

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 2

УДК 541.64 : 547.25

ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ  
ЦИГЛЕРА — НАТТА

*О. А. Пономарев, К. С. Минскер, В. М. Пшеничников,  
Ю. А. Сангалов*

Квантовохимическими расчетами показана предпочтительность реакции роста полимерной цепи с участием группировки  $\text{Al...R...Ti}$  по сравнению с группой  $\text{Ti}-\text{R}$ . Активная роль алюминийорганической компоненты проявляется в том, что она оказывает сглаживающее действие на изменение энергии основного состояния и одновременно способствует стабилизации мономера в форме полимерного звена.

Несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических работ, нет единой точки зрения на механизм элементарного акта присоединения молекул мономера  $M$  к растущей полимерной цепи при ионно-координационной полимеризации под влиянием катализаторов Циглера — Натта.

В настоящее время наиболее широко обсуждается механизм процесса, предложенный Коссе [1—3] и включающий алкилирование  $\text{TiCl}_3$  алюминийорганическим соединением (АОС), хемосорбцию  $M$  на атоме  $\text{Ti}^{3+}$  с образованием поверхностного комплекса и затем движение алкильной группы  $\text{Ti}-\text{R}$  к координационно-связанной молекуле  $M$ . Расширенным итеративным методом Хюкеля показана [3] особая роль  $d$ -орбит переходного металла, которая сводится в основном к их взаимодействию с  $\pi^*$ -орбиталью молекулы этилена, приводя к разрыванию  $\pi$ -связи. Придерживаясь схемы Коссе, на примере катализаторов  $(\text{C}_p)_2\text{TiCl}_2+\text{R}_3\text{Al}$  при использовании полуэмпирического метода самосогласованного поля в [4] удалось подобрать параметры, дающие хорошее количественное согласие с экспериментальными данными для фрагментов комплекса, а также с расчетами, представленными в [3]. Однако оказалось, что дативная связь  $d$ -орбиты атома  $\text{Ti}^{3+}$  с  $\pi^*$ -орбиталью  $M$  не играет существенной роли в ослаблении  $\pi$ -связи  $M$ . Характерным для [1—4] является вывод, согласно которому группировка  $-\text{AlR}_2$  не влияет на важнейшие энергетические уровни в процессе роста цепи, а лишь обеспечивает высокое координационное число соединению титана.

Принятая в [1—4] модель катализического комплекса не учитывает другой, имеющей не меньшую аргументацию, чем схема Коссе, возможный механизм элементарного акта, рассмотренный, в частности, в [5, 6]. Здесь в отличие от [1—3] считается, что АОС, координируясь с  $\text{TiCl}_3$ , принимает непосредственное участие в реакции присоединения  $M$  к растущей полимерной цепи путем одновременной электрофильной (со стороны  $\text{TiCl}_3$ ) и нуклеофильной (со стороны АОС) атаки  $M$ .

Ниже приведены результаты серии квантовохимических расчетов методом самосогласованного поля по выяснению преимуществ механизма циглеровской полимеризации олефинов согласно [5, 6] перед механизмом процесса, развивающимся в [1—4] (механизмы А и Б соответственно).

Таблица 1

## Положения и ориентация орбиталей атомов углерода по координате реакции

номер атома	C(1)						C(2)						C(3)					
	положение атома			ориентация $p_z$ -орбит			положение атома			ориентация $p_z$ -орбит			положение атома			ориентация $p_z$ -орбит		
	x	y	z	$\eta_x$	$\eta_y$	$\eta_z$	x	y	z	$\eta_x$	$\eta_y$	$\eta_z$	x	y	z	$\eta_x$	$\eta_y$	$\eta_z$
1	1,35	3,77	0	-0,45	-0,89	0	2,50	3,1	0	-0,45	-0,89	0	2,70	0	0	0	-1	0
2	0,67	2,60	0	-0,48	-0,87	0	1,85	1,95	0	-0,42	-0,87	0	2,70	0	0	0	-1	0
3	1,20	2,40	0	-0,64	-0,76	0	2,22	1,52	0	-0,64	-0,76	0	2,70	0	0	0	-1	0
4	1,40	2,34	0	-0,51	-0,86	0	2,60	1,55	0	-0,51	-0,86	0	2,70	0	0	0	-1	0
5	1,57	2,20	0	-0,42	-0,90	0	2,95	1,53	0	-0,42	-0,90	0	2,70	0	0	-0,17	-0,98	0
6	2,00	1,85	0	-0,26	-0,96	0	3,50	1,42	0	-0,26	-0,96	0	3,00	-0,05	0	-0,31	-0,95	0
7	2,30	1,45	0	-0,12	-0,99	0	3,85	1,25	0	-0,32	-0,94	0	3,30	-0,20	0	-0,32	-0,94	0
8	2,50	1,00	0	0	-1	0	4,04	1,00	0	-0,07	-0,99	0	3,90	-0,55	0	-0,07	-0,99	0
9	2,65	0,50	0	0	-1	0	4,19	0,50	0	0	-0,70	0,70	4,19	-0,59	1,09	0	-0,71	0,71
10	2,70	0	0	0	-1	0	4,24	0	0	0,71	0	0,71	5,33	0	1,03	0,71	0	0,71
11	2,70	0	0	0	-1	0	4,24	0	0	1	0	0	5,78	0	0	1,00	0	0

