

Успехи в создании новых катализаторов полимеризации этилена и α -олефинов

С.С.Иванчѐв

Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К.Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
197198 Санкт-Петербург, просп. Добролюбова, 14, факс (812)323–0557

Рассмотрена роль каталитических систем в совершенствовании технологии полимеризации и в улучшении эксплуатационных характеристик полиэтилена и других полиолефинов. Проанализированы возможности применения пост-металлоценовых катализаторов на основе разработанных в последнее десятилетие α -дииминных, бис(имино)пиридиновых и фенокси-иминных комплексов переходных металлов. Систематизированы структуры комплексов в зависимости от типа лигандов. Обсуждена динамика развития исследований таких каталитических систем, отмечены оптимальные по активности и селективности структуры, продемонстрированы механизм их действия и перспективы промышленного применения.

Библиография — 207 ссылок.

Оглавление

I. Введение	669
II. Каталитические системы на основе α -дииминных и бис(имино)пиридиновых комплексов поздних переходных металлов	672
III. Фенокси-иминные катализаторы полимеризации олефинов	680
IV. Заключение	687

I. Введение

Производство полимеров в начале нового тысячелетия достигло уровня сотен миллионов тонн в год (по данным бюллетеня «World Polymer Products» ассоциации Chemical Marketing Association Int. за сентябрь 2005 г.). Это обусловлено повсеместным использованием таких материалов в промышленности и других областях человеческой деятельности. Среди различных классов полимеров выделились лидеры как по объему производства, так и по широте потребления. Например, в общем годовом объеме производства пластмасс 180–190 миллионов тонн доля полиолефинов превышает 50% (105 млн. т), в том числе полиэтилена (ПЭ) выпускается ~64 млн. т и полипропилена (ПП) — ~41 млн. т. Следовательно, полиэтилен и полипропилен являются наиболее востребованными и широко применяемыми полимерными материалами, производство которых продолжает ежегодно увеличиваться на 3–7%.

Причина столь пристального внимания к полиолефинам со стороны производителей и потребителей заключается в дешевизне и доступности сырья для получения этих материа-

лов и в привлекательном сочетании их свойств с легкостью переработки. Преимуществами полиолефинов являются также их углеводородный состав и, соответственно, простота утилизации методом вторичной переработки или простым сжиганием. Сравнительно высокая температура плавления (для полиэтилена до 135°C, для полипропилена — ~160°C, для поли(4-метилпентена) — ~200°C) в сочетании с легкостью, прозрачностью, коррозионной стойкостью, жесткостью, ударопрочностью, способностью к модифицированию обеспечивают широкое и разнообразное применение полиолефинов.

История развития исследований процессов полимеризации этилена, пропилена и других α -олефинов, а также создания и внедрения технологий получения полиолефинов началась около 70 лет назад. После первых успешных технологических решений по разработке способов полимеризации этилена под высоким давлением промышленное производство ПЭ было освоено фирмой ICI (США) в конце 1930-х гг. В дальнейшем наряду с автоклавным процессом был разработан и внедрен процесс полимеризации этилена в трубчатых реакторах.¹ Эти технологии сохранили промышленное значение до настоящего времени.

Научное обоснование возможности реализации процессов каталитической полимеризации этилена и пропилена при невысоких давлениях и температурах были заложены исследованиями лауреатов Нобелевской премии 1963 г. К.Циглером и Дж.Наттой.^{2–7} Они разработали катализаторы на основе хлорида титана и алкилалюминиевых соединений, которые получили название катализаторов Циглера–Натта. Применение таких систем и их аналогов в промышленных масштабах потребовало значительных усилий и времени из-за сложности установления механизма действия катализато-

С.С.Иванчѐв. Член-корреспондент РАН, профессор, директор Санкт-Петербургского филиала ИК СО РАН.
Телефон: (812)323–0985, e-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu
Область научных интересов: процессы радикальной и каталитической полимеризации олефинов в гомогенных и гетерогенных условиях.

Дата поступления 22 января 2007 г.

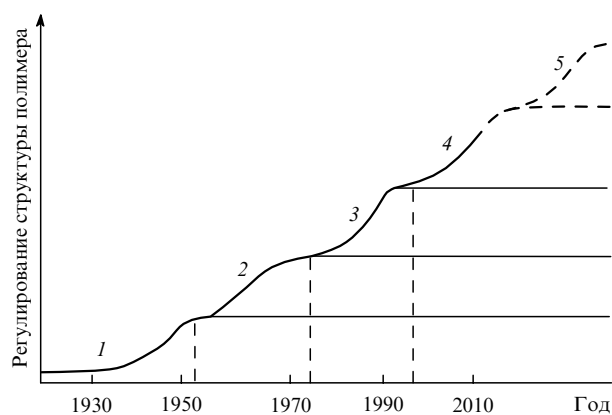


Рис. 1. Эволюция катализаторов полимеризации олефинов.

1 — ПЭ высокого давления (некаталитический радикальный процесс); 2 — ПЭ и ПП низкого давления (катализаторы Циглера–Натта); 3 — газофазная полимеризация (нанесенные катализаторы); 4 — получение гомо- и сополимеров с различной микроструктурой (одноразовые катализаторы — металлоцены); 5 — сополимеризация олефинов с полярными мономерами, функционализированные полимеры, блок-сополимеры (пост-металлоценовые катализаторы).

ров, выбора оптимальных структур компонентов каталитических систем и выявления условий получения полимеров с требуемыми свойствами и эксплуатационными характеристиками.

Монтанья и Флойд⁸ предложили графическую интерпретацию развития процессов каталитической полимеризации олефинов в виде S-образной ступенчатой кривой (рис. 1). Кривая отражает взаимосвязь уровня технологических решений и молекулярно-архитектурного (структурного) контроля образующегося полимера с особенностями строения используемых катализаторов полимеризации и временем их создания. Этот график представлен и в недавно опубликованном справочнике⁹ по полиолефинам для характеристики этапов совершенствования технологии полимеризации олефинов.

При анализе приведенной на рис. 1 зависимости видно, что успехи в регулировании структуры полимеров всегда связаны с достижениями в области разработки новых высокоэффективных, высокоселективных и коммерчески доступных катализаторов.

Первый этап исследования процессов полимеризации олефинов, соответствующий первой «ступеньке» кривой на рис. 1, — осуществление полимеризации этилена при высоком давлении в автоклавных реакторах. Разработанная в конце 1930-х гг. технология полимеризации этилена (условия — 1500 атм, 200°C) по радикальному механизму позволила получить полиэтилен с особой структурой. Макромолекулы такого полимера содержали как длинноцепные, так и короткоцепные разветвления (рис. 2, *a*). Аппаратурное оформление процесса совершенствовалось в направлении увеличения производительности установки и повышения степени управляемости структурой высокомолекулярного продукта путем использования более широкого круга инициаторов (кроме кислорода — пероксидов различного строения). Это привело к улучшению свойств и расширению ассортимента получаемого ПЭ.

Второй этап в развитии производства ПЭ начался в 1950-х гг., когда фирма Standard Oil (США), используя в качестве катализатора оксид молибдена, нанесенный на оксид алюминия,¹⁰ создала промышленное производство ПЭ при относительно низких давлениях (~40 атм) и температуре ~100°C. Открытие в 1953 г. Циглером с сотр.² нового класса комплексных металлоорганических катализа-

торов произвело переворот в развитии этой технологии, в результате которого эффективность процесса полимеризации этилена при невысоком давлении еще более повысилась, а работы Натта^{4–6} позволили осуществить стереоспецифическую полимеризацию пропилена.

Можно отметить три причины уникальных технологических и производственно-промышленных достижений в улучшении свойств и расширении сфер потребления полиолефинов:

— стратегия управления перспективными технологиями в направлении формирования материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и расширения областей их рационального применения;

— постоянное совершенствование процесса производства и улучшение структуры и свойств получаемых полимеров, создание новых типов полиолефинов;

— динамизм появления удобных для реализации технологий и оперативность внедрения современных технологических решений, что всегда является предпосылкой для создания материалов с новыми свойствами и новыми возможностями применения.

Как уже отмечалось выше, движущей силой развития исследований в этой области было и остается создание нового поколения катализаторов полимеризации олефинов, углубленное изучение механизма их действия и выявление условий оптимального использования. Всякий раз открытие более эффективных каталитических систем приводило к совершенствованию процесса производства полиолефинов и к новым успехам в управлении молекулярной структурой образующихся полимеров.

Например, модифицирование катализаторов Циглера–Натта электронодонорными добавками позволило на два порядка повысить их активность и селективность.¹¹ Применение таких катализаторов привело к упрощению технологической схемы получения полиэтилена (исключение стадии промывки полимера) и к повышению эффективности процессов сополимеризации этилена с высшими α -олефинами. В результате был получен линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП).^{11–23} Этот полимер состоит из линейных молекул с короткоцепными боковыми разветвлениями (см. рис. 2, *c*), чем отличается от полученного ранее ПЭ,

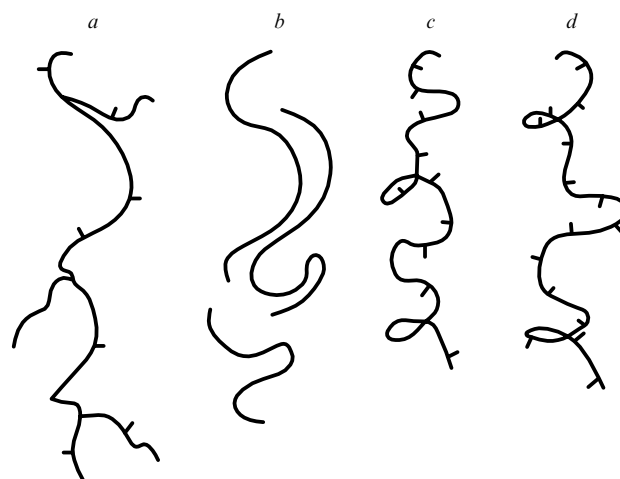


Рис. 2. Структура различных типов полиэтилена:

a — длинноцепные разветвления в сочетании с короткоцепными; *b* — неразветвленный полимер; *c* — короткоцепные разветвления, регулярность которых зависит от ММ; *d* — короткоцепные разветвления (или внедрение сомономера) с их регулярным распределением по цепи.

имеющего линейное строение без разветвлений и характеризующего высокой плотностью (см. рис. 2, *b*).

Важным достижением в совершенствовании катализаторов полимеризации олефинов следует считать создание каталитических систем, нанесенных на неорганические адсорбенты-носители (SiO_2 , Al_2O_3 , MgCl_2), а позднее — и на полимерные носители. Это обеспечило разработку нового варианта технологической схемы — газофазной полимеризации, впервые внедренной фирмой Union Carbide (США), а впоследствии и другими фирмами (British Petroleum, BASF (ФРГ) и др.). Исследования особенностей поведения каталитических систем на носителях, в первую очередь на MgCl_2 , выполненные независимо друг от друга фирмами Mitsui Chemical (Япония) и Montedison (Италия), привели к созданию катализаторов, позволяющих управлять свойствами и морфологией образующегося полимера. Оказалось, что такие системы способны к репликации (воспроизведению формы) исходных частиц катализатора образующимися полимерными частицами. Это позволило получать гранулоподобный полимер непосредственно в полимеризационном реакторе.^{11, 23–28}

Новый этап совершенствования катализаторов полимеризации олефинов (1980-е гг.) был связан с развитием исследований так называемых «металлоценовых» катализаторов, основу которых составляли координационные металлоорганические соединения. В таких комплексах одно или два циклопентадиенильных кольца (в том числе замещенных) образовывали π -связь с центральным атомом переходного металла IVB, VB или VIB групп Периодической таблицы.^{11, 20, 29–39} Для их активации использовали новый тип аллюминийорганических соединений — полиметилалюмоксан ($[\text{—Al}(\text{Me})\text{O—}]_n$, MAO).⁴⁰

На протяжении 25-летней эпохи металлоценов было выдано около 700 патентов, опубликовано более 10 обзоров и монографий (см., например,^{20, 29–31, 33–39}) по этой тематике. В них рассмотрены следующие аспекты: эволюция в создании новых структур металлоценовых комплексов, механизм действия каталитических систем на их основе при использовании различных по природе сокатализаторов, а также возможность применения таких комплексов в процессах полимеризации и сополимеризации олефинов. Подробный анализ проблем, связанных с механизмом полимеризации олефинов под действием металлоценовых катализаторов, и посвященных им публикаций выходит за рамки настоящего обзора. Мы отметим лишь наиболее важные аспекты, определяющие высокий интерес исследователей к каталитическим системам данного типа.

Металлоценовые каталитические системы характеризуются рядом важных особенностей:

- высокой активностью[†] при полимеризации этилена — до 40 т ПЭ на 1 г переходного металла в 1 ч;
- моноцентровым характером процесса катализа;
- близостью констант сополимеризации этилена с высшими α -олефинами, что обеспечивает равномерное внедрение α -олефина в полимерную цепь независимо от молекулярной массы сополимера (см. рис. 2, *d*);
- эффективностью в процессах полимеризации и сополимеризации широкого круга мономеров;
- меньшей по сравнению с катализаторами Циглера–Натта оксофильностью, что позволяет в ряде случаев полимеризовать мономеры, содержащие удаленные от кратной связи функциональные группы.

Металлоценовые каталитические системы, судя по многочисленным прогнозам, должны были заменить катали-

заторы Циглера–Натта в производстве полиолефинов. Однако их внедрение происходило значительно медленнее, чем ожидалось, что объясняется прежде всего высокой стоимостью компонентов катализаторов и проблемами, связанными с переработкой получаемых полиолефинов.^{41, 42}

Обобщая сказанное выше, можно констатировать, что, несмотря на огромные достижения в области исследований катализаторов полимеризации олефинов, ряд проблем в технологии этих процессов остается нерешенным. Так, оксофильный характер компонентов металлоценовых каталитических систем не позволяет получать сополимеры этилена и других олефинов с различными доступными сомономерами, содержащими полярные группы. До сих пор остаются актуальными поиск путей повышения эффективности и селективности катализаторов и возможностей управления морфологией образующихся полиолефинов, а также совершенствование методов стереохимического контроля растущей цепи.

На решение указанных проблем направлены усилия многих научных коллективов. Поэтому возникновение очередного этапа в истории развития технологии полимеризации олефинов, связанного с созданием принципиально нового поколения катализаторов, является закономерным. Этот этап, представленный пунктиром 5 на вершине кривой рис. 1, соответствует более совершенным каталитическим системам, которые характеризуются высокими эффективностью и селективностью, более широким диапазоном условий (температуры, давления) функционирования, возможностью управления каталитическими свойствами путем варьирования оксофильности лиганда, а также способностью регулировать процесс полимеризации. Такие катализаторы должны решить проблему сополимеризации этилена с полярными мономерами и отличаться большой экономичностью, доступностью и безопасностью хранения и эксплуатации. Кроме того, с их применением связаны возможности улучшения структурных характеристик получаемых полиолефинов, обеспечивающих улучшение перерабатываемости и оптимизацию эксплуатационных свойств полимерных материалов.

С момента появления первых сообщений о новых каталитических системах, которые удовлетворяют перечисленным выше требованиям, прошло всего 10 лет. Однако за это время появилось большое количество посвященных им статей и патентов, а также обзоров.^{43–52} Новый класс высокоактивных неметаллоценовых каталитических систем получил название «пост-металлоценовых катализаторов».[‡]

Большинство опубликованных за последнее десятилетие работ по катализаторам полимеризации олефинов посвящено системам на основе комплексов «поздних» переходных металлов с азотсодержащими лигандами («азотным скелетом»). Это прежде всего дииминные комплексы никеля и палладия, а также бис(имино)пиридиновые комплексы железа и кобальта (см., например,^{44, 45, 48, 49, 51}). Несколько позже внимание исследователей привлек новый тип пост-металлоценовых катализаторов на основе фенокси-иминных комплексов титана, циркония, гафния и некоторых других переходных металлов.^{47, 50, 52}

В России исследования пост-металлоценовых каталитических систем начались с некоторым запозданием. В связи с этим нам представляется, что подготровка и опубликование русского варианта обзорного анализа достижений в этой области вызовет интерес специалистов, занимающихся вопросами каталитической полимеризации олефинов.

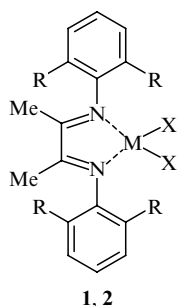
[†] Здесь и далее активность катализаторов приведены в единицах — (количество полимера) · (моль (или грамм) катализатора)^{–1} · ч^{–1}.

[‡] Термин «пост-металлоценовые катализаторы» впервые был использован в обзорной работе Бритовчека с соавт.⁴⁴

II. Каталитические системы на основе α -дииминных и бис(имино)пиридиновых комплексов поздних переходных металлов

1. α -Дииминные комплексы как катализаторы полимеризации олефинов

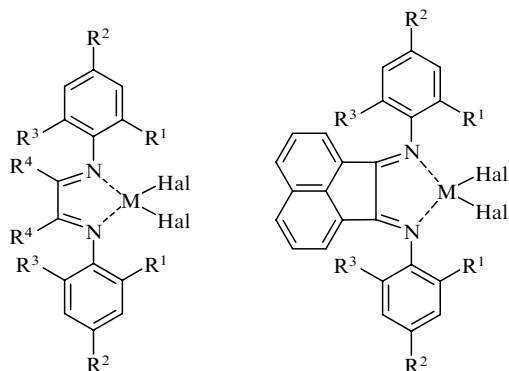
В 1995 г. группой американских исследователей под руководством Брукхарта были получены первые успешные результаты по созданию и применению пост-металлоценовых каталитических систем.^{53–56} Авторы продемонстрировали возможность полимеризации этилена, пропилена и гекс-1-ена в присутствии комплексов никеля (1) и палладия (2) с бис(арилиминными) лигандами.



