

KRZYSZTOF SZCZEGOT, ZYGMUNT FLISAK, IWONA SIBELSKA,  
BARBARA DAWIDOWSKA-MARYNOWICZ

Uniwersytet Opolski  
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii  
Instytut Chemii  
ul. Oleska 48, 45-052 Opole  
e-mail: segot@uni.opole.pl

## Katalizatory i proces koordynacyjnej polimeryzacji etylenu — eksperyment i teoria

### CATALYSTS AND PROCESS OF COORDINATION POLYMERIZATION OF ETHYLENE — EXPERIMENT AND THEORY

**Summary** — Experimental and theoretical studies of coordination polymerization of ethylene have been performed in the presence of precursors — the complexes of Ti, Zr, Hf, V halides with organic Lewis bases, magnesium support  $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]$  and organoaluminium compounds. It was found the correlation between a nature of halide in precursor and vanadium catalyst activity (Table 1, Figs. 1—3). The energetic profiles of insertion (Table 2) and termination [ $\beta$ -elimination (Fig. 4) or hydrogen transfer (Table 3)] reactions have been computed. Calculated values of insertion barriers as well as of ethylene and active center bond energy correspond well with polymerizations results. Agostic interactions found in the active center, assist in stabilisation of transition metal carbon bond. In the titanium-magnesium catalysts, containing oxygen-donor ligands [tetrahydrofurfurol — Formula (I), its anion — Formula (II) or ethylene glycol dimethyl ether — Formula (III)], the possibility of transformation of  $O,O'$ -bidentate ligands into dangling monodentate ones was shown. This may play a crucial role in the catalyst activity. The structures of active centers in catalysts investigated have been proposed (Fig. 7) and has been demonstrated by theoretical way.

**Key words:** coordination polymerization of ethylene, complexes of Ti, Zr, Hf, V halides, oxygen-donor ligands, magnesium support, insertion and termination reactions, density functionals method (DFT), energetic profiles, catalytic activity.

Reakcje polimeryzacji różnych monomerów, w których centra aktywne składają się z atomu metalu przejściowego w otoczeniu ligandów organicznych lub nieorganicznych, a monomer tworzy nietrwały kompleks ze wspomnianym atomem metalu, noszą nazwę polimeryzacji koordynacyjnej. Badania podstawowe dotyczą tu nie tylko mechanizmu polimeryzacji koordynacyjnej, ale zmierzają do opracowania metody precyzyjnej kontroli samego procesu, m.in. na drodze dogłębnego poznania wszystkich etapów tej polireakcji i struktury centrów aktywnych [1]. W nowoczesnych katalizatorach stosowanych w koordynacyjnej polimeryzacji olefin istotną rolę odgrywają m.in. organiczne zasady Lewisa różniące się donorowością, budową i funkcyjnością [2]. Syntetyzuje się wciąż nowe prekursorzy — kompleksy metali przejściowych z organicznymi zasadami Lewisa, bada się ich

strukturę i inne właściwości, w tym właściwości katalizacyjne [3—7].

Przebiegający w ostatnich latach burzliwy rozwój technologii obliczeniowych umożliwił wprowadzenie i wykorzystanie teoretycznych metod modelowania reagentów, stanów przejściowych oraz reakcji chemicznych [8, 9]. Zwłaszcza metodą funkcjonału gęstości (DFT) można badać (analizować) skomplikowane układy zawierające metale przejściowe. Poznawanie elementarnych reguł rządzących reakcjami chemicznymi na drodze modelowania molekularnego pozwoli w przyszłości na dobór reagentów i sterowanie przebiegiem reakcji bez przeprowadzania znacznej liczby żmudnych i kosztownych prac laboratoryjnych. Wraz z rozwojem technik komputerowych i nowych metod obliczeniowych obserwuje się silne dążenie do pozna-

wania coraz to bardziej skomplikowanych układów katalitycznych.

Od wielu lat prowadzimy badania katalizatorów i procesu koordynacyjnej polimeryzacji olefin [7—12]. W tym artykule opisaliśmy badania eksperymentalne oraz teoretyczne koordynacyjnej polimeryzacji etylenu wobec katalizatorów obejmujących prekursor — halogenek tytanu, cyrkonu, hafnu, a przede wszystkim wanadu — i jego kompleks z organicznymi zasadami Lewisa, nośnik — kompleks dichlorku magnezowego z tetrahydrofuranem  $[MgCl_2(THF)_2]$  oraz aktywator — związek glinoorganiczny. Na drodze eksperymentalnej i teoretycznej określiliśmy zależności pomiędzy charakterem prekursora a aktywnością katalizatora i przebiegiem procesu.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— Argon cz. (prod. firmy Liquid Carbonic, Polska) — oczyszczany w płuczkach ze stali nierdzewnej wypełnionych metalicznym sodem naniesionym na  $Al_2O_3$ .

— Etylen pirolityczny (prod. PKN Orlen SA) — oczyszczany jak argon.

— Heksan cz. (prod. PKN Orlen SA) — benzyna lekka, frakcja heksanowa — rafinowany stężonym kwasem siarkowym, wstępnie osuszany wodorotlenkiem sodu, rektyfikowany, ogrzewany w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną z sodem i przechowywany nad sitami molekularnymi 4A.

— Metanol cz.d.a. (prod. POCh Gliwice).

