

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2

февраль 1992

ТОМ 61

МОСКВА
«НАУКА»ЖУРНАЛ ОСНОВАН В ЯНВАРЕ 1932 ГОДА
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.64:66.097+661.8

© 1992 г.

СПЕЦИФИКА КАТАЛИЗА ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ
КОМПЛЕКСАМИ **Помогайло А. Д.*

Рассмотрены наиболее существенные факторы, в той или иной мере влияющие на активность и селективность иммобилизованных комплексов в многочисленных процессах. Особое внимание удалено обсуждению причин повышения кооперативной стабилизации активных центров в таких системах по сравнению с гомогенными. Приведены основные сведения о полифункциональном катализе на основе иммобилизованных комплексов. Обсуждены проблемы и перспективы дальнейшего развития этого направления.

Библиография – 107 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	257
II. Лигандный обмен в металлокомплексах	258
III. Особенности реакций переноса электрона в металлокомплексах	261
IV. Защитные функции макролиганда	263
V. Локальные концентрационные эффекты в металлокомплексах	265
VI. Проблемы однородности и эволюции активных центров в иммобилизованных системах	266
VII. Влияние поверхностной плотности иммобилизованных металлокомплексов на их катализическую активность	269
VIII. Особенности влияния температуры на катализические свойства иммобилизованных комплексов	272
IX. О вкладе энергии неравновесных конфигураций цепи в катализ	276
X. Кооперативная стабилизация активных центров в иммобилизованных системах	279
XI. О селективности иммобилизованных катализаторов	283
XII. К проблеме полифункционального катализа	285
XIII. Заключение	289

I. ВВЕДЕНИЕ

Простая и многообещающая идея – за счет химических или физических сил связать металлокомплексы (MX_n) с макролигандом органической или неорганической природы – способствовала усовершенствованию

* Первые пять статей являются продолжением № 12 за 1990 г., посвященного проблемам катализа.

многих катализитических процессов и стала мощным фактором дальнейшего сближения гомогенного и гетерогенного катализа. Плодотворность самой концепции и интенсивность исследований привели к созданию, по сути дела, нового направления в катализе со своими конструктивными принципами и методологическими приемами.

Иммобилизация металлокомплексов преследует две основные цели. Первая из них состоит в создании стабильных катализаторов с высокой активностью, селективностью и воспроизводимостью (как у гомогенных систем), и притом легко отделяемых от продуктов реакции и регенерируемых (как у гетерогенных контактов). Таким образом, как это первоначально предполагалось, в практическом отношении такие системы должны сочетать преимущества и исключать недостатки традиционных катализаторов.

В научном плане не менее важна и вторая задача — конструирование катализаторов, обладающих высокой концентрацией активных центров известного строения и в то же время пригодных для анализа их эволюционных превращений в ходе катализируемой реакции. Решение этого вопроса позволило бы приблизиться к научно обоснованному подбору катализаторов и предвидению их катализитического действия.

Сразу же оговоримся, что несмотря на существенные успехи в этой области, решение поставленных задач оказалось намного сложнее, чем можно было ожидать. Во-первых, выяснилось, что нелегко получить однотипные, прочно удерживающие на поверхности в условиях катализа металлокомплексы. Во-вторых, на этом пути возникает множество конкретных трудностей, связанных с поведением закрепленных комплексов в разнотипных катализитических реакциях: причины ускорения одних процессов одновременно могут быть причинами замедления других. В-третьих, природа таких систем, определяемая многими параметрами, затрудняет прогнозирование поведения системы MX_n — полимерный носитель в ходе катализитической реакции и предварительную оценку влияния условий протекания этой реакции на всевозможные превращения компонентов. В частности, существенную роль играют макромолекулярные эффекты, включая влияние микроокружения (локальная полярность, эффект соседа, влияние размера полимерного клубка, степени замещения функциональных групп L и др.), электростатические свойства ионных групп, связанных с полимерной цепью (полиэлектролитный катализ), изоляция активных центров (эффект разбавления), локальные эффекты концентрирования (функциональных групп при специфическом связывании цепей, с одной стороны, и субстрата вблизи полимерного клубка, с другой), влияние полидентатности и др. При использовании в качестве носителей нерастворимых полимеров необходимо учитывать биографическую неоднородность поверхности, набухание и миграцию закрепленных комплексов в ходе реакции и т. д. Ситуация значительно усложняется, если в процессе реакции происходит частичная диссоциация закрепленного комплекса и катализ осуществляется одновременно мобильными и иммобилизованными частицами.

В настоящем обзоре подытожены наиболее существенные, на наш взгляд, особенности катализа иммобилизованными комплексами, синтезу и структуре которых посвящено большое количество обзоров и монографий [1–5].

II. ЛИГАНДНЫЙ ОБМЕН В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Почти во всех исследованиях отмечается более высокая стабильность иммобилизованных систем по сравнению с обычными катализаторами даже при сравнительно жестких для металлокомплексных катализаторов условиях (повышенные температура и давление, высокополярные растворы).

рители, активные субстраты). Поскольку металло полимеры образуются в замкнутом микрообъеме и с участием достаточно большого числа макромолекул, функциональных групп, частиц различных типов (MX_n , электронов, протонов, радикалов, олигомеров и др.), то состояние металло полимерной системы в целом характеризуется совокупностью концентраций свободных функциональных групп, а также комплексов, которые могут содержать различное количество лигандов каждого типа, способных занимать разные положения в макромолекуле.

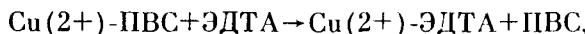
Двумя основными причинами, приводящими к понижению кооперативной стабилизации и даже к разрушению иммобилизованных комплексов в катализе, являются их неустойчивость:



(S – растворитель, субстрат, сокатализатор, специально вводимая добавка). О суммарном вкладе этих процессов судят по уменьшению содержания металла на носителе либо по концентрации металла, перешедшего в раствор. Как правило, удельный вклад химической неустойчивости макрокомплексов более высок, чем термодинамической. В системах, применяемых для полимеризации олефинов,



при $\text{MX}_n = \text{VCl}_4$, $D = \text{MMA}$ и $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x} = \text{AlEt}_3$ в бензоле при 293 К $K' = 1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а $K = 8,7 \cdot 10^2$ [6]. Замена лигандного окружения на полимерное приводит к повышению как термодинамической, так и химической устойчивости комплексов. Так, методом остановленной струи изучена [7] кинетика обменной реакции псевдопервого порядка (рН 9,3–11,0; 298 К; избыток ЭДТА)

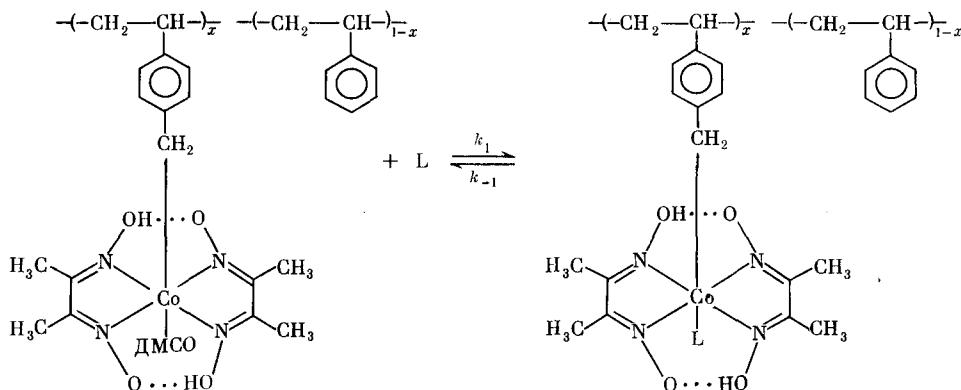


кинетическое уравнение которой имеет вид

$$-\frac{d[\text{Cu}(2+)-\text{ПВС}]}{dt} = k_1 \frac{[\text{Cu}(2+)-\text{ПВС}]}{[\text{ПВС}]} + k_2 \frac{[\text{Cu}(2+)-\text{Н-ПВС}]}{[\text{ПВС}]},$$

причем $k_1 = 3,62 \cdot 10^{-3}$ моль/с, $k_2 = 3,68 \cdot 10^4$ моль/с. Лигандный обмен протекает по двум механизмам: либо путем атаки H^+ (из ЭДТА) с образованием промежуточного комплекса $\text{Cu}(2+)-\text{Н-ПВС}$ и его последующей диссоциацией, либо путем сольволиза с участием воды.

Одним из характерных примеров обменных реакций с участием низко- и макромолекулярных лигандов служит обмен аксиального лиганда в бензилкобалоксиме и в кобалоксиме $\text{Co}(\text{DH})_2$, ковалентно связанном с хлорметилированным полистиролом (ПС) [8]:



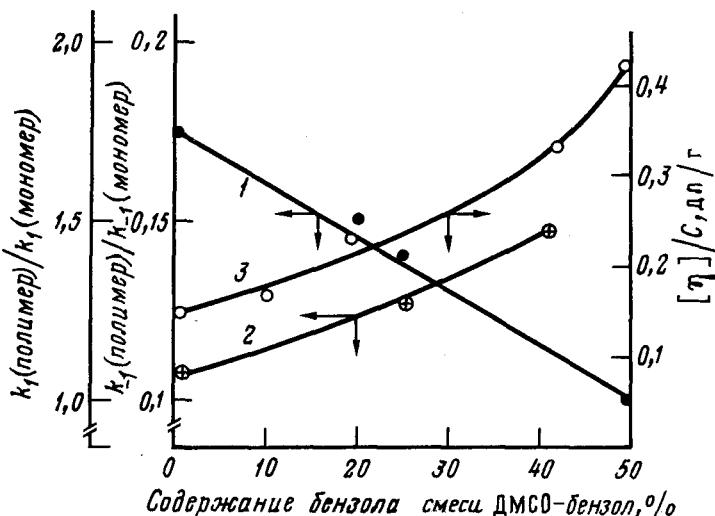


Рис. 1. Зависимости относительных констант скорости координации пиридина с кобалоксимом k_f (1) и k_{-1} (2) и характеристической вязкости макрокомплекса (3) от состава смеси ДМСО – бензол [8]

Хотя комплексы $\text{Co}^{(3+)}$ сравнительно устойчивы к замещению, присутствие макромолекулярного лиганда способствует более быстрому замещению аксиального лиганда в *транс*-положении (растворитель ДМСО или $\text{DMSO}+\text{бензол}$). Как видно из табл. 1, константы скорости прямой реакции в сопоставляемых системах близки, однако константы обратной реакции диссоциации комплекса, содержащего низкомолекулярный *транс*-лиганд, примерно в 3 ($\text{L}=\text{SCN}^-$) и в 9 ($\text{L}=\text{Py}$) раз выше.

Таким образом, более высокие значения констант равновесия лигандного обмена в металлополимерных системах, по сравнению с низкомолекулярными бензильными комплексами, обусловлены меньшими величинами констант скоростей обратных реакций. Это может быть связано как с более высокой локальной концентрацией кобалоксима в полимерной матрице по сравнению с его концентрацией в объеме растворителя ДМСО, так и со стерическими препятствиями, которые создает макроцепь, затрудняющая транспорт лиганда из полимерной «клетки» и способствуя его рекомбинации. В смешанном растворителе $\text{DMSO}-\text{бензол}$ с увеличением доли последнего происходит расширение полимерного клубка, в результате чего влияние этих факторов ослабевает. Увеличение характеристической вязкости сопровождается уменьшением константы скорости прямой и увеличением константы скорости обратной реакций (рис. 1). Более высокая константа скорости лигандного обмена ($\text{L}=\text{Py}$) в полимерсвязанном кобалоксиме (в ДМСО) обусловлена большими изменениями энтропии:

	$\Delta F, \text{ кДж/моль}$	$\Delta H, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S, \text{ э. е.}$
Полимер	-17,6	-38,6	-16
Бензил	-16,4	-67,2	-40

Подобные результаты были получены и при исследовании других систем. Отметим, что расчет стандартных потенциалов и наблюдаемых констант скорости внешнесферного обмена с участием ионов $\text{Co}^{(2+)}$ и $\text{Fe}^{(3+)}$ с учетом изменения структурных параметров макрокомплексов свидетельствует о том, что рассматриваемые системы во многом подобны системам белок–металллокомплекс [9].

Следовательно, замена низкомолекулярного лигандного окружения на полимерное затрудняет внедрение реагентов в координационную сферу

Константы скорости лигандного обмена в $\text{RCo}(\text{D}\text{H})_2\text{DMCO}$ [8]

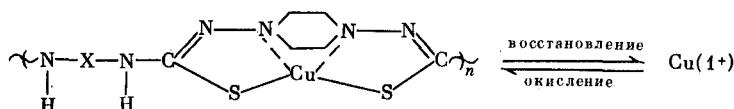
R	L	$k_1, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$k_{-1}, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$K \cdot 10^{-2}$
Полимер	SCN^-	$1 \cdot 10^3$	4,8	2,1
Бензил	SCN^-	$1,2 \cdot 10^3$	15	0,8
Полимер	Ру	23,6	$2 \cdot 10^{-3}$	118
Бензил	Ру	16,5	$1,7 \cdot 10^{-2}$	9,8

переходного металла и вызывает его дополнительную поляризацию в неоднородном электростатическом поле лигандов, что и придает повышенную устойчивость макрокомплексу. Существенное значение для лигандного обмена должна иметь способность координационно насыщенного атома металла в макрокомплексе образовывать координационные вакансии. Они могут возникать на стадии иммобилизации благодаря предотвращению димеризации металлокомплексов или легкому разрыву связей $\text{M}-\text{M}$, в результате восстановления переходного металла, эффективной адсорбции избыточного лиганда матрицей и т. д.

III. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Перенос электрона в металлополимерных системах определяет скорость многих процессов, она почти всегда является самой медленной стадией катализитического акта. Такой внутримолекулярный процесс очень чувствителен к окружению активного центра: природе лиганда, растворителя, ионной силе, pH и т. п. Он сопровождается перестройкой комплекса и конформационными изменениями в полимере.

На электронный транспорт в макромолекулярных образованиях сильное влияние оказывает первичная структура матрицы, распределение редокс-центров, плотность заряда, полярность полимерных доменов. Наиболее часто окислительно-восстановительные превращения протекают в иммобилизованных системах $\text{Fe}(2+) \rightleftharpoons \text{Fe}(3+)$, $\text{Cu}(1+) \rightleftharpoons \text{Cu}(2+)$, $\text{Co}(2+) \rightleftharpoons \text{Co}(3+)$, $\text{Mo}(5+) \rightleftharpoons \text{Mo}(6+)$ и некоторых других. Редокс-процессы иногда происходят уже на стадии иммобилизации металлокомплексов [5], чаще всего они проявляются в реакциях окисления. Так, хелатные комплексы $\text{Cu}(2+)$ катализируют окисление альдегидов до кислот или циклогексанола до циклогексанона; при этом $\text{Cu}(2+)$ восстанавливается в $\text{Cu}(1+)$ [10]:



В свою очередь в реакциях восстановления нитробензола до азоксибензола, нитроциклогексана до циклогексаноксима, 1,4-бензохинона до гидрохинона, KMnO_4 до MnO_2 ион $\text{Cu}(1+)$ в полимерном комплексе окисляется до $\text{Cu}(2+)$. Иногда такой сопряженный процесс называют «пинг-понговым» механизмом.

