

КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ, ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ В ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЯХ В РЕАКЦИЯХ ДИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА

Н.А.Зейналов

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

Синтезирован ряд металлокомплексов, иммобилизованных в полимерных гелях с использованием тройного сополимера этилен-пропилен-этилиденнорборнен в качестве каучуковой основы с привитыми цепями поли-4-винилпиридина, полиметакриловой кислоты, поли-4-винилпиридина с полиметакриловой кислотой, 1,2-полибутадиена, полиметакриламида и полиэтиленполиамина. Показано, что иммобилизация комплексов металла в полимерных гелях приводит к существенному повышению активности, селективности и стабильности катализаторов в реакциях димеризации этилена и пропилена.

Металлокомплексный катализ является весьма перспективным для осуществления каталитических нефтехимических процессов. Однако традиционные гомогенные металлокомплексные катализаторы имеют и ряд трудно преодолимых на сегодняшний день недостатков. Одной из основных проблем является отделение таких катализаторов от реакционной среды. К этому можно добавить, что растворимые комплексы часто не обладают большой стабильностью. В ряде случаев растворы комплексов обладают сильными коррозионными свойствами.

В шестидесятые-семидесятые годы прошлого века начали закреплять комплексы на твердых носителях, что позволяло, с одной стороны, выделить катализаторы в отдельную фазу в растворе и в то же время обеспечить близкий к гомогенному катализу механизм реакции. Использование же полимерных комплексообразователей в качестве таких носителей открыло новые возможности варьирования лигандного окружения и регулирования каталитических свойств комплексов. Это достигалось благодаря макромoleкулярной природе полимерных комплексообразователей, а именно, гибкости макромoleкул, их способности принимать различные конформации и возможности варьирования расположения функциональных комплексообразующих групп как в макромoleкулярной цепи, так и в трехмерной полимерной матрице. Важно, что комплексы в данном случае не наносятся, а образуются

между переходным металлом с одной стороны и полимерным лигандом - с другой.

Вместе с тем следует отметить, что катализ на гетерогенизированных металлокомплексах осуществляется только на их поверхности. Иммобилизация же комплексов в сшитых полимерных гелях позволяет получить катализаторы, способные сильно (до 600-800%) набухать в реакционной среде. По существу, в этом случае катализаторы работают как гомогенные, т.к. скорость диффузии реагентов в сильно набухающем полимерном геле близка к скорости диффузии в жидкостях. С другой стороны, такие нерастворимые гели, подобно гетерогенным катализаторам, могут легко отделяться от реакционной среды и повторно использоваться [1-4].

Указанным требованиям отвечает полимерный носитель, материалом для которого служит полимерная дисперсия, где дисперсионной средой является неполярный эластомер, обладающий сродством к реакционной среде, а дисперсионной фазой - более или менее равномерно распределенный в его объеме и химически связанный с дисперсионной средой полярный полимер, содержащий комплексообразующие группы. Эту дисперсию надо сшить до определенной плотности сетки и после обработки соединениями переходных металлов получить набухающие в реакционной среде полимерные гели, в которых иммобилизованы комплексы [5-7].

В качестве полимерной основы для комплексов, иммобилизованных в полимерных гелях, нами был использован этиленпропиленовый каучук, представляющий собой тройной сополимер этилена, пропилена и несопряженного диена (СКЭПТ). К нему в качестве полимерных лигандов прививали 1,2-полибутадиен(1,2-ПБ), поли-4-винилпиридин (ПВП), полиметакриловую кислоту (ПМАК), бинарный лиганд – продукт взаимодействия поли-4-винилпиридина с полиметакриловой кислотой - (ПВП-ПМАК), полиметакриламид (ПМАА) и полиэтиленполиамин (ПЭПА). Полученные после прививки материалы формовали и подвергали вулканизации по остаточным двойным связям до образования сплошной трехмерной сетки из макромолекул полимера-основы. Таким образом сформованная частица представляет собой химически сшитую систему, способную набухать в органических растворителях. Полученный носитель помещали в углеводородный растворитель (н.гептан или смесь метанол-толуол) и в набухом состоянии обрабатывали соединениями никеля (хлорид, ацетилацетонат, нитрат), титана (дибутоксититандихлорид – $Ti(OR)_2Cl_2$) или циркония (дибутоксидцирконий дихлорид- $Zr(OR)_2Cl_2$). Образовавшиеся гель-комплексы промывали растворителем для удаления избытка соединения металла и обрабатывали алюминийорганическими соединениями (АОС), в качестве которых использовали диизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ), этилалюминийдихлорид (ЭАДХ), диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), сесквихлорид-

этилалюминий (СХЭА) и триизобутилалюминий (ТИБА) [8-10].