— Halogenki wanadu  $VX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) cz. (prod. firmy Aldrich).

— Kompleksy halogenków wanadu z tetrahydrofuranem — Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii.

— Chlorek cyrkonu (prod. Merck).

— Chlorek tytanu i chlorek hafnu (prod. Aldrich).

— Kompleksy wanadu i tytanu z ligandami bidentnymi — Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii.

— Kompleks  $[MgCl_2(THF)_2]$  — Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii.

— Trietyloglin i dietyloglin — (prod. firmy Fluka) — roztwory w heksanie.

### Sposób przygotowania katalizatora

Katalizatory otrzymuje się wg procedury trzyetapowej polegającej na: a) mieleniu nośnika  $[MgCl_2(THF)_2]$  w ciągu 6 h, b) dodaniu prekursora i dalszym mieleniu w ciągu 24 h, c) aktywowaniu związkiem glinoorganicznym. Na przykład, kompleks  $[MgCl_2(THF)_2]$  (5,0 mmoli) miele się w młynku kulowym w ciągu 6 h, dodaje prekursor [0,5 mmola metalu (Mt)] oraz 50 ml heksanu i dalej miele przez 24 h. Próbkę katalizatora (0,01 mmola Mt) aktywuje się związkiem glinoorganicznym w ciągu 15 min w temp. 50 °C.

### Sposób polimeryzacji

Polimeryzację etylenu prowadzi się w reaktorze pojemności roboczej 1 dm<sup>3</sup> w środowisku heksanu w temp. 50 °C pod ciśnieniem 0,5 MPa. Do reaktora zawierającego odtleniony heksan nasycony etylenem wprowadza się zawiesinę katalizatora (0,01 mmola metalu) i prowadzi polimeryzację w ciągu określonego czasu. Otrzymany polimer zalewa się 100 ml 5-proc. roztworu HCl w metanolu, przemywa trzykrotnie metanolem i suszy w ciągu 12 h na powietrzu i następnie przez 12 h w temp. 40 °C pod zmniejszonym ciśnieniem (5 hPa).

### Charakterystyka przebiegu polimeryzacji

Wszystkie rozważania dotyczące charakterystyki energetycznej reakcji przeprowadzono w odniesieniu do zoptymalizowanej struktury reagentów za pomocą pakietu „Gaussian 98”. W ramach metody funkcjonałów gęstości (DFT) wykorzystano hybrydowy trójparametrowy funkcjonal Beckego z korekcją gradientową Lee, Yanga i Parra (B3LYP) [13—15] oraz bazę funkcyjną Haya i Wadta (LANL2DZ) [16—19]. Zawiera ona bazę funkcyjną typu podwójne zeta Dunninga i Huzinagi [16] oraz pseudopotencjał Los Alamos [16—19].

### Metodyka badań polietylenu

Ciężary cząsteczkowe ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ) i rozkład ciężaru cząsteczkowego (MWD) PE oznaczano w aparacie „Waters 150-C”.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### Katalizatory wanadowo-magnezowe

Homogeniczne katalizatory zawierające wanad mają wiele zalet, lecz wykazują stosunkowo małą trwałość, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze. Można ją zwiększyć w wyniku heterogenizacji katalizatora na nośniku — tu  $[MgCl_2(THF)_2]$ . W charakterze prekursorów użyliśmy halogenków wanadu  $VX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) lub ich kompleksów z tetrahydrofuranem  $[VX_3(THF)_3]$ . Stwierdziliśmy, że aktywność katalizatorów (wydajność polimeryzacji) silnie zależy od rodzaju zarówno prekursora, jak i kokatalizatora (tabela 1), najaktywniejsze katalizatory otrzymaliśmy z  $VCl_3$  oraz  $VBr_3$  i wobec  $AlEt_2Cl$  jako kokatalizatora. W zależności od rodzaju fluorowca w halogenku aktywność katalizatorów rośnie w szeregu:  $F \approx I < Br < Cl$ . Wprowadzenie zasady Lewisa (tetrahydrofuranu) do prekursora spowodowało znaczny wzrost aktywności katalizatorów otrzymanych z kompleksów  $[VX_3(THF)_3]$ . Prawdopodobnie w uzyskiwaniu dużej aktywności istotną rolę odgrywa podobieństwo ligandów prekursora i nośnika ułatwiające wiązanie tych dwóch składników układu katalitycznego.

**Tabela 1.** Wpływ rodzaju prekursora i związku glinoorganicznego na aktywność katalizatorów opartych na halogenkach wanadu(III) —  $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]/\text{VX}_3/\text{kokatalizator}$ ;  $[\text{V}] = 0,025 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ,  $\text{V}:\text{Mg} = 1:10$ ,  $[\text{Al}] = 25 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ , temperatura polimeryzacji  $50^\circ\text{C}$ , ciśnienie etylenu  $0,5 \text{ MPa}$

**T a b l e 1.** Effects of precursor type and aluminum organic compound on activities of catalysts based on vanadium(III) halides —  $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]/\text{VX}_3/\text{co-catalyst}$ ;  $[\text{V}] = 0.025 \text{ mmole}/\text{dm}^3$ ,  $\text{V}:\text{Mg} = 1:10$ ,  $[\text{Al}] = 25 \text{ mmole}/\text{dm}^3$ , polymerization temperature  $50^\circ\text{C}$ , ethylene pressure  $0.5 \text{ MPa}$