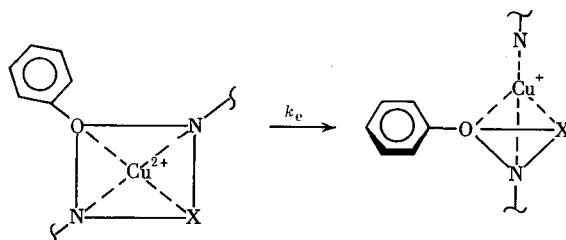
Для выяснения специфики полимерного окружения сопоставляли окисление молекулярным кислородом комплексов $\text{Cu}(1+)$ с поливинил-имидазолами (ПВИ) и с их аналогом — имидазолом [11]. Исследование проводили методом остановленной струи в буферных системах (табл. 2).

Таблица 2

Кинетические и активационные параметры окисления комплексов $\text{Cu}(1+)$ при 298 К [11]

Лиганд	pH	$k_{\text{аф}} \cdot 10^2$, л/(моль·с)	ΔF^\neq , кДж/моль	ΔH^\neq , кДж/моль	ΔS^\neq , Дж·моль·град
Поли-1-венилимида- зол	4,7	2,7	61,3	48,3	-44,1
	4,3	14,0	57,1	29,4	-92,4
Поли-4(5)-венилими- дазол	6,0	0,10	66,0	61,8	-14,4
	4,7	0,26	64,7	57,5	-24,0
Имидазол	8,0	4,9	60,5	13,4	-154,6

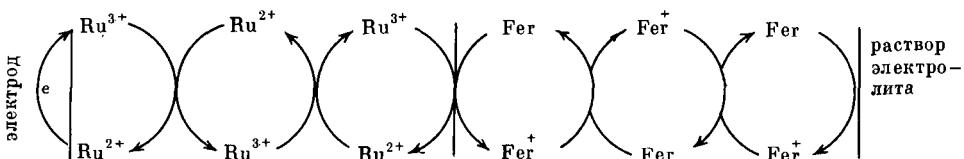
Для окисления полимерных комплексов характерна более высокая энталпия и более низкий энтропийный фактор. Различия кинетических и активационных параметров связаны с конформационными превращениями макролиганда в ходе редокс-реакции, которые приводят к изменению длин связей и углов между ними в комплексах $\text{Cu}(1+)$ и $\text{Cu}(2+)$:



Протекание конформационных превращений в ходе окисления доказано вискозиметрическими измерениями.

Подобные же закономерности наблюдаются и в редокс-циклах $\text{Co}(3+) \rightleftharpoons \text{Co}(2+)$. Например, внешнесферные реакции макрокомплексов $\text{Co}(3+)$ с поли-4-венилпиридином (П4ВП), полиэтиленимином (ПЭИ), поливенилимидаэзолом (ПВИ) и комплексов $\text{Fe}(2+)$ с переносом электрона протекают с меньшими скоростями, чем реакции комплексов $\text{Co}(3+)$ с низкомолекулярными лигандами-аналогами [12, 13]. Противоположная ситуация наблюдается при наличии гидрофобных взаимодействий между полимерным лигандом и $\text{Fe}(2+)$. Это связано с увеличением локальной концентрации восстанавливающего агента в макрокомплексе (см. гл. V). Так, добавка стиролсульфоната увеличивает скорость восстановления $\text{Co}(3+)$ в П4ВП-комплексе в 10–30 раз по сравнению с пиридиновым комплексом.

Металлокомплексы, закрепленные на полимерах, довольно широко применяют в электрокаталитических окислительно-восстановительных процессах. С этой целью, закрепляя металлополимеры на электродах, получают химически модифицированные электроды, а также бислойные полимерные электроды, включающие два типа электроактивных пленок. В таких композитах внешний слой подвергается действию субстрата, а внутренний непосредственно контактирует с поверхностью электрода. Схема подобного бислойного электрода показана ниже [14]:

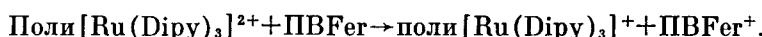


Таблица

Активационные параметры реакции электронного переноса и изменение вязкости в системе $\text{Co}^{(3+)}\cdot\text{ПВИ} - \text{Fe}(\text{ЭДТА})^{2-}$ при рН 5 и 303 К [13]

f	$[\eta]$, дл/ммоль	ΔF^\neq , кДж/моль	ΔH^\neq , кДж/моль	ΔS^\neq , э. е.
0,10	2,26	51,7	144,5	72,8
0,12	2,33	50,4	136,1	67,4
0,15	2,86	49,1	106,3	45,0
0,25	3,25	46,6	97,4	39,3
0,32	3,34	45,3	94,5	30,3
Н-винил-2-метилимидазол	—	52,0	31,9	15,6

При определенном электродном потенциале внешняя пленка из поли-[$\text{Ru}(\text{Dipy})_3^{2+}$ -винилпиридина] участвует в редокс-реакции с поливинил-ферроценом (ПВФер):



При высоких потенциалах происходит восстановление внешней и окисление внутренней пленок.

Как будет показано ниже (см. гл. VI), степень нагружения цепи (степень координации функциональных групп f) оказывает существенное влияние на удельную каталитическую активность (УКА) макрокомплексов. Она воздействует и на активационные параметры реакции электронного переноса (табл. 3). С увеличением f значения ΔF^\neq , ΔH^\neq и ΔS^\neq уменьшаются, что может быть связано с состоянием полимерной цепи, а именно с ее растяжением (о чем свидетельствует увеличение характеристической вязкости) и, следовательно, с изменением плотности заряда на ней [13]. Обратная реакция окисления $\text{Co}^{(2+)} \rightarrow \text{Co}^{(3+)}$ может быть как более быстрой, так и более медленной, чем в случае низкомолекулярных реагентов.

Из других сравнительно многочисленных примеров, подтверждающих развиваемые представления, выделим редокс-реакции с участием макрокомплексов молибдена: циклические процессы окисления-восстановления пептидных комплексов $\text{Mo}^{(5+)}$, закрепленных на хлорметилированном сополимере стирола с дивинилбензолом (ССДВБ) (аналог редуктазы или оксидазы) [15], а также реакции восстановления-окисления цистеиниолатодиоксомолибденовых ($6+$) центров, закрепленных на полиэтиленгликоле (модель молибдооксидазы) [16].

Важно, что многократное повторение актов электронного переноса не вызывает измененияmonoядерности комплексов Cu , Co , Mo и др., а к числу наиболее существенных факторов, влияющих на реакцию с переносом электрона в полимерных матрицах [17], относится реорганизация макролиганда.

IV. ЗАЩИТНЫЕ ФУНКЦИИ МАКРОЛИГАНДА

Одной из защитных функций макролиганда является создание диффузионных барьеров, препятствующих дезактивации активных центров либо взаимодействию субстратов с реакционноспособными реагентами или микропримесями реакционной среды (например, H_2O , O_2 и др.). Так, для защиты высокоспиновых $\text{Fe}^{(2+)}$ -порфириновых комплексов, которые окисляются в растворе до низкоспиновых $\text{Fe}^{(3+)}$ -комплексов и тем самым связывают O_2 , используют их комбинации с полимерными лигандами в водном растворе (полимерами и сополимерами на основе 1-винилимидазо-

ла, 1-винил-2-метилимидазола, 1-винилпирролидона, водорастворимыми сополимерами на основе кватеризованного 4-винилпиридина и др.) [18]. Такой подход более эффективен, чем создание стерических препятствий вокруг активных центров, применение низкой температуры и др.

Известны успешные попытки конструирования на этой основе синтетических переносчиков O_2 для обратимого окисления в воде и других протонных средах; с этой целью металлопорфирины закрепляют в гидрофобных областях водорастворимых полимеров (кислородная защита). Важную роль играет и пространственная стабилизация активных центров: наличие гидрофобного окружения вокруг них снижает или даже исключает возможность образования оксидимеров в присутствии O_2 и последующее необратимое окисление M^{n+} [19].

Защитной функцией макролиганда, которая реализуется, например, в реакции окисления фенолов молекулярным O_2 , является обеспечение защиты каталитически активного биядерного комплекса $Cu(2+)$ [20, 21]. Подобный стабилизирующий эффект направлен против так называемого ингибиравания субстратом. Механизм реакции, включающий передачу двух электронов от субстрата к кислороду через систему молекулярных орбиталей металла, вероятно, легче осуществляется в иммобилизованных биядерных комплексах $Cu(2+)$.

Рассмотрим некоторые другие варианты осуществления защитной функции макролиганда. Существенным недостатком традиционных гетерогенных катализаторов изотопного обмена водорода в жидкой фазе является их крайняя нестабильность, обусловленная капиллярной конденсацией воды и блокированием катализатора. Для предотвращения подобных явлений разработаны различные варианты его гидрофобизации, в том числе с помощью полимеров. Такой подход можно рассматривать как микрокапсулирование катализатора в полимере. Так, катализатор Т-Н-обмена получают, закрепляя MX_n на ССДВБ, чаще для этого используют политетрафторэтилен (ПТФЭ) [22]. Регенерация катализатора заключается в его нагревании с целью удаления капельной воды из пор. Полимерная матрица играет подобную роль, обеспечивая защиту диазотных комплексов от воздействия влаги, что повышает время их жизни даже при комнатной температуре [23].

Необычная гидрофобная защита была применена по отношению к неустойчивым комплексам $Mo(5+)$: будучи закрепленными на хлорметилированном ССДВБ, модифицированном пептидными группами, они остаются стабильными в течение нескольких дней в присутствии H_2O и O_2 .

Другой механизм защитного действия воды и даже ускорения ее катализитических процессов реализуется при связывании ее гидрофильными полимерами [24]. Например, скорость полиэлектролитного катализитического процесса гидратации *трист*-(оксалато)кобальта в бинарных смесях воды с ДМСО или ДМФА благодаря сольватному эффекту, наблюдающемуся в присутствии полимеров (полиэтилениминпропионата, поли-4-винил-*N*-этилпиридинийбромида и др.), увеличивается в 10^5 раз. Это связано с селективной адсорбцией H_2O из смеси растворителей: предпочтительная гидратация комплекса вблизи полимера, с одной стороны, приводит к локализации анионных реагентов вокруг этого полимера, а с другой, к отталкиванию H_3O^+ .

Особенно велика роль гидрофобной защиты в реакциях, катализируемых металлоорганическими соединениями (либо формирующими металлоорганическими интермедиатами); для этих целей используют и полярные среды. Это возможно потому, что во многих реакциях клубки функционализованных макромолекул с закрепленными на них катализитическими центрами и окружающими их растворителями выполняют функцию изолированных микрореакторов [25, 26].

V. ЛОКАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОМ КАТАЛИЗЕ

Повышенная активность иммобилизованных катализаторов может быть обусловлена и увеличением локальной концентрации субстрата и активных форм в таких микрореакторах, несмотря на возможные стерические затруднения при подходе реагента к катализатору и при транспорте продуктов реакции. Сверхравновесная концентрация субстрата в доменах, расположенных рядом с активными центрами, достигается за счет электростатических, донорно-акцепторных и π-взаимодействий с участием активных областей и функциональных групп (L) полимеров. Примеры подобных эффектов весьма многочисленны. Так, при гидрировании стирола в присутствии Pd(0), закрепленного на функционализованном ССДВБ (4–6% ДВБ), скорость реакции увеличивалась, если группа L способствовала образованию π-комплексов с субстратом [27]; активность же аллилакрилата коррелировала с π-акцепторными и полярными свойствами L. Образованию молекулярных ассоциатов с субстратами способствуют группы $-\text{NO}_2$ и $-\text{OMe}$, а группы $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2$ воздействуют на субстрат за счет полярных эффектов. Полимеры с гидрофобной поверхностью замедляют скорость гидрирования неполярных субстратов: введение 2,4-динитрофенильных групп даже в количестве 7% вызывает заметное снижение скорости гидрирования 4-винилциклогексана. Высокую активность Rh(1+) на фосфинированном ССДВБ в реакциях гидрирования полиядерных гетероароматических соединений связывают с повышенной концентрацией субстрата вблизи металлоцентра [28].

Различия в полярности полимера и растворителя приводят к повышению концентрации субстрата в полимере по сравнению с реакционным объемом; при использовании более полярного растворителя неполярный субстрат способен легче проникать в фазу полимера из-за градиента полярности. Транспорт полярного субстрата в неполярную сферу затруднен, что проявляется в снижении скорости реакции. Оказывает влияние и форма частиц катализатора (гранулы, порошок, пленки, волокна).

Функциональные группы могут принимать участие не только в связывании MX_n , но и в самом катализитическом процессе, защищая активный центр от микропримесей и катализитических ядов либо способствуя протеканию побочных реакций. В принципе, взаимодействие L с субстратом может сопровождаться и более глубокими превращениями: протонированием, ионизацией, алкилированием, а иногда и кватернизацией, реакциями окисления и восстановления. Такие процессы, по-видимому, играют особенно значительную роль в случае металлокомплексов, иммобилизованных на сильно сплитых полимерах, в которых доля вакантных L сравнительно высока. Однако они могут проявляться и в реакциях с участием привитых макролигандов. Так, кинетическое исследование реакции окисления циклогексена молекулярным O_2 в присутствии $\text{Co}^{(2+)}$, закрепленного на ПЭ-привитой-поли(акриловой кислоте) (ПЭ-пр-ПАК), позволило заключить [29], что вблизи поверхности гетерогенного катализатора создается высокая концентрация образующегося пероксида, распад которого вносит основной вклад в инициирование цепей в развивающемся процессе. Вблизи катализитических центров – ионов кобальта на полимере – имеются вакантные карбоксильные группы, которые способны благодаря образованию водородных связей адсорбировать молекулы ROOH , создавая их высокую локальную концентрацию. По-видимому, регулируя концентрацию вакантных L, можно управлять ходом реакции, т. е. в иммобилизованных системах возникает еще один рычаг управления, не имеющий аналогов в гомогенном или гетерогенном катализе.

На примере жидкофазного окисления этилбензола и ксилолов молекулярным O_2 обнаружено новое явление структурной настройки активных

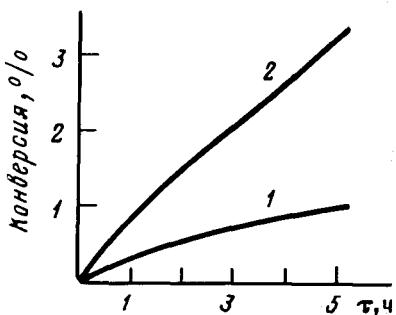


Рис. 2. Кинетические кривые окисления этилбензола в присутствии ненастроенных (1) и настроенных на этилбензол (2) макрокомплексов [30]

цах. Так, при полимеризации этилена гель-иммобилизованными системами [32] набухшие в растворителе частицы катализатора после контакта с мономером подвергаются еще дополнительному набуханию и внутри каждой частицы накапливается ПЭ. «Сверхравновесное» набухание сшитых частиц катализатора обусловлено накоплением полимера внутри заранее созданной трехмерной сетки полимерного носителя. Работа расширения таких частиц на величину ΔV (дополнительное приращение объема из-за «сверхравновесного» набухания трехмерной структуры исходного геля) равна

$$A = \int_{V_p}^{V_{ct}} P(V) dV,$$

где P – давление набухания, V_{ct} – объем частицы в стационарном рабочем состоянии, V_p – объем частицы, равновесно набухшей в чистом растворителе, $\Delta V = V_{ct} - V_p$. Эта работа совершается за счет свободной энергии полимеризации этилена и вызывает дополнительные напряжения эластичной сетки носителя. По-видимому, в таких системах действует и специфический механизм ограничения материальных цепей; давление набухания, действующее на растущую макромолекулу, стремится «выдать» ее из катализитической гранулы¹ (механическая активация элементарного акта).

