

УДК 541(64+49+128):547.313

ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ В КАТАЛИЗЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ: СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ (Обзор)

© 1994 г. А. Д. Помогайло, Ф. С. Дьячковский

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 18.10.93 г.

Проанализированы основные подходы к созданию иммобилизованных катализаторов – систем, у которых соединение переходного металла закреплено на поверхности полимерного носителя посредством химических связей. Изучено распределение ионов закрепленного металла на носителе, установлен кооперативный характер взаимодействий в таких системах, выявлены особенности иммобилизации гетерокомплексов. На примере полимеризации этилена рассмотрено проявление этих эффектов в катализе. Обсуждены основные отличительные черты полимеризационных процессов под действием закрепленных металлокомплексов. В качестве модели активного центра на поверхности рассмотрено кинетическое поведение CH_3TiCl_3 , закрепленного на ПЭ-привитом-поли-4-винилпиридине. Показано, что стабильность и высокая активность иммобилизованных катализических систем в основном связана с резким торможением согласованных процессов распада в координационной сфере переходного металла.

Одна из областей исследований Н.С. Ениколова – катализические превращения углеводородов, особенно полимеризационные. Он стоял у истоков развития новых направлений в данной области. Это относится в том числе к иммобилизации металлокомплексных катализаторов на носителях – неорганических (это привело к созданию самостоятельного направления – полимеризационного наполнения) и полимерных (в результате чего были синтезированы новые классы катализаторов).

В настоящей статье подытожены основные сведения о строении и реакционной способности полимер-иммобилизованных катализических систем, эффективных в полимеризационных превращениях α -олефинов.

Гетерогенизацию металлокомплексов осуществляют с использованием как физических (пропитка, осаждение, микрокапсулирование и т.п.), так и химических методов.

В настоящее время разработаны пути закрепления соединений переходных металлов (MtX_n) на неорганических, органических подложках, в объеме полимерной матрицы (в набухающих гелях) [1 - 3].

Химические методы иммобилизации основаны на взаимодействии MtX_n с реакционноспособными группами карбо- или гетероцепочных полимеров. Для многих катализических процессов важно вынесение реакционных центров на поверхность носителя. Если макролиганд лишен функциональных групп, то его поверхность можно функционализировать всевозможными методами полимер-

аналогичных превращений, либо модифицированием поверхности трехмерных сшитых полилигандов. Разработаны и специальные приемы для этих целей, например, прививка на поверхность полиолефинов небольших (1 - 10 мас. %) количеств мономеров с соответствующими функциональными группами [4, 5].

В экспериментальном отношении удобным оказался подход, основанный на создании реакционных центров (свободные радикалы, ионы) химическим или радиационно-химическим воздействием на порошкообразные полимеры (ПЭ, ПП, ПВХ, ПС и др.). Иммобилизацию MtX_n осуществляют с использованием супензии таких носителей, а рыхлая упаковка привитого слоя (протяженностью, как правило, 100 - 300 Å) способствует доступности реагентов по всей его глубине. Основные типы таких носителей и иммобилизованных комплексов рассмотрены в работе [6] и представлены в табл. 1. При создании иммобилизованных металлокомплексных систем одним из главных является вопрос о характере распределения активных центров на поверхности или в объеме полимерного носителя. Возможно ли получить равномерное распределение активных центров или же происходит образование ассоциатов, кластеров, какую роль они играют в катализируемых процессах? Для ответа на эти вопросы в первую очередь необходимо исследовать топографию функционального покрова полимерных носителей. Процессы функционализации полимеров сопровождаются в ряде случаев деструкцией и сшивкой полимерной матрицы, изменением пористости носителя.

Таблица 1. Характеристика иммобилизованных MtX_n

Полимерный носитель		Содержание привитых фрагментов $c \times 10^4$, моль/г	MtX_n	Содержание закрепленного металла $c \times 10^4$, г-ат/г
ПЭ-привит-поли (4-винилпиридин)	(ПЭ-пр-ПВП)	6.0	TiCl ₄	2.04
ПЭ-привит-поли (4-винилпиридин)	(ПЭ-пр-ПВП)	6.0	VCl ₄	0.70
ПЭ-привит-поли (акрилонитрил)	(ПЭ-пр-ПАН)	6.4	TiCl ₄	0.40
"		11.9	VCl ₄	0.70
ПЭ-привит-поли (метилметакрилат)	(ПЭ-пр-ПММА)	12.0	VCl ₄	1.14
"		12.0	TiCl ₄	0.77
ПЭ-привит-поли (метилвинилкетон)	(ПЭ-пр-ПМВК)	6.0	VCl ₄	1.50
"		6.0	TiCl ₄	2.70
ПЭ-привит-поли (винилацетат)	(ПЭ-пр-ПВА)	12.8	TiCl ₄	1.70
ПЭ-привит-поли (диаллилсульфид)	(ПЭ-пр-ПДАС)	1.1	TiCl ₄	0.18
"		1.1	VCl ₄	0.25
ПЭ-привит-поли (дигутиловый эфир винилфосфорной кислоты)	(ПЭ-пр-ПДБЭВФК)	1.1	VCl ₄	0.50
ПЭ-привит-поли (трифтормистиrol)	(ПЭ-пр-ПТФС)	2.3	VCl ₄	0.45
ПЭ-привит-поли (винилпирролидон)	(ПЭ-пр-ПВПД)	8.6	VCl ₄	2.60
ПЭ-привит-поли (диаллиламин)	(ПЭ-пр-ПДАА)	2.6	VCl ₄	2.50
ПЭ-привитая (полиакриловая кислота)	(ПЭ-пр-ПАК)	11.0	VCl ₄	1.90
ПЭ-привит-поли (аллиловый спирт)	(ПЭ-пр-ПАС)	6.2	TiCl ₄	1.20
"		6.2	VCl ₄	3.00
"		6.2	(C ₅ H ₅) ₂ TiCl ₂	0.10
"		3.4	Ti(OC ₄ H ₉) ₄	0.11
"		3.4	VO(OC ₂ H ₅) ₃	0.84

С использованием техники спиновых меток детально изучена топохимия функционального слоя, например, в системах ПЭ-пр-поли(аллиламин) [7, 8]. Температурная зависимость вращательных времен корреляции радикалов τ_c в функциональном слое состоит из двух линейных участков, причем точка перегиба соответствует плавлению полимера-подложки. Выше данной точки энергия активации E_a имеет величину 56.7 кДж/моль, ниже – 21 кДж/моль. Это означает, что при малой подвижности полимерных сегментов (низкие температуры) вращение метки не требует преодоления значительных энергетических барьеров. И, наоборот, при достаточно высокой подвижности полимерных сегментов (повышенные температуры) вращение радикалов затруднено, что и приводит к увеличению E_a вращения. Приведенные факты будут важны для понимания высокой каталитической активности и стабильности гетерогенизированных систем.