**Выбор модели и геометрический аспект проблемы.** Находящийся на поверхности катализатора ион  $Ti^{3+}$  имеет в основном октаэдрическое окружение, состоящее из четырех ионов хлора, растущей алкильной группы и вакансии, которая в ходе реакции может быть занята молекулой М (этилен). Структурный дефект ионной решетки  $TiCl_3$ , хемосорбирует АОС, формируя полярную группировку  $>Al^{δ+}...R^{δ-}...Ti^{δ+}<$ , являющуюся активным центром (АЦ) полимеризации (рис. 1, а). Молекула М «садится» на вакантное место и хемосорбируется АЦ. В дальнейшем в результате

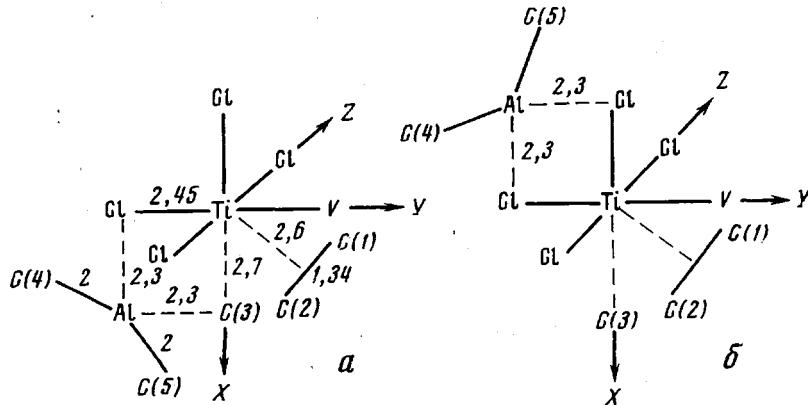


Рис. 1. Расчетные модельные схемы катализитических систем Циглера – Натта на твердом  $TiCl_3$  для механизмов А (а) и Б (б)

те синхронных электронных переходов формируется σ-связь между атомом углерода отрицательно заряженной группы  $R^{δ-}$  и соседним атомом углерода М.

Для сравнения аналогичным образом проводился расчет схемы согласно механизму Б [1–3] и близкого к схеме расчета в [4]. В этом случае влияние группировки  $-AlR_2$  было уменьшено путем удаления ее от реакционного места (рис. 1, б). Координаты C(1), C(2) и C(3) вдоль пути реакции приняты одинаковыми в обоих случаях. Расстояния между атомами Ti, C и Cl взяты из [2], где они определены на основании вандерваальсовых радиусов [7]. Длины связей Al–C(4) и Al–C(5) приняты равными 2 Å [8]. Для связи Al–C(3) под влиянием кристаллической структуры  $TiCl_3$  несколько растянута и оценена в 2,3 Å. Длина связи Al–Cl равна 2,3 Å. Расстояние между атомами углерода C(1) и C(2) в М в ходе реакции менялось от 1,34 Å (мономер) до 1,54 Å (звено полимерной цепочки). Атомы Al и Ti находятся в плоскости  $xy$  для обоих механизмов, атомы C(4) и C(5) – в плоскости, перпендикулярной ей.