Таким образом, природа макрокомплексов такова, что они ведут себя как особая фаза, в которой концентрация реагентов выше, чем в объеме раствора (или в газовой фазе в случае газофазных процессов).

VI. ПРОБЛЕМЫ ОДНОРОДНОСТИ И ЭВОЛЮЦИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ИММОБИЛИЗОВАННЫХ СИСТЕМАХ

Часто более высокую УКА иммобилизованных комплексов объясняют дефектами структуры координационных центров, их ненасыщенностью, способствующей координации субстрата, а также кооперативными эффектами. Многие из этих факторов могут быть учтены уже на стадии конструирования иммобилизованных катализаторов. Например, составом закрепленных комплексов в определенной мере можно управлять, подби-

¹ Допускается, что некоторое длительное напряжение возникает и в «точке роста» макромолекулы, т. е. на связи металл – углерод. Оно может быть источником повышения вероятности ограничения цепи.

центров на субстрат [30, 31]. Оно заключается в формировании растворимых комплексов $\text{Co}(2+)$, например, с сополимером диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты и АК, в присутствии субстрата (этилбензола) или гидропероксида α -фенилэтила. Специфическая для реагирующих веществ структурная настройка затем фиксируется межмолекулярным сшиванием полимера-носителя N,N' -метилен-бис-акриламидом с последующим удалением шаблонных субстратов из сшитых образований. Такая настройка заметно повышает активность и селективность катализатора (рис. 2).

Известны и случаи достижения «сверхравновесной» концентрации образующегося продукта в металло полимерных частицах.

рая соотношение $L : M$. В большинстве реакций между макролигандом и MX_n равновесие устанавливается почти сразу же после смешения компонентов, но иногда для этого требуется длительное время, особенно если макролиганд полифункционален. В некоторых случаях полная перестройка комплекса происходит медленнее, чем катализируемая реакция. Поскольку структурная однородность комплекса важна для обеспечения его высокой и стабильной активности, то возникает необходимость учета скорости такой перестройки.

Образование требуемой структуры, определяемой электронной конфигурацией иона переходного металла, зависит и от конформационного обмена в макролиганде, который приводит к созданию подходящей ориентации. Такой обмен связан с энергетическими потерями — тем большими, чем сильнее конформация цепи отличается от требуемой. В этом смысле важна «податливость» макромолекулы, а потому макролиганд нельзя рассматривать как некий набор независимых функциональных групп.

Вместе с тем полимерная матрица может связывать и стабилизировать координационно ненасыщенные металлокомплексы [33]. Скорость перестройки (релаксации) активного центра из-за большого размера таких образований низка, особенно в случае сильно сшитых матриц. Эти процессы усложняются при переходе от гомогенного к гетерогенному и особенно к ферментативному катализу [34]. Поэтому в условиях катализируемой реакции становится возможной неравновесная конфигурация активных центров (и их сверхравновесная концентрация). В гетерогенном катализе при этом могут возникать неравновесные фазы.

При катализе иммобилизованными комплексами важное значение имеет не только общее содержание (концентрация) закрепленного MX_n , но и характер его распределения в полимерной матрице (топография). Многочисленные наблюдения свидетельствуют о статистическом распределении переходного металла на носителе. Анализ и учет топографии иммобилизованных комплексов открывает один из путей повышения эффективности катализаторов. Оптимизация достигается вынесением активных центров на поверхность (либо в тонкий приповерхностный слой) полимерного носителя [35]. При конструировании таких катализаторов основная роль отводится топографии функциональных групп макролиганда и их доступности. Последняя определяется вкладом полимерной цепи в изменение микроокружения функциональных групп, вязкостью и плотностью сшивок в частицах геля и микрогеля, термодинамической совместимостью полимерной матрицы и реакционной среды, строением пор полимерного носителя и их распределением по размерам (в том числе и в набухшем состоянии). Благодаря определенной подвижности полимерных цепей на поверхности и на границе раздела фаз полимер—среда происходят переориентация и перестройка фрагментов макромолекул [36], в результате чего полярные группы оказываются обращенными в сторону полярной фазы или наоборот. Более того, характер распределения может влиять даже на свойства функциональных групп: например, поверхностные сульфогруппы обладают более низкой кислотностью, чем группы, находящиеся внутри массы полимера [37]; взаимодействие между соседними дикарбонильными группами (сополимер малеиновой кислоты и метилвинилового эфира) приводит к тому, что возникает чередование одно- и двухзарядных дикарбонильных групп [38] и т. д.

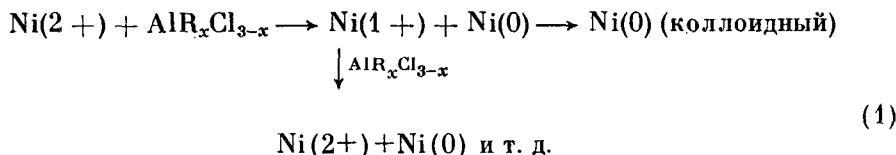
Координационно ненасыщенные комплексы $Rh(3+)$, которые находятся внутри полимерных глобул, при восстановлении формируют многоядерные ассоциаты, являющиеся активными центрами фотоиндуцированного каталитического выделения H_2 из H_2O [39] (скорость процесса достигает 640 моль $H_2/(g\text{-атом } Rh \cdot \text{ч})$, после 6000 циклов активность не снижается).

Таблица 4

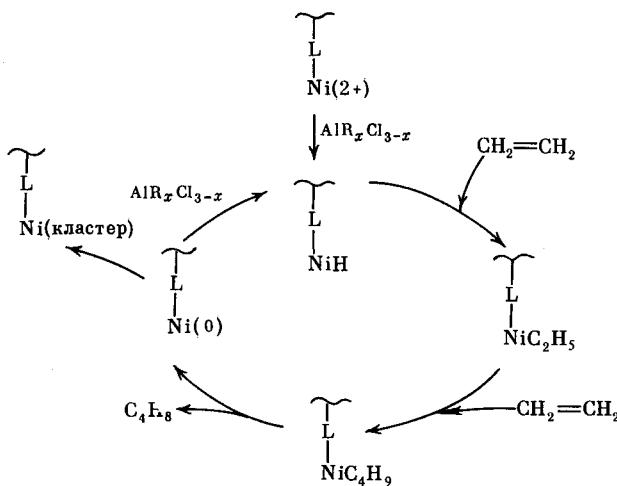
Содержание ферромагнитного никеля (%) в продуктах взаимодействия $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с ПЭ-пр-ПАК (А) и $\text{Ni}(\text{нафтенат})_2$ (Б) с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_x\text{Cl}_{3-x}$ [41]

Система	Температура измерения, К		
	293	80	4,2
(А) + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,34	0,56	2,4
(А) + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	0,48	0,50	1,4
(Б) + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1,2	2,1	
(А) + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	0,55	1,2	6,3
(Б) + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	27	34	37,5
(Б) + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4$	34	53	
(А) + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	0,34	0,31	
(Б) + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$	31,2	31,6	51,4
(Б) + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	14,5	17,6	43,8

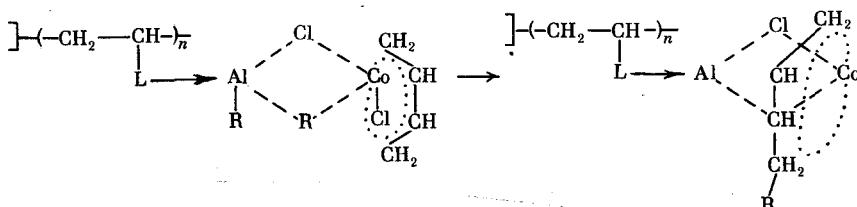
Природа и топография функциональных групп оказывают значительное влияние на миграционные процессы. Проследим за этим на двух примерах. Как известно [40], активные центры димеризации этилена «никелевыми» гомогенными системами формируются из соединений $\text{Ni}(2+)$ через целый ряд превращений:



Средняя производительность активного комплекса («длина цепи») составляет $(2-3) \cdot 10^3$ молей мономера на 1 моль σ -алкильного (или гидридного) комплекса $\text{Ni}(2+)$. Важно, что регенерация активных центров обеспечивается вовлечением комплексов $\text{Ni}(0)$ в окислительно-восстановительный цикл (1). Однако в гомогенных системах даже при 333–343 К происходит практически полная дезактивация системы уже в течение 1–2 ч. Роль же полимерного носителя в Ni -иммобилизованных катализаторах сводится к стабилизации активных центров и предотвращению ассоциации $\text{Ni}(0)$ в ходе реакции [41]. Действительно, магнитная восприимчивость выделенных продуктов зависит от напряженности магнитного поля, по-видимому, из-за присутствия в них наряду с парамагнитными ионами также и ферромагнитного металлического никеля. Доля последнего значительно возрастает с понижением температуры измерения, что обусловлено наличием в продуктах восстановления наряду с крупными ферромагнитными частицами (>100 Å) также и мелкодисперсных суперпарамагнитных частиц меньших размеров (10–100 Å) [42]. При димеризации этилена гомогенными системами (Б) уже через 0,5 ч около 30% ионов $\text{Ni}(2+)$ превращается в мелкодисперсный металлический никель, не способный к реокислению (табл. 4) [41]. В этих же условиях в иммобилизованной системе (А) содержание металлического никеля составляет лишь доли процента: в закрепленных комплексах, представляющих собой магнитноразбавленную систему, агрегации частиц $\text{Ni}(0)$ должна предшествовать их миграция по поверхности носителя. Поверхностный функциональный покров, очевидно, препятствует такой миграции, в результате чего в ходе формирования активных центров образуются, в основном, изолированные комплексы $\text{Ni}(0)$, способные вновь вовлекаться в редокс-цикл даже в отсутствие субстрата (этилена):



В отличие от этого в системе ПЭ-пр-П4ВП·CoCl₂ – Al(C₂H₅)₂Cl присутствие субстрата (при полимеризации бутадиена или изопрена) существенно влияет на образование ферромагнитного кобальта [43]. Проведенный количественный расчет содержания кобальта в различных магнитных состояниях – ферро- [Co(0)], диа- [Co(1+)] и парамагнитном [Co(2+)] – показал, что доля ферромагнитного кобальта составляет около 50%, столько же приходится на диамагнитный кобальт [43]. Взаимодействие между компонентами «кобальтовых» систем в отсутствие мономера приводит к восстановлению значительной части (до 50%) Co(2+) до металлического состояния; по крайней мере 90% всего ферромагнитного кобальта сосредоточено в относительно крупных (>100 Å) частицах. Образование таких ассоциатов – главная причина снижения активности «кобальтовых» систем при старении в условиях отсутствия мономера. При протекании же катализируемой реакции в продуктах превращения обнаруживается лишь 6–8% ферромагнитного кобальта, а основная его часть находится в диамагнитном состоянии Co(1+). Вероятно, это обусловлено его стабилизацией *in situ nascendi* мономером в результате формирования активного в полимеризации π-комплекса:



Подобные превращения наблюдались и в иммобилизованных системах на основе комплексов Mo(5+) [44], V(4+) [45] и др.

VII. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Хорошо известное влияние «нагружения цепи» или поверхностной плотности (ρ_s) на УКА гетерогенных иммобилизованных систем также может быть связано с процессами ассоциации металла на носителе.

Как правило, максимальной УКА обладают катализаторы, активные частицы которых доступны для субстрата. Например, если комплекс Кра-

Таблица 5

Гидрирование гексена-1 в присутствии иммобилизованного комплекса Крамера [46]

Содержание ДВБ, %	P/Rh в катализаторе		Активность *, с ⁻¹	
	ненабухший	набухший	ненабухший	набухший
2	25	6,5	2,35	0,49
25	5,6	3	1,02	0,60
60	2	3	0,66	0,40

* Выход продукта в молях на моль Rh.

мера $Rh_2Cl_4(C_2H_4)$, на фосфинированном ССДВБ, содержащем различное количество сшивющего агента (2–60%), получают в условиях, практически исключающих набухание полимерной матрицы (и проникновение металлокомплекса внутрь ее), его активность в гидрировании гексена-1 оказывается в 1,5–4 раза выше, чем у аналогов, синтезированных в условиях сильного набухания полимера (табл. 5) [46]. Эффективность агрегации зависит и от природы функциональных групп: аминогруппы, как правило, затрудняют агрегацию сильнее, чем фосфиновые [47].

Как правило, УКА сложным образом зависит от ρ_s . Чаще всего с ростом ρ_s удельная катализитическая активность увеличивается, достигает максимального значения, а затем уменьшается. Экспериментально такие закономерности обнаружены для процессов гидрирования (рис. 3) [48, 49], окисления [50], димеризации [51] и полимеризации этилена [52] и др. Максимальная удельная активность системы ПЭ-пр-П4ВП· VCl_4 – $AlEt_2Cl$ в процессе полимеризации этилена достигается, например, при содержании закрепленного ванадия 0,6 мас. % (18 атомов/100 Å^2).

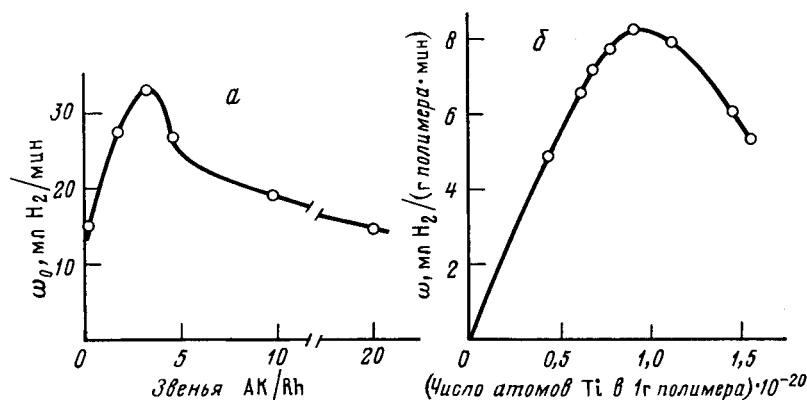


Рис. 3. Зависимость скорости реакций от количества закрепленного металла в макромолекле: *а* – гидрогенизация фурфурола в присутствии Rh на ПАК [49]; *б* – гидрирование гексена-1 в присутствии титаноцена, закрепленного на ССДВБ, модифицированном циклопентадиенильными группами [48]

Безусловно, такие закономерности являются следствием особенностей распределения активного компонента. Достаточно надежно установлено [5], что ионы металлов распределяются на носителе как в виде изолированных комплексов, так и в виде кластерных образований с высокой локальной концентрацией закрепленных комплексов. С изменением ρ_s ме-

няется и соотношение между ними. Общая тенденция состоит в том, что с понижением содержания фосфора в фосфинированном макролиганде, а также с уменьшением P/Rh размер частиц Rh увеличивается и постепенно приближается к их размеру на полимере, не имеющем функциональных групп [53]. Увеличение же содержания фосфора замедляет разложение комплексов родия до металла: при $P/Rh=40$ кристаллиты не обнаруживаются даже после нагревания до 398 К в течение нескольких дней.

