

Ziegler-Natta 配位聚合反应机理的量子化学研究

——Cossee 机理中活性中心的构型及其有关的关键步骤*

郭洪猷 余 晨 曹维良 薛石雷 任新刚 王作新**

(北京化工学院应用化学系, 北京, 邮政编码: 100029)

摘 要

本文采用 ASED-MO 理论对丙烯聚合的 Ziegler-Natta 催化过程的机理进行了理论研究。按照 Cossee 机理进行计算, 得到了和实验事实基本一致的结果。认为该机理基本上是合理的, 并对其中的关键步骤进行了理论解释, 而对其一些尚有争论的问题, 如催化中心的稳定构型、丙烯分子和活性中心之间的配位作用、链增长过程和催化循环等问题提出了自己的见解。

关键词: ASED-MO 理论, Ziegler-Natta 催化剂、聚合机理

自五十年代 Ziegler-Natta 催化剂问世以来^[1,2], 人们从实验上和理论上进行了大量的研究^[3], 使其得到了巨大的发展。

Ziegler-Natta 催化剂主要用于只含烯烃插入和 β -氢转移步骤的催化反应。工业聚丙烯催化剂就是 Ziegler 和 Natta 最初发展的 $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_3$ 体系加以改进得到的。关于 Ziegler-Natta 催化反应机理的研究, 曾提出过许多模型^[4], 其中仍以 Cossee 机理^[5]最为成功。Cossee 机理(图1 $\text{R} = \text{CH}_3$) 认为, 催化活性中心是单烷基化的 Ti^{3+} 离子络合物, 具有含一个空位的正八面体构型, 丙烯配位后, 烷基 R 的 α -C

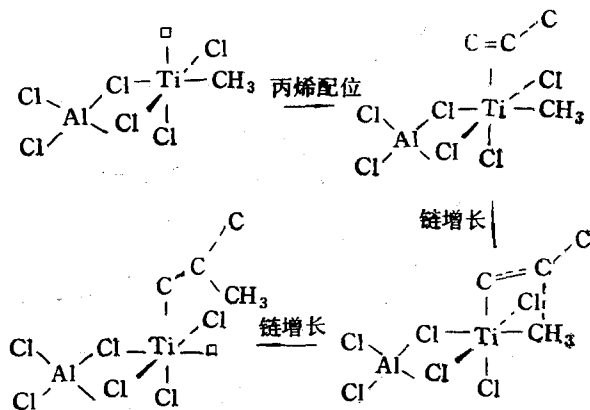


图1 丙烯聚合的 Cossee 机理 ($\text{TiCH}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$)

和 Ti 对配位丙烯进行 Markownikoff 方式加成, 实现烷基 R 的链增长, 得到等规聚丙烯。

Armstrong^[6] 和 Novaro^[7] 等曾分别对 Cossee 机理进行半经验的和非经验的量子化学计算, 并对这一机理进行了理论解释。但到目前为止, 对 Cossee 机理中的催化中心的稳定构型, 丙烯配位的本质, 链增长过程的物理图象和烷基铝的作用, 甚至 Cossee 机理

* 1989年10月9日收到; 中国科学院化学所、北京大学化学系北京分子动态及稳定结构国家实验室资助项目。

** 通讯联系人。

本身是否合理^[8]等问题并未取得完全一致的认识。本文采用 ASEd-MO 理论着重对前三个问题进行进一步的研究,而对其余问题的研究将另文报道。

计 算 方 法

ASEd (Atom Superposition and Electron Delocalization)-MO 理论是 Anderson 于 1974 年提出的,它是 EHMO 理论的一种改进^[9,10]。ASEd-MO 理论认为,分子能量 E 等于分子形成过程中电子成键产生电子离域能 E_d 与刚性原子之间产生的排斥能 E_r 之和; E_d 为 EHMO 法计算得到的电子能量 E_e ; E_r 为分子中所有原子对排斥能 E_{ab} 之和。我们已推导出计算 E_{ab} 的普遍公式^[11],为适应原子对排斥能修正,将 EHMO 计算中的矩阵元 H_{ij} 做如下修正:

$$H_{ij} = 1/2 \times K(H_{ii} + H_{jj})S_{ij} \times \text{EXP}(-0.13R)$$

其中参数 K 一般在 1.75—2.25 之间取值,本文取 2.00; R 为原子轨道 i 和 j 所属原子的核间距。计算在 SIEMENS-7570 和长城-0520 微机上进行。所用原子的 EHMO 参数列于表 1,其余原子的 EHMO 参数均用计算程序 (Hoffmann 的 ICON8) 中的给定值。计算中非优化结构参数均取文献值^[12,13], $\text{Ti-Cl} = 2.20\text{\AA}$, $\text{Ti-Cl (桥)} = 2.26\text{\AA}$, $\text{Al-Cl} = 2.06\text{\AA}$, $\text{Al-Cl (桥)} = 2.26\text{\AA}$, 两个 Al-Cl-Ti 桥键共平面。

按照图 1 提供的机理,首先优化催化中心 $\text{TiCH}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 的分子构型,再计算丙烯配位,然后计算 CH_3 迁移实现链增长的过程,最后计算催化中心的复原。

表 1 采用的 EHMO 参数

原 子	AO	$H_{ij}(\text{eV})$	轨道指数 ξ	指前因子
Ti	4s	-6.82	1.300	0.7767
	4p	-3.50	0.850	
	3d	-8.00	4.650	
Cl	3s	-30.00	1.500	0.7839
	3p	-15.00	2.033	
	3d	-11.40	1.625	
C	2s	-21.40	1.625	
	2p	-11.40	1.625	

结 果 和 讨 论

1. $\text{TiCH}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 的分子构型

在 $\text{TiCH}_3\text{Cl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 中, Ti 原子周围实际存在五个配体,经构型优化,得到两个三角双锥型的稳定构型 I 和 II,能量分别为 $E_I = -1045.024\text{eV}$ 和 $E_{II} = -1044.905\text{eV}$ 。构型 I 和 II 的能量仅差 0.12 eV,在催化过程中二者很可能是共存的。(图 2 中构型 I 和 II)

2. 丙烯配位

按照 Cossee 机理,烯烃配位需要预先提供空位,因此可以想像让空位对构型 I 或 II 先配位。要得到有效正八面体构型的活性中心,空位必须和 CH_3 相邻,那么空位只能沿水平 Ti-Cl 键的反方向进行配位。由 I 得到构型 III 和 IV,能量分别单调升高

