

УДК 541.124; 541.128.12

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КООРДИНАЦИОННО-НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ Zr И Ti. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Л.Ю. Устынюк, Д.В. Беседин, И.Э. Нифантьев, Э.А. Фушман*, Ю.А. Устынюк,
В.В. Лунин

(кафедра физической химии, кафедра органической химии; e-mail: leila_ust@mail.ru)

Статья представляет собой обзор серии работ, выполненных авторами и посвященных исследованию механизмов и энергетических характеристик ряда важных гомогенных и гетерогенных каталитических процессов, протекающих на координационно-ненасыщенных соединениях Ti и Zr с образованием/разрывом связей C–C и C–H в углеводородной цепи (полимеризация этилена, стирола и бутадиена-1,3, гидрогенолиз линейных и разветвленных алканов, гидроизомеризация углеродной цепи и H/D изотопный обмен в алканах). Все исследования выполнены с использованием квантово-химического метода высокого уровня, в рамках единого подхода (метод функционала плотности (DFT), функционал PBE, базисы функций гауссова типа TZ2p, квантово-химическая программа “Природа”). Обсуждается природа активных центров, детальные механизмы реакций субстратов с каталитическими частицами и энергетические профили этих реакций. Данные квантово-химических расчетов сопоставлены с результатами экспериментальных и теоретических исследований других авторов.

Ключевые слова: соединения Zr и Ti, гидриды, поверхность кремнезема, циклопентадиенильные комплексы, углеводороды, активация связей C–C и C–H алканов, гидрогенолиз алканов, полимеризация олефинов и диенов, квантово-химические расчеты, метод функционала плотности.

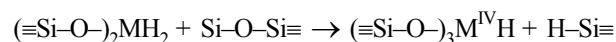
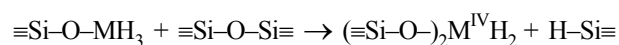
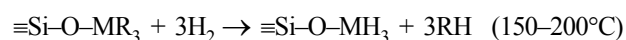
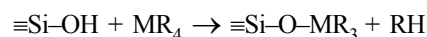
Введение

Одной из фундаментальных задач катализа является исследование процессов, протекающих с образованием и расщеплением C–C- и C–H-связей в углеводородных цепях. К их числу относятся важные промышленные процессы полимеризации алкенов и диенов и процессы крекинга углеводородов. В начале 70-х годов прошлого века была найдена уникальная каталитическая система – гидриды циркония и титана, иммобилизованные на поверхности кремнезема – способная в мягких условиях катализировать как полимеризацию олефинов, так и расщепление связей C–C и C–H в алканах. Природа активных центров в этой каталитической системе до недавнего времени не была точно установлена.

Полимеризация олефинов на гидридах Zr и Ti была исследована в работах Ю.И. Ермакова, В.А. Захарова и сопр. [1–8]. В конце прошлого века эта система вновь привлекла к себе внимание исследовате-

лей после того, как в серии работ Ж.М. Бассе (J.-M. Basset) и сопр. показали, что она катализирует также реакции расщепления линейных и разветвленных алканов и полиолефинов в присутствии водорода в мягких условиях [9–22]. Процессы такого типа представляют исключительный интерес для нефтехимии, поскольку открывают принципиальную возможность осуществить расщепление углеводородов большой молекулярной массы в очень мягких условиях.

Катализатор обычно получают нанесением металлоорганического соединения MR_4 ($M = Zr, Ti$; $R =$ аллил [1–8], неопентил [9–23]) на поверхность частично дегидроксилированного кремнезема с последующим прогревом в атмосфере водорода:



*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (119991 Москва, ул. Косыгина, 4).

В этих условиях образуется смесь поверхностных гидридов соответствующего металла [2–4, 12–13, 15–19]. Методом ИК-спектроскопии было установлено присутствие в ней моногидридов $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_3\text{M}^{\text{IV}}\text{H}$ [12, 15] и дигидридов $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_2\text{M}^{\text{IV}}\text{H}_2$ четырехвалентного металла [4, 12, 13], из которых преобладают первые. Кроме того, методом ЭПР в системе было установлено присутствие соединений трехвалентных металлов, содержание которых составляет в среднем до 3–5% в случае циркония [6, 8] и до 30% в случае титана [7, 8, 18]. Среди них предполагалось наличие гидридов $(\equiv\text{Si}-\text{O}-)_2\text{M}^{\text{III}}\text{H}$ [6–8].

