

УДК 541(64+128)

## РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2008 г. А. Д. Помогайло

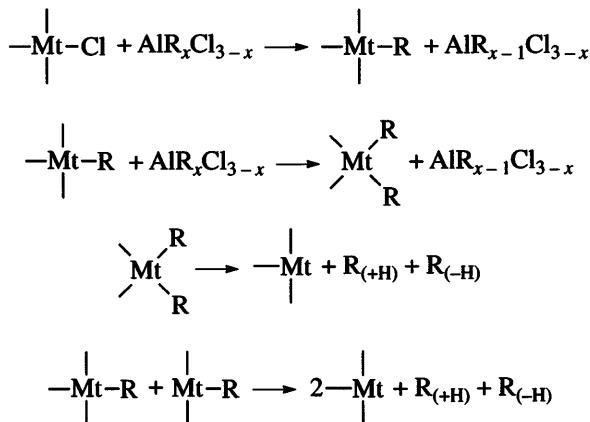
*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1*

Анализируется современное состояние исследований по созданию металлокомплексных катализаторов полимеризации олефинов, иммобилизованных на полимерных носителях. Рассмотрены типы полимеров, используемые для связывания соединений переходных металлов и алюминийорганических компонентов, топохимия их распределения и превращения в ходе катализируемой реакции. Полимер-иммобилизованные биметаллические катализаторы – перспективное направление в катализе полимеризационных процессов, в котором главная роль макролиганда сводится к объединению активных центров разного типа. Показано, что в металлоценовых и постметаллоценовых катализаторах сохраняются те же конструкционные принципы иммобилизации, что и для металлокомплексных катализаторов первого поколения. Обсуждается возможность выделения и исследования активных интермедиатов, предоставляемая полимерным носителем, и влияние иммобилизации на молекулярный дизайн полимерных систем.

### ВВЕДЕНИЕ

К многочисленным научным предвидениям Николая Михайловича Чиркова следует отнести и замысел создания металлокомплексов, закрепленных на полимерных носителях. Эта простая и многообещающая идея вытекала из фундаментальных исследований кинетики и механизма полимеризации  $\alpha$ -олефиновых мономеров под действием металлоорганических катализаторов, выполненных его школой. Напомним [1], что полимеризационный процесс в таких системах сопровождается быстрым и необратимым восстановлением соединения переходного металла, приводящим к резкому падению скорости полимеризации во времени. Чаще всего причиной этого является моно- и бимолекулярная дезактивация активных центров, включающая реакции вторичного алкилирования, диспропорционирования алкильных групп в координационной сфере переходного металла или диспропорционирования алкильных радикалов двух реакционных центров:

E-mail: adpomog@icp.ac.ru (Помогайло Анатолий Дмитриевич).



Предотвращение подобных трансформаций в гомогенных и псевдогомогенных катализитических системах могло бы привести к повышению их эффективности. Одной из возможностей увеличения эффективности металлокомплексных катализаторов такого типа в полимеризации олефинов является иммобилизация активных центров на носителях.

Отметим, что подобные процессы часто протекают и в ферментативном катализе. Проблема их пространственного разделения и предотвращения решена иммобилизацией на твердых носителях [2]. Неорганические матрицы сравнительно давно и успешно применяются и в металлокомплексном катализе полимеризационных процес-

сов [3]. Это привело не только к созданию новых типов катализитических систем, но и к развитию самостоятельного научного направления – так называемого полимеризационного наполнения [4]. Новый этап исследований (с начала 70-х годов XX века) ознаменовался широким использованием в качестве носителей макролигандов не только для катализаторов полимеризации, но и для катализаторов гидрогенизационных, окислительных процессов, активации малых стабильных молекул и т.д. [5, 6].

В настоящей статье нами сделана попытка представить развитие исследований в этой области, уделив основное внимание последним достижениям.

### МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Первоначально для иммобилизации металлокомплексов использовались карбо- и гетероцепные полимеры, имеющие функциональные группы – гидроксильные, карбоксильные, амино- или фосфорсодержащие. Их получали как методом полимеризации или сополимеризации соответствующих мономеров, содержащих функциональные группы, так и введением последних методами полимераналогичных превращений в уже готовые полимерные носители – гранулированные, спичевые оптимальным количеством кросс-агента, с определенной плотностью, обеспечивающей достаточные проницаемость и механическую прочность гранул носителя [7]. При этом макромолекулярные металлокомплексы могут быть приготовлены с использованием порошков, пленок, волокнистых материалов (полиацетатное, полiamидное волокна, хлопок, вискоза). Такой гетерогенизацией гомогенных и псевдогомогенных систем действительно удалось повысить их активность, но лишь в 3–5 раз (рис. 1) (вероятно, из-за своеобразного “окклюзионного” эффекта – микрокапсулирования значительной части активных центров в объеме полимера-носителя для полимеризуемого мономера создается дополнительный диффузионный барьер).

Другой метод – создание гель-иммобилизованных систем ставит своей целью продуктивное использование всего объема полимера с закрепленными в нем активными центрами [8]. Это достигается связыванием компонентов катализатора с

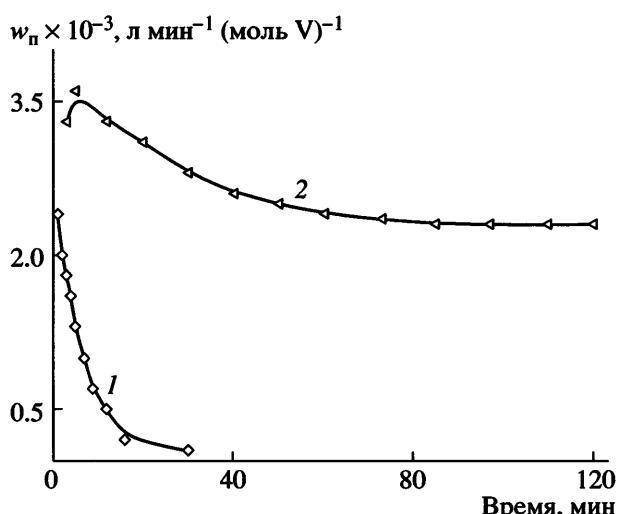


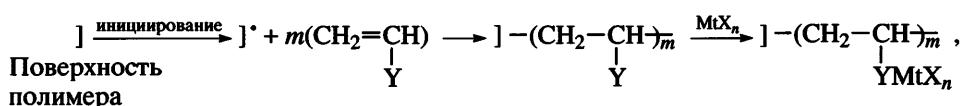
Рис. 1. Кинетика полимеризации этилена с системами  $VCl_4-(i\text{-}Bu)_2AlCl$  (1) и  $VCl_4$ –гидролизованный сополимер стирола с винилацетатом– $(i\text{-}Bu)_2AlCl$  (2).  $c_{C_2H_4} = 0.04$  моль/л, 313 К, бензол, Al : V = 50.