Расчеты проводили по координате реакции для конфигураций, суммированных в табл. 1. В ходе реакции изменялось положение и ориентация  $p$ -электрона лишь для атомов C(1), C(2) и C(3). Первая конфигурация орбиталей соответствует случаю, когда М не попадает в поле действия дефектного атома  $Ti^{3+}$  и их взаимодействием можно пренебречь. Вторая конфигурация соответствует хемосорбированной молекуле М с центром двойной связи, находящимся на расстоянии 2,6 Å от  $Ti^{3+}$ . Начиная с момента, когда М занимала вакантное место в кубо-октаэдрической симметрии  $TiCl_3$ , до положения, когда атом C(2) находился на расстоянии 2,1 Å от C(3) (при расстоянии между центром π-связи М и атомом Ti 2,6 Å), изменение конфигурации не приводило к изменению энергии основного состояния. Поэтому в качестве второй конфигурации бралась последняя точка этого участка пути. Последующие конфигурации соответствовали сближению атома C(3) и М, образованию σ-связи C(3)–C(2) и одновре-

менному ослаблению π-связи в M. Последняя конфигурация соответствует полному разрыву π-связи в M и образованию σ-связи в растущей полимерной цепочке, причем атом C(1) занимает положение C(3).

**Методика расчета.** Расчеты проводили методом ССП ЛКАО. В качестве нулевой фоковской матрицы использовали расширенную матрицу Хюккеля с элементами

$$H_{pq} = \frac{kS_{pq}(I_p + I_q)}{2}, \quad (1)$$

где  $S_{pq}$  — интеграл перекрывания орбиталей  $p$  и  $q$ ,  $I_p$  и  $I_q$  — потенциалы ионизации орбиталей  $p$  и  $q$  соответственно. Предварительно было найдено, что для всех случаев следует принять  $k=1$ .

Фоковскую матрицу строили по формулам [9]

$$F_{pp} = H_{pp} + {}^1/{}_2 P_{pp} \gamma_{pp} + \Sigma (P_{rr} - N_r) \gamma_{pr} \quad (2)$$

$$F_{pq} = H_{pq} - {}^1/{}_2 P_{pq} \cdot \gamma_{pq}, \quad (3)$$

где  $P_{pq} = \sum n_\mu c_{rp} c_{\mu q}$  — порядки связей,  $n_\mu$  — число заполнения состояния  $\mu$ ,

$c_{\mu p}$  — компонента вектора собственной функции состояния  $\mu$ ,  $N_r$  — заряд оболочки  $r$ ,  $\gamma_{pq} = \frac{\gamma_p \cdot \gamma_q}{2[1 + 0,06944(\gamma_{pp} + \gamma_{qq})R_{pq}]}$  — двухцентровые интегралы

отталкивания [10],  $R_{pq}$  — расстояние между атомами  $p$  и  $q$ ,  $\gamma_{pp} = U_{pp}^{-1} - U_{pp}^0$ , где  $U_{pp}^{-1}$  и  $U_{pp}^0$  — потенциалы ионизации  $p$ -орбитали в отрицательно заряженном ионе и в нейтральном атоме соответственно.

Пренебрегая взаимодействием нейтральных атомов с электронами и между собой, получаем следующее выражение для полной энергии основного состояния

$$\begin{aligned} E = & \sum_{pq} H_{pq} P_{pq} + {}^1/{}_4 \left( \sum_p P_{pp} {}^2 \gamma_{pp} - \sum_{p,q \neq p} P_{pq} {}^2 \gamma_{pq} \right) + \\ & + {}^1/{}_2 \sum_{p,q \neq p} (P_{pp} - N_p) (P_{qq} - N_q) \gamma_{pq} \end{aligned} \quad (4)$$

Интегралы перекрывания с помощью проектирования выражались для всех видов орбиталей через базисные интегралы  $\int^{sp} (us, mp)$ ,  $\int^{sp} (np, mp)$ ,

$\int^{sp} (np, md)$ ,  $\int^{sp} (us, md)$ , которые вычислялись численным интегрированием слейтеровских функций на ЭВМ. Учитывая, что основное изменение в M касается π-связи, ее моделировали двумя  $p_z$ -орбиталями, лежащими в плоскости  $xy$  на расстоянии 1,34 Å друг от друга. На атоме Ti из пяти  $3d$ -орбиталей рассматривались только две —  $d_{xy}$  и  $d_{x^2-y^2}$ , которые лежат в плоскости  $xy$  и имеют наибольшее перекрывание с орбиталями M, а также все  $4p$ - и  $4s$ -орбитали. На атоме Al учитывались все  $3s$ - и  $3p$ -орбитали; на атомах хлора были оставлены по одной  $3p$ -орбитали, направленные к атому Ti, а на атомах C(3), C(4) и C(5) — по одной  $2p$ -орбитали, направленной к атому Al. Приведенные эффективные заряды для орбиталей находились по правилам Слейтера, с учетом особенности  $d$ -орбиталей [11]. Потенциалы ионизации для орбиталей Ti брались из [3]. Для R<sub>3</sub>Al параметры  $I$  и  $\gamma$  подбирали с учетом поляризации связи Al—R на 17–20%. Величины, использованные для расчета, приведены в табл. 2.