В свою очередь распределение функциональных групп в полимере и на его поверхности определяет топохимию иммобилизации MtX_n . Закрепление происходит путем постепенного проникновения реагентов в глубину поверхностного слоя. Естественно, характер этого процесса зависит от

температуры. При небольших соотношениях $MtX_n : L$ (L – функциональная группа) содержание закрепленного металла пропорционально количеству привитых фрагментов. Сначала реагируют функциональные группы наружного слоя, затем происходит проникновение MtX_n внутрь поверхностного покрова ("хроматографирование" MtX_n). Экспериментально показано, что в приповерхностном слое находится больше активного компонента, чем в глубинных слоях.

Двойственный характер распределения MtX_n на поверхности и в приповерхностном слое функционализированных полимеров доказан [9] и в системе TiCl₄-ПЭ-пр-поли(диаллиламин): на поверхности полимера образуется значительная доля агрегаций (областей с высокой локальной концентрацией), в которые включены 11 - 25 мол. % Ti(IV), а в приповерхностном слое (100 - 300 Å) – повышенная доля (по сравнению с поверхностью) изолированных центров со средним эффективным расстоянием между ними 20 - 30 Å. Отметим, что в принципе известны и обратные случаи – когда на поверхности меньше металла, чем в объеме.

Значительный интерес представляет изучение внутримолекулярной подвижности реакционно-

способных макролигандов и закрепленных на них комплексов. Этот процесс приводит к значительной реорганизации носителя и к уменьшению корреляции τ_c спин-меченых металлокомпликов. Так, по данным ЭПР в растворе поли(1-ванилимидаэзол)-Cu(II) движение (при 293 К) полимерного лиганда (его сегментов) вокруг центрального иона значительно заторможено по сравнению с низкомолекулярным аналогом [10].

Методом ЯМР-релаксации по спаду свободной индукции показано [11], что прививка акриловой кислоты на ПЭ приводит к разрыхлению его поверхностного слоя. Закрепление металлокомплексов уменьшает подвижность поверхностного слоя – он становится более жестким, причем увеличение концентрации закрепленного металла усиливает этот эффект.

Чаще всего иммобилизованные комплексы рассматривают как ансамбли изолированных центров. В действительности, как уже отмечено выше, взаимодействие в системах MtX_n -полимерный носитель имеет кооперативный характер, проявляющийся как во взаимном влиянии функциональных групп, так и MtX_n . Действительно, характерной особенностью магнитного поведения закрепленных парамагнитных комплексов Mo(V), Co(II), Ni(II) является наличие "излома" при $T = 110 - 120$ К на графике температурной зависимости магнитной восприимчивости ($\kappa^{-1} = f(T)$). Изменение константы Вейсса от Q_1 до Q_2 (Q_1 для комплексов Mo и Co находится в пределах 60 - 112 К) свидетельствуют [12] о наличии спин-спиновых антиферромагнитных взаимодействий между неспаренными электронами закрепленных ионов металлов. Это также указывает на возникновение кластерных образований уже на стадии иммобилизации металлокомплексов.

Особое положение при этом отводится состоянию поверхности полимерного носителя и поверхностной концентрации металлокомплексов. Так, с повышением поверхностной концентрации VCl_4 на ПЭ-пр-поли(4-винилпиридине) разрешение компонент в ЭПР-спектре ухудшается [13]: наряду с хорошо разрешенным восьмикомпонентным спектром ЭПР изолированных комплексов V(IV) наблюдается появление и рост широкого сигнала с таким же значением g , представляющего собой уширенный диполь-дипольным взаимодействием спектр того же комплекса. Уже при концентрациях 0.15×10^{-4} г-ат V(IV)/г часть их представляет кооперативную систему, включающую кластерные образования.

Верхняя граница локальной концентрации изолированных комплексов V(IV) оценивается [13] $c_{\text{изол}} = 2 \times 10^{-4}$ г-ат/ см^3 , а в агрегациях $c_{\text{агр}} = (2 - 6) \times 10^{-3}$ г-ат/ см^3 . Средние расстояния между изолированными комплексами $\bar{r}_{\text{изол}} > 22$ Å, а $\bar{r}_{\text{агр}} \approx 6.8 - 9$ Å. С повышением концентрации закрепленного V(IV) доля α изолированных частиц

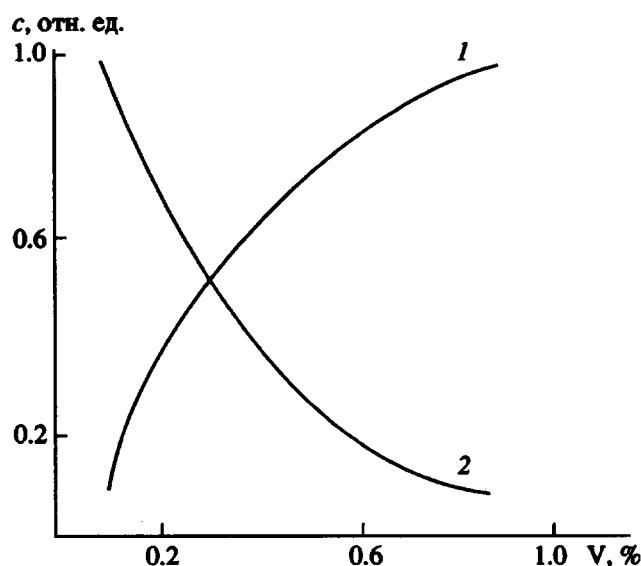


Рис. 1. Зависимость относительной концентрации $\bar{c}_{\text{класт}}$ (1) и $\bar{c}_{\text{изол}}$ (2) от поверхностной концентрации V(IV) на ПЭ-пр-ПВП.

резко уменьшается (рис. 1), а доля V(IV), включенного в кластерные образования, наоборот, увеличивается.