полимером, представляющим собой в рабочем состоянии набухающий “мозаичный” гель. Он не растворим в реакционной среде, однако проницаем для растворителя и компонентов катализитической системы. Их основу составляют каучуки (этиленпропиленовые, тройные сopolимеры этилена, пропилена и несопряженного диена), к которым радикальными методами привиты функциональные мономеры (в оптимальных вариантах винилпиридины). Окончательная стадия конструирования таких носителей – сшивание каучуковой основы с образованием трехмерных сеток, предотвращающих диспергирование катализатора в реакционной среде. Однако при полимеризации этилена с гель-иммобилизованными системами для элементарных стадий роста цепи в геле появляются внутридиффузионные ограничения – модуль Тиле (отношение характеристического времени диффузии к характеристическому времени реакции)  $\alpha \gg 1$ . Это обусловлено “сверхравновесным” набуханием спичевых частиц катализатора за счет накопления образующегося полимера внутри заранее полученной трехмерной сетки полимерного носителя [9].

Для создания высокоэффективных систем (например, обладающих активностью, превышающей производительность промышленных катализаторов полимеризации этилена в 50–250 раз) необходимо было разработать принципиально

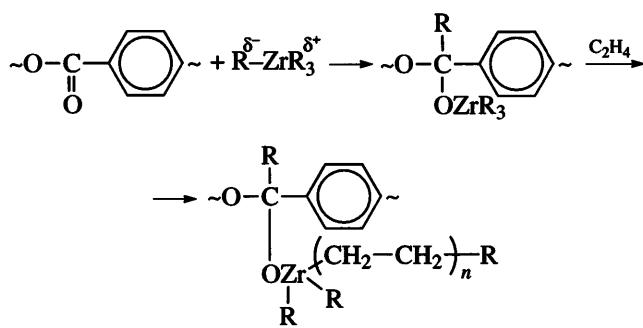
другие подходы к синтезу полимерных носителей и катализаторов на их основе. Поскольку топохимию закрепленного катализатора определяет характер распределения функциональных групп полимера, для таких целей удобным оказался метод, основанный на вынесении реакционных центров (функциональных групп, донорных центров, хелатных узлов) лишь на поверхность полимерного носителя путем газофазной прививочной полимеризации соответствующих мономеров [10]. Об-

щая схема получения носителей такого типа может быть сведена к следующему. Порошкообразный полимер-подложка с размером частиц 10–100 мкм (ПЭ, ПП, сополимер этилена с пропиленом и другие) подвергается механическому, химическому или радиационно-химическому воздействию в присутствии прививаемого функционального мономера с последующей его прививкой на образовавшихся активных центрах:



где  $\text{Y} = -\text{OH}, -\text{NHR}, -\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{SR}, -\text{OCOCH}_3, -\text{COOH}, -\text{C}\equiv\text{N}, >\text{P}-\text{O}-, -\text{PR}_2$  и т.д.

Специальными исследованиями [11] показано, что оптимальным носителем является ПЭ с привитым функциональным покровом из полидиаллиламина, содержание привитых фрагментов в котором 0.5–5.7 мас. %, а толщина рыхлого привитого слоя 10–30 нм. Компоненты катализатора – соединение переходного металла либо алюминийорганическое соединение – проникают на глубину до 10 монослоев прививаемого мономера [12]. Интересно, что при связывании с полимером (на примере волокон ПЭТФ) однокомпонентных катализаторов полимеризации этилена титан- и цирконийорганических соединений по типу



глубина их проникновения оценивается в 20 монослоев [13]. Как видно из рис. 2, при такой гетерогенизации гомогенной катализитической системы  $\text{Ti(OBu)}_4/\text{AlR}_2\text{Cl}$  достигается повышение ее активности в 100–150 раз. Значительно (до 11 кДж/моль) снижается эффективная (расчетная по начальным участкам кинетических кривых) энергия активации полимеризации по

сравнению с гомогенной (58 кДж/моль). Вероятно, при иммобилизации громоздкого  $\text{Ti(OBu)}_4$  на макромолекулах реализуются наиболее благоприятные структуры активных центров, в которых энергетический барьер реакции внедрения мал. Одной из причин этого может быть структурное соответствие или согласованная подстройка катализитической матрицы и субстрата подобно тому, как это имеет место в биологических процессах [2]. Многочисленные исследования показали, что в иммобилизованных системах медленнее формируются активные центры, но наряду с этим замедляется и развитие дезактивационных процессов [6]. Другими словами, дезактивация активных центров лимитируется реакциями их образования, и поверхность полимерного носителя вместе с привитым функциональным покровом является стабилизирующим фактором, разделяя их на достаточно большие расстояния и предотвращая их дезактивацию. Размер активного центра, определяемый основанием одной спиральной цепочки, оценивается в  $0.4 \text{ нм}^2$  [1]. Максимальная активность катализитической системы  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  в полимеризации этилена наблюдается при содержании ванадия  $1.2 \times 10^{15} \text{ атомов}/\text{см}^2$  ( $12 \text{ атомов}/\text{нм}^2$ ), включая возможность их проникновения в глубину привитого слоя.