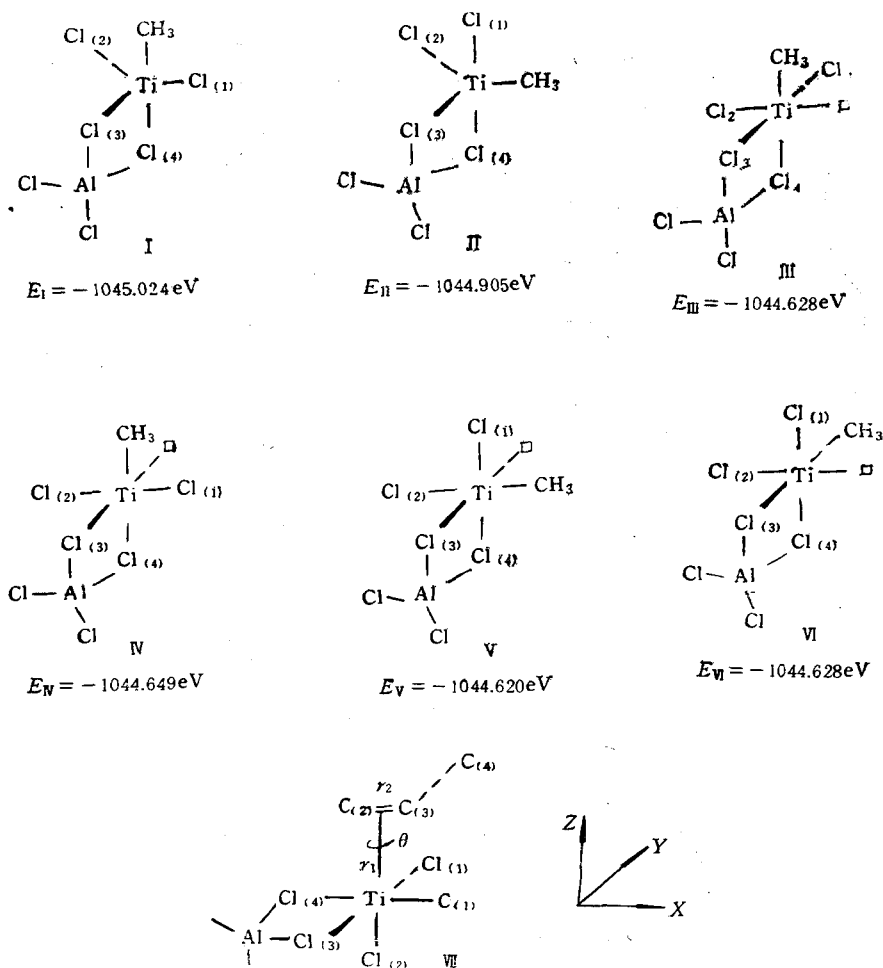


图2 丙烯配位

0.396 eV 和 0.375 eV。由 II 得到构型 V 和 VI，能量分别单调升高 0.285 eV 和 0.277 eV。构型 III 和 IV 是等价的。因此，由稳定构型 I 和 II 可以转化为三个含有一个空位的正八面体构型 III、IV 和 V，它们之间能量相近，配位环境基本相同。我们以 III 为例，讨论 Cossee 机理的各关键步骤。丙烯配位过程，如图 2 中 VII 所示。

在整个配位过程中，认为 III 的正八面体骨架不变，丙烯双键 $C_{(2)}=C_{(3)}$ 平行于 $Ti-C_{(1)}$ 键，中心沿空位所在方向 (Z 轴) 接近 Ti 原子，得到稳定配位络合物 VII，丙烯双键中心到 Ti 的距离为 3.05 Å， $C_{(2)}=C_{(3)}$ 为 1.36 Å， $Ti-C_{(1)}$ 为 2.15 Å，二面角 $C_{(4)}C_{(3)}C_{(2)}Ti$ 为 -90° ，能量 $E_{VII} = -1362.262 \text{ eV}$ ，比 III 与丙烯分子能量之和低 0.130 eV。

3. 配位络合物 VII 的电子结构

丙烯分子在 III 上配位生成 VII，体系的能量仅下降 0.130 eV，说明丙烯和 III 之间只存在很弱的配位作用。丙烯和 III 的轨道之间的相互作用示于图 3，配位络合物 VII 的前线 MO 列于表 2。

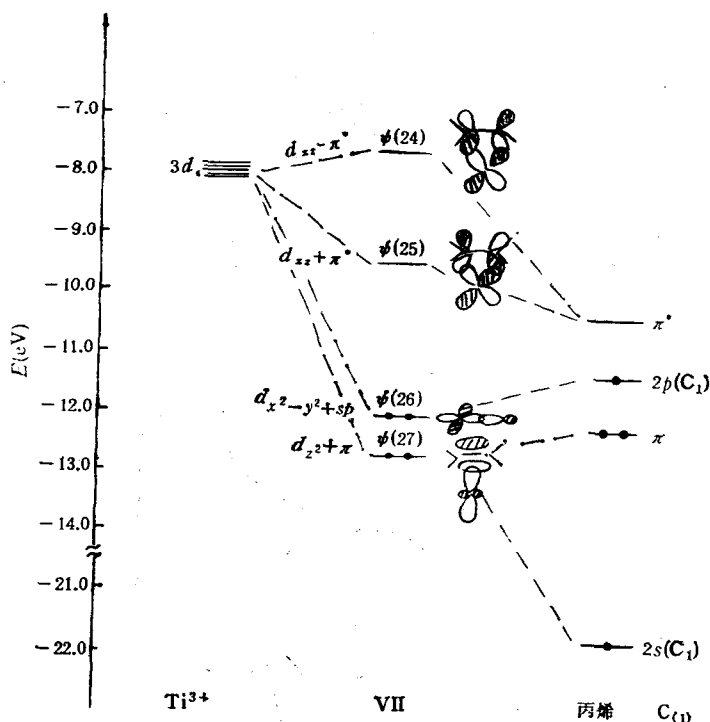


图3 配位络合物 VII 的前线轨道相关图

表2 配位络合物 VII 的前线分子轨道*

$\Psi(i)$	$E_i(\text{eV})$	电子数	d_{x-y}	Ti d_z	d_{xz}	$C_{(1)}$ $2S$	$2P_x$	$C_{(2)}$ $2P_z$	$C_{(3)}$ $2P_z$
$\Psi(24)$	-7.6448	0			-0.9961			-0.0233	0.0230
$\Psi(25)$	-9.4951	0			-0.0255			0.7686	-0.0746
$\Psi(26)$	-12.0723	2	0.1714			0.1966	-0.8915		
$\Psi(27)$	-12.7017	2		0.0169				0.6310	0.6761