В данной работе приведены результаты димеризации этилена и пропилена в присутствии иммобилизованных в полимерных гелях комплексов никеля, титана и циркония, описана конформационная настройка тройного сополимера СКЭПТ, эпихлоргидрина (ЭХГ) и ПЭПА на комплексобразование с никелем и приводятся результаты исследования каталитических свойств настроенных комплексных катализаторов, получаемых на их основе.

Димеризация этилена на металлокомплексных никелевых каталитических системах, обычно приводящая к образованию бутена-1, часто сопровождается побочными реакциями, среди которых – изомеризация бутена-1 в смеси бутенов, содимеризация этилена с образовавшимися бутенами, три- и олигомеризация этилена. В результате этих реакций снижается селективность процесса и образуется сложная смесь продуктов.

Известно, что наиболее перспективными катализаторами, селективно димеризующими этилен в бутен-1, являются титановые и циркониевые гомогенные металлокомплексные катализаторы. Основным недостатком этих катализаторов является малая их стабильность. Вместе с тем известно, что большое практическое значение имеет именно бутен-1. Некоторые данные о селективности по бутену-1 никелевых, титановых и циркониевых комплексов в реакции димеризации этилена приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние химической природы макролиганда на селективность процесса димеризации этилена в присутствии никель, титан и цирконийсодержащих комплексов

Каталитическая система	Состав, % (масс.)		
	бутен-1	транс-бутен-2	цис-бутен-2
СКЭПТ-ПМАА- $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ -СХЭА	86.0	11.0	3.0
СКЭПТ-ПВП- $Ti(OR)_2Cl_2$ -ТИБА	99.9	следы	-/-
СКЭПТ-ПВП- $Zr(OR)_2Cl_2$ -ТИБА	99.9	-/-	-/-
СКЭПТ-1,2-ПБ- $Ti(OR)_2Cl_2$ -ТИБА	99.9	-/-	-/-
СКЭПТ-1,2-ПБ- $Zr(OR)_2Cl_2$ -ТИБА	99.9	-/-	-/-
СКЭПТ-ПМАК- $Ti(OR)_2Cl_2$ -ТИБА	67.0	33,0	-/-
СКЭПТ- ПМАК- $Zr(OR)_2Cl_2$ -ТИБА	99.9	следы	-/-
СКЭПТ-ПВП-ПМАК- $Ti(OR)_2Cl_2$ -ТИБА	99.9	-/-	-/-

СКЭПТ-ПВП-ПМАК-Zr(OR) ₂ Cl ₂ -ТИБА	99.9	-	-
СКЭПТ-ПМАА-Ti(OR) ₂ Cl ₂ -ТИБА	99.9	-	-
СКЭПТ-ПМАА-Zr(OR) ₂ Cl ₂ -ТИБА	99.9	-	-

Условия: T=293K, P=0,2 МПа, время – 100 час, мольное соотношение Al/Ni=10, Al/Me=3-4 (Me=Ti,Zr), растворитель – н.гептан.

Как видно, в присутствии иммобилизованных в полимерном геле комплексов достигается высокая и в ряде случаев практически полная селективность в процессе димеризации этилена в бутен -1.

Иммобилизованные в бинарном макролиганде комплексы никеля стабильно работают при соотношении ПВП:ПМАК в пределах 0.8–1.5. За пределами этого соотношения наблюдается снижение химической стабильности катализаторов.

При димеризации пропилена в присутствии никелевых комплексов при основе СКЭПТ-ПВП и СКЭПТ-ПВП-ПМАК преобладающими продуктами являются 4-метилпентен-2 (4-МП-2) и гексен-2, составляющие в сумме 70-75% масс. от

общего количества продуктов.

Характерно, что никелевые комплексы, иммобилизованные в полимерных гелях на основе полимера-носителя СКЭПТ-ПМАА, оказываются значительно более селективными в реакции димеризации пропилена с образованием 4-метилпентена-1(4-МП-1), который является важным мономером для получения стереорегулярного полимера 4-метилпентена-1, используемого для производства медицинского и лабораторного оборудования.

В таблице 2 приведены сравнительные данные по содержанию 4-МП-1 в продуктах димеризации пропилена в присутствии различных никелевых комплексов и гомогенных каталитических систем.

