

УДК 541.64:547.315.3

**СТРОЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ
НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА***Минскер В. С., Пономарев О. А., Карнасас М. М.,
Ложакин Г. С., Монаков Ю. Б.*

С помощью метода двухатомных комплексов в молекулах определена структура активных центров полимеризации диенов, сформированных на основе каталитических систем α - $\text{TiCl}_3(\text{VCl}_3)$ и β - TiCl_3 с $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$. Показано, что для активного центра I, образующегося на основе α - $\text{TiCl}_3(\text{VCl}_3) - \text{R}_2\text{AlCl}$, характерно наличие одной мостиковой связи $(\text{Ti} - \text{R} - \text{Al})(\text{V} - \text{R} - \text{Al})$, в то время как в системе β - $\text{TiCl}_3 - \text{R}_2\text{AlCl}$ существует и второй тип активного центра II с двумя мостиковыми связями $\text{Ti} - \text{R} - \text{Al}$. Активный центр I ответствен за образование 1,4-*транс*-структур, а центр II — 1,4-*цис*-полидиенов. Обсуждается возможное влияние структуры активного центра на стереорегулярность образующихся полимеров.

Теоретические аспекты химических реакций полимеризации, протекающие с участием катализаторов Циглера — Натта, как правило, далеки от разрешения, хотя эти катализаторы и нашли широкое практическое применение. Это, в частности, касается процессов полимеризации олефинов и диенов. До сих пор широко обсуждается механизм полимеризации и причина стереоспецифического действия катализаторов; более того, практически не выяснен главный вопрос — какова же структура активных центров, образующихся при взаимодействии компонентов каталитических систем Циглера — Натта.

Каталитические системы, полученные путем сочетания галогенидов титана (ванадия) с алюминийорганическими соединениями, в присутствии которых образуются полидиены высокой стерической чистоты, преимущественно гетерогенны. На каталитическую полимеризацию диенов большое влияние оказывает природа переходного металла, его валентность, кристаллическая форма соединения, тип заместителей, а также присутствие в реакционной системе различных комплексобразующих добавок. Влияние кристаллической формы соединений переходного металла наиболее отчетливо прослеживается в случае использования в качестве компонента катализатора TiCl_3 . Из четырех возможных модификаций (α , β , γ , δ), известных для TiCl_3 , формы α , γ , δ , имеющие слоистую структуру, способствуют образованию преимущественно 1,4-*транс*-полидиенов (синтетическая гуттаперча — в случае полимеризации изопрена), тогда как β -форма, обладающая волокнистой структурой, предпочтительно дает 1,4-*цис*-полидиены (аналог натурального каучука при полимеризации изопрена) [1].

Цель настоящей работы — изучение с помощью моделирования на ЭВМ строения активных центров каталитических систем на основе α - и β -модификаций TiCl_3 и VCl_3 в сочетании с алюминийорганическими соединениями R_2AlCl . Данный выбор обусловлен эффектом их стереоспецифического действия при полимеризации некоторых сопряженных диенов.

Выбор модели катализатора и R_2AlCl . Возможность образования координационно-ненасыщенных ионов на поверхности хлоридов титана (ванадия) подтверждается данными о кристаллической структуре α - и β - TiCl_3 , а также VCl_3 . В работе [2] была детально проанализирована поверхностная структура хлоридов титана и показана возможность образования на

их боковых гранях ионов, имеющих хлоридные вакансии¹. Протекание полимеризации на таких центрах экспериментально было подтверждено в работе [3].

В связи с этим поверхность в районе сорбции алюминийорганического соединения для α - , β - $TiCl_3$ и VCl_3 моделировалась односферными октаэдрическими кластерами $TiCl_5$ □, $TiCl_4$ □₂, VCl_5 □ при этом разорванные валентные связи насыщались добавочными электронами. Следует отметить, что модель малого кластера неоднократно использовалась для изучения адсорбции ряда объектов, давая при этом даже в случае пренебрежения электрическим полем кристалла вполне удовлетворительные результаты (см., например, [4; 5, с. 63; 6]).