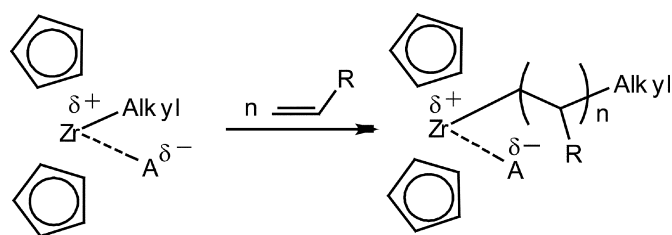
Основная трудность при экспериментальном исследовании каталитической системы Ермакова–Бассе сводится к образованию на поверхности SiO_2 одновременно нескольких типов поверхностных гидридов, каждый из которых может вносить свой вклад в любой из каталитических процессов, протекающих на этой поверхности. Главным недостатком каталитической системы Ермакова – Бассе является ее относительно низкая окислительная и гидролитическая устойчивость. Для расширения возможностей ее практического использования необходима ее модификация с целью повышения устойчивости активных центров и увеличения их количества. Такая модификация возможна только в том случае, когда вклад каждого из поверхностных гидридных центров в интересующий нас каталитический процесс точно известен. В решении этого вопроса может помочь моделирование с использованием методов квантовой химии.

Использование современных квантово-химических методов позволяет получать сведения о структуре каталитических центров, механизмах протекающих на них химических процессов, а также термодинамических и кинетических характеристиках этих процессов. Тем не менее долгое время каталитическая система Ермакова–Бассе исследовалась в основном экспериментально. В серии теоретических работ [24–32], выполненных авторами настоящей статьи, мы восполнили этот пробел.

Другим широко известным классом каталитически активных координационно-ненасыщенных соединений циркония и титана являются их бис- и моноциклопентадиенильные комплексы, являющиеся эффективными катализаторами полимеризации алкенов и диенов. В первую очередь это металлоценовые (чаще всего цирконоценовые) катализаторы. В настоящее время считается общепризнанным, что частица, катализирующая полимеризацию терминальных олефинов, представляет собой ионную пару, компонентами которой

Схема 1

Полимеризация α -олефинов на ионных парах $\text{Cp}_2\text{ZrAlk}^+\text{A}^-$



являются цирконоцен-алкил-катион $\text{Cp}^*_2\text{ZrAlk}^+$ (алкил в данном случае – растущая полимерная цепь, Cp^* – замещенный или незамещенный циклопентадиенильный лиганд $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) и слабонуклеофильный анион A^- (схема 1).

Обычно активная каталитическая частица генерируется взаимодействием либо цирконоцендихлорида с большим избытком метилалюмоксана (в этом случае анион A^- представляет собой алюмооксановую глобулу неустановленного строения и имеющую стехиометрический состав $(\text{AlOMe})_n$), либо цирконоцендиметила с *трис*-пентафторфенилбором (в этом случае $\text{A}^- = \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$).

Исследование механизма полимеризации алкенов на металлоценовых катализаторах с использованием методов квантовой химии, в том числе метода функционала плотности, представлено в работах Т. Циглера, Т. Маркса, Х.Х. Бринцингера, Э. Риттера, К. Морокумы, Р. Фуско (Т. Ziegler, T.J. Marks, H.H. Brintzinger, E. Rytter, K. Morokuma, R. Fusco) и сотр., а также других авторов [33–68]. При этом долгое время в теоретических работах использовали модель изолированного катиона, в которой присутствие аниона игнорируется. В последнее десятилетие эта модель постепенно уступила место модели ионных пар, включающей противоион. Роль противоиона-сокатализатора, его влияние на механизм и энергетический профиль полимеризации алкенов подробно изучена в наших работах [60–66, 68]. Показано, что влиянием противоиона нельзя пренебречь, поскольку оно может изменить не только энергетический профиль, но даже сам механизм реакции.

