

УДК 541.64; 678—1

# СТРОЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЕ ПРИ ИОННО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ И 1,3-ДИЕНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА — НАТТА

*Минскер К. С., Карпастас М. М., Заиков Г. Е.*

Рассмотрено развитие представлений о механизме стереоспецифической полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диенов на катализаторах Циглера — Натта. Обсуждены представления о формировании и структуре активных центров, роли гетерогенной компоненты катализатора, механизме реакции иницирования и роста цепи, а также механизме стереорегулирования в процессе полимеризации олефинов и диенов.

Библиография — 115 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	29
II. Природа активных центров и механизм полимеризации	29
III. Механизм стереорегулирования	46
IV. Заключение	58

## I. ВВЕДЕНИЕ

Существенный вклад в развитие химической кинетики процессов, включая полимеризацию и деструкцию полимеров внесены академиком Н. М. Эмануэлем. При этом особое внимание в его исследованиях уделялось изучению радикальных реакций, а также реакций идущих при участии комплексов и различных координационно-ионных соединений<sup>1</sup>.

Катализаторы Циглера — Натта с участием солей металлов IV—VIII групп и органических соединений I—III групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева уже более 30 лет широко применяются в промышленности при получении стереорегулярных полимеров ряда  $\alpha$ -олефинов и диенов. Однако до настоящего времени все еще нет единой точки зрения относительно механизма полимеризации и стереорегулирования в присутствии этих катализаторов. Рассмотрение существующих в данной области представлений и составляет предмет настоящего обзора.

В обзоре приняты следующие сокращения: М — металл I—III групп, М' — переходный металл, Р — степень полимеризации, МОС — металл-органическое соединение, АОС — алюмоорганическое соединение, МА — макромолекула, АЦ — активный центр, ЦФА — активный центр на стадии физической адсорбции, ЦХА — центр химической адсорбции (потенциальный АЦ полимеризации), МО — молекулярная орбиталь.

## II. ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

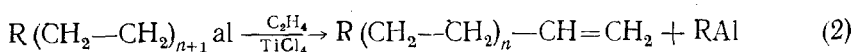
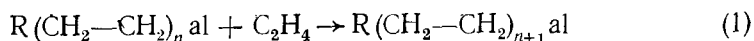
### 1. Эмпирические схемы

Одна из первых схем процесса — ступенчатый анионный механизм реакции — предложена в 1955 г. Циглером с сотр. [1]. В основе ее лежат реакции: 1) ступенчатого присоединения АОС к олефину, 2) вытеснения атома Al из цепи олефином при участии  $TiCl_4$  ( $al=1/3 Al$ ), кото-

<sup>1</sup> Emanuel N. M., Zaikov G. E., Maizus Z. K. Oxidation of Organic Compound. Effect of medium. Oxford: Pergamon Press, 1984, 645 p.

рый регулирует соотношение реакций (1) и (2) в схеме 1:

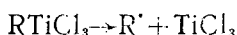
Схема 1



Этот механизм очень скоро был отвергнут. В частности по [1], более легко ионизирующиеся МОС (амилы Na или K) должны были бы формировать более активные, чем  $R_3Al$ , каталитические системы. Однако это противоречит опыту. Кроме того, согласно механизму Циглера, индивидуальные МОС также должны были бы вести полимеризацию  $\alpha$ -олефинов до высокомолекулярных полимерных продуктов, что не происходит. Имеемся и много других несовпадений теории Циглера с экспериментальными данными, в частности, с надежно установленным фактом активной роли связи переходный металл — углерод в реакции роста цепи.

В период с 1955 по 1960 гг. появилось множество публикаций, где не только обсуждался анионный механизм [2—4], но и один за другим были предложены ионно-координационный [5—18], свободнорадикальный [19—21], катионный [22—23] и ион-радикальный [24—26] механизмы процесса.

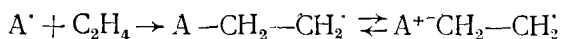
Свободнорадикальный механизм, в основе которого лежат реакции:



также был скоро отвергнут, ибо не объяснял многие фундаментальные экспериментальные данные, в частности, почему: а) радикальные агенты передачи цепи не влияют на  $\bar{P}$  полимеров, б) известные ингибиторы свободнорадикальных процессов положительно влияют на процесс (возрастает скорость реакции, увеличивается  $\bar{P}$ , повышается стереоспецифичность процесса), в) варьирование природы компонентов катализатора Циглера — Натта, как правило, приводит к изменению реакционной способности мономеров при сополимеризации, г) время существования растущих МА значительно больше, чем при свободнорадикальной полимеризации, д) возможно образование «живых» полимерных цепей [27—30] и др.

Не выдержал критики и катионный механизм процесса, хотя бы потому, что ряд активности мономеров при комплексообразовании с катализаторами Циглера — Натта (бутадиен > изопрен > стирол > изобутилен >  $\alpha$ -метилстирол) резко отличается от ряда активностей этих мономеров при их взаимодействии с кислотами Льюиса.

Предположение об ион-радикальном механизме:



$A^{\cdot}$  — радикал

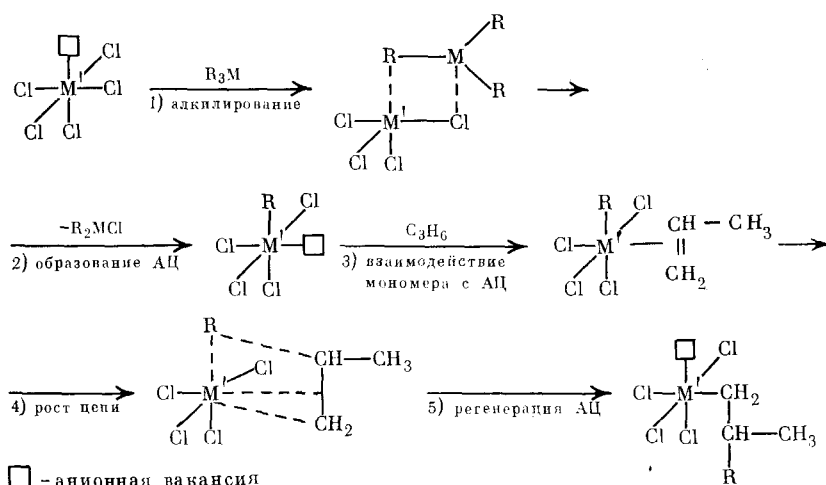
также не соответствуют многим отмеченным выше экспериментальным данным. В рамках этого механизма не находит объяснения протекание реакции обрыва цепи, сочетающейся с отрывом МА от поверхности катализатора, а также присутствие в МА органических радикалов, ранее входивших в состав МОС.

Начиная с 60 гг. признание получили различные варианты ионно-координационного механизма полимеризации на катализаторах Циглера — Натта, учитывающие важную роль взаимодействия МОС с солями  $M'$  в формировании АЦ, причем вот уже более 20 лет сосуществуют и широко обсуждаются две теоретические схемы, основанные на признании а) монометаллической модели АЦ [4, 16, 17, 31—49] и др., б) биметаллической модели АЦ [2, 5, 7—11, 13—15, 18, 50—61] и др.

# а) Монометаллическая модель активного центра

Не вдаваясь в детали всех предложенных схем, можно констатировать, что монометаллическая модель АЦ включает алкилирование  $M'$  без изменения его валентного состояния. Инициирование и рост цепи в процессе полимеризации протекают путем внедрения олефина по связи  $M'-C$ . Специфика механизма полимеризации на катализаторах Циглера — Натта заключается в том, что во всех контролирующих процесс актах — инициировании, росте, всех видах ограничения цепей — участвуют высокоактивные алкильные радикалы, слабо ковалентно связанные с  $M'$ .

Наиболее полно суть процесса отражает схема Коссе — Арлмана [17, 33, 34]. Согласно этой схеме, процесс полимеризации обусловлен активным началом только  $M'$  и его лигандов. На краях и ребрах кристаллов  $M'X_n$  образуются АЦ, имеющие одну анионную вакансию в октаэдрической координационной сфере  $M'$ . Координация мономера на АЦ приводит к разрыву  $C=C$ -связи и внедрению мономера по связи  $M'-C$ . Миграция растущей цепи возвращает комплекс в изначальное состояние, благодаря чему становится возможным присоединение следующего мономерного звена:



Тот факт, что МОС наиболее электроположительных металлов пригодны для получения активных каталитических систем, объясняется их большей алкилирующей способностью.

В процессе роста цепь колеблется между двумя положениями у иона  $(M')^{n+}$ , каждый раз вырастая на одно звено. В модифицированной Родригесом и Ван Луи [59] схеме Коссе — Арлмана миграция растущей МА признается необязательной.

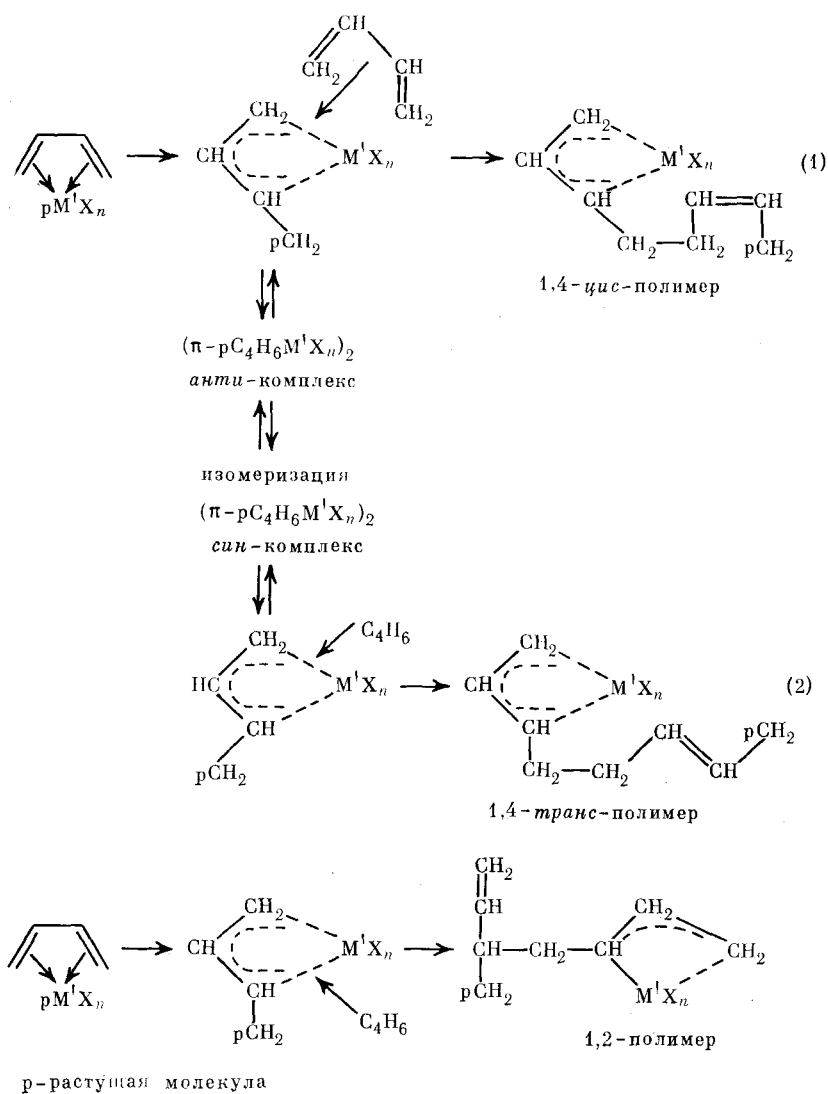
В более поздних публикациях, например [36—40], при сохранении изложенных выше основных положений Коссе, были детализированы отдельные аспекты проблемы. В частности, высказано мнение [39], что каталитический процесс не является чисто поверхностным явлением и в реакции участвуют все атомы  $M'$ . При использовании  $(TiCl_3 \cdot AlCl_3) - R_2AlCl$  формируется особая кристаллическая структура  $Ti_5Cl_{24} \cdot Al_2Cl_6$ , содержащая пустоты, размеры которых позволяют  $R_3Al$  и мономеру диффундировать к  $M'$ . При этом  $R_3Al$  алкилирует  $TiCl_3$ , далее процесс развивается по схеме Коссе — Арлмана [33].

В работе [40] предложен общий механизм как для полимеризации мономеров, так и для процессов метатезиса (см. [62]).

Как полагают Долгопосок и соавт. [36—38], при полимеризации диенов инициирование протекает через  $\pi$ -аллильный комплекс в анти-конформации. Диен участвует в процессе почти всегда как бидентатный

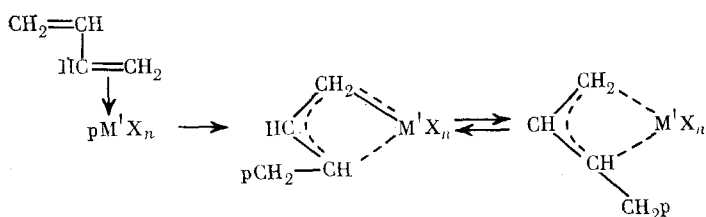
лиганд:

Схема 2



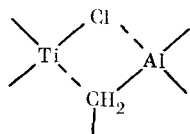
Однако, если на АЦ имеется всего одна анионная вакансия, то диен может координироваться только одной  $C=C$ -связью в трансoidной конформации:

Схема 3



### б) Биметаллическая модель активного центра

Механизм полимеризации для биметаллической модели АЦ предполагает наличие комплексов, сформированных солью  $M'$  и МОС типа

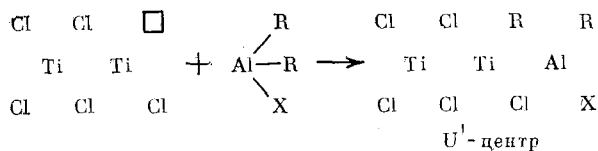


Полимеризация протекает через стадию образования комплекса катализатора с мономером. Поскольку электроположительность атома  $M'$  увеличивается по мере уменьшения валентности, то только низковалентные соединения  $M'$  могут обладать каталитической активностью. Катион  $(M')^{n+}$  инициирует процесс, а отрицательно заряженный комплексный ион  $MO_3^-$  ( $-Al^+$ ) обеспечивает рост МА.

Согласно [7, 11, 19, 52 и др.], рост цепи протекает в поверхностном слое кристаллической решетки смешанной соли  $M'$ , в частности  $TiCl_3 \cdot R_2AlCl$ . Роль  $TiCl_3$  сводится к активации и стабилизации АОС, а отрицательно заряженная  $R^0-$  группа инициирует «разматывание» МА с атома Ti, образующего комплекс с молекулами мономера.

Согласно [11, 18], при взаимодействии гетерогенного ( $M'X_n$ ) и гомогенного ( $R_nM$ ) компонентов формируются примесные кристаллы, содержащие поверхностные электронные дефекты типа «центров окраски». Один из путей их образования связан с хемосорбцией МОС на ионной решетке соли  $M'$  ( $R_3Al$  на  $TiCl_3$ ), в первую очередь в местах готовых дефектов кристалла.

В реальных кристаллах галогенидов  $M'$  (гетерогенная компонента катализаторов Циглера — Натта) всегда имеется избыток отрицательного заряда. Ионы хлора с краев кристаллической пластины удаляются легче, чем с середины [33]. Как следствие, в реальных кристаллах вакансии Cl находятся на краях кристаллов и в местах дислокаций, где преимущественно и проходит полимеризация [64, 65]. Таким образом, кристаллическая решетка  $TiCl_3$  достраивается катионным фрагментом  $R_3Al^+$ , который образуется из  $R_3Al$  в поле поверхностных анионов  $Cl^-$ . Образуется примесный кристалл. Поскольку кристаллы такого типа представляют собой существенно ионные системы, которым выгодно оставаться электронейтральными, это требует «образования» сопряженно с вышеописанным процессом вакансии, около которой и локализуется  $R^-$ . При этом, с одной стороны, «насыщается» анионный дефект, а с другой — стабилизируется неустойчивый  $R^0-$ . Сформированный дефект кристаллической решетки — потенциальный АЦ полимеризации — назван  $U'$ -центром [11, 18]:



При полимеризации всегда формируется тройной комплекс  $\begin{array}{c} >C=C< \\ | \quad | \\ M'X_n \quad R_nMX_{3-n} \end{array}$ .