* AO 组合系数绝对值小于 0.01 者忽略。

络合物 VII 的价层共 62 个 MO，其中占有 MO 37 个。 $\phi(26)$ 为最高占有轨道 (HOMO)，主要由 Ti 的 $d_{x^2-y^2}$ 和 CH_3 碳原子 $C_{(1)}$ 的 $2S$, $2P_x$ 轨道组成。因此，它基本上被定域在 Ti- CH_3 键上，应是 Ti- $C_{(1)}$ 键的主要承担者。 $\phi(27)$ 为次高占有轨道，主要由丙烯成键 Π 轨道 ($C_{(2)}$ 和 $C_{(3)}$ 的 $2P_z$) 组成，但 Ti 的 d_z 在其中占有一定的成分，说明丙烯 Π 键和 Ti 的 d_z 发生了一定程度的成键作用。最低空轨道 (LUMO) $\phi(25)$ 是 Ti 的 d_{xz} 和丙烯 Π 轨道之间的成键轨道，次低空轨道 $\phi(24)$ ，则是其相应的反键轨道。

在配位络合物中，电子的 d 轨道布居主要集中在 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_z 上。这说明 Ti 和 $C_{(1)}$ 之间通过 $\phi(26)$ 成键的同时，Ti 和丙烯之间确实存在着成键作用。而这种成键作用只有成键轨道 $\phi_{d_z^2-\pi}(27)$ 的贡献，成键的 $\phi_{d_{xz}-\pi^*}(25)$ 因无可供反馈的电子而没有贡献。因此，丙烯和活性中心 III 之间的配位作用是很微弱的，这种配位作用所造成的

能量降低几乎被配位时双键活化产生的能量升高所抵消,使配位过程只有很少的能量下降。

丙烯配位使体系的电荷分布发生了显著的变化(见表 3)。从表 3 可以看出,丙烯配位使 CH_3 碳原子 $\text{C}_{(1)}$ 带更多的负电荷,丙烯分子从整体上显正性,而且正电主要集中在 $\text{C}_{(3)}$ 上。这种电荷分布非常有利于 $\text{C}_{(1)}$ 向 $\text{C}_{(3)}$ 迁移,使 Ti 和 $\text{C}_{(1)}$ 对配位丙烯进行马氏加成,实现链增长过程。

表 3 丙烯配位前后体系的电荷分布

原 子	Ti	$\text{C}_{(1)}$	$\text{C}_{(2)}$	$\text{C}_{(3)}$	$\text{C}_{(4)}$
配位前	3.0697	-0.8965	-0.0982	0.0030	0.0197
配位后	3.0705	-0.8976	-0.0972	0.0515	0.0206

4. 链增长

(1) 链增长过程

链增长过程实际上就是 CH_3 迁移过程。随着 CH_3 的迁移,体系构型的变化示意于图 4。

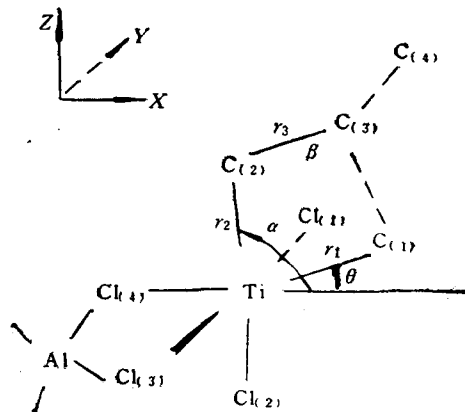


图 4 链增长过程中体系的构型

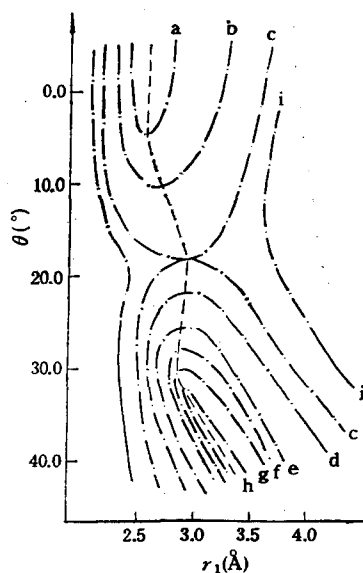


图 5 CH_3 迁移过程的势能面(能量单位: eV)