Синдиотактическая полимеризация стирола – промышленно важный процесс, протекающий на циклопентадиенильных комплексах Ti. Наибольшей активностью в этой реакции обладают моноциклопентадиенильные соединения титана Cp^*TiX_3 (Cp^* = замещенный $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, X = Cl, F), активированные метил-

алюмоксаном (MAO) или $B(C_6F_5)_3$. Как и в случае металлоценов, каталитическая частица представляет собой ионную пару $Cp^*Ti^{III}P^+A^-$ (P – растущая полимерная цепь). В отличие от их металлоценовых аналогов, эти каталитические системы долгое время не привлекали внимания теоретиков. Первые исследования в этой области выполнены в работах П. Коррадини и Л. Кавалло (P. Corradini, L. Cavallo) и соотр. с использованием катионной модели катализатора [69, 70]. Они предложили наиболее вероятный механизм полимеризации стирола на этих катализаторах. При этом полностью отсутствовали сведения о том, какова роль противоиона A^- и может ли он заметно повлиять на механизм и кинетику процесса. Этот вопрос был рассмотрен нами в работе [63].

К концу 90-х годов был накоплен большой объем экспериментальных результатов, свидетельствующих о том, что реакции полимеризации олефинов и гидрогенолиза алканов, основными стадиями которых являются образование и расщепление алифатических связей C–C, могут осуществляться на однотипных и даже структурно близких электронодефицитных центрах. Анализ всей совокупности данных по системе Ермакова–Бассе привел нас к следующему выводу: механизмы взаимобратных процессов полимеризации алкенов и гидрогенолиза алканов надо рассматривать в рамках единой схемы (схема 2). Это значит, что эффективные катализаторы гидрогенолиза алканов в мягких условиях следует искать среди соединений, способных полимеризовать олефины. Необходимо только найти способ компенсировать энергетические затраты, связанные с расщеплением алифатической связи C–C за счет образования других прочных связей. Оптимальный путь поиска таких схем – теоретическое моделирование с использованием современных методов квантовой химии высокого уровня. В предлагаемой статье обобщены основные результаты наших исследований в этом направлении в период с 1999 г. до настоящего времени.

Схема 2



Метод расчета

Все исследования выполнены в рамках метода функционала плотности (DFT). Мы использовали функционал плотности PBE [71], включающий градиент электронной плотности и являющийся одним из лучших и часто применяемых в настоящее время функционалов, а также оригинальную программу “Природа”, созданную на химическом факультете МГУ Д.Н. Лайковым [72, 73]. Эта программа позволяет без потери точности значительно ускорить вычисления (в 10–100 раз в зависимости от размерности задачи) по сравнению с аналогичными методами, реализованными в большинстве стандартных пакетов квантово-химических программ. Базисы гауссова типа TZ2p использованы для решения уравнений Кона–Шэма. Расчеты включали релятивистские поправки в рамках метода псевдопотенциалов (ECP) [74–76]. Для соединений M(III) с открытой оболочкой проводили спин-неограниченный расчет. Оптимизация геометрии выполнена без ограничений на симметрию системы. Тип найденных стационарных точек (минимум или седловая точка) определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии по координатам атомных ядер. Энергии нулевых колебаний и термодинамические характеристики рассчитаны с помощью приближений идеального газа, жесткого ротатора и гармонического осциллятора.

В настоящей работе использована графическая оболочка-редактор, созданная для программы “Природа” автором настоящей статьи Д.В. Бесединым. Все расчеты выполнены на персональных компьютерах класса Intel Pentium II, III и IV.

Результаты и обсуждение

I. Каталитическая система Ермакова–Бассе

В табл. 1 представлены основные реакции, катализируемые гидридами Zr и Ti, иммобилизованными на поверхности SiO_2 .