$M'X_n$ ,  $R_nMX_{3-n}$  ( $n=3-1$ ), поэтому гетерогенный компонент должен быть способен к комплексообразованию не только с МОС, но и с мономером. В случае ионных твердых тел адсорбционная емкость связана с дефектностью их структуры и зависит от температуры, концентрации посторонних примесей типа других структурных дефектов, которые могут принимать участие в электронных процессах, и др.

Мономер, хемосорбированный на потенциальном АЦ, образует с  $M'$ , характеризующимся наличием частично заполненных  $d$ -орбиталей (например, с Ti), молекулярный комплекс, близкий по характеру к известным  $\pi$ -комплексам олефинов с Pt, Sn, Ag [18].

Взаимодействие  $M'Cl_n$  с мономером протекает по донорно-акцепторному, а с МОС — по акцепторно-донорному механизму с образованием

примесного ионного кристалла. Как следствие,  $R^{4-}$  АОС приобретает увеличенный отрицательный заряд. Создается возможность перехода электронов по замкнутой системе [18]:

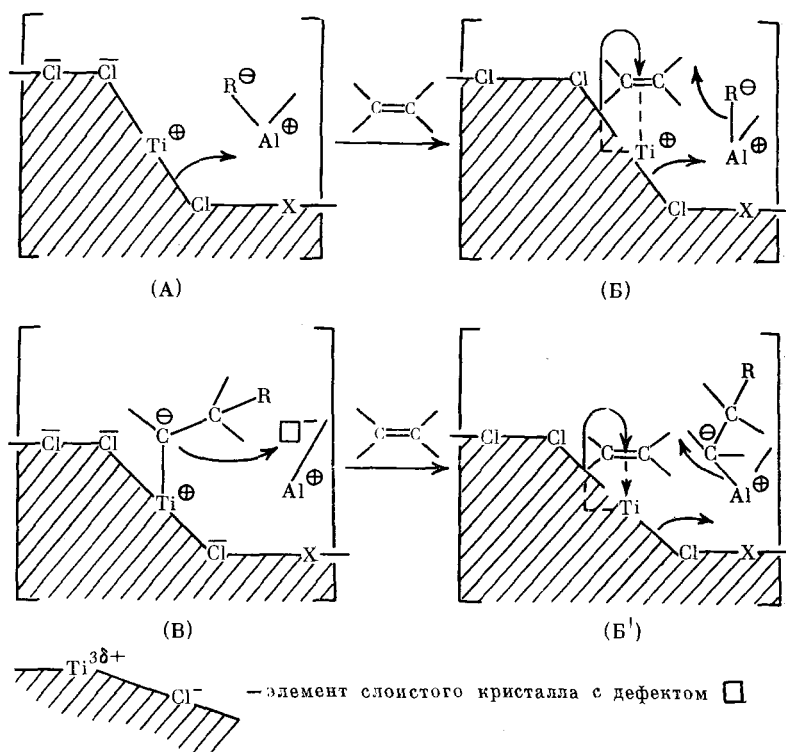


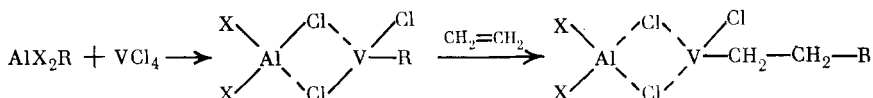
Схема процесса предопределяет одновременную электро- и нуклеофильную атаку молекулы мономера со стороны компонентов каталитического комплекса, что позволяет отнести гетерогенную каталитическую полимеризацию олефинов и диенов под действием катализаторов Циглера — Натта к реакциям типа «пуш-пулл», в которых последовательно реализуются процессы подачи мономера, его координации, атаки со стороны  $Ti^{3+}$  и  $R-Al$  и внедрения по связи  $Ti-C$  с образованием МА, т. е. осуществляется принцип работы автоматического конвейера. В результате кооперативных синхронных электронных переходов («концертный» механизм) образуется  $\sigma$ -связь между атомом углерода группы  $R^{\delta-}$  и соседним атомом углерода мономера. Группа  $R$ , первоначально принадлежащая АОС, становится концевой в образующейся МА; при этом вновь появляется увеличенная на одно мономерное звено активная группа  $R^{\delta+}$ , локализованная на анионной вакансии, и регенерируется АЦ.

Естественно, при таком рассмотрении на характер взаимодействия каталитической системы и мономера, а также на прочность образующихся тройных комплексов должны влиять все параметры, характеризующие природу гетерогенного компонента, и его структурно-химические особенности, в первую очередь кристаллографический радиус, величина заряда, потенциал ионизации  $(M')^{n+1}$ , структура кристаллической решетки и т. д., что, кстати, подтверждается и многочисленными экспериментальными данными. Важную роль играют также атомный радиус  $M$ , полярность связи  $M-S$  в МОС, химическая природа и строение мономера, средство мономера к электрону, полярный и стерический факторы и др.

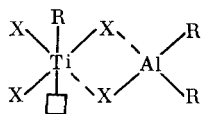
Изложенные представления находятся в согласии практически со всеми экспериментальными данными, включая эффект модифицирования катализаторов Циглера — Натта эфирами, аминами, сульфидами [27, 28], ароматическими соединениями [66, 67], кислородом, перокси-

дами [30], и являются достаточно универсальными. (При игнорировании тех или иных положений можно прийти к упоминавшимся выше схемам, предложенным в [1, 6, 9, 10, 14, 15, 17, 57, 58 и др.] )

В описанных выше схемах механизма полимеризации, основанных на биметаллической модели АЦ, считается, что оба атома  $M'$  и  $M$  находятся в первой координационной сфере АЦ. В некоторых публикациях [60, 61, 68—70] постулировалось, что  $M'$  находится во второй координационной сфере АЦ<sup>2</sup> и влияет на процесс полимеризации только через электронную структуру образующегося комплекса. Например, в [70] предложена схема:



Аналогичной точки зрения придерживаются и авторы работ [60, 61], предполагающие следующее строение АЦ:



Однако они не учитывают, что в гетерогенных системах АЦ такого типа, вероятно, образоваться не могут.

Итак, первый почти двадцатипятилетний период изучения различных аспектов химии и технологии полимеризации на катализаторах Циглера — Натта характеризуется выдвижением большого числа различных эмпирических схем, однако часто без глубокого рассмотрения проблемы и соблюдения основополагающего требования соответствия теоретических положений всем имеющимся экспериментальным результатам. Поэтому можно исключить из рассмотрения чисто ионные, ион-радикальные и свободнорадикальные механизмы полимеризации. Сейчас при рассмотрении ионно-координационной полимеризации на катализаторах Циглера — Натта по существу придерживаются одной из двух концепций моно- или биметаллического катализа, которые различаются строением АЦ и механизмом процесса.

До настоящего времени большей популярностью пользуется схема Коссе — Арлмана [41—49 и др.] с монометаллической моделью АЦ. Между тем хорошо известны ее принципиальные недостатки. Эта схема: а) не конкретизирует роль МОС в регулировании активности и стереоспецифичности катализаторов Циглера — Натта; б) не объясняет, почему во многих случаях АОС влияет на активность и стереоспецифичность катализаторов и почему цинкорганические соединения, являющиеся хорошими алкилирующими агентами, дают менее активные и менее стереоспецифические активные центры; в) не объясняет, почему лиганды электронодонорной природы (амины, арены) существенно улучшают активность и стереоспецифичность каталитических систем Циглера — Натта; г) не дает ответа, почему лишь небольшая часть алкилированного  $M'$  даст начало полимерным цепям и т. д. Слабым местом схемы представляется и маятниковая миграция растущей МА цепи в процессе полимеризации.

Была сделана попытка устранить перечисленные недостатки схемы Коссе — Арлмана, сохранив ее основные положения в [59], авторы предположили, что АЦ представляет собой тетракоординированный алкилированный атом  $M'$  с двумя анионными вакансиями, причем одну впоследствии занимает АОС. Однако такое рассмотрение приводит, в сущности, к принципиально иной, биметаллической структуре АЦ.

Таким образом, ранние эмпирические схемы, опирающиеся только на логический анализ экспериментальных данных и общетеоретических

<sup>2</sup> Особенно это касалось гомогенных катализаторов Циглера — Натта.

положений, не дали стройной, удовлетворительной теории механизма катализа в процессах полимеризации на катализаторах Циглера — Натта. Квантовохимические исследования проблемы позволили в короткий срок (менее 10 лет) углубить имеющиеся научные знания.

## 2. Современные тенденции

Основным недостатком ранних эмпирических теорий, касающихся механизма полимеризации на катализаторах Циглера — Натта, является некомплексный подход к решению проблемы, гипотетичность в выборе модели АЦ, пренебрежение особенностями строения гетерогенного компонента и т. п. Отсюда — рождение множества теорий и неоднозначность решений, при этом следует иметь в виду, что выявить механизм полимеризации на катализаторах Циглера — Натта только существующими экспериментальными методами невозможно.

Хотя монометаллическая модель АЦ выглядит проще, она интенсивно развивается и используется. Однако нет оснований пренебрегать и биметаллической моделью АЦ, позволяющей значительно убедительнее интерпретировать механизм полимеризации на катализаторах Циглера — Натта в достаточно строгом соответствии с практически всеми экспериментальными данными, многие из которых остаются необъяснимыми в свете других гипотез, в том числе и в рамках схемы монометаллического катализа по Коссе — Арлману [17, 33, 34].

Всегда следует иметь в виду надежные и общепризнанные экспериментальные факты: а) АЦ формируются только при взаимодействии обоих компонентов каталитической системы; б) на всех стадиях катализа в процессе участвуют как атом  $M'$  и окружающие его лиганды, так и соединения  $M$ ; в) полимерная цепь растет «волосообразно», причем один из заместителей  $R$  молекулы МОС находится на конце формирующейся МА; г) скорость процесса и структура полимера определяются природой не только  $M'$ , но и МОС, т. е. строением АЦ, которое, в свою очередь, зависит от природы лигандов в координационной сфере (мономера, противоиона, сокатализатора, модифицирующих добавок, растворителя, а также любого другого дополнительно введенного агента, обладающего электронодонорными или электроноакцепторными свойствами); валентность  $M'$  ( $Ti$ ,  $V$ ,  $Cr$ ) в АЦ, как правило, равна трем; е) растущие МА располагаются по спирали и сосредоточены преимущественно на боковых гранях и дислокациях в местах выхода ионов  $M'$  на поверхность кристалла; ж) процесс полимеризации на катализаторах Циглера — Натта характеризуется относительно низкими значениями энергии активации ( $E_{акт}$ ).

В то же время многие проблемы специфической полимеризации под действием катализаторов Циглера — Натта вообще не могут быть экспериментально разрешены существующими методами. В частности, это относится к строению АЦ, отдельным стадиям инициирования, роста, обрыва цепи и пр. Ряд фундаментальных вопросов можно разрешить сочетая эксперимент с современными методами расчета и моделирования процессов с привлечением методов квантовой химии, численного эксперимента (Монте-Карло, молекулярной динамики) и др. [17, 68, 69, 71—108].

### а) Моделирование процесса полимеризации на катализаторах Циглера — Натта

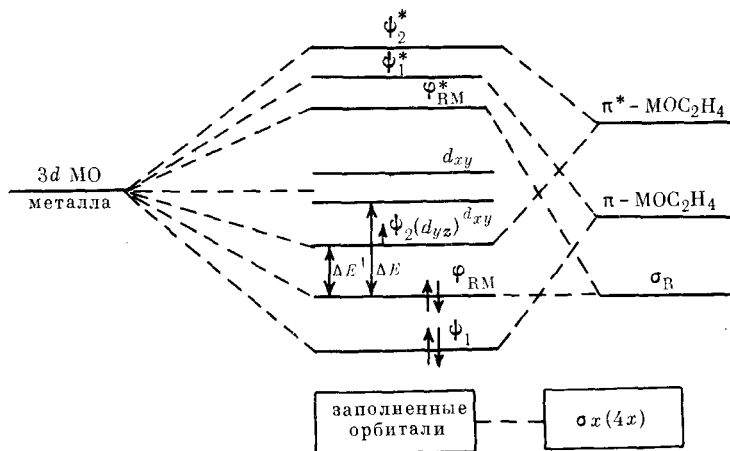
Выявление механизма ионно-координационной полимеризации на катализаторах Циглера — Натта непосредственно связано с выяснением строения АЦ.

Характерной особенностью первых работ [71—75] было изучение некоторых частных вопросов, касающихся АЦ, выбранных сообразно субъективным воззрениям исследователей. Рассматривался механизм поли-



меризации как на монометаллических [17, 76—85], так и биметаллических [68, 69, 75, 86—96] АЦ.

*Монометаллическая модель активного центра.* Первая работа с использованием аппарата квантовой механики применительно к полимеризации на катализаторах Циглера — Натта опубликована Коссе [17]. В ней рассматривалась упрощенная молекулярная диаграмма октаэдрического алкилированного комплекса  $M'Cl_4R$  и этилена:



При образовании комплекса олефина с  $RTiCl_4$   $\Delta E$  на диаграмме соответствует энергии, которую должен приобрести электрон, участвующий в разрывлении связи Ti—C. Большое значение  $\Delta E$  способствует сохранности связи Ti—C в отсутствие олефина. Однако при связывании олефина в комплекс в результате взаимодействия  $d$ -орбиталей  $M'$  и  $\pi$ -разрыхляющих орбиталей мономера возникает новый энергетический уровень  $\psi_2(d_{yz})$ , лежащий ниже энергетического уровня  $3d$ -орбитали исходного  $M'$ , и возбуждение электрона связи  $M'$ —C ( $\varphi_{RM}$ ) может протекать значительно легче. Поэтому связь Ti—C легко подвергается гомолизу. Если  $\Delta E'$  меньше разности критических энергий [97], то R-группа «выбивается» в виде радикала, который затем присоединяется в согласованном процессе к ближайшему атому углерода олефина. В то же время атом C олефина присоединяется к  $M'$ . Когда реакция повторяется, R-группа возвращается в первоначальное положение. Согласно модели Коссе [17], лишь некоторые  $M'$  обеспечивают надлежащие условия для протекания процесса. В соответствии с диаграммой МО, для проявления соединением  $M'$  каталитической активности не обязательно наличие электрона на каждой из орбиталей  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{xy}$ . Нельзя, однако, чтобы на  $\psi_2(d_{yz})$ -орбитали находились одновременно два электрона. Это означает, что в качестве катализаторов пригодны лишь ионы  $(M')^{n+}$ , имеющие от 0 до 3 неспаренных  $d$ -электронов. Специфическое действие иона  $M'$  возможно лишь в том случае, когда  $3d$ -уровень  $M'$  находится между связывающими и разрыхляющими энергетическими уровнями олефинов. Ничего нового не внесли в эти воззрения проведенные позднее в [77] аналогичные исследования МО комплексов  $CH_3TiCl_3$ ,  $CH_3TiCl_2$ ,  $CH_3TiCl$ ,  $\cdot CH_2=CH_2$  методом Вольсберга — Гельмгольца — Бальхаузена.