1, 2

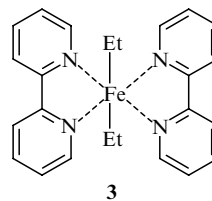
M = Ni (1), Pd (2); R = Me, Prⁱ; X = Cl, Br, Me.

Итоги первых пяти лет исследований систем такого типа обобщены в обзоре⁴⁵. α -Дииминный фрагмент чаще всего содержит арильные заместители при атомах азота и входит в состав алифатической или сложной полиароматической системы (например, аценафтиленовой). Обобщенные структуры α -дииминных комплексов никеля и палладия могут быть представлены следующим образом:



M = Ni, Pd; Hal = Cl, Br; R¹, R², R³ = H, Alk, Ar; R⁴ = H, Alk.

Внимательный анализ опубликованной литературы по синтезу и исследованию комплексов «поздних» переходных металлов с лигандами, содержащими «азотный скелет», показывает, что работам Брукхарта предшествовали более ранние исследования в этом направлении. Так, еще в 1970 г. Ямамото с соавт.⁵⁷ описали результаты испытаний катализаторов на основе алкильных комплексов кобальта и железа с бипиридиновыми лигандами (например, соединение 3), используемых при полимеризации производных акриловой кислоты. Их сходство с α -дииминными комплексами поздних переходных металлов очевидно.



3

В дальнейшем авторами работы⁵⁷ было показано, что бипиридиновые комплексы 3 характеризуются относительно слабой координацией атома железа бипиридиновыми лигандами. Это способствует протеканию побочных процессов — β -гидридной миграции и восстановительного отщепления. Обрыв растущей полимерной цепи приводит к быстрой дезактивации катализатора⁵⁸ и, соответственно, к снижению его активности. Эти недостатки стали причиной потери интереса к комплексам данного типа.

Следует подчеркнуть исключительно высокую активность исследователей в патентовании впервые синтезированных катализаторов на основе комплексов поздних переходных металлов, содержащих лиганды с «азотным скелетом». В период с 1994 по 2001 гг. было выдано 742 патента (цитировано по работе⁵¹, стр. 59), что сравнимо только с количеством патентов по разработке металлоценовых систем.

Для осуществления полимеризации олефинов α -дииминные комплексы необходимо перевести в активную форму. В качестве активаторов (или сокатализаторов) обычно используют метилалюмоксан или перфторарильные соединения бора (последние более приемлемы для комплексов с центральным атомом палладия). Отметим, что несколько позже была показана возможность использования для этих целей простых алкильных производных алюминия.^{59, 60}

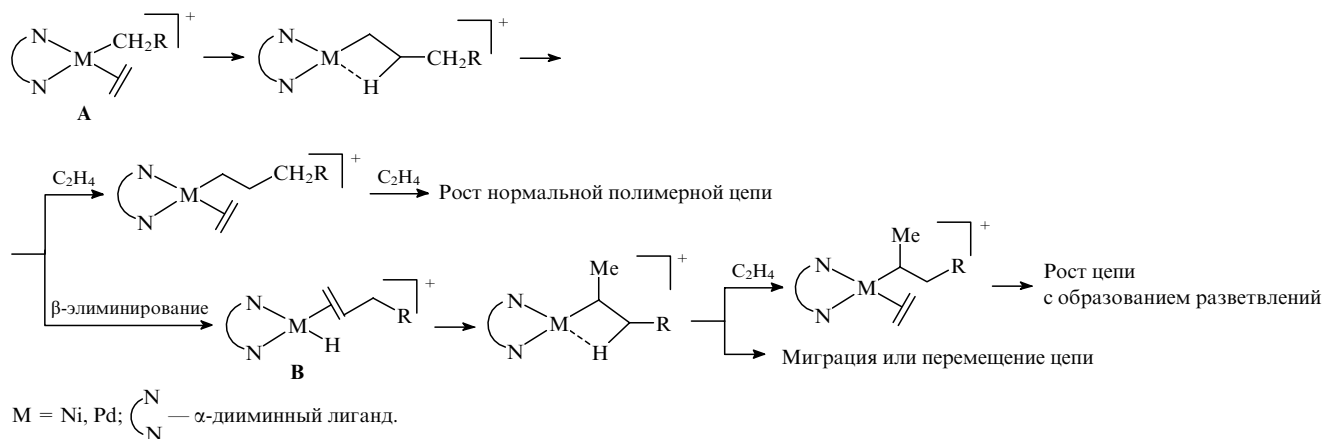
В зависимости от структуры лиганда и условий реакции α -дииминные комплексы никеля и палладия могут проявлять высокую активность в процессе полимеризации этилена, приводя к ПЭ с молекулярными массами (ММ), изменяющимися в широком интервале величин. Так, для некоторых производных никеля отмечено достижение активности до 11 (кг ПЭ) · ммоль⁻¹ · ч⁻¹ · бар⁻¹ (см.⁵³), а при низких температурах был получен ПЭ с ММ до 1 миллиона. В целом α -дииминные комплексы никеля обеспечивают более высокую активность катализатора при полимеризации этилена и образуют полимеры с более высокой ММ по сравнению с аналогичными комплексами палладия.

Изучение структуры образующихся ПЭ показало, что с использованием новых каталитических систем можно получать полимеры с короткоцепными разветвлениями (метильными, этильными, бутильными и более длинными).

В работах^{45, 61, 62} на основе данных низкотемпературной ЯМР-спектроскопии предложен миграционный механизм формирования разветвлений при полимеризации этилена в присутствии α -дииминных комплексов никеля и палладия (схема 1). После взаимодействия комплекса с сокатализатором и координации с этиленом образуется неактивная (латентная) катионная форма А и начинается рост полимерной цепи. Формирование линейной растущей цепи может чередоваться с β -элиминированием гидрид-иона и образованием алкенилгидридного комплекса В, в результате превращения которого появляется метильное разветвление в растущей цепи. Формирование всей макроцепи является результатом сочетания или чередования реакций роста цепи и процессов β -элиминирования гидрид-иона в алкенилгидридном комплексе, которые приводят к образованию следующего разветвления.

В соответствии с этим механизмом для каталитических систем на основе α -дииминных комплексов Ni и Pd харак-

Схема 1



терно образование полимеров с метильными ответвлениями, а в случае нескольких последовательных реакций β-гидридного переноса происходит формирование короткоцепных этильных, пропильных и других (более длинных) α-алкильных ответвлений. Возможность получения короткоцепных разветвленных полиэтиленов без использования сомономеров делает эти катализаторы очень привлекательными.

Найдено,^{53, 63} что барьер внедрения этилена по миграционному механизму для палладиевых систем составляет 17–18 ккал·моль⁻¹ (при этом наименьший барьер наблюдается в случае наиболее объемных иминных лигандов), в то время как для никелевых систем он значительно ниже и составляет 13–14 ккал·моль⁻¹. Таким образом, разница энергий в 4–5 ккал·моль⁻¹ согласуется с более высокой активностью никелевых комплексов, наблюдаемой в экспериментах.

При использовании палладиевых катализаторов разветвленность ПЭ не зависит от давления мономера в процессе полимеризации. Однако давление этилена влияет на морфологию полимера: при невысоких давлениях образуются вязкие аморфные масла, а при высоких — аморфные каучукоподобные твердые продукты, пластомеры (рис. 3).

В случае никелевых комплексов степень разветвленности ПЭ всегда ниже, чем при использовании их палладиевых

аналогов, и уменьшается с повышением давления этилена. Чувствительность степени разветвленности продукта к давлению является результатом конкуренции двух процессов — «захвата» этилена активным комплексом и передачи цепи. Условия высоких давлений благоприятны для «захвата» этилена, что приводит к меньшему числу разветвлений.

Характерной особенностью полимеризации на дииминных катализаторах, обуславливающей получение высокомолекулярных полимеров, является значительно более высокая скорость роста цепи по сравнению со скоростью ее переноса. Ключевым фактором замедления переноса цепи является увеличение пространственной загруженности аксиальных участков квадратной плоскости комплекса.⁴⁵ Кристаллографические данные свидетельствуют о том, что в α-дииминных комплексах палладия, имеющих плоскоквадратное строение, бензольные кольца расположены приблизительно перпендикулярно плоскости квадрата, а орто-заместители в них находятся над и под этой плоскостью.

Важнейшие направления исследований в области оптимизации структуры дииминных каталитических систем — варьирование заместителей в лиганде и выяснение их влияния на характеристики получаемого полимера. Так, в работе⁶⁴ проведено детальное теоретическое исследование никелевых комплексов с различными дииминными лигандами. Показано, что увеличение объема заместителей при атоме азота играет двоякую роль. Во-первых, эти группы блокируют доступ к переходному металлу в аксиальном направлении, что дестабилизирует неактивное («спящее») состояние катализатора и переходное состояние обрыва цепи, в котором оба аксиальных положения заняты. Во-вторых, в отличие от палладиевых аналогов в никелевых комплексах арильные кольца расположены в одной плоскости с дииминным фрагментом, что способствует стабилизации переходного состояния внедрения этилена по сравнению со «спящим» состоянием катализатора. При увеличении объема заместителей либо при атомах углерода, либо в орто-положениях арильных групп при атомах азота диимина плоскость ароматического кольца становится более жестко закрепленной в положении, перпендикулярном плоскости координации металла лигандом. В этом случае орто-заместители более эффективно блокируют аксиальные направления.⁶⁵

В частности, среди катализаторов этого типа одним из наиболее активных является комплекс 2,3-бис(2,6-диметилфенил)бутандииминникельдихлорида (1, R = Me, X = Cl).⁶⁶ При активации МАО полимеризация этилена на этом катализаторе приводит к ПЭ со среднечисленной ММ (M_n) в интервале $(1.7\text{--}6) \cdot 10^5$ и сравнительно узким молекулярно-массовым распределением (ММР) — 2.0–3.5. С повышением

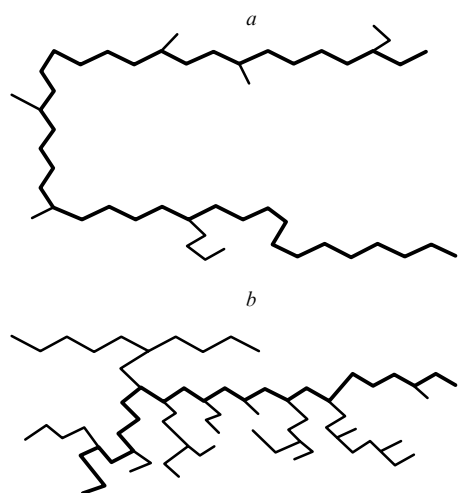
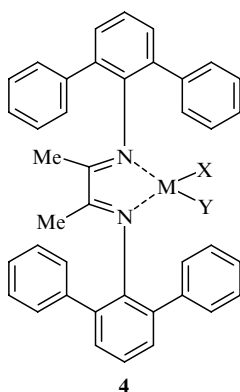


Рис. 3. Разветвленные структуры, образующиеся при полимеризации этилена: пластомеры (a) и сверхразветвленные низкомолекулярные соединения (масла) (b).

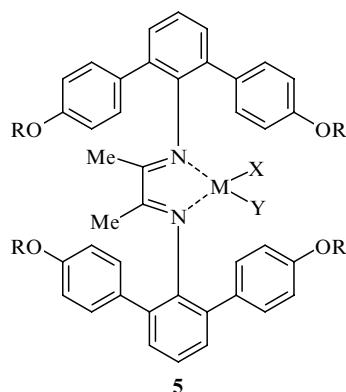
температуры процесса степень разветвленности полимеров увеличивается, а ММ снижается. На разветвленность полимера практически не оказывают влияния молярное соотношение Al: Ni и концентрация катализатора.

Таким образом, главной особенностью структуры лигандов α -дииминных (а также бис(имино)пиридиновых, см. далее) комплексов поздних переходных металлов и катализаторов на их основе является пространственное экранирование активного катионного центра посредством объемных *орто*-замещенных арильных групп при атоме азота, которое при полимеризации подавляет побочные процессы обрыва цепи (отщепление атома водорода из β -положения и ассоциативное замещение олефинов). Другое важное свойство этих лигандов — способность эффективно стабилизировать образующийся при взаимодействии с мономером металлоорганический комплекс. Электронная структура лигандов является достаточно «гибкой», поскольку она определяется в основном характером заместителей в *N*-арильных группах. Эти особенности отмечены во многих экспериментальных ^{45, 48, 49, 51, 53–58, 67–70} и теоретических ^{60, 64, 65, 71, 72} исследованиях.

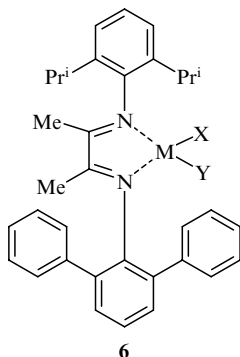
Таким образом, путем изменения структуры лиганда, а именно, введением объемных арильных заместителей в *орто*-положения фенильных колец при атомах азота иминных фрагментов, удалось достичь существенного повышения активности α -дииминных катализаторов на основе комплексов никеля и палладия в реакциях полимеризации олефинов.⁵¹ Недавно синтезированы новые Ni- и Pd-комплексы с учетом различных возможностей варьирования лигандов.^{73–75} Например, были получены комплексы с симметричным (**4**, **5**) и несимметричным (**6**) строением, а также с гетероароматическими заместителями (**7**).



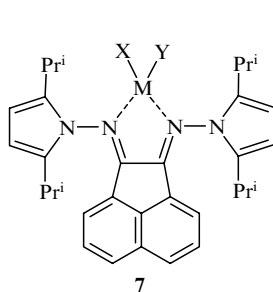
4



5



6



7

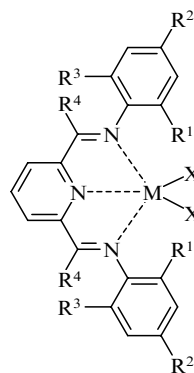
M = Ni, Pd; X, Y = Hal, Me; R = Alk.

Каталитические системы на основе соединений **4–7** оказались близкими по активности в реакции полимеризации этилена и по ММ образующегося продукта к комплексам, изученным ранее Брукхартом. Наиболее высокую активность среди них показал катализатор на основе соединения **5**. Отличительной особенностью таких систем является зави-

симость разветвленности образующегося ПЭ и, соответственно, его температуры стеклования (T_g) от структуры лигандов. Так, комплексы **4**, **5** и **7** позволяют получать ПЭ практически линейного строения. Кроме того, в присутствии комплекса **6**, содержащего несимметричные лиганды, образуется ПЭ с пониженной разветвленностью по сравнению с полимером, полученным при использовании близких по строению комплексов Брукхарта. В случае каталитических систем на основе комплексов **7** с периферийными гетероциклическими заместителями получают полимеры с более низкими величинами ММ. Следует отметить, что аналогичные закономерности наблюдаются для комплексов, содержащих вместо пиррольных циклов другие гетероароматические заместители, например индолы и т.д.

2. Бис(имино)пиридиновые комплексы как катализаторы полимеризации олефинов

Спустя несколько лет после открытия α -дииминных катализаторов полимеризации олефинов Брукхартом с соавт.^{45, 76, 77} в США и группой Гибсона^{48, 78–84} в Англии были одновременно и независимо опубликованы данные по разработке и испытаниям 2,6-бис(арилиминоалкил)пиридиновых (далее для краткости — бис(имино)пиридиновых) комплексов железа и кобальта.



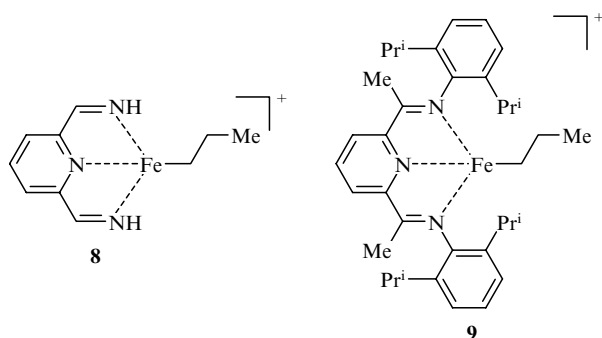
M = Fe, Co; X = Cl, Br; R¹, R², R³ = H, Alk, Ar; R⁴ = H, Alk.

Первыми представителями соединений этого типа были комплексы железа с R¹ = R³ = Me, Prⁱ, Bu^t; R² = H; R⁴ = Me; X = Cl, Br, NO₃ (см.⁷⁷). Довольно быстро к синтезу комплексов с *N*-тридентатными лигандами подключились и другие исследователи (см., например, работу⁸⁵).

Особенностями структуры таких комплексов являются координационное число металла, равное 5, и геометрия псевдоквадратной пирамиды с практически перпендикулярным расположением фенильных колец по отношению к плоскости квадрата. При активации модифицированным метилалюмоксаном (ММАО) в присутствии этилена в толуоле на этих катализаторах с высоким выходом получается высокомолекулярный полиэтилен (M_w до $7 \cdot 10^5$). В отличие от Ni(II)- и Pd(II)-дииминных катализаторов в аналогичных условиях образуется линейный (не имеющий разветвлений) ПЭ даже при наличии объемных лигандов в комплексе и при низком давлении этилена. Молекулярная масса полимера варьирует в широких пределах в зависимости от типа лиганда, природы центрального атома металла и концентрации сокатализатора. Подобно рассмотренным выше дииминным комплексам, в случае Fe- и Co-бис(имино)пиридиновых катализаторов важную роль играет размер арильных фрагментов при иминных атомах азота в лиганде — увеличение объема *орто*-заместителей также приводит к повышению активности каталитической системы.

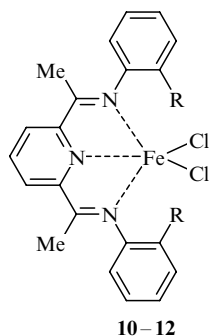
Механизм полимеризации этилена с использованием катализаторов на основе Fe(II)-бис(имино)пиридиновых катализаторов подробно проанализирован в работе⁸⁶ на

основании результатов квантово-химических расчетов методом функционала плотности (DFT) и в сочетании с методом молекулярной механики. Расчеты были выполнены для активного состояния катализатора — модельного (**8**) и реального (**9**) катионных комплексов.



