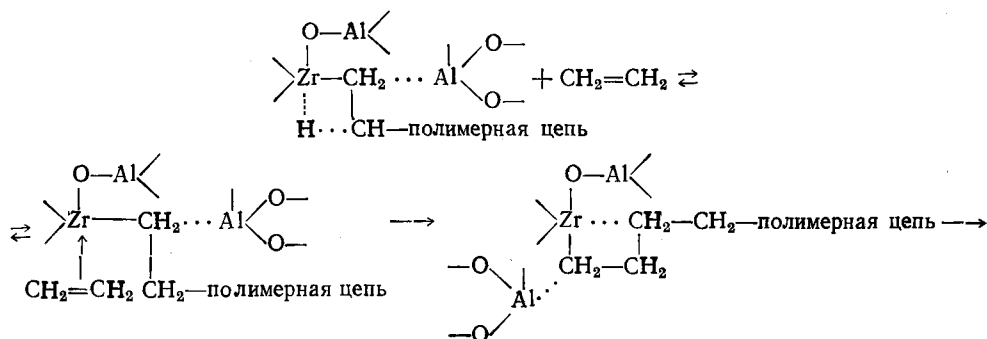
Высказанная в цитируемом исследовании гипотеза находит себе экспериментальное подтверждение в наблюдаемом отношении активности каталитической системы и содержания в ней Zr.

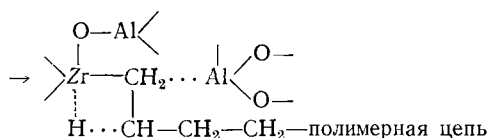
Несмотря на значительное количество теоретических и экспериментальных исследований, на важнейшие из которых было обращено внимание выше, до сих пор нет достаточно достоверных данных о структуре и механизме действия активных центров в гомогенных цирконоценовых каталитических системах, содержащих алюмоксаны. В последнее время были предприняты новые попытки выявления тонкостей механизма полимеризации с использованием меченых по атому углерода карбонильных групп, образующихся при действии на каталитическую 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 MAO, основанные на электронной структуре реагирующих компонентов каталитической системы и мономера [184, 186]. Смысл предлагаемого механизма заключается в следующем. В пропилене под действием MAO 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]:

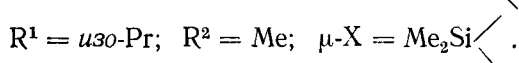
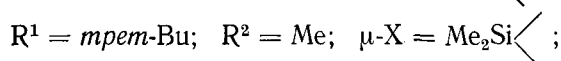
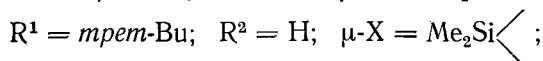
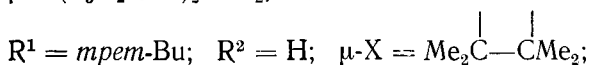
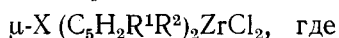




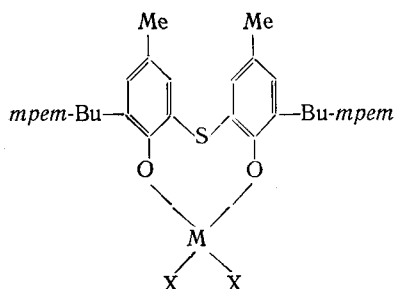
«Мостиковый» водород замещается этиленом, который сначала является π-связанным, а потом внедряется в Zr—C-связь. Эта модель находится в соответствии с гипотезой, в которой рост цепи объясняется существованием электронодефицитных соединений в пятикоординатных биметаллических комплексах.

Экспериментальное изучение полимеризации этилена на рассматриваемых каталитических 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 MAO, полученного гидролизом AlMe_3 , образуется полимер с более низким значением M_n и более широким ММР.

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



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



M = Ti, Zr;
X = Cl, OPr-изо.

