

УДК 541.64:547.256.2

© 1990 г. К. С. Минскер, М. М. Карпасас, А. М. Ельяшевич

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ЦИГЛЕРОВСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Методом Монте-Карло исследован процесс формирования активных центров гетерогенных катализаторов Циглера – Натта, образующихся при взаимодействии α -(β , γ , δ) $TiCl_3$, $CrCl_3$, $CoCl_2$, $TiCl_2$ и алкил- или алкилгалогенидов металлов Mg, Zn, Al, Li, Be. Оценены доли различных по строению активных центров в общем составе. В зависимости от состава катализитической системы, молекула металлоорганического соединения может как жестко фиксироваться на поверхности гетерогенного катализатора, так и свободно менять свое положение.

Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования и практические достижения в использовании комплексных гетерогенных катализаторов Циглера – Натта в промышленности, многие аспекты процесса стереоспецифической полимеризации олефинов и диенов остаются неясными и дискуссионными. Особенно это касается строения активных центров полимеризации (АЦ). Поэтому закономерен интерес к теоретическому изучению строения АЦ, позволяющему прояснить детали протекающих химических процессов, которые экспериментальными методами не могут быть изучены.

Исследование строения активных центров гетерогенных катализаторов, образующихся при взаимодействии алкил- или алкилгалогенидов металлов групп I–III периодической системы Д. И. Менделеева $R_nMt(R_nXmt)$ (Na, Mg, Al, Be и др.) и галогенидов переходных металлов групп IV–VIII $MtX_m(Ti, V, Cr, Co, Fe$ и др.), проведенное методами атом-атомных потенциалов (стадия физической адсорбции R_nMt на поверхность кристалла MtX_m) квантово-химическим методом ППДП/2 и модифицированным методом двуатомных комплексов в молекулах, показало [1–3], что на поверхности гетерогенных катализаторов Циглера – Натта могут формироваться биметаллические активные центры трех типов (АЦ-1, АЦ-2, АЦ-3), определяющие стереоспецифичность действия гетерогенных катализаторов Циглера – Натта. Относительную заселенность (долю) активных центров АЦ-1–АЦ-3 определяет стадия физической адсорбции металлоорганического соединения на поверхность катализатора. Доля F_i различных по строению комплексов, на основе которых формируются АЦ, обладающие различным стереорегулирующим действием, оценивали по формуле [1–3]:

$$P_i = g_i \cdot \exp(-(E_i - E_0)/RT) \quad (1)$$

$$F_i = P_i \cdot 100\% / \sum_i P_i$$

При этом однако не учитывали форму поверхности потенциальной энергии (ППЭ), а принимали во внимание только величины E_i – значения энергий минимумов, хотя геометрия поверхности потенциальной энергии (наличие очень глубоких или напротив мелких ям, крутых склонов, протяженных оврагов и т. п.) может влиять на значения F_i . Между тем определение содержания различных АЦ позволяет сравнивать результаты теоретических исследований с имеющимися экспериментальными данными.

ми, т. е. позволяет проверить справедливость теоретических моделей, и даже предсказывать результаты экспериментов.

Изучение процесса физической адсорбции металлоорганического соединения R_nMt на поверхность кристалла хлорида переходного металла MtX_m методом Монте-Карло позволяет вычислить относительную заселенность каждого пространственного комплекса $MtX_m - R_nMt$ различного строения и определить набор мгновенных структур, образующихся на поверхности кристалла.

Цель данной работы — изучение процесса формирования активных центров и определения их относительной заселенности (доли) для большого числа каталитических систем циглеровского типа, формирующихся при взаимодействии α - (β , γ , δ) $TiCl_3$, $CrCl_3$, $TiCl_2$, $CoCl_2$, $CrCl_2$ и алкил- или алкилгалогенидов металлов Mg , Zn , Al , Li , Be методом Монте-Карло.

