

4. *Hautecloque S.* J. chim. phys. et phys.-chim. bioL, 1967, V. 64, № 10, p. 1526.
5. Шигорин Д. Н., Пискунов А. К., Озерова Г. А., Щеглова Н. А., Верейн Н. В. Докл. АН ССР, 1964, т. 158, № 2, с. 432.
6. Шигорин Д. Н., Пискунов А. К., Озерова Г. А., Щеглова Н. А., Верейн Н. В. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, № 9, с. 2279.
7. *Мак-Глинн С., Адауми Т., Киносита К.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972, с. 97.

Институт физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
10.VII.1981

УДК 541.64:547.313

РОЛЬ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА

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

В работах [1, 2] был рассчитан равновесный процесс физической адсорбции $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ на кристалле трихлорида титана; этот процесс рассматривали как начальную стадию формирования активных центров. Последующие стадии образования активных центров являются неравновесными, поэтому заселенность центров физической адсорбции может коррелировать с выходом стереополимера, что обсуждалось в работе [1] на примере системы $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl} - \text{TiCl}_3$.

Таблица 1
Экспериментальный и расчетный выход изотактического ПП

Металлоорганические соединения	Расчетные заселенности стереоспецифических активных центров, %		Экспериментальный выход изотактического ПП, % [3]	
	$\alpha\text{-TiCl}_3$	$\beta\text{-TiCl}_3$	$\alpha\text{-TiCl}_3$	$\beta\text{-TiCl}_3$
BeR_2	94	50	94–96	62 [4]
AlCl_2R_2	80	30	80–90	40–50
MgR_2	75	20	78–85	—
NaR	0	0	0	0

Цель настоящей работы — изучение ряда известных гетерогенных катализитических систем Циглера — Натта, включающих органические соединения металлов групп I—III. В частности, в качестве второго компонента катализатора на основе TiCl_3 рассматривали металлоорганические соединения BeR_2 , MgR_2 и NaR ($\text{R}=\text{CH}_3$), при использовании которых в эксперименте различен выход изотактического ПП [3], причем стереоспецифичность понижается в ряду $\text{Be} > \text{Al} > \text{Mg} \gg \text{Na}$ (табл. 1).

Оптимальная геометрия металлоорганического соединения и зарядовые распределения на атомах определяли методом ППДП/2 (табл. 2). Для определения зарядов на атомах кристалла трихлорида титана был проведен расчет октаэдрического кластера TiCl_6^{3-} методом ППДП/2 в *spd*-базисе [5] с учетом поля Маделунга [6].

Для катализитической системы $\text{BeR}_2 - \text{TiCl}_3$ были проведены три варианта расчетов с различными параметрами потенциала 6 : 12. Использование параметров, вычисленных по энергиям сублимации и сжимаемости кристаллов [7, 8], а также с помощью квантовой химии [9], показало, что геометрия найденных центров физической адсорбции в этих случаях яв-

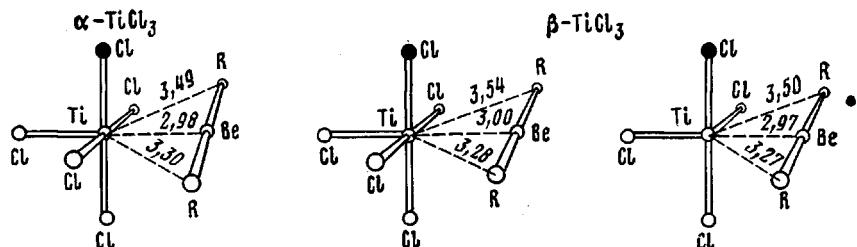
ляется сходной. Для данного катализатора геометрия центров и их доля в общем балансе слабо зависят от параметров взаимодействия пары, включающей металл, хотя энергетические характеристики существенно меняются. Видимо, геометрия центра обусловливается в основном взаимодействием метильных групп металлоорганического соединения с атомами хлора на поверхности кристалла. Тем не менее в расчете с использованием параметров, вычисленных по теории псевдопотенциалов [10], результаты сильно отличаются от вышеописанных. В этом случае не удалось выделить центры, одинаковые по геометрии для α - и β -модификаций $TiCl_3$.