Prekursor Kokatalizator	Aktywność, kg PE/g V · h							
	$\text{VF}_3$	$[\text{VF}_3(\text{THF})_3]$	$\text{VCl}_3$	$[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$	$\text{VBr}_3$	$[\text{VBr}_3(\text{THF})_3]$	$\text{VI}_3$	$[\text{VI}_3(\text{THF})_3]$
$\text{AlEt}_2\text{Cl}$	6,85	11,29	83,80	240,68	63,24	90,81	3,42	14,10
$\text{AlEt}_3$	0,00	0,00	6,66	26,30	2,67	19,20	1,19	3,93
$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	2,45	0,00	0,00	5,42	2,64	0,00	1,96	2,76
$\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{AlEt}_3^*)$	1,88	7,68	6,75	31,88	12,06	22,58	3,22	8,55
$\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3^*)$	4,21	4,12	0,00	15,90	9,39	8,40	3,24	6,20

<sup>\*)</sup> 1:1.

**Tabela 2.** Profile energetyczne insercji pierwszej cząsteczki olefiny<sup>a)</sup>

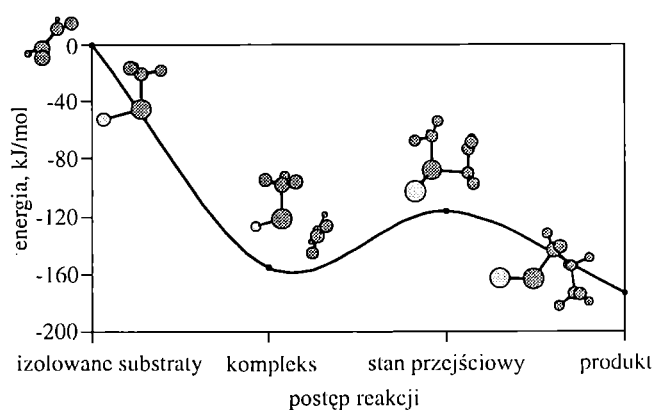
**T a b l e 2.** Energetic profiles of first olefin molecule insertion<sup>a)</sup>

Lp.	Model centrum aktywnego	Energia kompleksowania etylenu <sup>b)</sup>	Bariera energetyczna insercji	Energia insercji <sup>c)</sup>	Energia insercji <sup>d)</sup>	Energia całego procesu
1.	$\text{VF}_2\text{CH}_3$	-64	75	-100	-25	-89
2.	$\text{VCl}_2\text{CH}_3$	-75	75	-93	-18	-93
3.	$\text{VCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-71	79	-98	-19	-90
4.	$\text{VBr}_2\text{CH}_3$	-74	74	-94	-20	-94
5.	$\text{VI}_2\text{CH}_3$	-72	74	-95	-21	-93
6.	$\text{VFCH}_3^+$	-159	40	-51	-11	-170
7.	$\text{VClCH}_3^+$	-155	39	-58	-18	-173
8.	$\text{VBrCH}_3^+$	-143	39	-41	-2	-145
9.	$\text{VICH}_3^+$	-132	40	-62	-22	-154
10.	$\text{VFCH}_3$	-77	82	-83	-1	-78
11.	$\text{VClCH}_3$	-75	70	-83	-14	-89
12.	$\text{VBrCH}_3$	-74	68	-82	-15	-89
13.	$\text{VICH}_3$	-73	66	-82	-17	-90
14.	$\text{VCH}_3^+$	-129	60	-52	-8	-121
15.	$\text{VCl}^+$	-653	—	—	—	—

<sup>a)</sup> Energia wyrażona w kJ/mol. <sup>b)</sup> Względem izolowanego centrum aktywnego i etylenu. <sup>c)</sup> Względem stanu przejściowego. <sup>d)</sup> Względem kompleksu  $\pi$ .

W celu wyjaśnienia zależności między aktywnością katalizatora a rodzajem fluorowca w prekursorze wykonaliśmy obliczenia teoretyczne modeli centrów aktywnych — obojętnych i obdarzonych ładunkiem dodatnim (tabela 2). Okazało się, że rodzaj fluorowca związanego z wanadem wywiera bardzo mały wpływ na wartość bariery insercji etylenu w wiązanie wanad-węgiel w odniesieniu do danego typu centrum: obojętnego (poz. 1—5 i 10—13) lub kationowego (poz. 6—8). Z przedstawionych danych wynika, że polimeryzacja jest możliwa jedynie na kationowych centrach aktywnych, w przypadku których bariera insercji wynosi ok.  $40 \text{ kJ}/\text{mol}$ . Podobne wartości energii bariery insercji obliczono w przypadku katalizatorów metalocenowych [20]. Przebieg insercji pierwszej cząsteczki etylenu w wiązanie V-C w centrum  $\text{VClCH}_3^+$ , a także strukturę izolowanych substratów

(centrum aktywne i etylen), kompleksu  $\pi$  etylenu z centrum, stanu przejściowego oraz produktu na tle profilu energetycznego przedstawia rys. 1. Obecność w centrum aktywnym koordynacyjnie niewysyczonego atomu wanadu sprzyja oddziaływaniom  $\alpha$ -,  $\beta$ - i  $\gamma$ -agostycznym, które mogą być przyczyną różnic aktywności pomiędzy poszczególnymi katalizatorami. Na podstawie naszych obliczeń wykazaliśmy, że produkt insercji stabilizowany oddziaływaniem  $\gamma$ -agostycznym rosnącego łańcucha polimeru leży o  $23 \text{ kJ}/\text{mol}$  niżej od produktu stabilizowanego oddziaływaniem  $\beta$ -agostycznym.