($\alpha = 90^\circ$; $r_3 = 1.42\text{Å}$; $r_2 = 2.30\text{Å}$)

a = -1361.420; b = -1361.250; c = -1361.100;
d = -1361.400; e = -1361.500; f = -1362.100;
g = -1362.400; h = -1362.600; i = -1360.950.

在 $\text{C}_{(1)}$ 和 $\text{C}_{(3)}$ 之间的强烈作用下, $\text{C}_{(1)}$ 向 $\text{C}_{(3)}$ 迁移 (θ), 同时配位丙烯也向 $\text{C}_{(1)}$ 原来所在的方向 (X 轴) 移动 (α); 和分子稳定构型相适应, $\text{C}_{(2)} = \text{C}_{(3)}$ 键逐渐出现仰角 (β); 随着 Ti, $\text{C}_{(1)}$, $\text{C}_{(2)}$ 和 $\text{C}_{(3)}$ (皆在 XZ 平面内) 之间相互作用的变化, 键长 r_1 , r_2 和 r_3 也相应地变化; 经过渡态, 实现 CH_3 的完全迁移, 体系构型的变化将涉及 α 、 β 、 θ 、 r_1 、

r_2 和 r_3 六个变量,为了计算方便,首先指定一个 α 和一个 r_3 值,将 β 固定为 19.5° (相当于 $C_{(2)}$ 成四面体构型),以 r_2 、 θ 和 r_1 (θ 和 r_1 实际上表示 $C_{(1)}$ 在 XZ 平面内的位置,以确定键长 $C_{(1)}-C_{(3)}$ 和键角 $C_{(1)}C_{(3)}C_{(2)}$) 为构型变量计算体系的能量变化(立体分布图),计算时,可以分别计算 r_2 取不同值时能量截面。图 5 为 $\alpha = 90^\circ$, $r_3 = 1.42 \text{ \AA}$; $r_2 = 3.30 \text{ \AA}$ 时,体系能量随 θ 、 r_1 变化的势能面。从一个势能面可以得到一个反应途径,对应于 r_3 一个取值,从 r_2 八个取值所对应的八条这样的反应途径,用作图法^[6]得到一条较佳途径;再从 r_3 的六个取值对应的六条较佳反应途径,得到一条最佳反应途径;最后适当调整 α ,修正这条最佳反应途径。计算表明, $\alpha = 90^\circ$ 时的最佳反应途径就是链增长过程的最佳反应途径。为了确定这条最佳反应途径,进行了大量的计算。沿此最佳反应途径,确定链增长过程的反应坐标 1, 2, ……11 (图 6)。