Таблица 2
Строение компонентов и зарядовые распределения на атомах

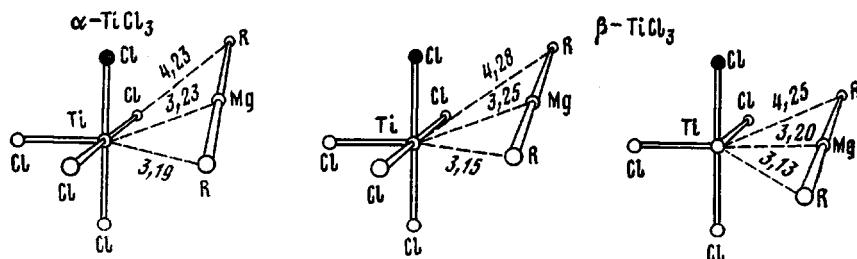
Молекула	Длина связи Me — X, Å	Q_{Me} , e	Молекула	Длина связи Me — X, Å	Q_{Me} , e
BeR_2	1,62	0	NaR	2,40	0,36
MgR_2	1,90	0,38	$TiCl_3$	2,55	1,20

Следует признать, что потенциалы, найденные по теории псевдопотенциалов, не пригодны для изучения физической адсорбции.

При рассмотрении катализитических систем $BeR_2 - TiCl_3$ и $MgR_2 - TiCl_3$ из совокупности центров физической адсорбции можно выделить центры, аналогичные по строению центрам в системе $R_2AlCl - TiCl_3$ [2] при использовании α - $TiCl_3$ и β - $TiCl_3$. В системе, содержащей BeR_2 , эти центры имеют энергии -86 , $-77,7$ и $-80,3$ кДж/моль (расстояния приведены в Å).



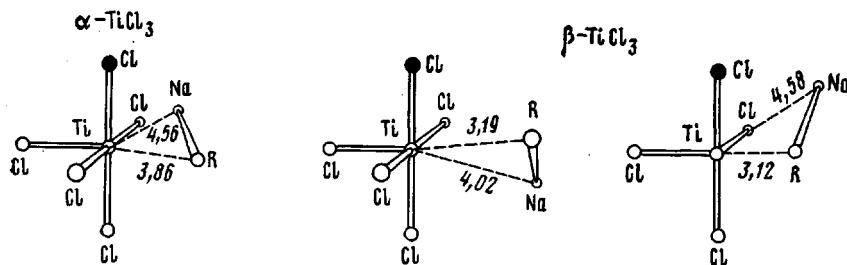
Для системы $MgR_2 - TiCl_3$ центры, ответственные за стереоспецифическую полимеризацию, имеют энергии $-100,3$, -98 и $-89,5$ кДж/моль



Заселенности этих центров физической адсорбции или их доля в общем балансе для α - и β -модификаций $TiCl_3$, хорошо согласуются с экспериментальным выходом стереорегулярного ПП (табл. 1). Данные расчетов физической адсорбции для систем, содержащих BeR_2 и MgR_2 , приводят к тому

же выводу, что и расчеты систем с R_2AlCl [1]. По-видимому, при взаимодействии металлоорганических соединений с поверхностью α - и β -модификаций кристалла образуются активные центры одинакового строения, которые могут быть ответственны за образование изотактического ПП. С этой точки зрения различный выход стереополимера в каталитических системах с разными модификациями $TiCl_3$ может быть объяснен различным содержанием этих центров.

При расчете систем, включающих NaR , обнаружено три конфигурации: в сочетании с α - $TiCl_3$ — с энергией -135 , в сочетании с β - $TiCl_3$ — с энергией $-118,7$ (атом Ti с одной хлоридной вакансцией) и $-114,5$ кДж/моль (атом Ti с двумя вакансиями).



Как видно, в этой системе нет центров, строение которых было бы одинаковым при использовании α - и β -форм $TiCl_3$, как это было в предыдущих системах. Комплексы NaR — $TiCl_3$ сильно отличаются от рассмотренных выше систем тем, что в них расстояние Ti — R меньше расстояния Ti — Me . Нужно заметить, что характер расположения NaR на поверхности кристалла аналогичен расположению алюминийалкила в нестереоспецифическом центре, в котором одна из алкильных групп находится ближе к атому Ti, чем атом Al. Можно предположить, что реакция полимеризации на системе трихлорид титана — алкил натрия протекает подобно реакции на нестереоспецифических центрах в системах $TiCl_3$ — металлоорганическое соединение (R_2AlCl , BeR_2 , MgR_2). Различие каталитических систем проявляется в том, что в присутствии NaR все центры являются нестереоспецифическими, тогда как в остальных рассмотренных системах нестереоспецифические центры составляют лишь некоторую часть от общего числа центров.