В [76] расширенным итерационным методом Хюккеля использовали миграцию  $CH_3$ -группы к координационно-связанной молекуле этилена на монометаллическом АЦ —  $Ti(Cl/2)_4CH_3$  и подтвердили данные [17]: действительно,  $d$ -уровень  $M'$  находится между  $\pi$ - и  $\pi^*$ -уровнями этилена, связи R с атомами Ti локализованы, а соответствующие уровни находятся лишь на 16 000  $cm^{-1}$  ниже несвязывающих  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталей  $M'$ . Основное отличие связи Ti—C от связи Ti—Cl заключается в значительно меньшей электроотрицательности двух взаимодействующих атомов (интегралы перекрывания в обоих случаях одинаковы). Результаты расчета позволили предположить, что за низкую кинетическую стабильность

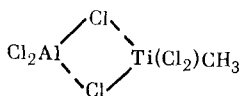
связи Ti—C ответственна небольшая разность энергии между МО, связывающей M' с C, и незаполненными *d*-орбиталями.

Дальнейшие исследования показали неубедительность выводов Коссе о том, что движущей силой реакции является ослабление связи Ti—C, обусловленное проявлением  $\pi$ -акцепторных свойств олефина при координации с M' [41, 42]. На основе схемы Коссе методами ППДП и ССП  $X_n$ -РВ в [78—80] был изучен процесс полимеризации на циглеровских каталитических системах:  $[CH_3TiCl_4 \cdot C_2H_4]^n$  (заряд  $n=0, -1, -2$ ),  $Ti(CH_3)Cl_3 \cdot C_2H_4$ . Предположение о сильном перекрывании  $3d_{xz}$ -орбитали Ti и  $\pi^*$ -орбитали этилена, являющееся фундаментом многих положений теории Коссе, и соответственно о движущей силе реакции полимеризации не подтвердилось. Более того, механизм полимеризации по Коссе может реализоваться, согласно [78], лишь в частных случаях. Отметим, что результаты работ [78—80] оказались в согласии с данными квантовохимических исследований в предположении о биметаллической модели АЦ [68, 69].

Полуэмпирические расчеты МО гипотетического пути реакции, предполагающего образование промежуточных соединений типа металлоциклопентанов при полимеризации олефинов, проведены в [79]. Отметим, однако, что схема процесса полимеризации, предложенная в [79], противоречит экспериментальным данным.

В последние годы в серии работ [81—85] была последовательно развита концепция монометаллического катализа процесса полимеризации на катализаторах Циглера — Натта. В этих работах использованы методы ППДП/2 и МЧПДП/3, объектами изучения явились комплексы  $[RTiCl_4]^{2-} \cdot C_2H_4$  (модель АЦ по Коссе) и  $Al(CH_3)_3 \cdot C_2H_4$ ,  $AlH_3 \cdot C_2H_4$ ,  $(CH_3)_2AlH \cdot C_2H_4$ . Последние были выбраны с целью выяснения общих закономерностей каталитических превращений  $\alpha$ -олефинов. В результате проведенных исследований показано следующее: а) энергетически выгодным является двухстадийный путь реакции через образование  $\pi$ -комплекса олефина с ионом Ti; б) стадия внедрения требует незначительной  $E_{акт}$  и сопровождается образованием устойчивой *цис*-конфигурации алкила и растущей МА; после внедрения мономера возможно протекание *цис-транс*-изомеризации; в) лимитирующей является стадия координации олефина с перестройкой на АЦ растущего конца МА под воздействием координирующегося мономера; г) устойчивую структуру АЦ образует ион Ti с четырьмя октаэдрически расположенными ионами  $Cl^-$  и одной R-группой. Энергия активации стадий координации и внедрения мономера с участием АЦ складывается из энергии разрыва  $\pi$ -связи олефина и энергии, необходимой для изменения координационного состояния АЦ. Анализ экспериментальных данных по полимеризации олефинов на индивидуальных соединениях  $M'R_n$  или  $M'X_m \cdot R_{n-m}$  ( $R$  — метил, бензил, неопентил, тетраметилаллил, аллил,  $X$  — галоген, цикlopentаденил) позволил установить [85] также, что наличие  $\sigma$ -связи  $M'—C$  в индивидуальных соединениях не является достаточным условием их каталитической активности при полимеризации олефинов. Важное значение придается координационному состоянию  $M'X_mR_{n-m}$  ( $M'R_n$ ). Только при образовании октаэдрических структур в комплексах АЦ — олефин могут реализовываться достаточно стабильные  $\pi$ -комплексы на АЦ. Подтверждены также данные других публикаций: при монометаллическом циглеровском катализе перекрывание  $3d—d^*$ -молекулярных орбиталей весьма слабо и связь Ti—C практически полностью определяется высшей связывающей орбиталью олефинового комплекса [81—85].

**Биметаллическая модель активного центра.** В одной из первых работ [68] процесс полимеризации этилена под действием гомогенной каталитической системы изучали методом ППДП. Было обнаружено срав-



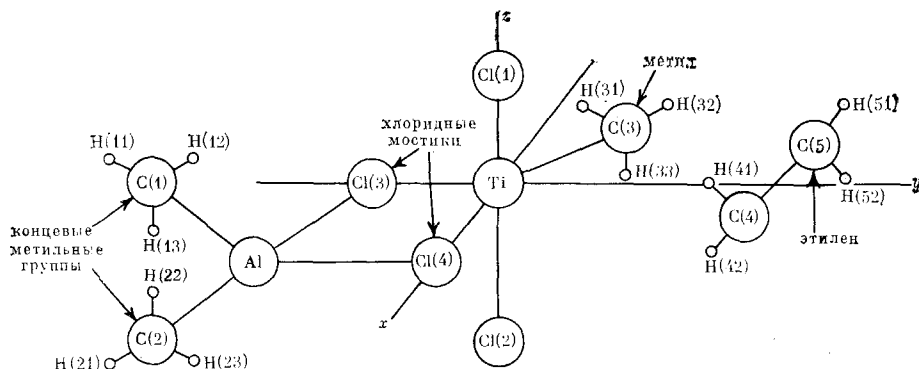
нительно малое возмущение электронной структуры этилена в составе

комплекса и сильная поляризация связи  $Ti-C$ . Как полагают авторы, R-группа и мономер на всех микростадиях роста полимерной цепи могут оставаться связанными с атомами  $Ti$  и для разрыва связей практически не требуется энергии. Движущей силой перемещения  $R^{\delta-}$ -группы может быть взаимодействие слабого положительного заряда в мономере (в составе комплекса) и достаточно сильного отрицательного заряда концевых C-атома R-группы (растущей цепи). Сравнение промежуточного  $\pi$ -комплекса этилена и соединения, образующегося при внедрении мономера, указывает на понижение энергии комплекса, не содержащего олефин. Оптимальной является здесь структура тригональной бипирамиды, не имеющей вакантной позиции. Следовательно, при координации олефина с АЦ имеет место перестройка комплекса: образуется тригональная бипирамида-октаэдр, чему сопутствует возникновение вакантной позиции. Энергию, необходимую для перестройки, можно рассматривать как  $E_{акт}$  реакции роста цепи.

Результаты расчетов позволили сформулировать некоторые общие выводы [68]: 1) высокая активность катализаторов Циглера — Натта в отношении полимеризации олефинов обусловлена повышенной лабильностью связи  $C-M'$  в АЦ по сравнению с типичными АЦ ионной природы и благоприятной для акта внедрения олефина по связи  $C-M'$  геометрии промежуточного комплекса мономера с АЦ, 2) вклад дативного взаимодействия в связь  $Ti^{3+}$  — олефин незначителен и перекрывание  $3d-\pi^*$ -орбиталей мало, 3) свойства связи  $Ti-CH_3$  практически полностью определяются высшей связывающей орбиталью олефинового комплекса (вклад атома  $Ti$  в эту связь практически связан только с  $d$ -орбиталями  $M'$ ), 4) АОС не оказывает существенного влияния на энергетические уровни АЦ, имеющие решающие значения для протекания процесса полимеризации. Роль АОС при использовании растворимых катализаторов состоит только в стабилизации структуры АЦ с высоким координационным числом у иона  $M'$  ( $Ti^{3+}$ ) благодаря образованию мостиковых связей между  $M$  и  $M'$ . Необходимо, однако, отметить, что последнее утверждение не совсем справедливо и функция АОС в ионно-координационном катализе, вероятно, более многообразна [11, 71, 75, 86, 87, 93, 95 и др.].

Результаты работы [96] по исследованию полимеризации в присутствии гомогенных катализаторов Циглера — Натта ( $Ti(OCH_3)_4 - R_3Al$ ) практически полностью совпали с выводами, сделанными в [68].

Неэмпирическим ССП ЛКАО МО методом (в рамках ОХФ) в [69] был выполнен расчет реакции  $TiCl_4 + (CH_3)_3Al + C_2H_4 \rightarrow TiCl_4(CH_3)_3Al \cdot C_2H_4$ , моделирующей процесс полимеризации олефинов на катализаторах Циглера — Натта.

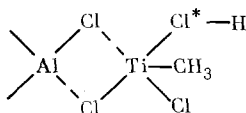


Согласно расчету полимеризация протекает в основном в три стадии: 1) координация этилена на  $TiCl_4(CH_3)_3Al$  (АЦ), сопровождающаяся переходом  $CH_3$ -группы АЦ из первоначально занимаемого тригонального положения в октаэдрическое, 2) взаимодействие этилена с  $CH_3$ -группой АЦ, разрыв  $\pi$ -связи этилена, 3) образование МА. Предполагается вслед за [11, 17] «концертный» механизм процесса полимеризации.

К сожалению, в работах [68, 69, 96] игнорировалась не менее аргументированная модель биметаллического АЦ, согласно которой сокатализатор (или его фрагмент) находится по ту же сторону от атома  $M'$ , что и растущая цепь и координирующийся на АЦ мономер. Этот вариант возможен как в гомогенных, так и в гетерогенных системах Циглера — Натта.

Биметаллическая модель АЦ использована в серии интересных публикаций [71, 75, 93—95].

Неограниченным методом Хартри — Фока (НХФ) в приближении ППДП с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ)<sup>3</sup> исследован гомолиз  $\sigma$ -связи металл — углерод в МОС атомов Ti и Al. Сформулирована модель, в рамках которой с единых позиций получили объяснение на первый взгляд противоречивые данные об относительной прочности, термической устойчивости и реакционной способности связи  $M—C$  в различных МОС. Принципиальное различие атомов Ti и Al состоит в способности  $M'$  изменять валентное состояние уже при относительно небольшой деформации связи  $M'—C$ . Решающим фактором здесь оказывается не только близость энергий  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -атомных орбиталей, но и меньшая диффузность  $d$ -атомных орбиталей по сравнению с  $s$ - и  $p$ -орбиталями. При одной и той же энергии возбуждения такая перестройка обеспечивает большие деформации связи  $M'—C$  и облегчает образование частично связанного алкильного лиганда, способного к участию в дальнейших согласованных процессах в координационной сфере  $M'$ . Величина  $\Delta E_{s_0 \rightarrow T_f}$  (энергия перехода в низшее триплетное возбужденное электронное состояние) в однотипных соединениях одного и того же  $M'$  коррелирует с относительным удлинением связи, после которого начинается изменение валентного состояния  $M'$ . Чем ниже  $\Delta E_{s_0 \rightarrow T_f}$ , тем лабильнее связь  $Ti—C$ , т. е.  $\Delta E_{s_0 \rightarrow T_f}$  может служить индексом реакционной способности МОС. Наиболее вероятно, что АЦ имеют биметаллическое строение:



Предполагается отсутствие координационной вакансии у атома Ti. Олефин вытесняет насыщенный фрагмент  $C_7RR^*$  растущей МА, преодолевая энергетический барьер при внедрении по связи  $Ti—R$ . Предпочтительность АЦ биметаллического строения показана и для гомогенных систем Циглера — Натта:  $L_2TiRCl \cdot AlCl_3$  ( $L = Cr, Cl, R = Cl, CH_3, C_2H_5, C_4H_7$ ) [95]. Активность связи  $Ti—C$  в катализе обусловлена легкостью образования атомами Ti в комплексе «квази-октаэдрической» структуры.

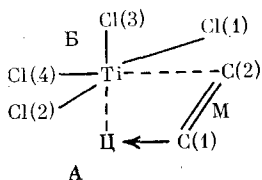
К сожалению, работы [71, 75, 93—95] не дали ответа на вопросы о геометрическом строении АЦ и механизме полимеризации на катализаторах Циглера — Натта.

Таким образом, современные методы изучения процесса ионно-координационной полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диенов с использованием методов квантовой химии позволили расширить представления об особенностях электронного строения предполагаемых АЦ и формирующихся каталитических комплексов без участия и с участием мономера, а также уточнить некоторые детали механизма процессов полимеризации. В то же время выполненные исследования не лишены серьезных недостатков. В частности, в большинстве работ строение АЦ (моно- или биметалли-

<sup>3</sup> Для сравнения те же расчеты повторялись ограниченным методом Хартри — Фока (ОХФ), широко используемым в квантовохимических расчетах координационно-ионной полимеризации. Отмечалось, что наблюдаемое изменение валентного состояния  $M'$  при деформации  $\sigma$ -связи (расчет методом НХФ) не может быть обнаружено в рамках обычно используемых методов квантовой химии, не учитывающих динамики корреляционного вклада в энергию (ОХФ без учета КВ).

ческая модель) принимается, как уже отмечалось, заранее, сообразно субъективным воззрениям и вкусам авторов работ. В расчетах, особенно относящихся к стадии формирования АЦ, как правило, не учитывались особенности строения поверхности гетерогенного компонента катализаторов, не исследовалось положение МОС, которое обычно принималось *a priori* (до расчетов). Это существенно некорректные допущения. Достаточно указать, что фазовое состояние катализатора и положение МОС влияют на стерическое окружение формирующихся АЦ и их электронную структуру, в результате чего на гетерогенных системах образуются стереорегулярные полимеры, например изотактические полиолефины, а на гомогенных системах аналогичного состава синдио- или атактические полиолефины. Можно констатировать, что использование аппарата квантовой химии показало большую вероятность биметаллической модели. В частности, это подтверждается и результатами работы [86], где полимеризацию этилена изучали методом ППДП. Были сопоставлены в идентичных условиях две модели АЦ — монометаллическая модель Коссе [17] и биметаллическая модель (схема 4 [18]). Рассмотрены стадии координации и внедрения мономера (м) (показано стрелкой на приведенной ниже схеме 5), в ходе которых мономер перемещается из исходного координационного положения в положение, занимавшееся ранее цепью, отодвигая растущую МА (Ц) от атома Ti на два углеродных атома.

Схема 5



Сравнение механизмов полимеризации по зависимостям энергии системы, зарядов на атомах и порядков связей от координаты реакции однозначно свидетельствует о предпочтительности биметаллической модели АЦ [11, 18], согласно которой сокатализатор ( $R_3Al$ ) находится по ту же сторону от атома Ti, что и мономер и растущая МА (положение А), по сравнению с монометаллической моделью АЦ Коссе [17, 33], в которой  $R_3Al$  расположен по другую сторону от атома Ti относительно мономера и Ц (положение Б). Рост МА по [86] вероятнее всего протекает с участием группировки  $Al-R-Ti^{\delta+}$ . Алюмоорганическое соединение, координированное с хлоридом Ti, принимает непосредственное участие в реакции присоединения мономера к растущей цепи посредством временной нуклеофильной (со стороны  $R-Al \lt$ ) и электрофильной (со стороны  $Ti^{\delta+}$ ) атаки мономера («концертный» механизм), как предполагалось еще в [11, 18, 69, 76] и др. Активная роль АОС проявляется в том, что оно способствует стабилизации мономера при координации на АЦ, вхождении его в растущую МА, уменьшает  $E_{акт}$  процесса полимеризации.

### 3. Новые достижения

Отличительной особенностью работ, опубликованных в 1980—1982 гг. [87—92], явилось сочетание в них квантовохимических вычислений (в приближении ППДП), эмпирических методов («атом-атомных» потенциалов) и методов численного эксперимента (Монте-Карло). Рассматривалась динамика образования АЦ формирующихся при взаимодействии органических соединений М (Li, Na, Be, Zn, Mg, Al и др.) с солями М' (Ti, V, Cr и др.). В расчетах учитывалась реальная структура поверхности гетерогенного компонента катализатора. Процесс полимеризации

исследовался для ряда  $\alpha$ -олефинов (этилена, пропилена) и 1,3-диенов (бутадиена, изопрена, пиперилена, 4-метилпентадиена-1,3 и др.).