При изучении процесса методом Монте-Карло [4] молекулу R_nMt помещали в определенное положение с координатами x_1 , x_2 , x_3 , α , β , γ (декартовы координаты молекулы и эйлеровы углы, однозначно характеризующие положение молекулы в пространстве) и проводили последовательное изменение этого положения путем изменения координат молекулы на небольшие случайные величины

$$x_i' = x_i + \Delta x \cdot (2\xi_i - 1), \quad i=1, 2, 3 \quad (2)$$

$$\alpha' = \alpha + \Delta\alpha \cdot (2\xi_4 - 1) \quad (3)$$

$$\beta' = \arccos[\cos \beta + \Delta\beta \cdot (2\xi_5 - 1)] \quad (4)$$

$$\gamma' = \gamma + \Delta\gamma \cdot (2\xi_6 - 1) \quad (5)$$

Здесь ξ_i ($i=1 \dots 6$) — псевдослучайные числа, равномерно распределенные на $[0, 1]$; Δx , $\Delta\alpha$, $\Delta\beta$ — максимальные приращения соответственно декартовых координат, углов Эйлера α и γ и $\cos \beta$. Если при этом энергия уменьшалась, молекула перемещалась в новое положение с вероятностью 1, если энергия увеличивалась на величину ΔE , то с вероятностью $\exp(-\Delta E/RT)$ [4]. Такая процедура обеспечивала время нахождения молекулы металлоорганического соединения (МОС) в различных положениях, пропорциональное гиббсовским весам.

Для каждой из исследуемых систем разыгрывали 120 000–220 000 «историй», из которых первые 20 000 отбрасывали, а из остальных обрабатывали каждую пятидесятую. Были приняты значения $\Delta x=0,005$ нм, $\Delta\alpha=0,1$ рад и $\Delta\beta=0,05$ рад, что обеспечивало наилучшую сходимость результатов расчета. Результаты обрабатывали следующим образом. Так как положение молекулы МОС на поверхности MtX_n (строение комплекса МОС — MtX_n) определяется координатами x , α , β , γ , любое реализующееся в процессе численного эксперимента пространственное положение молекулы МОС можно отнести к одному из локальных минимумов по

$$R = \sqrt{\sum_{i=1}^3 (x_i - x_i^m)^2}$$

меньшему из расстояний до минимумов R . Суммированием числа молекул МОС, отнесенных таким образом, к определенному минимуму, определялся процент попадания МОС в минимум или время нахождения МОС в области этого минимума, что соответствовало доле пространственного комплекса МОС — $MtCl_n$ в общем составе (координаты молекулы МОС — x^m , α^m , β^m , γ^m) — относительной заселенности. По данным отнесения подсчитывали также частоту переходов из одного минимума в другой. Нужно отметить, что отнесение по изложенному выше принципу справедливо только при достаточно больших расстояниях между минимумами.

Для контроля правильности отнесения, а также для изучения поведения МОС в окрестности минимумов поверхности потенциальной энергии для каждого минимума были определены функции распределения $W_j(R)$ и $W_j(R)/R^2$, где j — номер минимума. С этой целью вокруг каждого минимума проводили несколько сфер, радиусы которых последовательно увеличивали на величину ΔR и подсчитывали число попаданий МОС в каждый слой между сферами. Ориентация молекулы МОС вблизи минимума также представляет интерес, поэтому для молекул, попавших в каждый слой, определяли средние значения углов Эйлера α , γ , $\cos \beta$ и их дисперсии.

Для определения степени фиксации молекулы МОС на поверхности MtX_n в различных положениях определяли также первый $R_{\text{эфф}}$ и второй $R_{\text{эфф}}''$ эффективные радиусы из соотношений $(W_{\max}(R)/R^2)/(W(R_{\text{эфф}})/(R_{\text{эфф}})^2)=0,5$ и $(W_{\max}(R)/R^2)/(W(R_{\text{эфф}}'')/(R_{\text{эфф}}'')^2)=0,75$ и потенциал $U_{cp}(R)(A \cdot \exp(-U_{cp}(R)/RT) = W(R)/R^2)$, позволяющий оценить среднюю силу, действующую со стороны атомов кристалла MtX_n на сорбирующуюся молекулу МОС (R_m).