Таблица 5

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

Металлоцены	Выход, кг ПЭ/ /(г М·ч·атм)	10 ⁻³ ММ	ММР
(MeC_5H_4) ₂ ZrCl ₂	467	212	3,8
(EtC_5H_4) ₂ ZrCl ₂	306	171	3,8
Cr_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 $C_2H_4(4, 5, 6, 7-H_4Ind)_2ZrCl_2$ [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 МАО/ 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. Каталитическая гидрогенизация синдиотактического поли-1,2-[4-метил-1,3-пентадиена] приводила к образованию кристаллического поли-4-метилпентена-1 преимущественно синдиотактической микроструктуры с температурой плавления $186^\circ C$ [215].

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

Таблица 6

Результаты полимеризации на ТВР-комплексе—МАО [196]

Катализатор	Активность, г полимера/ /(г М.ч)	10^{-4} М	M/M_n
-------------	-------------------------------------	-------------	---------

Полимеризация этилена *

$(TBP)TiCl_2$	228	360	2,0
$(TBP)Ti(OPr-iso)_2$	188	420	2,5
$(TBP)Zr(OPr-iso)_2$	6	—	—
Cr_2ZrCl_2	266	62	2,0

Полимеризация пропилена **

$(TBP)TiCl_2$	186,0	800	2,2
$(TBP)Ti(OPr-iso)_2$	87,0	800	2,0
$(TBP)Zr(OPr-iso)_2$	0,2	380	2,4
Cr_2ZrCl_2	17,6	7,6	2,0
$Ti(OPr-iso)_4$	4,8	44,15	6,9

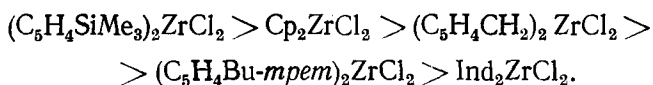
* Условия проведения полимеризации этилена: количество катализатора — $1,1 \cdot 10^{-6}$ моль, МАО — 5,17 ммоль, толуола — 10 мл, $P_{этилена} = 1$ ат, $T = 20^\circ C$, $\tau = 10$ с.

** 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 $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{SiO}_2$ 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 Cr_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti, Zr}$) и МАО, которая хорошо известна, как катализатор полимеризации олефинов, не является эффективной при получении синдиотактического полистирола, в то время как система $\text{Ti}(\text{OPr}_i)_4$ —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 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{ZrCl}_2$ или $(\text{трет-БуC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ 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 Cr-кольцах цирконоценов.

Исследуя полимеризацию этилена на системе $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2$ —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 Cr-кольце	H	Et	n-Pr	изо-Pr	(изо-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 каталитических 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.

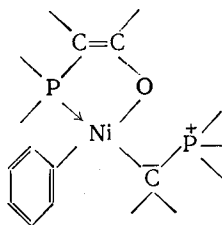
3. Катализаторы на основе металлоорганических соединений лантаноидов

Сравнительно недавно появились первые работы [223—228] по металлокомплексным каталитическим 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 каталитические 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 каталитических 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

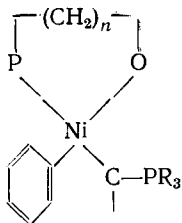
Интересные возможности получения линейного и разветвленного полиэтилена открываются при использовании в качестве катализаторов недавно предложенных илидно-никелевых комплексов [156, 157, 237]. Предполагается [238], что в таком катализаторе реализуются следующие координационно-структурные фрагменты



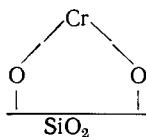
С использованием этого катализатора был получен линейный полиэтилен.

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 *бис*-(илидно)-никелевые каталитические 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:

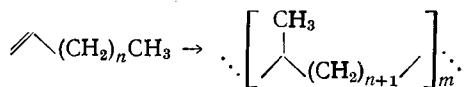


полимеризация:



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 удастся осуществить новый тип полимеризации α -олефинов. Имеется в виду гомогенный комплекс никеля с фосфорановым лигандом — бис-(триметилсилил)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 каталитических систем, но и за счет использования реакционных устройств, обеспечивающих протекание реакции только в кинетической области.