В некоторой степени подобная ситуация реализуется и в системе ПЭ-пр-ПАК-Cu(II) [14]. Оценка нижней границы средних расстояний дает величины $\bar{r}_{\text{изол}} \geq 22 - 15$ Å, $\bar{r}_{\text{агр}} \leq 7$ Å. При концентрациях 0.15 мг-ат/г практически вся медь связана в агрегаты, локальная концентрация в которых составляет $(6.0 - 40.6) \times 10^{20}$ атомов Cu(II)/см³. Детальное исследование обменных взаимодействий и процессов формирования кластеров таких типов осложнено их динамическим характером. Наиболее вероятно, что такие взаимодействия осуществляются через мостичные лиганды, их эффективность зависит не только от электронной проводимости лигандов, но и от энергии перестройки координационных сфер комплексов.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют в общих чертах свести механизм обменных взаимодействий к следующему. Ввиду того, что на расстояниях 6 - 9 Å, при которых начинают проявляться кооперативные эффекты [15], энергия диполь-дипольного взаимодействия много меньше kT , можно предположить, что для образования агрегаций существенны не сами диполь-дипольные взаимодействия, а выгодное пространственное расположение ионов переходных металлов. Поэтому первым актом взаимодействий является связывание MtX_n с носителем некооперативным образом. Ион, связанный таким образом, образует вторую связь с несоседним центром той или другой полимерной цепи. Образовавшиеся начальные внутри- и межмолекулярные сшив-

Таблица 2. Характеристика иммобилизации системы $MtX_n - Mt'X_m'$ на ПЭ-пр-ПАК (1.1 ммоль/г)

Условия закрепления $Mt'X_m'$				Условия закрепления MtX_n				Содержание закрепленных металлов, мг-ат/г	
соединение	$Mt'/[COOH]$	T, K	время, ч	соединение	$Mt/[COOH]$	T, K	время, ч	Mt'	Mt
$Ni(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$	0.25	343	2.0	$TiCl_4$	0.80	343	3.0	0.24	0.07
$Ni(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$	0.30	343	2.0	$VOCl_3$	0.70	343	2.5	0.28	0.16
$Ni(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$	0.15	343	2.0	VCl_4	0.10	343	2.0	0.10	0.12
$Ni(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$	0.15	343	4.0	VCl_4	0.15	343	2.5	0.10	0.18
$Ni(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$	0.20	333	7.0	VCl_4	0.50	333	6.0	0.18	0.23
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.60	323	6.0	$TiCl_4$	0.40	323	2.0	0.55	0.10
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.55	323	6.0	VCl_4	0.40	323	2.0	0.50	0.08
$Ni(OCOC_{17}H_{35})_2$	0.10	323	4.0	$TiCl_4$	0.40	323	2.0	0.04	0.06
$Ni(\text{нафтенат})_2$	0.10	333	3.0	VCl_4	0.25	333	2.0	0.02	0.04
$Ni(AcAc)_2$	0.40	323	3.0	VCl_4	0.30	333	2.0	0.20	0.17
$Co(OOCCH_3)_2$	0.30	333	2.0	VCl_4	0.10	333	2.0	0.25	0.08
$Co(AcAc)_2$	0.50	333	3.0	VCl_4	0.50	333	2.0	0.15	0.14

ки являются зародышами для образования дополнительных сшивок и кооперативного связывания. Разумеется, на характер распределения переходного металла оказывает существенное влияние природа полимерного лиганда, особенно податливость сегментов его макроцепи: жесткий, малонабухающий в условиях реакции полимер определяет пространственное расположение металла, тогда как в "мягкой" набухающей матрице пространственное расположение металла определяется преимущественно самим MtX_n . Кроме того, важна и способность MtX_n или продуктов его превращений к образованию кластеров.

Так, методом электронной микроскопии [16] в образцах $MoCl_5$, закрепленного на ПЭ-пр-ПАН, удается непосредственно наблюдать распределение молибдена на поверхности носителя. Идентифицированы три типа кластеров: с размером менее 10 Å, порядка 10 Å и образования, достигающие 1000 Å и состоящие из отдельных блоков. Замечено усиление "кластеризации" с ростом концентрации закрепленного молибдена; увеличение общей электронной плотности свидетельствует о существовании также и гомогенно распределенных ионов молибдена в виде индивидуальных комплексов. Оценка содержания обменных кластеров в таких иммобилизованных комплексах молибдена приводит к величине ≈30%. Роль кластерных образований может заключаться в стабилизации изолированных ионов металла.

Таким образом, с учетом выявленных обменных взаимодействий и процессов кластерообразования в системах полимер- MtX_n , можно полагать, что размеры сегментов полимерных носителей, связывающих MtX_n в комплексы различного

типа, достаточно велики и их замедленное движение в малонабухающей твердой матрице оказывается не в состоянии усреднить локальное окружение комплексов. В итоге общая картина распределения MtX_n может быть представлена следующим образом: изолированные ионы, агрегации, в которых ионы металла не связаны химически, и кластеры с сильным обменным взаимодействием, обусловленным химическими связями ионов между собой.

Ситуация значительно усложняется при закреплении соединений двух переходных металлов (MtX_n и $Mt'X_m'$) на полимерных носителях – затрудняется выяснение структуры, взаимного влияния иммобилизованных металлов и их распределения на полимерном носителе. Наметились два подхода к иммобилизации биметаллических комплексов [17]: контролируемое последовательное наслаждение (закрепление по ковалентному либо донорно-акцепторному типу MtX_n и $Mt'X_m'$ на однотипные либо различающиеся функциональные группы) и иммобилизация за счет достройки гетерокомплекса на носителе.

Возможности первого метода могут быть продемонстрированы на примере закрепления комплексов Ti(IV), V(V), V(IV), Ni(II) и Co(II) на ПЭ-пр-ПАК (табл. 2).

Хотя методы последовательного наслаждения и не позволяют осуществлять эффективный контроль за распределением Mt и Mt' на полимере, однако заданные количественные соотношения между ними достигаются оптимизацией условий реакций закрепления. Более того, даже при таком статистическом распределении переходных металлов различного типа гетерометаллическая

система не является полностью разобщенной в смысле локализации электронов.

По всей вероятности, образующиеся ассоциаты являются поликентровыми комплексами, образующимися главным образом в результате мостиковых взаимодействий, а также и путем переноса заряда. Механизм их возникновения неясен, "подсадка" $Mt'X_n$ к уже закрепленному MtX_n , вероятно, вызывает конформационные изменения в макроцепи, приводящие к разрушению обменных структур в образующихся смешанных кластерах $MtX_n-Mt'X_m$. Между парамагнитными металлами происходят взаимодействия кооперативного характера; они значительно усиливаются в случае иммобилизации MtX_n и $Mt'X_m$ с контролируемым распределением парамагнитных металлов друг относительно друга. Это достигается различными путями [18]: "подсадка" хелатов $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ к закрепленным $Ti(IV)$, $V(IV)$ и др., использованием полимерных носителей с хелатообразующими группами дикетонного, дициламинного, енаминокетонного, ацилсалциламидного и других типов. Бисхелатная структура иммобилизованных гетерокомплексов и характер координационного узла определяются рассмотренными выше факторами.