Проведенные исследования позволили с существенно большей достоверностью раскрыть особенности строения АЦ и эффекта стереорегулирования в процессе полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диенов в присутствии катализаторов Циглера — Натта.

#### а) Строение активных центров

Процесс формирования АЦ при взаимодействии компонентов каталитической системы протекает в две стадии [87—91]. На первой стадии при больших межмолекулярных расстояниях между МОС и кристаллом

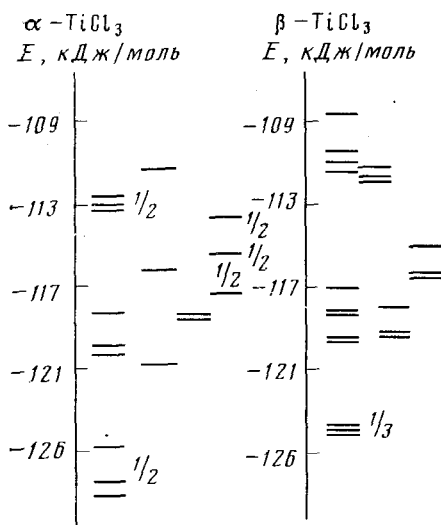


Рис. 1. Спектр уровней энергий взаимодействия при физической адсорбции  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  на поверхности  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$

соли  $\text{M}'$  взаимодействие между компонентами каталитической системы обусловлено кулоновскими и дисперсионными силами; имеет место обратимая физическая адсорбция, сопровождающаяся ориентацией компонентов катализатора Циглера — Натта относительно друг друга без изменения их строения, при этом частота прохождения последующих неравновесных стадий реакции на определенном АЦ пропорциональна равновесной заселенности этого центра на стадии физической адсорбции.

Второй стадией является химическая адсорбция МОС на кристалле соли  $\text{M}'$ . Основную роль здесь играют обменные силы, под действием которых происходит перераспределение зарядов и меняется строение взаимодействующих компонентов. Процесс химической адсорбции ведет к формированию АЦ.

Для каждой системы существует несколько типов центров физической адсорбции, отличающихся по энергии (рис. 1) и по строению (рис. 2, 3). Среди них можно выделить однотипные центры с одинаковым пространственным строением: ЦФА-1 (центры физической адсорбции, формирующиеся в основном на поверхности кристаллов  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ ) ЦФА-2 ( $\beta$ - $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ) и ЦФА-3 ( $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ) (рис. 2, 3). Оценка равновесных заселенностей (относительного содержания или долей различных ЦФА) показала [87—89, 91], что заселенности (доли) тех или иных специфических, выделенных выше ЦФА, связаны, вероятно, с выходами соответственно изотактических полиолефинов и 1,4-транс-полидиенов (ЦФА-1), атактических полиолефинов и 1,4-цис-полидиенов (ЦФА-2) и атактических полиолефинов и 1,2-(3,4-)полидиенов (ЦФА-3) (табл. 1).

Привлечение метода Монте-Карло [90] позволило учесть при расчетах заселенностей ЦФА не только глубину потенциальных ям энергетических поверхностей при сорбции МОС на кристалле, но и их форму. На стадии физической адсорбции  $\text{R}_n\text{M}$  на поверхности кристаллов  $\text{TiCl}_3$  определен количественный состав центров, которые при хемосорбции преобразуются в стереоспецифические АЦ. Молекула МОС достаточно жестко фиксируется на поверхности кристалла, сохраняя определенную ориентацию. Важно, что при физической адсорбции различных МОС на кристаллической поверхности  $\text{M}'\text{Cl}_3$  образуются сходные по геометрии структуры типа ЦФА-1, ЦФА-2 и ЦФА-3, т. е. закладывается, вероятно, стереоспецифичность действия катализаторов Циглера — Натта.

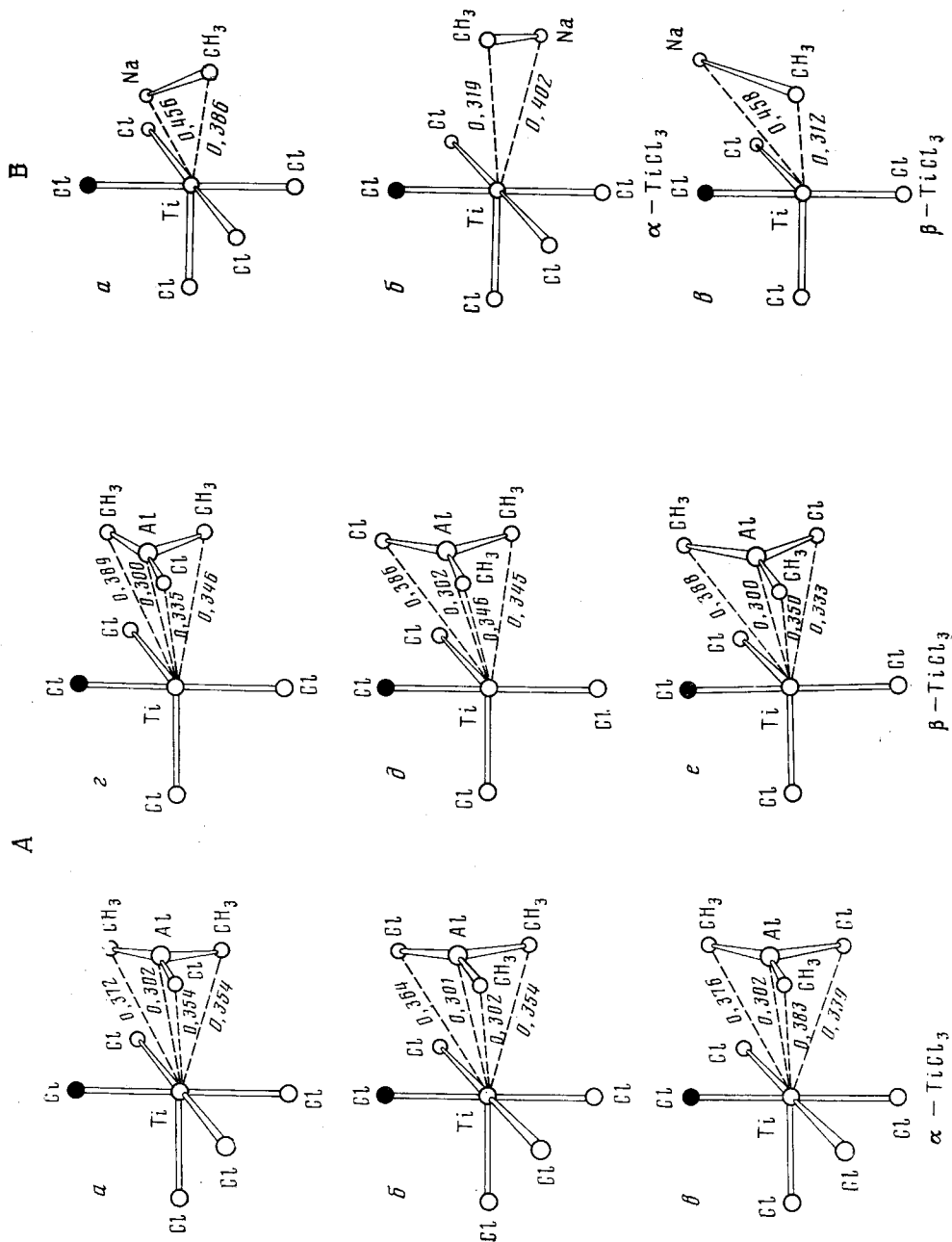
Преобразование центров физической адсорбции в АЦ при хемосорбции и внедрении мономера в растущую цепь подробно рассмотрено на

Таблица 1

Доля различных АЦ и выход полимерных стереоизомерных продуктов в каталитических системах Циглера—Натта [42, 87—91]

Каталитическая система	Доля АЦ, %			Выход стереоизомеров *, % (эксперимент)								
	ЦХА-1 (ЦФА-1)	ЦХА-2 (ЦФА-2)	ЦХА-3 (ЦФА-3)	полипро- пилена	полистирола	поли-3-метил- бутена-1	1,4-транс-ПБД	1,4-цис-ПБД	1,2-ПБД	1,4-транс-ПИ**	1,4-цис-ПИ	3,4-ПИ
$\alpha$ -TiCl <sub>3</sub> + AlR <sub>3</sub>	80	—	20	75—95	90	80,4	80	12	8	95—100	—	—
$\gamma$ -TiCl <sub>3</sub> + AlR <sub>3</sub>	80	—	20	80	—	—	92	8	—	—	—	—
$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> + AlR <sub>3</sub>	80	—	20	83	—	—	—	—	—	—	—	—
VCl <sub>3</sub> + AlR <sub>3</sub>	80	—	20	73	68	—	99	1	—	100	—	—
CrCl <sub>2</sub> + AlR <sub>3</sub>	45	—	55	36	—	—	60	—	40	—	—	—
TiCl <sub>2</sub> + AlEt <sub>2</sub>	98	—	2	80—90	—	—	95,4	—	5,5	—	—	—
$\alpha$ -TiCl <sub>3</sub> + BeR <sub>2</sub>	92	—	8	94—97	—	—	—	—	—	—	—	—
$\alpha$ -TiCl <sub>3</sub> + LiR	60	—	40	10—90	—	—	70	3	27	—	—	—
$\alpha$ -TiCl <sub>3</sub> + MgR <sub>2</sub>	75	—	25	78—85	—	—	88	—	12	—	—	—
$\alpha$ -TiCl <sub>3</sub> + ZnR <sub>2</sub>	0	0	100	30—40	—	—	27	6	67	—	—	—
$\beta$ -TiCl <sub>3</sub> + AlR <sub>3</sub>	60	30	10	40—50	—	—	66	29	5	15	85	—
$\alpha$ -TiCl <sub>3</sub> + NaR	0	0	100	0	—	—	27	10	63	—	—	—
CoCl <sub>2</sub> (NiCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>2</sub> ) + AlR <sub>3</sub>	20	65	15	20	—	—	10	74	16	—	—	—
$\beta$ -TiCl <sub>3</sub> + AlRCl <sub>2</sub>	100	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—

\* Полиолефины изотактические; \*\* ПИ — полиизопрен.





## Б

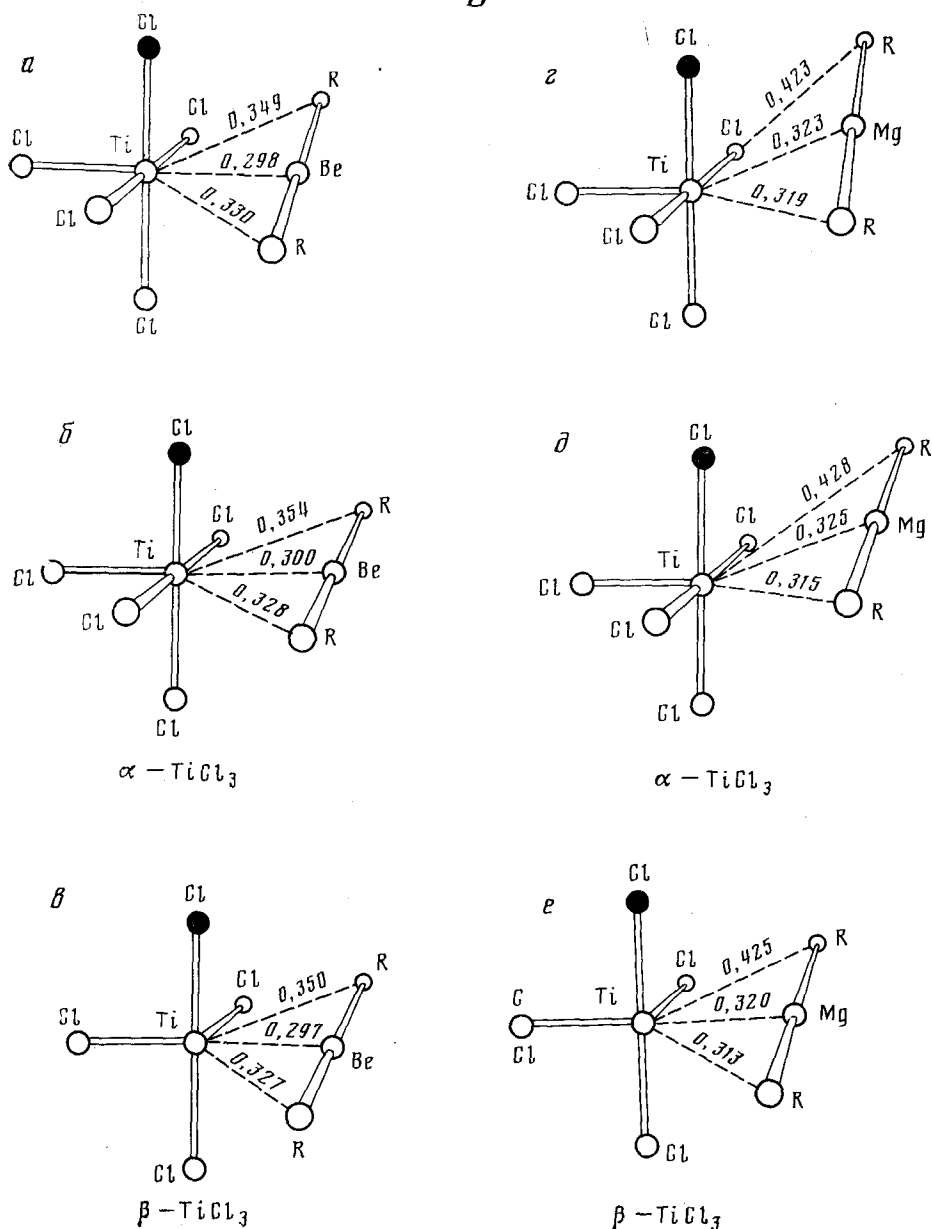


Рис. 2. Строение центров физической адсорбции металлоорганических соединений на поверхности кристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$  (конфигурации, отвечающие минимуму энергии, расстояния приведены в нм): А —  $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , (а-в — ЦФА-1, г-е — ЦФА-2); Б —  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ ;  $\text{Mg}(\text{CH}_3)_2$  (а, б, г, д — ЦФА-1; в, е — ЦФА-2); В —  $\text{NaCH}_3$  (а-в — ЦФА-3)

примере системы  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_3(\text{VCl}_3)$  [91]. Энергию конфигурации определяли с помощью модифицированного метода «двухатомных комплексов», в котором для учета направленности и насыщенности связей использовали индекс связей (расчет методом ППДП/2).