Показано,⁸⁶ что стадией, лимитирующей скорость как роста, так и обрыва цепи, является «захват» этилена катионным металлалкильным комплексом. При этом в механизме обрыва цепи преобладает β -гидридный перенос растущей цепи на входящий в состав активного центра мономер (см. схему 1). Для наибольшей эффективности катализаторов, как и в случае α -дииминных лигандов, желательны наличие при иминном атоме азота объемных арильных групп, содержащих заместители в *орто*-положениях (например, 2,6- $\text{Pr}^i_2\text{C}_6\text{H}_3$). В присутствии комплексов с такими заместителями подавляется процесс обрыва цепи и повышается скорость внедрения мономера в растущую цепь.

Группой Брукхарта обнаружено,⁴⁵ что бис(арилимино-этил)пиридиновые комплексы **10–12**, содержащие только один *орто*-заместитель в каждом бензольном кольце, являются сверхвысокоактивными катализаторами олигомеризации этилена.



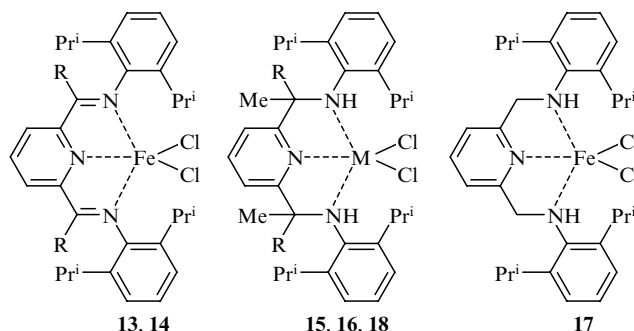
R = Me (**10**), Et (**11**), Pr^i (**12**).

Следует отметить, что этот факт согласуется с результатами наших исследований⁶⁸ по олигомеризации этилена с использованием замещенных дииминных комплексов.

В работе⁸³ найдены зависимости кинетической активности бис(имино)пиридиновых комплексов в реакции полимеризации этилена от их строения (главным образом от размера заместителей в *орто*-положении арилиминного фрагмента) и приведены молекулярные характеристики образующихся ПЭ, которые также не противоречат приведенным выше данным.

Изучена⁸⁴ полимеризация этилена в присутствии комплексов железа с различными тридентатными азотсодержащими лигандами — 2,6-бис(арилиминоалкил)пиридином (**13**, **14**), 2-ариламиноалкил-6-арилиминоалкилпиридином (**15**, **16**), 2,6-бис(ариламинометил)пиридином (**17**) — и комплекса кобальта **18** в сочетании с сокатализатором MAO. Показано, что более высокие каталитические активности наблюдаются для соединений, содержащих бис(иминные) фрагменты, по

сравнению с бис(аминными) и аминиминовыми производными; комплексы с кетиминовыми лигандами активнее, чем с альдиминовыми, а кобальтовый комплекс **18** проявил меньшую активность, чем его железный аналог **15**.

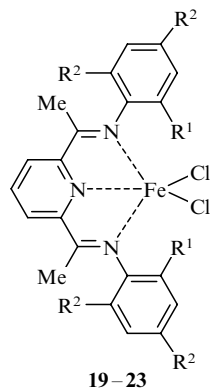


M = Fe: R = H (**13**, **15**), Me (**14**, **16**); M = Co, R = H (**18**).

Авторы отмечают, что возможной причиной более низкой активности аминных комплексов по сравнению с бис(имино)пиридиновыми является относительно слабая связь амина с атомом железа, при разрыве которой аминный фрагмент диссоциирует. Кроме того, определенную роль может играть недостаточно сильное сопряжение лигандного окружения, а также пространственная ориентация аминарильного заместителя, препятствующая доступу мономера к активному центру катализатора и, соответственно, росту полимерной цепи.

В целом привлекательными особенностями катализаторов полимеризации этилена на основе бис(имино)пиридиновых комплексов переходных металлов являются их синтетическая доступность и экономичность,⁸⁷ возможность получения продуктов как с узким, так и с широким ММР и способность к активации различными алкильными производными алюминия.^{59, 60} Из недостатков прежде всего следует отметить относительно низкую термическую стабильность, проявляющуюся в значительном снижении каталитической активности системы с ростом температуры (в 2 раза при повышении температуры до 50°C и в 9 раз — до 70°C по сравнению с активностью при оптимальной температуре 35–40°C). Кроме того, при повышении температуры полимеризации резко уменьшается ММ получаемых с их использованием полиэтиленов. Попытки устранить этот недостаток предпринимались в ряде работ.

Большой вклад в решение данной проблемы был сделан группой отечественных исследователей под руководством автора настоящего обзора.^{88, 89} Так, на примере комплексов **19–22**, содержащих циклоалкильные заместители в *орто*-положении арилиминной группы, показана возможность смещения температурного интервала активной работы катализаторов на их основе в область более высоких температур.



$\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{cyclo-C}_n\text{H}_{2n-1}$ ($n = 5$ (**19**), 6 (**20**), 8 (**21**), 12 (**22**)); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Pr}^i$ (**23**).

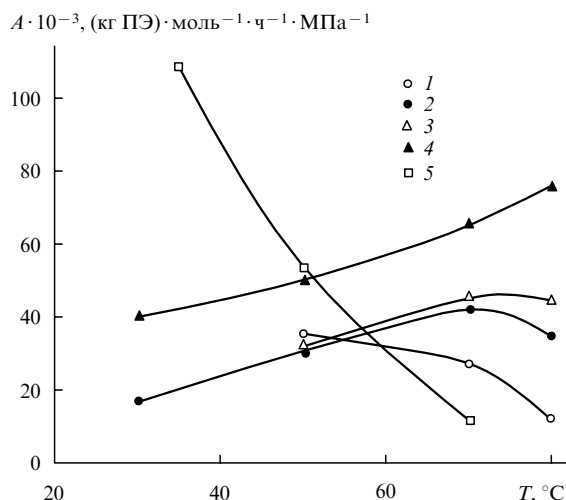


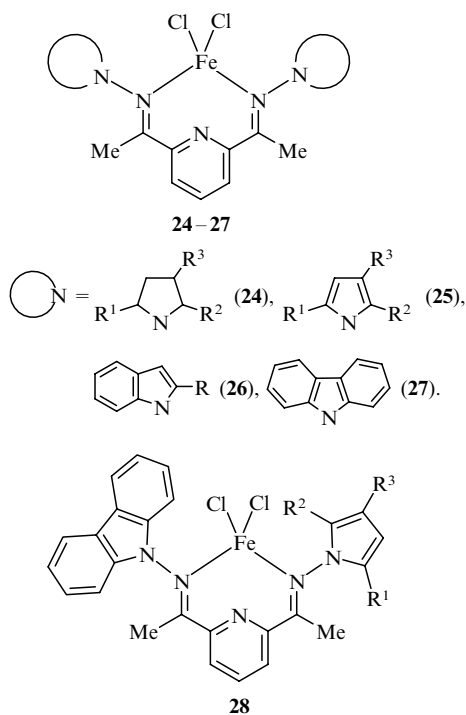
Рис. 4. Зависимости активности комплексов **19–23** (кривые 1–5 соответственно) от температуры полимеризации этилена.⁸⁹

Полимеризацию этилена проводили в толуоле при соотношении катализатор:активатор (MAO), равном 1 : 1500, и давлении этилена 0.3 МПа, время реакции составляло 1 ч.⁸⁹ На рис. 4 приведены кривые температурной зависимости активности каталитических систем на основе бис(имино)-пиридиновых комплексов железа с циклоалкильными заместителями **19–22**, а также комплекса сравнения **23**, содержащего изопропильные заместители в положениях 2, 4 и 6 арилиминных групп. Видно, что если катализатор **23** при температуре выше 50°C резко снижает свою активность, то для циклоалкилзамещенных комплексов оптимальная температура находится в области более высоких значений, причем данный эффект становится более выраженным при увеличении числа метиленовых групп в цикле. Полученные экспериментальные результаты были подтверждены квантово-химическими расчетами исследуемых комплексов.^{88, 89}

Обобщенный анализ влияния строения комплексов переходных металлов с α -дииминными и бис(имино)пиридиновыми лигандами на активность каталитических систем на их основе выполнен группой исследователей отдела полимеров фирмы BASF (см.⁵¹, стр. 59–98). Авторы подтвердили, что ключевой особенностью лигандной структуры таких катализаторов является пространственное экранирование активного катионного центра, достаточное для подавления нежелательных процессов обрыва цепи (главным образом, β -гидридного элиминирования и ассоциативного замещения олефинов в составе активного комплекса). Пространственное экранирование могут обеспечивать, например, объемные *орто*-замещенные арильные группы, присоединенные к периферийным донорным центрам — иминным атомам азота.

Существенным дополнением к известным представлениям о влиянии структуры комплексов на их активность оказались результаты исследования нетрадиционных заместителей при иминных атомах азота α -дииминных и бис(имино)пиридиновых лигандов, например азотсодержащих гетероароматических групп. Рассматривая ранее особенности каталитической активности α -дииминных систем, содержащих *N*-пиррольные циклы, мы уже демонстрировали возможность изменения (снижения или полного подавления) разветвленности образующегося ПЭ при полимеризации. Аналогичный эффект отмечен и в случае использования симметричных (**24–27**) и несимметричного (**28**) бис(имино)-

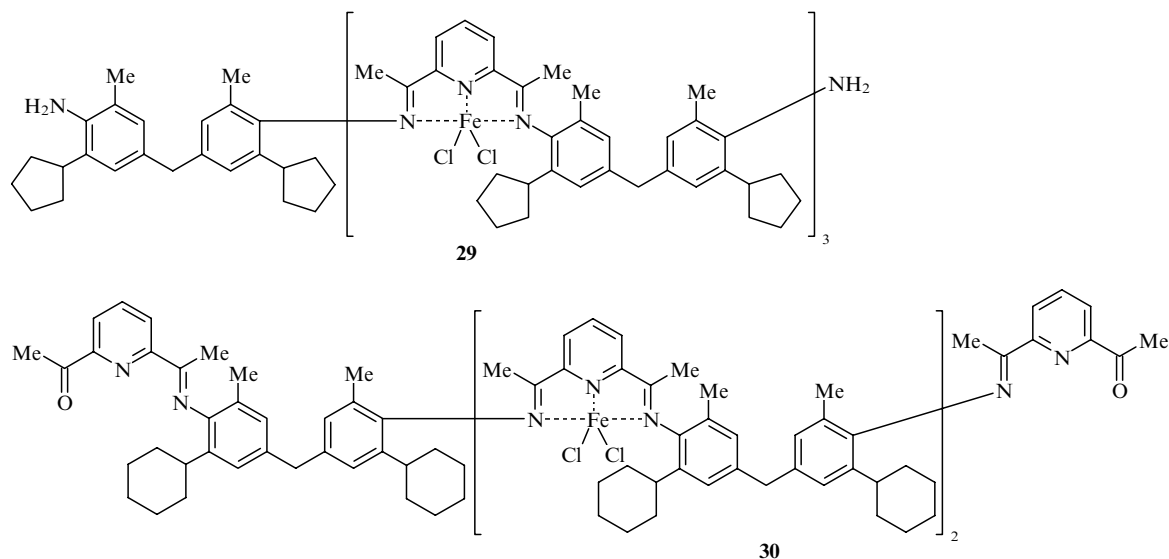
пиридиновых комплексов железа с периферийными *N*-гетероциклическими заместителями.⁵¹



Сопоставление полимеризационной активности систем на основе комплексов **24–28** в реакции полимеризации этилена с наиболее активными «классическими» катализаторами Брукхарта–Гибсона показало достаточно высокую активность первых, но ММ получаемых с их использованием ПЭ оказалась существенно ниже. Повышения ММ удалось достичь путем увеличения объема периферийных *N*-азолильных заместителей в катализаторе, но его активность при этом снижалась. Однако наиболее существенным отличием является изменение механизма реакции — при использовании комплексов **24–28** образуются разветвленные полимерные или олигомерные продукты, в то время как применение ранее изученных комплексов Брукхарта–Гибсона приводит к получению продуктов линейного строения.

Рассмотренные выше данные показывают, что существует тонкое равновесие между двумя процессами, протекающими при катализе полимеризации этилена бис(имино)пиридиновыми комплексами переходных металлов, — внедрением мономера, обеспечивающим формирование линейного ПЭ, и β -гидридным отщеплением с повторным присоединением изомеризованной цепи, способствующим образованию разветвленных структур. Это равновесие существенно зависит от пространственного и электронного влияния периферийных заместителей в каталитическом комплексе, природа которых (например, введение *N*-азолильного фрагмента вместо *N*-фенильного) определяет механизм образования полимеров. Рост цепи может быть направлен в сторону формирования линейных или разветвленных структур при использовании как α -дииминных, так и бис(имино)пиридиновых комплексов.

Анализируя новые комплексы на основе лигандов с «азотным скелетом», нельзя не упомянуть о синтезированных недавно олигомерных α -дииминных комплексах никеля⁹⁰ и бис(имино)пиридиновых комплексах железа.⁹¹ К сожалению, авторы работы⁹⁰ не приводят результатов испытаний полученных комплексов в реакции полимеризации этилена. Однако в присутствии синтезированных нами⁹¹



полифункциональных бис(имино)пиридиновых олигомерных комплексов **29**, **30** при активации МАО в условиях повышенных температур (70–90°C) удалось получить полиэтилены с высокими ММ, т.е. был расширен температурный интервал активной работы каталитической системы.

Были синтезированы бис(имино)пиридиновые комплексы не только с центральным атомом двухвалентного железа, но и с другими переходными металлами — кобальтом, никелем, ванадием, медью, цинком, хромом и марганцем. Результаты изучения активности каталитических систем на основе различных металлов рассмотрены в работах^{92–96}. Наибольшую активность в полимеризации этилена проявили комплексы Fe(II), в то время как комплексы Fe(III) оказались малоактивными. Комплексы Co(II), полученные практически одновременно с железными аналогами, обычно значительно уступали последним по активности. Однако при полимеризации виниловых эфиров комплексы Co(II) в присутствии МАО показали более высокую активность, чем соответствующие комплексы железа.⁹⁷ Комплексы Co(II), содержащие электроноакцепторные заместители, проявляют высокую активность также при селективной димеризации и олигомеризации α -олефинов.⁹⁸

В работе⁹⁹ описаны бис(имино)пиридиновые комплексы ванадия. Подробное исследование влияния структуры комплексов на свойства образующихся продуктов показало,^{100,101} что ванадиевые системы при полимеризации олефинов образуют преимущественно олигомерные продукты.

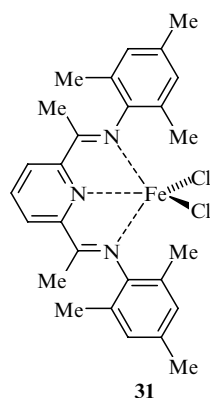
Аналогичные железным бис(имино)пиридиновые комплексы хрома мало изучены как катализаторы полимеризации олефинов. Как правило, по активности они уступают рассмотренным выше комплексам железа, кобальта и ванадия и часто образуют низкомолекулярные продукты.^{101,102}

В недавней публикации Кисина с соавт.¹⁰³ отмечены различия в поведении 2,6-бис(имино)пиридиновых комплексов железа и кобальта, активированных модифицированным метилалюмоксаном, при полимеризации этилена в гомогенных условиях. Комплексы кобальта при взаимодействии с ММАО образуют практически одноцентровый катализатор, в то время как комплексы железа формируют многоцентровый (полифункциональный) катализатор, характер которого зависит от соотношения Al:Fe, давления этилена, температуры и природы заместителей в лигандах.

В последние годы большое внимание уделяется исследованию механизма действия 2,6-бис(имино)пиридиновых комплексов Fe(II) в реакции полимеризации этилена, в том

числе определению ключевых промежуточных соединений. Так, на основании изучения методами ЯМР ^1H и ^{13}C строения интермедиатов, образующихся в гомогенных системах при взаимодействии комплекса с активатором, сделан вывод,¹⁰⁴ что активными компонентами каталитической системы являются отдельные комплексы Fe(II), а не катионные интермедиаты. В более поздних работах^{105–108} этот вывод был уточнен и высказано предположение, что нейтральные комплексы в таких системах являются предшественниками активных центров полимеризации этилена. Авторы предложили также схемы превращения этих комплексов в активные центры. В статье¹⁰⁸ проанализировано влияние активаторов — различных алкильных производных алюминия — на активность 2,6-бис(имино)пиридинового комплекса Fe(II), а также на характеристики получаемого полиэтилена (ММ, ММР и молекулярную структуру). В этой же работе получены данные по числу активных центров и константам скорости роста цепи при полимеризации этилена.

В недавно опубликованной статье¹⁰⁹ высказаны новые представления о механизме влияния алкилалюминиевых сокатализаторов AlR_3 ($\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}^i, n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) на активность бис(имино)пиридинового комплекса железа **31**.