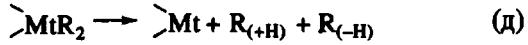
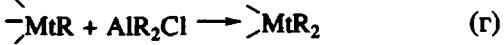
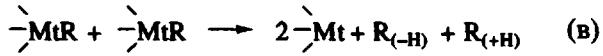
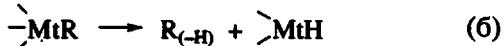
Таким образом, анализ показывает, что строение гетерогенизированных металлокомплексных систем зависит от многих факторов. Некоторыми из них можно управлять на стадии создания иммобилизованных катализаторов, другие же необходимо учитывать лишь при разработке таких систем. Важное значение имеют те факторы, которые в той или иной степени могут оказывать влияние на каталитические свойства образующихся макрокомплексов в многочисленных реакциях (валентное состояние, его координационная ненасыщенность и др.). Значительное влияние на реакционноспособность должна оказывать динамика (молекулярная и межмолекулярная подвижность) иммобилизованных металлокомплексов (как это известно на многочисленных примерах реакционноспособности самих полимеров [19]).

Процессы полимеризации олефинов, катализируемые иммобилизованными металлокомплексами, являются хорошим примером, на котором можно продемонстрировать особенности последних: влияние природы носителя и характера закрепления активных центров на кинетические закономерности полимеризации; общие и отличительные черты полимеризации под действием закрепленных катализических систем и их гомогенных аналогов; стабилизация каталитической активности и повышение термостабильности иммобилизованных систем. Эти аспекты рассмотрены ниже более подробно.

С точки зрения полимеризационных процессов катализаторы, иммобилизованные на полимерных носителях, представляют особый инте-

рес. Поскольку каталитические процессы такого типа осуществляются без выноса катализатора, катализаторы на неорганических носителях приносят существенную зольность в образующийся полимер. Это исключается в случае носителей полимерной природы. Катализатор на полимерном носителе может использоваться и в ингредиентных концентрациях, что приводит к созданию полимер-полиолефиновых композиций на стадии каталитической полимеризации олефинов [20]. Кроме того, данные системы обладают и технологической привлекательностью, поскольку позволяют исключить из технологического цикла трудоемкую стадию отмычки полимера от катализатора, перейти от супензионных процессов к газофазным в режиме кипящего слоя полимера, специальные приемы приводят к образованию гранулоподобных полимеров непосредственно в ходе их синтеза.

Как известно, гомогенные ванадийсодержащие катализитические системы ($VO(OCH_3)_3$, VCl_4 , $VOCl_3$, $(C_5H_5)_2VCl_2$ и др.) проявляют исключительную нестабильность в полимеризации этилена. Процесс характеризуется высокой начальной скоростью и быстрой потерей каталитической активности. Нестационарный характер полимеризации этилена этими системами является следствием уменьшения во времени концентрации активных центров. Результаты по определению числа активных центров роста n_p кинетическими и радиохимическими методами показали [21], что нестационарность указанных систем связана с необратимой дезактивацией активных центров по бимолекулярному закону в начальный период полимеризации и по мономолекулярному – в последующий. Следующая принципиальная схема соответствует кинетическим данным по дезактивации активных центров:



Реакции (a) - (d) в гомогенных (или псевдогомогенных) ванадийсодержащих катализитических системах протекают исключительно быстро, особенно при повышенных температурах. Поэтому иммобилизация соединений ванадия на полимерных носителях должна приводить в первую очередь к повышению их каталитической активности, так как создать в растворе высокую и стабильную концентрацию активных форм в таких системах не удается.

Как было показано в работе [22], стабилизирующее действие олигомерных лигандов на катали-