Перспективным должен оказаться также поиск и создание каталитических 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 каталитических 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 создании принципиально новых путей в увлекательной области металлокомплексного полимеризационного катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pino P., Roelzinger B.//Makromol. Chem. Suppl. 1984. V. 7. P. 41.
2. Pino P., Moretti G.//Polymer. 1987. V. 28. P. 683.
3. Pino P., Mülhaupt 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. № 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 Polymerica. 1986. V. 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. Имобилизованные катализаторы. М.: Наука, 1988.
20. Kusera M.//Chem. Lysty. 1989. V. 83. P. 829.
21. Гриднев А. А., Левин И. 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. Львовский 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.: ИХС, 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. 1. Merseburg: «Carl Schorlemmer» Technical University, 1987. P. 5.
33. Vinogradova G. A., Bukharkina 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 I. A., Tolstov G. P.//Int. Pol. 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. Zavoronkov 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., Новокишова Л. А.//Материалы IV Всесоюз. конф. по кинетике гетерогенно-каталитических 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.*//Polymery. 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., Duvanova 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. Nangjing, 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., Pellicchia 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 of 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., Härkönen 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. *Tulloch C. W., Tebbe F. N., Mülhaupt 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. *Zamaraev K. I., 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.*//Polymery. 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., Ferguson 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. *Potogailo A. D., Uflyand I. E., Golubeva N. D.*//Kinet. Katal. 1985. V. 26. P. 1404.
89. *Uflyand I. E., Potogailo A. D., Golubeva N. D., Sheinker V. N.*//Proc. XVII Eur. Congr. Mol. Spectrosc. Madrid, 1985. P. 152.
90. *Uflyand I. E., Potogailo 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.: ИХХС, АН СССР, 1987. С. 86.
93. *Potogailo 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. Черногловка: ИХФ АН СССР. 1982. С. 32.
96. Ушакова Т. М., Мешкова И. Н., Петросян А. И.//Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черногловка: 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., Gavrillov 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. Черногловка: 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., Тунякова Е. И., Какулия Ц. 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. Топчиев 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., Echevskaya 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., Utiko J.//J. Polym. Commun. 1983. V. 29. P. 144.
134. Sobota P., Utiko J., Lis T.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1984. P. 2077.
135. Мациевская 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., Härkönen 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.//Makromol. 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. V. 112, 217713a.
148. Watanabe H., Tsuijama S. Заявка 0228201 Япония.//С. А. 1990. V. 112, 217718f.
149. Terano M., Soga H., Inoue M. Заявка 0206508 Япония.//С. А. 1990. V. 112, 217719g.
150. Kitani M., Minami S. Заявка 0232106 Япония.//С. А. 1990. V. 112, 217720a.
151. Akimoto S. Заявка 0218403 Япония.//С. А. 1990. V. 112, 217722c.
152. Asanuma T. Заявка 0222310 Япония.//С. А. 1990. V. 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., Skryantz J. S., Jonson B. V. et al.//Ibid. 1989. V. 190. P. 2009.
156. Pakkanen T. T., Vähäsarja 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 каталитических 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-каталитических реакций. М.: Наука, 1988. С. 352.
165. Modervgen 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.//Высокомолек. 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-Катков Н. В.//Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. С. 1085.
180. Semicolenova 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. V. 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., Miri M.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1985. V. 23. P. 2151.
189. Камински В., Мири 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. Tsusui T., Ishimaru N., Mizuno A. et al.//Polymer. 1989. V. 30. P. 1350.
206. Ishihara N., Scimiya T., Kuramoto M., Voi M.//Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2464.
207. Soga K., Shiono T., Takemura Sh., Kaminsky W.//Makromol. Chem. Rapid Commun. 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 Commun. 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.//Transition 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 Commun. 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. Авдеев 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.//Металлоорганич. 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. РЖ Хим. 11С347П, 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. P. 18.
236. Imamura H., Ohmura A., Haku E., Tsuchiya S.//J. Catal. 1985. V. 96. P. 139.
237. Ostojka Starzewski K. A., Witte J.//Angew. Chem. 1987. B. 99. S. 76.
238. Ostojka Starzewski K. A., Witte J.//Proc. of the Intern. Symp. on Transition Metal Catalyzed Polymerizations. Akron, Ohio, 1986.
239. Keim W., Limbacher 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.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР, Москва