На основании литературных данных в качестве наиболее вероятных каталитических центров выбраны моногидриды (1) и дигидриды (2) четырехвалентных и гидриды трехвалентных (3) циркония и титана:

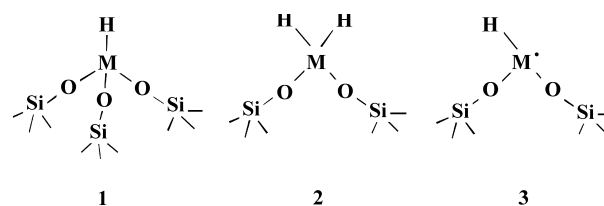


Таблица 1

 Реакции, катализируемые гидридами Zr и Ti, иммобилизованными на поверхности SiO₂

Преобразование	Приблизительные условия	Реакция	Ссылки
Полимеризация олефинов	$T = 20\text{--}80^\circ\text{C}$ $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,06 \text{ атм}$	$n \text{ C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow (\text{C}_n\text{H}_{2n})_n$	[3, 4, 5, 12]
Гидрирование олефинов	$T = 20\text{--}55^\circ\text{C}$ $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	[12, 77]
Изотопный обмен в алканах	$T = 50\text{--}100^\circ\text{C}$	$\text{RH} + \text{D}_2 \rightarrow \text{RD} + \text{HD}$	[12, 19, 23]
Гидроизомеризация алканов	$T = 150^\circ\text{C}$ $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$	$\text{RH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{isRH} + \text{H}_2$	[12, 16, 18, 22]
Гидрогенолиз алканов	$T = 150^\circ\text{C}$ $p(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$	$\text{RH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{R}'\text{H} + \text{R}''\text{H}$	[9, 12–14, 22]

Последние возникают в результате восстановления соединений четырехвалентных металлов до трехвалентного состояния. При этом в случае титана способность к восстановлению до трехвалентного состояния намного выше, чем в случае циркония. Количественное соотношение гидридов **1**, **2** и **3** зависит от условий приготовления катализатора, но следует ожидать, что в случае циркония на поверхности SiO₂ в основном будут присутствовать структуры типа **1** и **2**, а в случае титана – **1** и **3**.

Степень координационной ненасыщенности гидридов увеличивается в ряду **1**, **2**, **3**, т.е. соединения **3** обладают наиболее выраженной способностью связывать молекулы углеводородов.

Модели активных центров каталитической системы Ермакова–Бассе

Для каждого типа поверхностных гидридов нами были выбраны две разные модели, представленные на рис. 1. Отсеченные фрагменты структуры кремнезема были заменены на атомы F. Известно, что такая замена позволяет адекватно описать структуру и электронные свойства частиц, стабилизированных на поверхности SiO₂ [78]. Это связано, во-первых, с тем, что атомы F по своим электронным свойствам близки к атомам O в фрагменте O–Si, и, во-вторых, в отличие от другого электронного аналога O–H, они не способны образовывать внутримолекулярные водородные связи, приводящие к искажению структуры гидридного центра.

Использование двух моделей для каждого типа поверхностного гидрида позволило оценить влияние жесткости структурного каркаса на энергетические

характеристики исследуемой реакции. Наиболее важным геометрическим параметром использованных модельных соединений является валентный угол $\angle\text{OMO}$, характеризующий размеры координационной сферы металла, и, следовательно, степень его координационной ненасыщенности. В табл. 2 представлены величины этих углов в использованных нами мо-