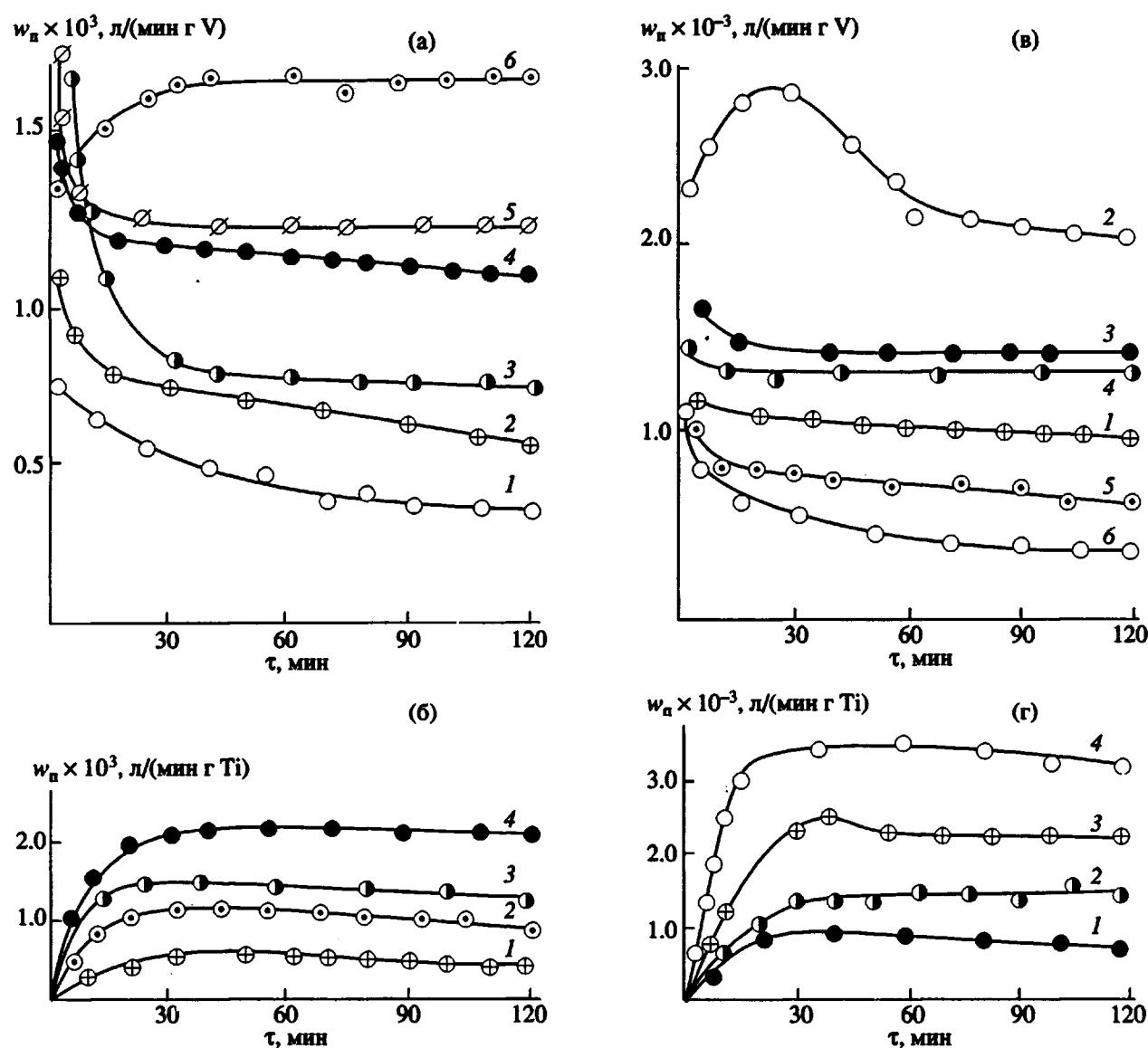


Рис. 2. Изменение во времени скорости полимеризации этилена на катализитических системах: VCl_4 (а, в) и TiCl_4 (б, г). Галогениды V и Ti закреплены по донорно-акцепторному (а, б) и ковалентному (в, г) типу на полимерных носителях, полученных прививкой к ПЭ следующих мономеров: а: 1 – дибутиловый эфир винилфосфоновой кислоты, 2 – диаллилсульфид, 3 – акрилонитрил, 4 – метилметакрилат, 5 – метилвинилкетон, 6 – 4-винилпиридин; б: 1 – диаллилсульфид, 2 – 4-винилпиридин, 3 – винилацетат, 4 – метилметакрилат; в: 1 – аллилсульфид, 2 – аллиловый спирт, 3 – аллиламин, 4 – диаллиламин, 5 – акриловая кислота, 6 – трифтормстирол; г: 1 – бромстирол, 2 – акриловая кислота, 3 – аллиловый спирт, 4 – диаллиламин. Условия полимеризации: растворитель гептан, 343 К, сокатализатор $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al} : \text{Mt} = 5$, давление этилена 0.4 МПа.

тическую активность MtX_n в полимеризации этилена выражена слабо. Как и следовало ожидать, наибольшую активность проявляют олигомерные комплексы на основе VCl_4 . Удлинение цепи макролиганда в олигомер-иммобилизованных системах и в макрокомплексах VCl_4 [23] приводит к повышению их катализической активности. Аналогичные результаты были получены при изучении катализической активности в полимеризации этилена макромолекулярных карбониевых солей

переходных металлов [24]. Можно было ожидать, что гетерогенизированные на поверхности полимеров с функциональным покровом металлокомплексы окажутся наиболее подходящими для этих целей.

Действительно, как видно из рис. 2, металлокомплексы, иммобилизованные на таких носителях по донорно-акцепторному или ковалентному типам, образуют активные и стабильные катализитические системы [6].

Обращает на себя внимание высокая стабильность ванадийсодержащих катализаторов даже при сравнительно жестких ($T = 343$ К, Al : V = 50) условиях полимеризации: время уменьшения активности в 2 раза $\tau_{1/2}$ превышает 180 мин, в то время как для мобильной системы $\tau_{1/2} = 5$ мин (даже при $T = 313$ К и Al : V ≤ 10).

Сопоставить кинетические параметры полимеризации этилена мобильными и иммобилизованными системами трудно, так как отсутствует перекрывание температурных областей их катализического действия. Для системы $VCl_4-Al(iso-C_4H_9)_2Cl$ максимально возможная температура полимеризации этилена 283 - 313 К, общее уравнение для константы скорости реакции роста цепи имеет вид $k_p = 2.2 \times 10^8 \exp(-1100/RT)$ л/моль. Экстраполяция k_p по этому уравнению к $T = 343$ К приводит к значению $k_p^{343} = 41 \times 10^3$ л/моль. После экстраполяции можно привести сравнение некоторых кинетических параметров в гомогенных и гетерогенизированных системах. В табл. 3 приведены значения n_p , определенные с помощью радиоактивного метода ^{14}CO и рассчитанные на их основе величины k_p . Видно, что с учетом ошибки метода определения величины k_p при полимеризации этилена мобильными и иммобилизованными системами близки или по крайней мере одного порядка. В то же время концентрация активных центров в иммобилизованных системах превышает n_p в мобильных системах в сопоставимых условиях в 80 - 250 раз (рис. 3).

Особенно наглядно эффект иммобилизации проявляется при гетерогенизации катализических систем на основе $Ti(OR)_4$: повышение активности при этом достигается в 100 - 150 раз. Интересны кинетические характеристики таких систем. При иммобилизации порядок по титану уменьшается с 1.4 (для гомогенной системы) до 0.6 (для иммобилизованной) при одинаковом порядке по мономеру (1.0), значительно понижается E_a полимеризации (до 11 кДж/моль) по сравнению с $E_a = 58$ кДж/моль для гомогенной системы. По-видимому, при фиксации $Ti(OCH_3)_4$ на поверхности реализуются наиболее благоприятные определенные структуры активных центров, в которых энергетический барьер реакций внедрения мал. Однако k_p при иммобилизации активных центров изменяется мало; отсюда следует, что резко падает предэкспоненциальный множитель в уравнении температурной зависимости константы скорости роста. Наблюдаемый компенсационный эффект свидетельствует о том, что в реакциях активных центров затрагиваются многие близлежащие фрагменты полимерных лигандов. Это приводит к уменьшению энтропии в реакциях активных центров.

Из анализа различных типов иммобилизации MtX_n (ковалентный, донорно-акцепторный, хелатообразование) следует, что, как правило, ковалентная иммобилизация приводит к образованию

Таблица 3. Кинетические параметры полимеризации этилена иммобилизованными системами на основе VCl_4 (полимеризация при 343 К)

Полимерный носитель	n_p , моль/моль	$k_p \times 10^{-3}$, л/моль с	$E_a^{\text{эф}}$, кДж/моль
Мобильная система	4.58 - 0.1*	41 (расчет)	14 ± 2
$VCl_4 \cdot MMA$	0.23*	22 ± 5	40 ± 4
$PMMA \cdot VCl_4$	3.8*	28 ± 6	23 ± 4
ПЭ-пр-ПАС	12.5	34 ± 7	34 ± 4
ПЭ-пр-ПДАА	5.0	42 ± 8	27 ± 4
ПЭ-пр-ПДБЭВФК	3.8	29 ± 6	32 ± 4
ПЭ-пр-ПАК	2.1	51 ± 10	38 ± 4
ПЭ-пр-ПМВК	4.5	40 ± 8	31 ± 4
ПЭ-пр-ПММА	4.5	34 ± 7	38 ± 4
ПЭ-пр-ПАН	4.0	28 ± 6	38 ± 4
ПЭ-пр-ПВПД	4.2	31 ± 6	29 ± 4
ПЭ-пр-ПАС	3.5	40 ± 8	36 ± 4
ПЭ-пр-ПТФС	5.0	48 ± 10	31 ± 4
ПЭ-пр-ПДАС	4.2	31 ± 6	29 ± 4

* Максимальные значения числа центров роста в процессе полимеризации при 313 К.