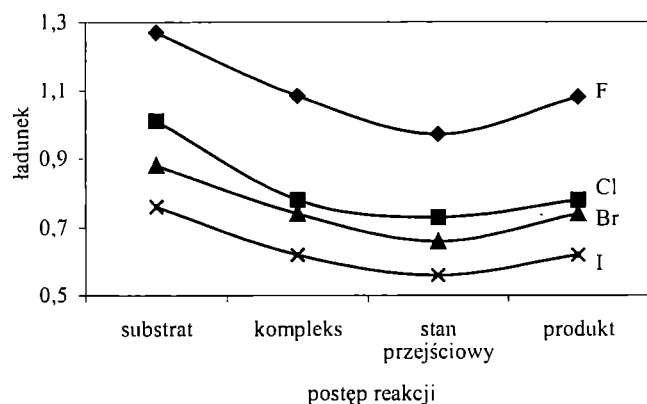


**Rys. 1.** Profile energetyczne insercji pierwszej cząsteczki etylenu w modelowym centrum kationowym  $\text{VClCH}_3^+$

**Fig. 1** Energetic profiles of the first molecule of ethylene insertion to the model cationic active centre  $\text{VClCH}_3^+$

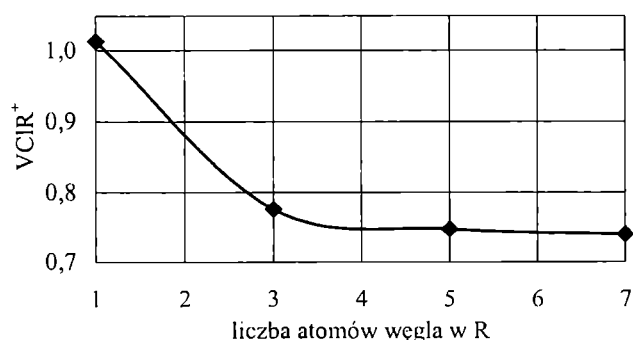
Ładunek dodatni na atomie wanadu zależy, zgodnie z oczekiwaniem, od rodzaju fluorowca i maleje w szeregu:  $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ . Zmiany tego ładunku w przypadku centrum kationowego  $\text{VX}_3\text{CH}_3^+$  ilustruje rys. 2. Ponadto, w miarę jak rośnie łańcuch polimeru, ładunek dodatni centrum wanadowego  $\text{VCIR}^+$  stabilizuje się (rys. 3), zatem wraz ze wzrostem łańcucha jego wpływ na proces polimeryzacji powinien maleć.

Innym czynnikiem, który może wywierać wpływ na aktywność katalizatorów i jakość produktu polimeryza-



Rys. 2. Zmiana ładunku na atomie wanadu w funkcji współrzędnych reakcji i rodzaju fluorowca w modelowym centrum kationowym  $VXCH_3^+$

Fig. 2. Change of charge on vanadium atom vs. reaction co-ordinates and halogene type in a model cationic active center  $VXCH_3^+$

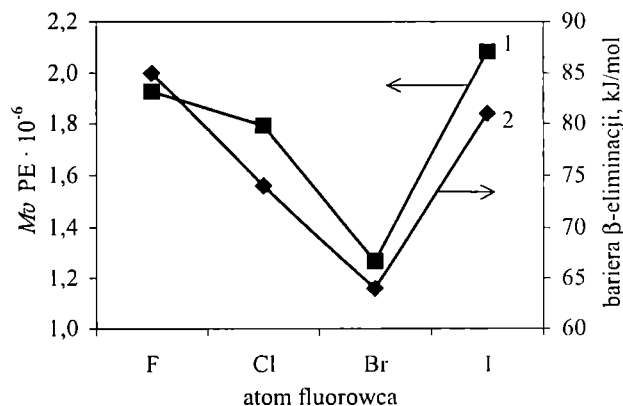


Rys. 3. Stabilizacja ładunku dodatniego na atomie wanadu ( $VCIR^+$ ) podczas wzrostu łańcucha polimeru ( $R$ ) na modelowym centrum kationowym  $VCIClH_3^+$

Fig. 3. Stabilisation of positive charge on vanadium atom ( $VCIR^+$ ) during polymer chain ( $R$ ) growth on a model cationic active center  $VCIClH_3^+$

cji, jest  $\beta$ -eliminacja (BHE) przyczyniająca się niewątpliwie do zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego polimeru. Obliczenia wykazały, że BHE w odniesieniu do centrów kationowych charakteryzuje się większą energią niż w przypadku centrów obojętnych; dlatego też na tych ostatnich eliminacja zachodzi nader intensywnie, przyczyniając się do wydatnego zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego polimeru. Uzyskaliśmy dobrą korelację między ciężarem cząsteczkowym PE i barierą  $\beta$ -eliminacji w funkcji rodzaju fluorowca (rys. 4). Obliczenia wykazały także, że ze zmniejszaniem ładunku dodatniego na atomie wanadu obniża się bariera energetyczna BHE, zatem eliminacja może zachodzić łatwiej.