Для поиска минимумов энергии были применены методы случайных возбуждений и поиска по наилучшей пробе со спуском [5]. В процессе расчета просмотр энергетической поверхности осуществлялся десятки раз, причем в качестве начальных точек спуска использовали равномерно распределенные точки [4]. Таким образом, вероятность того, что какой-либо энергетический минимум будет пропущен, незначительна. Программы для расчета реализованы на языке ФОРТРАН IV в ОС ЕС.

Кристаллы $MtCl_3$ ($Mt=Ti$, Cr , V) моделировали согласно работам [6, 7] в виде кластеров Mt_6Cl_{18} , а $MtCl_2$ ($Mt=Ti$, Co , Fe , Ni) — Mt_9Cl_{18} . Выбор размеров кластеров определяли необходимостью построения моделей, достаточно адекватно отражающих строение поверхности. Атомы Cl ($d=0,36$ нм) размещали так, чтобы реализо-

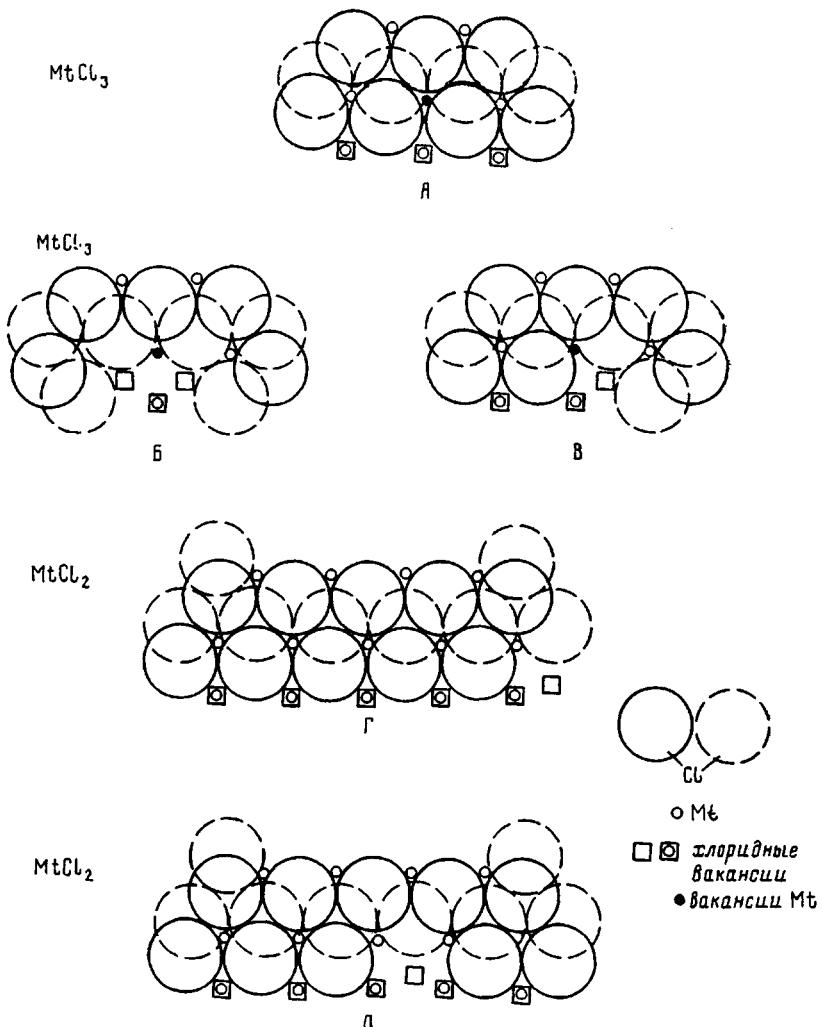


Рис. 1. Разновидности строения края элементарной пластины кристаллов: А, Б, В – MtCl_3 ($\text{Mt}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$); Г, Д – MtCl_2 ($\text{Mt}=\text{Ti}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$)

валась плотная гексагональная упаковка: атомы Mt занимали октаэдрические промежутки. Для MtCl_3 рассматривали три (А, Б, В), а для MtCl_2 две (Г, Д) разновидности края пластин (рис. 1). Для моделирования МОС были выбраны соединения $(\text{CH}_3)_n\text{Mt}$ с учетом слабого влияния природы R на микроструктуру образующихся макромолекул [8]. Геометрию и распределения зарядов в MtCl_n и R_mMt рассчитывали методом ППДП/2 с оптимизацией геометрии методом сопряженных градиентов (табл. 1, 2).