более активных и стабильных катализических систем.

Общие закономерности кинетики полимеризации этилена в присутствии иммобилизованных катализических систем сводятся к следующему.

В иммобилизованных системах формирование n_p происходит медленнее, чем в мобильных. Наряду с этим значительно затормаживаются процессы дезактивации активных центров. Как уже отмечено, величина k_p в гомогенных и гетерогенизированных системах не изменяется.

Ограничение поступательной диффузии n_p является одним из факторов повышения стабильности иммобилизованных систем. С ростом температуры скорость полимеризации увеличивается по закону Аррениуса до температур размягчения полимерного носителя. В области температур, при которых сегменты цепи носителя обладают достаточной подвижностью и определяющей становится релаксация, относящаяся к переориентации всей макромолекулы носителя, температурный коэффициент полимеризации становится отрицательным [25]. Вид кривой зависимости удельной скорости дезактивации от обратной температуры $w_d = A \exp(-B/(T - T_0))$ соответствует характеру обычно наблюдавшейся зависимости для времен релаксации сегментального движения. Каждущаяся энергия активации резко возрастает при приближении к температуре замораживания подвижности. Эти результаты могут быть использованы при создании высокотемпературных (газофазных или растворимых) иммобилизован-

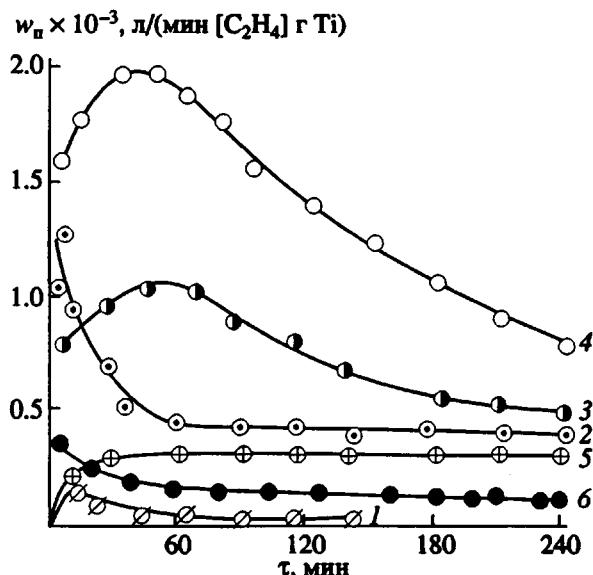


Рис. 3. Сопоставление полимеризации этилена гомогенной системой $Ti(OBu_4)_4 \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$ (1) и ее гетерогенизированными посредством полимерных носителей аналогами (2 - 6). Полимерные носители: 2 - ПЭ-пр-ПДАА, 3 - ПЭ-пр-ПАА, 4 - ПЭ-пр-ПАС, 5 - ПЭ-пр-ПАК, 6 - гидролизованный сополимер стирола с этиленом. Условия полимеризации: растворитель гептан, 343 K, сокатализатор $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al : Mt = 5$, давление этилена 0.4 МПа.

ных катализаторов для полимеризационных процессов.

Особенностью катализитических систем, закрепленных на поверхности полимерных носителей, является экстремальная зависимость их активности от поверхностной концентрации MtX_n – поверхностной плотности иммобилизованного MtX_n . Так, максимальная активность в полимеризации этилена системы $VCl_4 \cdot$ ПЭ-пр-ПВП- $Al(C_2H_5)_2Cl$ наблюдается [13] при содержании ванадия 0.6 мас. %. Зависимости подобного типа характерны и для многих других процессов, катализируемых иммобилизованными комплексами. Безусловно, такая зависимость является следствием особенностей распределения V(IV) на носителе, в частности, изменения соотношения между изолированными комплексами и кластерными образованиями. Экстремальную зависимость нельзя связать непосредственно ни с $\bar{c}_{\text{изол}}$, ни с $\bar{c}_{\text{класт}}$. В то же время очевидно, что через максимум должна проходить концентрация ассоциатов V(IV), включающих не большое число комплексов ванадия (димеры, тримеры). Поэтому можно предположить, что активные центры в иммобилизованных системах формируются из изолированных ионов ванадия, стабилизованных кластерными образованиями. Предположения о стабилизирующем действии кластерных образований на катализитические

центры отражены и в некоторых других катализитических процессах.

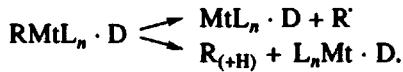
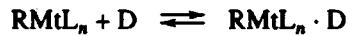
Еще одной характерной особенностью иммобилизованных катализаторов рассматриваемого типа является их поведение при "старении" – экспозиции катализитических систем в отсутствие мономера: скорость полимеризации не зависит от времени "выдержки" катализатора (рис. 4). В мобильных системах "выдержка" приводит к значительному снижению катализитической активности, что связано с постепенным восстановлением переходного металла до неактивных форм. При закреплении MtX_n восстановление переходного металла алюминийорганическим соединением резко тормозится. Это и приводит к стабилизации систем. Кроме того, стабильность скорости полимеризации показывает также, что на дезактивацию активных центров в таких системах мономер не оказывает заметного влияния.

Таким образом, при взаимодействии компонентов иммобилизованных систем возможны следующие направления реакции: (см. схему 1).

Направление (1) – образование алкильных производных переходных металлов, связанных с полимерным носителем – основное в формировании n_p . Удельный вес реакций (1) - (4) зависит от типа иммобилизации, природы реагирующих компонентов и условий их взаимодействия.

Для правильного понимания причин стабильности закрепленных катализитических систем необходимо сопоставить некоторые результаты разложения металлоорганических производных переходных металлов в гомогенных и гетерогенизированных системах.