Однако наблюдаемый характер зависимости УКА от ρ , нельзя непосредственно связать ни с концентрацией изолированных ионов, ни с содержанием ассоциатов. В то же время ясно, что концентрация ассоциатов, состоящих из небольшого числа частиц, например димеров или тримеров, по мере роста ρ , должна проходить через максимум. Оправданно и предположение, что активные частицы в иммобилизованных системах формируются из изолированных ионов переходного металла, стабилизованных кластерными образованиями. Зависимость их содержания от поверхностной плотности ρ , также должна иметь экстремальный характер. Действительно, анализ магнитной восприимчивости различных спиновых состояний «никелевых» систем подтверждает [41], что с повышением поверхностной плотности $Ni(2+)$ в процессе формирования активных центров размеры кластеров увеличиваются и относительное содержание граничных атомов никеля, стабилизированных электронной системой всего кластера, проходит через максимум. Другими словами, куполообразная зависимость УКА от ρ , коррелирует с функцией распределения кластеров по размерам. Отметим, что в некоторых системах наблюдаются и другие зависимости УКА от ρ . Например, скорость разложения H_2O_2 под действием комплексов $Cu(2+)$ с полиамфолитом (сополимер 2-метил-5-винилпиридина и АК), сильная зависимость которой от pH сближает эту реакцию с ферментативными процессами, определяется образованием комплексов различного состава [54]. Наблюдается корреляция между катализической активностью и содержанием диамагнитных комплексов $Cu(2+)$, в качестве которых могут выступать биядерные комплексы² (по типу активных центров гемоцианина) с сильным антиферромагнитным взаимодействием.

Наличие восходящей ветви зависимости УКА от ρ , объясняют колективным взаимодействием атомов иммобилизованного ванадия [56]. Снижение активности закрепленных комплексов $TiCl_4$ в полимеризации этилена продолжается до тех пор, пока каждый активный центр не станет достаточно хорошо отделенным от другого [57].

Таким образом, одно из существенных превращений иммобилизованных комплексов может быть связано с эволюционными переходами, сопровождающимися увеличением (реже уменьшением) нуклеарности. Наблюдается следующая последовательность таких переходов: иммобилизованный моноядерный комплекс \rightarrow образование мелких (би-, три- и т. д.) частиц (кластеров) \rightarrow формирование многоядерных ассоциатов (диаметром 10–20 Å и более) \rightarrow возникновение фазы металла. Частицы малых размеров весьма сильно взаимодействуют с полимерными матрицами. Как правило, в результате электронного переноса на атомах металла возникает положительный заряд, способствующий координации молекул субстрата, что также влияет на активность катализатора. Глубокое взаимодействие таких частиц с носителем облегчает наличие в нем развитой π-электронной системы [58]. Ситуация усложняется и тем, что рассматриваемые системы представляют собой динамические образования: концентрация и структу-

² Биядерные комплексы не могут образовываться, пока в каждом полимерном клубке при высоком разбавлении (<0,05 мас.% полимера) находится лишь один ион $Cu(2+)$. В этом случае моделируются условия бесконечного разбавления [55].

ра металлокомплексов могут изменяться в ходе катализитической реакции вследствие протекания процессов кластерообразования, агрегации, кристаллизации, вытеснения металла на поверхность из объема матрицы, особенно интенсивных на стадии активации закрепленного комплекса.

VIII. ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ

При использовании рассматриваемых катализитических систем следует помнить, что температура влияет на скорость реакции, как правило, сложным образом: поскольку система MX_n – макролиганд сама претерпевает определенные превращения, то зависимость скорости реакции от температуры часто имеет колоколообразный вид. В частности, такие зависимости наблюдались при гидрировании бензола в присутствии металлов платиновой группы на нейлоне-66 (рис. 4) [59], гидрировании аллилбензола гель-иммобилизованными комплексами никеля [60], гидрогенизационном аминировании 2-метилпропанала нитробензолом на Pd-политриметилолмеламине [61], окислении этилбензола на макрокомплексах $Co(2+)$ (рис. 5) [50] и др.

Причин такого необычного температурного поведения может быть несколько. Одна из них – протекание инициируемых металлокомплексами деструктивных процессов в полимерной матрице, особенно при повышенных температурах. Появление нисходящих ветвей кривых может быть также следствием агрегации металлокомплексов, энергично протекающей при повышении температуры.

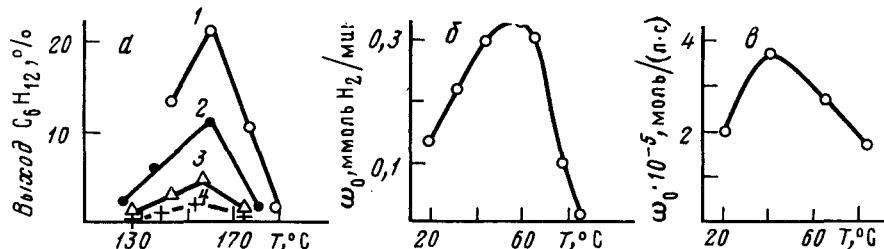


Рис. 4. Влияние температуры на скорость гидрогенизации под действием иммобилизованных комплексов. *а* – гидрирование бензола с применением систем Pt-нейлон-66 (1), Rh-нейлон-66 (2), Ir-нейлон-66 (3) и Pd-нейлон-66 (4) [59]; *б* – гидрогенизационное аминирование 2-метилпропанала в присутствии Pd на политриметилолмеламине [61]; *в* – гидрирование аллилбензола на $Ni(acsac)_2$ – сополимер бутилакрилата, акрилонитрила, акриловой кислоты и метилолакриламида – $Al(C_2H_5)_2Cl$ [60]

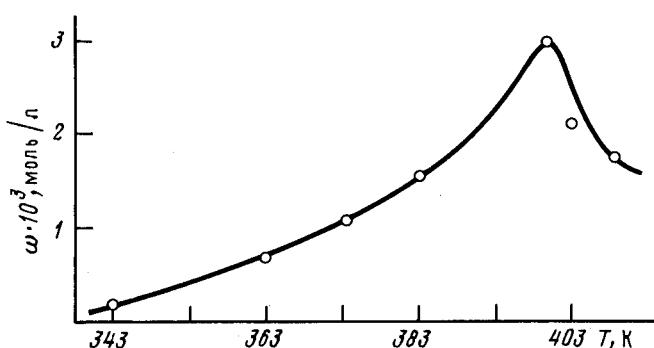


Рис. 5. Влияние температуры на скорость окисления этилбензола макрокомплексами $Co(2+)$ [50]

Однако наиболее вероятной причиной представляется влияние температуры на фазовые превращения в матрицах металлокомплексов при нагревании. С ростом температуры скорости реакций вначале увеличиваются в соответствии с законом Аррениуса, а затем после достижения температур стеклования (T_c) или размягчения полимерного носителя падают. Таким образом, в области температур, при которых сегменты цепи обладают достаточной подвижностью и определяющими становятся релаксационные процессы, связанные с переориентацией всей макромолекулы носителя, происходит изменение структуры активных центров (изменение координационной ненасыщенности переходного металла, агрегация активных центров, восстановление металла и др.).

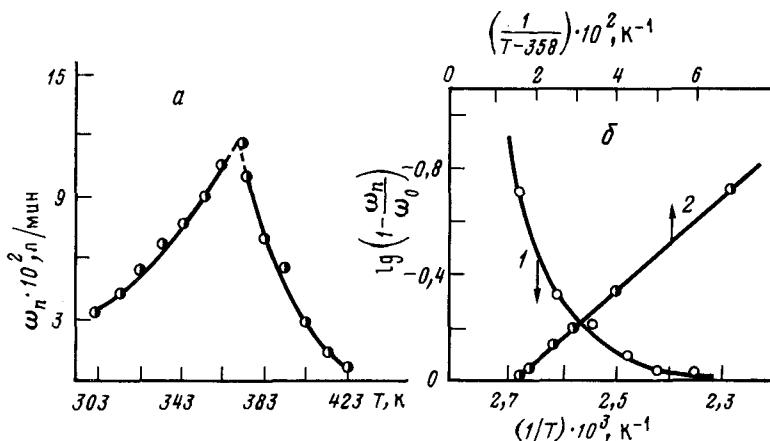


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации этилена в газовой фазе от температуры (а) (катализитическая система $\text{P4VP}\cdot\text{VCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, пунктиром обозначена расчетная скорость) и температурная зависимость $\lg(1 - \omega_p/\omega_0)$ (б) от $1/T$ (1) и $1/(T - 358)$ (2) [62]

В частности, скорость газофазной полимеризации этилена (система $\text{P4VP}\cdot\text{VCl}_4 - \text{AlEt}_2\text{Cl}$) зависит от температуры размораживания подвижности (скорость релаксационного процесса) [62]. На аррениусовском участке процесс носит обратимый характер (рис. 6), E_a имеет обычную для анионно-координационной полимеризации величину 16 кДж/моль. В области $T_{\text{пл}}$ и выше температурный коэффициент полимеризации становится отрицательным (-130 кДж/моль). Если принять, что уменьшение скорости полимеризации (ω_p) на ниспадающей ветви кривой обусловлено исключительно необратимой дезактивацией активных центров (n_p), вызванной движением сегментов полимерной цепи, то

$$\omega_p = k n_p \left(1 - \frac{\Delta n}{n_p} \right) = k n_p (1 - \omega_d \Delta t),$$

где ω_d — удельная скорость гибели активных центров по любому из возможных механизмов. Отсюда

$$\omega_d \Delta t = 1 - \omega_p/\omega_0$$

(ω_0 — скорость полимеризации при отсутствии дезактивации). Вид кривой на рис. 6, б напоминает обычно наблюдаемую зависимость для времени релаксации сегментального движения: кажущаяся энергия активации резко возрастает при приближении к температуре размораживания подвижности. Как обычно в таких случаях, температурная зависимость скорости

релаксационного процесса линеаризуется в координатах $\lg \omega_d \sim (\Delta T)^{-1}$, т. е. имеет вид

$$\omega_d = A \exp \left(-\frac{B}{T - T_0} \right).$$

Величина B связана с T_c и долей свободного объема (α_c) соотношением [62]

$$B = (T_c - T_0) / 2,3\alpha_c.$$

В данном конкретном случае $T_c = 360$ К ($\alpha_c = 0,025$), это температура, при которой размораживается подвижность сегментов П4ВП и начинается заметное падение скорости полимеризации. Следовательно, повышение постепенной диффузии n_p — один из существенных факторов дезактивации иммобилизованных металлокомплексных катализаторов полимеризации олефинов.

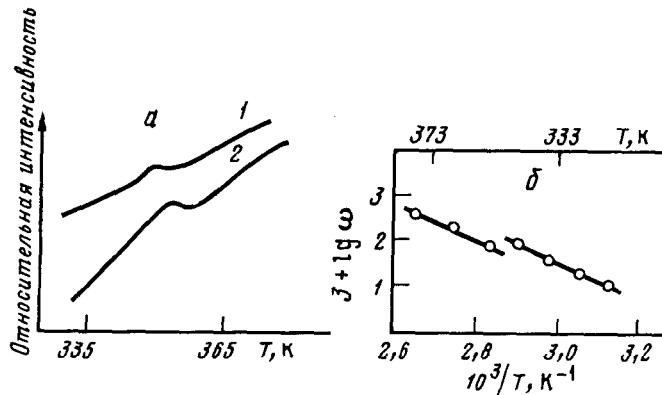


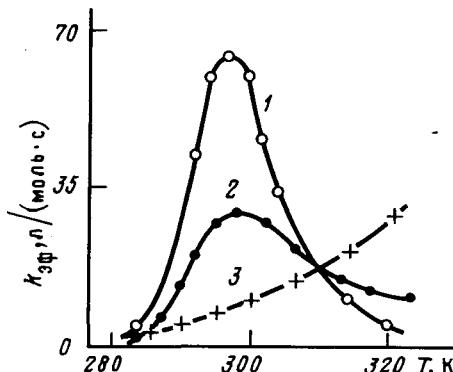
Рис. 7. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (а) ($1 - T_c = 349$, $2 - T_c = 354$ К) и аррениусовская зависимость скорости гидрирования этилена в газовой фазе на макрокомплексе родия (б)

Температурные зависимости скорости полимеризации гель-иммобилизованными системами также проходят через максимум (в области $T_{\text{пл}}$ полиэтилена). Они полностью обратны по температуре, т. е. снижение скорости в области повышенных температур не обусловлено термической дезактивацией n_p . Важная особенность гель-иммобилизованных систем — их структурно-конформационная адаптация [63], заключающаяся в том, что при повышенных температурах происходит микросинерезис полиуглеводородного геля в среде ароматического растворителя. Это приводит к снижению концентрации мономера вблизи активных центров, находящихся в таком геле. Поэтому в случае локального перегрева в какой-либо области гранулы иммобилизованного катализатора происходит временное торможение экзотермической реакции. Как полагают авторы [63], такая обратная связь обеспечивает «самозащиту» катализатора от необратимой термической дезактивации. Это еще один пример принципиального сходства иммобилизованных катализаторов с биомембранами, в которые встроены ферменты.

В то же время размораживание подвижности может облегчать образование из нульвалентных металлов агрегатов частиц различных размеров, активность которых, возможно, выше активности изолированных атомов. Такое локальное сближение металлокомплексов оказывает благоприятное воздействие на гидрогенизацию и другие процессы. Наиболее детально это

явление изучено на примере газофазного гидрирования этилена комплексами Rh, закрепленными на тройных сополимерах стирола с дифенил-*n*-стирилфосфином (ДФСФ) (5–10%), спиных дивинилбензолом (2%) [64, 65]. Температурная зависимость хорошо воспроизводима в широком интервале; при T_c наблюдается разрыв аррениусовской прямой (рис. 7). Активационный барьер реакции при $T > T_c$ остается практически таким же, т. е. все изменения константы скорости связаны лишь с энтропийным фактором. Это явление – следствие размораживания подвижности полимерных сегментов и создания наиболее подходящей конфигурации активного центра для каталитического акта. Не исключено и влияние других факторов: при $T > T_c$ релаксация микроброуновского движения способствует диффузии и увеличению вероятности столкновения субстрата с активными центрами. Кроме того, движение соседних групп и лигандов может увеличить стерические трудности для координации этилена и уменьшить прочность связи координированного субстрата [65]. Наконец, изменение характера движения в полимере приводит и к структурным превращениям активного центра, поскольку при этом изменяются координирующая способность функциональных групп, их конфигурация, координационная насыщенность переходного металла и т. д. Вместе с тем аномальный характер температурной зависимости не может быть связан ни с увеличением диффузии этилена в малые поры катализатора (которая становилась бы лимитирующей вблизи T_c), ни с тем, что при некоторой температуре общая скорость процесса начинает определяться другой стадией (поскольку наклон аррениусовых кривых остается практически постоянным).