Drugą rozważaną przez nas reakcją jest przeniesienie wodoru w położeniu  $\beta$  (BHT); jej obliczona bariera energii maleje w szeregu  $F > Cl > Br > I$  w przypadku zarówno centrów kationowych, jak i obojętnych (tabela 3). Należy jednak podkreślić, że bariery te są wyższe od bariery insercji do każdego typu centrum, w związku z tym



Rys. 4. Zależność ciężaru cząsteczkowego PE oznaczonego metodą lepkościową ( $M_v$ ) od rodzaju fluorowca (krzywa 1) i jednoczesna zmiana bariery  $\beta$ -eliminacji (krzywa 2)

Fig. 4. Dependence of PE molecular weight determined by viscometric method ( $M_v$ ) on halogen type (curve 1) and simultaneous changes of  $\beta$ -elimination barrier (curve 2)

reakcja BHT raczej nie wywiera dużego wpływu na przebieg polimeryzacji.

**T a b e l a 3.** Porównanie energetycznej charakterystyki reakcji przeniesienia wodoru w położeniu  $\beta$  (BHT) i insercji etylenu

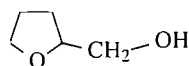
**T a b l e 3.** Comparison of energetic characteristics of the reaction of hydrogen transfer at  $\beta$  position (BHT) as well as ethylene insertion

Substrat reakcji BHT	Bariera reakcji BHT kJ/mol	Bariera insercji pierwszej cząsteczki etylenu, kJ/mol
$VFC_2H_5(C_2H_4)^+$	73	40
$VCIC_2H_5(C_2H_4)^+$	63	39
$VBrC_2H_5(C_2H_4)^+$	62	39
$VIC_2H_5(C_2H_4)^+$	61	40
$VFC_2H_5(C_2H_4)$	95	82
$VCIC_2H_5(C_2H_4)$	87	70
$VBrC_2H_5(C_2H_4)$	86	68
$VIC_2H_5(C_2H_4)$	85	66

### Katalizatory z ligandami tlen-donorowymi

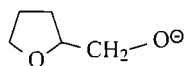
W ostatnich latach opracowano katalizatory polimeryzacji olefin oparte na kompleksach metali przejściowych z ligandami bidentnymi [20]. Wykorzystaliśmy więc w badaniach katalizatory otrzymane z kompleksów tytanu lub wanadu z bidentnymi ligandami tlen-donorowymi, otrzymując bardzo aktywne układy katalityczne [12]. Zwłaszcza aktywne okazały się katalizatory otrzymane z kompleksów zawierających ligandy tetrahydrofurfuryloksylowe. Eksperyment wykazał, że bidentne ligandy tlen-donorowe korzystnie wpływają na aktywność katalizatorów tytanowo- lub wanadowo-magnezowych w polimeryzacji etylenu. Na drodze teoretycznej (obliczenia komputerowe) podjęliśmy próbę wyjaśnienia niezwykłego wpływu omawianych ligan-

dów [wzory (I)—(III)] na aktywność badanych katalizatorów:



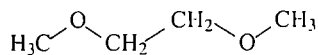
(I)

tetrahydrofurfurol  
(THFFOH)



(II)

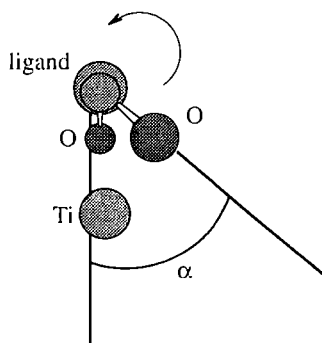
anion THFFOH  
(THFFO)



(III)

eter dimetylowy glikolu ctylenowego

Za pomocą procedury obejmującej skanowanie przekroju powierzchni energii potencjalnej w funkcji kąta dwuściennego liganda THFFO w kompleksie z  $\text{TiCl}_4$  (rys. 5) wyznaczyliśmy minima energetyczne. Pełny zakres kątów od  $-180^\circ$  do  $+180^\circ$  był skanowany co  $10^\circ$ , na każdym etapie w pełni optymalizowano współrzędne

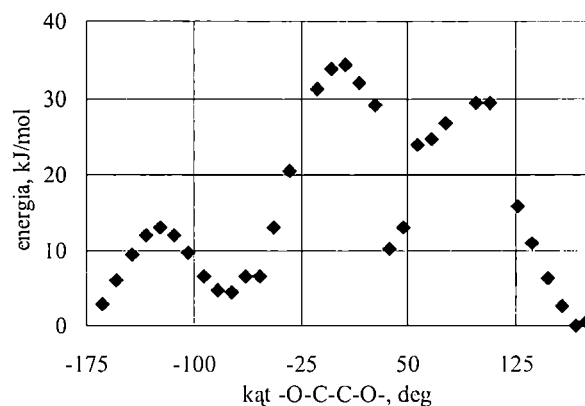


Rys. 5. Ilustracja zjawiska polegającego na tym, że zwiększanie kąta dwuściennego  $\text{-O-C-C-O-}$  prowadzi do zerwania jednej z wiązań koordynacyjnych  $\text{Ti-O}$