Ионный характер химической связи и сравнительно узкие валентные зоны кристаллов $TiCl_3$ и VCl_3 также оправдывают моделирование поверхности как некоего односферного октаэдрического кластера.

В качестве модели алюминийорганического соединения выбран $(CH_3)_2AlCl$ вследствие слабого влияния природы радикала R_2AlCl на микроструктуру образующихся полидиенов [7]. Молекула $(CH_3)_2AlCl$, согласно данным работы [8], имеет плоскую структуру с углами между связями 120° и длинами связей $Al-Cl$, $Al-C$ соответственно 0,20 и 0,195 нм.

Методика расчета. Явлению хемосорбции предшествует естественная стадия физической сорбции (координации) молекулы R_2AlCl на поверхности кристалла. При ее изучении выделялась достаточно большая пластина и методом случайного поиска определялись положения R_2AlCl , отвечающие локальным минимумам энергии системы [8]. Указанный в работе [8] способ моделирования подготовительной стадии позволил отобрать ближайший к R_2AlCl кластер ($TiCl_5$ □, $TiCl_4$ □₂) с учетом относительного положения сорбируемой молекулы.

Поскольку расчеты соединений переходных элементов известными полумпирическими квантовохимическими методами позволяют получить лишь весьма грубые энергетические оценки, а проведение неэмпирических расчетов сталкивается с огромными вычислительными трудностями, расчет хемосорбции проводился методом двухатомных комплексов в молекуле [9] с использованием для учета насыщенности и направленности связей индекса связи [5, с. 44].

$$P_{AB} = \sum_m^A \sum_v^B P_{mv} S_{mv}, \quad (1)$$

где P_{mv} — матрица электронной плотности, S_{mv} — интегралы перекрытия, для расчета которых использован вариант метода ППДП/2, предложенный в работе [10].

Показано (см., например, [5]), что члены суммы полной энергии, кроме $\beta_{AB} P_{AB}$, в методе ППДП/2 достаточно хорошо компенсируют друг друга и, следовательно, индекс связи коррелирует с $E_{полн}$, т. е. может служить мерой прочности химической связи. Заметим также, что изменение P_{AB} происходит достаточно плавно и однозначно определяется структурой и взаимным положением атомов взаимодействующих систем. Учет потенциала окружения атомов кластера (поле Маделунга) практически не изменяет значение индекса связи, что также является хорошим основанием для использования индекса связи как характеристики прочности химической связи [5].

Полная энергия системы определяется выражением

$$E = \sum_{A>B} P_{AB} V_{AB}(r_{AB}) + \sum_{K>L} V_{KL}'(r_{KL}), \quad (2)$$

¹ По данным работ [2, 3], в α - и β -модификациях $TiCl_3$, а также в VCl_3 поверхностные атомы $Ti(V)$ имеют одну или две хлоридные (анионные) вакансии □ в октаэдрической координационной сфере иона переходного металла. (В случае α - $TiCl_3$, поверхностный ион Ti^{3+} имеет одну анионную вакансию в октаэдрической сфере, в случае же β - $TiCl_3$ существуют как одна, так и две вакансии в октаэдрической сфере поверхностного иона Ti^{3+} [2, 3]).

где V_{KL}' — потенциал невалентного взаимодействия между атомами К и L, выбранный в форме 6:12 Ленарда — Джонса (система параметров заимствована из работы [8]).