Как и для других гетерогенных катализаторов, имеет место экстремальная зависимость активности металлокомплексных систем от поверхностной плотности (концентрации) закрепленных металлокомплексов, которые существуют как в виде изолированных комплексов, так и кластеров [14]. С повышением концентрации  $\text{MtX}_n$  соотношение между

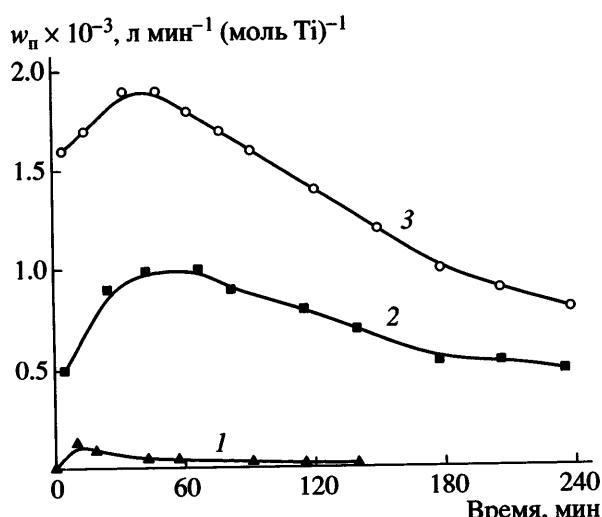


Рис. 2. Кинетика полимеризации этилена с гетерогенизированными системами на основе  $Ti(OBu)_4-AlEt_2Cl$ . Полимерные носители: 1 – система без носителя, 2 – ПЭ с привитым полиаллиламином, 3 – ПЭ с привитым полиаллиловым спиртом. Толуол,  $p_{C_2H_4} = 1$  МПа, 343 К,  $Al : Ti = 100$ .

этими формами изменяется. Не исключено, что активные центры в иммобилизованных системах формируются из изолированных ионов переходного металла, стабилизированных кластерными образованиями. Оценить долю таких прекурсоров трудно, поскольку их число изменяется в ходе катализического процесса.

Константы скорости реакции роста цепи для сопоставляемых систем практически одинаковы (например, при полимеризации этилена коллоидно-дисперсной системой  $VCl_4/Al(C_2H_5)_2Cl$  при 333 К расчетная  $K_p = 41 \times 10^3$  л/моль с; для систем, иммобилизованных на различных полимерных носителях, константа скорости реакции роста цепи изменяется от  $28 \times 10^{-3}$  до  $48 \times 10^{-3}$  л/моль с). Из этого факта следует, что в катализе иммобилизованными системами резко уменьшается предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости реакции. Наблюдаемый компенсационный эффект (с учетом концентраций центров роста  $n_p$  и средних эффективных значений энергии активации) свидетельствует о том, что в реакциях активных центров затрагиваются многие близлежащие фрагменты макролигандов. Это подтверждено экспериментально при изучении температурного поведения таких систем в полимеризации этилена. В определенном температурном интервале – до температур стеклования

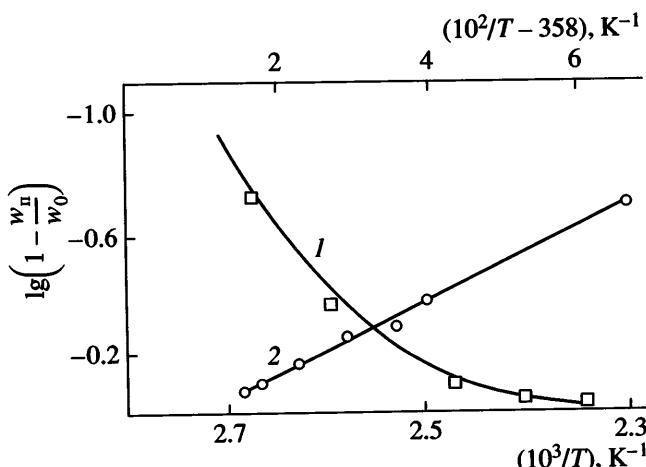


Рис. 3. Выполнение зависимостей для функций  $\lg(1 - w_n/w_0)$  от  $1/T$  (1) и  $1/(T - 358)$  (2).

(или размягчения) полимерного носителя ПЭ, содержащего привитой поли-4-винилпиридин (303–360 К), скорость полимеризации увеличивается в соответствии с законом Аррениуса. Эффективная энергия активации составляет обычную для анионо-координационной полимеризации величину 16 кДж/моль [15]. В то же время в области температур 360–423 К, при которых сегменты цепи носителя (и привитые лигандные фрагменты с закрепленными на них активными центрами) обладают достаточно большой подвижностью и определяющей является релаксация, относящаяся к переориентации всей макромолекулы полимерного лиганда, температурный коэффициент полимеризации становится отрицательным (–130 кДж/моль). Если полагать, что это связано исключительно с необратимой дезактивацией активных центров ( $w_d$  – ее суммарная удельная скорость, учитывающая все возможные направления дезактивации системы), то уменьшение скорости полимеризации  $w_p$  может быть выражено уравнением

$$w_d \Delta t = 1 - w_p/w_0,$$

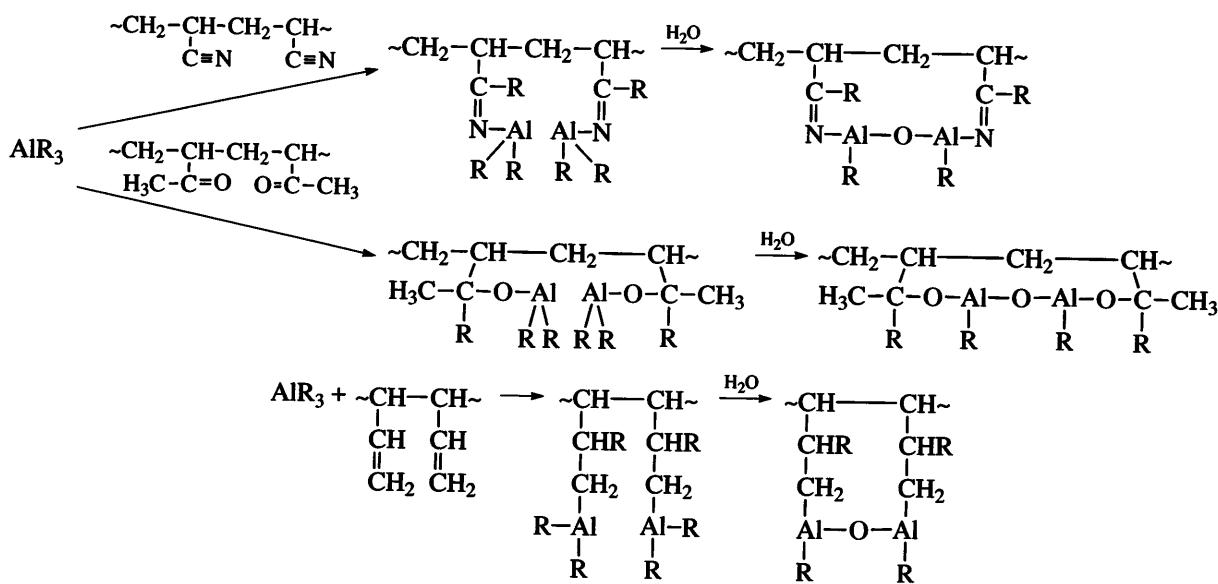
где  $w_0$  – гипотетическая скорость полимеризации в отсутствие дезактивации катализатора.