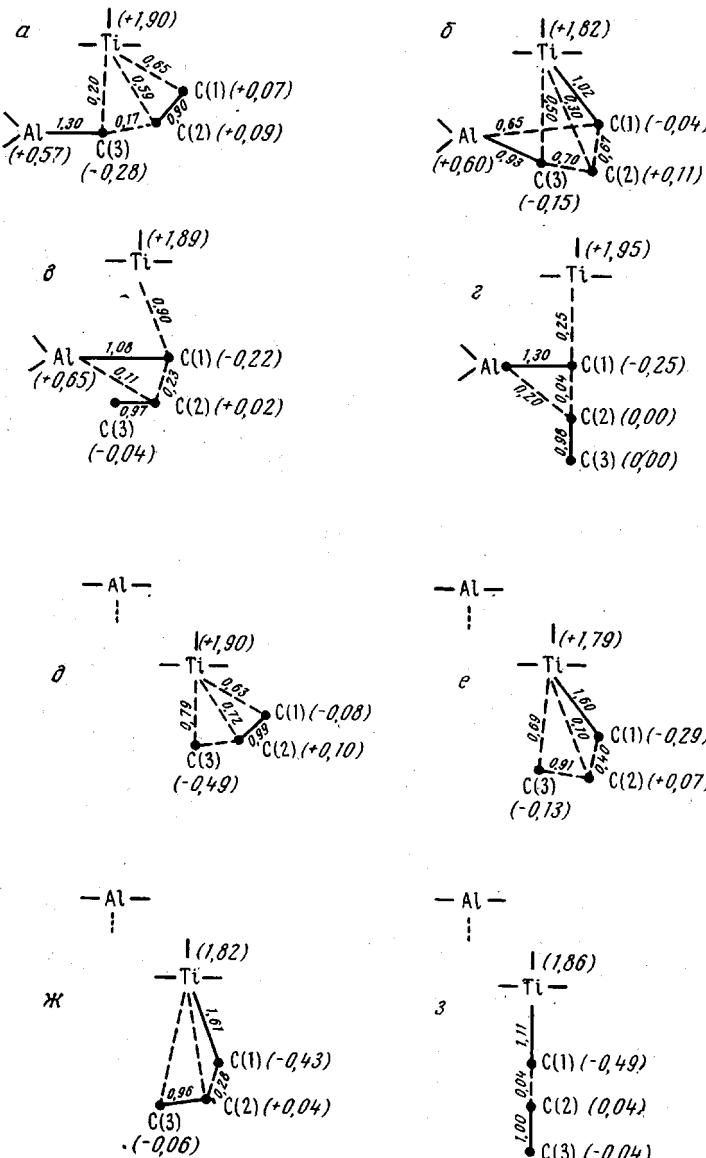


Рис. 2. Изменение зарядов на атомах и порядков связей по координатам реакции  $n=2$  (*a*, *d*); 6 (*b*, *e*); 9 (*c*, *f*) и 11 (*e*, *f*) для механизмов А (*a*-*c*) и Б (*d*-*f*)

Программа для расчета вместе с блоком интегралов перекрывания написана на языке Алгол-60 для транслятора ТА-1М на основе алгоритма, изложенного выше. Для сходимости итерационного процесса ССП ЛКАО двухэлектронные интегралы отталкивания  $\gamma_{pq}$  на первых итерациях были уменьшены в несколько раз от их начальной величины, а на следующих итерациях они постепенно увеличивались до своего истинного значения. Этот метод самосогласования был проверен для сходящихся процессов и дал точное совпадение.

