

РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ”

© 1999 г. Г. П. Белов

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

Российская конференция по металлокомплексному катализу полимеризационных процессов (Черноголовка, 1–4 июня 1998 г.) была приурочена к 90-летию со дня рождения замечательного ученого, профессора, доктора химических наук, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, лауреата Государственной премии СССР Николая Михайловича Чиркова, внесшего значительный личный вклад в развитие как этого научного направления, так и ряда смежных областей науки. В работе конференции приняли участие 115 ученых и специалистов из России (Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск, Иркутск, Нижний Новгород, Уфа, Казань, Нижнекамск, Черноголовка, Троицк), Украины, Германии и Польши. Среди участников было 7 академиков и чл.-корр. АН, 27 докторов и 45 кандидатов наук, представлено 58 устных и 43 стендовых докладов.

Программа конференции включала пленарные, устные и стендовые доклады, которые были тематически разделены на четыре группы.

1. Металлоценовый катализ реакций гомо- и сополимеризации олефинов. Кинетика и механизм реакций как гомогенными металлоценовыми комплексами, так и нанесенными на полимерные и неорганические носители. Механистические аспекты металлоценового катализа. Реакции металлоценовых каталитических систем с мономерами диенового ряда. Аспекты синтеза новых металлоценовых комплексов и химические реакции с их участием.

2. Кинетика и механизм реакций полимеризации олефинов и диенов в присутствии гетерогенных каталитических систем. Титан-магниевые, ванадий-магниевые катализаторы, иммобилизованные каталитические системы.

3. Кинетика и механизм реакций сополимеризации олефинов и полярных мономеров (преимущественно альтернативной сополимеризации олефинов и диенов с монооксидом углерода) в присутствии палладиевых комплексов.

4. Практические проблемы реализации отдельных реакций ди-, олиго- и полимеризации

олефинов и диенов (включая и принципиально новые решения конструкций реакторов), а также свойства гомо- и сополимеров олефинов и некоторых композиционных материалов на их основе.

Первое заседание конференции было посвящено жизни и научной деятельности Н.М. Чиркова. Один из его первых учеников – С.Г. Энтелис сделал прекрасный доклад об этом. И.И. Моисеев и Н.Б. Либрович в своих докладах отразили период работы Н.М. Чиркова до 1958 г. в области кислотного катализа и современные тенденции в кислотном катализе. С воспоминаниями о Н.М. Чиркове выступили Ф.И. Дубовицкий и Р.Х. Кудашев.

Остальные заседания были посвящены проблемам металлокомплексного катализа олефинов, диенов, различных виниловых мономеров. Это направление исследований начало активно развиваться после открытия в 1955 г. Циглером и Натта комплексным металлоорганическими катализаторами, и Н.М. Чирков начиная с 1958 г. и до конца своей жизни (1972 г.) чрезвычайно активно и плодотворно работал в этой области. Интенсивные фундаментальные исследования способствовали развитию прикладных исследований по синтезу крупнотоннажных гомо- и сополимеров олефинов и диенов, в результате которых производство полиэтилена, полипропилен, ряда высших полиолефинов, полибутидена и полизопрена осуществляется главным образом в каталитических процессах с участием металлокомплексов переходных металлов. Работа конференции выявила наиболее актуальные задачи в области металлокомплексного катализа полимеризационных процессов.

Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений является катализ металлоценовыми комплексами IVB группы в комбинации с различными катионгенерирующими агентами (полиметилалюмоксан, перфторфенилбораны, бораты, карбораны, металлкарбораны и т.д.). Эти гомогенные каталитические системы (четвертое поколение циглеровских катализаторов) проявляют чрезвычайно высокую активность в реакциях

гомо- и сополимеризации олефинов. Особенностью данных каталитических комплексов является связь геометрии и структуры с их стереодействием в полимеризации хиральных мономеров, а также возможность получения новых полимерных материалов с уникальными и даже необычными свойствами. Актуальными на ближайшие годы задачами являются исследования природы и строения активного центра в реакциях гомо- и сополимеризации, механизмов стереодействия, создания каталитических систем, позволяющих контролировать проведение реакции полимеризации и целенаправленно получать полимеры с заданными свойствами.

Поиск и разработка новых комплексных катализаторов на основе переходных металлов, способных вести реакции сополимеризации олефинов и диенов с различными виниловыми мономерами (стиролом и его производными, акриловыми мономерами).

Более интенсивное развитие исследовательских и прикладных работ в области синтеза и исследования свойств нового поколения функциональных сополимеров – чередующихся сополимеров олефинов, диенов, виниловых, мономеров с монооксидом углерода. Эта область исследований зародилась только 10 лет назад и по своему научному и особенно практическому приложению будет иметь в перспективе не меньшее значение, чем открытие в 1955 г. катализаторов Циглера–Натта.