Fig. 5. Illustration of the phenomenon how  $\text{-O-C-C-O-}$  dihedral angle increasing leads to breaking one of  $\text{Ti-O}$  co-ordinate bonds

wszystkich atomów (skanowanie zrelaksowane). Na drodze modelowania *ab initio* wyznaczyliśmy energię potrzebną do zerwania jednego z wiązań koordynacyjnych pomiędzy ligandem THFFO i tytanem (rys. 6), która wynosi zaledwie 19 kJ/mol. Kąt skręcenia uległ przy tym zwiększeniu o  $60^\circ$ , licząc od wartości  $36,6^\circ$  odpowiadającej minimum lokalnemu. Obliczone wartości energii tworzenia i zerwania wiązań koordynacyjnych  $\text{Ti-O}$  w ligandach tlen-donorowych zawiera tabela 4.

W przypadku liganda bidentnego zawierającego dwa atomy tlenu o jednakowej donorowości [ $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ ] lub zbliżonej (THFFOH) energia potrzebna do zerwania jednego wiązania koordynacyj-



Rys. 6. Zależność energii układu od kąta dwuściennego  $\text{-O-C-C-O-}$  liganda THFFO w kompleksie z  $\text{TiCl}_4$

Fig. 6. Dependence of energy of the system on  $\text{-O-C-C-O-}$  dihedral angle ( $\alpha$ ) of THFFO ligand in a complex with  $\text{TiCl}_4$

Tabela 4. Energia tworzenia i zerwania wiązań koordynacyjnych  $\text{Ti-O}$  w odniesieniu do atomów tlenu wchodzących w skład różnych grup funkcyjnych w ligandach mono- i multidentnych

Table 4. Energies of binding and breaking of  $\text{Ti-O}$  coordination bonds, concerning oxygen atoms included in various functional groups of mono- or multidentate ligands

Ligand w kompleksie z $\text{TiCl}_4$	Energia tworzenia kJ/mol	Energia zerwania wiązania $\text{Ti-O}$ kJ/mol		
		O(hydroksylowy)	O(eterowy)	O(heterocykliczny)
THFFO	-473	—	—	+19
THFFOH	-114	+67	—	—
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	-108	—	+63	—
THF	-176	—	—	+94

nego jest w przybliżeniu równa połowie energii tworzenia kompleksu. Inaczej przedstawia się sytuacja w przypadku znacznych różnic w donorowości atomów tlenu liganda bidentnego (THFFO), gdzie zerwanie słabszego z wiązań wymaga znacznie mniejszej energii. Zatem łatwo zerwać słabsze wiązanie koordynacyjne i w ten sposób ligand bidentny staje się ligandem monodentnym, co może mieć kluczowe znaczenie w procesie katalitycznym, ponieważ zwiększa się dostęp olefiny do centrum aktywnego, czyli zwiększa się aktywność takiego centrum.

### Efekt relatywistyczny

Stwierdziliśmy, że aktywność katalizatorów otrzymanych z chlorków tytanowców(IV) i ich kompleksów z tetrahydrofuranem oraz nośnika [ $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ ] zwiększa się w szeregu:  $\text{Hf} < \text{Zr} < \text{Ti}$  (tabela 5). Na drodze obliczeń teoretycznych stwierdziliśmy ponadto wyraźny wpływ efektów relatywistycznych w metalach przejściowych (titanowcach) na długość wiązań metal-ligand ( $l$ ) w centrach aktywnych. Istnienie tych efektów, polegające m.in. na tym, że elektron walencyjny znajdu-

jący się w pobliżu jądra ciężkiego pierwiastka porusza się z dużą prędkością chwilową, prowadzi do kontrakcji wiązania metal–ligand w przypadku metali szóstego okresu [21]. Z zamieszczonych w tabeli 6 danych dotyczących kationowych centrów aktywnych wynika następująca zależność:

$$l(\text{Ti-Cl}) < l(\text{Hf-Cl}) < l(\text{Zr-Cl})$$

a w odniesieniu do kompleksów  $\pi$  z etylenem:

$$l(\text{Ti-C}) < l(\text{Hf-C}) < l(\text{Zr-C})$$

**T a b e l a 5.** Wyniki polimeryzacji etylenu wobec układów katalitycznych  $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]/\text{prekursor}/\text{kokatalizator}$ :  $[\text{Mt}] = 0,01 \text{ mmol/dm}^3$ ,  $[\text{Al}] = 5 \text{ mmol/dm}^3$ ,  $\text{Mg}:\text{Ti} = 10:1$ , temperatura polimeryzacji  $50^\circ\text{C}$ , ciśnienie etylenu  $0,5 \text{ MPa}$ , czas aktywacji katalizatora  $15 \text{ min}$

**T a b e l e 5.** Results of ethylene polymerization in the presence of catalytic systems  $[\text{MgCl}_2(\text{THF})_2]/\text{precursor}/\text{cocatalyst}$ ;  $[\text{Mt}] = 0.01 \text{ mmole/dm}^3$ ,  $[\text{Al}] = 5 \text{ mmole/dm}^3$ ,  $\text{Mg}:\text{Ti} = 10:1$ , polymerization temperature  $50^\circ\text{C}$ , ethylene pressure  $0.5 \text{ MPa}$ , catalyst activation time  $15 \text{ min}$