Показано [91], что при формировании АЦ в системе типа  $\text{M}'\text{Cl}_n \cdot \text{R}_m\text{MCl}_{3-m}$  начальной стадией является образование мостиковой связи между Ti и Al; при этом МОС достраивает кристаллическую решетку, образуя  $U'$ -центр, подобный описанному еще в [11, 18], атом Al

занимает положение, эквивалентное положению Ti, а алкильная R-группа — положение, близкое к положению Cl в слоистых кристаллах  $TiCl_3$  (биметаллическая модель АЦ). Важнейшей особенностью формирующегося АЦ (ЦХА-1, рис. 4а) является образование с участием R-группы МОС и атомов  $M'$  и  $M$  пространственного построения типа «шатра», играющего важную роль при ориентировании мономера в процессе стереоспецифической полимеризации. Заметим, что вытекающая из расчетов геометрия АЦ мало отличается от предложенной в [86] для биметаллической  $Ti-Al$  модели АЦ. В присутствии  $\beta-TiCl_3$  и МОС кроме ЦХА-1 на поверхности кристалла образуются в значительном количестве и другие центры, в частности ЦХА-2 (рис. 4б). Строение их во многом сходно со строением ЦХА-1, однако существенным отличием является взаимодействие атомов Ti с двумя R-группами (образование двух мостиковых связей между атомами  $M'$  и  $M$ ) и, как следствие, формирование другой координационной сферы АЦ, пространственно напоминающей «цветок» и ответственной также за специфическое ориентирование соответствующих мономеров

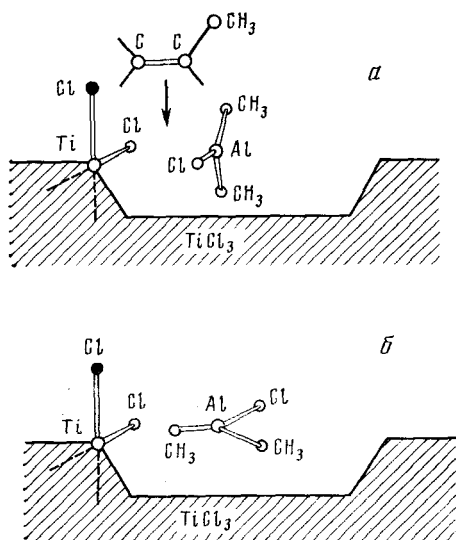


Рис. 3. Положение алюминийалкила на поверхности кристалла  $TiCl_3$  (стадия физической адсорбции): а — ЦФА-1, б — ЦФА-3

в процессе ионно-координационной полимеризации на катализаторах Циглера — Натта.

Таким образом, комплексный подход с использованием различных методов исследования позволил, на наш взгляд: а) четко выявить динамику образования АЦ, избежав главного недостатка практически всех работ в этой области — гипотетичности выбора модели АЦ; б) определить строение АЦ полимеризации, формирующихся на гранях кристалла, и показать с существенно большей долей вероятности, что АЦ катализаторов Циглера — Натта имеют биметаллическое строение (оба компонента катализаторов определяют строение АЦ и механизм полимеризации).

### III. МЕХАНИЗМ СТЕРЕОРЕГУЛИРОВАНИЯ

#### 1. Эмпирические теории

При полимеризации  $\alpha$ -олефинов и 1,3-диенов под действием катализаторов Циглера — Натта в зависимости от природы выбранных компонентов  $M'X_n$  и  $MR_m$  получаются полимеры различной микроструктуры (табл. 1). Однако, если о природе АЦ и механизме процесса за первые 10—20 лет после его открытия опубликовано огромное количество экспериментальных и теоретических работ, то о механизме стереорегулирования авторы публикаций предпочитали в лучшем случае ограничиваться общими фразами. Имевшиеся воззрения по существу носили вероятностный характер. До 1960 г. специально вопросы стереорегулирования в процессах полимеризации на катализаторах Циглера — Натта не затрагивались. После 1960 г. этому вопросу уделяется все большее и большее внимание; появляются публикации, специально посвященные изучению (в том числе и с привлечением существенно новых методов исследования) и интерпретации удивительного свойства каталитических систем Циглера — Натта — обеспечивать получение стереорегулярных полимеров на основе  $\alpha$ -олефинов и диенов высокой стереической чистоты.

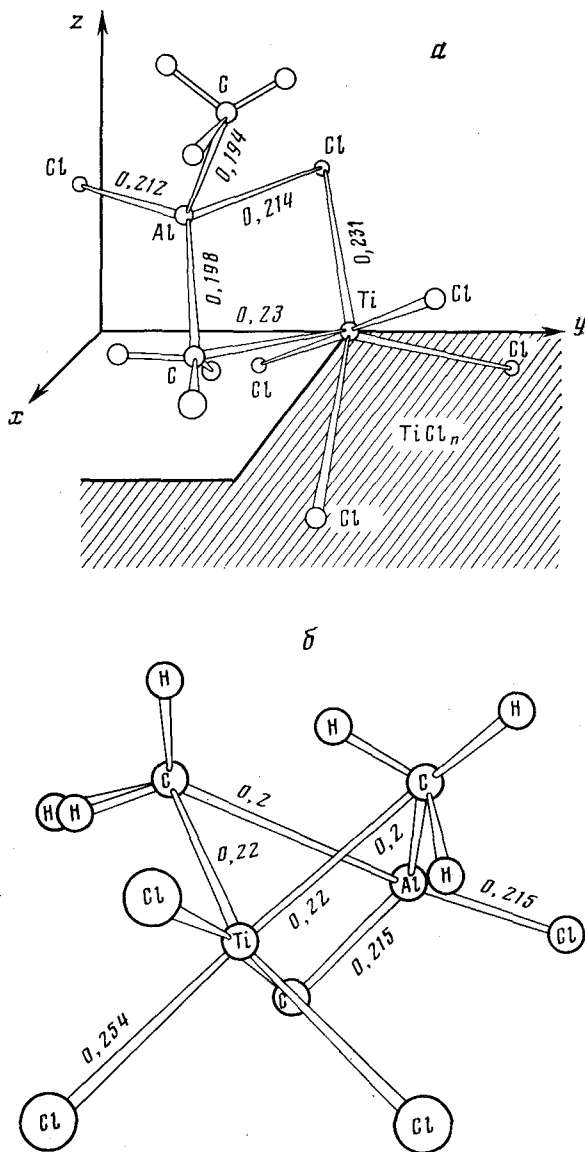


Рис. 4. Геометрия модельного активного центра для каталитических систем (расстояния даны в нм): а —  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$ — $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (ЦХА-1); б —  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$ — $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (ЦХА-2)

#### а) Механизм стереорегулирования $\alpha$ -олефинов

**Монометаллическая модель активного центра.** В одной из первых работ [6] полагали, что стереоспецифичность действия системы  $\text{TiCl}_3$ — $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  обусловлена электростатическими причинами. Мономер, находящийся между положительно и отрицательно заряженными ионами каталитического комплекса, занимает строго определенное пространственное положение.

Коссе и Арлман [33, 34, 63] считали, что октаэдрическая группа  $\text{RTiCl}_4$  расположена несимметрично (не имеет плоскости симметрии), при этом положения R-группы и координационной вакансии в решетке как со стерической точки зрения, так и в отношении ионности являются неэквивалентными. Эта ситуация предопределяет конфигурацию асимметрического атома углерода, т. е. допускает лишь одну ориентацию координированной молекулы олефина, чем и объясняется стереоспецифичность действия катализаторов Циглера — Натта.

Имеется два возможных пути реакции: а) после перегруппировки R-группа остается в новом положении, мономер координируется на вновь образовавшейся вакансии и весь процесс повторяется, что приводит к попеременному участию анионной вакансии в актах роста цепи и к образованию синдиотактического полимера; б) удлинившаяся R-группа возвращается в исходное положение еще до вхождения следующей молекулы мономера. Это обеспечивает повторяющееся внедрение каждого последующего мономерного звена в цепь с сохранением стереоспецифически идентичного положения. Так, в частности, образуется изотактический полимер. Предпочтительность *изо*- или синдиотактической конфигурации определяется соотношением скоростей возвращения R-группы в исходное положение и внедрением мономера в растущую цепь.

В работе [98] миграция растущей МА признается необязательной. Считается, что внедрение мономера по связи М—С протекает без координации. Однако это предположение нельзя признать убедительным.

В [99, 100] полагали, что стереоспецифический контроль определяется стерическими причинами — взаимодействием олефина с растущей цепью и ближайшим атомом М'.

Согласно [49, 101], на поверхности систем  $(C_2H_5)_3Al[(C_2H_5)AlCl]—TiCl_3$  существуют два вида АЦ: а) стабильные АЦ, на которых образуются изотактические полимеры; б) нестабильные АЦ, которые формируют атактические полиолефины. Соотношение центров определяет микроструктуру образующихся МА.

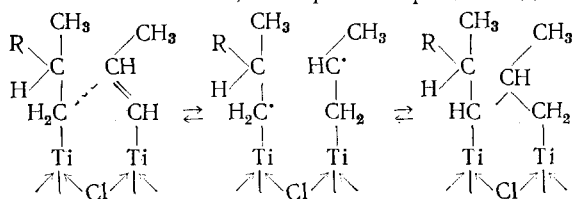
**Биметаллическая модель активного центра.** Как полагали в [5], формирование макроцепей с изотактической конфигурацией псевдосимметричного атома углерода на гетерогенном АЦ обусловлено асимметрическим характером предполагаемых биметаллических АЦ. Комплексообразование между АЦ и олефином протекает с раскрытием  $\pi$ -связи мономера и формированием *d*- и *l*-конфигураций в зависимости от строения АЦ.

По данным [7], стереоспецифичность действия катализаторов Циглера — Натта определяется только строением мономера, а по [52] она зависит лишь от количества ионов  $Ti^{2+}$ , участвующих в полимеризации. На единичных ионах  $Ti^{2+}$  формируются изотактические полиолефины и 1,2-полидиены, а также *цис*-1,4-полидиены. Синдиотактические полимеры и *транс*-1,4-полидиены образуются при одновременном участии двух ионов  $Ti^{2+}$ .

В работе [8] утверждается, что стереоспецифичность МА определяется уже при координации мономера посредством его ориентации ионами каталитического комплекса, закрепленными на поверхности гетерогенного катализатора (т. е. электростатическими причинами). Мономер затем переходит в комплексный анион. Наличие водородных связей между метильными группами и наиболее электроотрицательными атомами (хлор), входящими в состав комплекса, предотвращает свободное вращение растущей цепи МА.

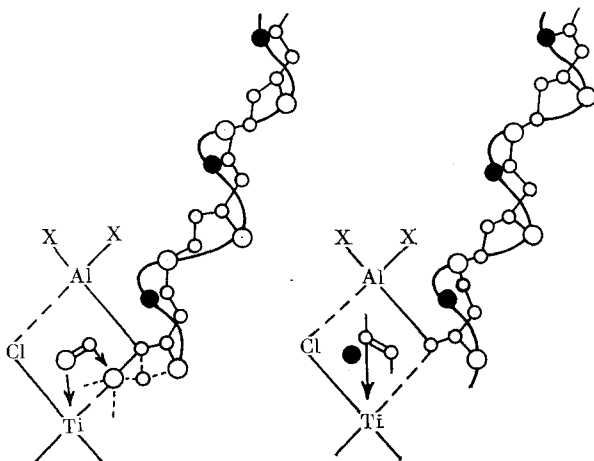
Аналогичная точка зрения выражена в работах [10, 13] и др. Здесь [13], растущая МА движется вдоль изломов слоев кристаллов  $TiCl_2$  и  $TiCl_3$ .

В [12] предполагалось, что в переходном состоянии образуется шестичленный комплекс; при этом МОС служит лишь для образования начальной активной связи М—С, которая в процессе далее не участвует:



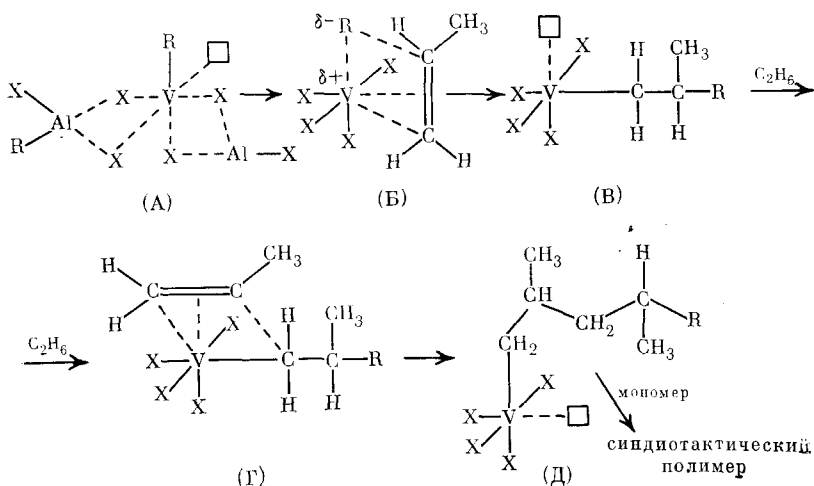
Наличие водородных связей между последующими мономерными звеньями растущих МА и АЦ предопределяет стереоспецифичность реакции роста.

Согласно [102], растущая МА представляет собой спираль, причем скорость присоединения, обеспечивающая симметрию спирали, выше скорости любого другого присоединения, что способствует образованию из  $\alpha$ -олефинов изотактического полимера.



Стерическими факторами объясняют причину стереоспецифичности катализаторов Циглера — Натта авторы работы [59]. По их мнению, мономер формирует комплекс с алкилированным октаэдрическим атомом  $M'(Ti)$ , расположенным на боковых гранях и дефектах кристалла  $M'X_n$  с двумя вакансиями, только одним наиболее вероятным способом — так, что R-заместитель направлен в сторону, противоположную R-группам у атома  $M(Al)$ .

В работе [103] на примере гомогенной системы  $VCl_4-(C_2H_5)_2AlCl$  предложена схема образования синдио- и атактических полиолефинов:



Предполагается, что а) координация мономера, приводящая к присоединению типа «голова к хвосту» энергетически наиболее выгодна; б) ориентация  $CH_3$ -группы, входящей в цепь мономера, которая приводит к синдиотактическому присоединению вследствие метил-метильных взаимодействий, более выгодна, чем ориентация, приводящая к изотактическому присоединению; в) вращение вокруг связи  $R-M'$  затруднено по стерическим причинам; г) при преодолении барьера вращения, например за счет повышения температуры или использования комплексов

$M'(V)$  с малыми лигандами, исчезает предпочтительность какой-либо одной ориентации  $CH_3$ -группы входящего мономера, что обуславливает образование атактического полимера.

Таким образом, во всех рассмотренных выше публикациях стереоспецифичность действия катализаторов Циглера — Натта объясняется стерическими и (или) электростатическими факторами без четкой детализации процесса.

Представляется очевидным, что для одних и тех же катализаторов механизм стереорегулирования при ионно-координационной полимеризации  $\alpha$ -олефинов и 1,3-диенов должен быть общим. Однако стереорегулярность в отношении диенов предполагает возможность не только *изо*- и синдиотактического построения МА (1,2- или 3,4-), но также *цис*-, *транс*- и других видов изомерии (табл. 1). Поэтому для полимеризации диенов многими исследователями были предложены специфические механизмы, относящиеся только к этим соединениям.

## б) Механизмы стереорегулирования диенов

*Монометаллические модели.* Арлман в рамках модели Коссе [34] связывал образование 1,4-*транс*- или 1,4-*цис*-структур с моно- или бидентантной координацией мономера на АЦ, определяющейся доступным пространством вокруг иона  $M'$ . Монодентантная координация мономера приводит к образованию 1,2-, 3,4- или 1,4-*транс*-звеньев, бидентантная — 1,4-*цис*-звеньев. Аналогичная точка зрения высказана в работе [104]. Вероятность координации по тому или иному типу определяется электронной структурой атома  $M'$ . 1,4-*цис*-Полидиены получают в случае близости энергетических уровней связывающих орбиталей  $M'$  и высших занятых МО мономера; при значительном различии энергетических уровней образуются полимеры с 1,2- или 1,4-*транс*-структурой. Электроотрицательность лигандов, оказывающая влияние на положение энергетических уровней МО переходного металла, является важным фактором стереорегулирования. С тех же позиций подходили к рассмотрению механизма стереорегулирования авторы работ [105, 106].

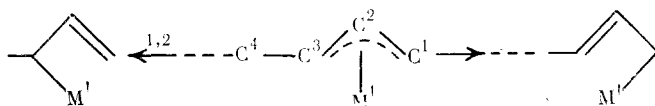
В глубоких работах Долгопоска и соавт. [36—38] стереорегулярность МА связывается не с типом координации мономера на АЦ, а с конфигурацией  $\pi$ -алкенильного звена растущей МА. На стадии координации диен участвует почти всегда как бидентантный лиганд. Вхождение диена в цепь приводит к образованию  $\pi$ -аллильного комплекса в *анти*-конформации. Соотношение звеньев *цис-транс* в МА определяется отношением скоростей роста цепи и *анти-син*-(*цис-транс*) изомеризации концевой звена в АЦ (схема 2).