Полная энергия системы определялась соотношением

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M \left[4\epsilon_{ij} ((\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6) + \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \right] \quad (6)$$

(потенциал Леннарда – Джонса 6 : 12). Здесь ϵ_{ij} – глубина потенциальной ямы; σ_{ij} – значения r , при которых $E_{ij}=q_i q_j/\epsilon r_{ij}$; q_i, q_j – заряды на атомах; ϵ – диэлектрическая проницаемость.

Суммировали взаимодействия между всеми парами атомов компонентов катализической системы. Величины ϵ_{ij} и σ_{ij} подбирали из работ [9–11] или определяли в ходе расчетов с помощью эмпирических правил комбинирования [10].

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2, \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \quad (7)$$

или путем аппроксимации по методу наименьших квадратов выражения (6) в области потенциальной ямы на расстояниях $r \geq \sigma$ по данным других известных потенциалов, приведенных в работах [9–12].

Такая аппроксимация приемлема для исследования процесса физической адсорбции, когда атомы практически не сближаются на расстояния $r < \sigma$.

Таблица 1

Некоторые геометрические характеристики и электронная структура компонентов катализаторов Циглера – Натта (алкил- и алкилгалогенидов металлов)

Соединение	Гомогенный компонент, е				Соединение	Гомогенный компонент, е				
	длина связи Mt–C, нм	заряды на атомах		длина связи Mt–C, нм		длина связи Mt–C, нм	заряды на атомах			
		Mt	CH ₃				Mt	CH ₃		
(CH ₃) ₂ AlCl	0,201	0,08	-0,04	(CH ₃) ₂ Zn	0,200	0,4	-0,2			
(CH ₃) ₂ Al	0,201	0,21	-0,07	CH ₃ Li	0,189	0,23	-0,23			
(CH ₃) ₂ Be	0,162	0,0	-0,0	CH ₃ Na	0,240	0,36	-0,36			
(CH ₃) ₂ Mg	0,190	0,38	-0,19							

Примечание. Длина связи Mt–Cl 0,212 нм; заряд на атоме Cl равен 0.

Таблица 2

Некоторые геометрические характеристики и электронная структура компонентов катализаторов Циглера – Натта (галогенидов металлов)

Соединение	Гомогенный компонент, е					
	длина связи Mt–Cl, нм	заряды на атомах		постоянные элементарной решетки, нм		тип решетки
		Mt	Cl	a	c	
TiCl ₂	0,246	1,0	-0,5	0,356	0,588	C6
α -TiCl ₃	0,255	1,2	-0,4	0,612	1,75	DO ₅
β -TiCl ₃	0,255	1,2	-0,4	0,627	0,582	–
VCl ₃	0,245	1,3	-0,43	0,602	1,738	DO ₅
CrCl ₃	0,238	0,9	-0,3	0,613	1,754	DO ₄
FeCl ₂	0,250	0,04	-0,02	0,360	1,754	C19
CoCl ₂	0,250	0,04	-0,02	0,356	1,754	C19
NiCl ₂	0,245	0,045	-0,0225	0,355	1,736	C19
γ -TiCl ₃	0,255	1,2	-0,4	0,612	1,75	DO ₄

Поведение R_nMt вблизи различных минимумов поверхности потенциальной энергии стадии физической адсорбции МОС на поверхность MtX_m неодинаково (табл. 3, рис. 2, 3). Можно выделить три основных случая.