Таб.2. Содержание 4-метилпентена-1 в различных никелькомплексных каталитических системах.

Каталитическая система	Состав димеров, масс.%		Остальные димеры пропилена
	4МП-1	4-МП-2-цис-транс	
1. Ni(RCOO) ₂ -AlR ₂ Cl	0.8	26.7	72.5
2. Ni(RCOO) ₂ -AlR ₂ Cl-P(i-C ₃ H ₇) ₃	4.8	35.2	60.0
3. Ni(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ -4-ВП-AlR ₂ Cl	6.0	52.5	41.5
4. СКЭПТ-ПВП-NiL ₂ -AlR ₂ Cl	5.2	53.6	41.2
5. СКЭПТ-ПВП-ПМАК-NiL ₂ -СХЭА	3.0	56.2	40.8
6. СКЭПТ-ПМАА-NiCl ₂ ·6H ₂ O-СХЭА	46.0	41.0	13.0

L-низкомолекулярный лиганд или кислотный остаток.

Условия: T=293K, P=0,2 МПа, мольное соотношение Al/Ni=10, растворитель – н.гептан.

Видно, что содержание 4-МП-1 существенно зависит от природы лиганда никелевых активных центров. Следует отметить, что при проведении димеризации пропилена в присутствии других синтезированных нами никелевых комплексов на основе носителей СКЭПТ-ПВП и СКЭПТ-ПВП-ПМАК содержание 4-МП-1 в продуктах реакции не превышало 5%.

При применении иммобилизованных в полимерных гелях комплексов для процессов димеризации низших олефинов, образующиеся низкомолекулярные продукты легко диффундируют из объема набухшего геля и проходят в раствор, уступая место новым порциям олефина. Продукты

реакции могут легко отделиться от частиц катализаторов, которые могут быть оформлены в виде гранул, пленок, пластин, либо волокон. Как известно, одной из наиболее важных задач в катализе является создание длительно и стабильно работающих каталитических систем и возможность их многократной регенерации.

Как упоминалось выше, в реакции димеризации низших олефинов наибольшую активность проявляют никелевые, титановые и циркониевые комплексы. Но в отличие от никелевых, титановые и циркониевые комплексы обладают большей селективностью по отношению к димерам этилена. В присутствии же

никелевых катализаторов скорость реакции димеризации высока, при этом наряду с димерами, образуются также тримеры, тетрамеры и олигомеры этилена и пропилена.

Ранее в лаборатории полимерных сорбентов и иммобилизованных металлокомплексных катализаторов института химических проблем НАНА был разработан новый принцип конструирования металлополимерных комплексных катализаторов [11,12]. Принцип предусматривает использование памяти полимерной композиции и заключается в конформационной настройке макромолекул несшитого полимерного комплексообразователя в выгодное для комплексообразования с металлом положение и последующей фиксации, образующихся конформаций межмолекулярным сшиванием. Макромолекулы, сшитые таким образом, могут после удаления металла из сшитой системы запоминать свою конформационную предисторию, т.е. конформации, предпочтительные для адаптации к структуре молекулярных орбиталей шаблонного металла, что приводит к существенному увеличению комплексообразующей способности сшитого полимерного лиганда.

Было показано, что конформационная настройка приводит к существенному улучшению основных сорбционных характеристик полимерных комплексообразователей и каталитических свойств их комплексов с переходными металлами – каталитической активности и селективности [13].

Следует отметить, что упомянутые конформационно настроенные на металлы сшитые полимерные комплексообразователи, ограниченно набухают в воде и в водных растворах солей переходных металлов, практически не набухают в неполярных органических средах и катализ с их участием осуществлялся только на поверхности, что требовало тонкого измельчения металлополимерных комплексов, со всеми вытекающими отсюда технологическими затруднениями.

Представлял интерес применить метод конформационной настройки по

отношению к иммобилизованным комплексам никеля, способным до высокой степени (до 800-1000%) набухать в неполярных углеводородах.

Для получения настроенных катализаторов на основе СКЭПТ, ЭХГ и ПЭПА рассчитанное количество солей металлов растворяли в растворителе (метанол, гептан, толуол) и при перемешивании добавляли к раствору полимера-носителя в гептане. Образовавшиеся комплексы сшивали, как описано в [7], и металлы десорбировали из сшитых таким образом металлополимерных комплексов обработкой 1 н раствором HCl, после чего их обрабатывали по стандартной методике и высушивали.