Электронодонорные сольватирующие агенты, экранирующие  $M'$ , увеличивают продолжительность жизни концевой звена в АЦ и, тем самым, долю реакции *анти-син*-изомеризации. На АЦ, имеющем только одну анионную вакансию, диены хемосорбируются одной двойной связью (монодентантно) в трансoidной конформации и входят в цепь с образованием *син*-звена (схема 3). По схеме 2 реакция (1) ведет к формированию *цис*-звена, а реакция (2) (изомеризация) — *транс*-звена. Если скорость роста значительно выше скорости изомеризации, то система формирует соответственно преимущественно 1,4-*цис*-полидиены.

Следует отметить, что исследования методом ЯМР  $\pi$ -критилиникель-иодида и  $\pi$ -аллилникового фторацетата показали [43, 107], что растущая концевая группа имеет *син*- $\pi$ -аллильную конфигурацию независимо от того, протекает ли *цис*- или *транс*-полимеризация. В этой связи 1,4-*цис*- или 1,4-*транс*-полимеризацию диенов можно объяснить [107] внутримолекулярной координацией (*син-анти*) двойной связи, находящейся рядом с  $\pi$ -аллильной связью на конце МА. В этом случае *син*-форма, как и по теории Долгопоска [36—38], благоприятствует *транс*-полимеризации, тогда как *анти*-форма — *цис*-полимеризации диенов. Между тем следует иметь в виду, что координация предпоследних двой-

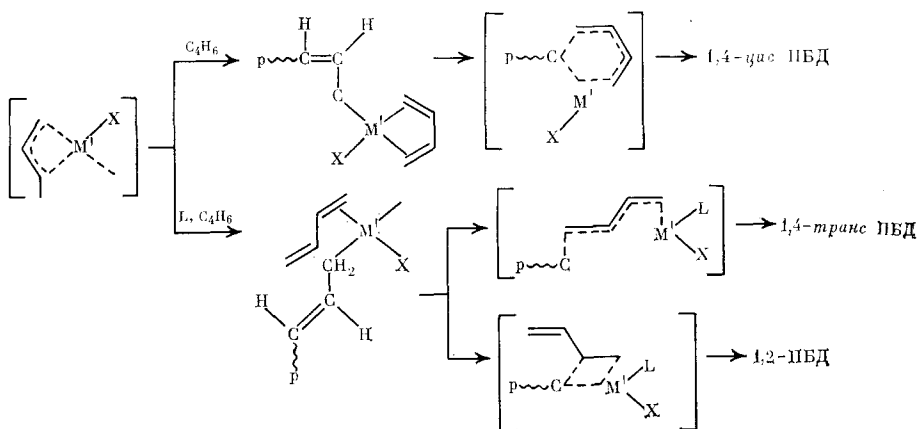
ных связей растущей полибутадиеновой цепи скорее всего исключена [106].

Концепции  $\pi$ -аллильного контроля стереоспецифичности придерживаются и авторы работы [108]. По их мнению, при полимеризации диенов образуется  $\pi$ -аллильная связь между атомом  $M'$  и последним звеном растущей МА. В  $\pi$ -аллильном звене имеются два реакционноспособных атома —  $C(1)$  и  $C(3)$ . Взаимодействие сорбирующегося мономера с  $C(1)$  приводит к получению 1,4-*транс*- или 1,4-*цис*-полимеров (в зависимости от *син*- или *анти*-структуры аллильной группы), тогда как реакция с  $C(3)$  ведет к образованию 1,2-структур:

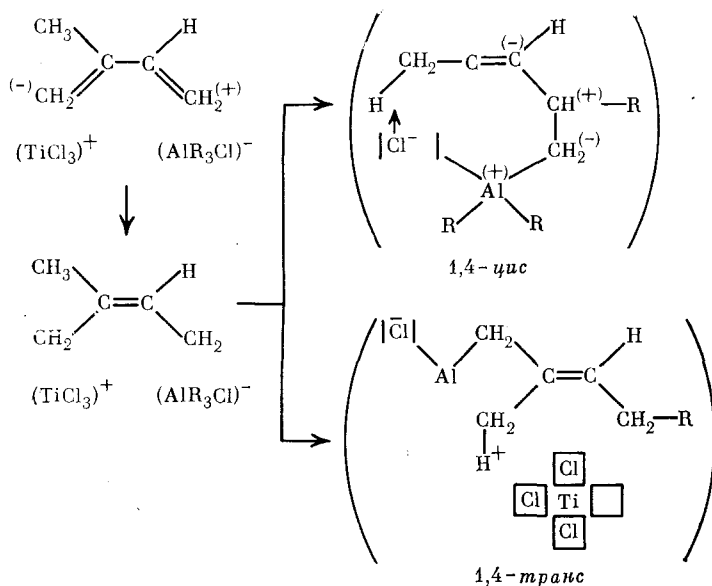


Сорбирующийся мономер здесь реагирует с менее замещенным, а следовательно, более реакционноспособным атомом углерода. В опубликованной позднее работе тех же авторов [109] указывается также, что образование 1,4-*транс*-полимеров зависит от типа катализатора и может реализоваться либо при координации только одной двойной  $C=C$ -связью на АЦ, либо при координации мономера двумя двойными связями с образованием антибутенильной группы и последующей *анти-син*-изомеризацией. Образование изотактических (эритро-диизотактических) и синдиотактических (*трео*-дисиндиотактических) полидиенов определяется, согласно [109], взаимодействием молекул мономера с лигандным окружением или с бутенильной группой АЦ.

Различными авторами делались попытки обобщения имеющихся экспериментальных результатов и схем механизма стереоспецифической полимеризации диенов. В частности, в [43] механизм образования стереорегулярных полибутадиенов (ПБД) в растворе представлен схемой:



**Биметаллические модели.** По [8] полимеризация диенов идет на комплексных ионах  $(TiCl_3)^+(AlR_3Cl)^-$  аналогично полимеризации  $\alpha$ -олефинов. Главным фактором, определяющим *цис*- или *транс*-присоединение, является геометрическая конфигурация мономеров.



Эта гипотеза не объясняет многие известные экспериментальные факты, в частности, почему в присутствии  $\alpha\text{-TiCl}_3$  формируются в основном 1,4-транс-полидиены, а на  $\beta\text{-TiCl}_3$ —1,4-цис- и 1,4-транс-полидиены [41—49].

В [110] считают, что строение образующихся полимеров определяется только геометрической структурой кристаллической решетки гетерогенного компонента. Однако эта гипотеза относится только к полимеризации изопрена на  $\text{TiCl}_3$  и не затрагивает стереоспецифичности действия других катализаторов и мономеров. Она не объясняет также роль сокатализатора и влияние различных добавок на процесс стереорегулирования.

Таким образом, для объяснения стереоспецифического действия Циглеровских катализаторов полимеризации диенов исследователи привлекали наряду с электростатическими и стерическими факторами и некоторые данные о строении мономеров (полимеров).

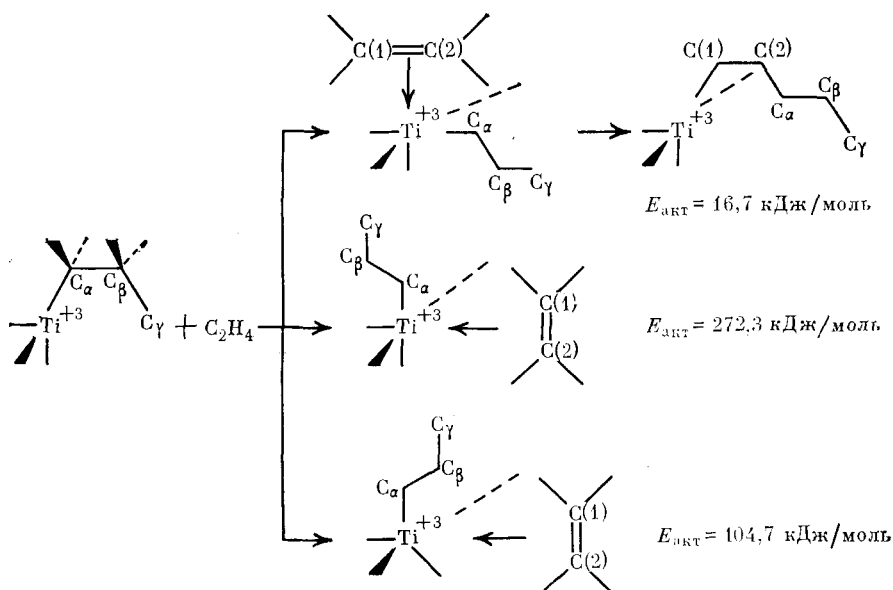
В литературе широко обсуждаются в основном две точки зрения на механизм стереорегулирования при полимеризации диенов в присутствии катализаторов Циглера—Натта: а) представление о *цис-транс*-геометрическом контроле, учитывающее наличие двух связей  $\text{C}=\text{C}$  в сопряженных диенах и, следовательно, возможность координации диена одной или двумя двойными связями на АЦ (моно- и бидентантной координации); б) предположение о том, что конфигурация полимеров определяется связью  $\pi$ -алкенильный полимер— $\text{M}'$  (*анти*-форма способствует формированию *цис*-, а *син*-форма—*транс*-звеньев). Однако выдвигаемые схемы не позволяют убедительно интерпретировать многие имеющиеся экспериментальные данные, например, влияние природы  $\text{M}'$  на стереоспецифичность действия катализаторов Циглера—Натта и т. п.

## 2. Современные тенденции

### а) Механизм стереорегулирования $\alpha$ -олефинов

Углубленные исследования механизма стереорегулирования при полимеризации на катализаторах Циглера—Натта с привлечением методов квантовой химии начаты сравнительно недавно и пока немногочисленны. Заслуживают внимания две серии работ. В одной из них [81—85] показано, что возможны три пути вхождения мономера в координационную сферу  $\text{M}'$  в АЦ с *цис*-структурой растущей МА.





Наименьшей  $E_{акт}$  характеризуется процесс вхождения мономера со стороны  $C_\alpha$ , после вхождения возможна *цис-транс*-изомеризация. Энергетическая неэквивалентность различных путей вхождения мономера в АЦ с *цис*-конфигурацией растущей МА исключает необходимость миграции R-группы из одного октаэдрического положения в другое, как в механизме Коссе. Активный центр с *цис*-МА способствует образованию *изо*-, а с *транс*-МА—атактических полимеров. Вероятность же *цис-транс*-изомеризации R-группы АЦ зависит от структуры поверхности катализатора Циглера—Натта и наличия в ближайшем соседстве различных адсорбированных агентов.

Авторы работ [111, 112], оценивая в рамках модели Коссе энергии несвязывающих взаимодействий при координации мономера с АЦ на поверхности кристалла для разных случаев диастереоизомерии, пришли к выводу, что стереоспецифичность катализаторов Циглера—Натта обусловлена хиральностью лигандного окружения каталитически активного атома  $Ti$ . Последнее определяет ориентацию первой  $C—C$ -связи цепи, которая оказывает влияние на последующий способ внедрения мономера. Однако в случае алкилирования хлоридов  $Ti$  триметилалюминием система оказывается не стереоспецифичной в отношении полимеризации олефинов. Очевидным достоинством этих работ является учет, как и в [87—92], реальной поверхности гетерогенного компонента.

#### б) Механизм стереорегулирования 1,3-диенов

В работе [113] из анализа диаграммы МО активного комплекса катализатор—мономер, предположено, что микроструктура полибутадие-на определяется способом координации мономера (би- или монодентантной) и зависит от электронной плотности на атоме  $M'$ . Вероятность координации по тому или иному типу определяется разницей энергетических уровней связывающих молекулярных орбиталей  $M'$ , принимающего электроны от бутадие-на, и высших занятых МО бутадие-на. В случае близости этих уровней получают 1,4-*цис*-полидиены; при значительном различии—образуются полимеры с 1,2- или 1,4-*транс*-структурой. Электроотрицательность лигандов, оказывающая влияние на положение энергетических уровней  $M'$ , влияет, очевидно, таким способом и на стереоспецифичность действия катализаторов Циглера—Натта.

Таким образом, квантовохимическое изучение явления стереорегулирования не позволило, на наш взгляд, существенно углубить эмпирические представления и лишь подтвердило, что стереоспецифичность действия каталитических систем Циглера—Натта обусловлена как стерическими, так и электростатическими факторами.

### 3. Новые достижения

Работы [87—92] позволили четко выявить, что стереоспецифичность действия катализаторов Циглера — Натта определяется пространственным строением координационной сферы АЦ и химической природой мономера, и показать общность природы и механизма стереорегулирования при полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диенов.

#### а) Полимеризация $\alpha$ -олефинов

Стереорегулирование в процессе полимеризации  $\alpha$ -олефинов определяется геометрическим строением АЦ [87—90]. При использовании  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$ — $\text{R}_2\text{AlCl}$  на поверхности трихлорида титана формируется одна наиболее часто встречающаяся конфигурация МОС с энергией  $E_1 = -127,61$  кДж/моль и  $F_1 = 38\%$  ( $F_i$  — доля отдельной конфигурации с энергией  $E_i$  в общем балансе ЦФА;  $i = 1, 2, 3$ , и т. п.), а также аналогичные по строению конфигурации с  $E_2 = -126,78$  кДж/моль,  $F_2 = 27\%$  и  $E_3 = -125,1$  кДж/моль,  $F_3 = 14\%$  (рис. 2А, а—в). Две последние конфигурации отличаются от первой только «перестановкой» атома Cl и группы  $\text{CH}_3$  при неизменном положении атома Al. Суммарный вклад этих конфигураций составляет около 80%.

Для  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$  найдено большее количество различных вариантов расположения  $\text{R}_2\text{AlCl}$  на поверхности кристалла, однако и в этом случае можно выделить три наиболее выгодные конфигурации с энергиями  $-120$ ,  $-124,68$ ,  $-119,9$  кДж/моль (рис. 2А, г—е). Суммарный вклад этих конфигураций заметно меньше, чем у  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  и составляет 30%, причем они, как и в случае  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  отличаются только перестановкой атома Cl и группы  $\text{CH}_3$  при одном и том же положении атома Al. Более того, оказалось, что геометрия ЦФА для модификаций ( $\alpha$ - и  $\beta$ -) $\text{TiCl}_3$  во многом одинакова. В обоих случаях наблюдается и неплохое соответствие между выходом стереорегулярных полимеров олефинов и долями ЦФА-1. Различие между  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациями  $\text{TiCl}_3$ , которые имеют плотную гексагональную упаковку атомов Cl, но отличаются положением атомов Ti, состоит только в том, что с участием  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  формируется примерно 80% от общего количества ЦФА-1 (рис. 2А, табл. 1) и соответственно получают МА с высокой изотактичностью, а при участии  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$  число таких ЦФА составляет всего 30%.

Важно, что аналогичные по строению ЦФА (рис. 2Б) формируются и в системах  $\text{R}_2\text{Zr} - \alpha\text{-TiCl}_3$  ( $F = 94\%$ ),  $\text{R}_2\text{Zr} - \beta\text{-TiCl}_3$  ( $F = 50\%$ ),  $\text{R}_2\text{Mg} - \alpha\text{-TiCl}_3$  ( $F = 75\%$ ), и  $\text{R}_2\text{Mg} - \beta\text{-TiCl}_3$  ( $F = 20\%$ ) [89, 90] и др. И здесь также наблюдается неплохое соответствие между выходом изотактических полиолефинов и заселенностью ЦФА-1 (табл. 1).

Важно, что геометрия односторонних ЦФА формирующихся на поверхности  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  и  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$  при сочетании с различными МОС практически одинакова (рис. 2).