1. Молекула МОС закреплена в минимуме достаточно жестко – центр физической адсорбции типа 1 (ЦФА-1). В этом случае ориентация молекулы МОС в минимуме строго фиксирована и сохраняется на достаточно больших расстояниях от исследуемого минимума; миграция молекулы по поверхности кристалла в районе минимума ППЭ затруднена (например, для системы α -TiCl₃ – AlR₃ (рис. 2, а)). Дисперсия углов Эйлера α , β , γ , описывающих положение молекулы на поверхности кристалла, мала. Значения $R_{\text{оф}}'$ и $R_{\text{оф}}''$, характеризующие степень фиксации молекулы МОС в минимуме, не превышали 0,02 и 0,01 нм (табл. 3). О «жестком» закреплении МОС в минимуме свидетельствует и пикообразный с хорошо выраженным экстремумом вид гистограмм $W(r)$, $W(r)/r^2$ (рис. 2, а), а также сечение $E(\alpha, \beta)$, $E(\alpha, \gamma)$, $E(\beta, \gamma)$, соответствующего минимума ППЭ (например, для системы α -TiCl₃ – AlR₃ (рис. 3, а)).

2. Молекула МОС закреплена в минимуме жестко (ЦФА-2). Миграция ее по поверхности затруднена; $R_{\text{оф}}'$ и $R_{\text{оф}}''$ также меньше или равны соответственно 0,02 и 0,01 нм (например, для системы TiCl₂ – AlR₃ (II) (табл. 3, рис. 2, б)). Однако ориентация молекулы в минимуме и вблизи него, например, на расстоянии до 0,05 нм (табл. 3), уже не является строго фиксированной. Дисперсия угла порядка 3,0 рад и более свидетельствует о возможности ограниченного (вокруг только одной оси координат) вращения молекулы МОС в пространстве (табл. 3, рис. 3, б). При этом реализуются различные пространственные положения молекулы МОС относительно поверхности кристалла MtX_m, отличающиеся только взаимной

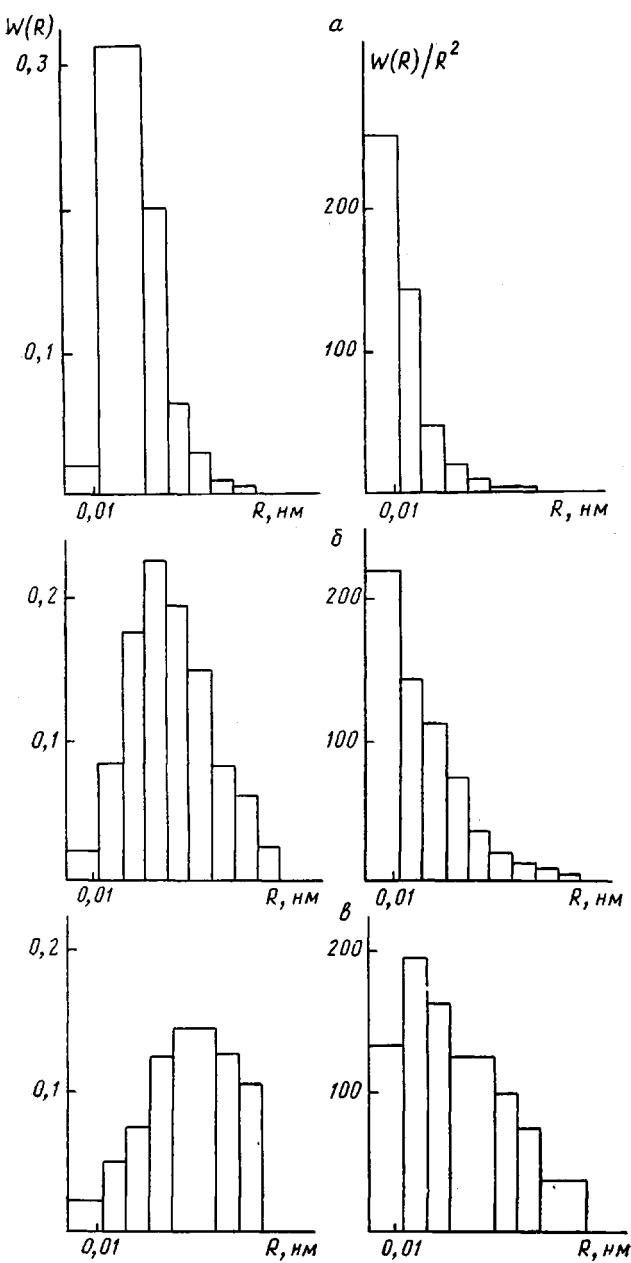


Рис. 2. Распределение вероятностей, описывающее форму минимумов ППЭ: вероятность нахождения в шаровом слое $W(R)$, плотность вероятности $W(R)/R^2$ на примере катализических систем $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{AlR}_3$ (а), $\text{TiCl}_2 - \text{AlR}_3$ (б); $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{ZnR}_2$ (в)

перестановкой R-групп МОС при неизменном положении центрального атома M_t молекулы МОС.