Рис. 8. Зависимость $k_{\text{аф}}$ окисления холестерина в присутствии NaBH_4 и сополимеров N-Mn-порфиринатакриламида с метилакрилатом (1) и бутилакрилатом (2) от температуры (3 – аналогичная зависимость для низкомолекулярного аналога – тетрааминофенилпорфирината марганца) [66]



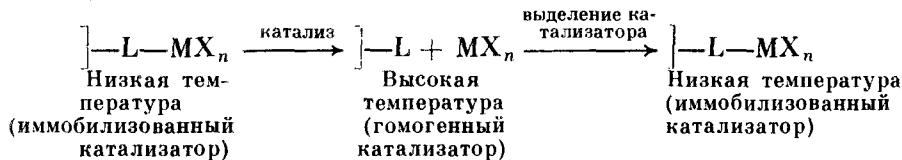
Обратимый разрыв аррениусовой зависимости можно объяснить, если признать существование двух различных координированных состояний, отличающихся каталитической активностью в области T_c . Несколько неодинаковый наклон прямой по разные стороны от T_c (33 кДж/моль при более высоких и 35 кДж/моль при более низких температурах), вероятно, может быть обусловлен тем, что энталпия и энтропия координированного на разных Rh-центрах этилена немного различны из-за движения полимерной сетки.

Интересно, что подобные же эффекты наблюдаются и в растворимых металлополимерных катализаторах. Так, обнаружено явление экстремальной температурной зависимости эффективной константы скорости ($k_{\text{аф}}$) окисления холестерина молекулярным O_2 в присутствии растворимых порфиринаодержащих металлополимеров (с максимумом при комнатной температуре) [66], не имеющее аналогии в обычном гомогенном катализе. Немонотонность зависимости $k_{\text{аф}}(T)$ (рис. 8) свидетельствует о возможности конформационных переходов и в таких системах. Один из них может быть обусловлен нарушением упорядоченности полимерных фрагментов,

связанных водородными, координационными и другими связями при одновременном их разрыве. В этом же температурном диапазоне температурная зависимость характеристической вязкости имеет вид $\eta = \eta_0 \exp(-E/RT)$, как в любом активационном процессе, что также связано с конформационными переходами в металлопорфиринах содержащих макромолекулах. В области перехода в растворах наблюдается значительная флуктуация конформаций цепей, каждой из которых соответствует свое значение константы скорости реакции хотя бы из-за различия предэкспоненциального множителя, отражающего стерические факторы, или из-за взаимного влияния активных центров. В связи с тем, что в переходной области реализуется набор различных констант скоростей, отвечающих метастабильным конформационным состояниям, зависимость $k_{\text{eff}}(T)$ и имеет неаррениусовский экстремальный характер.

В принципе такие эффекты могут влиять не только на активность, но и на селективность иммобилизованных катализаторов. Назовем лишь один пример: понижение температуры при синтезе эфиров циклопропана приводит к увеличению доли *цис*-изомера, вероятно, вследствие ограничения подвижности макромолекулярной цепи [67].

Наконец, выделим и такое важное явление как полная термообратимость связывания MX_n некоторыми лигандами, положенная в основу конструирования «терморегулируемых» иммобилизованных катализаторов. Принципиальная схема этого явления может быть представлена в следующем виде:



Примером терморегулируемых катализаторов служат комплексы $\text{ClRh}(\text{PPh}_3)_3$ с фосфинированными олигомерами этилена [68]. При 373 К макрокомплексы, растворенные в ксиоле, работают как катализаторы гидрирования, а при охлаждении реакционной среды до 298 К катализатор количественно (потери Rh не превышают 0,1% за цикл) связывается с носителем. Этот прием особенно эффективен при использовании так называемых «ненаносимых» гомогенных катализаторов.

Особого рассмотрения заслуживает проблема термостабильности иммобилизованных комплексов. Как правило, связывание MX_n сопровождается изменением структурной организации системы и приводит к повышению ее термостабильности. Наиболее известным примером является связывание ионов металлов первой переходной серии с нуклеиновыми кислотами в стабильный комплекс, что обеспечивает сопротивляемость комплекса повышенным температурам и его сохранность в области денатурации.

IX. О ВКЛАДЕ ЭНЕРГИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ЦЕПИ В КАТАЛИЗ

На состав, структуру и стабильность формирующихся макрокомплексов, а также на их каталитические свойства влияют не только природа полимера-носителя и его функциональных групп, но и характер распределения L по сополимерной цепи (статистическое, блочное, альтернантное), стереорегулярное, конформационное и конфигурационное строение макролиганда. По этим вопросам имеются лишь отдельные сведения. Так, при окислительном сочетании 2,6-ксиленола активность хелатов $\text{Co}^{(2+)}$, закрепленных на атактическом и изотактическом полиакриламидоксимах

Таблица 6

Термодинамические и активационные параметры окислительного сочетания 2,6-ксиленола при 303 К [69]

Катализатор ПААО—Со(2+)	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·град)	ΔG^\neq , кДж/моль	ΔH^\neq , кДж/моль	ΔS^\neq , Дж/(моль·град)
Изотактический	20,6	58,4	260,4	88,2	35,7	-172,2
Атактический	20,7	45,4	218,4	89,0	40,0	-163,6

(ПААО), значительно различается [69]. Кинетика реакций в обоих случаях следует уравнению Михаэлиса — Ментен, однако значение k_2 (константа второй стадии, определяющей скорость процесса) выше для изотактического лиганды (при 303 К $k_2=0,304$ и $0,284$ мин⁻¹ соответственно), тогда как константы Михаэлиса имеют близкие значения (0,274 и 0,282 ммоль/л). Эти явления, в первую очередь, обусловлены увеличением энтропии: поскольку цепь изотактического макролиганда имеет спиральную упорядоченную форму, то ΔS^\neq для него ниже (табл. 6).

Комплексы Rh и Ru, закрепленные на изотактическом или атактическом фосфорилированном ПС, обладают разной активностью в реакциях окисления, гидролиза, изомеризации и др. [26], однако однозначные выводы о причинах этого явления сделать трудно.

Активность зависит и от формы макромолекул, содержащих закрепленный МХ_n. Например, Rh и Ru, закрепленные на чередующихся сополимерах малеиновой кислоты и виниловых эфиров и находящиеся в реакционной среде в более компактной конфигурации (в *n*-октане), проявляют и более низкую активность в гидрировании [70]. Во многих случаях важна и природа растворителя: при 343 К модифицированный ПС в *n*-гексадекане находится в стеклообразном, а в ароматических растворителях — в каучукообразном состоянии. Более того, в случае сжатия цепи основная часть металла локализуется внутри полимера и не участвует в катализе. В то же время при окислении гидрохинона на Cu(2+) с частично кватернизованным П4ВП повышение pH, температуры, степени кватернизации макролиганда при введении электролитов приводят к снижению вязкости системы, сжатию полимерной цепи и созданию условий для формирования внутримолекулярных хелатов, что способствует переносу заряда между нейтральным гидрохиноном или анионом семигидрохинона и ионом Cu(2+) полимерного комплекса [71]. Это вызывает увеличение катализической активности, тогда как противоположные факторы, способствуя расширению полимерной цепи и затрудняющие образование хелата, снижают ее.

Скорость окисления дизамещенных фенолов под действием Cu(2+) на сополимере стирола и 4-ВП или диметиламиностирола увеличивается с повышением доли аминогрупп ([N]) до 0,4 [72]. Это связано с изменением активационных параметров, вызванным повышением конформационной подвижности интермедиатов в процессе деформации промежуточного комплекса катализатор — субстрат, образование которого предшествует переносу электрона из субстрата на Cu(2+) (лимитирующая стадия процесса). Кроме того, при небольших [N] в сополимере имеются стericеские ограничения, затрудняющие образование биядерного комплекса Cu(2+) и тройного промежуточного комплекса Cu(2+)-лиганд—субстрат. Для образования мостиковых биядерных комплексов требуются по крайней мере 6 промежуточных стирольных звеньев [73].

Для растворимых макрокомплексов характерно значительное влияние на их активность и селективность не только строения и конформации цепи,

Таблица 7

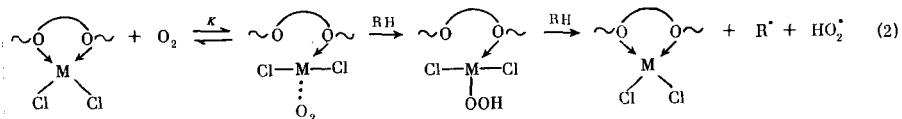
Зависимость скоростей распада (ω_r) гидроцероксида и окисления (ω_o) тетралина от молекулярной массы ПЭГ (355 К, $[ROOH]_0=0,4$ моль/л, O_2) [75]

Молекулярная масса ПЭГ	ω_o , моль O_2 /(г-ион Со·мин)	ω_r , моль $ROOH$ /(г-ион Со·мин)	ω_o/ω_r
4 000	180	35	5
20 000	900	40	22,5
40 000	1800	33	54,5

но и ее длины. Так, скорость окисления тетралина с увеличением длины ПЭГ с закрепленными на нем MCl_2 ($M=Co, Mn, Cu$) увеличивается в 10 раз [74, 75] (табл. 7).

Макрокомплексы выполняют функции инициаторов, длина цепи ПЭГ влияет именно на скорость стадии инициирования; скорость распада $ROOH$ в отличие от скорости окисления практически не зависит от молекулярной массы полимера. Поскольку E_a также не зависит от молекулярной массы ПЭГ, различия в активности связаны с изменением предэкспоненциального множителя в уравнении скорости реакции, т. е. с энтропийными факторами. Это пример нового эффекта в катализе — ускорения процесса за счет энергий неравновесных конфигураций полимерных цепей, возникающих в ходе реакции. Энергия возрастает с увеличением длины цепи и при определенных условиях (например, когда скорость катализического акта больше скорости релаксации неравновесной молекулы полимера) может передаваться реагирующем компонентам, ускоряя их превращение.

Разберем механизм этого явления на конкретном примере. Макрокомплексы $P\bar{E}G \cdot MCl_2$ в тетралине находятся в виде клубков, размеры которых меньше размеров соответствующих клубков исходного ПЭГ. Однако активация O_2 на ионе металла может сопровождаться временным разрывом одной из связей $M-O-P\bar{E}G$ (по типу описанного в разд. II замещения лигандов в макрокомплексах). Это приводит к появлению неравновесной конфигурации макромолекулы, стремящейся развернуться. Такой обратимый процесс характеризуется константой K , величина которой определяется изменением свободной энергии образования макрокомплекса — $RT \ln K = \Delta G$.



В свою очередь, ΔG можно условно разделить на две составляющие. Одна из них (ΔG_x) определяется разрывом старых и образованием новых химических связей с ионом металла, а другая (ΔG_u) — работой растяжения цепи, которая была «запасена» в процессе получения макрокомплекса. В уравнение $\Delta G_u = \Delta H_u - T\Delta S_u$ основной вклад дает энтропийная часть ($T\Delta S_u$ как раз и является функцией молекулярной массы ПЭГ, она растет с ее увеличением). Тогда $\Delta G = \Delta G_x + \Delta G_u$. Из выражения

$$K = \exp(\Delta S_u/RT) \exp(\Delta H_u/R) \exp(-\Delta H_u/RT) = K_0 \exp(-\Delta H_u/RT)$$

следует, что значения K для полимерных комплексов и их низкомолекулярных аналогов отличаются на величину ($\Delta S_u/R$), которая является

частью предэкспоненциального множителя в общем уравнении скорости реакции и зависит от молекулярной массы макролиганда.

Следовательно, условием проявления рассматриваемого эффекта в катализе является превышение скорости катализической реакции над скоростью релаксации неравновесных конформаций макролиганда.

По-видимому, этот эффект имеет всеобщий характер и проявляется в процессах, катализируемых растворимыми иммобилизованными комплексами³. Он сродни эффекту рекуперации энергии в ферментативном катализе, в котором роль резервуара энергии выполняет молекула белка: энергия, выделяющаяся в ходе реакции, не рассеивается в форме тепловой, а используется для активации реагентов. В ходе ферментативной реакции макромолекула белка может переходить из равновесного в неравновесное состояние; энергия этого перехода используется на преодоление активационного барьера превращения субстрата, а энергия, выделяемая в результате реакции, на возвращение молекулы белка в исходное равновесное состояние [77].

Согласно другим представлениям [78], малая высота активационного барьера ферментативной реакции объясняется тем, что еще до образования фермент-субстратного комплекса в активном центре фермента имеется функциональная группа с высокой потенциальной энергией (гипотеза эптиактического состояния активного центра фермента). Например, ион цинка в составе карбоксипептидазы или карбангидразы намного реакционноспособнее, чем цинк, находящийся в обычной ионной форме или в комплексе с низкомолекулярным лигандом. Причина состоит в том, что в активном центре атом цинка лишь частично связан с лигандами белка (как и М на схеме 2), образующими напряженную конформацию деформированного тетраэдра. Такие образования составляют специфику макромолекул белка с его вторичной и третичной структурами.

Х. КООПЕРАТИВНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ИММОБИЛИЗОВАННЫХ СИСТЕМАХ

В связывании MX_n (и активных центров на их основе) участвует, как правило, значительное число сегментов полимерной цепи. Разрыв одной из связей между ионом металла и звеном макролиганда требует затраты примерно такой же энергии, что и разрыв связи в комплексе с низкомолекулярным лигандом-аналогом. Однако эти затраты в первом случае не компенсируются появлением новых поступательных степеней свободы (т. е. не сопровождаются возрастанием конфигурационной энтропии). Таким образом, вероятность разрушения активного центра иммобилизованных систем при прочих равных условиях резко уменьшается, а стабильность промежуточных форм может повышаться за счет быстрых спонтанных конформационных переходов в соседних звеньях цепи, флуктуации ее структуры и т. п. Кооперативные взаимодействия такого типа повышают стабильность и активность иммобилизованных катализаторов. Так, в полимерах на основе $Rh(1+)$ -бис-(4,4'-диизоцианодифенил)хлорида (катализатор гидрирования олефинов) [79] с регулярным расположением Rh в тетрагональном либо гексагональном окружении, в которых каждый

³ Величина константы Михаэлиса (K_m) и активационные параметры окисления 2-меркаптоэтанола молекулярным O_2 под действием комплексов $Co(2+)$ -флалоцианин-тетрасульфонат Na с поливиниламином (ПВАм) зависят от степени полимеризации последнего [76], что связывают с конформационными превращениями клубка. На плотность заряда полимерных цепей оказывает влияние M_n кватернизованной полiamмонийной смолы типа 2,4-ионена: при увеличении M_n с 1740 до 6600 константа K изменяется от 11,3 до 6,8 моль/л, а число оборотов от 3700 до 3300 c^{-1} (для ПВАм с $M_n=3 \cdot 10^4$ эти величины составляют соответственно 90 моль/л и 2800 c^{-1}).