Следует отметить, что хотя орбитальная модель катализитического комплекса, как указано выше, была упрощена, но упрощение в равной степени одинаково касалось обоих рассматриваемых механизмов. Это позволяет

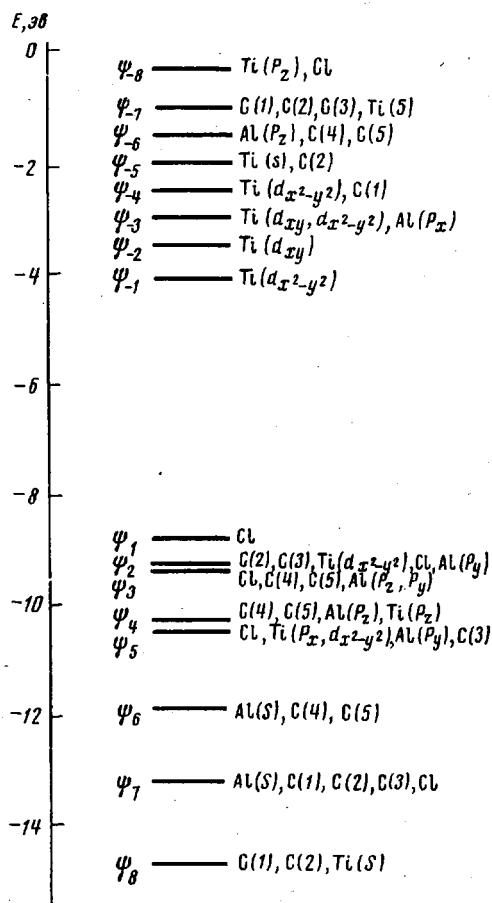


Рис. 3. Распределение состояний молекулярного комплекса

ми незаполненными состояниями являются в основном  $d$ -орбитали атома Ti.  $\psi_2$ -Орбиталь важна тем, что является орбиталью, связывающей Ti с углеродом. Орбиталь  $d_{xy}$  на Ti не принимает участия в связи Ti—C. Самая низкая заполненная орбиталь  $\psi_8$  характеризует связь Ti с молекулой M, вклад же от атомов Cl незначительный. Орбитали  $\psi_5$  и  $\psi_4$  являются антисвязывающими орбиталями Ti с хемосорбированным M. Еще выше расположены антисвязывающие орбитали углерода C(3) с Ti и Al.

с достаточной точностью сравнивать результаты расчетов для выбранных схем и судить о преимуществах одного механизма перед другим.

Электронная структура этиленового комплекса. На рис. 2 дано распределение зарядов и порядков связей для механизмов А и Б.

Расчеты элементов порядков связи  $P_z$ -орбитали углерода с орбиталями Ti показали, что существенная роль при механизме А принадлежит  $-3d_{xy}$ -орбиталям, несмотря на то что она перекрывается хуже, чем  $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталь с  $p_z$ -орбиталью углерода. Для механизма Б связь  $3d_{xy}$  дает отрицательный вклад в суммарный порядок связи, зато  $3d_{x^2-y^2}$  играет положительную роль. В противоположность известным данным [3] расчеты показали, что  $(3d_{xy}-\pi^*)$ -орбиталь поляризована в направлении атома Ti и является незанятой. Таким образом, обратная дативная связь через  $d$ -орбиталя Ti с  $\pi^*$ -орбиталью M не играет существенной роли в ослаблении  $\pi$ -связи, что находится в согласии с расчетами [8].

На рис. 3 изображен орбитальный характер молекулярного комплекса, в котором низши-

Таблица 2

Параметры для расчетов \*

Орбиталь	$H_{pp}$ , $\text{эв}$	$g_i$ , $\text{эв}$	$\alpha$	Орбиталь	$H_{pp}$ , $\text{эв}$	$g_i$ , $\text{эв}$	$\alpha$
Ti — 3d	3,40	5,4	2,13	Cl — 3p	13	9,4	2,03
Ti — 4s	6	5	1,216	Al — 3s	6	6	1,4
Ti — 4p	3,33	3,4	1,026	Al — 3p	5,90	5,5	1,17
C — 2p	11,27	9,3	1,623				

\*  $H_{pp}$  — диагональные матричные элементы гамильтониана,  $g_i$  — двухэлектронные интегралы отталкивания  $\alpha$  — приведенные эффективные заряды.