3. Молекула МОС не закреплена жестко (ЦФА-3), т. е. она может достаточно свободно мигрировать по поверхности кристалла, изменять свою ориентацию в пространстве в районе минимума ППЭ (например, как в системе $\text{TiCl}_3 - \text{ZnR}_2$ (рис. 2, в, 3, в, табл. 3)). Об этом свидетельствуют размытый вид гистограмм $W(r)$, $W(r)/r^2$, сечение ППЭ по α , β , γ в районе минимума (рис. 3, в), дисперсия углов α , β , γ в минимуме, а также рассчитанные значения $R_{\text{эф}}$ и $R_{\text{эф}''}$ ($R_{\text{эф}} > 0,02 \text{ нм}$, $R_{\text{эф}''} > 0,01 \text{ нм}$ (табл. 3)).

Анализ результатов расчетов показал, что три наиболее глубоких минимума ППЭ, по которым проводили анализ результатов расчета, можно

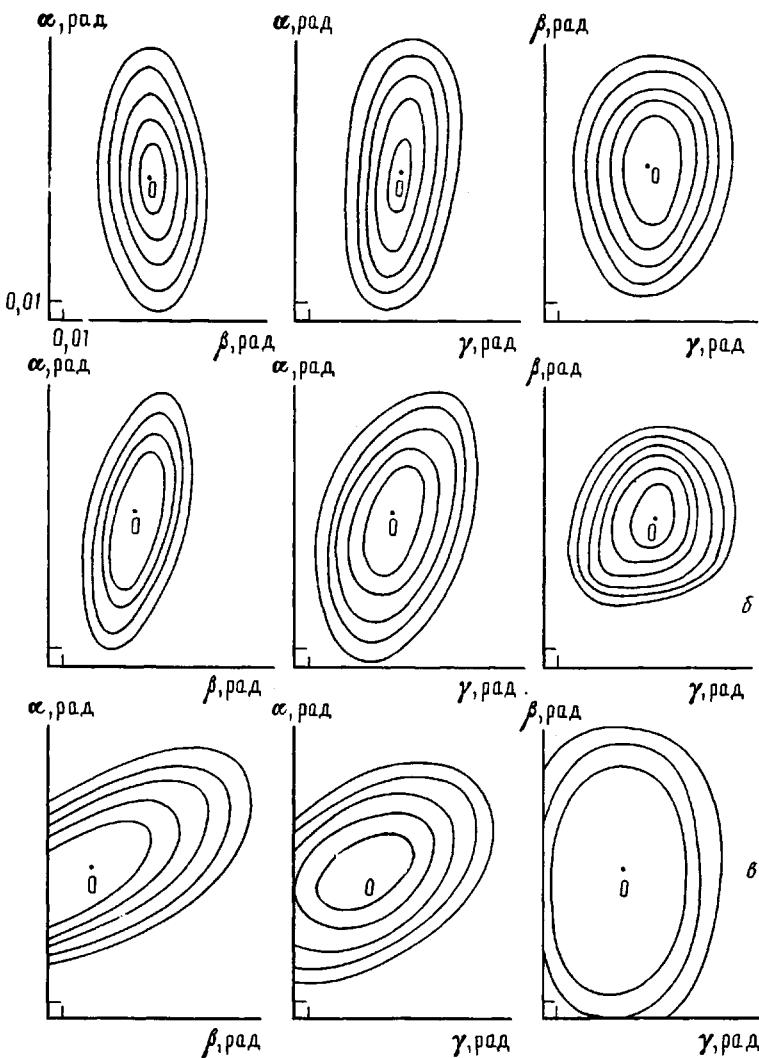


Рис. 3. Сечения $E(\alpha, \beta)$, $E(\alpha, \gamma)$ и $E(\beta, \gamma)$ в минимумах ППЭ на примере катализитических комплексов $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (а), $\text{TiCl}_2 - \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (б); $\text{TiCl}_3 - \text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (в). Эквицентрические поверхности проведены через 2,5 кДж/моль. Точка 0 соответствует минимуму ППЭ. Все рисунки даны в одном масштабе

отнести первый и второй к комплексам R_nM-MtX_m , на основе которых формируются АЦ-1 или АЦ-2, третий — к АЦ-3.