атом родия связан с 2 или 4 изоцианатными лигандами, имеется три типа активных центров (рис. 9). Первый из них (a) включает Rh на конце цепи, второй (b) – в цепи макролиганда и третий (c) – на внешней стороне (001) материала. Число активных в катализе центров не превышает 1% от числа атомов Rh, но между центрами (a), расположенными на близких расстояниях друг от друга наблюдаются кооперативные взаимодействия, что увеличивает активность катализатора в изомеризации субстрата, а кооперативный эффект, создаваемый взаимодействием между

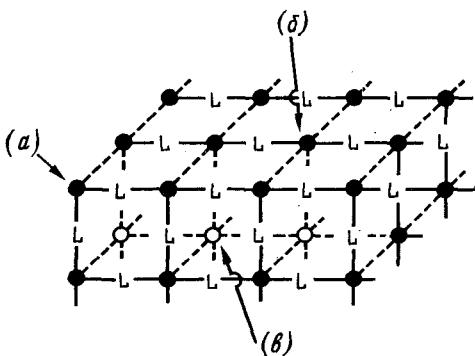
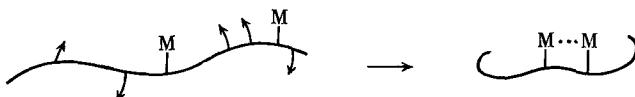


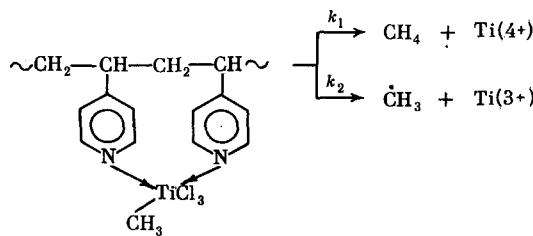
Рис. 9. Типы активных центров в Rh(1+)-бис-(4,4'-диизоциано-дифенил)хлоридных полимерах [79]

центрами (b) и (c) или соседними центрами (b), является причиной повышения активности в реакциях гидрирования (в этом случае взаимодействия Rh–Rh носят признаки металлической связи). Соотношение между различными центрами зависит от предыстории и способа получения катализатора, его топографии, величины ρ_s , температуры и других факторов.

В тех случаях, когда матричная изоляция активных центров является важным условием осуществления реакции, кооперативные взаимодействия сегментов цепей могут привести к их дезактивации



Для выяснения причин стабильности закрепленных катализаторов полимеризации этилена было изучено разложение индивидуальных металлоорганических соединений $Ti(4+)$, составляющих основу активных центров гомогенных и гетерогенизированных посредством полимерных носителей катализаторов [80]. Как известно, распад соединений типа $RTiCl_3$ происходит в основном в результате осуществления процессов внутрикоординационной сферы переходного металла, включая реакции β -элиминирования или диспропорционирования. Энергии активации этих стадий ниже энергии связи металл–углерод, поэтому для повышения стабильности металлоорганических соединений необходимо полностью исключить возможность протекания внутрисферных реакций алкильной группы. Например, комплексы CH_3TiCl_3 с 4-замещенными производными пиридина распадаются в гомогенной системе уже при температурах ниже комнатных с расщеплением связи $Ti–CH_3$ и с образованием метана по согласованному механизму в координационной сфере титана, причем $Ti(4+)$ в ходе этих реакций не восстанавливается. Макрокомплекс ПЭ-пр-П4ВП· CH_3TiCl_3 более стабилен: только при 298 К связь $Ti–C$ постепенно разрушается с образованием метана, этана и углеводородов C_4 . Выше 353 К доля гомолитического распада связи $Ti–C$ с образованием радикалов CH_3 возрастает, и это сопровождается восстановлением $Ti(4+)$ до $Ti(3+)$ (табл. 8)



Величина константы скорости реакции согласованного распада (k_1) рассматриваемого макрокомплекса на два порядка ниже, чем при разложении комплекса CH_3TiCl_3 с мономерным лигандом. Это объясняется чрезвычайно низким значением предэкспоненциального множителя (10^{-2} — 10^{-3} с^{-1} против 10^3 — 10^5 с^{-1} для гомогенной системы), так как «подстройка» (деформация) полимерного лиганда, необходимая для протекания согласованных реакций, требует значительных изменений энтропии в переходном состоянии по сравнению с мономерным аналогом. Важно, что скорость гомолиза связи $\text{Ti}-\text{CH}_3$, протекающего с образованием свободных радикалов (константа скорости этой реакции k_2), в гетерогенизированных и гомогенных системах одинакова.

Таблица 8

Соотношение между константами скоростей k_1 и k_2 и количествами $\text{Ti}(3+)$ и $\text{Ti}(4+)$ при разложении комплекса $\text{CH}_3\text{TiCl}_3\text{-ПЭ-пр-П4ВП}$ [80]

T, K	$k_1 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	k_2/k_1	$\text{Ti}(3+)/\text{Ti}(4+)$
303	0,59	—	—	0
313	0,77	—	—	0
323	1,0	0,7	0,7	0,6
333	1,3	2,1	1,7	1,5
348	1,6	8,0	5,0	2,3

Таким образом, термодинамическая стабильность связи $\text{Ti}-\text{C}$ (а следовательно, и активных центров) в сопоставляемых системах практически неизменна (близкие энергии связи). Поэтому стабильность и высокая активность иммобилизованных систем, например, при полимеризации этилена (рис. 10), в основном обусловлены резким замедлением согласованных процессов в координационной сфере переходного металла.

Следует отметить еще одно важное обстоятельство. По-видимому, реакции, приводящие к дезактивации активных центров, требуют значительно большей перестройки лигандного окружения титана, чем реакции внедрения полимеризуемого этилена по связи $\text{Ti}-\text{C}$ [81], о чем свидетельствует близость констант скоростей реакций роста цепи в сопоставляемых системах [52]. Исключительно интересным явлением представляется «подстройка» полимерной матрицы для создания наиболее благоприятной конфигурации катализитического центра. Так, при гетерогенизации громоздкого $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ на полимере структура активного центра, вероятно, такова, что энергетический барьер реакции мал, и эффективная энергия активации полимеризации этилена значительно (до 11 кДж/моль) ниже, чем в гомогенной системе (58 кДж/моль). Однако K_p при этом практически не изменяется. Отсюда следует, что резко уменьшается предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции. Компенсационный эффект свидетельствует о том, что в реакциях с участием этих активных

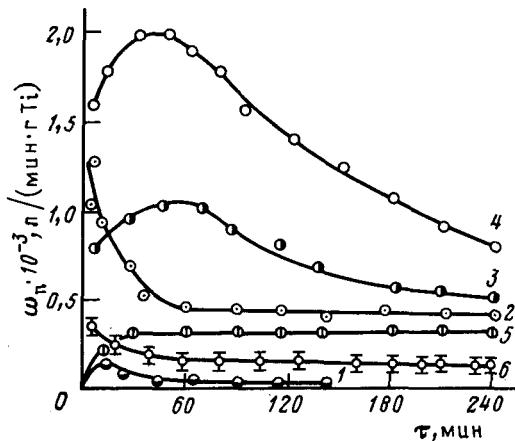
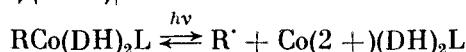


Рис. 10. Зависимость скорости полимеризации этилена гетерогенизированными системами на основе $Ti(O(C_4H_9)_4/Al(C_2H_5)_2Cl$ от времени реакции. Полимерные носители: 1 – без носителя (гомогенная система), 2 – ПЭ-пр-поли(диаллиламин), 3 – ПЭ-пр-поли(аллиламин), 4 – ПЭ-пр-поли(аллиловый спирт), 5 – ПЭ-пр-ПАК, 6 – гидролизованный сополимер стирола с винилацетатом

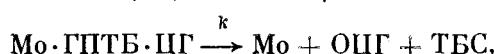
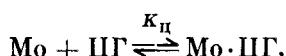
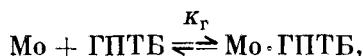
центров затрагиваются многие близлежащие фрагменты полимерных лигандов и, следовательно, уменьшается энтропия.

В то же время наблюдаются и другие закономерности. Так, константы скорости гомолитического расщепления связи $Co-R$ в мономерных (R – бензил) и полимерсвязанных (R – хлорметилированный ССДВБ) кобаллоксимах ($L=Py$ или $DMCO$),



в $DMCO$ имеют близкие значения ($1 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$) [8]. В бензоле $k_{\text{моно}}/k_{\text{поли}} = 4,2$. Это связано с промотирующим действием полимерной цепи на фоторазложение и объясняется миграцией энергии по полимерной цепи, содержащей ароматические кольца, способные поглощать фотоэнергию. Такое же объяснение дано тому факту, что полимерсвязанный кобаллоксим частично расщепляется и при облучении светом с длиной волны ниже 350 нм, тогда как в бензилкобаллоксиме этот процесс протекает лишь при облучении светом с $\lambda_{\text{max}} = 450 \div 550$ нм.

Еще одну возможность кооперативной стабилизации активных центров создает их взаимодействие с поверхностью макролиганда, обусловленное наличием функциональных групп и дефектов поверхности, а также физическими причинами. Наиболее детально это проанализировано [82] на примере гидропероксидного (гидроперекись трет-бутила, ГПТБ) эпоксидирования циклогексена (ЦГ) комплексами $Mo(6+)$, закрепленными на фосфатцеллюлозе (Mo):



где $ОЦГ$ – оксид циклогексена, $ТБС$ – трет-бутиловый спирт, k – константа скорости собственно каталитического акта, который осуществляется в

Таблица 9

Активационные параметры основных стадий эпоксидирования ЦГ гетерогенизованными и гомогенными молибденовыми системами [82]

Константа скорости реакции	ΔH ($\Delta H \neq$), кДж/моль	ΔS ($\Delta S \neq$), Дж/(моль·град)	E_a , кДж/моль
K_r	-72	-220	
$K_{\text{ц}}$	-36	-130	
k	133	290	136
K_r'	-24	-92	
k'		166	72

тройном бисубстратном комплексе катализатор — гидропероксид — олефин).

В табл. 9 представлены значения энталпии образования промежуточных комплексов катализатора с реагентами (т. е. энталпии их хемосорбции на активных центрах, содержащих Mo) и энергии активации стадии распада тройного комплекса на продукты реакции. Для сравнения приведены соответствующие параметры гомогенной реакции прямого эпоксидирования ЦГ дипероксокомплексом молибдена с гексаметилфосфортрииодом [83]: указаны изменения энталпии и энтропии при комплексообразовании дипероксомолибдата с ЦГ (константа скорости этой реакции K_r'), а также энергии и энтропии активации превращения тройного комплекса (константа скорости k'). Сопоставительный анализ показывает, что аналогичная стадия распада тройного бисубстратного комплекса Mo·ГПТБ·ЦГ на поверхности носителя отличается значительно большей энергией активации и одновременно более высокой положительной энтропией активации. Это различие, очевидно, обусловлено гетерогенной природой катализатора: тройной комплекс, иммобилизованный на матрице носителя, по-видимому, стабилизирован благодаря дополнительному взаимодействию с поверхностью и находится в высокоупорядоченном, как бы замороженном состоянии. Поэтому его распад требует более высокой энергии активации, но зато выделение образовавшихся продуктов в раствор сопровождается более резким разупорядочением системы. По-видимому, этот эффект достаточно часто встречается в катализе иммобилизованными комплексами⁴.

Изменение энергии связи субстрата с поверхностью носителя даже на 5–10 кДж/моль может значительно повлиять на механизм и селективность реакции. Так, скорость гидрирования стирола в присутствии Pd(0) на функционализованном ССДВБ резко увеличивается при использовании носителей, функциональные группы которых способны образовывать π-комpleксы со стиролом и тем самым увеличивать время существования адсорбированных комплексов субстрата [27].

XI. О СЕЛЕКТИВНОСТИ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Как правило, иммобилизованные металлокомплексы не только повышают скорость суммарного процесса, но и улучшают его селективность. Известны и примеры инверсии селективного действия MX_n при их закреплении на носителе.

Прежде всего, иммобилизованные катализаторы, в отличие от гомогенных, более чувствительны к стерическим эффектам заместителей в суб-

⁴ Однако известны и обратные примеры: прививка пероксидов ускоряет их разложение, что связывают с их дестабилизацией в результате взаимодействий пероксигруппы с функциональными группами поверхности [84].

страте. Это подтверждается ярко выраженной зависимостью скорости реакции от геометрических размеров молекул: геометрическая или матричная селективность — одна из существенных особенностей процессов на иммобилизованных катализаторах. Скорость гидрирования, например, уменьшается при переходе от ациклического олефина к циклическому, это касается как индивидуальных соединений, так и компонентов различных фракций или смесей. Активность полимерсвязанного $PdCl_2$ в гидрировании субстратов образует следующий ряд [58]: диены > аллиловый спирт > алкан-1 > алкан-2 > 2-метилалкан-2. Стабильность таких контактов достигает 1000 и более циклов.

Особенно высокая селективность достигается при восстановлении ароматических и гетероароматических субстратов, в том числе и содержащих функциональные группы: полученные таким способом катализаторы пригодны для получения циклогексанола из фенола, полиолов из сахаров, для превращения внутренних алканов в α -алканы [85]. Регионанаправленность особенно проявляется в реакциях гидроформилирования олефинов (соотношение альдегидов нормального и изостроения), гидросилирования (α - в β -присоединение), окисления (преимущественное образование определенного продукта), в формировании энантиомерного избытка (энантиоселективность).

На избирательность, по существу, оказывают влияние те же факторы, что и на активность катализаторов: природа и топография закрепленного комплекса, природа матрицы и лиганда, соотношение $L:M$, а также условия реакции. Например, поскольку селективность связана со специфической адсорбцией одного из реагентов или продукта на поверхности, то и избирательность реакции зависит от того, является ли катализатор набухшим или ненабухшим. Она уменьшается и вследствие протекания побочных реакций, в том числе с участием вакантных функциональных групп (гидролиз, этерификация, переэтерификация, аминирование и др.), в которых наряду с субстратом участвует и растворитель. Кроме того, из-за диссоциации некоторой части лигандов может измениться и pH среды, что также влияет на селективность. Такие эффекты весьма многообразны. Например, соотношение между количествами аммиака и гидразина, образовавшихся в присутствии титаноценовых полимеров [86], существенно зависит от жесткости полимерной цепи, которая регулирует образование моно- и биядерных диазотных комплексов Ti .

При димеризации этилена «никелевыми» иммобилизованными системами образующиеся изомерные бутены являются первичными продуктами, а соотношение между *цис*- и *транс*-изомерами, регулируется на стадии переходного состояния, в котором находятся молекулы этилена в момент димеризации [51]. Процессы миграции двойной связи, а также геометрическая изомеризация протекают в основном до выхода молекулы бутилена из «клетки», а происходящая после ее вытеснения этиленом вторичная реакция изомеризации сводится к минимуму. Это придает иммобилизованным комплексам «изомеризационную пассивность» в многочисленных реакциях и увеличивает их селективность. На соотношение активных центров изомеризации и гидрирования уже обращалось внимание выше [79] (см. рис. 9).

Определяющее влияние на катализитические свойства и селективность оказывает и конформация макролиганда. Такие примеры также весьма многочисленны, особенно это касается полимеров, имеющих α -спиральную структуру, с точно зафиксированными расстояниями между ионами закрепленных металлов. Данное явление характерно для энантиоселективного катализа, где повышение стереоспецифичности достигается путем ограничения конформационного разнообразия, например, при окислении $L(+)$ -аскорбиновой кислоты, катализируемом *транс*-[$Fe(2,2',2'',2'''-Py_4)$].