По результатам расчетов физической адсорбции соединений BeR_2 , R_2AlCl , MgR_2 и NaR можно предположить следующую схему формирования активных центров стереоспецифической полимеризации α -олефинов. Для каждой каталитической системы, по-видимому, существует несколько типов центров полимеризации, относительное содержание которых определяется в процессе формирования на стадии физической адсорбции и не меняется на последующих.

Можно выделить группу центров (за исключением системы, содержащей NaR), которые при дальнейшей перестройке в процессе хемосорбции могут образовать стереоспецифические активные центры. Подобные стереоспецифические центры физической адсорбции встречаются в катализаторах, содержащих α - $TiCl_3$ и β - $TiCl_3$. Различие каталитических систем, включающих α - и β -модификации трихлорида титана, состоит в том, что в случае β - $TiCl_3$ содержание стереоспецифических центров существенно меньше. Расчетные значения содержания стереоспецифических центров для приведенного ряда систем хорошо коррелируют с экспериментальным выходом изотактического ПП (табл. 1).

Стереоспецифичность формирующихся центров зависит от природы самого металлоорганического соединения и от характера его расположения на поверхности кристалла галогенида титана. В катализаторах, содержа-

щих соединения металлов группы I, стереоспецифические активные центры отсутствуют в случае коричневой и фиолетовой модификаций $TiCl_3$. В гетерогенных катализаторах на основе трихлорида титана и органических соединений металлов групп II и III формируются преимущественно стереоспецифические активные центры, причем их содержание существенно выше в системах с фиолетовой модификацией кристалла.

Предложенная схема формирования активных центров не противоречит известным экспериментальным фактам и позволяет объяснить роль металлоорганического соединения в процессах полимеризации α -олефинов на катализаторах Циглера – Натта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Янборисов В. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, № 4, с. 886.
2. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Янборисов В. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2259.
3. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.: Наука, 1965, с. 409.
4. Natta G., Zambelli A., Pasquon I., Giondo G. M. Chimica e industria, 1966, v. 48, № 12, p. 1307.
5. Clack D. W., Hush N. S., Yandle J. R. J. Chem. Phys., 1972, v. 7, № 8, p. 3503.
6. Dutta-Ahmed A., Boudreaux E. A. Inorgan. Chem., 1973, v. 12, № 7, p. 1590.
7. Girifalco L. A., Weizer V. G. Phys. Rev., 1959, v. 114, № 3, p. 687.
8. Interatomic Potentials and Simulation of the Lattice Defects/Ed. Gehlen P. G., Beeler J. R., Jaffee R. I. N. Y.: Plenum Press, 1972. 782 р.
9. Liu B., McLean A. D. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 5, p. 3418.
10. Torrens I. M. Interatomic Potentials. N. Y.: Acad. Press, 1972. 247 р.

Башкирский государственный
университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
19.VII.1981

УДК 541(64+49+128)

О ВЛИЯНИИ ВОДЫ НА ТРИМЕРИЗАЦИЮ ИЗОЦИАНАТОВ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Медведь З. Н., Житинкина А. Е., Таракинов О. Г.

Продукты тримеризации изоцианатов – триизоциануратные полимеры нашли широкое применение в ряде отраслей промышленности благодаря термо- и огнестойкости. При получении изоциануратных пенопластов реакцию тримеризации проводят в процессе вспенивания для реализации обычной одностадийной технологии получения пенополиуретанов. Наиболее распространенные каталитические системы реакции тримеризации изоцианатов – растворы ацетата калия (AcOK) в протонных растворителях (спиртах, гликолях) в сочетании с электронодонорами [1]. В качестве электронодоноров применяют простые олигоэфиры. В то же время во вспенивающихся реакционных системах для получения изоциануратуретановых пенопластов практически всегда присутствует в небольших количествах вода, которая может влиять на катализ реакции образования триизоциануратных структур посредством изменения состояния каталитических систем.

Цель настоящей работы – изучение влияния добавок воды на катализ реакции тримеризации изоцианатов и комплексообразование в каталитических системах AcOK – простой олигоэфир.

На рис. 1 (кривые 1 и 2) приведено изменение скорости тримеризации 2,4-толуилендиизоцианата (**2,4-ТДИ**) при различном соотношении воды и AcOK и использовании в качестве донора электронов олигоокси-