Таким образом, процесс конформационной настройки СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА на ионы сорбируемых металлов состоит из ряда последовательных стадий: обработка несшитого полимера в растворе ионами комплексообразующего металла, сшивание металлополимерных комплексов и десорбция ионов металла из сшитой системы.

Когда растворы полимера-носителя смешиваются с растворами солей сорбируемых металлов, макромолекулы полимера имеют широкий набор конформаций. При постепенном связывании функциональных групп с ионами металла набор конформаций, которые могут принимать макромолекулы, уменьшается, а при максимальной сорбции металла и выделении комплекса макромолекулы принимают те наиболее выгодные для комплексообразования конформации, где ионы металла уже учтены в качестве элементов структуры. При сшивании металлополимерных комплексов, образовавшихся вследствие такой настройки, оптимальные для сорбции данного металла конформации фиксируются.

После десорбции металла из сшитого комплекса макромолекулы запоминают то состояние, когда они были связаны с металлом, как более предпочтительное для сшитого в их присутствии полимера. Это не означает, конечно, что освободившиеся от металла макромолекулы будут иметь точно

такие же конформации, что и макромолекулы, связанные с металлом. Система после десорбции металла должна перейти в более высокий энергетический уровень, запомнив, однако, в определенной степени свою «предисторию» и это, в свою очередь, должно привести к снижению свободной энергии активации процесса последующей сорбции и улучшению основных сорбционных характеристик полимеров, в частности их комплексообразующей емкости, что позволяет ввести в тот же самый полимер значительно большее количество комплексов связанного металла.

Прививка осуществлена путем обработки (алкилированием) каучука ЭХГ-ом, а затем ПЭПА. Для получения полимера-носителя к 5-10%-ным растворам СКЭПТ в гептане добавляли ЭХГ и выдерживали смесь в течение 3 часов при температуре 50⁰С. Соотношение ЭХГ и СКЭПТ изменяли в пределах 0.4:1.0-3.5, затем в реакционную смесь при температуре 70⁰С в течение 10 часов вводили ПЭПА. Сшивание образцов проводили с помощью перекиси бензоила.

Исследованы комплексообразующие свойства полученных на основе СКЭПТ-ЭХП-ПЭПА полимеров. Используя метод настройки полимера-носителя на металл, получен ряд комплексов. Установлено, что комплексообразующая способность настроенных полимеров существенно (до 10 раз) возрастает по сравнению с ненастроенными.

Исследовали каталитические свойства настроенных комплексов полимеров-носителей с никелем в процессах димеризации этилена и пропилена.

Для выяснения возможностей повышения каталитической активности системы на основе СКЭПТ-ЭХП-ПЭПА-NiL₂ при сохранении ее высокой селективности по димерам в димеризации этилена и пропилена нами осуществлялась настройка катализатора на комплексообразование с никелем и исследовалось влияние настроенного (н) катализатора на процесс димеризации. Кроме этого, сравнение каталитических систем на основе СКЭПТ-ЭХП-ПЭПА-NiL₂ (н) и СКЭПТ-ЭХП-ПЭПА-NiL₂ ненастроенного(нн) представ-

лялось интересным и для выяснения механизма селективной димеризации этилена и пропилена.

Приведены результаты исследования никелевых комплексов четырех видов: СКЭПТ-ЭХП-ПЭПА-NiCl₂·6H₂O (н); СКЭПТ-ЭХП-ПЭПА-NiCl₂·6H₂O (нн); СКЭПТ-ЭХП-ПЭПА-Ni(ацац)₂ (нн) и СКЭПТ-ЭХП-ПЭПА-Ni(нафтенат)₂ (нн). Комплексы никеля обрабатывали АОС, в качестве которых использовали СХЭА и ТИБА.

С целью оптимизации условий процесса было исследовано влияние мольного отношения Al/Ni, температуры, давления, времени реакции на селективность димеризации этилена и активность иммобилизованных в полимерных гелях комплексов. Максимальная каталитическая активность изученных иммобилизованных в полимерных гелях комплексов достигается уже при молярных отношениях Al/Ni, равных 5-10, и при дальнейшем увеличении содержания алюминийорганического соединения практически не меняется. Для эффективной работы аналогичных гомогенных каталитических систем обычно требуется соотношение Al/Ni порядка 50-100 и выше. Зависимость же селективности процесса от мольного отношения Al/Ni практически не меняется.