Действительно, как видно из рис. 3, кривая 1 соответствует часто наблюдаемой зависимости для релаксации сегментального движения:  $E_a$  резко возрастает при приближении к температуре размораживания подвижности. Тогда температурная зависимость скорости релаксации должна спрямляться в координатах, учитывающих темпе-

ратуру, при которой размораживается подвижность привитых фрагментов поли-4-винилпиродина (360 К). В таких случаях повышается роль дезактивационных процессов:  $\lg w_d - (1/\Delta T)$ , где  $\Delta T = T - 360$ , что сопровождается заметным падением скорости полимеризации. Это соответствует экспериментальным результатам (рис. 3, кри-  
вая 2).

При создании эффективных катализаторов в качестве важнейшего фактора, влияющего на стабильность и активность макрокомплексов в процессе полимеризации олефинов, следует учитывать возможность ограничения поступательной подвижности активных центров, связанных с фрагментами цепи полимерного носителя.

Важно, что рассматриваемый подход может быть использован и для присоединения второго компонента металлокомплексных катализаторов – алюминийорганического соединения. Одним из первых исследований в данном направлении является изучение комплексообразования диэтилалюминийхлорида с ПЭГ [16]. В случае полимеров с привитым функциональным покровом, включающим функциональные группы  $>\text{C}=\text{O}$ , группы  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $>\text{C}=\text{N}-$ ,  $\text{C}=\text{C}$ , на поверхности полимера после контролируемого гидролиза могут быть созданы алюмоксановый покров или элементы структуры неорганических носителей, например, по схемам



Как будет показано ниже, такие приемы используют и для иммобилизации на полимерных носителях цирконоценовых катализаторов.

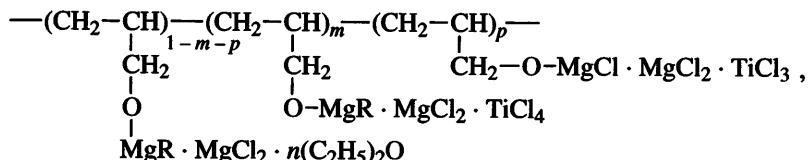
## ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Существует много задач, для решения которых необходимо связывание с полимером ионов двух различных металлов. Одна из них – получение так называемых титан- или ванадий-магниевых катализаторов полимеризации олефинов. Стандартный путь их синтеза – восстанов-

ление солей переходных металлов с помощью магнийорганических соединений – реактивов Гриньара,  $MgCl_2$ ,  $Mg(OH)Cl$  и других. Сравнительно часто исходные компоненты либо формирующиеся биметаллические частицы закрепляют на кремнеземах. В применении к полимерным носителям такое восстановление может осуществляться по различным вариантам [17–19]: связывание магниевого компонента с полимером и последующим “наславлением” соединения переходного металла, его восстановление соединением магния, а затем взаимодействие образующегося продукта с

функциональными группами полимера и т.д. Например, в составе титан-магниевых катализаторов ( $TiCl_4$  + сольватированный реактив Гриньера), сформированных на поверхности полимер-

ного носителя с привитым аллиловым спиртом, присутствуют остаточные Mg-центры, а также биметаллические Ti-Mg-комплексы, включающие  $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$



количественное соотношение между которыми определяется многими факторами. Доля изолированных ионов  $Ti^{3+}$ , стабилизованных  $TiCl_3$  (или  $TiCl_2$ ), которые скорее всего ответственны за формирование  $n_p$ , достигает 50% от содержания титана. Такой состав оптимален для создания высокоэффективных катализаторов полимеризации этилена (выход полимера составляет 550 кг/г  $Ti$  МПа ч).

Обработка поверхности сополимера стирола с дивинилбензолом или его хлорметилированных производных магнийорганическим соединением была использована для получения катализаторов полимеризации этилена [20], хлоридами редкоземельных элементов – для катализаторов полимеризации диеновых мономеров, хлоридами молибдена или вольфрама – для катализаторов полимеризации мономеров ацетиленового типа [21].

### БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

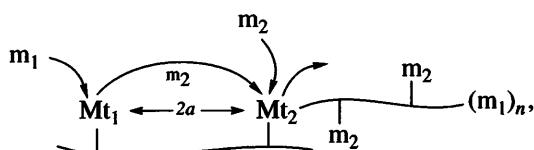
Макролиганды обладают неограниченными возможностями для объединения активных центров различных типов в пределах одной матрицы. Каталитические системы, состоящие из ионов нескольких металлов ( $Mt_1$ ,  $Mt_2$ ), в том числе и закрепленные посредством объединяющего их полимера, могут применяться как в не связанных между собой комбинациях, действуя параллельно и самостоятельно в последовательных стадиях или реакциях, так и совместно (согласовано) в одной реакции. Бифункциональными называют катализаторы, позволяющие активировать последовательные этапы одной многостадийной реакции. Роль дополнительного металла может сводиться не только к участию в катализируемой

реакции (или ее стадии), но и к взаимодействиям  $-Mt_1\dots Mt_2-$ . В таких случаях один из ионов металла является “ловушкой”, связывая другой болееочно с полимером и таким образом предотвращая процессы его миграции и агрегации. Более интересный вариант (матричная изоляция) – связывание дополнительного иона металла ( $Mt_2$ ) между полимер-связанными комплексами  $Mt_1$ , которое способствует их разъединению и предотвращает электронные обмены между ними  $-Mt_1\dots Mt_2\dots Mt_1-$ . Образование слабых связей между металлами, сокристаллизация, формирование интерметаллических соединений и сплавов также могут приводить к стабилизации катализатора и к повышению его активности.