Prekursor	Aktywność, kg PE/mol Mt · h		
	$\text{AlEt}_3$	$\text{AlEt}_2\text{Cl}$	$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$
trans- $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$	10 147	652	4908
cis- $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$	1568	284	351
cis- $[\text{HfCl}_4(\text{THF})_2]$	982	345	219
$\text{TiCl}_4$	4619	462	712
$\text{ZrCl}_4$	608	—	147
$\text{HfCl}_4$	472	—	23

**T a b e l a 6.** Długości wiązań metal-chlor i metal-węgiel w kationowych centrach aktywnych zawierających tytanowce oraz w kompleksach  $\pi$  powstałych z tych centrów

**T a b l e 6.** Lengths of the bonds metal-chlorine and metal-carbon in cationic active centers containing titanium group elements as well as in  $\pi$  complexes formed from these centers

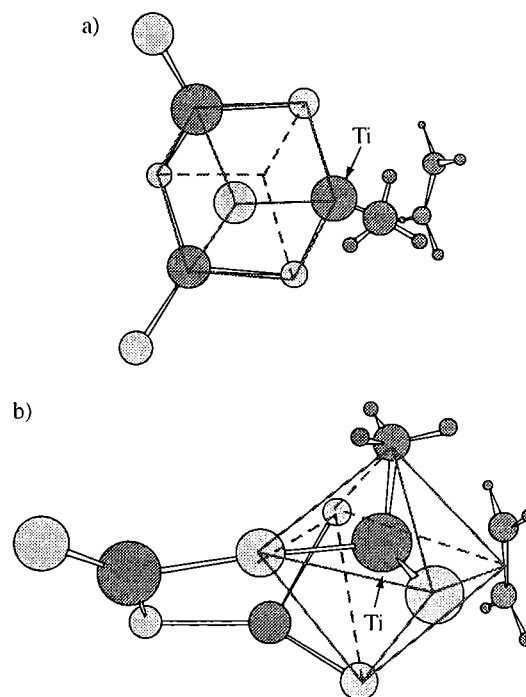
Model centrum aktywnego	Długość wiązania metal-chlor w centrum aktywnym, Å	Długość wiązania metal-węgiel w centrum aktywnym, Å	Długość wiązania metal-węgiel ( $\text{C}_1$ ) w kompleksie $\pi$ z etylenem, Å
$\text{TiCl}_2\text{CH}_3^+$	2,16	1,98	2,30
$\text{ZrCl}_2\text{CH}_3^+$	2,32	2,13	2,52
$\text{HfCl}_2\text{CH}_3^+$	2,30	2,10	2,46

Podobne zależności odnoszące się do długości wiązań  $\text{Mt-C}$  zaobserwował T. Ziegler w heksakarbonylach chromowców [22].

### Rola nośnika

Powszechnie przyjmuje się, że szczególna rola dichlorku magnezowego jako nośnika w katalizatorach tytanowo-magnezowych wynika z podobieństw strukturalnych  $\text{MgCl}_2$  i  $\text{TiCl}_3$ . Takie kryterium wydaje się być zdecydowanie niewystarczające [7]. Pełne określenie roli nośnika w układach katalitycznych do polimeryzacji ko-

ordynacyjnej olefin dotychczas nie powiodło się ze względu na niemożność wyizolowania poszczególnych związków z mieszaniny reakcyjnej. Sobota i Szafert [3] przedstawili liczne przykłady tytanowo- i wanadowo-magnezowych układów wielordzeniowych zawierających pięcio- i sześciokoordynacyjne atomy magnezu, w których fragmenty wywodzące się z chlorku magnezowego mają postać otwartych sześciątów („kubanów”) zbliżonych do postaci modeli analizowanych na drodze teoretycznej [22]. W naszych badaniach uwzględniliśmy więc nośnik w teoretycznym modelu centrum aktywnego i w profilu energetycznym insercji pierwszej cząsteczki.



**Rys. 7.** Struktura kompleksów  $\pi$  etylenu z tytanem w modelowym centrum aktywnym zawierającym nośnik ( $\text{MgCl}_2$ ): a) centrum obojętne, b) centrum kationowe

**Fig. 7.** Structures of  $\pi$ -complexes of ethylene with titanium in the model active center containing the support ( $\text{MgCl}_2$ ): (a) inactive center, (b) cationic center

Zoptymalizowane struktury kompleksów  $\pi$  najprostszych centrów aktywnych opartych na klastrze zawierającym dwa atomy magnezu i jeden atom tytanu z etylenem przedstawia rys. 7. W kompleksie obojętnym (a) atom tytanu otoczony jest pięcioma ligandami: trzema atomami chloru, grupą metylową i cząsteczką etylenu; natomiast w kompleksie kationowym (b) atom ten znajduje się w otoczeniu oktaedrycznym. Klaster obojętny ma strukturę przypominającą otwarty sześciąt („kuban”). Obliczenia wskazują na niewielki wpływ nośnika na profil energetyczny insercji pierwszej cząsteczki etylenu w przypadku centrum obojętne-

T a b e l a 7. Profile energetyczne dotyczące katalizatorów tytanowych z nośnikiem<sup>1)</sup>  
 T a b l e 7. Energetic profiles concerning titanium catalysts with a support

Lp.	Rodzaj centrum aktywnego	Model centrum aktywnego	Energia kompleksowania etylenu <sup>2)</sup>	Bariera energetyczna insercji	Energia insercji
1.	Bez nośnika i zasady Lewisa	TiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-164	29	-61
2.		TiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-58	66	-95
3.	Z nośnikiem MgCl <sub>2</sub>	(MgCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-51	2	—
4.		(MgCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-62	66	-110
5.	Z nośnikiem i bidentną zasadą Lewisa	(MgCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> TiClCH <sub>3</sub> THFFO	-31	58	-111

<sup>1)</sup> Energia wyrażona w kJ/mol; produkt stabilizowany oddziaływaniami  $\gamma$ -agostycznymi.