Потенциал $V_{KL}'(r_{KL})$ позволил учесть структуру и взаимное расположение валентно несвязанных атомов в исходных веществах и в процессе поиска минимума энергии. Отсутствие этого члена могло, очевидно, привести и к взаимопроникновению атомов. $V_{AB}(r)$ — парный потенциал валентного взаимодействия, представленный в виде

$$V_{AB}(r_{AB}) = D_{AB}^0 [e^{-\alpha_{AB}(r_{AB} - r_0)} - 1]^2, \quad (3)$$

где $D_{AB}^0 = D_{AB}/P_{AB}^0$, D_{AB} — энергия диссоциации связи АВ; P_{AB}^0 — индекс связи на равновесном расстоянии r_0 между атомами А и В (табл. 1), α_{AB} — эмпирический параметр. Величины D_{AB} , r_0 , α_{AB} взяты из соответствующей справочной литературы [11]. Потенциал $V_{AB}(r)$ хорошо описывает взаимодействие валентно связанных атомов [12].

Таблица 1

Равновесные индексы связей

Связь	r_0 , нм	P_{AB}^0	Связь	r_0 , нм	P_{AB}^0
Ti—C	0,215	0,517	Ti—Al	0,26	0,5
Ti—Cl	0,23	0,5776	C—Cl	0,177	0,75
Al—C	0,195	1,29	C—H	0,1095	0,63
Al—Cl	0,20	1,28	H—Cl	0,127	0,64

Принятый метод расчета энергии по соотношению (2) отражает факт насыщенности и направленности химических связей и позволяет учесть перераспределение химических связей при образовании активного центра каталитического комплекса, причем использование экспериментально определяемых констант D_{AB} и α_{AB} позволяет, хотя и в неявном виде, учесть и электростатическую часть взаимодействия атомов.

Для оценки применимости выбранного подхода проведен расчет молекул $AlCl_2$, CH_4 , $AlCl_3$, $Al(CH_3)_3$, $BeCl_2$, $Be(CH_3)_2$, $TiCl_6^{3-}$ и модельной каталитической системы $TiCl_4 \cdot Al(CH_3)_2 \cdot C_3H_7$, для которой в работе [13] был выполнен расчет ab initio с вариацией геометрии. Результаты нашего расчета системы $TiCl_4 \cdot Al(CH_3)_2 \cdot C_3H_7$: $R(C_3-C_5) = 0,157$ нм, $r = 0,154$ нм, $R(Ti-C_4) = 0,223$ нм и т. д., хорошо согласуются с данными работы [13]. Расчет структуры молекул $AlCl_2$, CH_4 , $AlCl_3$, $Al(CH_3)_3$, $BeCl_2$, $Be(CH_3)_2$, $TiCl_6^{3-}$ тоже находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными [11].

Сходимость метода оказалась вполне удовлетворительной и достаточно быстрой. Вариация геометрии активного центра проводилась до достижения локальных минимумов (рассматривались индексы связи исходной системы), при этом определялись все минимумы, после чего с помощью программ поисковой оптимизации [14] производился поиск глобального минимума. В найденной конфигурации вновь проводился расчет индекса связи методом ППДП/2 с последующим поиском минимумов. Итерационный процесс продолжался до самосогласования по индексам связи и межатомным расстояниям. Важно отметить, что полученные в результате расчета структуры активных центров, формирующиеся при сочетании $TiCl_3$ или VCl_3 с R_2AlCl , не находятся в противоречии с данными экспериментов. Все это указывает на возможность применения выбранного метода к изучению каталитических процессов полимеризации диеновых углеводородов.

Строение активного центра. Варьированием характеристических параметров геометрии каталитического комплекса $\alpha-TiCl_3 - Al(CH_3)_2Cl$ (табл. 2) получена структура активного центра, представленная на рис. 1².