Краткий обзор докладов, представленных на конференции, может проиллюстрировать эти заключения. С аналитическими докладами, посвященными достижениям, проблемам и перспективам в области металлоценового катализа реакций полимеризации, олигомеризации и стереоспецифической полимеризации α -олефинов выступили С.С. Иванчев (АО “Пластполимер”, Санкт-Петербург) и В.И. Цветкова (ИХФ РАН, Москва). Синтетические подходы к созданию новых *ansa*-комплексов металлов IVB группы и их катализической активности в полимеризации олефинов; лантанидоценов (катализаторов полимеризации метилметакрилата и стирола), палладийценов (катализаторов полимеризации норборнена и его производных) были представлены в докладах Д.А. Леменовского и Б.М. Булычева (МГУ, Москва), Л.И. Вышинской (Институт химии при НГУ, Нижний Новгород), В. Хуна (Университет г. Ульм, Германия) и других докладчиков. Тенденциям развития работ в области химии алюмоксанов, а также механистическим аспектам их сокатализитического действия был посвящен доклад Н.Н. Корнеева (ГНИИХТЭОС, Москва). Аспекты формирования активного центра, его природа, реакционная способность металл-углеродной связи, влияние заместителей в галтосвязанных лигандах были предметом устных докла-

дов Н.М. Бравой, О.Н. Бабкиной, Н.Е. Хруш (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка). Синтезу и свойствам изотактического и синдиотактического ПП, полученного в среде жидкого мономера, были посвящены доклады А.М. Аладышева и П.М. Недорезовой (ИХФ РАН, Москва).

В докладе Е.П. Талзи (Институт катализа СО РАН, Новосибирск) рассмотрена проблема идентификации активных интермедиатов посредством ЯМР- и ЭПР-спектроскопических исследований продуктов взаимодействия цирконоценов с алюмоксанами. Гомогенные комплексы металлоценов в комбинации с различными активаторами широко используют для высокотемпературной полимеризации этилена (А.А. Баулин, АО “Пластполимер”, Санкт-Петербург), сополимеров этилена со стиролом (Т.А. Сухова, Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка). Разрабатываются подходы к использованию и изучению формирования на неорганических и полимерных носителях металлоценовых комплексов (Н.В. Семиколенова, В.Н. Панченко, Институт катализа СО РАН, Новосибирск).

Большая группа устных и стендовых докладов была посвящена различным аспектам катализа полимеризации диенов под действием металлоорганических катализаторов (К.С. Минскер, Государственный университет, Уфа; Е.И. Тинякова, К.Л. Маковецкий, Л.А. Нехаева, Е.А. Мушкина, ИНХС РАН, Москва; Р.Х. Кудашев, Аграрный университет, Уфа). В докладе Д.Ф. Гришина (НИИХимии при НГУ, Нижний Новгород) на основе собственных экспериментальных и литературных данных рассмотрено влияние координационно-ненасыщенных элементоорганических соединений II–V групп на реакционную способность макрорадикалов в условиях гомо- и сополимеризации виниловых и некоторых других мономеров. Физические факторы, определяющие реакционную способность мономеров в реакциях радикального присоединения, были рассмотрены Е.Т. Денисовым (ИПХФ РАН, Черноголовка).

Механизму формирования и катализа катионными комплексами никеля и палладия реакций ди- и олигомеризации алkenов был посвящен доклад Ф.К. Шмидта (Иркутский государственный университет). Обсуждены новые, нетрадиционные методы целенаправленного формирования *in situ* координационно-ненасыщенных катионных комплексов никеля. К. Чая (Университет в г. Ополе, Польша) и Б. Кроль (Университет в Режеве, Польше) представили интересные сообщения об особенностях катализа нанесенным ванадиевым катализатором полимеризации этилена и эффекта форполимеризации при стереоспецифической полимеризации пропилена на свойства образующегося полипропилена. В пленарном

докладе Г.П. Белова (ИПХФ РАН, Черноголовка) рассмотрены аспекты синтеза, свойств и модификации нового поколения функциональных чередующихся сополимеров на основе олефинов иmonoоксида углерода. Е.Г. Чепайкин (Институт структурной макрокинетики РАН, Черноголовка) на примере изучения трех катализитических систем для чередующейся сополимеризации этилена и СО представил данные по кинетическим закономерностям и механизму сополимеризации.

Большая доля представленных на конференцию докладов является составной частью научно-исследовательских работ, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований, другими фондами и контрактами. Конференция отмечает высокий теоретический и экспериментальный уровень выполненных исследований, их несомненную актуальность и практическую значимость. Особенно следует отметить перспективность дальнейших работ в области металлоценового катализа олефинов и диенов и чередующейся сополимеризации олефинов, диенов и виниловых мономеров с monoоксидом углерода.

В целом программа конференции отличалась достаточно широким и глубоким охватом проблем-

мы металлокомплексного катализа. Как пленарные, так и стеновые доклады были встречены с большим интересом и сопровождались оживленными дискуссиями. Положительным является и то, что в наше непростое время конференция способствовала приливу новой волны энтузиазма среди молодых исследователей.

В процессе работы конференции было отмечено, что в отсутствие координации исследований в области полимеризации олефинов под действием металлокомплексных катализаторов целесообразно восстановить работу межинститутского семинара по полиолефинам.

Участники конференции отметили ее высокий научный уровень и хорошую организацию. Конференция проводилась под эгидой Российской академии наук (Отделение общей и технической химии, Научный совет по высокомолекулярным соединениям, Институт проблем химической физики, Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова). Финансовую поддержку в проведении симпозиума оказали Российский фонд фундаментальных исследований и Институт проблем химической физики Российской академии наук.