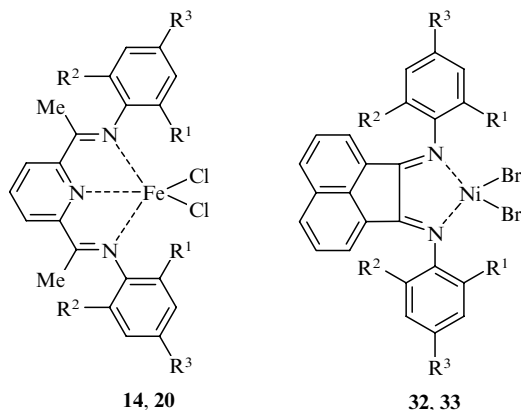
Обнаружено, что в зависимости от температуры полимеризации и молярного соотношения Al:Fe изменяются активность каталитической системы, структура, ММ и ММР образующегося ПЭ. На основании анализа *in situ* УФ- и видимых спектров авторами высказано предположение об образовании двух типов каталитических частиц — LFeRCl и LFeR_2 (L — 2,6-бис[1-(2,4,6-триметилфенил)имино]этилпиридин), преимущественное образование которых опреде-

ляется молярным соотношением Al:Fe. Соединение LFeR_2 имеет более низкую активность и благоприятствует формированию низкомолекулярных разветвленных полиэтиленов.

Следует отметить, что катализаторы с «азотным скелетом», в частности α -дииминные комплексы, могут входить в состав двухкомпонентных каталитических систем полимеризации олефинов (метод «реакторного смешения»). Такие смеси (при наличии совместимости компонентов и отсутствии снижения каталитической активности) синтезируют с целью изменения структуры и молекулярных характеристик образующихся ПЭ. В работе¹¹⁰ описано получение реакторных смесей ПЭ при комбинации двух каталитических систем, обеспечивающих модифицирование полимеров в процессе синтеза с возможностью регулирования их ММ и расширения ММР.

Реакторные смеси ПЭ были получены ранее с использованием двухкомпонентных систем на основе катализаторов Циглера–Натта и комплексов поздних переходных металлов, а также металлоценовых и α -дииминных систем.^{111, 112}

В работе¹¹³ нами описано применение для этих целей двухкомпонентных гетеробиметаллических каталитических систем, состоящих из α -дииминных и бис(имино)пиридиновых комплексов. При различных соотношениях компонентов и температуре 50–70°C изучены кинетические особенности полимеризации этилена на активированных метилалюмоксаном катализаторах, включающих 2,6-бис(имино)пиридиновые комплексы дихлорида железа **14**, **20** и 1,2-бис(имино)аценафтильные комплексы дибромида никеля **32**, **33**.



$R^1 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$ (**20**, **32**);
 $R^1 = R^2 = \text{Pr}^i$, $R^3 = \text{H}$ (**14**, **33**).

Была подтверждена совместимость используемых компонентов при работе в одном реакторе и показана возможность их эффективного использования (с высокими скоростями) для получения полиэтилена с различной ММ и короткоцепными разветвлениями. Выявлено, что оптимальным сочетанием компонентов бинарной каталитической системы, сохраняющей высокую активность и приводящей к разветвленному полиэтилену с приемлемыми молекулярными характеристиками, является смесь комплексов **14** и **32**.

3. Сополимеризация этилена с полярными мономерами в присутствии катализаторов на основе α -дииминных и бис(имино)пиридиновых комплексов

Особенности строения и малая оксофильность комплексов поздних переходных металлов, содержащих лиганды с «азотным» скелетом, обуславливают перспективность их применения в качестве катализаторов сополимеризации этилена с полярными мономерами.

Так, каталитические системы на основе α -дииминных комплексов палладия были успешно использованы Брукхартом с соавт.^{53, 54, 56} для сополимеризации этилена и пропилена с различными мономерами, содержащими функциональные группы. Полярными сомономерами служили метилакрилат, *трет*-бутилакрилат, метилвинилкетон и фтороктилакрилат; процесс проводили в присутствии систем типа $[\text{LPdMeCl}][\text{NaBAr}_4]$ (L — α -дииминный лиганд) при количестве катализатора 0.1 ммоль на 1 моль мономера в CH_2Cl_2 при 25–35°C за время 18–37 ч. Были получены высокомолекулярные статистические полимеры, представляющие собой аморфные высокоразветвленные структуры с числом разветвлений приблизительно 100 на 1000 атомов углерода; их отличительная особенность — преимущественное расположение сложноэфирных групп на ответвлениях или на концах цепи (рис. 5). Температуры стеклования таких продуктов находились в пределах от –67 до –77°C. Максимальная степень внедрения сомономера в случае метилакрилата, *трет*-бутилакрилата, метилвинилкетона и фтороктилакрилата составила 12.1, 0.7, 1.3 и 5.6% соответственно.

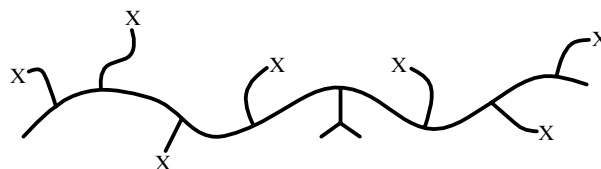


Рис. 5. Структура сополимеров этилена с акрилатами, полученных с использованием $\text{Pd}(\alpha\text{-дииминных})$ -катализаторов (X — акрилатные группы).

Внедрение в полимерную цепь полиолефинов функциональных звеньев аминов и нитрилов осуществлено в работе¹¹⁴. Авторы статьи¹¹⁵ на основе метода функционала плотности провели сравнение эффективности связывания металлического центра катализатора с фрагментами мономеров $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ ($X = \text{CN}, \text{NH}_2, \text{NMe}_2$) — N -содержащей полярной группой и π -системой двойной связи. Были вычислены энергии стабилизации π - и N -комплексов мономеров с катализаторами на основе $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Pd}(\text{II})$, содержащими дииминные и салицилальдиминатные лиганды, а также построены энергетические диаграммы их разложения. Оказалось, что для систем с центральным атомом палладия более предпочтительной является π -координация мономера с металлом, что обеспечивает возможность дальнейшего роста полимерной цепи. В случае никелевых катализаторов образуются более прочные связи металл–азот, препятствующие эффективному протеканию сополимеризации, что объясняет отсутствие положительных результатов при сополимеризации этилена с использованием систем данного типа.

Ченом с соавт.¹¹⁶ успешно проведена сополимеризация этилена с рядом полярных мономеров — гекс-5-ен-1-олом, ундец-10-еновой кислотой, метилвинилкетон, винилацетатом и ϵ -капролактаном. Авторы модифицировали каталитическую систему, активировав диалогенид бис(имино)-аценафтенникеля(II) смесью метилалюмоксана (или диэтилалюминийхлорида) и дибутилмагния.

В обзоре¹¹⁷ на основании результатов, полученных исследовательскими группами Брукхарта и Чена, представлена наиболее оптимальная структура дииминных комплексов никеля и палладия, которая позволила осуществить сополимеризацию этилена с полярными мономерами, а также проанализирован механизм образования сополимеров

с полярными функциональными группами. Благодаря распределению электронов в комплексе палладиевые катализаторы такого типа сами являются полярными соединениями, поэтому они легко образуют высокоразветвленные ПЭ, а при сополимеризации обеспечивают внедрение полярных (в частности, акрилатных) звеньев в концы разветвлений (см. рис. 5).

Следует отметить, что в опубликованной недавно работе исследовательской группы Сеппала с соавт.¹¹⁸ впервые продемонстрирована возможность полимеризации метилметакрилата в *o*-ксилоле при 90°C в присутствии комплексов двухвалентного железа с тетрадентатными азотсодержащими лигандами, например [*N,N'*-дифенил-*N,N'*-ди(хинолин-2-илметил)]-1,2-этилендиамином (инициатор — этил-2-бромизобутират). В этом случае комплексы железа катализируют так называемую «радикальную полимеризацию с переносом атома» (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).

4. Нанесенные каталитические системы на основе α -дииминных и бис(имино)пиридиновых комплексов

Выше отмечалось, что каталитические системы на основе α -дииминных и бис(имино)пиридиновых комплексов характеризуются относительно низкой термической стабильностью и, как следствие, быстро теряют активность в процессах полимеризации при повышенных температурах. Одним из путей преодоления этого недостатка стало использование катализаторов, адсорбированных на поверхности неорганических носителей.¹¹⁹ Эксперименты с нанесенными каталитическими системами показали, что они не только обладают повышенной термостабильностью, но и позволяют существенно увеличить ММ образующихся полимеров, улучшить их морфологию и плотность, а также избежать налипания полимера на стенки реактора.

Патенты^{120, 121} по получению нанесенных α -дииминных и бис(имино)пиридиновых комплексов появились вскоре после открытия пост-металлоценовых катализаторов. В работах^{122, 123} проведены подробные исследования нанесенных каталитических систем такого типа. При сравнении эффективности полимеризации этилена в присутствии активированного MAO комплекса 2,6-бис[1-(2,6-диизопропилфенилимино)этил]пиридиндигалогенида железа в гомогенных условиях и в нанесенном на SiO₂ виде найдено,¹²³ что активность нанесенной системы в 5 раз ниже. Однако образующийся на нанесенном катализаторе полимер имеет более высокую ММ и улучшенную морфологию.

Нами изучены¹²⁴ кинетические особенности полимеризации этилена в суспензионном и газофазном режимах в присутствии нанесенных на SiO₂ 2,6-бис(арилимино)пиридиновых комплексов хлорида железа и 1,2-бис(арилимино)-аценафтильных комплексов брома никеля, содержащих циклоалкильные заместители в *орто*-положении арильных групп. Условия получения нанесенных катализаторов соответствовали описанным в патентах^{120, 121}. Обнаружено, что нанесенные системы на основе бис(имино)пиридиновых комплексов железа **19–22** позволяют уменьшить количество требуемого активатора (оптимальное соотношение Al:Fe равно 110). Кинетическая картина полимеризации была стабильной во времени (на протяжении > 1 ч), в то время как для аналогичного гомогенного катализатора наблюдалось резкое снижение скорости полимеризации в течение процесса. Для нанесенных систем изменялся также характер зависимости каталитической активности от объема циклоалкильного заместителя в *орто*-положении арильного кольца — в данном случае наиболее эффективным оказался комплекс **20** с циклогексильной группой, а для соответствующих гомогенных аналогов активность возрастала с

увеличением объема заместителя в ряду циклопентил (**19**) < циклогексил (**20**) < циклооктил (**21**).

В случае замещенных 1,2-бис(имино)аценафтильных комплексов брома никеля (например, соединения **32**) полимеризация протекает без дополнительного (помимо стадии нанесения) введения сокатализатора. Кинетическая картина процесса в целом аналогична наблюдаемой при использовании бис(имино)пиридиновых систем.

В опубликованной совсем недавно работе Захарова с соотр.¹²⁵ исследованы особенности полимеризации этилена в присутствии комплекса 2,6-[(2,6-Me₂C₆H₃N=СMe)₂C₅H₃N]. FeCl₂ (**34**) при активации различными алкильными производными алюминия — MAO, AlMe₃, AlBu₃¹, Al(n-C₈H₁₇)₃. Проведено сопоставление особенностей каталитического поведения данных систем в гомогенных условиях и при их нанесении на SiO₂, Al₂O₃ и MgCl₂. Нанесенные катализаторы показали высокую активность, сохраняли стабильность до 70–80°C и давали более высокомолекулярные продукты. Полимеры, полученные при использовании и гомогенных, и нанесенных систем, характеризовались довольно широким ММР. Авторами также сопоставлено количество активных центров и определены константы скорости роста цепи при использовании катализаторов обоих видов. Следует отметить, что эти константы для гомогенных и гетерогенных систем в начале процесса имели один порядок, однако в присутствии нанесенных катализаторов они практически не изменялись во времени, в то время как в случае гомогенных систем уже за 5 мин полимеризации уменьшались в 3 раза. Приведенные в работе¹²⁵ абсолютные значения эффективных констант скорости роста цепи для гомогенной (2,6·10⁴ л·моль⁻¹·с⁻¹) и нанесенной ((1,2–2,4)·10⁴ л·моль⁻¹·с⁻¹) систем достаточно близки, в то время как числа активных центров существенно различаются — в случае нанесенных систем (0,028–0,032 моль на 1 моль Fe) оно ниже, чем для гомогенных (0,41 моль на 1 моль Fe). К сожалению, объяснения этому факту авторы не предложили.

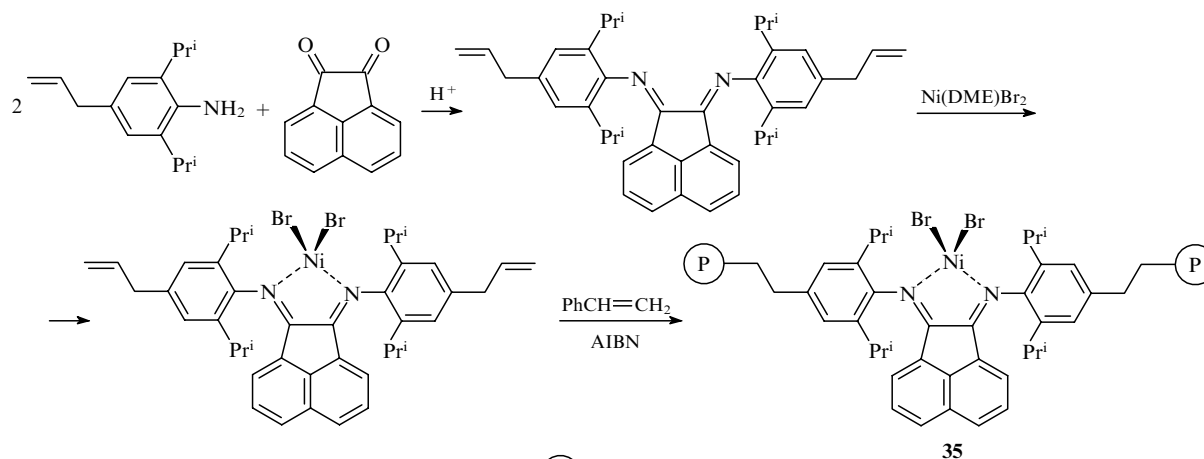
Методом ИК-спектроскопии диффузного отражения исследовано взаимодействие бис(имино)пиридинового комплекса двухвалентного железа с оксидными носителями.¹²⁶ Полученные данные показывают, что прочное закрепление комплекса, по-видимому, происходит в результате взаимодействия лиганда с несколькими гидроксильными группами на поверхности оксида, геометрическое расположение которых благоприятствует «многоточечному» (согласно терминологии авторов) контакту. В оксиде алюминия на поверхности находятся как гидроксильные группы, так и льюисовские кислотные центры, что обеспечивает более прочное связывание азотсодержащего лиганда с носителем.

При формировании нанесенных катализаторов на поверхности MgCl₂ комплекс LFeCl₂ (L — бис(имино)пиридиновый лиганд) взаимодействует только с льюисовскими кислотными центрами активированного хлорида магния.¹²⁷ Следовательно, при выборе условий нанесения каталитической системы следует учитывать характер ее взаимодействия с носителем. Среди особенностей поведения иммобилизованных на MgCl₂ α -дииминных комплексов никеля отмечена репликация формы частиц диспергированной каталитической системы образующимся на ней полимером.¹²⁸

Возможность и выявление оптимальных условий получения нанесенных на SiO₂ двухкомпонентных каталитических систем на основе α -дииминных и бис(имино)пиридиновых комплексов описаны нами в работе¹²⁹.

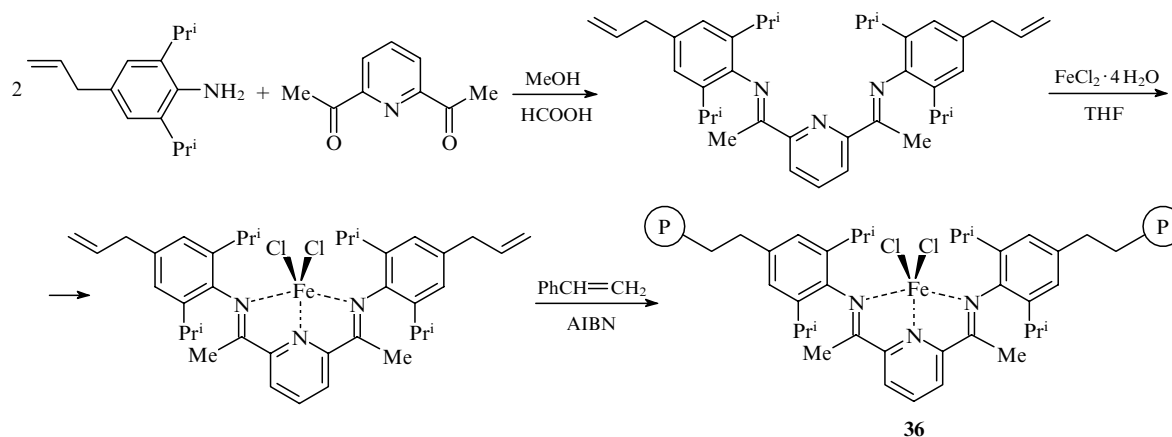
Недавно опубликован¹³⁰ оригинальный способ иммобилизации на полимерном носителе (полистироле) α -дииминного комплекса никеля **35** (схема 2) и бис(имино)пиридинового комплекса железа **36** (схема 3), названных

Схема 2



DME — диметоксиэтан, AIBN — азобис(изобутиронитрил), (P) — полистирол.

Схема 3



авторами «полимеризованными катализаторами». В результате сополимеризации избытка стирола с комплексами-сомономерами в толуоле получены сополимеры с невысокой молекулярной массой ($MM \sim 10\,000$), включающие каталитический комплекс.

Методики синтеза соответствующих лигандов и комплексов, содержащих способные к полимеризации алкенильные группы, приведены в работах^{131–134}. Описан¹³⁰ способ получения нанесенного на SiO_2 полимеризованного катализатора, представляющего собой сферические частицы со структурой ядро – оболочка.

Полученные полимеризованные системы испытаны как катализаторы полимеризации этилена в суспензионном режиме при активации ММАО. Они показали высокую активность и хорошие результаты по способности к репликации при образовании полимерных частиц, что подчеркивает перспективность этого направления исследований.

III. Фенокси-иминные катализаторы полимеризации олефинов

1. Общие сведения

Новое поколение пост-металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов на основе фенокси-иминных[§] комплексов переходных металлов было открыто группой исследователей фирмы Mitsui Chemical Inc. (Япония) в рам-

ках проекта «Разработка катализаторов с ориентацией на лиганды», начатого в середине 1990-х гг.