Энергии σ -связи $Mt-C$ невелики, но достаточны, чтобы обеспечить их стабильность, если бы их разложение определялось разрывом связи $Mt-C$. Показано [26], что энергия σ -связи $Mt-C$ не определяет ни высокую реакционную способность этой связи, ни низкую стабильность металлоорганических соединений переходных металлов в растворах. Основным направлением их распада являются процессы внутри координационной сферы металла (внутрисферные процессы), включающие реакции β -элиминирования или диспропорционирования. Энергия активации указанных процессов ниже, чем энергия связи $Mt-C$. Поэтому для увеличения стабильности органических соединений переходных металлов необходимо исключить возможные винтруссферные реакции алкильной группы. Общую схему таких реакций можно представить следующим образом (с участием донора электронов D):



Несмотря на различие химизма, можно провести аналогию между взаимодействием олефинов

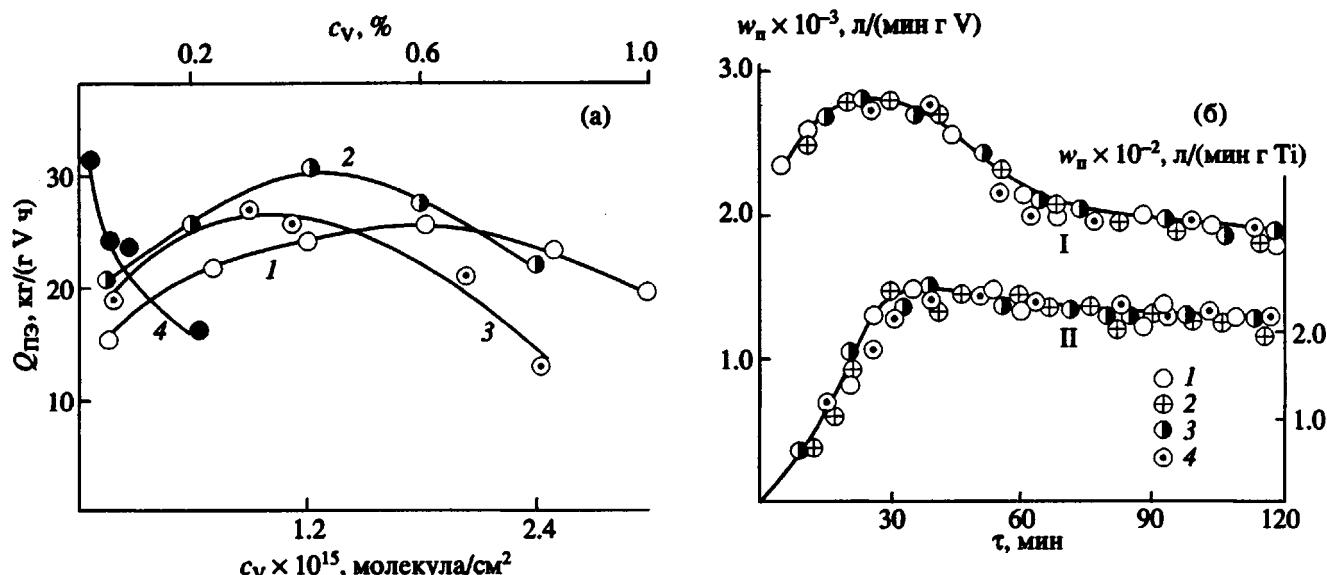


Рис. 4. Зависимость каталитической активности иммобилизованных систем в полимеризации этилена от поверхностной плотности закрепленного металла (а) и влияние экспозиции иммобилизованных систем (носики ПЭ-пр-ПАС) на основе VCl_4 (I) и $TiCl_4$ (II) на скорость полимеризации этилена (б). а: I – VCl_4 · ПЭ-пр-ПВП, 2 – $VO(OCH_2CH_3)_3$ · ПЭ-пр-ПАС, 3 – $VO(C_2H_5)_3$ · ПЭ-пр-ПАК, 4 – $Ti(OCH_2CH_3)_4$ · ПЭ-пр-ПАС; б: время выдержки систем в отсутствие мономера 0 (I), 10 (2), 15 (3) и 20 мин (4).

с активными центрами полимеризации и этими реакциями, так как олефины можно рассматривать как слабые органические основания, а активные центры комплексных катализаторов обязательно включают связь $Mt-R$.

В качестве модели активного центра на поверхности был выбран [27] CH_3TiCl_3 , закрепленный на ПЭ-пр-ПВП по схеме 2.

Комплексы CH_3TiCl_3 с 4-замещенными пиридинами распадаются в гомогенной системе с расщеп-

лением связи $Ti-CH_3$ и образованием метана по согласованному механизму в циклическом комплексе в координационной сфере титана, причем $Ti(IV)$ в этих реакциях не восстанавливается.

В гетерогенизированной системе наблюдается большая стабильность закрепленных комплексов, при этом с повышением температуры (выше 80°C) доля гомолитического распада связи $Ti-C$ с образованием радикалов $\dot{C}H_3$ возрастает. Это сопро-

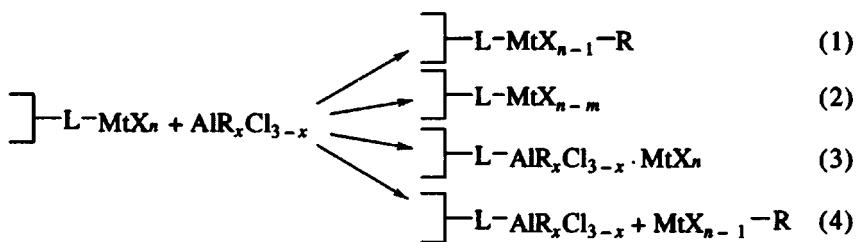


Схема 1

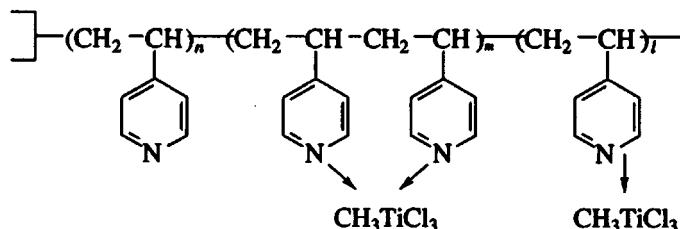


Схема 2

вождается восстановлением металла: $Ti(IV) \rightarrow Ti(III)$. Общую схему разложения CH_3TiCl_3 на поверхности носителя можно представить следующим образом:



Величина константы скорости согласованного распада связи $Ti-CH_3$ (k_1) на 2 порядка меньше соответствующей константы скорости реакции разложения комплекса CH_3TiCl_3 с мономерным лигандом. Оказалось, что уменьшение константы скорости этой реакции связано с чрезвычайно низким значением предэкспоненциального множителя, так как "подстройка" (деформация) полимерного лиганда, необходимая для протекания согласованных реакций, требует значительных изменений энтропии в переходном состоянии по сравнению с мономерным аналогом. Так, энтропийный член константы скорости распада иммобилизованного CH_3TiCl_3 уменьшается до 10^{-2} с (для гомогенной системы $10^3 - 10^5$ с $^{-1}$). Важно, что скорость гомолиза $Ti-CH_3$ с образованием метильных радикалов (константа скорости k_2) на поверхности и в растворе не изменилась практически. Образование небольших количеств CD_4 при разложении CD_3TiCl_3 ПЭ-пр-ПВП служит моделью бимолекулярной дезактивации активных центров. Вклад этого процесса в общую реакцию распада связи $Ti-C$ невелик.