Типичные приемы иммобилизации гетерокомплексов сводятся к двум основным вариантам, приводящим к неконтролируемому (статистическому) и к контролируемому расположению ионов металлов относительно друг друга. Для этого используют последовательное или совместное взаимодействие  $MtX_n$  и  $Mt'X'_m$  с функциональными группами полимера. Последний путь эффективен в том случае, когда реакционноспособные группы полимера специфичны к иммобилизируемому иону определенного металла, однако такие примеры, как правило, редки. Поэтому в каждом конкретном случае после связывания  $MtX_n$  (полученный продукт может рассматриваться как своеобразный макролиганд) подбираются условия для закрепления  $Mt'X'_m$ . Формирующиеся продукты могут быть классифицированы как комплексы комплексов.

Для полимеризационных процессов в плане бифункционального катализа наибольшее значе-

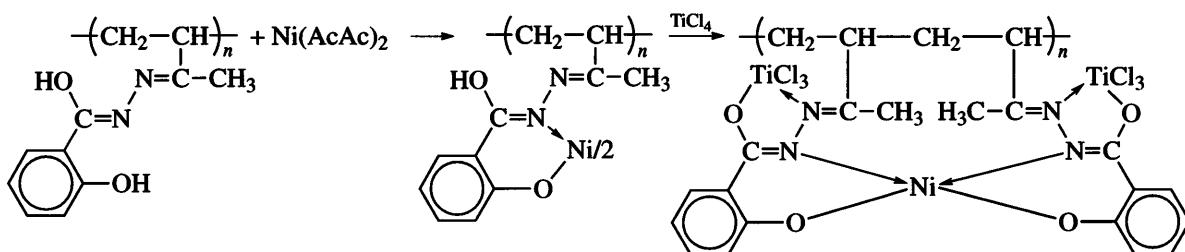
ние имеют согласованные реакции, в которых продукт, производимый на одном металлоцентре, служит субстратом для другого. Типичный пример – получение линейного ПЭНП сополимеризацией этилена с  $\alpha$ -бутиленом, формирующимся *in situ*. Обычное решение этой проблемы основано на введении в ПЭ-цепь короткоцепочечных разветвлений путем катализической сополимеризации этилена с  $\alpha$ -олефинами C<sub>3</sub>–C<sub>10</sub>. Сущность “эстафетной” сополимеризации заключается в использовании бифункциональных катализаторов, в которых в пределах одного макролиганда локализованы активные центры, димеризующие этилен (например, ионы никеля) и сополимеризующие образовавшийся бутен с этиленом (Ti- или V-центры) [22, 23]:



где  $a$  – половина расстояния между Mt<sub>1</sub> и Mt<sub>2</sub>.

Как видно, исходный мономер m<sub>1</sub> на активном центре Mt<sub>1</sub> превращается в мономер m<sub>2</sub> в результате простых реакций ди-, три-, олигомеризации, изомеризации, а на активном центре Mt<sub>2</sub> мономер m<sub>1</sub> сополимеризуется с m<sub>2</sub>. Микроячейка, содержит-

жащая активные центры двух типов, имеет размеры порядка половины среднего расстояния между центрами –Mt<sub>1</sub>...Mt<sub>2</sub>– бифункционального катализатора, и это расстояние может регулироваться на стадии синтеза. Пространственное расположение каталитических центров различной природы определяет протяженность путей переноса реагентов между ними, диффузионные ограничения и существование самого эффекта бифункционального катализа [24]. По некоторым данным [25] размер областиmonoфункционального действия составляет ~12 Å. Контролируемое распределение локализованных каталитических центров в составе гетерокомплекса увеличивает вероятность одновременного воздействия на молекулу субстрата каталитических центров различных типов, что позволяет перейти от многостадийного механизма превращения субстрата к согласованному (эстафетному), образуя своеобразный конвейер. С этой целью поверхность полимерного носителя методами полимераналогичных превращений модифицируют лигандами, селективно связывающими металлы в хелатные узлы (типа полиоснований Шиффа). Так, поли[моноацетилацетонато(гидразидосалицилiden)никель], привитой на ПЭ, является лигандом для TiCl<sub>4</sub> или VCl<sub>4</sub> и формирует строго фиксированные биметаллические макрокомплексы [26]:



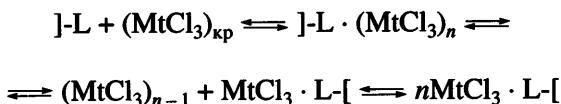
(Ni/2 – эквивалент никеля).

Как показывает анализ, атомное отношение между такими иммобилизованными металлами близко к 1 : 1. Действительно, данный подход позволяет получать сополимеры этилена с бутеном, обогащенные звенями последнего (содержащие до 90 этильных ответвлений на 1000 углеродных атомов – 90 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/1000 C) по сравнению с бифунк-

циональными катализаторами со статистическим расположением металлов (до 40 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/1000 C). Вероятно, этот метод имел бы и практическое значение, если бы удалось преодолеть синтетические трудности и создать удобную технологию приготовления соответствующих катализаторов [27], для чего потребуются дополнительные усилия.

## ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

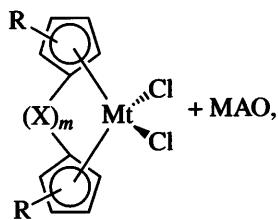
Многообещающим представляется подход модификации стандартных катализаторов стереоспецифической полимеризации этилена, заключающийся в создании субмикрокристаллов  $TiCl_3$  или  $VCl_3$  на полимерном носителе. Возможны разные варианты осаждения и соосаждения  $MtCl_3$  на полимеры, восстановление хемосорбированного  $MtCl_4$  на полимер, различные пути совместного размоля и диспергирования кристаллов  $MtCl_3$ , с сохранением их кристаллографической структуры (например,  $\delta$ - $TiCl_3$ ) [28]. Совместное дробление полимеров с привитым функциональным покровом протекает по двум направлениям – одновременно с уменьшением размера кристаллитов  $TiCl_3$  вплоть до 50 Å в направлении вдоль оси  $z$  (003) происходит химическое взаимодействие функциональных групп полимера с кристаллитами, сопровождающееся их полным исчезнованием:



Активность и стереоспецифичность  $TiCl_3$ , подвергнутого такой процедуре, изменяются. При полном разрушении кристаллической структуры активность увеличивается в 5–6 раз, а стереоспецифичность уменьшается на 15–20% [29].