² Перспективные изображения шаро-игловых моделей, приведенные на рис. 1 и 2, выполнены на графопостроителе ЭВМ БЭСМ-6 при любезном содействии А. М. Елья-

Анализ строения комплекса I, формирующегося при сочетании компонентов каталитических систем Циглера — Натта ($\alpha\text{-TiCl}_3$ и AlR_2Cl), показал, что первичной стадией является образование мостиковой связи между Ti и Al. При этом металлалкил достраиивает решетку кристалла $\alpha\text{-TiCl}_3$, образуя U'-центр, подобный предложенному в работе [15]; атом Al занимает положение, эквивалентное положению Ti, а алкильная группа — положение, близкое к положению Cl в слоистых кристаллах TiCl_3 (аналогично процесс происходит и в случае использования сочетания $\text{VCl}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{-AlCl}$, имеющего кристаллическую решетку такой же структуры, как и

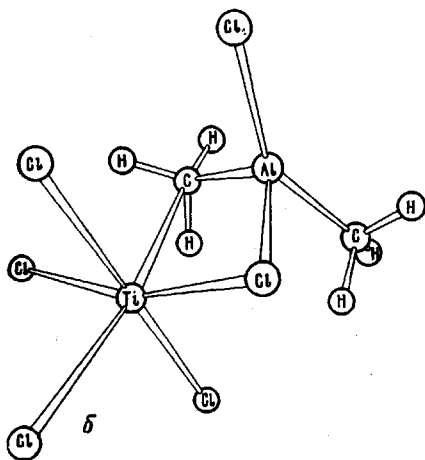
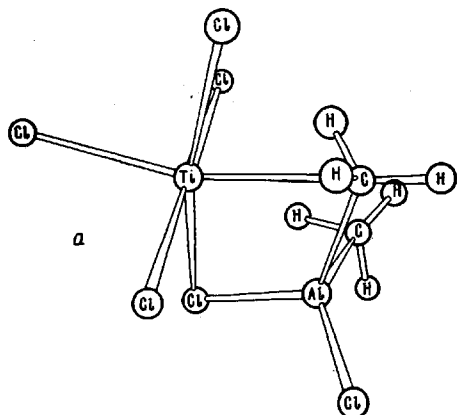


Рис. 1

Рис. 1. Геометрия модельного активного центра системы $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Здесь и на рис. 2 а и б — различные ракурсы

Рис. 2. Геометрия модельного активного центра системы $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$

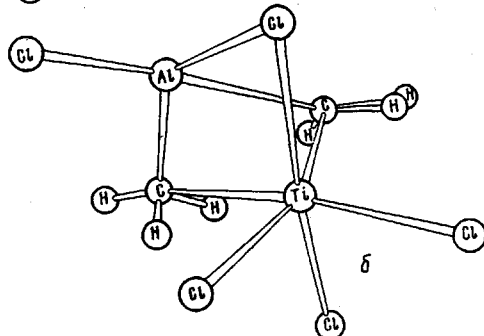
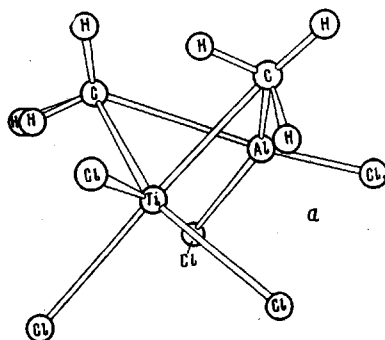


Рис. 2

$\alpha\text{-TiCl}_3$ [2]). Характерной чертой активного центра I является наличие слабого взаимодействия (табл. 2) между Ti и R и образование R-группами и атомами металла своеобразного «туннеля» (рис. 1), играющего, возможно, немаловажную роль при ориентировании молекулы мономера, подходящего к активному центру.

Проведенные расчеты показали, что строение активного центра I находится в соответствии с представлением о биметаллическом механизме полимеризации олефинов и диенов под влиянием катализаторов Циглера — Натта [1, 16].

Анализ образующихся активных центров на основе $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{-Cl}$ (рис. 2) показал, что кроме центра типа I (рис. 1, табл. 2) существует на поверхности кристалла и другой тип — активный центр II (табл. 3,

шевичка и Ю. Е. Эйзнера. Для большей наглядности атомы различных химических элементов изображались шариками одинакового радиуса. Рассматривалось множество различных проекций, из которых для иллюстрации строения активных центров было отобрано 4 наиболее наглядных.