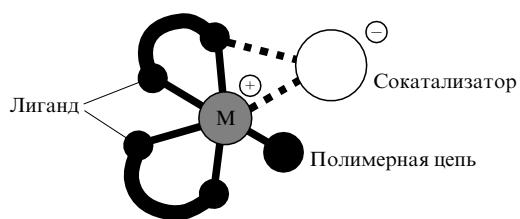
Первые патенты^{135,136} и статьи (см., например,¹³⁷) по фенокси-иминным каталитическим системам, появившиеся менее 10 лет назад, положили начало большой серии публикаций по этой тематике в различных журналах.

Концепция упомянутого выше проекта, как указывают авторы, была основана на анализе достижений по созданию высокоэффективных однокцентровых катализаторов полимеризации олефинов и направлена на поиск систем, удовлетворяющих следующим основным критериям:

- обеспечение высокой способности к внедрению в полимерную цепь олефинов различного строения, в том числе стерически затрудненных, а также полярных мономеров;
- стабильность катализаторов в стандартных условиях полимеризационного процесса;
- возможность контроля реакции переноса цепи, обеспечение равномерного распределения сомономера и регулирования стереохимии образующегося продукта;
- расширение ассортимента получаемых полимеров за счет осуществления сополимеризации с не используемыми ранее мономерами.

Одним из важнейших принципов данной концепции было утверждение, что полимеризация олефинов является процессом, в котором происходит интенсивный электронный обмен между переходным металлом и лигандами. При этом необходимо, чтобы лиганды содержали гетероатомы (как правило, атомы кислорода и/или азота), бидентатно координировали металл и имели несимметричное строение с подвижными электронами (так называемую электронно-гибкую структуру). Способность переходного металла к координации олефина и внедрению в полимерную цепь в

[§] Фенокси-иминными комплексами обычно называют комплексы, содержащие салицилальдиминатные лиганды и их аналоги.



М — металл.

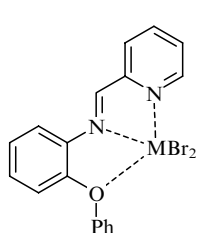
Рис. 6. Схематическое изображение лигандно-ориентированных катализаторов.⁵²

сочетании с такими «ориентированными» лигандами должна была обеспечить высокую активность системы при полимеризации. На рис. 6 схематически представлена каталитическая система на основе лигандно-ориентированных комплексов.⁵²

Как показали исследования, указанным выше условиям удовлетворяют полидентатные электронно-гибкие несимметричные лиганды, способные к хелатообразованию с формированием пяти- или шестичленного цикла. Это в первую очередь лиганды, содержащие фенокси-, пиридиновые и/или сопряженные иминные фрагменты. Такие лиганды характеризуются стабильностью в условиях реакции, обладают необходимыми электронодонорными свойствами для эффективного внедрения олефина и стабилизации переходного состояния, а также включают необходимые для полимеризации доступные центры координации.

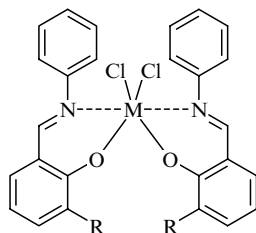
Однако мы считаем, что при создании нового класса высокоактивных фенокси-иминных катализаторов авторы данной концепции не уделили должного внимания работам фирмы Shell по разработке катализаторов SHOP (Shell Higher Olefin Process) и усовершенствованию никелевых каталитических систем олигомеризации и полимеризации этилена.^{138–143}

Первоначально исследовательской группой под руководством Фуджиты^{135–137} были синтезированы каталитические комплексы с несимметричными электронно-гибкими лигандами на основе *N*-(*o*-феноксифенил)пиридалимидинных (37, 38) и салицилальдиминатных (39–41) производных.



37, 38

М = Co (37), Ni (38).



39–41

R = Bu^t, M = Zr (39);
R = H: M = Ti (40), Hf (41).

Исследования каталитической активности комплексов кобальта (37) и никеля (38) в реакции полимеризации этилена при активации МАО в толуоле показали, что первый неактивен, а второй уступает по активности Ni-катализаторам с α -диминоимиными лигандами. Циркониевый комплекс 39 в толуоле при 25°C проявил активность 519 (т ПЭ) · моль⁻¹ · ч⁻¹ (при молекулярной массе полимера ~ 10⁴), что в 20 раз превышает активность металлоценового катализатора — Cr₂ZrCl₂ (Cr = η -C₅H₅). Кроме того, данный комплекс циркония характеризуется достаточной высокой стабильностью в широком температурном интер-

вале (с ростом температуры его активность постепенно понижается).

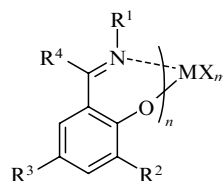
В течение сравнительно короткого промежутка времени этой же исследовательской группой был синтезирован большой ряд фенокси-иминных комплексов с различными структурами и характером заместителей как при иминном атоме азота, так и в феноксигруппе,^{144, 145} в том числе с перфторированными фрагментами.^{146–149} Были получены также близкие по идеологии производные на основе азотсодержащих гетероциклов — индолил-иминные¹⁵⁰ и пирролил-иминные¹⁵¹ комплексы.

Вскоре появились работы с обобщением результатов исследований в данной области, позволившие высоко оценить успехи в создании этого нового класса пост-металлоценовых катализаторов.^{52, 149, 152, 153} Так, в обзоре⁵² была предложена классификация различных лигандно-ориентированных катализаторов, разработанных в соответствии с упомянутой выше концепцией. В табл. 1 приведены общие структуры фенокси-иминных и подобных им хелатных комплексов. Отметим, что к этому классу относят не только комплексы, в которых металл координирует гетероатомы — кислород и азот, — но и близкие им по свойствам фенокси-циклопентадиенильные комплексы титана.^{160, 161}

Многие комплексы, представленные в табл. 1, оказались эффективными катализаторами получения ряда специальных полимеров и сополимеров. Так, например, некоторые фенокси-циклопентадиенильные комплексы переходных металлов IV группы показали высокую активность при сополимеризации этилена с участием стерически затрудненных мономеров. Бис(пирролил-иминные) комплексы титана позволяют при комнатной температуре осуществить сополимеризацию этилена и норборнена в режиме «живой» полимеризации с образованием высокомолекулярных сополимеров и блок-сополимеров. Индолил-иминный комплекс титана при комнатной температуре обеспечивает «живую» полимеризацию этилена, пропилена и их блок-сополимеризацию в аналогичном режиме.

Среди перечисленных структур наиболее универсальными благодаря высокой каталитической активности, возможности варьирования заместителей в лиганде и простоте синтеза являются фенокси-иминные катализаторы (или FI-катализаторы, согласно терминологии Фуджиты¹³⁷), которые мы рассмотрим более подробно.

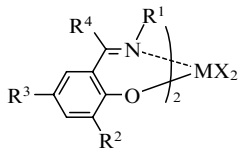
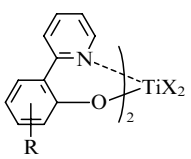
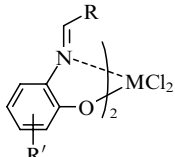
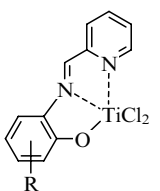
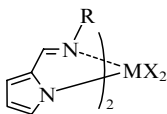
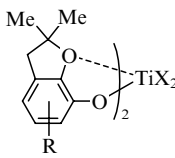
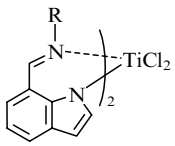
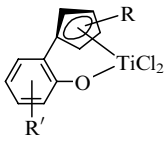
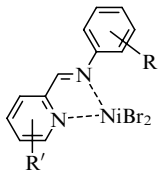
Общая структура FI-комплексов представляет собой два бидентатных несимметричных фенокси-иминных лиганда, связанных с переходным металлом.



М = Ti, Zr, Hf, V, Cr и др.; R¹, R², R³, R⁴ = Alk, Ar и др. группы;
X = Hal.

При $n = m = 2$ комплексы могут находиться в пяти изомерных формах октагональной координации (в зависимости от расположения лиганда), как показано на рис. 7. По данным спектроскопии ЯМР ¹H,⁵² FI-катализаторы с центральным атомом Ti, Zr или Hf в растворе находятся в виде смеси изомеров. Квантово-химические расчеты (методом функционала плотности) соответствующих энергий образования изомеров показывают, что в растворе чаще всего присутствуют изомеры А и В (см. рис. 7). Следует отметить, что для некоторых FI-комплексов предпочтительным является образование одного из изомеров. Например, Zr-комплекс 42

Таблица 1. Лигандно-ориентированные катализаторы полимеризации олефинов.

Название комплексов	Структура	Ссылки	Название комплексов	Структура	Ссылки
Бис(фенокси-иминные)	 M = Ti, Zr, Hf, V, Cr и др.	135–137, 144, 145	Бис(фенокси-пиридиновые)		158
	 M = Ti, Zr	135–137, 154	Феноксиимино-пиридиновые		149
Бис(пирролил-иминные)	 M = Ti, Zr, Hf	151, 155, 156	Бис(фенокси-эфирные)		149, 159
Бис(индолил-иминные)		150, 157	Фенокси-циклопентадиенильные		160, 161
Фенилимино-пиридиновые		149			

существует в основном в виде изомера **B**, в то время как Ti-комплекс **43**, содержащий перфторарильный фрагмент у

иминного атома азота, находится исключительно в виде изомера **A**.

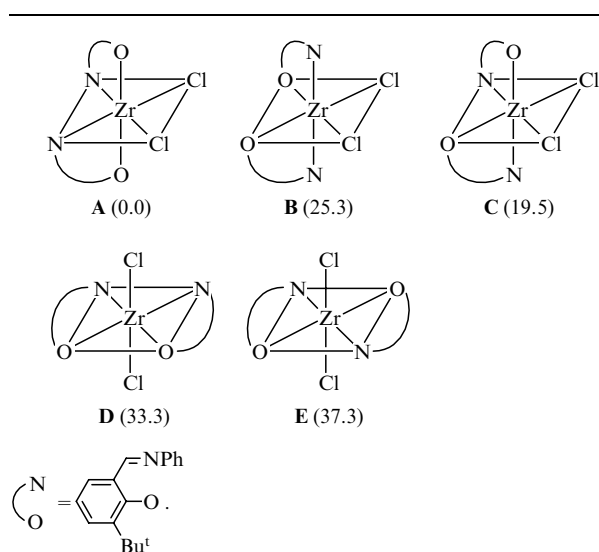
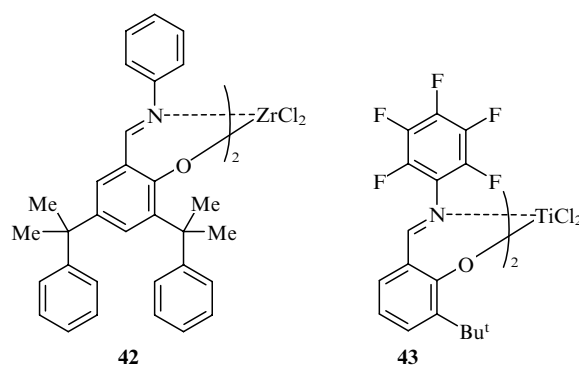


Рис. 7. Возможные изомерные формы октагональной координации FI-катализаторов (в скобках приведены энергии их образования (в кДж · моль⁻¹) для комплекса **39**).⁵²

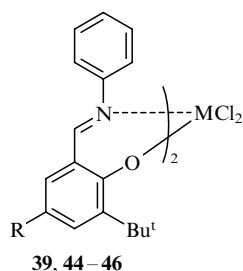


Сосуществование различных изомерных форм FI-катализаторов может быть причиной нарушения моноцентровости образующейся на их основе каталитической системы.

Структурные характеристики и стереохимия FI-комплексов стали объектом многочисленных исследований, в том числе с использованием рентгеноструктурного анализа. Были изучены^{52, 162} геометрические параметры четырех FI-комплексов **39**, **44**–**46**, в которых варьировались металл и заместитель в феноксигруппе.

Таблица 2. Геометрические параметры FI-комплексов 39, 44–46.

Комплекс	Длины связей, Å			Углы, град			Ссылки
	M–O	M–N	M–Cl	OMO	NMN	ClMCl	
39	1.985(2)	2.355(2)	2.423(5)	165.5(1)	74.0(1)	100.3(8)	52
44	1.980(3)	2.351(4)	2.428(8)	157.9(9)	84.3(3)	94.6(1)	52
45	1.852(4)	2.236(4)	2.305(2)	171.6(2)	76.4(2)	103.1(1)	162
46	1.844(3)	2.212(5)	2.306(2)	164.0(3)	86.0(3)	94.08(1)	162



M = Zr: R = H (39), Me (44); M = Ti: R = H (45), Me (46).

Результаты РСА показали,⁵² что в твердом состоянии в рассматриваемых соединениях металлический центр (Zr или Ti) имеет близкую к октаэдрической координацию лигандного окружения и характеризуется группой симметрии C_2 при *транс*-, *цис*- и *цис*-положениях атомов O, N и Cl соответственно. В табл. 2 приведены полученные разными исследовательскими группами^{52,162} длины и углы связей в комплексах 39 и 44, а также в их гомологах 45 и 46. Видно, что между этими результатами наблюдается хорошее соответствие. Небольшие расхождения в значениях углов связей вызваны присутствием метильного заместителя в комплексах 45 и 46.

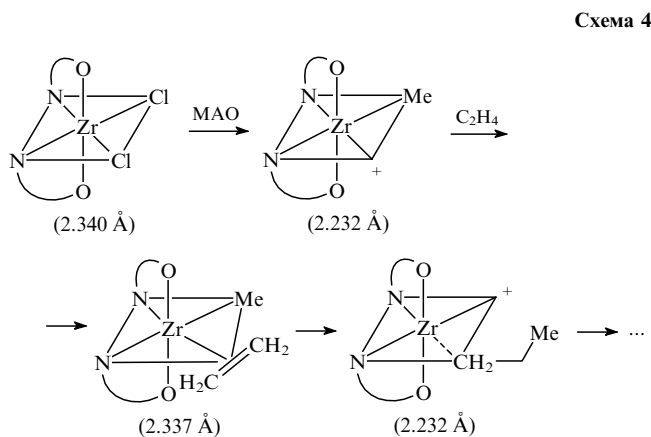
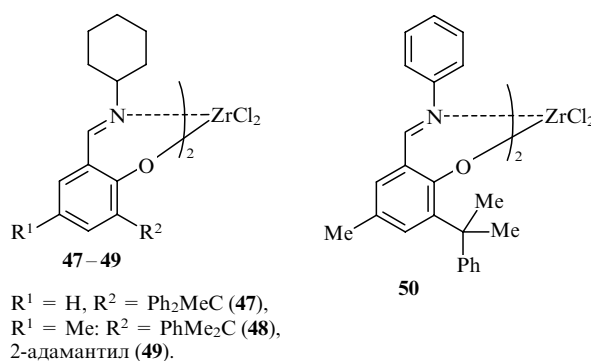
На схеме 4 представлены⁵² результаты квантово-химических расчетов (методом функционала плотности) структур предшественников этилен-координированного метилкатионного катализатора, который образуется при взаимодействии высокоактивного Zr-комплекса 39 с MAO (в скобках приведены расчетные данные длин связи Zr–N). Катионный комплекс имеет деформированную октаэдрическую координацию, при этом связи Zr–N расположены в той же плоскости, что и центр полимеризации. В результате взаимодействия с мономером длина этой связи увеличивается с 2.232 до 2.337 Å, в то время как длина связи Zr–O остается постоянной. Изменяющаяся длина связи Zr–N свидетельствует о гибком обмене электронами между металлом и лигандами, а *цис*-расположение активного центра в

сочетании с природой лигандов, по-видимому, является причиной высокой активности этой FI-системы ($519 \text{ (т ПЭ)} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$).

Синтезированные группой Фуджиты новые FI-каталитические системы были изучены как катализаторы полимеризации этилена.^{163,164} Авторы проанализировали зависимость каталитической активности от типа переходного металла, природы и размера заместителей у иминного атома азота, а также в *орто*- и *пара*-положениях фенокси-группы. Так, было показано, что при замене Zr на Ti, Hf, V и Cr в комплексе 39 в сочетании с сокатализатором MAO каталитическая активность составила соответственно 3, 26, 4 и 1 (т ПЭ) $\cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Первые выводы о влиянии объемного заместителя в *орто*-положении фенокси-группы и небольшого по размеру заместителя при иминном атоме углерода опубликованы в работах^{163,164}. Стерические препятствия, которые создает объемный заместитель по соседству с атомом кислорода фенокси-группы, обеспечивают защиту последнего от электрофильной атаки кислоты Льюиса, присутствующей в полимеризационной системе, а также способствуют эффективному разделению катионной активной частицы и анионных частиц сокатализатора. Небольшие по размеру заместители в иминном фрагменте предоставляют достаточное пространство для подхода мономера к активному центру растущей цепи. Поэтому присутствие в составе комплекса альдиминной группы обеспечивает высокую активность катализатора, в то время как FI-системы кетиминного типа (например, содержащие замещенный фрагмент $\text{RC}=\text{N}$, где R = Me, Et, Ph) обладают значительно меньшей активностью.¹⁶⁵

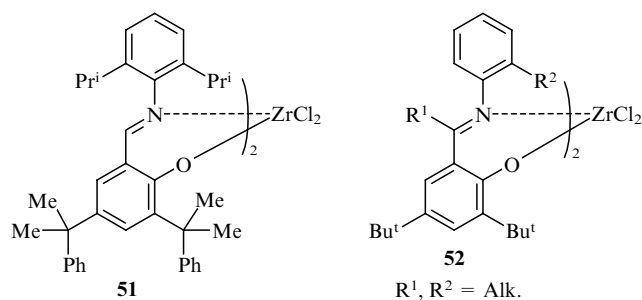
Исключительно эффективными катализаторами полимеризации этилена являются комплексы 47–50.