## ПОЛИМЕР-ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Первые сообщения о таких катализаторах появились достаточно давно [30]. Металлоценовый катализатор представляет собой систему



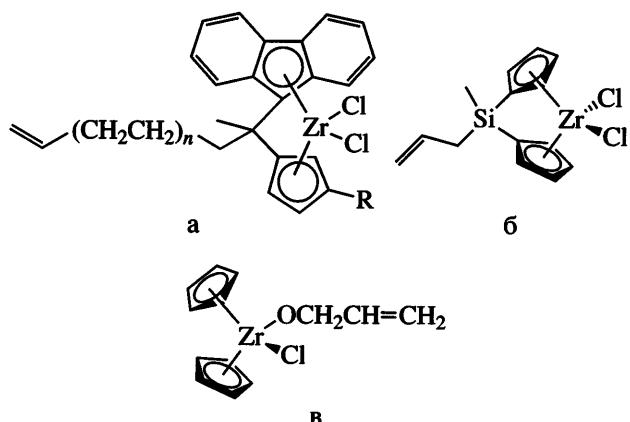
где  $Mt = Ti, Zr, Hf$ ;  $X$  – соединительный мостик, включающий 1–3 атома углерода или атом кремния в основной цепи;  $R$  – углеводородный заместитель в конденсированной системе из инде-

нильных, флуоренильных колец и их производных;  $MAO$  – метилалюмоксан. Такие катализитические системы обладают чрезвычайно высокой активностью. Достаточно упомянуть бис(флуоренильный) комплекс циркония  $Zr(C_{13}H_{4}C_{13}H_8)_2Cl_2/MAO$ . Производительность процесса полимеризации этилена при его использовании составляет 300 т ПЭ/г  $Zr$  ч. Эти же системы позволяют осуществлять контроль за образованием стереоспецифического полимера (например, ПП) и за формированием коротко- и длинноцепочечных разветвлений в цепи в процессах сополимеризации олефинов, генерировать стереоблок-сополимеры (при использовании осциллирующих катализаторов) из одного мономера и т.п. Сразу после открытия гомогенных металлоценовых систем начались поиски путей их иммобилизации [31, 32]. Ставилась задача – при сохранении высокой активности и стереоспецифичности катализатора улучшить технологические свойства этих систем для промышленного их использования: в частности, заменить обычно применяемые ароматические растворители алифатическими, расширить область рабочих температур в сторону их повышения, отрегулировать морфологию, размер частиц и насыпную плотность образующегося полимера для осуществления синтеза полиолефинов как в суспензионном, так и газофазном режиме.

Пути иммобилизации металлоценовых катализаторов на полимерных носителях по существу остались теми же, что и для традиционных катализаторов Циглера–Натта. Они сводились к описанным выше приемам. Наибольшее распространение получил подход, основанный на обработке поверхности полимерного носителя  $MAO$  с последующим связыванием такой модифицированной поверхности цирконий- или гафнийсодержащим компонентом. В качестве полимерных носителей для этого был использован спицкий дивинилбензолом ПС [31] или полистирол-ко-4-винилпиридином [32]. Также в качестве носителя применяют ПЭ, в том числе и ПЭ, модифицированный поверхностным привитым слоем. Поверхность макролиганда предварительно активируют  $MAO$  или  $AlR_3$ , а затем с таким модифицированным носителем связывают соединение циркония. Катализатор, полученный обработкой поверхности полимера  $Al(i-Bu)_3$ , обладает более высокой активностью, чем активированный

МАО [33]. Важно отметить, что проявляя высокую активность, эти иммобилизованные катализаторы сохраняют стереорегулирующие свойства, приводят к образованию полимеров с узким ММР, позволяют использовать в процессе сополимеризации высшие  $\alpha$ -олефины (чаще всего гексен, октен) и дают возможность при высокой активности катализатора получать сополимеры со статистическим распределением  $\alpha$ -олефиновых звеньев в цепи.

Представляют интерес и различные варианты сополимеризации металлосодержащих мономеров с этиленом как возможный путь конструирования гетерогенизированных металлоценовых катализаторов. Так, самоиммобилизация флуоренилиденхлоридных комплексов циркония с  $\omega$ -алкенильным заместителем в  $C_2$ -мостице или  $\omega$ -алкенильным заместителем в положении 3 инденильного лиганда



осуществляется (после их активации МАО) путем сополимеризации с полимеризуемым этиленом – за счет включения цирконоценового (а) комплекса как сомономера в растущую ПЭ-цепь [34, 35]. Другими словами, гомогенный в начале процесса металлоценовый катализатор продолжает полимеризацию уже как гетерогенизированный. Другой подход (б) основан на сополимеризации *анса*-цирконоцена, включающего кремневый мостик [36], или аллилоксициркоцендихлорида (в) [37] со стиролом как путь получения полимер-иммобилизованных катализаторов. Вообще говоря, подобные подходы сродни полимеризации и сополимеризации металлосодержащих мономеров, детально проанализированных в монографии [38]. Первыми представителями таких катализитических систем были  $MtX_n \cdot D/AlR_2Cl$  ( $MtX_n$  –  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$  и т.д., D – 2-винилпиридин, 4-винил-

пиридин [39], акрилонитрил [40], метилметакрилат [41] и другие).