Таблица 3

Индексы связей и электронные плотности на атомах в исходной системе и в активном центре системы $\beta\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$

Атом	Al	Cl ₁	C ₁	H ₁₁	H ₁₂	H ₁₃	C ₂	H ₂₁	H ₂₂	H ₂₃	Ti	Cl ₂	Cl ₃	Cl ₄	Cl ₅	P _A
Исходная система																
Al		1,36	1,0	0,09	0,09	0,09	1,0	0,09	0,09	0,09	0,35	0,0	0,12	0,01	0	3,45
Cl ₁			0	0	0	0	0	0,0	0	0,0	0,03	0	0	0	0	6,9
C ₁				0,63	0,63	0,63	0	0,0	0	0,0	0,05	0	0	0	0	4,17
H ₁₁					0	0	0	0,0	0	0,0	0	0	0	0	0	0,93
H ₁₂						0	0	0,0	0	0,0	0,02	0	0	0	0	0,94
H ₁₃							0	0,0	0	0,0	0,01	0	0	0	0	0,94
C ₂								0,63	0,63	0,63	0,06	0	0	0	0	4,19
H ₂₁									0	0	0,04	0	0	0	0	0,92
H ₂₂										0	0,003	0	0	0	0	0,93
H ₂₃											0	0	0	0	0	0,92
Ti												0,42	0,42	0,42	0,42	2,86
Cl ₂													0	0	0	7,53
Cl ₃														0	0	7,4
Cl ₄															0	7,4
Cl ₅																7,5
Активный центр																
Al																3,44
Cl ₁	1,44															6,9
C ₁	0,8	0														4,18
H ₁₁	0,03	0	0,66													0,97
H ₁₂	0,02	0	0,65	0												0,97
H ₁₃	0,12	0	0,66	0	0											0,97
C ₂	0,28	0	0	0	0	0										4,28
H ₂₁	0,0	0	0	0	0	0	0,65									1,01
H ₂₂	0,01	0	0	0	0	0	0,65	0								0,98
H ₂₃	0,0	0	0	0	0	0	0,66	0	0							1
Ti	0,5	0,02	0,19	0,06	0,08	0,0	0,4	0,08	0,02	0,02						2,78
Cl ₂	0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5					7,5
Cl ₃	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,4	0				7,5
Cl ₄	1,22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,26	0	0			6,9
Cl ₅	0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,4	0	0	0		7,6

рис. 2), энергетически более выгодный. Строение его во многом сходно со строением центра I, однако существенное различие заключается во взаимодействии атомов Ti с двумя R-группами (табл. 3). В этом случае, очевидно, можно говорить о парциальном алкилировании соединения переходного металла металлалкилами (ср. табл. 1 и 3). Из сравнения начальной и конечной структуры активных центров II видна более значительная перестройка связей по сравнению с активными центрами I (табл. 2, 3).

Как известно [1], каталитические системы α -TiCl₃(VCl₃) в сочетании с алюминийорганическими соединениями способствуют образованию преимущественно 1,4-транс-полидиенов, тогда как β -TiCl₃ и алюминийорганические соединения образуют преимущественно 1,4-цис-полидиены (например, в случае изопрена). Можно предположить, сопоставляя результаты расчета активных центров с экспериментальными фактами [1], что активный центр I ответствен за формирование 1,4-транс-структур, тогда как активный центр II — 1,4-цис-полидиенов. Интересно заметить, что каталитическая система β -TiCl₃ — AlRCl₂ ведет к образованию 1,4-транс-полибутадиенов [1]. Расчет, показавший, что в этом случае образуется активный центр, аналогичный I, с одной мостиковой связью Al—R—Ti, который должен приводить к образованию 1,4-транс-полидиенов, подтверждает высказанные предположения.

