

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ НА ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ Ti и Zr. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Устынюк Л.Ю., Нифантьев И.Э., Фушман Э.А.\*

*Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра физической химии,  
кафедра органической химии*

*\* Институт химической физики РАН им. Н.Н.Семёнова*

С использованием метода функционала плотности (функционал плотности PBE [1], программа PRIRODA [2]) оптимизированы геометрии и рассчитаны энергетические характеристики каталитических частиц - ионных пар  $\text{Cp}^*_n\text{MR}^+\text{A}^-$  ( $n=1,2$ ,  $\text{M}=\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{R}$  - модель растущей полимерной цепи,  $\text{Cp}^*$  - замещённый ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ , Ind, Flu и др.) или незамещённый ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) циклопентадиенильный лиганд). Из таких ионных пар наибольший интерес представляют соединения типа  $\text{Cp}^*_2\text{ZrR}^+\text{A}^-$ , являющиеся эффективными катализаторами полимеризации  $\alpha$ -олефинов (в первую очередь этилена и пропилена), и соединения трёхвалентного титана  $\text{Cp}^*\text{TiR}^+\text{A}^-$ , являющиеся катализаторами полимеризации стирола и диенов.

Установлены детальные механизмы и рассчитаны энергетические характеристики образования ионных пар  $\text{Cp}^*_n\text{MR}^+\text{A}^-$  и их реакций с молекулами непредельных углеводородов (этилен, стирол, бутадиен). На стадии образования каталитической частицы и инициирования реакции с мономером  $\text{R}=\text{Me}$ . На стадии роста цепи выбор модели полимерной цепи определялся структурой мономера (Et, Allyl,  $\text{CH}_2\text{Ph}$  и др.). Использованы различные противоионы  $\text{A}^-$ :  $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$  и  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AlCH}_3\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ , а также рассмотрены системы, в которых противоион отсутствует.

В настоящей работе было показано, присутствие противоиона  $\text{A}^-$  качественно меняет энергетический профиль реакции полимеризации по сравнению со случаем изолированного катиона. Использование различных лигандов  $\text{Cp}^*$  и противоионов  $\text{A}^-$  выявило зависимость энергетического профиля реакции полимеризации от их электронных свойств и объёма. Получено хорошее соответствие рассчитанных энергетических характеристик исследованных реакций с данными эксперимента. Установлены причины существенных различий в свойствах систем, в которых используются В- и Al-содержащие активаторы, в частности того, что для последних характерны высокие соотношения Al-переходный металл ( $>2$ ), необходимые для проявления системой каталитической активности, в то время как для их В-содержащих аналогов достаточным является эквимольное соотношение компонентов.

[1] J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof, Phys.Rev.Lett., **1996**, 77, 3865.

[2] D.N.Laikov, Chem.Phys.Lett., **1997**, 281, 151.