К сожалению, детальные кинетические исследования полимеризационных процессов под действием иммобилизованных цирконоценов и их сопоставление с гомогенными системами еще не проведены. Нет ясности в понимании природы и концентрации их активных форм. Отсутствуют сведения и о попытках связывания с полимерными носителями постметаллоценовых катализаторов полимеризации олефинов – комплексов  $Ni^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Pd^{2+}$ , включающих стерически затрудненные  $\alpha$ -дииминовые лиганды [42], а также комплексов  $Fe^{2+}$  и  $Co^{2+}$  с 2,6-ди(имино)пиридинами [43]. Однако недавно по этому поводу появилось первое сообщение (самоиммобилизация салицилальди(иминато)фенил никеля(II) с аллильным заместителем) [44].

Кроме того, цирконоценовые катализаторы на полимерных носителях были использованы для полимеризации виниловых мономеров, в частности стирола. Полимерными носителями служат сополимер стирола с акриламидом, омыленный сополимер стирола с винилацетатом, содержащий разное количество (от 3 до 19 мол. %) гидроксильных групп [45]. На таких носителях могут быть сформированы фрагменты ценового окружения (например, цикlopентадиенильного) с последующим достраиванием титан- или цирконийсодержащим комплексом и активацией МАО.

## ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕДИАТОВ И ИХ ЭВОЛЮЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Одна из основных целей иммобилизации – возможность выделения промежуточных частиц в ходе катализируемого процесса и проведения неразрушающего контроля природы интермедиатов (в идеальном случае – структуры активных центров) для выявления валентного и электронного состояния переходного металла, его нуклеарности и дисперсности, топографии, доли занятой им поверхности и т.п. Эта задача оказалась не из простых. Был проведен большой объем работ лишь для того, чтобы выяснить самые простые превращения  $MtX_n$  как в ходе иммобилизации, так и катализируемой реакции [46]. Оказалось, что связывание металлокомплекса с полимером стабилизирует связь металл–углерод (показано на примере комплексов  $Ti^{4+}$ ), что вызвано резким

торможением согласованных процессов в координационной сфере переходного металла. Это повышает их стабильность и активность.

Причиной дезактивации гомогенных систем на основе комплексов  $\text{Ni}^{2+}$ , используемых в димеризации этилена в изомерные бутилены, является формирование неактивных сравнительно крупных коллоидных частиц  $\text{Ni}^0$ . Гетерогенизация комплексов никеля предотвращает агрегацию таких частиц и позволяет вовлечь их в редокс-цикл при взаимодействии с  $\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$ . В результате существенно повышаются стабильность и активность никелевого катализатора.

При исследовании полимеризации диеновых мономеров с кобальтовыми катализитическими системами удалось количественно определить содержание кобальта в различных магнитных состояниях: ферро- ( $\text{Co}^0$ ), диа- ( $\text{Co}^+$ ) и парамагнитном ( $\text{Co}^{2+}$ ). Оказалось, что в иммобилизованных системах кобальт, который служит прекурсором для формирования активных центров, почти весь находится в диамагнитном состоянии ( $\text{Co}^+$ ). На процессы, протекающие в кобальтовых системах, влияют добавки воды.

В полимеризации фенилацетилена с комплексами молибдена, связанными с полимерным носителем, образуются три типа полимерных продуктов – высокомолекулярный полифенилацетилен ( $M_n = (7-10) \times 10^3$ ), полимер с  $M = (1.0-1.4) \times 10^3$  и олигомеры (как линейного, так и циклического строения). Образование этих полимеров объясняется многоцентровым механизмом полимеризации с участием иммобилизованных комплексов  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  и  $\text{Mo}^{3+}$ .

### ВЛИЯНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Иммобилизация оказывает существенное влияние на молекулярный дизайн полимеров, в том числе и синтетических полимер-полимерных композиций, формирование в процессе полимеризации частиц заданного размера и формы, образование защитных слоев на поверхности полимеров и т.д.

Как известно, одной из причин, затрудняющих прямое смешение полиолефинов с инженерными пластиками, является неполярный характер по-

лиолефинов. Для улучшения совместимости ингредиентов необходимо повысить адгезию между фазами полиолефина и “полярного” компонента, существенно не меняя строения их фаз. Метод получения молекулярных полимер-полимерных композиций (*in situ*) в ходе катализической полимеризации сводится к следующему [47]. Сначала на полярном компоненте будущей полимер-полимерной композиции (ПВХ, ПММА, поли-4-винилпиридин, ПВС, целлюлоза и т. д.) закрепляют компоненты (или один из них) катализатора и используют нанесенный катализатор в газофазной или супензионной полимеризации  $\alpha$ -олефинов. Различными физико-химическими методами показано, что в синтетических полимер-полимерных композициях в отличие от механических смесей наблюдается взаимодействие между компонентами, вызванное тем, что в процессе роста макромолекул полиолефинов наряду с их кристаллизацией происходит взаимопроникновение (за счет диффузии сегментов макромолекул, химической прививки) одного компонента в объем другого. В такой промежуточный слой вовлекается 4.4–6.7 мас. % ПММА или 1.0–5.6 мас. % ПВХ. Это позволяет существенно улучшить физико-механические и эксплуатационные характеристики формирующихся полимер-полимерных композиций по сравнению с композициями, получаемыми простым смешением соответствующих компонентов того же состава. Подобные эффекты достигнуты и при получении реакторных полимерных смесей под действием цирконоценовых катализаторов [48].

Практический интерес представляют однокомпонентные катализаторы на основе  $\pi$ -аллильных соединений, закрепленных на полимерных волокнах [13]. Так, если носителем являются волокна в виде кордной нити из ПЭГФ или найлона-66, то в результате полимеризации этилена в ориентационной рубашке волокна образуется ПЭ-оболочка (“чехол”), предохраняющая его ядро от разрушения при истирании и защищающая его от влагопоглощения. Подобные подходы используют и для модификации волокон из природных полимеров. Такие примеры приводятся в многочисленных патентах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главной особенностью полимер-иммобилизованного катализа является связывание металло-