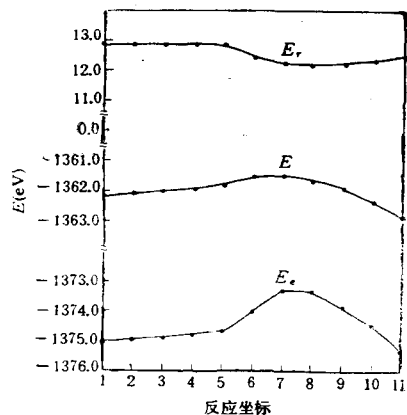


图 6 链增长过程中体系能量的变化

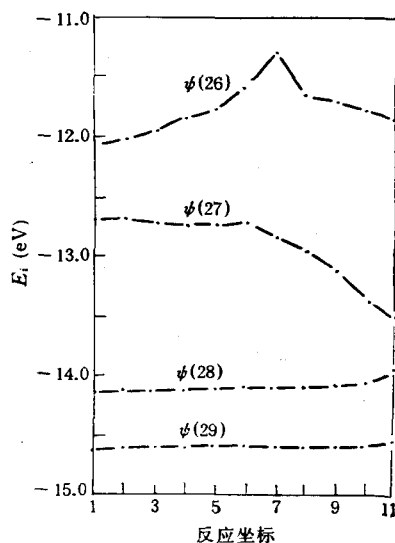


图 7 CH_3 迁移过程中几个占有轨道的能量的变化

(2) 过渡态和链增长产物的构型

沿反应坐标,体系能量的最高点 7 对应的构型, $\alpha = 90^\circ$, $\theta = 22^\circ$, $r_1 = 3.05 \text{ \AA}$ 和 $r_3 = 1.42 \text{ \AA}$, 即过渡态,能量 $E_7 = -1361.518 \text{ eV}$ 。如果以构型 III 加丙烯单体作为起点,则链增长活化能 $E_a = 0.614 \text{ eV} = 59.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,和实验值及 Abnitio 计算的结果非常一致^[7]。

链增长产物(反应坐标 11)具有含一个空位的正八面体构型,和构型 V 完全相同,能量为 -1362.857 eV ,故称为构型 V'。 $r_2 = 2.15 \text{ \AA}$, 已为正常 Ti-C 键长; $r_3 = 1.54 \text{ \AA}$ 也已成为正常 C-C 单键键长; $\theta = 31.2^\circ$, $r_1 = 2.85 \text{ \AA}$, $C_{(1)}$ 和 $C_{(3)}$ 相距 $1.539 \text{ \AA}$, 并处于 $C_{(3)}$ 正四面体的一个顶点上。这说明体系处于反应坐标 11 时, CH_3 迁移过程已经完成,完全实现了配位丙烯的马氏加成,即链增长。

(3) 链增长过程中的电子行为

CH_3 迁移过程中,体系能量 E 的变化主要取于电子能量 E_e 的变化(见图 6)。而在这个过程中,只有最高占有轨道 $\psi(26)$ 和次高占有轨道 $\psi(27)$ 能量显著变化,而其它

占有轨道的能量基本不变(见图 7)。

考虑到 CH_3 迁移主要涉及 Ti , $\text{C}_{(1)}$, $\text{C}_{(2)}$ 和 $\text{C}_{(3)}$ 之间的成键性质, 成键的 HOMO 和次高占有轨道能量的变化, 应是这些原子之间成键性质变化的反映, 对于配位络合物 VII, $\text{Ti}-\text{C}_{(1)}$ 键的主要承担者 HOMO ($\phi(26)$) 是由 Ti 的 $d_{x^2-y^2}$ 和 CH_3 碳原子 $\text{C}_{(1)}$ 的 $2s$, $2p_x$ 轨道组成的, 随着 $\text{C}_{(1)}$ 的迁移, 这些 AO 之间的有效重叠逐渐消失, HOMO 慢慢被一组新的 AO 组成的 MO 所取代。

在 CH_3 迁移过程中, HOMO 的内容不断变化的情况示于图 8。从图 8 可以看出, 当 CH_3 完成迁移后, HOMO 的内容完全更新, 变成 Ti 的 d_{z^2} 和 $\text{C}_{(2)}$ 的 $2s$, $2p_z$, 成为 $\text{Ti}-\text{C}_{(2)}$ 键的主要承担者。这时的 $\text{Ti}-\text{C}_{(2)}$ 键和配位络合物 VII 中的 $\text{Ti}-\text{C}_{(1)}$ 键具有完全相同的本质。在 HOMO 更新过程中, Ti 的 d_{xz} 和 $\text{C}_{(1)}$ 的 $2p_z$ 起着一种非常重要的作用, 它们能使 $\text{C}_{(1)}$ 在没有和 $\text{C}_{(3)}$ 有效成键之前(反应坐标 4, 5)仍和 Ti 保持着不断的联系。