Проведенные расчеты показали, что время, проводимое МОС в минимумах (заселенность), согласуется с результатом, полученным по формуле (1). Однако расчеты позволяют более точно определить относительные заселенности различных комплексов R_nM-MtX_m , формирующихся на поверхности кристаллов. Отметим, что при очень высоких энергетических барьерах между минимумами (например в системе $\text{CrCl}_3 - R_3\text{Al}$) молекула МОС, попав в один из минимумов, не может перейти в другой. Поэтому не представляется возможным определить долю (заселенность) комплексов MtX_m-R_nM методом Монте-Карло, что является недостатком предложенной методики. Тем не менее и в этих случаях, вероятно, можно оценить заселенность формирующихся комплексов $\text{CrCl}_3-R_3\text{Al}$ с учетом результатов расчетов по формуле (1), так как минимумы здесь сходны по форме.

Различия в строении минимумов и поведение МОС на поверхности кристаллов MtX_m , безусловно, отражаются на структуре комплексов, формирующихся из ЦФА-К на стадии хемосорбции.

Таблица 3

Статистические характеристики строения ЦФА-К катализитических комплексов Циглера – Натта

Катализитические комплексы (номер минимума ППЭ)	R' эф, нм	R'' эф, нм	Дисперсия						S_{\min} , %
			α_1	α_2	$\cos \beta_1$	$\cos \beta_2$	γ_1	γ_2	
α -(γ , δ) $TiCl_3 + AlR_3$ (I)	0,01	0,005	0,01	0,4	0,03	0,09	0,1	0,8	99,9
α -(γ , δ) $TiCl_3 + BeR_2$ (I)	0,016	0,01	0,23	0,5	0,3	0,45	0,01	0,05	0,04
α -(γ , δ) $TiCl_3 + BeR_2$ (II)	0,028	0,02	0,5	0,8	0,2	0,25	0,01	0,7	0,04
α -(γ , δ) $TiCl_3 + BeR_2$ (III)	0,018	0,008	0,0	0,02	0,29	0,5	0,43	0,95	96,0
$CrCl_3 + AlR_3$ (I)	0,02	0,014	0,08	0,12	0,00	0,001	8,6	8,3	85,23
$CrCl_3 + AlR_3$ (II)	0,02	0,014	0,16	0,27	0,00	0,001	7,84	2,89	14,7
$CrCl_3 + AlR_3$ (III)	0,015	0,005	0,005	0,007	0,00	0,005	0,00	0,01	88,0
$TiCl_2 + AlR_3$ (I)	0,02	0,01	0,01	0,023	0,001	0,002	3,14	5,86	19,9
$TiCl_2 + AlR_3$ (II)	0,01	0,008	0,03	0,1	0,001	0,003	3,32	6,26	80,0
α -(γ , δ) $TiCl_3 + LiR$ (I)	0,04	0,028	0,001	0,055	0,001	0,05	0,001	0,1	2,0
α -(γ , δ) $TiCl_3 + LiR$ (II)	0,024	0,016	0,49	0,39	0,23	0,34	1,75	1,6	25,95
α -(γ , δ) $TiCl_3 + LiR$ (III)	0,052	0,36	0,001	0,24	0,001	0,14	0,001	2,88	9,6
α -(γ , δ) $TiCl_3 + LiR$ (IV)	0,01	0,009	0,38	0,81	0,35	0,37	0,8	1,59	6,21
α -(γ , δ) $TiCl_3 + ZnR_2$ (I)	0,018	0,014	2,56	3,45	0,47	0,45	1,95	1,56	86,6
α -(γ , δ) $TiCl_3 + ZnR_2$ (II)	0,044	0,02	3,096	1,95	0,297	0,4	3,03	1,917	13,4
$CoCl_2 + AlR_3$ (I)	0,02	0,01	0,135	0,78	0,00	0,00	0,14	0,67	36,0
$CoCl_2 + AlR_3$ (II)	0,02	0,01	0,001	0,002	0,00	0,001	0,008	0,00	0,86
$CoCl_2 + AlR_3$ (III)	0,018	0,01	1,34	1,16	0,00	0,001	1,26	0,97	45,24
$CoCl_2 + AlR_3$ (IV)	0,03	0,02	0,147	3,53	0,00	0,002	7,58	3,25	11,85
$CoCl_2 + AlR_3$ (V)	0,01	0,006	0,001	0,012	0,003	0,018	0,002	0,011	6,0
$CrCl_3 + BeR_2$	0,018	0,014	0,038	0,229	0,24	0,307	0,08	0,91	61,4
$CrCl_3 + LiR$ (I)	0,01	0,006	0,22	0,27	0,10	0,20	4,2	3,0	31,5
$CrCl_3 + LiR$ (II)	0,016	0,014	0,06	0,14	0,15	0,19	0,66	2,44	10,6
$CrCl_3 + LiR$ (III)	0,04	0,022	1,15	0,94	0,3	0,44	1,52	2,85	57,9
$CrCl_3 + MgR_2$ (I)	0,02	0,015	0,12	0,16	0,005	0,18	0,14	2,43	5,4
$CrCl_3 + MgR_2$ (II)	0,06	0,005	0,91	0,45	0,07	0,12	1,32	2,01	13,3
$CrCl_3 + MgR_2$ (III)	0,016	0,01	3,64	4,01	0,42	0,41	2,61	2,49	81,4