Так же как никелевые катализаторы на основе СКЭПТ-ПВП, никелевые катализаторы на основе СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА неактивны после обработки ТИБА. При этом, по-видимому, никель в значительной мере восстанавливается до металла, неспособного образовывать активный центр димеризации этилена и пропилена. Поскольку активность в олигомеризации этилена и пропилена при 293, 313, 333, 353 К проявляет лишь образец, обработанный АОС, (СХЭА), можно предположить, что никель активен в состоянии Ni²⁺ или Ni⁺. В пользу этого предположения свидетельствуют данные, полученные методом ЭПР, подтверждающие образование Ni⁺ после обработки восстановленных образцов катализатора СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА-NiL₂ АОС при 293, 313, 333, 353 К.

Активность и селективность настроенных и ненастроенных никелевых катализаторов в димеризации этилена определяется способом приготовления катализатора, и активность возрастает при переходе на настроенные системы. В таблице 3 приведены некоторые получен-

ные нами результаты. Как видно из таблицы 3, конечными продуктами димеризации этилена являются бутены. Важно отметить, что в случае СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА в получаемых продуктах не были обнаружены олигомеры этилена.

Таб. 3. Влияние типа катализатора и способа введения в него никеля на превращения этилена (T=293K, P=0,2 МПа, мольное соотношение Al/Ni=10)

Каталитическая система	Скорость, г C ₂ H ₄ /г.кат.ч	Состав продуктов		
		бутены, %	гексены, %	октены, %
СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА-NiCl ₂ ·6H ₂ O(н)-СХЭА	116	99,9	отсутствуют	отсутствуют
СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА-Ni(ацац) ₂ (нн)-СХЭА	36,7	99,9	отсутствуют	отсутствуют
СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА-Ni(нафтенат) ₂ (нн)-СХЭА	33,4	99,9	отсутствуют	отсутствуют
СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА-NiCl ₂ ·6H ₂ O(нн)-СХЭА	31,2	99,9	отсутствуют	отсутствуют

Действительно, в отличие от ранее синтезированных нами ненастроенных никелевых катализаторов на основе СКЭПТ-ПВП, в котором активность тоже была очень высока, в случае настроенных никелевых катализаторов на основе СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА, в получаемых продуктах не были обнаружены олигомеры этилена, т.е. при этом образуются только димеры этилена. Это очень важно, поскольку в некоторых случаях регулирование процессов до образования димеров имеет большое значение (изомерные

бутены в одном и том же нефтехимическом комплексе могут быть использованы для дегидрирования с получением бутадиена для производства синтетического каучука), а это при высоких скоростях процесса очень сложно. Но настроенные никелевые катализаторы на основе СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА практически решают эту проблему, т.е. останавливают процесс на стадии образования димеров.

Как видно из таблицы 4, аналогичные результаты в присутствии таких катализаторов получаются и с пропиленом.

Таблица 4. Влияние условий димеризации пропилена на активность и селективность каталитических систем.

Каталитическая система	Мольн. соотн. Al/Ni	Температура, К	Состав продуктов			Активность, г C ₃ H ₈ /г.кат.ч
			гексены, %	тримеры, %	тетрамеры, %	
СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА-NiCl ₂ ·6H ₂ O(н)-СХЭА	10	313	99,9	отсутв.	отсутств.	77,3
СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА-Ni(ацац) ₂ (нн)-СХЭА	10	313	99,9	отсутв.	отсутств.	33,4
СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА-Ni(нафтенат) ₂ (нн)-СХЭА	10	313	99,9	отсутв.	отсутств.	31,5
СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА-NiCl ₂ ·6H ₂ O(нн)-СХЭА	10	313	99,9	отсутв.	отсутств.	28,4

В присутствии никельсодержащих полимеров на основе СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА этилен и пропилен при температуре 293-353 К и атмосферном давлении превращаются в димеры. Результаты исследования влияния температуры на активность комплексов, иммобилизованных в полимерных гелях на основе СКЭПТ-ЭХГ-ПЭПА-Ni₂ (н) и(нн)-СХЭА показывают, что в интервале 293К-353К скорость димеризации меняется незначительно, проходя через слабо выраженный максимум в области 313-333 К. Зависимости полностью обратимы по температуре, т.е. снижение скорости в области повышенных температур не обусловлено термической дезактивацией катализатора. Указанный фактор вносит существенный вклад в повышение термической стабильности активных центров иммобилизованных в полимерных гелях комплексов. Отмеченная способность комплексов к саморегулированию обусловлена спецификой поведения полимера – основы в реакционной среде и особенностями конструкции катализатора.