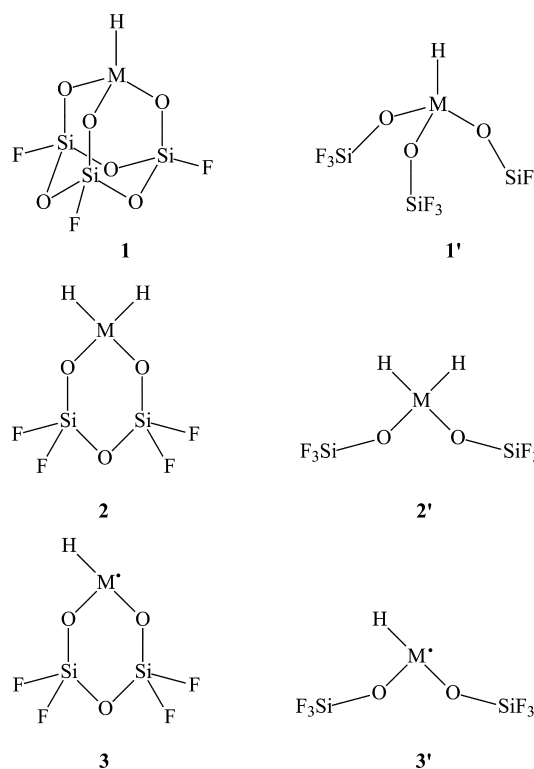


Рис. 1. Модели поверхностных металлгидридных центров (M = Zr, Ti): моногидридов ($(\equiv\text{Si}-\text{O})_3\text{M}^{\text{IV}}\text{H}$ (**1**, **1'**), дигидридов ($(\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{M}^{\text{IV}}\text{H}_2$ (**2**, **2'**) и гидридов ($(\equiv\text{Si}-\text{O})_2\text{M}^{\text{III}}\text{H}$ (**3**, **3'**))

Т а б л и ц а 2

Валентные углы $\angle\text{ОМО}$ (град.) в модельных соединениях 1–3 и 1'–3'

Металл	Модель		
	1	2	3
Zr	98	99	100
Ti	101	103	105
Металл	Модель		
	1'	2'	3'
Zr	113	115	124
Ti	115	118	127

дельных соединениях, полученные в результате полной оптимизации их геометрий.

Сопоставление величин углов $\angle\text{ОМО}$ для двух типов использованных моделей позволяет сделать вывод о том, что модели 1–3 характеризуются значительно большей степенью координационной ненасыщенности металла, чем модели 1'–3'. Кроме того, величины этих углов значительно ближе для трех типов поверхностных гидридов 1–3, чем для гидридов 1'–3'. В ряду 1', 2', 3' углы $\angle\text{ОМО}$ увеличиваются заметно в соединениях 3' по сравнению с 1' и 2'. По-видимому, в случае гидридов, иммобилизованных на поверхности SiO_2 , величины валентных углов $\angle\text{ОМО}$ должны быть близки для трех типов гидридов. Кроме того, благодаря жесткости структурного каркаса модели 1–3 являются значительно более удобными при проведении расчетов. Они были использованы как основные во всех выполненных нами расчетах [24–32]. В некоторых случаях модели 1', 2', 3' использовали для сравнения одновременно с моделями 1, 2, 3 [24, 30, 32]. Подробное сопоставление результатов расчетов, полученных для двух разных типов моделей, выполнено на примере реакций активации связей С–Н.

Активация С–Н-связей алканов

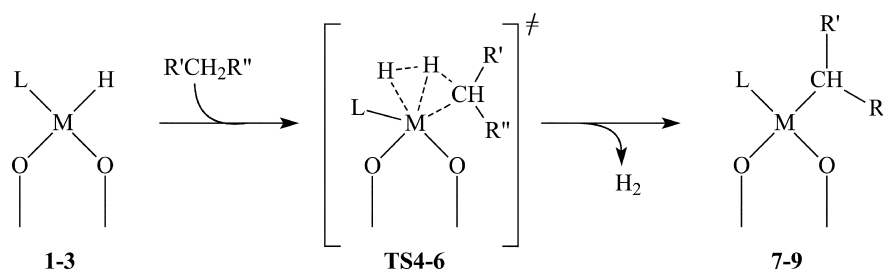
Активация связи С–Н алкана представляет собой первую стадию взаимодействия молекулы алкана с гидридным центром. Исследование взаимодействия метана с гидридами 1 и 2 четырехвалентных Ti и Zr (схема 3) показало [24, 30], что оно протекает в одну стадию как бимолекулярный процесс через четырехцентровые переходные состояния TS4-5 (рис. 2). Важной структурной особенностью этих переходных состояний является то, что атом металла, атом С молекулы метана и 3 атома водорода лежат в одной плоскости.