Например, FI-система 47, активированная MAO, достигает удивительно высокого показателя активности, составляющего $6552 \text{ (кг ПЭ)} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ (25°C , ММ полимера $\sim 1 \cdot 10^4$), и характеризуется частотой превращения $64900 \text{ с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, которая может быть признана рекордной.⁵² Активности бис[N-(3-кумил-5-метилсалицилиден)-фениламинато]ZrCl₂ (50) и бис[N-(3-кумил-5-метилсалицилиден)циклогексиламинато]ZrCl₂ (48) достигают 2 (т ПЭ) $\cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и увеличиваются при небольшом снижении концентрации катализатора, а для бис[N-(3-(2-адаман-

тил)-5-метилсалицилиден)циклогексиламинато]ZrCl₂ (**49**) выход полимера составляет 0.7 т·мин⁻¹ (см.^{144, 145}). Отмечена^{166, 167} особенность поведения FI-комплекса **42**, при использовании которого в зависимости от температуры изменяется ММР продукта. При 0 и 25°C наблюдается мономодальная кривая, а при повышении температуры до 75°C она переходит в бимодальную, что авторы связывают с изменением соотношения координационных изомеров в FI-системе.

В работе¹⁶⁸ описаны комплексы циркония (например, **51**), в которых фенильная группа у иминного атома азота содержит заместители в обоих *орто*-положениях. При использовании систем этого типа обычно наблюдается снижение активности катализатора. Исключением из общего правила являются катализаторы **52**.



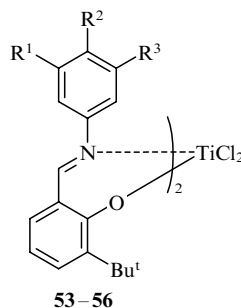
Несмотря на то что кетиминные комплексы менее активны по сравнению с альдиминными¹⁶⁵ и наличие *орто*-заместителя в анилиновом фрагменте не способствует увеличению активности системы, в работе¹⁶⁹ при использовании комплексов **52** наблюдалась высокая каталитическая активность и были достигнуты большие ММ образующегося полиэтилена.

Методом функционала плотности нами установлена¹⁷⁰ взаимосвязь между структурой катализаторов данного типа и их активностью при полимеризации этилена. На примере пяти фенокси-иминных комплексов титана и циркония проведен анализ влияния структуры комплексов на энергетические эффекты реакций формирования каталитически активных частиц, образования π -комплекса катализатора с этиленом, роста цепи и ее переноса, а также дезактивации системы. Полученные данные позволили объяснить различия в поведении комплексов Ti и Zr и зависимость активности каталитической системы от структуры лиганда.

В опубликованной недавно работе¹⁷¹ предпринята попытка систематизировать результаты исследования влияния заместителей в фенокси-иминных комплексах на их каталитическую активность при полимеризации этилена. Были рассмотрены FI-системы, в которых варьировались заместители либо у иминного атома азота, либо в феноксигруппе. На основании изучения 10 FI-комплексов различного строения показано, что заместители у иминного атома азота влияют не только на активность каталитической системы, но и на оптимальный температурный интервал работы катализатора. Стерически затрудненные заместители в *орто*-положении феноксигруппы должны иметь оптимальный объем, превышение которого приводит к снижению активности каталитической системы.

При использовании некоторых FI-катализаторов в полимеризующейся системе может реализоваться механизм «живой» полимеризации. Первоначально такой механизм был установлен для структур, содержащих перфторированные арильные группы у иминного атома азота.^{146–148} Так, в присутствии комплекса **43** успешно осуществлена «живая» полимеризация не только этилена, но и пропилена. В последнем случае получен синдиотактический полипропилен (СПП) с узким ММР ($M_w : M_n = 1.11$).

Применение комплексов **53–56** в сочетании с МАО позволило получить ПЭ по механизму «живой» полимеризации (активность составила 43.3 (кг ПЭ)·ммоль⁻¹·ч⁻¹, $M_n = 1.36 \cdot 10^6$).¹⁴⁷



$R^1 = R^3 = \text{H}, R^2 = \text{F}$ (**53**); $R^1 = R^3 = \text{F}, R^2 = \text{H}$ (**54**);
 $R^1 = R^2 = R^3 = \text{F}$ (**55**); $R^1 = R^3 = \text{CF}_3, R^2 = \text{H}$ (**56**).

Квантово-химические расчеты методом молекулярных орбиталей показали, что особенности механизма «живой» полимеризации с использованием этих систем связаны с электроноакцепторным эффектом атомов фтора, повышающим электрофильность металлического центра и приводящим к снижению энергии активации внедрения этилена.

Возможность осуществления «живой» полимеризации этилена и пропилена продемонстрирована в работе Булычева с соавт.¹⁷² на примере биядерных фторсодержащих бис-(салицилиден)иминных комплексов титана. В соответствии с результатами расчетов (методом функционала плотности), фторзамещенные фенильные группы у иминного атома азота обеспечивают протекание реакции по «живому» механизму. Атом фтора в активном состоянии катализатора в ходе полимеризации взаимодействует с атомом водорода в β -положении полимерной цепи, предотвращая процесс β -гидридного переноса.

Процесс «живой» полимеризации этилена и пропилена успешно используют для получения ряда уникальных блок-сополимеров — как диблочных, так и мультиблочных.

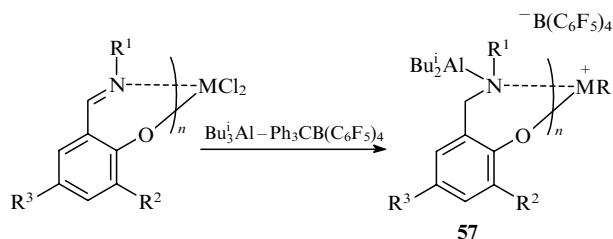
Нами впервые была осуществлена «живая» полимеризация этилена с использованием нефторированных титановых FI-систем. Так, в работах^{162, 173} показано, что при полимеризации этилена на активированном МАО комплексе бис[*N*-(3-(*м*р*е*т-бутил)-5-метилсалицилиден)анилинато]TiCl₂ (**46**) наблюдается линейное увеличение молекулярной массы образующегося полимера во времени. После прекращения подачи этилена при введении в полимеризационную систему гекс-1-ена получен полиэтилен-блок-полигекс-1-ен, что подтверждает протекание полимеризации по «живому» механизму. В недавно вышедшем обзоре¹⁷⁴ дан подробный анализ «живой» полимеризации олефинов с использованием каталитических систем различного типа, в том числе фенокси-иминных комплексов.

2. Влияние активатора на каталитическую активность и селективность FI-комплексов

Влияние природы сокатализатора на активность и селективность катализаторов Циглера–Натта, а также металлоценовых систем в процессах полимеризации олефинов была подробно исследована в ряде монографий и обзоров (см., например,^{8, 12, 16, 17, 22, 36, 40}). С учетом того что в состав FI-лигандов входят гетероатомы, можно было предположить, что для активации таких комплексов будет применяться большее количество различных по структуре сокатализаторов, чем для металлоценов.

Ранее было отмечено успешное использование МАО или его модифицированных производных в качестве активаторов

FI-комплексов. Кроме того, в этой роли могут выступать системы типа $Bu_3Al-Ph_3CB(C_6F_5)_4$.^{144, 175–179} Установлено, что механизм активации FI-катализаторов такой системой основан на образовании катализирующего полимеризацию amino-лигандированного комплекса **57**.



$M = Ti, Zr, Hf$ и др., $R^1, R^2, R^3 = Alk, Ar$.

При использовании FI-комплексов в сочетании с системой $Bu_3Al-Ph_3CB(C_6F_5)_4$ в реакции полимеризации олефинов активность катализатора снижается по сравнению с активностью в присутствии MAO, но в целом остается на приемлемом уровне. При этом существенно увеличивается ММ образующихся полимеров.

С учетом специфического механизма активации строение используемого FI-комплекса оказывает существенное влияние на эффективность и селективность каталитических систем данного типа. Так, при использовании FI-комплекса **39** с активатором $Bu_3Al-Ph_3CB(C_6F_5)_4$ при 50°C получен полиэтилен с ММ $\sim 5 \cdot 10^6$, а активность катализатора оказалась равной 11 (кг ПЭ) $\cdot$ ммоль⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹. В то же время в сочетании с MAO данная система проявила активность 519 (кг ПЭ) $\cdot$ ммоль⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹ и ММ получаемого полиэтилена составила лишь $\sim 1 \cdot 10^4$. Следует подчеркнуть, что в ряде случаев использование в качестве активатора системы $Bu_3Al-Ph_3CB(C_6F_5)_4$ оказалось очень полезным.

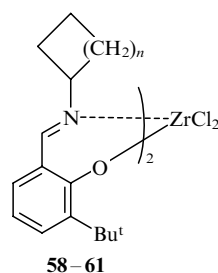
В качестве перспективных сокатализаторов для FI-систем предложены также органические производные алюминия, нанесенные на $MgCl_2$, например $R'_nAl(OR)_{3-n}/MgCl_2$ ($R, R' = Et, Bu^i$). Такие активирующие системы одновременно являются носителями для FI-комплексов. Ранее предпринимались^{180, 181} попытки использования данных систем в сочетании с металлоценовыми катализаторами, но они не увенчались успехом. Недавно было показано,^{182–184} что эффективность применения специально обработанного $MgCl_2$ в качестве сокатализатора полимеризации олефинов обусловлена наличием гетероатомов в составе FI-систем.

Последние достижения в области исследования каталитических систем FI-комплекс- $R'_nAl(OR)_{3-n}/MgCl_2$ рассмотрены в работе¹⁸⁵. Так, при полимеризации этилена активность катализатора **49** в присутствии $R'_nAl(OR)_{3-n}/MgCl_2$ достигает значения 1819 (кг ПЭ) $\cdot$ ммоль⁻¹ $\cdot$ ч⁻¹ (50°C, 0.9 МПа).¹⁸⁵ FI-Системы на основе ванадия при использовании активаторов данного типа позволяют проводить процесс с высокой эффективностью при повышенных температурах (75°C). Модифицированный $MgCl_2$ является активным сокатализатором для «живой» полимеризации олефинов с использованием фторированных FI-лигандов.¹⁸⁶

Существенными преимуществами активаторов на основе модифицированного $MgCl_2$ являются также улучшение морфологии образующегося полимера (репликация сферических, в том числе ультрадисперсных, частиц нанесенного катализатора), его высокая насыпная плотность и отсутствие налипания на стенки реактора.¹⁸⁵ Особенности иммобилизации комплексов на модифицированном $MgCl_2$ и характер координации лигандов в нанесенных каталитических системах рассмотрены в работе^{187, 188}.

3. Использование FI-каталитических систем для получения нетрадиционных полиолефинов

Применение FI-катализаторов может обеспечить получение полимеров с нетрадиционной топологией. Например, комплексы **58** и **59** в сочетании с MAO катализируют образование низкомолекулярных полиэтиленов с винильными концевыми группами (содержание винильных групп на одном из концов цепи не ниже 90%).¹⁸⁹ Высокая реакционная способность концевых групп сочетается со сравнительно высокой температурой плавления таких полимеров ($> 120^\circ C$). При использовании комплекса **58** средневесовая молекулярная масса (M_w) образующегося продукта равна 2100, отношение $M_w:M_n = 1.52$, а в случае соединения **59** — $M_w = 3800$, $M_w:M_n = 1.82$.



58–61

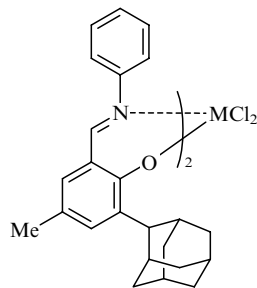
$n = 1$ (**58**), 2 (**59**), 3 (**60**), 4 (**61**).

В образовании винильных концевых групп полимера при катализе комплексами с низшими циклоалкильными (циклобутильным или циклопентильным) заместителями в иминном фрагменте наиболее важную роль играют стерические факторы, а не электронная природа заместителей. В недавно вышедшей работе¹⁹⁰ методом РСА изучены структуры бис(фенокси)иминных комплексов циркония **58–61**, содержащих различные циклоалкильные группы у иминного атома азота, и отмечено существенное влияние заместителей на кинетическое поведение этих комплексов при полимеризации этилена (сокатализатор — MAO, 25°C). Показано, что координационная геометрия комплексов **58–61** идентична и не зависит от количества CH_2 -групп в цикле. Тем не менее циклический заместитель сильно влияет на стерическое окружение потенциальных активных центров полимеризации, поэтому каталитическая активность комплексов **58–61** зависит от объема циклоалкильного заместителя. С использованием данных фенокси-иминных комплексов можно получать как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные полиэтилены с ненасыщенными винильными группами на концах полимерной цепи, что определяется превалированием β -гидридного переноса на мономер над переносом на металлический центр. Такой характер процесса переноса был подтвержден квантово-химическими расчетами и экспериментами по влиянию давления этилена на процесс полимеризации. Таким образом, в работе¹⁹⁰ впервые показано влияние заместителей в фенокси-иминных комплексах на механизм протекания элементарных реакций переноса цепи при полимеризации олефинов.

Полимеры, содержащие винильные концевые группы, могут найти применение в качестве макромеров для получения сополимеров с длинными разветвлениями. Путем функционализации винильных фрагментов на их основе можно синтезировать различные модифицирующие добавки, а также графт- и блок-сополимеры.

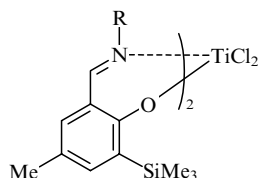
При использовании FI-комплексов **62, 63** в реакции полимеризации пропилена получен высокоизотактический полипропилен.¹⁷⁹ В сочетании с системой $Bu_3Al-Ph_3CB(C_6F_5)_4$ комплекс циркония **62** обеспечивает синтез изотактического полипропилена (ИПП) с $M_w = 172\,000$ и отношением

$M_w:M_n = 2.1$. Такой полимер характеризуется высоким содержанием *mm*-триад[†] (98%) и относительно высокой температурой плавления (164°C). Катализатор на основе аналогичного комплекса гафния **63** способствует образованию ИПП с $M_w = 364\,000$, $M_w:M_n = 3.5$, $[mm] = 98\%$ и $T_{пл} = 165^\circ\text{C}$.



62, 63

M = Zr (62), Hf (63).



64, 65

R = Ph (64), C₆F₅ (65).

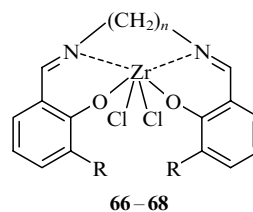
Синдиотактический полипропилен получен на FI-комплексах титана **64**, **65** при активации MAO.^{191, 192} При использовании комплекса **64** с фенильным заместителем у иминного атома азота при 1°C образуется СПП с содержанием *rr*-триад, равным 91%, и $T_{пл} = 140^\circ\text{C}$, а при замене этого заместителя на перфторированную фенильную группу (комплекс **65**) $[rr] = 94\%$, $T_{пл} = 156^\circ\text{C}$. В случае активации катализатора **65** системой $\text{Bu}_n^i\text{Al}(\text{OR})_{3-n}/\text{MgCl}_2$ при 25°C был получен СПП с $[rr] = 97\%$, $T_{пл} = 155^\circ\text{C}$ и $M_w = 32\,000$. Особенности образования СПП обсуждаются в работах^{192–196}.

Синтез стерео- и региорегулярных высших α -олефинов обычно очень сложно реализовать из-за трудностей стереорегулирования процесса (исключения «регио-ошибок»). Другой проблемой является снижение активности катализатора, обусловленное стерическими препятствиями при подходе мономера к активному центру. Эти трудности были успешно преодолены при использовании в качестве катализатора полимеризации гекс-1-ена фенокси-иминного комплекса титана **40** при активации системой $\text{Bu}_3^i\text{Al}-\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$.¹⁷⁶ В этом случае при 25°C получен атактический (регио-нерегулярный) полигексен с $M_w = 720\,000$, $M_w:M_n = 1.68$ и степенью «регио-ошибки» ~50%. В аналогичных условиях синтезированы полиоктен, поли(4-метилпентен) и другие высшие полиолефины; активность катализатора уменьшается в ряду мономеров: 4-метилпентен > додец-1-ен > окт-1-ен > гекс-1-ен.

Достижения в синтезе изотактического полипропилена были недавно продемонстрированы на примере использования фенокси-альдиминных и -кетиминных комплексов титана, содержащих *орто*-феноксигалогенидные заместители.¹⁹⁷

4. Нестандартные фенокси-иминные и близкие по структуре комплексы

Определенный интерес в качестве эффективных катализаторов полимеризации олефинов представляют комплексы металлов IV группы с тетрадентатными лигандами, содержащими соединенные углеводородным мостиком фенокси-иминные фрагменты.¹⁹⁸



66–68

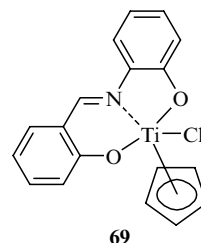
$m = 1$, R = H, $n = 2$ (**66**);

$m = 0$: R — 2-адамантил, $n = 2–6$ (**67**); R = CH₂Ph, $n = 4$ или 6 (**68**).