<sup>2)</sup> Względem izolowanego centrum aktywnego i etylenu.

go (tabela 7) — różnica energii kompleksowania wynosi zaledwie 4 kJ/mol, a bariera insercji pozostaje bez zmian. Natomiast bariera energetyczna insercji pod wpływem centrum kationowego osadzonego na MgCl<sub>2</sub> (poz. 3) ma znikomą wartość (2 kJ/mol), co tłumaczy dużą aktywność takich katalizatorów heterogenicznych.

#### PODSUMOWANIE

Kationowe centra aktywne silniej wiążą etylen niż centra obojętne, a insercja zachodzi z niewielką barierą energetyczną w porównaniu z tymi drugimi, w przypadku których bariera insercji jest porównywalna lub nawet większa od energii kompleksowania. Oddziaływania agostyczne (zwłaszcza  $\gamma$ -agostyczne), znacznie silniejsze w odniesieniu do centrów kationowych, odgrywają istotną rolę w stabilizacji produktów poszczególnych etapów reakcji polimeryzacji oraz stanów przejściowych. Zbadano na drodze teoretycznej charakterystyki energetyczne reakcji insercji etylenu do modeli centrów aktywnych wywodzących się z halogenków wanadu(III), a także przeanalizowano wpływ reakcji  $\beta$ -eliminacji i przeniesienia wodoru  $\beta$  oraz rodzaju liganda (atomu fluorowca) na aktywność katalizatorów. Określono moc wiązań koordynacyjnych w kompleksach tytanu z tetrahydrofuranem, tetrahydrofurfurolem, anionem tetrahydrofurfuryloksylowym i eterem dimetylowym glikolu dietylenowego. Określono charakterystyki energetyczne insercji etylenu do modeli centrów aktywnych zawierających tytan i uwzględniających nośnik (MgCl<sub>2</sub>), a także tetrahydrofuran (zewnątrzną zasadę Lewisa). Wykazano efekt relatywistyczny w centrach aktywnych zawierających tytan, cyrkon i hafn. Stwierdzono dobrą zgodność pomiędzy eksperymentem a teorią (komputerowym modelowaniem molekularnym). Należy podkreślić, że modelowanie molekularne oczywiście nie zastąpi eksperymentu, lecz stanowi jego istotne wzbogacenie.

#### LITERATURA

1. Kuran W.: „Procesy polimeryzacji koordynacyjnej”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1994.
2. Praca zbiorowa: „Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization” (red. Kaminsky W.), Springer, Berlin—Heidelberg 1999.
3. Sobota P., Szafert S.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 1379.
4. Sobota P., Utko J., Sztajnowska K., Ejfler J., Jerzykiewicz B.: *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 235.
5. Janas Z., Jerzykiewicz B., Sobota P., Utko J.: *New J. Chem.* 1999, **23**, 185.
6. Sobota P., Utko J., Ejfler J., Jerzykiewicz B.: *Organometallics* 2000, **19**, 4929.
7. Szczegot K.: „Prekursory katalizatorów polimeryzacji etylenu”, Wydawnictwo Uniwersytetu Opolskiego, Opole 1995.
8. Flisak Z., Szczegot K.: *Polimery* 2001, **46**, 368.
9. Flisak Z., Szczegot K.: *Polimery* 2001, **46**, 390.
10. Flisak Z., Szczegot K., Sibelska I., Dawidowska-Marynowicz B.: *Catalysis Today* 2003, **78**, 345.
11. Flisak Z., Szczegot K.: *J. Mol. Catal.* 2003, **206**, 429.
12. Flisak Z.: Rozprawa doktorska, Uniwersytet Opolski, Opole 2003.
13. Becke A. D.: *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 5648.
14. Lee C., Yang W., Parr R. G.: *Phys. Rev.* 1988, **B37**, 785.
15. Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H.: *Chem. Phys. Lett.* 1989, **157**, 200.
16. Dunning T. H. Jr., Hay P. J.: w „Modern Theoretical Chemistry” (red. Schaefer H. F.), III Plenum, Nowy Jork 1976, t. 3.
17. Hay P. J., Wadt W. R.: *J. Chem. Phys.* 1985, **82**, 270.
18. Wadt W. R., Hay P. J.: *J. Chem. Phys.* 1985, **82**, 284.
19. Hay P. J., Wadt W. R.: *J. Chem. Phys.* 1985, **82**, 299.
20. Margl P., Deng L., Ziegler T.: *Organometallics* 1998, **17**, 933.
21. Ziegler T.: *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, 642.
22. Boero M., Parrinello M., Weiss H., Huffer S.: *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 501.