

# Влияние сокатализатора на механизм зарождения активных центров ионно-координационной полимеризации<sup>1</sup>

Валиева О.И., Хурсан С.Л.

аспирант

Бакирский государственный университет, Уфа, Россия

boks\_2004@mail.ru

При исследовании ионно-координационной полимеризации диенов под действием двухкомпонентных каталитических систем Циглера-Натта до сих пор остается неизвестным, как изменяется ход процесса полимеризации и свойства катализатора в результате даже незначительного изменения одного из его компонентов [1]. Поэтому актуально теоретическое исследование взаимодействий между компонентами катализаторов Циглера-Натта в модельных условиях (GAUSSIAN 03, V3LYP/6-31G(d,p) [2]). Одной из часто используемых каталитических систем Циглера-Натта является система  $TiCl_4/MOC$  [3,4]. Изучено влияние природы сокатализатора ( $Al(CH_3)_3$ ,  $Ga(CH_3)_3$ ,  $Mg(CH_3)_2$ ) на механизм образования активных центров на примере каталитической системы  $TiCl_4/MOC$ , рассчитаны стационарные точки на ППЭ реакции  $TiCl_4 + MOC$ . Показано, что каталитические системы с  $Al(CH_3)_3$  и  $Ga(CH_3)_3$  проходят через одинаковые стадии формирования активных центров. На первой стадии образуется ван-дер-ваальсов комплекс **1**.  $\sigma$ -Алкилирование атома титана проходит через стадию изомеризации комплекса **1** в биметаллический мостичный комплекс **2** состава  $Cl_3Ti(\mu_2Cl)(\mu_2CH_3)Mt(CH_3)_2$ . Изучены направления последующей трансформации комплекса (II): распад на исходные компоненты, лигандный обмен, приводящий к  $CH_3TiCl_3$  и  $Mt(CH_3)_2Cl$  и изомеризация в комплекс **3**  $CH_3Cl_2Ti(\mu_2Cl)_2Mt(CH_3)_2$ . Тепловые эффекты данных реакций для  $Al(CH_3)_3$  равны -27,39, -50,67, -73,04 кДж/моль, для  $Ga(CH_3)_3$ : -24,13, -19,02, -50,83 кДж/моль, т.е. образование комплекса **3** термодинамически предпочтительнее, а в реакциях алкилирования  $Al(CH_3)_3$  реакционноспособнее  $Ga(CH_3)_3$ . Как известно [5], моноалкилированное соединение титана(IV) может быть подвержено повторным аналогичным химическим превращениям, приводящим к диалкилированной форме, что также подтверждено квантовохимическими методами.

Для  $Mg(CH_3)_2$  наблюдается прямое превращение комплекса **1** в  $CH_3Cl_2Ti(\mu_2Cl)_2Mg(CH_3)_2$ ,  $\Delta_rH^\circ_{298} = -113,10$  кДж/моль, что говорит о высокой алкилирующей способности  $Mg(CH_3)_2$ . Далее по аналогичной схеме образуется комплекс с диалкилированным атомом титана, распад которого рассмотрен в трёх направлениях, каждое из которых ведет к образованию  $Ti(III)$ . Это гомолиз  $\sigma$ -связи  $Ti-C$ , восстановительное элиминирование этана и диспропорционирование алкильных радикалов в координационной сфере атома титана с последующим диспропорционированием  $Ti(II) + Ti(IV) \rightarrow 2Ti(III)$ . Энергетически показана предпочтительность протекания третьего направления для исследуемых соединений а также отсутствие влияния сокатализатора на процесс восстановления титана.

## Литература

1. Монаков Ю.Б., Толстикова Г.А. Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. – М.: Наука, 1990. – 211с.
2. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. – Chichester: John Wiley & Sons – 1999. – P. 429.
3. Дженкинс А., Ледвис А. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. – М: Мир, 1977. – 645 с.
4. Шур А. М. Высокмолекулярные соединения. – М: Высшая школа, 1981. – 657с.
5. Monakov Y. B., Mullagaliev I.R. // Russian Chemical Bulletin, International Edition – 2004. – V.53. №1.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке фонда поддержки научных школ (грант НШ-9342.2006.3).