Жестко организованная структура этих комплексов является причиной их повышенной термической стабильности и обеспечивает стереоспецифичность действия в реакциях полимеризации. Так, активность соединения **66**, нанесенного на SiO₂, в присутствии MAO составила 3.53 (кг ПЭ)·ммоль⁻¹·ч⁻¹, что в 30 раз превышает величину, наблюдаемую для аналогичного катализатора в гомогенных условиях.¹⁹⁸

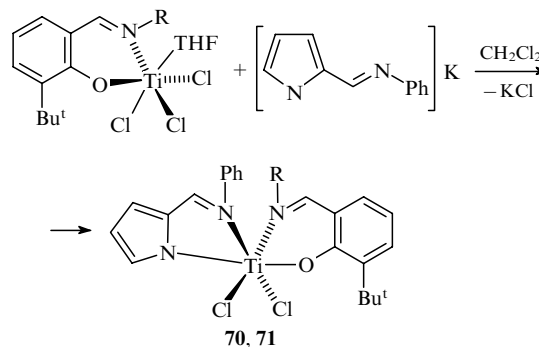
В работах^{199–201} изучена каталитическая активность тетрадентатных бис(фенокси-иминных) комплексов **67**, **68**. Такие катализаторы характеризуются высокой стабильностью, способны работать при высоких температурах (например, в процессе растворной полимеризации этилена при 150°C активность соединения **67** составила 143 (кг ПЭ)·ммоль⁻¹·ч⁻¹). Следует отметить, что в целом активность каталитических систем данного типа возрастает с увеличением количества CH₂-групп в мостике, соединяющем иминные атомы азота.²⁰⁰

Синтезированы²⁰² тридентатные комплексы титана, содержащие одновременно фенокси-иминный и цикlopentаденильный лиганды, однако их активность при полимеризации этилена оказалась невысокой. Так, для соединения **69** активность составила лишь 15.6 (г ПЭ)·ммоль⁻¹·ч⁻¹ при молекулярной массе образующегося полимера 1 630 000.



69

В 2005 г. описаны²⁰³ гибридные (фенокси-имино-пирролил-иминные) комплексы титана **70**, **71**, которые показали высокую активность в реакции полимеризации этилена при активации MAO. Эти комплексы получают взаимодействием моно(салицилальдиминатного) комплекса титана с металлизированным пирролилальдиминатным лигандом.

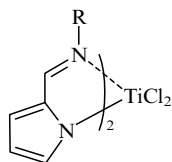


70, 71

R = Ph (**70**), C₆F₅ (**71**).

Большой интерес как в теоретическом, так и в технологическом плане представляют близкие по строению к FI-системам бис(пирролил-иминные) комплексы металлов IV группы, полученные группой Фуджиты.^{204, 205}

[†] Изотактические диады (*m*-диады) характеризуются одинаковым расположением метильных групп относительно плоскости углеродной цепи макромолекулы, в отличие от синдиотактических (*r*) диад, в которых метильные группы пропилена располагаются по разные стороны от этой плоскости.³⁹



R = Et, n-C₆H₁₃, cyclo-C₆H₁₁, Ph.

Комплексы данного типа с центральным атомом титана в качестве катализаторов полимеризации этилена оказались предпочтительнее циркониевых. Так же, как и в случае фенокси-иминовых лигандов, при использовании этих соединений метилалюмоксан является более эффективным сокатализатором, чем система Bu₃Al–Ph₃CB(C₆F₅)₄, в то время как ММ полученных полимеров имеют один порядок.

Дальнейшие исследования^{151, 206} выявили интересную возможность реализации «живой» сополимеризации этилена с норборненом в присутствии таких систем. При этом образуются сополимеры, близкие по составу к чередующимся. Следует особо отметить, что используемые катализаторы не активны в процессах гомополимеризации как норборнена, так этилена в «живом» режиме. Установлено,²⁰⁷ что введение заместителей в пирролидиновое кольцо не приводит к изменению активности каталитической системы.

Пирролил-иминные катализаторы очень эффективны при сополимеризации этилена с пропиленом и α-олефинами, обеспечивая высокую степень внедрения сомономеров.

В настоящее время продолжают поиск и исследования новых структур фенокси-иминных катализаторов и их аналогов, имеющих необычную и иногда даже экзотическую структуру. К сожалению, в одном обзорном сообщении невозможно перечислить все результаты разработок многочисленных исследовательских групп в этом актуальном и интересном направлении. Тем не менее мы надеемся, что изложенный материал позволит получить определенные представления о достижениях и перспективах в области создания пост-металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов.

IV. Заключение

Пятидесятилетняя история развития производства важнейших крупнотоннажных продуктов — полиэтилена и полипропилена, столь востребованных в жизнедеятельности человека, — демонстрирует огромную роль катализаторов в усовершенствовании процесса полимеризации. Применение катализаторов Циглера–Натта, каталитических систем для газофазной полимеризации, металлоценовых комплексов переходных металлов сыграло важную роль в совершенствовании технологии производства полиолефинов и улучшении их эксплуатационных характеристик.

Хронология создания и внедрения новых катализаторов показывает, что поиск активных и селективных каталитических систем полимеризации олефинов является приоритетным направлением в химии полимеров. В последнее время наблюдается ускорение темпов их разработки. Если для перехода от катализаторов Циглера–Натта к металлоценовым системам потребовалось около тридцати лет, то в последнее десятилетие мы стали свидетелями появления нового типа катализаторов — пост-металлоценовых комплексов переходных металлов, имеющих большой потенциал для использования в технологии полимеризации и сополимеризации олефинов.

Пост-металлоценовые катализаторы полимеризации довольно быстро достигли, а затем и превзошли металлоценовые комплексы по активности, селективности, чувствительности к условиям процесса, доступности, безопасности, ассортименту используемых в процессе полимеризации

мономеров. Их применение становится предпочтительным и с экономической точки зрения. Рассматриваемые пост-металлоценовые комплексы характеризуются широким рядом обеспечивающих их функционирование активаторов и носителей. Большое разнообразие лигандов для таких комплексов, перспективность решения вопросов контроля (методом ЯМР) и регулирования структуры образующихся полимерных систем (молекулярной массы, разветвленности, блочного строения) значительно расширяют перспективы их технологического применения. Экспериментально установленная возможность получения сверхвысокомолекулярных полимеров и сополимеров по механизму «живой» полимеризации, синтез блок-сополимеров различного состава, увеличение содержания пространственно затрудненных мономеров в сополимере, формирование низкомолекулярных полимеров с ненасыщенными реакционноспособными группами составляют неполный перечень особенностей новых пост-металлоценовых систем, свидетельствующих об их огромном потенциале. Большие перспективы их использования связаны также с высокой эффективностью гетерогенных комплексов, в которых активатором-носителем служит модифицированный MgCl₂.

Пост-металлоценовые каталитические комплексы открыты сравнительно недавно. Тем не менее в ближайшее время следует ожидать определенной переориентации цели исследований этих систем — интенсификации работ по изучению технологической применимости полученных катализаторов при сохранении интереса к созданию новых комплексов, а также уточнение особенностей механизма процессов полимеризации с их использованием. По-видимому, возрастет и объем работ в области иммобилизации каталитических систем, увеличения температурного интервала их устойчивой активности, расширения возможностей управления структурой и эксплуатационными свойствами получаемых полимеров, моделирования процессов полимеризации и приближения опытных установок к реальным технологическим условиям.

Автор выражает благодарность академику Г.А.Толстикову и кандидату химических наук Н.И.Иванчовой за обсуждение некоторых положений обзора, а также кандидату химических наук С.В.Мякину за помощь в его оформлении.

Литература

1. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. (Под ред. А.В.Полякова). Химия, Ленинград, 1988
2. K.Ziegler, H.G.Gellert, K.Zosel, W.Lehmkühl, W.Pfohl. *Angew. Chem.*, **67**, 424 (1955)
3. K.Ziegler, E.Holzkamp, H.Breil, H.Martin. *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955)
4. G.Natta, P.Pino, P.Corradini, F.Danusso, E.Mantica, G.Mazzanti, G.Moraglio. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955)
5. G.Natta, P.Corradini, G.Allegra. *J. Polym. Sci.*, **51**, 399 (1961)
6. *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations*. (Eds G.Natta, F.Danusso). Pergamon Press, Oxford, 1967
7. J.Boor Jr. *Ziegler–Natta Catalysts and Polymerizations*. Academic Press, New York, 1979
8. A.A.Montagna, J.C.Floyd. *Hydrocarbon Process.*, **73** (3), 57 (1994)
9. *Handbook on Polyolefins*. (2nd Ed.). (Ed. C.Vasile). Marcel Dekker, New York; Basel, 2000. P. 41
10. Полиэтилен низкого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. (Под ред. А.В.Полякова). Химия, Ленинград, 1980
11. С.С.Иванчев. *Катализ в промышленности*, (6), 15 (2002)
12. Н.М.Чирков, П.Е.Матковский, Ф.С.Дьячковский. *Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах*. Химия, Москва, 1976

13. J.C.W.Chen. In *Preparation and Properties of Stereoregular Polymers*. (Eds R.W.Lenz, F.Ciardelli). Reidel, Dordrecht, 1980. P. 113
14. T.E.Nowlin. *Prog. Polym. Sci.*, **11**, 29 (1985)
15. Yu.V.Kissin. In *Transition Metal Catalyzed Polymerizations: Alkenes and Dienes. Pt. B*. (Ed. R.P.Quirk). Harwood Academic Publ., New York, 1985. P. 597
16. A.Zambelli, M.C.Sacchi, P.Locatelli. In *Transition Metal Catalyzed Polymerizations: Alkenes and Dienes. Pt. B*. (Ed. R.P.Quirk). Harwood Academic Publ., New York, 1985. P. 83
17. Yu.V.Kissin. *Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler–Natta Catalysts*. Springer-Verlag, New York, 1985
18. V.A.Zakharov, Yu.I.Yermakov. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **19**, 67 (1979)
19. A.B.Крыжановский, С.С.Иванчев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **32**, 1383 (1990)
20. B.A.Krentsel, Yu.V.Kissin, V.Y.Kleiner, L.L.Stotskaya. *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins. Chemistry, Technology, Applications*. Hanser Publ., Munich; Vienna; New York, 1997
21. Б.А.Кренцель, Ф.С.Дьячковский. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **31**, 1123 (1989)
22. *Ziegler Catalysts*. (Eds G.Fink, R.Mülhaupt, H.H.Brintzinger). Springer-Verlag, Berlin, 1995
23. G.Di Drusco, R.Rinaldini. *Hydrocarbon Process.*, **63** (11), 113 (1984)
24. P.C.Barbe, G.Cecchin, L.Norish. *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 1 (1986)
25. *Chem. Week*, **147** (25), 13 (1990)
26. P.Galli, G.Vecellio. *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1287 (2001)
27. N.Kashiwa, T.Tsutsui. *Macromol. Rapid Commun.*, **4**, 491 (1983)
28. S.-i.Kojoh, N.Kashiwa. *Chem. Rec.*, **3**, 342 (2004)
29. S.S.Reddy, S.Sivaram. *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 309 (1995)
30. J.Huang, G.L.Rempel. *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 459 (1995)
31. W.Kaminsky. *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907 (1996)
32. M.Bochman. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 255 (1996)
33. A.E.Hamielec, J.B.P.Souares. *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 651 (1996)
34. O.Olabisi, M.Atiqullah, W.Kaminsky. *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **37**, 519 (1997)
35. K.Soga, T.Shiono. *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1503 (1997)
36. *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*. (Ed. W.Kaminsky). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1999
37. H.G.Alt, A.Koppl. *Chem. Rev.*, **100**, 1205 (2000)
38. G.G.Hlatky. *Chem. Rev.*, **100**, 1347 (2000)
39. Н.М.Бравая, П.М.Недорезова, В.И.Цветкова. *Успехи химии*, **71**, 57 (2002)
40. E.Y.-X.Chen, T.J.Marks. *Chem. Rev.*, **100**, 1391 (2000)
41. *GAZ*, **51**, 64 (1998)
42. D.Rottman. *Chem. Week*, **159** (20), 23 (1997)
43. A.L.McKnight, R.M.Waymouth. *Chem. Rev.*, **98**, 2587 (1998)
44. G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, D.F.Wass. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 428 (1999)
45. S.D.Ittel, L.K.Johnson, M.Brookhart. *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000)
46. L.Bourget-Merle, M.F.Lappert, J.R.Severn. *Chem. Rev.*, **102**, 3031 (2002)
47. H.Makio, N.Kashiwa, T.Fujita. *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 477 (2002)
48. V.C.Gibson, S.K.Spitzmesser. *Chem. Rev.*, **103**, 283 (2003)
49. R.Mulhaupt. *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 289 (2003)
50. Y.Suzuki, H.Terao, T.Fujita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1493 (2003)
51. *Late Transition Metal Polymerization Catalysis*. (Eds B.Rieger, L.S.Baugh, S.Kacker, S.Striegler). Wiley, Weinheim, 2003
52. M.Mitani, J.Saito, S.-i.Ishii, Y.Nakayama, H.Makio, N.Matsukawa, S.Matsui, J.-i.Mohri, R.Furuyama, H.Terao, H.Bando, H.Tanaka, T.Fujita. *Chem. Rec.*, **4**, 137 (2004)
53. L.K.Johnson, C.M.Killian, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995)
54. L.K.Johnson, S.Mecking, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267 (1996)
55. C.M.Killian, D.J.Tempel, L.K.Johnson, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664 (1996)
56. S.Mecking, L.K.Johnson, L.Wang, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 888 (1998)
57. A.Yamamoto, T.Shimizu, S.Ikeda. *Makromol. Chem.*, **136**, 297 (1970)
58. A.Yamamoto. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1027 (1999)
59. K.R.Kumar, S.Sivaram. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1513 (2000)
60. R.J.Maldanis, J.S.Wood, A.Chandrasekaran, M.D.Rausch, J.C.W.Chien. *J. Organomet. Chem.*, **645**, 158 (2002)
61. S.A.Svejda, L.K.Johnson, M.Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10634 (1999)
62. L.C.Simon, C.P.Williams, J.B.P.Souares, R.F.de Souza. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **165**, 55 (2001)
63. D.J.Tempel, M.Brookhart. *Organometallics*, **17**, 2290 (1998)
64. L.Deng, T.K.Woo, L.Cavallo, P.M.Margl, T.Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6177 (1997)
65. T.Schleis, T.P.Spaniol, J.Okuda, J.Heinemann, R.Mülhaupt. *J. Organomet. Chem.*, **569**, 159 (1998)
66. F.Zhu, W.Xu, X.Liu, S.Lin. *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1123 (2002)
67. D.Pappalardo, M.Mazzeo, C.Pellecchia. *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 1017 (1997)
68. С.С.Иванчев, Г.А.Толстикова, В.К.Бадаев, Н.И.Иванчева, И.И.Олейник, С.Я.Хайкин, И.В.Олейник. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 1478 (2002)
69. M.E.Blumh, C.Folli, M.Döring. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **212**, 13 (2004)
70. С.С.Иванчев, Г.А.Толстикова, В.К.Бадаев, И.И.Олейник, Н.И.Иванчева, Д.Г.Рогозин, И.В.Олейник, С.В.Мякин. *Кинетика и катализ*, **45**, 192 (2004)
71. L.Deng, P.Margl, T.Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1094 (1997)
72. P.Margl, L.Deng, T.Ziegler. *Organometallics*, **18**, 5701 (1999)
73. M.Schmid, R.Eberhardt, J.Kukral, B.Rieger. *Z. Naturforsch., B*, **57**, 1141 (2002)
74. M.Schmid. Dissertation. Universität Ulm, Germany, 2001
75. B.Lindner. Dissertation. Universität Ulm, Germany, 2001
76. B.L.Small, M.Brookhart, A.M.A.Bennett. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4049 (1998)
77. B.L.Small, M.Brookhart. *Macromolecules*, **32**, 2120 (1999)
78. G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, S.J.McTavish, G.A.Solan, A.J.White, D.J.Williams, B.S.Kimberley, P.J.Maddox. *Chem. Commun.*, 849 (1998)
79. G.J.P.Britovsek, M.Bruce, V.C.Gibson, B.S.Kimberley, P.J.Maddox, S.Mastroianni, S.J.McTavish, C.Redshaw, G.A.Solan, S.Strömberg, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8728 (1999)
80. G.J.P.Britovsek, S.Mastroianni, G.A.Solan, S.P.D.Baugh, C.Redshaw, V.C.Gibson, A.J.P.White, D.J.Williams, M.R.J.Elsegood. *Chem. – Eur. J.*, **6**, 2221 (2000)
81. G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, B.S.Kimberley, S.Mastroianni, C.Redshaw, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1639 (2001)
82. V.C.Gibson, M.J.Humphries, K.P.Tellmann, D.F.Wass, A.J.P.White, D.J.Williams. *Chem. Commun.*, 2252 (2001)
83. G.J.P.Britovsek, S.P.D.Baugh, O.Hoarau, V.C.Gibson, D.F.Wass, A.J.P.White, D.J.Williams. *Inorg. Chem. Acta*, **345**, 279 (2003)
84. G.J.P.Britovsek, V.C.Gibson, S.Mastroianni, D.C.H.Oakes, C.Redshaw, G.A.Solan, A.J.P.White, D.J.Williams. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 431 (2001)
85. T.M.Kooistra, Q.Knijnenburg, J.M.M.Smits, A.D.Horton, P.H.M.Budzelaar, A.W.Gal. *Angew. Chem.*, **113**, 4855 (2001)
86. L.Deng, P.Margl, T.Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6479 (1999)
87. G.Marsh. *Mater. Today*, **1**, 6 (1998)
88. С.С.Иванчев, А.В.Якиманский, Д.Г.Рогозин. *Докл. АН*, **393**, 504 (2003)
89. S.S.Ivanchev, A.V.Yakimansky, D.G.Rogozin. *Polymer*, **45**, 6453 (2004)
90. H.-K.Luo, H.Schumann. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **227**, 153 (2005)
91. Г.А.Толстикова, С.С.Иванчев, И.И.Олейник, Н.И.Иванчева, И.В.Олейник. *Докл. АН*, **404**, 1 (2005)
92. B.de Bruin, E.Bill, E.Bothe, T.Weyhermüller, K.Wieghardt. *Inorg. Chem.*, **39**, 2936 (2000)
93. I.Kim, B.H.Han, Y.-S.Ha, C.-S.Ha, D.-W.Park. *Catal. Today*, **93**, 281 (2004)
94. J.-Y.Liu, Y.Zeng, Y.-G.Li, L.Pan, Y.-S.Li, N.-H.Hu. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 1233 (2005)