Изменение давления от 0.2 МПа до 4.0МПа практически не влияет на состав продуктов димеризации этилена и

пропилена. Повышение давления оказывает положительное влияние лишь на активность катализатора. Кроме того, настроенные никелевые катализаторы обладают более высокой активностью, чем его ненастроенные аналоги.

Все полученные никелевые, титановые и циркониевые катализаторы стабильно работают в течение длительного времени (сотни часов) и легко регенерируются при обработке АОС, при этом практически полностью восстанавливаются первоначальная активность.

Таким образом, полученные результаты показывают, что иммобилизация металлокомплексов в полимерных гелях приводит к существенному увеличению активности, селективности и стабильности полученных катализаторов в реакции димеризации этилена и пропилена. Это открывает новые возможности макромолекулярного дизайна катализаторов требуемой структурной организации и будет способствовать развитию общих принципов синтеза высокоэффективных, экологически безопасных каталитических систем для жидкофазных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В.А., Сметанюк В.И., Прудников А.И. //Хим. Промышленность. 1979. №11.С.16.
2. Зейналов Н.А., Иванюк А.В., Прудников А.И. и др. // Докл. РАН. 1996. Т.348. №2. С.207.
3. Efendiev A.A. // Makromol. Symp.2000.V.156.P.156.
4. Зейналов Н.А., Иванюк А.В., Адров О.И. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. 1997. Т.39. №8. С.1318.
5. Адров О.И., Бондаренко Г.Н., Зейналов Н.А. и др.// Высокомолекулярные соединения. Б.1996. Т.38. №9. С.1608.
6. Зейналов Н.А. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2000. №10. С.34.
7. Зейналов Н.А. // Азербайджанский химический журнал. 1998. №2. С.47.
8. Efendiev A.A., Shakhtakhtinski T.N., Zeinalov N.A. // In:“Studies in Surface Science and Catalysis” E.Gaigneaux et al.(Editors). Elsevier Science B.V., Louvain-la-Neuvi. Belgium. 2002. 143. P.313.
9. Зейналов Н.А. // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 1998. №10. С.35.
10. Zeynalov N.A., Efendiev A.A. // 11th IUPAC International Symposium on Macromolecule-Metal Complexes (MMC-11, Pisa-Italy). 2005. P.68
11. Efendiev A.A. // Macromol. Symp.1998.V.131.P.29
12. Efendiev A.A., Shakhtakhtinski T.N. // Abstracts of International Confe-

rence "Polymer Materials 2000"
Halle/Salle/ Germany. 2000.P.298
13. Men/shikov S.Yu, Vavasko A.V.,
Petrov L.A., Molochnikov L.S.,

Kovalyova E.G., Efendiev A.A. //
Journal of Molecular Catalysts.
A.Chemistry. 2000. V.158. P.447.

***POLİMER GELLƏRDƏ İMMOBİLİZƏ OLUNMUŞ NİKEL, TİTAN VƏ SİRKONIUM
KOMPLEKSLƏRİ ETİLENİN VƏ PROPİLENİN DİMERLƏŞMƏSİ REAKSİYALARINDA***

N.A.Zeynalov

Üçlü etilen, propilen, etilidennorboren sopolimerinə calaq olunmuş poli-4-vinilpiridin, polimetakril turşusu, poli-4-vinilpiridinlə polimetakril turşusu, 1,2-polibutadien, polimetakrilamid və polietilenpoliamin əsasında polimer gellərə immobilizə olunmuş metal komplekslər sintez olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, polimer gellərə metal komplekslərin immobilizə olunması etilenin və propilenin dimerləşməsi reaksiyalarında katalizatorların aktivliyinin, selektivliyinin və sabilliyinin yüksəlməsinə gətirib çıxarır.

***NICKEL, TITANIUM AND ZIRCONIUM COMPLEXES
IMMOBILIZED IN POLYMER GELS IN THE
REACTIONS OF DIMERIZATION OF ETHYLENE AND PROPYLENE***

N.A.Zeynalov

Metal complexes immobilized in polymer gels based on poly-4-vinylpyridine, polymethacrylic acid, poly-4-vinylpyridine and polymethacrylic acid, 1,2-polybutadiene, polymethacrylamide and polyethylenepolyamine grafted to tertiary copolymer of ethylene, propylene and ethylenenorbornene have been synthesized. It has been established that these catalysts demonstrate higher catalytic activity, selectivity and stability in the reactions of dimerization of ethylene and propylene