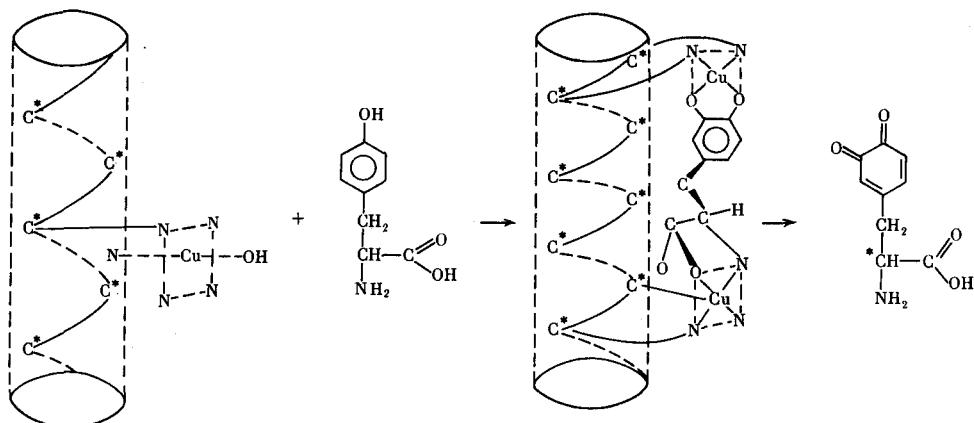


Рис. 11. Модель бифункциональной координации и окисления 3,4-дигидроксифенилаланина на Cu(2+) – поли(L-лизине) [88]

$\cdot(\text{OH})_2]^+$, закрепленном на Na-поли-(L- или D-глутамате) [87]. При фиксации комплекса на пептидной цепи происходит ее «ренатурация», связанная с появлением конформационной асимметрии в металлополимерных цепях, и наблюдается асимметрическая индукция, пропорциональная содержанию в полимере α -спиралей (фактор стереоспецифичности $K_{\text{Fe}_D}/K_{\text{Fe}_L}$). Это связано с изменением стандартной свободной энергии диастереомерных переходных состояний G_{LL} и G_{DL} : диастереомер DL испытывает меньшие стерические трудности, чем диастереомер LL . В результате этого перенос электрона происходит более эффективно из-за более предпочтительных изменений активационных параметров ($G_{LL}^{\ddagger} - G_{DL}^{\ddagger} = 1,25 \div 3,4$ кДж/моль, $K_{\text{Fe}_D}/K_{\text{Fe}_L} = 1,5 \div 4,0$ при увеличении нагрузки цепи $f = 0,01 \div 0,20$) и увеличения относительной конформационной подвижности промежуточных образований сегментов цепи.

Таким образом, влияние конформации на асимметрическую индукцию может быть связано, с одной стороны, с формированием подходящей структуры цепи, а с другой – с различием в сродстве (стабильности промежуточных комплексов) энантиомеров субстрата и катализатора. Вероятно, такой субстратный комплекс должен содержать не менее двух закрепленных ионов Cu(2+) (при окислении 3,4-дигидроксифенилаланина), чтобы в катализическом акте осуществлялся стереоотбор [88] (рис. 11). Такой способ, подобно ферментативному катализу, обеспечивает генерирование больших количеств энантиомерного продукта из катализических количеств хиального материала.

В принципе, селективность иммобилизованных комплексов может быть повышена введением в матрицу второго (дополнительного) металла.

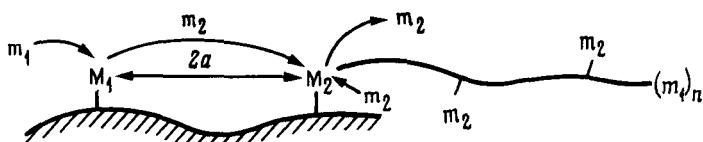
XII. К ПРОБЛЕМЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗА

Системы, состоящие из нескольких соединений переходных металлов (в том числе и связанных посредством объединяющего лиганда), могут использоваться в катализе в различных вариантах: они могут действовать либо параллельно в одном или разных, не связанных между собой, циклах, либо независимо – в последовательных стадиях или реакциях, либо согласованно в одной реакции [89]. Полифункциональные катализаторы, позволяющие воздействовать на последовательные этапы одной многостадийной реакции, широко применяются в химической промышленности [90]. Закрепление двух металлов в пределах одного реакционного центра

или статистически на одном зерне катализатора часто вызывает синергический эффект повышения активности и селективности.

Роль дополнительно вводимого металла (M_1) в катализитических реакциях гидрогенизации, окисления, (ко)полимеризации и других может быть самой разнообразной. С одной стороны, M_1 (как правило, непереходный) может служить «ловушкой» для активных центров, связывая их более прочно с носителем и предотвращая миграцию и агрегирование. С другой стороны, эти же эффекты могут достигаться в результате встраивания дополнительно вводимого иона металла между закрепленными комплексами (по типу $-M-M_1-M-$), что содействует их матричной изоляции. Кроме того, химические взаимодействия (образование слабых связей $M-M_1$, сокристаллизация, возникновение интерметаллических соединений, сплавов и т. п. на носителе) могут способствовать повышению производительности катализатора (вследствие увеличения активности или повышения концентрации единичных центров) и его селективности. Например, наиболее сильными твердыми суперкислотами являются иммобилизованные биметаллические хлоридные комплексы $AlCl_3-TiCl_4$ на ССДВБ [89], $AlCl_3-SnCl_4$ на ПС [90], $AlCl_3-FeCl_3$ и особенно $AlCl_3-CuCl$ на ПС ($CuAlCl_4/PC$) [91] и др. Иммобилизация таких «двуходсбных» кислот не только повышает кислотность, но и предотвращает их необратимую дезактивацию во влажной атмосфере.

Однако более интересны случаи, когда каждый из закрепленных комплексов осуществляет (в оптимальном варианте — по согласованному механизму) свой этап многостадийного процесса. Приведем лишь один из наиболее характерных, на наш взгляд, примеров. Речь идет об эстафетной (согласованной) сополимеризации под действием иммобилизованных комплексов, в которых на одном носителе закреплены активные центры двух типов — димеризующие и сополимеризующие [92, 93]. Принципиальная схема рассматриваемого процесса может быть представлена в следующем виде:



Исходный мономер m_1 в (данном случае этилен) на активном центре M_1 (например, $Ni(2+)$) превращается в мономер m_2 в результате простой реакции ди-, три-, олигомеризации и др. (в частности, в результате димеризации этилена в бутен). На активном центре M_2 (например, $Ti(4+)$, $V(4+)$ и др.) происходит сополимеризация m_1 с m_2 *in situ*. Микроячейка, содержащая активные центры различных типов, имеет размер a , что составляет половину среднего расстояния между центрами пар бифункционального катализатора. Расстояние между M_1 и M_2 регулируется на стадии конструирования таких катализаторов.

Стационарный массоперенос в отдельной микроячейке такого типа определяется уравнением [94]

$$D_i \frac{d^2 C_i}{dx^2} = 0 \quad (i = 1, 2),$$

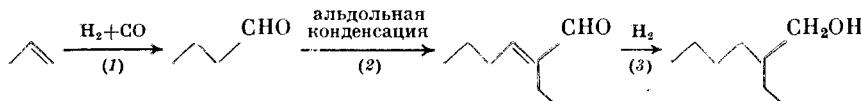
где C_i , D_i — соответственно концентрация и эффективный коэффициент диффузии в микроячейке мономера m_i . Состав образующегося сополимера (в данном случае сополимера этилена с бутеном, так называемого разветвленного ПЭ или линейного ПЭ низкой плотности) характеризуется

отношением эффективных скоростей реакций совместной и гомополимеризации. Помимо других факторов, регулирование степени разветвленности достигается и варьированием среднего расстояния между центрами различной природы и имеет экстремальный характер.

Эффект клетки в иммобилизованном бифункциональном центре, в принципе, может приводить как к повышению фактора первых встреч, так и к увеличению времени контакта реагирующих молекул (увеличению числа повторных столкновений с активным центром). По образному выражению авторов [95], работа биметаллического центра «подобна действию конвейера, на котором каждый участник делает свою операцию максимально профессионально и быстро». Этому способствует и возможность более точного управления синтезом активных центров в иммобилизованных системах. Однако, как и на реальном конвейере, сбои наблюдаются и в работе такого центра: сложный состав газовой смеси, не до конца понятная зависимость поведения центра от условий реакции затрудняют управление «эстафетной» сополимеризацией и даже ее количественное описание.

Макролиганд обладает по существу неограниченными возможностями объединения в пределах одной матрицы активных центров самой различной природы, так что диффузионные ограничения при проведении многостадийной реакции на таком катализаторе должны быть меньше, чем при использовании соответствующего числа монофункциональных катализаторов. Размер областей монофункционального действия активных центров оценивается в 12 Å [96]. Чтобы реализовался согласованный механизм, на молекулу субстрата должны воздействовать активные центры обоих типов. Наиболее сложной задачей при конструировании полифункциональных систем, как уже отмечалось, является согласование действия разнообразных центров и предотвращение их автономного функционирования. Основной способ решения этой задачи состоит в контролировании пространственного расположения активных центров, которое определяет протяженность путей переноса реагентов между ними, регулирует диффузионные ограничения и обеспечивает существование самого явления бифункционального катализа [94].

Это можно продемонстрировать на примере трехстадийного синтеза 2-этилгексанола из пропилена и синтез-газа [97]. Процесс включает образование масляного альдегида (стадия 1); его альдольную конденсацию (стадия 2) и гидрирование (стадия 3):



Он может быть осуществлен с применением как двух монофункциональных катализаторов (гидроформилирования и гидрирования), так и одного бифункционального (хлорметилированный ССДВБ, модифицированный вторичными аминогруппами, с привитым $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})$) (рис. 12). Скорость первой стадии на бифункциональном катализаторе в 5, второй — в 15, а третьей — в 30 раз выше, чем на двух иммобилизованных монофункциональных катализаторах.

Еще один типичный пример относится к восстановлению O_2 до H_2O . Хотя электровосстановление O_2 до H_2O_2 хорошо протекает на электродах, покрытых иммобилизованными металлокомплексами, катализаторы восстановления H_2O_2 до H_2O мало эффективны в реакции восстановления O_2 . В то же время установлена принципиальная возможность закрепления на одном графитовом электроде металлокомплексов более чем одного типа [98]. На этом принципе основан метод модификации поверхности

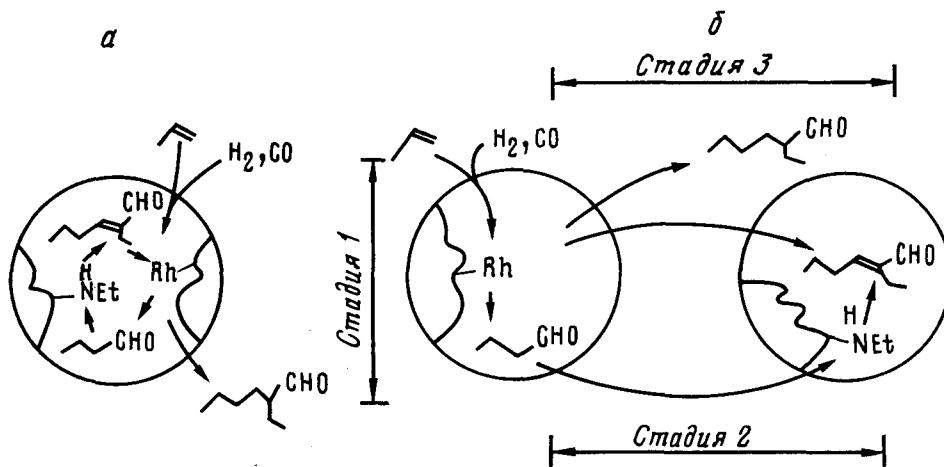


Рис. 12. Сопоставление диффузионного торможения в реакциях, катализируемых одним бифункциональным (а) и двумя монофункциональными (б) катализаторами на примере трехстадийного синтеза 2-этилгексанола [97]

электрода единым бифункциональным катализатором полного 4-электронного восстановления O_2 ; в качестве такого катализатора применяют Ru(3+) и Cu(2+) на хлорированном сополимере метакриловой кислоты и метилметакрилата [99].

Круг подобных примеров в последние годы значительно расширился. Отметим среди них лишь олигомеризацию бутадиена с гидроформилированием винилциклогексена на Ni–Rh-комплексах, закрепленных на фосфорилированном ССДВБ и получение 4-метил-2-пентанона на композитах полимеров из полиаминов и поликарбоновых кислот, пропитанных ПВС и включающих два переходных металла [100].

Все сказанное относится и к иммобилизованным гетерометаллическим кластерам, стабильность которых в условиях катализируемых реакций выше, чем монометаллических. Поиск методов конструирования таких систем – перспективное направление металлокомплексного катализа [101].

Действие полифункциональных иммобилизованных комплексов является наиболее адекватной моделью катализа ферментами (примером может служить закрепление Mo(6+)–Fe(3+) в пределах одного элементарного звена фосфорсодержащих амфолитов – модель нитрогеназы [102]). Такие аналогии весьма глубоки, они распространяются и на полиядерные металлоферменты. В последних роль многофункциональности состоит в создании благоприятных энергетических и вероятностных факторов за счет оптимального использования на каждой стадии реакции соответствующих активных центров. Другими словами, в комплексе катализатор – субстрат ограничивается число бесполезных с точки зрения катализируемой реакции диффузионных движений, не приводящих к образованию продуктов [103].

Важным условием реализации катализитических синхронных процессов является возможность динамической адаптации формы матрицы катализатора к структуре субстрата и активных центров, меняющихся в ходе реакции (подстройка). Необходимую структурную адаптацию обеспечивают быстрые и обратимые конформационные переходы как в ферментах, так и в макролигандах, а также флуктуации структуры матрицы. Специфика ферментативных систем заключается в наличии вторичной и третич-

ных структур, ограничивающих пространственную ориентацию ионов металлов и возможность протекания побочных реакций.

Пока использование синтетических металлополимеров не позволило создать модель, которая при близких условиях (рН, температура, концентрация катализатора и субстрата) по активности и селективности приближалась бы к ферментативным системам. Однако степень такого приближения довольно высока, например, эффективность связывания O_2 металлополимерными комплексами находится на уровне эффективности гемоглобина и миоглобина [104].

ХIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ основных проблем, рассмотренных в настоящем обзоре, позволяет, по мнению автора, объяснить тот научный интерес, который проявляется к катализу иммобилизованными комплексами и к особенностям их функционирования. В ходе изучения иммобилизованных систем выявлены новые закономерности и явления, имеющие фундаментальное значение (достаточно отметить работы, в которых исследованы хелатогенные макролиганды [105], продукты полимеризационных превращений металломономеров [106], использование в катализе редких и трансурановых элементов и др.).