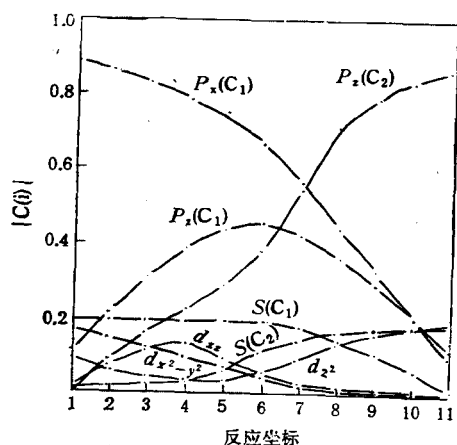


图 8 CH_3 迁移过程中 HOMO 的各原子轨道 (i) 系数值 $|C(i)|$ 的变化

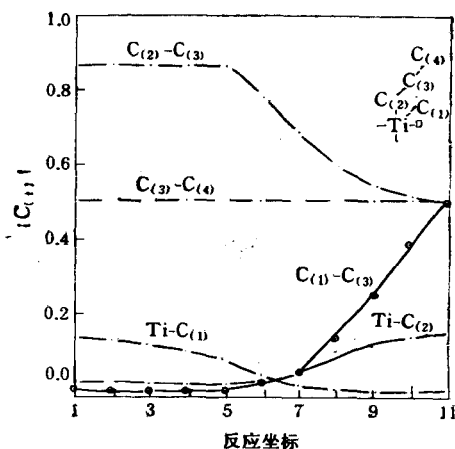


图 9 CH_3 迁移过程中原子间约化重叠积分的变化

在 CH_3 迁移过程中, 次高占有轨道 $\phi(27)$ 也有类似的情况。在起始络合物 VI 中, 它是 Ti 的 d_{z^2} 和 $\text{C}_{(2)}-\text{C}_{(3)}$ 之间的成键 π 轨道组成的成键 MO, 而在链增长产物 (II) 中则成了 $\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(3)}$ 键的主要承担者。这时它的能量已经和 $\text{C}_{(3)}-\text{C}_{(4)}$ 键的主要承担者 $\phi(28)$ 的能量相当接近。

图 9 表示 CH_3 迁移过程中几个主要原子间的约化重叠积分的变化。它清楚地说明了 CH_3 迁移过程中 $\text{Ti}-\text{C}_{(1)}$ 键的破坏和 $\text{C}_{(1)}-\text{C}_{(3)}$ 键的生成情况; 同时, Ti 和 $\text{C}_{(2)}$ 之间由弱成键变成正常 $\text{Ti}-\text{C}$ 键, $\text{C}_{(2)}$ 和 $\text{C}_{(3)}$ 之间由 $\text{C}=\text{C}$ 变为 $\text{C}-\text{C}$ 键, 而 $\text{C}_{(3)}$ 和 $\text{C}_{(4)}$ 之间基本上保持 $\text{C}-\text{C}$ 单键不变。

5. 催化中心构型复原

链增长产物 V' 是含一个空位的正八面体络合物, 在链增长过程中, V' 直接转化为活性体 III' (具有和 III 相同的构型, 仅烷基 R 大小不同), 完成一次链增长过程。 III' 在开始新的丙烯配位, 进行一次新的链增长过程, 这就是丙烯聚合过程的催化循环, $\text{III}-$

III'。但是,对于最后一次链增长,即链终止,V'则转化为稳定的三角双锥构型I'(具有I的构型)。这两种构型转化过程示于图10,构型变量 α 从 90° 减小到 0° ,V'即转化为

III', 能量仅下降 0.008 eV , 随 α 从 90° 减小到 0° , Ti-Cl₍₁₎和 Ti-Cl₍₃₎键同步增加仰角 φ' 至 30° , V'即转化为稳定构型I' 能量单调下降 0.381 eV 。

综上所述, Ziegler-Natta 催化剂的催化中心的稳定构型I活化成构型III, 丙烯分子在III上配位, 烷基迁移实现链增长, 经过多次链增长催化循环之后, 链终止使催化活性中心