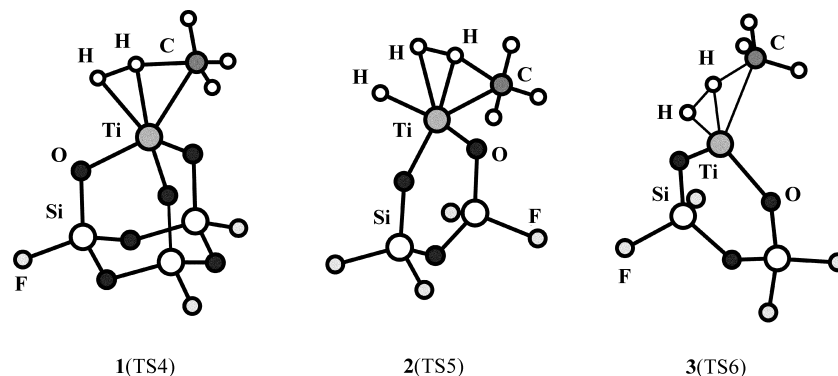
Реакция гидридов трехвалентных металлов 3 (M = Zr, M = Ti) с молекулой метана протекает с образованием промежуточных пред- и постреакционных комплексов (на схеме 3 не показаны), энергия которых ниже суммы энергий невзаимодействующих реагентов и продуктов соответственно. Образование таких комплексов связано с большей координационной ненасыщенностью Ti и Zr в этих соединениях по сравнению с их четырехвалентными аналогами.

Данные наших расчетов (табл. 3) свидетельствуют о том, что во всех рассмотренных случаях (1–3) обмен гидридного лиганда на метильный не связан

С х е м а 3

Взаимодействие гидридов M(IV, III) 1–3 (M = Zr, Ti; L = $\equiv\text{SiO}-$, H, отсутствует) с метаном ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{H}$) и пропаном ($\text{R}' = \text{H}, \text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$)




 Рис. 2. Переходные состояния реакций модельных соединений 1–3 ($M = \text{Ti}$) с метаном

со значительным энергетическим эффектом ΔE . Однако величины энергетических барьеров превращения ΔE^\ddagger на центрах **1** значительно превышают аналогичные барьеры для двух других типов центров (табл. 3). Переход к другой модели каталитического центра приводит к изменению величины энергетического барьера реакции на 1–3 ккал/моль. Важно также отметить, что энергетические барьеры реакций **1–3** с молекулой метана близки для цирконий- и титаносодержащих систем. Наблюдающиеся отличия в величинах рассчитанных энергетических барьеров попадают в интервал допустимых ошибок модели и метода.

Таким образом, по данным расчета, дигидриды **2** обладают значительно более высокой реакционной способностью по отношению к C–H-связям метана,

чем моногидриды **1**. Показано, что гидриды трехвалентных соединений **3** также могут вносить свой вклад в изотопный обмен в случае их присутствия на поверхности в заметных количествах, как это наблюдается в титансодержащих системах.

Для оценки региоселективности процесса было исследовано взаимодействие центров **1–3** с C–H-связями пропана как при первичном ($R' = \text{H}$, $R'' = \text{C}_2\text{H}_5$), так и при вторичном ($R' = R'' = \text{CH}_3$) атомах углерода (схема 3). Рассчитанные нами энергетические барьеры для реакций активации первичной и вторичной C–H-связей пропана оказались близкими для всех типов поверхностных гидридных центров, что указывает на низкую региоселективность процесса (табл. 4).