Связь Al—C(3) поляризована значительно сильнее, чем связи Al—C(4) и Al—C(5), как это и полагалось в [5, 6]. Электронная конфигурация атомов Ti в комплексах для механизмов А и Б одинакова и равна  $3d^0, ^{35}4s^0, ^{84}4p^0, ^{90}$ . В случае механизма А наибольшая электронная плотность  $-0,33$  приходится на  $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, тогда как  $3d_{xy}$ -орбиталь не заполнена. Связь Ti—C(3) поляризована со смещением электронов к атому C(3). Молекула M в начале реакции имеет заряд  $+0,26$ . В течение реакции заряд уменьшается, становясь для конфигурации 9 равным  $-0,20$ , а

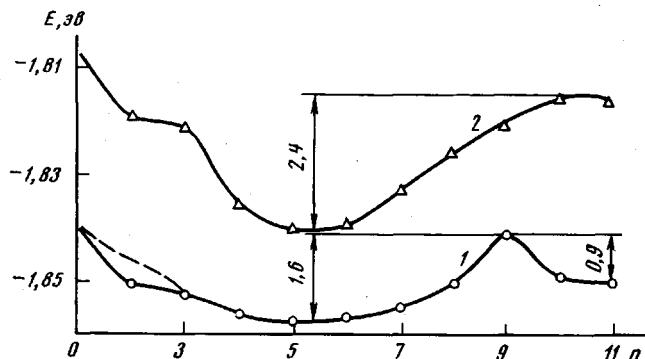


Рис. 4. Изменение энергии основного состояния в ходе реакции полимеризации по механизму А (1) и Б (2)

для 11 равным  $-0,25$ . Атомы Cl являются сильными акцепторами электронов и почти не меняют плотность заряда в процессе реакции (рис. 2). Как и следовало ожидать, атомы Ti и Al оказались существенно положительно заряженными.

Таким образом, предположения о характере распределения зарядов по механизму А (рис. 2, a) подтверждаются. Для механизма Б молекула M сначала нейтральна, хотя ближайший к C(3) атом углерода заряжен положительно ( $+0,1$ ). В процессе прохождения по траектории реакции M становится отрицательно заряженной. Атом C(3) сначала сильно отрицательный ( $-0,49$ ), но заряд его убывает по мере продвижения по координате реакции. Переходное состояние между начальным комплексом AlC и M и конечным состоянием характеризуется выравниванием порядков связей C(1)—C(2) и C(3)—C(2). Изменение порядков связей C(3)—C(2) и C(1)—C(2) характеризует зарождение новой  $\sigma$ -связи и уменьшение порядка  $\pi$ -связи в M при переходе его в звено полимера соответственно. Заметим, что к порядку связи C(1)—C(2) надо прибавить порядок не изменяющейся  $\sigma$ -связи в M, равный единице. Группа атомов C(1), C(2) и C(3) в процессе реакции по механизму Б все время несет на себе отрицательный заряд, причем порядки связей C с Ti больше, чем по механизму А. Это связано, во-первых, с тем, что атомы углерода стараются сгруппироваться около вакантного места, которое должно быть занято атомом Cl, а во-вторых, с высоким координационным числом Ti в случае размещения атома Al с противоположной по отношению к атомам углерода стороны. Как следствие возникает глубокая потенциальная яма (рис. 4), затрудняющая ход реакции. В случае реализации механизма А атом Al активно взаимодействует с атомом C(3), тем самым нарушая структурную строгость координационной сферы Ti. Образование дополнительных связей атома Al с углеродом облегчает перераспределение связей между ними и Ti и замену C(3) на C(1), так как разрыв связи Ti—C(3) компенсируется временной связью Al—C(3).

При перемещении вдоль траектории реакции по механизму А из восьми орбиталей наибольшее изменение претерпевают  $\psi_8$ ,  $\psi_7$  и  $\psi_2$ . Орбитали

$\psi_1$ ,  $\psi_3$ ,  $\psi_4$  и  $\psi_5$  остаются локализованными на атомах Cl и Al,  $\psi_6$  — на атомах Al(s), C(4) и C(5). Эти состояния в ходе реакции изменяются слабо, играя в процессе незначительную роль. Орбиталь  $\psi_2$  описывает связь атома C(3) с Ti на участке траектории от 2 до 7. На участке от 7 до 9 повышение энергии состояния  $\psi_2$  вызвано переходом связи Ti—C(3) в Ti—C(1), которая реализуется в конечном состоянии от позиции 10 до 11. Орбиталь  $\psi_7$  характеризует связь Al—C(3) и C(1)—C(2) на участке от позиции 2 до 3. Участок, заключенный между координатами 3 и 9, характеризует процесс, когда связь C(1)—C(2) переходит в C(2)—C(3). Здесь орбиталь  $\psi_7$  в основном локализована на связи Ti с атомами Cl. На последнем участке траектории изменение энергии состояния  $\psi_7$  показывает, что при хемосорбции M на АЦ стабилизируется связь алкильного углерода C(3) с комплексом TiCl<sub>3</sub> и АОС. Изменение  $\psi_8$  характеризует перераспределение связей между атомами Ti и C(1), C(2) и C(3).