V' 转化为稳定的三角双锥构型, 完成整个聚合过程。催化循环中体系能量的变化示于图11。

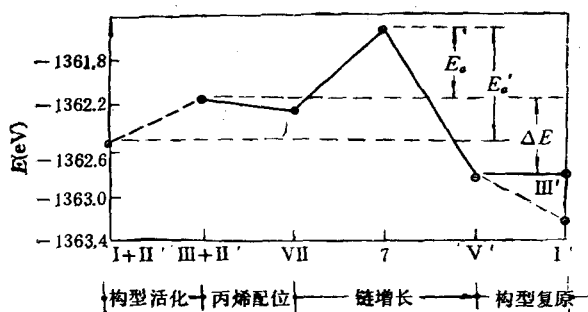


图10 催化中心构型复原

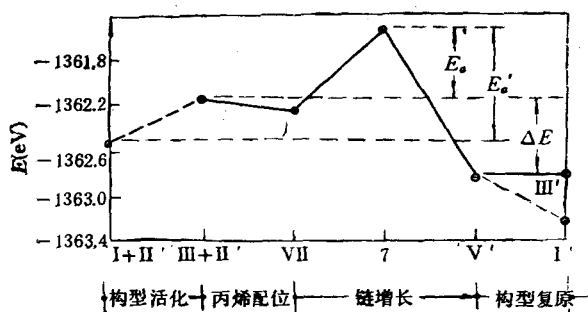


图11 催化循环中体系能量的变化

由图11可知,如果催化循环以构型I作为起点,反应活化能应为 $E'_s = 1.006\text{ eV}$ (约为 $96.23\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),比链增长活化能 E_s 大 0.396 eV 。实际上,自第一次链增长之后,每次链增长活化能均为 E_s 。因此,聚合反应一旦引发,活化能即为 E_s ,而不是 E'_s 。丙烯聚合是放热反应,平均一个丙烯分子参加聚合后,放出能量 $\Delta E = 0.725\text{ eV}$, ΔH 约为 $69.96\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,和实验值 $-81.59\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 还是比较相近的。

参 考 文 献

- [1] Ziegler, K., Breil, H., Martin, H., Holzkamp, E., U. S. Pat., 3257332, (Filed November 15, 1954).
- [2] Natta, G. (to Montecatini), Italian Pat., Application, 242244 (Filed June 8, 1954).
- [3] Minsker, K. S., Karpasas, M. M., and Zaikov, G. E., JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., 1987, C27, (1), 1.
- [4] Boor, J., Makromol. Rev., 1967, 115, 2.
- [5] a. Cossee, A. P., Catal. J., 1964, 3, 80.
b. Arlman, E. G., and Cossee, P., J. Catal., 1964, 3, 99.
- [6] Armstrong, D. R., Perkin, P. G., and Stewart, J. J. P. J. Chem. Soc., (Dalton), 1972, 1972.
- [7] Novaro, O., Blaisten-Barojas, E., Clementi, E., Giunchi, G. and Ruiz-Vizcaya, M. E., J. Chem. Phys., 1978, 68 (5), 2337.
- [8] Ivin, K. J., Rooney, J. J., Stewart, C. D., Green, L. M. H., and Mahab, J. C. S., J. Chem. Soc. (Chem.

Commun.), 1978, 604.

- [9] Anderson, A. B., Hoffmann, R., *J. Chem. Phys.*, 1974, 60, 4271.
- [10] Anderson, A. B., *J. Chem. Phys.*, 1975, 62, 1187.
- [11] 郭洪猷、薛石雷、曹维良、王作新, *J. Mol. Sci. (China)*, 1990, 6(1), 28.
- [12] Natta, G., Corradini, P., Bassi, I. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 755.
- [13] Bassi, I. W., Allegra, G., Scordamaglia, R., and Chioccola, G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3787.

QUANTUM STUDIES OF THE MECHANISM OF COORDINATION POLYMERIZATION WITH ZIEGLER-NATTA CATALYST

YU Chen, GUO Hongyou, CAO Weiliang, XUE Shilei,
REN Xinggang and WANG Zuoxin

(Department of Applied Chemistry, Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing, Post code 100029)

ABSTRACT

Up to now, on Cossee's mechanism, the stable configuration of catalytical centre, the essence of propylene coordination, the process of chain propagation, effect of alkyl aluminum and even whether Cossee's mechanism is reasonable or not have still not come to identical understanding. In present paper, a theoretical study of the mechanism of propylene polymerization with Ziegler-Natta catalyst has been investigated in terms of the ASED-MO method. According to Cossee's model, the calculated results are basically in agreement with the experimental, so it can be considered to be rational. Moreover, there is need to further investigate the related key reactions to clarify the details of mechanism. It is shown that the stable configuration of catalytical centre is a trigonal bipyramid and it is activated by coordinating of propylene molecule, to be transformed into an octahedron. It is just a weak coordinated bond linked propylene and Ti^{3+} in active species has no effect of back-donated electrons. But coordinating propylene can change the charge distribution of system to facilitate the polymer chain propagation. The average activation energy of polymerization calculated is $59.2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and reaction enthalpy ΔH is about $69.96 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. For some disputed problems, explanations are also given.

Key words ASED-MO, Ziegler-Natta, Mechanism