комплексов с макромолекулярными лигандами. В катализе полимер-иммобилизованными комплексами наблюдается целый ряд макромолекулярных эффектов: повышенная локальная концентрация активных центров и субстрата в клубках или в доменах макромолекул вблизи активных центров, влияние пространственной структуры полимер-иммобилизованного катализатора, а также вклад ее неравновесных состояний в катализ [6]. Такие системы позволяют в широких пределах регулировать активность и селективность катализаторов для получения полимеров с заданными свойствами, выделять и исследовать методами не-разрушающего контроля их активные интермедиаты. Наиболее интересных результатов в этом направлении следует ожидать от полифункциональных катализаторов, в конструировании которых макролиганд служит звеном, объединяющим разнородные активные центры, создающим и контролирующим их фиксацию на поверхности. Необходимо также отметить и тот факт, что макромолекулярные металлокомплексы в настоящее время используются в качестве прекурсоров в активно развивающихся исследованиях по созданию металлополимерных нанокомпозитов [49].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
- Ленинджер А. Биохимия. М.: Мир, 1974.
- Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980.
- Новокшонова Л.А., Мешкова И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
- Помогайло А.Д. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 67.
- Pomogailo A.D. Catalysis by Polymer-Immobilized Metal Complexes. Amsterdam: Gordon and Breach Sci. Publ., 1998.
- Помогайло А.Д., Лисицкая А.П., Горькова Н.С., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 5. С. 1375.
- Kabanov V.A., Smetanyk V.I. Makromol. Chem. Suppl. 1980. V. 182. № 5. P. 121.
- Попов В.Г., Фомина Н.М. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации оле-
- финов. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1991. Ч. II. С. 59.
- Помогайло А.Д., Крицкая Д.А., Лисицкая А.П., Пономарев А.Н., Дьячковский Ф.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 2. С. 391.
- Pomogailo A.D., Dyachkovskii F.S. // Acta Polymerica. 1984. V. 35. № 1. P. 41.
- Бравая Н.М., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 403.
- Dobbs B., Jackson R., Gaitskell J.N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 6. P. 1429.
- Помогайло А.Д., Никитаев А.Т., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 1. С. 166.
- Помогайло А.Д., Иржак В.И., Буриков В.И., Дьячковский Ф.С., Ениколопов Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1160.
- Popov A.A., Veinstein E.F., Entelis S.G. // J. Macromol. Sci. A. 1977. V. 11. № 4. P. 859.
- Bochkin A.M., Pomogailo A.D., Dyachkovskii F.S. // React. Polym. 1988. V. 9. № 2. P. 99.
- Бочкин А.М., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 4. С. 914.
- Бочкин А.М., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1353.
- Fuhrmann H., Wilcke F.W., Bredereck I. // Plaste und Kautschuk. 1990. B. 37. № 1. P. 145.
- Yu G.Q., Li Y.L. // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by J.C. Salamone. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- Помогайло А.Д., Голубева Н.Д., Ивлева И.Н. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 5. С. 1145.
- Ениколопян Н.С., Распопов Л.Н., Помогайло А.Д., Хрисостомов Ф.А., Бочкин А.М., Филиппов В.В., Никольский В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2624.
- Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Помогайло А.Д., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 3. С. 714.
- Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982.
- Уфлянд И.Е., Помогайло А.Д., Голубева Н.Д., Стариков А.Г. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 27. № 3. С. 885.

27. Помогайло А.Д., Колесников Ю.Н., Шишилов С.С., Соколова А.Г., Оськин В.С., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н., Дьячковский Ф.С. // Пласт. массы. 1977. № 11. С. 30.
28. Саратовских С.Л., Помогайло А.Д., Бабкина О.Н., Дьячковский Ф.С. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 2. С. 464.
29. Дубинина Л.М., Америк В.В., Клейнер В.И., Помогайло А.Д. Матер. симпоз. "Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы." Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1980. Ч. 1. С. 181.
30. Sin H., Kaminsky W. // Adv. Organomet. Chem. 1980. V. 18. № 1. P. 79.
31. Sun L., Hsu C.C., Bacon D.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 8. P. 2127.
32. Roscoe S.B., Frechet J.M., Walzer J.F., Dias A.J. // Science. 1998. V. 280. P. 270.
33. Meng F., Yu G., Huang B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 1. P. 37.
34. Alt H.G. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. № 5. P. 1703.
35. Alt H.G., Köppel A. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1205.
36. Zhu H., Jin C.-X., Hu N. / J. Organomet. Chem. 2002. V. 655. № 1. P. 167.
37. Dzhabieva Z.M., Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D., Shulga Y.M., Bravaya N.M. Book of Abstrs. 12 FECHEM Conference on Organometallic Chemistry. Praqu, 1997. P. 26.
38. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлосодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.
39. Помогайло А.Д., Матковский П.Е., Коновалов В.П., Бейхольд Г.А., Леонов И.Д. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. № 6. С. 1364.
40. Матковский П.Е., Леонов И.Д., Бейхольд Г.А., Помогайло А.Д., Киссин Ю.В., Чирков Н.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 6. С. 1311.
41. Помогайло А.Д., Байшиганов Е., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 220.
42. Johnson L.K., Killian C.M., Brookhart M. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 23. P. 6414.
43. Small B.L., Brookhart M., Bennett A.M.A. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 16. P. 4049.
44. Zhang D., Jin G.X., Hu N.H. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2002. № 6. P. 574.
45. Xu J., Fan Z., Chen D., Feng L.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 11. P. 2127.
46. Помогайло А.Д., Джардимальеева Г.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 12. С. 2403.
47. Помогайло А.Д. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 5.
48. Ушакова Т.М., Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Ладыгина Т.А., Арутюнов И.А., Новокшонова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 197.
49. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.

## Development of Studies Devoted to Design of Polymer-Immobilized Catalysts

A. D. Pomogailo

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia  
e-mail: adpomog@icp.ac.ru*

**Abstract**—The state of the art in the field of designing metal-complex catalysts for olefin polymerization immobilized on polymer supports is analyzed. The types of polymers used for binding transition-metal compounds and organoaluminum components and the topochemistry of their distribution and transformations in the course of catalyzed reactions are considered. Polymer-immobilized bimetallic catalysts show promise in the catalysis of the polymerization process in which the key role of a macroligand is to unite active centers of various kinds. It has been shown that, in metallocene and postmetallocene catalysts, the same construction principles of immobilization are preserved as in the case of first-generation metal-complex catalysts. The possibility of isolating and studying active intermediates offered by the polymer support and the effect of immobilization on the molecular design of polymer systems are discussed.