В случае механизма Б наиболее существенные изменения в ходе реакции претерпевают состояния  $\psi_1$  и  $\psi_6$ .  $\psi_1$  характеризует переход связи Ti—C(3) в Ti—C(1). Состояние  $\psi_6$  от положения 2 до 9 (по координате реакции) описывает связь Al с C(4) и C(5), а также связь C(1)—C(2), которая на участке от 10 до 11 переходит в C(2)—C(3), причем вклад от Al в эту орбиталь на этом участке близок нулю.

Изменение полной энергии в ходе реакции. Предварительными расчетами была подобрана наиболее благоприятная траектория движения атомов C(1) и C(2) к алкильной группе АОС с минимумом энергии на каждом участке пути: M, передвигаясь по ван-дер-ваальсовой поверхности атома Ti, приближается к атому C(3). Затем происходило совместное движение всех трех атомов углерода с одновременным разрывом π-связи в M. Конфигурация 11 соответствует полной замене π-связи в M σ-связью атомов C(2) и C(3). Атом C(1) занимает место атома C(3), и исходное состояние восстанавливается. Указанная траектория оказалась наиболее благоприятной для обоих механизмов. Учитывая большую подвижность M за счет теплового движения, такой ход реакции представляется более естественным, чем предложенный в [3], где алкильная группа совершают переход с одного кубо-октаэдрического места симметрии к другому, в котором находится координационно связанная с атомом Ti молекула M.

На рис. 4 приведена диаграмма изменения энергии основного состояния по координате реакции для обоих механизмов, рассчитанная по формуле (4). Переход от конфигурации 1 к 2 отражает хемосорбцию M на Ti<sup>3+</sup>, при этом расстояние между C(1) и C(2) остается равным 1,34 Å. Энергия хемосорбции по расчетам несколько завышена и равна ≈ 1 эв. Учитывая, что при адсорбции этилена на Ti<sup>3+</sup> выделяется малое количество энергии [4], можно предположить, что расстояние между C(1) и C(2) при адсорбции увеличивается. При расстоянии между атомами углерода адсорбированного M в 1,4 Å энергия адсорбции равна ~0,4 эв (пунктир на рис. 4). Энергия активации, полученная расчетом по механизму А, равна 1,6 эв, а по механизму Б — 2,4 эв, т. е. на 0,8 эв выше, чем для механизма А. Конечное состояние в механизме Б неустойчиво, и система может легко вернуться к конфигурациям 5 или 6. Для механизма А энергия конечного состояния 11 лежит ниже барьера на 0,9 эв, что делает его более устойчивым. Таким образом выявляются преимущества механизма полимеризации по схеме А. Очевидно, рост полимера протекает с участием группировки Al...R...Ti [6, 7].

Институт химии  
Башкирского филиала  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 IX 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Cosse*, J. Catalysis, 4, 80, 1964.
  2. *P. Cosse*, Rec. trav. chim., 85, 1151, 1966.
  3. *П. Коссе, П. Рок, И. Х. Шахтшнейдер*, Сб. Основы предвидения каталитического действия, т. 1, труды IV Международного конгресса по катализу, «Наука», 1970, стр. 184.
  4. *D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. P. Stewart*, J. Chem. Soc., Dalton, 1972, 1972.
  5. *К. С. Минскер*, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1965, вып. 2, стр. 67.
  6. *К. С. Минскер*, Диссертация, 1965.
  7. *Л. Полинг*, Природа химической связи, Госхимиздат, 1948.
  8. *Ю. Рогов, Д. Херд, Р. Льюис*, Химия металлоорганических соединений, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 155.
  9. *М. В. Базилевский*, Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул, «Химия», 1969.
  10. *Ю. А. Кругляк*, Методы расчета электронной структуры спектров молекул, Киев, 1969.
  11. *С. С. Бацанов, Р. А. Звягина*, Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов, Новосибирск, 1966.
-