Макролиганд стабилизирует моноядерные комплексы, включенные в одномерные цепочки, двумерные сетки или трехмерные каркасы. Это повышает термодинамическую и кинетическую устойчивость таких систем. Полимерная же структура лигандного окружения затрудняет лигандный обмен и вносит специфику в реакции переноса электрона и редокс-процессы. Невалентные взаимодействия влияют на реакционную способность, особенно на геометрию переходного состояния. Различия в кинетических и активационных параметрах реакций полимерных и мономерных комплексов связаны с конформационными изменениями в макролигандах. Рассматриваемые системы являются многопараметровыми, для оптимизации их активности и селективности необходимо учитывать влияние многих факторов. Полная оптимизация по всем переменным – невероятно сложная экспериментальная задача. Теоретически обоснованные экономичные способы ее решения в иммобилизованных системах лишь начинают развиваться.

Катализ иммобилизованными комплексами сопровождается целым рядом макромолекулярных эффектов: повышенной локальной концентрацией активных центров и субстрата в клубках макромолекул или в доменах вблизи активных центров, влиянием пространственной структуры и длины полимерной цепи, а также вкладом энергии ее неравновесных состояний в катализ и т. п. Эволюционные превращения моноядерных комплексов в ассоциаты в иммобилизованных системах протекают в меньшей степени, чем в гомогенных.

Реализация потенциальных возможностей этих интересных систем (например, в мембранином катализе, когда регулированием скорости прохождения субстрата через металлополимерную мембрану можно повысить селективность процесса) будет способствовать установлению глубинных основ как гомогенного, так и гетерогенного катализа, а полученные сведения помогут проникнуть в сущность катализитического действия.

Наконец, развитые в процессе конструирования, исследования и использования иммобилизованных комплексов методологические подходы найдут весьма полезное применение и в новой области науки – химической биомиметике – при физико-химическом моделировании процессов, протекающих в живой природе. Так, кооперативные действия макролиганда и ионов $Zn^{(2+)}$ или $Co^{(2+)}$ как биомиметических катализаторов были отмечены при изучении гидролиза *n*-нитрофенилпиколината [107].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980. 248 с.
2. Лисичкин Г. В., Юффа А. Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981. 160 с.
3. Chauvin Y., Comtegeois D., Dawans F. // Progr. Polym. Sci. 1977. V. 5. P. 95.
4. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. М.: Мир, 1989. 360 с.
5. Помогайло А. Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
6. Помогайло А. Д., Байшиганов Е. Б., Хвостик Г. М. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 21. С. 1535.
7. Suzuki T., Shirai F., Hojo N. // Polym. J. 1983. V. 15. P. 409.
8. Nishikawa H., Terada E.-I., Tsuchida E., Kurimura Y. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. P. 2453.
9. Rorabacher D. B., Martin M. J., Malik M. et al. // 179th Amer. Chem. Soc. Nat. Meet. Houston (Tex.), 1980. Abstr. Pap. Washington, 1980. P. 98.
10. Domaruma L. G., Kiton S., Walsworth G. et al. // Macromolecules. 1979. V. 13. P. 435.
11. Sato M., Kondo K., Takemoto K. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 2729; 1980. V. 18. P. 101.
12. Tsuchida E., Kiyotaka S., Yoshimi K. // Ibid. 1974. V. 12. P. 2207.
13. Tsuchida E., Kiyotaka S., Yoshimi K. // Ibid. 1975. V. 13. P. 1457.
14. Denisevich P., Willman K. W., Murray R. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4727.
15. Topich J. // Inorg. chim. acta. 1980. V. 46. P. L97.
16. Ueyama N., Kamada E., Nakamura A. // Polym. J. 1983. V. 15. P. 519.
17. Ванников А. В., Гришина А. Д. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 2056.
18. Ohyanagi M., Nishide H., Suenaga K., Tsuchida E. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1590.
19. Соловьева А. Б., Каракозова Е. И., Кармилова Л. В., Тимашев С. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2445.
20. Challal G., Meinders H. C. // Relations between homogeneous and heterogeneous catalysis. Lion, 1977. P. 309.
21. Nishide H., Tsuchida E. // Makromol. Chem. 1982. В. 183. S. 1883.
22. Mao S., Miao Z. Z., Gao W. et al. // J. Nucl. and Radiochem. 1987. V. 9. P. 34.
23. Nishide H., Kawakami H., Kurimura Y. // J. Macromol. Sci. A. 1988. V. 25. P. 1339.
24. Sugimura M., Okubo T., Ise M. // Intern. Symp. Macromol. Pisa, 1980. V. 4. P. 174; Macromolecules. 1981. V. 14. P. 124.
25. Challal G. // Intern. Symp. Macromol. Pisa, 1980. V. 1. P. 101.
26. Carlini C., Sbrana G. // J. Macromol. Sci. A. 1981. V. 16. P. 323.
27. Bar-Sela G., Warchawsky A. // React. Polym. 1983. V. 1. P. 149.
28. Fisch R. H., Thormodsen A. D., Heinemann H. // J. Mol. Catal. 1985. V. 31. P. 191.
29. Никитин А. В., Помогайло А. Д., Рубайло В. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 36.
30. Эфендиев А. А., Шик Г. Л., Векилова Л. Ф., Шахтахтинский Т. Н. // Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы: Материалы симпозиума. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1980. Ч. 2. С. 179.
31. Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Шахтахтинский Т. Н., Кабанов В. А. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 520.
32. Попов В. Г., Фомина Н. М. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1991. Сб. 11. С. 59.
33. Braca G., Carlini C. // Inf. Chim. 1987. № 175. P. 149.
34. Крылов О. В. // Механизмы катализа. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1984. Ч. 1. С. 51.
35. Помогайло А. Д. Катализ иммобилизованными комплексами. М.: Наука, 1991.
36. Andrade J. D., Chem. W.-Y. // Surface and Interface Anal. 1986. V. 8. P. 253.
37. Widdecke H. // Prague Meet. Macromol. 30th Microsymp. Polym. Supported Org. Reagents and Catal. Prague, 1987. Programme. P. L14.
38. Schultz A. W., Strauss P. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 1767.
39. Пармон В. Н. Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1985. 707 с.
40. Шмидт Ф. К. // Катализ комплексами металлов первого переходного ряда реакций гидрирования и димеризации. Иркутск: ИГУ, 1986. С. 158.
41. Ечмаев С. Б., Ивлева И. Н., Помогайло А. Д. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 394.
42. Вонсовский С. В. // Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 65.
43. Ивлева И. Н., Помогайло А. Д., Ечмаев С. Б. и др. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1282; 1983. Т. 24. С. 663.
44. Ечмаев С. Б., Ивлева И. Н., Помогайло А. Д. и др. // Там же. 1983. Т. 24. С. 1428.

45. Помогайло А. Д., Никитаев А. Т., Дьячковский Ф. С. // Там же. 1984. Т. 25. С. 166.
46. Guyot A., Graillat C., Bartholin M. // J. Mol. Catal. 1977;1978. V. 3. P. 39.
47. Thornton E. W., Knozinger H., Tesche B. et al. // J. Catal. 1980. V. 62. P. 117.
48. Grubbs H., Lau C. P., Currier R., Brubaker C. H., Jr. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4517.
49. Каражанов Э. А., Неймеровец Е. Б., Пшежецкий В. С., Дедов А. Г. // Химия гетероциклических соединений. 1986. С. 303.
50. Векилова Л. Ф., Блюмберг Э. А., Эфендиев А. А. и др. // Азерб. хим. журн. 1987. № 3. С. 79.
51. Помогайло А. Д., Хрисостомов Ф. А., Дьячковский Ф. С. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 1104.
52. Ponomogailo A. D., Dyachkovskii F. S. // Acta Polym. 1984. B. 35. S. 41.
53. Jarell M. S., Gates B. C., Nicholson E. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5727.
54. Bekturov E. A., Kudaibergenov S. E., Sigitov V. A. // Polymer. 1986. V. 27. P. 1269.
55. Schutten J. H., Piet P., German A. L. // Makromol. Chem. 1979. B. 180. S. 2341; Angew. Chem. 1980. B. 89. S. 201.
56. Ушакова Т. М., Дубникова И. Л., Мешкова И. Н. и др. // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. 21. А. С. 2713.
57. Chien J. C. W., Hsieh J. T. T. // Coordination Polymerization/Ed. J. C. W. Chien. N. Y.: Acad. Press, 1975. P. 305.
58. Белый А. А., Чигладзе Л. Г., Вольпин М. Е. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 2678; 1989. С. 1961.
59. Расадкина Е. Н., Кузнецова Т. В., Телешов А. Т. и др. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 969.
60. Potapov G. P. // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 23. P. 281.
61. Клюев М. В. // Журн. орг. химии. 1984. Т. 20. С. 1908; 1987. Т. 23. С. 581.
62. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
63. Володин В. В., Шупик А. Н., Шапиро А. М. и др. // Высокомолекулярные соединения: Крат. сообщ. 1987. Т. 29Б. С. 496.
64. Uematsu T., Saito F., Miura M., Hashimoto H. // Chem. Lett. 1977. № 2. P. 113.
65. Uematsu T., Nakazawa Y., Akutsu F. et al. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. S. 1085.
66. Соловьев А. Б. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1989. 253 с.
67. Viout P., Artaud I. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt 1. 1984. № 6. P. 1351.
68. Bergbreiter D. E., Chandrar R. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 174.
69. Wei Chen, Guangfu Ma, Zhaoying Lo, Mangjun Gao // J. Macromol. Sci. A. 1987. V. 24. P. 243.
70. Valentini G., Braca G., Sbrana G. et al. // Intern. Symp. Macromol. Pisa, 1980. V. 4. P. 143.
71. Lin Y., Zou B. // Цийхуа Сюэбао (J. Catal.). 1985. V. 6. P. 273.
72. Koning C. E., Vierson F. J., Challa G., Reedijk J. // J. Mol. Catal. 1988. V. 44. P. 245.
73. Breemhaar W., Meinders H. C., Challa G. // Ibid. 1981. V. 10. P. 33.
74. Артемов А. В., Селезнев В. А., Вайнштейн Э. Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1983. Т. 26. С. 1298; 1984. Т. 27. С. 64.
75. Селезнев В. А., Тюленин Ю. П., Вайнштейн Э. Ф., Артемов А. В. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 1085; Нефтехимия. 1981. Т. 21. С. 114.
76. Streun K. H., Piet P., German A. L. // Europ. Polym. J. 1987. V. 23. P. 941.
77. Пурмалъ А. П., Николаев Л. А. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 786.
78. Williams R. J., Serman P. A., Feinstein-Jaffe I. // J. Mol. Catal. 1989. V. 51. P. 117.
79. Lawrence S. A., Serman P. A., Feinstein-Jaffe I. // Ibid. 1989. V. 51. P. 117.
80. Серебряная И. В., Хрущ Н. Е., Помогайло А. Д. и др. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 389; 1990. Т. 31. С. 540.
81. Dyachkovskii F. S., Ponomogailo A. D. // Homogeneous and heterogeneous catalysis/Eds Yu. Yermakov, V. Likhobolov. Utrecht: VNU Science Press, 1986. P. 447.
82. Филиппов А. П., Поплишук О. А. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1341, 1348.
83. Akarawa H., Morooka Y., Ozaki A. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. V. 47. P. 2958.
84. Яблокова Н. В., Ганюшкин А. В., Садиков Г. Б., Александров Ю. А. // Высокомолекулярные соединения: Крат. сообщ. 1985. Т. 27Б. С. 553.
85. Bayer E., Schumann W. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. № 12. P. 949.
86. Koide M., Tsuchida E., Kurimura Y. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. S. 749; Makromol. Chem. Rapid Commun. 1981. V. 2. P. 627.
87. Barteri M., Pispisa B. // Intern. Symp. Macromol. Pisa, 1980. V. 4. P. 155; Pispisa B., Barteri M., Farinella M. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 3166.
88. Hatano M., Nozawa T., Ikeda S., Yamamoto T. // Makromol. Chem. 1971. B. 11. S. 11; 31.
89. Ran R., Pei W., Jia X. et al. // Гаофэнъцызы тунсюнь (Polym. Commun.). 1986. № 6. P. 453.
90. Ran R., Jia X., Wu X. et al. // Chem. J. Chin. Univ. 1986. V. 7. P. 645; 1987. V. 8. P. 1141.

91. *Toshima N., Kanaka K., Komijama M., Hirai H.* // *J. Macromol. Sci. A*. 1988. V. 25. P. 1349.
92. *Ениколопян Н. С., Распопов Л. Н., Помогайло А. Д. и др.* // *Докл. АН СССР*. 1984. Т. 278. С. 1392; *Высокомолекуляр. соединения*. 1989. Т. 31А. С. 2624.
93. *Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г. и др.* // *Там же*. 1980. Т. 22. С. 335.
94. *Сурков Н. Ф., Дастан С. П., Помогайло А. Д., Дьячковский Ф. С.* // *Кинетика и катализ*. 1986. Т. 27. С. 714.
95. *Лихолобов В. А., Лисицын А. С.* // *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева*. 1989. Т. 34. С. 340.
96. *Ионе К. Г. Полифункциональный катализ на цеолитах*. Новосибирск. 1982. 272 с.
97. *Batchelder R. F., Gates B. C., Kuijpers F. J. P.* // *6th Intern. Congress on Catalysis*. London, 1976. Preprint A40.
98. *Oyama N., Anson F. C.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 3450.
99. *Shigehara K., Anson F. C.* // *J. Electroanal. Chem.* 1982. V. 132. P. 107.
100. *Pittmann C. U., Jr., Kawabata Y., Liang Y. F.* // *179th Amer. Chem. Soc. Nat. Meet. Houston (Tex.)*, 1980. *Abstr. Pap. Washington*, 1980.
101. *Мусеев И. И.* // *Итоги науки и техники. Кинетика и катализ*. М.: ВИНИТИ, 1984. Т. 13. С. 147.
102. *Копылова В. Д.* // *Теория и практика сорбционных процессов*. Воронеж: ВГУ, 1986. № 18. С. 3.
103. *Лихтенштейн Г. И. Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты*. М.: Наука, 1979. 323 с.
104. *Antonini E., Brunori M. Hemoglobin and Myoglobin in their Reaction with Ligands*. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1971. 349 p.
105. *Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. Макромолекулярные металлохелаты*. М.: Химия, 1991. 304 с.
106. *Помогайло А. Д., Савостьянов В. С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе*. М.: Химия, 1988. 384 с.
107. *Broun R. S., Zamkaneli M., Cocho J. L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 106. P. 5222.

Институт химической физики РАН,
Черноголовка

PECULIARITIES OF CATALYSIS BY POLYMER-IMMOBILIZED COMPLEXES

Pomogailo A. D.

The most specific features of catalysis by metal complexes immobilized on the polymer supports are considered. The more high stability for the immobilized systems in comparison with the homogeneous ones connected with the intrinsic difficulties for some reactions, namely the ligand exchange or redox processes is noted. Many factors: the level of the polymer chain loading; the effects of both functional groups and fixed metal complexes local chain concentrations; the diffusion effects limiting the active centers desactivation etc., affecting the catalytic activity of the mentioned systems are analyzed. The problems of uniformity and transformations of the active particles as well as the role of macrochain mobility, leading to their cooperative stabilisation are discussed in detail. The subject of selective catalysis as an outlook for the polyfunctional catalysis by the immobilized systems are examined.

The bibliography contains 107 references.