Основным отличием выделенных конфигураций ЦФА-1 от других, образующихся в результате сорбции МОС на кристаллах, является особое расположение на поверхности  $\text{TiCl}_3$  слабосвязанных атомов Cl, Ti и атомов M, Cl и R молекулы МОС, в результате которого при приближении молекулы мономера может происходить атака  $\text{C}=\text{C}$ -связи одновременно как со стороны атома Ti, так и фрагмента  $\text{RAl} \angle$  (рис. 3).

Этот механизм «пуш-пулл» соответствует концепции биметаллического катализа [11, 18] процесса полимеризации  $\alpha$ -олефинов (схемы 4, 5). При этом молекула пропилена на поверхности кристалла, вероятно, фиксируется только в одном положении, когда группа  $\text{CH}_3$  пропилена направлена в противоположную сторону от поверхности, что обеспечивает изотактическую последовательность присоединения мономерных звеньев МА при полимеризации пропилена на катализаторах Циглера — Натта.

Подобный процесс характерен для однотипных специфических ЦФА, формирующихся при сочетании ряда МОС с  $\alpha$ - или  $\beta$ -модификациями  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$  и т. п. и не наблюдается на других ЦФА (например, формирующихся при взаимодействии  $\text{TiCl}_3$  с  $\text{RNa}$  или  $\text{R}_2\text{Zn}$ ), которые отличаются по строению от центров, приведенных на рис. 3а. Такова, например, конфигурация с  $E = -119,66$  кДж/моль ( $S = 3\%$ ) на поверхности  $\alpha\text{-TiCl}_3$  (рис. 3б). В этом случае молекула АОС располагается копланарно по отношению к поверхности кристалла и не наблюдается такого специфического расположения атомов, как в случае ЦФА-1. Фиксация молекулы пропилена на подобном АЦ возможна в нескольких положениях, что приводит к нестереорегулярной полимеризации.

Дополнительным подтверждением положения о том, что ЦФА-1 ответственны за формирование изотактических полиолефинов, является тот факт, что при повышении температуры от 300 до 330 К, согласно расчетам для систем  $\text{R}_2\text{AlCl}-\text{TiCl}_3$ , доля однотипных стереорегулирующих АЦ уменьшается в среднем на 5% (при 330 К она составляет 75 и 25% для  $\alpha$ - и  $\beta\text{-TiCl}_3$  соответственно [87]). Это находится в согласии с экспериментальными данными о выходе изотактического полипропилена при полимеризации мономера [114]. В соответствии с экспериментом [41, 42] и расчетами [87, 88] переход от твердой поверхности к раствору катализатора делает невозможным появление соответствующего энергетического спектра при взаимодействии  $\text{M}'\text{Cl}_n$  с МОС и исключает образование стереорегулярных полимеров  $\alpha$ -олефинов.

При расчете систем, включающих  $\text{NaR}$  [89], обнаружены три конфигурации: на  $\alpha\text{-TiCl}_3$  — с энергией  $-135,14$ , на  $\beta\text{-TiCl}_3$  — с энергиями  $-117,83$  (атом  $\text{Ti}$  с одной вакансией) и  $-114,65$  кДж/моль (атомы  $\text{Ti}$  с двумя вакансиями) (рис. 2В). В этой системе нет центров, строение которых было бы аналогичным ЦФА-1 при использовании  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм  $\text{TiCl}_3$  (рис. 2А, Б), как это было в предыдущих системах. Расположение  $\text{NaR}$  на поверхности кристалла  $\text{TiCl}_3$  аналогично по своему характеру расположению АОС в нестереоспецифическом центре, в котором одна из R-групп находится ближе к атому  $\text{Ti}$ , чем атом  $\text{Al}$ . Реакция полимеризации в системе  $\text{TiCl}_3\text{—RNa}$  протескает как на нестереоспецифических (для  $\alpha$ -олефинов) центрах ЦФА-3 в системах  $\text{TiCl}_3\text{—МОС}$  (рис. 3б). Различие этих каталитических систем проявляется в том, что в присутствии  $\text{NaR}$  все центры являются нестереоспецифическими для полимеризации  $\alpha$ -олефинов, тогда как в других системах с участием МОС нестереоспецифические АЦ составляют лишь некоторую часть от их общего числа. Таким образом, для каждой системы существует несколько типов ЦФА, причем стереоспецифические ЦФА встречаются в катализаторах, содержащих как  $\alpha\text{-TiCl}_3$  ( $\text{VCl}_3$ ), так и  $\beta\text{-TiCl}_3$ . Расчетные величины долей стереоспецифических центров в приведенном ряду систем коррелируют с экспериментальными выходами изотактического полипропилена и др. полиолефинов (табл. 1).

Стереоспецифичность АЦ зависит как от природы МОС, так и от характера расположения МОС на поверхности кристалла  $\text{M}'\text{X}_n$ . В катализаторах, содержащих соединения металлов первой группы, стереоспецифические ЦФА практически отсутствуют как в случае коричневой  $\beta$ -, так и в случае фиолетовых  $\alpha$ -,  $\gamma$ -модификаций  $\text{TiCl}_3$ . В гетерогенных катализаторах на основе  $\text{TiCl}_3$  и МОС с металлами второй и третьей групп формируются преимущественно стереоспецифические АЦ, причем их содержание существенно выше в системах с  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -модификациями кристалла  $\text{TiCl}_3$ , что коррелирует с выходом изотактических полиолефинов.

## б) Полимеризация диенов

Формирование специфических однотипных центров полимеризации, определяющих стереоизомерию макромолекул, при адсорбции МОС на поверхности  $\text{M}'\text{Cl}_n$  — общее явление для процессов с участием как полиолефинов, так и полидиенов.

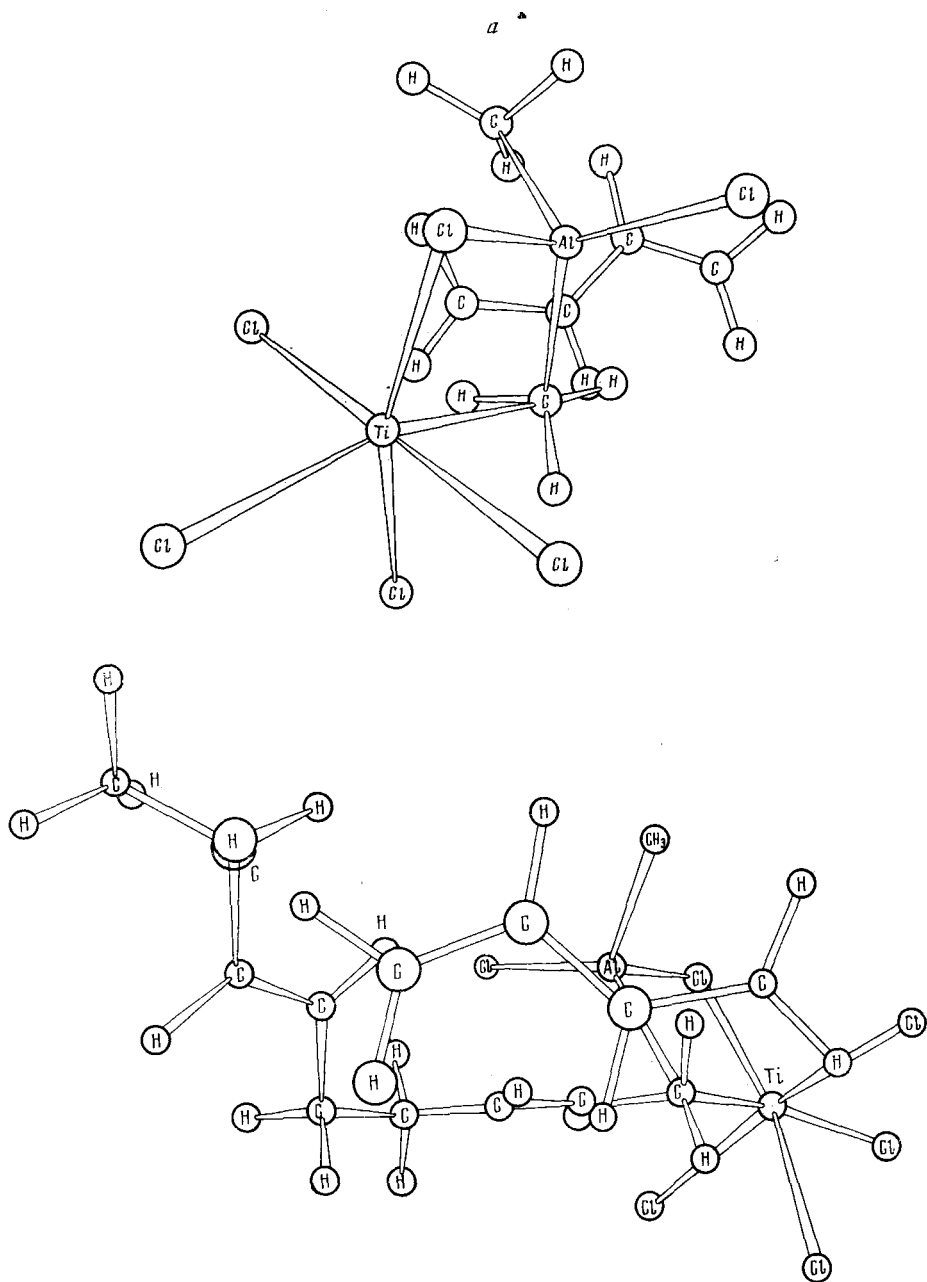


Рис. 5. *a* — Координация бутадиена с активным центром (стадия физической адсорбции на АЦ); *б* — физическая адсорбция бутадиена на активном центре с растущей 1,4-транс-полимерной цепью

Наблюдается строгая корреляция выхода 1,4-транс- и 1,4-цис-полидиенов при полимеризации диенов в присутствии различных модификаций  $\text{TiCl}_3$  и МОС с долями соответственно ЦФА-1 (ЦХА-1) и ЦФА-2 (ЦХА-2) (табл. 1)<sup>4</sup>. Интересно отметить, что расчеты, проведенные для катализаторов на основе  $\alpha$ -( $\gamma$ -) $\text{TiCl}_3$  — МОС и  $\text{CrCl}_3$  — МОС, выявили различия в характере изменения долей 1,4-транс- и 1,2-полидиенов в зависимости от температуры приготовления катализатора. Результаты расчетов подтверждены экспериментально (табл. 2). На ЦХА-1 («ша-тер») при полимеризации диенов энергетически выгодно образование

<sup>4</sup> Центры химической адсорбции (ЦХА) формируются на стадии химической адсорбции МОС на поверхности гетерогенной компоненты катализатора из соответствующих ЦФА [91, 92].

Таблица 2

Выход стереоизомеров полибутадиена в зависимости от температуры приготовления каталитического комплекса в системах с участием  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{TiCl}_3$

Каталитическая система	$T_{\text{приг}}^{\circ}\text{C}$	Доля АЦ, % (расчет)		Выход полибутадиена, %	
		ЦФА-1	ЦФА-3	1,2-	1,4-транс-
$\text{CrCl}_3 + \text{AlR}_3$	40	45,9	54,1	36,3	63,7
	50	46,3	53,7	39,4	60,6
	60	47,1	52,9	27,8	72,2
	70	47,6	52,4	25,6	74,4
	80	48,1	51,9	24,7	75,3
$\gamma\text{-TiCl}_3 + \text{AlR}_3$	40	80	20	10	90
	50	79,5	20,5	7	92
	60	79	21	11	87
	70	78,5	21,5	12	86
	80	77	23	13	85

\*  $T_{\text{приг}}$  — температура приготовления каталитического комплекса.

Примечание:  $\text{Al/Cr} = 2$ ,  $[\text{CrCl}_3] = 0,01$  моль/л,  $[\text{M}] = 2,5$  моль/л;  $\text{Al/Ti} = 2$ ,  $[\text{TiCl}_3] = 0,04$  моль/л,  $[\text{M}] = 1$  моль/л; температура полимеризации  $50^{\circ}\text{C}$ .

1,4-транс-звеньев, при этом в процессе роста цепи не возникает препятствий для физической адсорбции последующих молекул мономера (рис. 5) [92]. Монодентантная координация и энергетическая выгодность образования 1,4-транс-полидиенов, обусловленная наличием ЦХА-1 («шатер»), определяет ряд характерных особенностей полимеризации диенов в системе  $\text{AlR}_3 - \alpha\text{-TiCl}_3$ : формирование до 80—90% 1,4-транс-полидиенов и соответственно малую долю 1,2- и 3,4-структур, уменьшение скорости полимеризации замещенных диенов (изопрена, пентадиена и др.), по сравнению с бутадиеном, из-за определенных стерических затруднений при подходе молекулы к ЦХА-1 со стороны заместителя. Этим же эффектом можно объяснить аномальное поведение 1,4-дифенилбутадиена и 4-метилпентадиена-1,3 при их полимеризации в присутствии катализаторов Циглера — Натта [92]. 1,4-Дифенилбутадиен не полимеризуется по стерическим причинам, что можно наглядно видеть на моделях Стюарта — Бриглеба. 4-Метилпентадиен-1,3 по тем же причинам образует практически полностью 1,2-поли-4-метилпентадиен.

На ЦХА-2, обладающих существенно иной стерической структурой («цветок») и формирующихся, например, при использовании  $\beta\text{-TiCl}_3$  в сочетании с  $\text{R}_3\text{Al}$  или  $\text{R}_2\text{AlCl}$ , энергетически выгодна бидентантная координация мономеров с образованием 1,4-цис-полидиенов, что и наблюдается на практике [115]. Растущие МА с конфигурацией звеньев 1,4-цис- меньше всего затрудняют доступ мономера к каталитически активному атому Ti.

Выявлен и третий тип АЦ (ЦХА-3, «калитка») (рис. 3б), практически не отличающийся от ЦФА-3, характеризующийся большим объемом координационной сферы. Такие АЦ обладают слабым взаимодействием между компонентами каталитического комплекса  $\text{M}^+\text{X}_n$  и МОС. Анализ экспериментальных данных (табл. 1) позволяет с большой долей вероятности полагать, что на ЦХА-3 формируются 1,2(3,4)-полидиены.

Таким образом, ЦХА-1 являются стереоспецифическими при полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диенов, ЦХА-2 не стереоспецифичны при полимеризации  $\alpha$ -олефинов, но формируют 1,4-цис-полидиены, ЦХА-3 ведут нестереоспецифическую полимеризацию  $\alpha$ -олефинов и диенов с образованием атактических полиолефинов и 1,2(3,4)-полидиенов. Появилась теоретическая база, позволяющая без проведения трудоемких экспериментальных поисков, как это делалось до настоящего времени, осущес-

ствлять в первом приближении (без учета кинетических закономерностей) подбор новых катализаторов Циглера — Натта для стереоспецифической полимеризации  $\alpha$ -олефинов и диенов.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С момента открытия Циглером и Натта процесса стереоспецифической полимеризации в литературе опубликовано очень большое число экспериментальных и теоретических работ, касающихся природы АЦ и механизма стереорегулирования.

Первый двадцатилетний период (1954—75 гг.) характеризовался выдвижением множества гипотетических воззрений, основанных на ограниченном экспериментальном материале. Было доказано, что полимеризация на катализаторах Циглера — Натта относится к ионно-координационным процессам со стереорегулирующим действием на микроструктуру макромолекул АЦ. Обсуждались две модели АЦ — моно- и биметаллическая. Хотя схема полимеризации на монометаллических АЦ принята большинством исследователей, тем не менее имеется много экспериментальных данных, принципиально не согласующихся с этой и подобными ей теориями. Существенно более вероятны схемы полимеризации с участием АЦ биметаллического строения. Стереорегулирующее действие каталитических систем Циглера — Натта обусловлено стерическими и (или) электростатическими факторами.

Использование квантовохимических расчетов по существу не привело к углублению имеющихся представлений. Были лишь подтверждены некоторые частные детали процесса или, в лучшем случае, уточнены или несколько расширены представления об особенностях электронного строения АЦ. Этот на первый взгляд неожиданный результат имеет вполне определенную причину — априорный выбор при квантовохимических расчетах строения АЦ, причем, как правило, без учета реального строения  $M^*X_n$  и молекул МОС, сообразно субъективным симпатиям авторов к моно- или биметаллическим моделям АЦ.