95. F.Pelascini, F.Peruch, P.J.Lutz, M.Wesolek, J.Kress. *Eur. Polym. J.*, **41**, 1288 (2005)
96. I.Kim, Y.S.Ha, C.-S.Ha. *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1069 (2004)
97. K.P.Tellmann, V.C.Gibson, A.J.P.White, D.J.Williams. *Organometallics*, **24**, 280 (2005)
98. D.Reardon, F.Conan, S.Gambarotta, G.Yap, Q.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9318 (1999)
99. R.Schmidt, M.B.Welch, R.D.Knudsen, S.Gottfried, H.G.Alt. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **222**, 9 (2004)
100. B.L.Small, M.J.Carney, D.M.Holman, C.E.O'Rourke, J.A.Halfen. *Macromolecules*, **37**, 4375 (2004)
101. Y.Nakayama, K.Sogo, H.Yasuda, T.Shiono. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 3368 (2005)
102. M.J.Carney, N.J.Robertson, J.A.Halfen, L.N.Zakharov, A.L.Rheingold. *Organometallics*, **23**, 6184 (2004)
103. Yu.V.Kissin, C.Qian, G.Xie, Y.Chen. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 6159 (2006)
104. Е.П.Талзи, Д.Э.Бабушкин, Н.В.Семиколонова, В.Н.Зудин, В.А.Захаров. *Кинетика и катализ*, **42**, 165 (2001)
105. E.P.Talsi, D.E.Babushkin, N.V.Semikolenova, V.N.Zudin, V.N.Panchenko, V.A.Zakharov. *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2046 (2001)
106. K.P.Bryliakov, N.V.Semikolenova, V.N.Zudin, V.A.Zakharov, E.P.Talsi. *Catal. Commun.*, **5**, 45 (2004)
107. I.I.Zakharov, V.A.Zakharov. *Macromol. Theory Simul.*, **13**, 583 (2004)
108. A.A.Barabanov, G.D.Bukatov, V.A.Zakharov, N.A.Semikolenova, T.B.Mikenas, L.G.Echevskaja, M.A.Matsko. *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1368 (2006)
109. S.Wang, D.Liu, R.Huang, Yu.Zhang, B.Mao. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **245**, 122 (2006)
110. L.A.Utracki. *Polymer Alloys and Blends*. Hanser, Munich, 1989
111. S.Mecking. *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 139 (1999)
112. F.A.Kunrath, R.S.Mauler, R.F.de Souza, O.I.Casagrande Jr. *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2058 (2002)
113. С.С.Иванчев, В.К.Бадаев, Н.И.Иванчева, Е.В.Свиридова, Д.Г.Рогозин, С.Я.Хайкин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **46**, 1959 (2004)
114. S.G.Correia, M.M.Marques, J.R.Ascenso, A.F.G.Ribeiro, P.T.Gomes, A.R.Dias, M.Blais, M.D.Rausch, J.C.W.Chien. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 2471 (1999)
115. D.V.Deubel, T.Ziegler. *Organometallics*, **21**, 1603 (2002)
116. J.C.W.Chien, S.Fernandes, S.G.Correia, M.D.Rausch, L.C.Dickson, M.M.Marques. *Polym. Int.*, **51**, 729 (2002)
117. L.S.Boffa, B.M.Novak. *Chem. Rev.*, **100**, 1479 (2000)
118. K.Ibrahim, K.Yliheikkilä, A.Abu-Surrah, B.Löfgren, K.Lappalainen, M.Leskelä, T.Repo, J.Seppälä. *Eur. Polym. J.*, **40**, 1095 (2004)
119. *Химия привитых поверхностных соединений*. (Под ред. Г.В.Лисичкина). Физматлит, Москва, 2003. С. 481
120. WO PCT 99/12981A1 (1999)
121. WO PCT 99/62968A1 (1999)
122. V.F.V.Marques, C.C.Pombo, R.A.Silva, A.Conte. *Eur. Polym. J.*, **39**, 561 (2003)
123. Z.Ma, Y.Ke, H.Wang, C.Guo, M.Zhang, W.-H.Sun, Y.Hu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 466 (2003)
124. С.С.Иванчев, В.К.Бадаев, Н.И.Иванчева, Е.В.Свиридова, С.Я.Хайкин, Д.Г.Рогозин, А.С.Абакунчик. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **47**, 934 (2005)
125. В.А.Захаров, Н.В.Семиколонова, Т.Б.Микенас, А.А.Барабанов, Г.Д.Букатов, Л.Г.Ечевская, М.А.Мацько. *Кинетика и катализ*, **47**, 303 (2006)
126. N.V.Semikolenova, V.A.Zakharov, E.A.Paukshtis, I.G.Danilova. *Top. Catal.*, **32**, 77 (2005)
127. T.B.Mikenas, V.A.Zakharov, L.G.Echevskaya, M.A.Matsko. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2128 (2005)
128. J.C.Chadwick, J.R.Severn. *Кинетика и катализ*, **47**, 186 (2006)
129. С.С.Иванчев, Н.И.Иванчева, С.Я.Хайкин, Е.В.Свиридова, Д.Г.Рогозин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **48**, 423 (2006)
130. J.Zhang, X.Wang, G.-X.Jin. *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 95 (2006)
131. H.B.Zhu, G.-X.Jin, N.H.Hu. *J. Organomet. Chem.*, **655**, 167 (2002)
132. C.-K.Liu, G.-X.Jin. *New J. Chem.*, **26**, 1485 (2002)
133. D.Zhang, G.-X.Jin. *Appl. Catal. A: General*, **262**, 13 (2004)
134. D.Zhang, G.-X.Jin, L.-H.Weng, F.Wang. *Organometallics*, **23**, 3270 (2004)
135. Пат. 0874005 Европа; *Chem. Abstr.*, **129**, 331166 (1998)
136. WO PCT 01/55231A1; *Chem. Abstr.*, **135**, 137852 (2001)
137. S.Matsui, T.Fujita. *Catal. Today*, **66**, 63 (2001)
138. W.Keim, F.H.Kowaldt, R.Goddard, C.Krüger. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **17**, 466 (1978)
139. U.Müller, W.Keim, C.Krüger, P.Betz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 1011 (1989)
140. K.Hirose, W.Keim. *J. Mol. Catal.*, **73**, 271 (1992)
141. U.Klabunde, S.D.Itten. *J. Mol. Catal.*, **41**, 123 (1987)
142. C.Wang, S.Friedrich, T.R.Youngkin, R.T.Li, R.H.Grubbs, D.A.Bansleben, M.W.Day. *Organometallics*, **17**, 3149 (1998)
143. T.R.Youngkin, T.F.Connor, J.I.Henderson, S.K.Friedrich, R.H.Grubbs, D.A.Bansleben. *Science*, **287**, 460 (2000)
144. S.Matsui, M.Mitani, J.Saito, Y.Tohi, H.Makio, N.Matsukawa, Y.Tagaki, K.Tsuru, M.Nitabarau, T.Nakano, H.Tanaka, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6847 (2001)
145. N.Matsukawa, S.Matsui, M.Mitani, J.Saito, K.Tsuru, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **169**, 99 (2001)
146. J.Saito, M.Mitani, J.-i.Mohri, S.-i.Ishii, Y.Yosida, T.Matsugi, S.-i.Kojoh, N.Kashiwa, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 576 (2001)
147. S.-i.Ishii, J.Saito, M.Mitani, J.-i.Mohri, N.Matsukawa, Y.Tohi, S.Matsui, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **179**, 11 (2002)
148. M.Mitani, J.-i.Mohri, Y.Yoshida, J.Saito, S.-i.Ishii, K.Tsuru, S.Matsui, R.Furuyama, T.Nakano, H.Tanaka, S.-i.Kojoh, T.Matsugi, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3327 (2002)
149. S.-i.Ishii, R.Furuyama, N.Matsukawa, J.Saito, M.Mitani, H.Tanaka, T.Fujita. *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 452 (2003)
150. T.Matsugi, S.Matsui, S.-i.Kojoh, Y.Tagaki, Y.Inoue, T.Fujita, N.Kashiwa. *Chem. Lett.*, 566 (2001)
151. Y.Yoshida, J.-i.Mohri, S.-i.Ishii, M.Mitani, J.Saito, S.Matsui, H.Makio, T.Nakano, H.Tanaka, M.Onda, Y.Yamamoto, A.Mizuno, T.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12023 (2004)
152. J.Saito, M.Mitani, J.-i.Mohri, Y.Yoshida, S.Matsui, S.-i.Ishii, S.-i.Kojoh, N.Kashiwa, T.Fujita. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2918 (2001)
153. H.Makio, T.Fujita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 52 (2005)
154. Y.Suzuki, N.Kashiwa, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 358 (2002)
155. S.Matsui, T.P.Spaniol, Y.Tagaki, Y.Yoshida, Y.Okuda. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4529 (2002)
156. S.Matsui, Y.Yoshida, Y.Tagaki, T.P.Spaniol, J.Okuda. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 1155 (2004)
157. T.Matsugi, S.Matsui, S.-i.Kojoh, Y.Tagaki, Y.Inoue, T.Nakano, T.Fujita, N.Kashiwa. *Macromolecules*, **35**, 4880 (2002)
158. Y.Inoue, T.Nakano, H.Tanaka, N.Kashiwa, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 1060 (2001)
159. L.E.Turner, M.G.Thorn, R.D.Swartz II, R.W.Chesnut, P.E.Fanwick, I.P.Rothwell. *Dalton Trans.*, 4580 (2003)
160. Y.Zhang, Y.Mu, C.Lu, G.Li, J.Xu, Y.Zhang, D.Zhu, S.Feng. *Organometallics*, **23**, 540 (2004)
161. Y.Suzuki, Y.Inoue, H.Tanaka, T.Fujita. *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 493 (2004)
162. С.С.Иванчев, В.А.Трунов, В.Б.Рыбаков, Д.В.Альбов, Д.Г.Рогозин. *Докл. АН*, **404**, 57 (2005)
163. S.Matsui, M.Mitani, J.Saito, J.Tohi, H.Makio, H.Tanaka, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 1263 (1999)
164. S.Matsui, M.Mitani, J.Saito, N.Matsukawa, H.Tanaka, T.Nakano, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 554 (2000)
165. S.Reinartz, A.F.Mason, E.B.Lobkovsky, G.W.Coates. *Organometallics*, **22**, 2542 (2003)
166. Y.Tohi, H.Makio, S.Matsui, M.Onda, T.Fujita. *Macromolecules*, **36**, 523 (2003)
167. Y.Tohi, T.Nakano, H.Makio, S.Matsui, T.Fujita, T.Yamaguchi. *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1179 (2004)

168. A.Pärssinen, T.Luhtanen, M.Klinga, T.Pakkanen, M.Leskelä, T.Repo. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2100 (2005)
169. S.Chen, X.Zhang, H.Ma, Y.Lu, Z.Zhang, H.Li, Z.Lu, N.Cui, Y.Hu. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 4184 (2005)
170. А.В.Якиманский, С.С.Иванчев. *Докл. АН*, **410**, 217 (2006)
171. Н.И.Иванчева, М.Ю.Малинская, С.С.Иванчев, И.И.Олейник, А.И.Кочнев, Г.А.Толстиков. *Кинетика и катализ*, **48** (6), (2007) (в печати)
172. С.К.Гагиева, Т.А.Сухова, Д.Б.Савинов, Н.М.Бравая, Ю.Н.Белокоп, Б.М.Булычев. *Росс. хим. вест.*, **53**, 2763 (2004)
173. С.С.Иванчев, В.К.Бадаев, Н.И.Иванчева, С.Я.Хайкин. *Докл. АН*, **394**, 639 (2004)
174. G.J.Domski, J.M.Rose, G.W.Coates, A.D.Bolig, M.Brookhart. *Progr. Polym. Sci.*, **32**, 30 (2007)
175. J.Saito, M.Mitani, S.Matsui, Y.Tohi, H.Makio, T.Nakano, H.Tanaka, N.Kashiwa, T.Fujita. *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 59 (2002)
176. J.Saito, M.Mitani, S.Matsui, N.Kashiwa, T.Fujita. *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 1333 (2000)
177. J.Saito, M.Onda, S.Matsui, M.Mitani, R.Furuyama, H.Tanaka, T.Fujita. *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1118 (2003)
178. J.Saito, Y.Suzuki, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 236 (2003)
179. A.V.Prasad, H.Makio, J.Saito, M.Onda, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 250 (2004)
180. K.Soga, T.Uozumi, M.Saito, T.Shiono. *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1503 (1994)
181. Yu.V.Kissin, T.E.Nowlin, R.I.Mink, A.J.Brandolini. *Macromolecules*, **33**, 4599 (2000)
182. Y.Nakayama, H.Bando, Y.Sonobe, H.Kaneko, N.Kashiwa, T.Fujita. *J. Catal.*, **215**, 171 (2003)
183. Y.Nakayama, H.Bando, Y.Sonobe, T.Fujita. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **213**, 141 (2004)
184. Y.Nakayama, J.Saito, H.Bando, T.Fujita. *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1847 (2005)
185. Y.Nakayama, J.Saito, H.Bando, T.Fujita. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 7546 (2006)
186. Y.Nakayama, H.Bando, Y.Sonobe, T.Fujita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 617 (2004)
187. J.R.Severn, J.C.Chadwick. *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1987 (2004)
188. J.R.Severn, J.C.Chadwick, V.Van Axel Castelli. *Macromolecules*, **37**, 6258 (2004)
189. S.-i.Ishii, M.Mitani, J.Saito, S.Matsuura, S.-i.Kojoh, N.Kashiwa, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 740 (2002)
190. H.Terao, S.-i.Ishii, J.Saito, S.Matsuura, M.Mitani, N.Nagai, H.Tanaka, T.Fujita. *Macromolecules*, **39**, 8584 (2006)
191. R.Furuyama, J.Saito, S.-i.Ishii, M.Mitani, S.Matsui, Y.Tohi, H.Makio, N.Matsukawa, H.Tanaka, T.Fujita. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **200**, 31 (2003)
192. M.Mitani, R.Furuyama, J.-i.Mohri, J.Saito, S.-i.Ishii, H.Terao, T.Nakano, H.Tanaka, T.Fujita. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4293 (2003)
193. G.Milano, L.Cavallo, G.Guerra. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13368 (2002)
194. V.Busico, R.Cipullo, F.Cuttillo, N.Friederichs, S.Ronca, B.Wang. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12402 (2003)
195. M.Lamberti, D.Pappalardo, A.Zambelli, C.Pellecchia. *Macromolecules*, **35**, 658 (2002)
196. G.Talarico, V.Busico, L.Cavallo. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7172 (2003)
197. M.Mazzeo, M.Strianese, M.Lamberti, I.Santoriello, C.Pellecchia. *Macromolecules*, **39**, 7812 (2006)
198. T.Repo, M.Klinga, P.Pietikainen, M.Leskelä, A.-M.Uusitalo, T.Pakkanen, K.Hakala, P.Aaltonen, B.Lofgren. *Macromolecules*, **30**, 171 (1997)
199. J.P.Corden, W.Errington, P.Moore, M.G.H.Wallbridge. *Chem. Commun.*, 323 (1999)
200. S.-i.Ishii, M.Mitani, J.Saito, S.Matsuura, R.Furuyama, T.Fujita. In *Science and Technology in Catalysis. (Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 145)*. (Eds M.Ango, M.Onaka, H.Yamashita). Elsevier, Amsterdam, 2003. P. 49
201. P.D.Knight, A.J.Clark, B.S.Kimberley, R.A.Jackson, P.Scott. *Chem. Commun.*, 352 (2002)
202. J.Huang, B.Lian, Y.Qian, W.Zhou, W.Chen, G.Zheng. *Macromolecules*, **35**, 4871 (2002)
203. D.A.Pennington, S.J.Coles, M.B.Hursthouse, M.Bochman, S.J.Lancaster. *Chem. Commun.*, 3150 (2005)
204. Y.Yoshida, S.Matsui, Y.Tagaki, M.Mitani, M.Nitabar, T.Nakano, H.Tanaka, T.Fujita. *Chem. Lett.*, 1270 (2000)
205. Y.Yoshida, S.Matsui, Y.Tagaki, M.Mitani, T.Nakano, H.Tanaka, N.Kashiwa, T.Fujita. *Organometallics*, **20**, 4793 (2001)
206. Y.Yoshida, J.Saito, M.Mitani, Y.Tagaki, S.Matsui, S.-i.Ishii, T.Nakano, N.Kashiwa, T.Fujita. *Chem. Commun.*, 1298 (2002)
207. Y.Yoshida, S.Matsui, T.Fujita. *J. Organomet. Chem.*, **690**, 4382 (2005)

ADVANCES IN THE DEVELOPMENT OF NEW CATALYSTS FOR ETHYLENE AND α -OLEFIN POLYMERISATION

S.S.Ivanchev

St.Petersburg Department of G.K.Boreskov Institute of Catalysis

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

14, Prosp. Dobrolyubova, 197198 Saint-Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)323–0557

The role of catalyst systems in the perfection of polymerisation processes and the improvement of the performance characteristics of polyethylene and other polyolefins is considered. The scope of application of post-metallocene catalyst based on transition metal α -diimine, bis(imino)pyridine and phenoxy imine complexes developed in the last decade are analysed. The structures of complexes depending on the type of ligand are described systematically. The development of research into these catalyst systems is discussed, the optimal structures as regards the activity and selectivity are noted, and the mechanism of their action and the prospects for industrial use are demonstrated.

Bibliography — 207 references.

Received 22nd January 2007