Таким образом, термодинамическая стабильность связи $Ti-C$, а, следовательно, и активных центров на поверхности и в растворе примерно одинакова (близкие значения энергии связи). Поэтому стабильность и высокая активность иммобилизованных катализитических систем в основном связана с резким торможением согласованных процессов в координационной сфере переходного металла.

Здесь интересно отметить еще одно важное обстоятельство. По-видимому, реакции, приводящие к дезактивации активных центров (диспропорционирование, β -эlimинирование, восстановление переходного металла), требуют значительно большей перестройки лигандного окружения переходного металла, чем реакция внедрения мономера по связи $Mt-C$. Это подтверждается тем, что элементарные константы роста цепи для мобильных и иммобилизованных систем практически одинаковы.

Подводя итоги обсуждения причин высокой стабильности активных центров закрепленных металлокомплексов, нужно отметить, что уменьшение скоростей реакций мономолекулярной дезактивации активных центров подтверждается экспериментальными фактами замедления процессов восстановления закрепленных переходных металлов по сравнению с мобильными. Важным фактором повышения стабильности активных центров являются кооперативные эф-

фекты – коллективный характер взаимодействия сегментов полимерного носителя и иммобилизованного соединения переходного металла.

Развиваемые представления находят подтверждение и в других процессах, катализируемых иммобилизованными комплексами, например димеризации α -олефинов, "эстафетных" реакциях (в случае закрепленных гетерометаллических комплексов, когда продукт реакции, образующийся на одном переходном металле, служит субстратом для другого активного центра), стереорегулируемой полимеризации и др.

Рассмотренные проблемы, как нам кажется, являются узловыми; от их решения зависит развитие катализа под действием гетерогенизированных металлокомплексных катализитических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980.
2. Кабанов В.А., Сметанюк В.И. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 13. С. 213.
3. Дьячковский Ф.С., Помогайло А.Д. // Матер. Всесоюз. совещ. "Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы". Новосибирск, 1978. С. 25.
4. Крицкая А.Д., Помогайло А.Д., Пономарев А.Н., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1107.
5. Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Dyachkovskii F.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 3. P. 349; J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1980. № 68. P. 23.
6. Ponomarev A.D., Dyachkovskii F.S. // Acta Polymerica. 1984. B. 35. № 1. S. 41.
7. Бравая Н.М., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 2. № 8. С. 1781.
8. Dyachkovskii F.S., Ponomarev A.D., Bravaya N.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 8. P. 2615.
9. Бравая Н.М., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 403.
10. Sato M., Kondo K., Takemoto K. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. № 3. S. 601.
11. Назарова И.И., Голубева Н.Д., Бравая Н.М., Помогайло А.Д., Батурин С.М. // Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черноголовка, 1985. С. 102.
12. Бородько Ю.Г., Ивлева И.Н., Ечмаев С.Б., Каркинь Л.Н., Помогайло А.Д., Раевский А.В. // Материалы симпозиума "Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы". Новосибирск, 1980. Ч. 1. С. 123.
13. Помогайло А.Д., Никитаев А.Т., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 1. С. 166.
14. Помогайло А.Д., Голубева Н.Д. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 4. С. 947.

15. Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.М. Спиновый обмен. Новосибирск: Наука, 1977.
16. Ечмаев С.Б., Ивлева И.Н., Раевский А.В., Помогайло А.Д., Бородько Ю.Г. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 6. С. 1428.
17. Помогайло А.Д., Голубева Н.Д., Ивлева И.Н., Ечмаев С.Б., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 5. С. 1145.
18. Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д. Тез. докл. XV Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Киев: КГУ, 1985. Ч. II. С. 538.
19. Эмануэль Н.М., Рогинский В.А., Бучаченко А.Л. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 3. С. 361.
20. Помогайло А.Д., Торосян А.А., Распопов Л.Н., Дьячковский Ф.С., Ениколович Н.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 5. С. 1148.
21. Помогайло А.Д., Байшиганов Е., Мамбетов У.А., Хвостик Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 248.
22. Мамбетов У.А., Помогайло А.Д. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимериза- ции олефинов. Сб. 8. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1980. Ч. 1. С. 57.
23. Байшиганов Е., Помогайло А.Д., Сокольский Д.З., Леонов И.Д., Мамбетов У.А. // Комплексная переработка маньышлакской нефти. Алма-Ата: Наука, 1972. Т. 4. С. 139.
24. Помогайло А.Д., Лисицкая А.П., Кузаев А.И., Дьячковский Ф.С. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Сб. 8. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1980. Ч. 1. С. 66.
25. Помогайло А.Д., Иржак В.И., Буриков В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколович Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1160.
26. Львовский В.Э., Фушман Э.А., Дьячковский Ф.С. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 1864.
27. Серебряная И.В., Хрущ Н.Е., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 2. С. 389.

Polymer-Immobilized Metallococomplexes in Catalysis of Olefin Polymerization: Structure and Reactivity (Review)

A. D. Pомогайло and F. S. D'yachkovskii

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka,
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

Abstract – General approaches to preparation of immobilized catalysts, i.e., systems, in which the compound of transient metal is immobilized on a surface of polymer carrier via chemical bonds, were analyzed. Distribution of ions of metal immobilized on the polymer surface was studied, cooperative character of interaction in such systems was established, and specific features in immobilization of heterocomplexes were revealed. For polymerization of ethylene, catalytic behavior of such systems was considered. Principal features of polymerization, as induced by immobilized metallococomplexes, were discussed. As a model of an active surface site, the kinetic behavior of CH_3TiCl_3 immobilized on PE grafted with poly(4-vinylpyridine) was considered. Stability and high activity of immobilized catalytic systems were shown to be related to a marked inhibition of coordinated dissociation in coordination sphere of transient metal.