Между тем комплексный подход к теоретическому изучению и моделированию процесса с привлечением полуэмпирических и эмпирических методов расчета и численного эксперимента на всех стадиях, от физической адсорбции гомогенного металлорганического компонента на реальной поверхности гетерогенного компонента каталитической системы Циглера — Натта до формирования АЦ и их участия в процессе полимеризации и стереорегулирования, позволил заметно обогатить теоретические воззрения новыми плодотворными идеями и, как следствие, по-новому подойти к созданию теории процессов ионно-координационной стереоспецифической полимеризации олефинов и диенов. В частности, определено строение АЦ и выявлена динамика их образования, показано, что стереоспецифичность действия катализаторов Циглера — Натта определяется строением координационной сферы катализатора, причем стереорегулирование при полимеризации олефинов и диенов осуществляется по единому, общему, механизму. Идентифицированы три типа центров адсорбции, отличающихся пространственным строением: ЦХА-1 — «шатер» (образуются изотактические полиолефины, 1,4-транс-полидиены), ЦХА-2 — «цветок» (атактические полиолефины, 1,4-цис-полидиены) и ЦХА-3 — «калитка» (атактические полиолефины и 1,2(3,4)-полидиены).

Таким образом, традиционный и единственный до настоящего времени эмпирический путь поиска новых эффективных катализаторов Циглера — Натта с проведением трудоемких поисковых экспериментальных исследований может быть заменен численным экспериментом — оценкой доли стереорегулирующих АЦ, которые определяют, согласно [87—92], стереоизомерию образующихся МА.

Естественно, имеется еще ряд нерешенных вопросов, таких как влияние различных модифицирующих добавок на скорость полимеризации и свойства АЦ, тонкий механизм возбуждения полимеризации олефинов

и диенов, влияние кинетических закономерностей процессов полимеризации на выход стереоизомеров олефинов и диенов в присутствии конкретных катализаторов Циглера — Натта и мономеров.

Не нашел еще разрешения и принципиальный, на наш взгляд, вопрос о правомочности отнесения индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов, обладающих стереоспецифичностью в процессах полимеризации диенов и циклоолефинов [36—38], к классу каталитических систем Циглера — Натта. Возможность получения стереорегулярных полидиенов в присутствии индивидуальных соединений  $M'$  — главный аргумент сторонников концепции монометаллического катализа. Представляется, что такие соединения, — это новое поколение металлоорганических катализаторов стереоспецифической полимеризации диенов и циклоолефинов, и их не следует рассматривать как классические катализаторы Циглера — Натта. Мы полагаем, что это особый, новый тип стереоспецифических катализаторов. И их правильнее выделить в отдельный класс и назвать катализаторами Долгопоска по имени главы школы, которой принадлежит приоритет в разработке синтеза индивидуальных МОС переходных металлов и изучении их каталитической активности и механизма стереорегулирования в процессах стереоспецифической полимеризации, сополимеризации диенов и метатезиса [36—38, 62, и др.]. Изложенное выше позволяет в обозримом будущем ожидать общего признания механизма двуцентрового катализа в процессах стереоспецифической координационно-ионной полимеризации олефинов и диенов на катализаторах Циглера — Натта. Это, наряду с более глубоким пониманием процессов катализа и стереорегулирования, будет являться основой дальнейшей разработки совершенных методов целенаправленного управления процессами стереоспецифической полимеризации олефинов и диенов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Marlin H. *Angew. Chem.*, 1955, B. 67, S. 541.
2. Julia M. *Compt. rend.*, 1957, v. 245, p. 70.
3. Gilchrist A. J. *Polym. Sci.*, 1959, v. 34, p. 49.
4. Robinson R. *Chem. Age (London)*, 1956, v. 74, p. 997.
5. Natta G. *Macromolek. Chem.*, 1955, v. 16, p. 213.
6. Iwakura J. *J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan*, 1957, v. 15, p. 55.
7. Bier G. *Kunststoffe*, 1958, B. 48, S. 354.
8. Velzmann H. J. *Polym. Sci.*, 1958, v. 32, p. 275.
9. Furukawa J., Tsuruta T. *Ibid.*, 1959, v. 36, p. 275.
10. Boelhouwer G., Waterman R. E. *Chem. Weckblad*, 1959, B. 55, S. 661.
11. Минскер К. С., Быховский В. К. *Высокомолек. соед.*, 1960, т. 2, с. 535.
12. Fontana C., Osborne R. J. *Polym. Sci.*, 1960, v. 47, p. 149.
13. Huggins M. L. *Ibid.*, 1960, v. 48, p. 473.
14. Заболотная Е. В., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. *Высокомолек. соед.*, 1960, т. 2, с. 1213.
15. Лановская Л. М., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Там же, 1960, т. 2, с. 1655.
16. Carrick W. J., Karol F. J., Karapinka G. L., Smith J. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, p. 1502.
17. Cossee P. J. *Catal.*, 1964, v. 3, p. 80.
18. Минскер К. С. В сб.: *Тр. по химии и хим. технологии*. Горький: 1965, № 2 (13), с. 67.
19. Nenitzescu C. D., Huch C., Huch A. *Angew. Chem.*, 1956, B. 68, S. 438.
20. Шилов А. Е., Бубнов Н. Н. *Изв. АН СССР. ОХН*, 1958, с. 338.
21. Топчиев А. В., Кренцель Б. А., Сидорова Л. Г. *Докл. АН СССР*, 1959, т. 128, с. 732.
22. Коротков А. А., Трухманова Л. Б. Там же, 1957, т. 117, с. 635.
23. Lal J. J. *Polym. Sci.*, 1958, v. 32, p. 179.
24. Friedlander H. M., Oita K. *Ind. Eng. Chem.*, 1957, v. 49, p. 1885.
25. McGowan J. C., Ford B. M. *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1149.
26. Duck E. W. J. *Polym. Sci.*, 1959, v. 34, p. 86.
27. Разуваев Г. А., Минскер К. С., Федосеева Г. Т., Савельев Л. А. *Высокомолек. соед.*, 1969, т. 11, с. 1691.
28. Разуваев Г. А., Минскер К. С., Федосеева Г. Т., Быховский В. К. Там же, 1960, т. 2, с. 404.
29. Лановская Л. М., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Там же, 1960, т. 2, с. 1391.
30. Бесслы К., Амброж И., Вилим Р. В сб.: *Международный симпозиум по макромолекулярной химии*, 1960, секция 2, с. 337.
31. Ludlum D. B., Anderson A. W., Ashby C. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, v. 20, p. 1380.

32. Фирсов А. П., Кашипаров Б. К., Киссин Ю. В., Чирков Н. М. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, с. 1124.
33. Arlman E. J., Cossee P. J. Catal., 1964, v. 3, p. 99.
34. Arlman E. J. Ibid., 1966, v. 5, p. 178.
35. Henrici-Olive S. Angew. Chem., 1967, B. 79, S. 764.
36. Долгоплоск Б. А., Маковецкий К. Л., Редькина Л. И., Соболева Т. В., Тинякова Е. И., Яковлев В. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, с. 387.
37. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 40.
38. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. М.: Наука, 1982, 511 с.
39. Buis V. W., Huggins T. L. J. Polym. Sci., A-1, 1970, v. 8, p. 1025.
40. Ivin K. J., Rooney J. J., Stewart C. D., Green M. L. H., Mahtab J. C. S. Chem. Commun., 1978, p. 604.
41. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, 509 с.
42. Boor J. Ziegler — Natta Catalysts and Polymerizations. New York: Acad. Press, 1979.
43. The Stereo Rubbers/Ed. by Saltman W. M. New York: Wiley, 1977.
44. Burford R. P. J. Macromol. Sci., Chem., A(1), 1982, v. 17, p. 123.
45. The Stereochemistry of Macromolecules/Ed. by Ketley A. D. New York: Dekker, 1967.
46. Pasquon I., Porri L. In: Macromol. Sci./Ed. by Baun C. E. H. London: M. T. P. Int. Rev. of Sci., 1972, p. 159.
47. Ledwith A., Sherrington D. C. In: Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry/Ed. by Jenkins A. D. and Ledwith A. London: Wiley — Interscience, 1974.
48. Gaylord N. G., Mark H. F. Linear and Stereoregular Addition Polymers. New York: Wiley — Interscience, 1959.
49. Keii T. Kinetics of Ziegler — Natta Polymerization. Tokyo: Kodansha, 1972.
50. Natta G. J. Polym. Sci., 1955, v. 16, p. 143.
51. Zambelli A., Natta G., Mazzanti G. Makromolek. Chem., 1968, v. 112, p. 160.
52. Mark H. F. Plast Progress. London: Liffé and Sons, 1958, p. 1.
53. Friedlander H. N., Resnick W. In: Advances in Petroleum Chemistry and Refining/Ed. by Kibe K. A., McKetta J. J. New York: Wiley — Interscience, 1958, v. 1, p. 526.
54. Patat F., Sinn H. Angew. Chem., 1958, B. 70, S. 496.
55. Gumboldt A., Schmidt H. Chem. Ztg., 1959, B. 83, S. 636.
56. De Bruijn P. H. Chem. Weekblad., 1960, B. 56, S. 161.
57. Gaylord N. G., Mark H. F. Makromolek. Chem., 1961, v. 44—46, p. 446.
58. Boor J. J. Macromolec. Rev., 1967, v. 2, p. 184.
59. Rodriguez L. A. M., Van Looy H. M. J. Polym. Sci., A-1, 1966, v. 4, p. 1905.
60. Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Иванова А. М., Минченкова Н. Х., Савельева Н. Г. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, с. 667.
61. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Пономаренко В. И. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 733.
62. Долгоплоск Б. А., Коршак Ю. В. Там же, 1984, т. 53, с. 65.
63. Arlman E. J. J. Catal., 1964, v. 3, p. 89.
64. Hargitay B., Rodriguez L., Miotto M. J. Polymer. Sci., 1959, v. 35, p. 559.
65. Каргин В. А., Борт Д. А., Штаркман Б. П., Минскер К. С. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, с. 189.
66. Ризуваев Г. А., Минскер К. С., Черновская Р. П. Докл. АН СССР, 1962, т. 147, с. 636.
67. Черновская Р. П., Минскер К. С., Ризуваев Г. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, с. 1656.
68. Armstrong P., Perkins P., Stewart J. J. Chem. Soc., Dalton, 1972, v. 18, p. 1972.
69. Novaro O., Blaislein-Barojas E., Clementi E., Giunchi G., Ruiz-Vizcaya M. E. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2337.
70. Carrick W. L., Chasar A. G., Smith J. J. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 5319.
71. Львовский В. Э., Фушман Э. А., Дьячковский Ф. С. Журн. физ. химии, 1983, т. 56, с. 1864.
72. Ros P. In: Proc. Int. Symp. on Chem. and Biochem. React. Yerusalem, 1974, p. 207.
73. Armstrong D. K., Perkins P. G., Stewart J. J. P. Rev. Roumaine Chim., 1975, v. 20, p. 177.
74. Rösch N., Johnson K. H. J. Mol. Catal., 1976, v. 1, p. 395.
75. Львовский В. Э., Ерусалимский Г. Б. Координац. химия, 1976, т. 2, с. 1221.
76. Коссе П., Росс П., Шахтштайдер И. Г. В кн.: Основы предвидения каталитического действия, т. 1. М.: Наука, 1970, с. 184.
77. Begley J. W., Pennella F. J. Catal., 1967, v. 8, p. 203.
78. Cassoux P., Grasnier F., Labarre J. J. Organomet. Chem., 1979, v. 165, p. 303.
79. McKinney R. J. Chem. Commun., 1980, v. 11, p. 490.
80. Balazs A. C., Johnson K. H. J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 3148.
81. Авдеев В. И., Захаров И. И., Захаров В. А., Букатов Т. Д., Ермаков Ю. И. Журн. структурн. химии, 1977, т. 18, с. 525.
82. Захаров В. А., Букатов Т. Д., Ермаков Ю. И. Успехи химии, 1980, т. 49, с. 2213.
83. Zakharov I. I., Popova G. Ya., Andrushkevich T. V. React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 19, p. 367.
84. Zakharov I. I., Zakharov V. A. Ibid., 1982, v. 14, p. 171.
85. Zakharov I. I., Zakharov V. A. Ibid., 1983, № 1—2, p. 61.
86. Пономарев О. А., Минскер К. С., Пшеничников В. М., Сангалов Ю. А. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 309.



87. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Янборисов В. М. Там же, 1980, т. 22А, с. 2259.
88. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Пономарев О. А., Янборисов В. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 886.
89. Минскер К. С., Сангалов Ю. А., Янборисов В. М., Пономарев О. А. Высокомолек. соед., 1982, т. 24Б, с. 836.
90. Минскер К. С., Ельяшевич А. М., Янборисов В. М., Сангалов Ю. А. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 2597.
91. Минскер К. С., Пономарев О. А., Карнасас М. М., Ломакин Г. С., Монаков Ю. Б. Там же, 1982, т. 24А, с. 1360.
92. Минскер К. С., Карнасас М. М., Монаков Ю. Б., Пономарев О. А., Рафиков С. Р. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, с. 658.
93. Львовский В. Э. Координац. химия, 1978, т. 4, с. 1662.
94. Фушман Э. А., Шупик А. Н., Борисова Л. Ф., Львовский В. Э., Дьячковский Ф. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, с. 651.
95. Lvoovsky V. E., Fushman E. A., Dyachkovsky F. S. J. Mol. Catal., 1981, v. 10, p. 43.
96. Novaro O., Chow S., Magnonat P. J. Catal., 1976, v. 41, p. 91.
97. Chatt J., Show B. L. J. Chem. Soc., 1959, p. 705.
98. Allegra G. Makromol. Chem., 1971, v. 145, p. 235.
99. Kissin Yu., Chirkov N. M. Europ. Polym. J., 1970, v. 6, p. 525.
100. Kissin Yu., Menshikovskiy S. M., Chirkov N. M. Ibid., 1970, v. 6, p. 267.
101. Keii T., Soga K., Go S., Takashashi A., Kojina A. J. Polym. Sci., C, 1968, v. 23, p. 453.
102. Coover H. W. Jr. Ibid., 1963, v. 4, p. 1511.
103. Boor J., Youngman E. A. J. Polym. Sci., A-1, 1966, v. 4, p. 1861.
104. Matsumoto T., Furukawa J. J. Macromol. Sci., A, 1972, v. 6, p. 281.
105. Porri L., Natta G., Gallazzi M. C. J. Polym. Sci., C, 1965, p. 2525.
106. Dawans E., Teyssie Ph. In: Organic Coatings and Plastics Chemistry Division ACS/ICIC Meeting. Toronto, 1970, v. 30, p. 208.
107. Furukawa J. Pure and Appl. Chem., 1975, v. 42, p. 495.
108. Gallazzi M. C., Giarusso A., Porri L. Makromol. Chem., Rapid Commun, 1981, v. 2, p. 59.
109. Porri L., Gallazzi M. C., Desti S., Bolognesi A. Ibid., 1983, v. 4, p. 485.
110. Saltman W. M. J. Polym. Sci., 1960, v. 46, p. 375.
111. Corradini P., Guerra G., Fusco R., Barone V. Europ. Polym. J., 1980, v. 16, p. 835.
112. Corradini P., Barone V., Guerra G. Macromolec., 1982, v. 15, p. 1242.
113. Matsumoto T., Furukawa J. J. Macromol. Sci., Chem., A, 1972, v. 6, p. 281.
114. Натта Дж., Паскуон И. Кинетика и катализ, 1962, т. 3, с. 805.
115. Natta G., Porri L., Fiore L. Gazz. Chim. Ital., 1959, v. 89, p. 761.

Башкирский государственный университет  
имени 40-летия Октября, Уфа  
Институт химической физики  
АН СССР, Москва