Примечание. Дисперсия углов α , γ и $\cos \beta$ приведена в минимуме ППЭ (α_1 , γ_1 , $\cos \beta_1$) и на расстоянии 0,05 нм от минимума (α_2 , γ_2 , $\cos \beta_2$). Для комплекса $CrCl_3 + AlR_3$ в связи с тем, что минимумы I и III оказались достаточно глубокими и АОС не переходила из минимума I в минимум III, были проведены два независимых расчета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Минскер К. С., Карпасас М. М. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1201.
- Минскер К. С., Карпасас М. М. // Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 2. С. 160.
- Минскер К. С., Карпасас М. М., Монаков Ю. Б., Муллагалиев И. Р. // Высокомолек. соед. В. 1987. Т. 29. № 8. С. 608.
- Соболь И. М. // Численные методы Монте-Карло. М., 1973. 311 с.
- Алгоритмы и программы случайного поиска/Под ред. Растрогина Л. А. Рига, 1969. 167 с.
- Arlman E. J. // J. Catal. 1964. V. 3. № 1. P. 89.
- Минскер К. С., Санголов Ю. А., Пономарев О. А., Янбарисов В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2259.
- Монаков Ю. Б., Рафииков С. Р., Иванова А. М., Минченкова Н. Х., Савельева И. Г. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 3. С. 667.
- Torrens I. M. // Interatomic Potentials. N. Y., 1972. 247 р.
- Дашевский В. С. // Конформация органических молекул. М., 1974. 432 с.
- Межмолекулярные взаимодействия от двухатомных молекул до биополимеров/Под ред. Пюльмана Б. М., 1981. 592 с.
- Каплан И. Г. // Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., 1982. 312 с.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
24.07.89

K. S. Minsker, M. M. Karpasas, A. M. Yel'yashevich

MONTE CARLO STUDY OF FORMATION OF ACTIVE CENTRES
OF ZIEGLER CATALYSTS

S u m m a r y

Formation of active centres of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts formed as a result of interaction of α -(β -, γ -, δ -) $TiCl_3$, $CrCl_3$, $CoCl_2$, $TiCl_2$ and Mg , Zn , Al , Li , Be alkyls or alkyl halides has been studied by Monte Carlo method. The fractions of active centres of different structure are evaluated. Depending on the composition of the catalytic system a molecule of the organometallic compound can either be rigidly fixed on the heterogeneous catalyst surface or freely change its position.