Из анализа структуры активного центра I вытекает, что вследствие своеобразного расположения R-групп и атомов металла (рис. 1) имеет место стерическое влияние активного центра на структуру переходного комплекса мономер — активный центр. С этим, по-видимому, связано существенно малое образование 1,2- и 3,4-структур и уменьшение скорости полимеризации изопрена по сравнению с бутадиеном (изопрен содержит в положении 2 более объемистый заместитель — CH₂-группу, вследствие чего он испытывает определенные стерические затруднения в случае подхода к активному центру со стороны заместителя R). Полученные результаты также объясняют невозможность полимеризации некоторых мономеров с объемистыми заместителями (типа 1,4-дифенилбутадиена) в присутствии Ti—Al-систем Циглера — Натта (при подходе мономера к активному центру возникают большие стерические затруднения, что можно наглядно увидеть на моделях Стьюарта — Бриглеба).

ЛИТЕРАТУРА

1. Boor J. *Macromolec. Rev.*, 1967, v. 2, № 2, p. 115.
2. Arltman E. J. *J. Catalysis*, 1966, v. 5, № 1, p. 178.
3. Rodriguez L. A. M., Van Looy H. M. J. *Polymer Sci. A-1*, 1966, v. 4, № 8, p. 1971.
4. Корсунов В. А., Чувилькин Н. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. В. *Кинетика и катализ*, 1980, т. 21, № 2, с. 402.
5. Иоффе И. И., Решетов В. А., Доброворский А. М. *Расчетные методы в прогнозировании активности гетерогенных катализаторов*. Л.: Химия, 1977. 208 с.
6. Беран С., Заградник Р. *Кинетика и катализ*, 1977, т. 18, № 2, с. 359.
7. Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Иванова А. М., Минченкова Н. Х., Савельева И. Г. *Докл. АН СССР*, 1976, т. 229, № 3, с. 667.
8. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Янборисов В. М. *Высокомолек. соед. А*, 1980, т. 22, № 10, с. 2259.
9. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., Уманский С. Я. *Термические бимолекулярные реакции в газах*. М.: Наука, 1976, с. 38.
10. Clack D. W., Hush N. S., Yandle J. R. *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 7, № 8, p. 3503.
11. Молекулярные постоянные неорганических соединений/Под ред. Краснова К. С. Л.: Химия, 1979. 448 с.
12. Torrens I. M. *Interatomic Potentials*. N. Y.—L.: Academic Press, 1972. 54 p.
13. Novaro O., Blaisten-Barojas E., Clementi E., Guinchi G., Ruiz-Vizcaya M. E. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, № 5, p. 2337.
14. Алгоритмы и программы случайного поиска/Под ред. Растригина Л. А. Рига: Зинатне, 1969. 167 с.
15. Минскер К. С., Быловский В. К. *Высокомолек. соед. А*, 1960, т. 2, № 4, с. 535.
16. Минскер К. С. *Тр. по химии и хим. технологии. Горький*, 1965, № 2(13), с. 67.

Башкирский государственный университет им. 40-летия Октября
Институт химии БФАН СССР

Поступила в редакцию
11.XI.1980

STRUCTURE OF ACTIVE CENTRES OF POLYMERIZATION OF DIENES ON ZIEGLER-NATTA CATALYSTS

*Minsker K. S., Ponomarev O. A., Karpasas M. M.,
Lomakin G. S., Monakov Yu. B.*

Summary

The structure of active centres of diene polymerization in the presence of catalytic systems α -TiCl₃(VCl₃) and β -TiCl₃ with (CH₃)₂AlCl has been determined with the aid of the diatomic complexes method. It is shown that the active centre (I) formed on the basis of α -TiCl₃(VCl₃) - R₂AlCl is characterized by the presence of one bridge bond Ti-R-Al (V-R-Al), while in the system β -TiCl₃-R₂AlCl there exists also the second type of the active centre (II) with two bridge bonds Ti-R-Al. The active centre (I) is responsible for the formation of 1,4-*trans*-structures, while the centre (II) - for the formation of 1,4-*cis*-polydienes. The possible effect of the structure of active centres on the stereoregularity of polymer products is discussed.