Таблица 3

Энергетические характеристики (ккал/моль) реакций модельных соединений **1–3** и **1'–3'** с молекулой метана

Превращение	M	ΔE^\ddagger , ккал/моль*	ΔE , ккал/моль*
1 + CH ₄ → TS4 → 7 + H ₂	Zr	18,9 (21,1)	4,3 (3,6)
	Ti	21,0 (21,4)	2,4 (2,9)
2 + CH ₄ → TS5 → 8 + H ₂	Zr	12,3 (8,8)	3,0 (2,5)
	Ti	8,5 (6,4)	1,4 (1,2)
3 + CH ₄ → TS6 → 9 + H ₂	Zr	7,2 (5,0)	3,4 (2,7)
	Ti	5,3 (4,2)	2,7 (2,4)
Эксперимент (G.L. Casty, 2001 [23])	Zr	7,0±1,0	–
Cp ₂ MH ⁺ + CH ₄ → Cp ₂ MCH ₃ ⁺ + H ₂ [79–80]	Zr	2,1	11,2
	Ti	0	12,5
Cp ₂ MCH ₃ ⁺ + *CH ₄ → Cp ₂ M*CH ₃ ⁺ + CH ₄ [79–81]	Zr	7,6	0
	Ti	9,3	0

* В скобках приведены данные для моделей **1'–3'**.

Т а б л и ц а 4

Энергетические характеристики (ккал/моль) реакций модельных соединений 1–3 с молекулой пропана

Превращение	М	ΔE^\ddagger , ккал/моль <i>n</i> -СН (втор-СН)	Селективность <i>n</i> -СН/втор-СН
1 + C ₃ H ₈ → TS4 → 7 + H ₂	Zr Ti	18,3 (18,6) 20,4 (19,7)	1,7 0,3
2 + C ₃ H ₈ → TS5 → 8 + H ₂	Zr Ti	12,0 (12,9) 8,1 (8,6)	4,6 2,3
3 + C ₃ H ₈ → TS6 → 9 + H ₂	Zr Ti	7,4 (8,2) 5,3 (6,1)	3,9 3,9
Эксперимент (G.P. Niccolai, 1996 [19])	Zr	–	5,6
Cp ₂ MCH ₃ ⁺ + C ₃ H ₈ → Cp ₂ MC ₃ H ₇ ⁺ + CH ₄ [81]	Zr Ti	6,1 (8,1) 8,1 (11,7)	29 420

По имеющимся литературным данным [19], в цирконийгидридной системе активируются как первичные, так и вторичные С–Н-связи пропана, причем первичные реагируют с поверхностными гидридными центрами в 7 раз быстрее, чем вторичные ($T = 298$ К). Это можно объяснить, предположив, что в качестве активных центров выступают дигидриды **2**. В этом случае энергетические барьеры для активации первичной связи молекулы пропана приблизительно на 1 ккал/моль ниже, чем для активации вторичной связи, в то время как моногидриды **1** активируют оба типа С–Н-связей пропана с близкой эффективностью. Для гидридов **3**, которые могут присутствовать в цирконийсодержащей системе лишь в незначительных количествах, также характерна некоторая избирательность активации первичных С–Н-связей пропана по сравнению с вторичными.

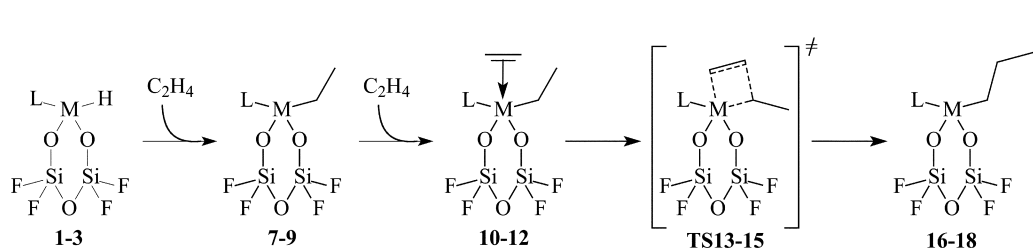
Полимеризация олефинов

Механизм полимеризации олефинов (на примере этилена) на поверхностных металлгидридных центрах

1–3 (M = Zr, Ti) представлен на схеме 4 [24, 29]. Во всех случаях на первой стадии происходит внедрение молекулы этилена по связи М–Н **1–3** с образованием соответствующего алкильного производного (**7–9**). Этот экзотермический процесс протекает либо безбарьерно, либо сопровождается преодолением незначительного энергетического барьера. В случае дигидридов **2** происходит последовательное внедрение двух молекул этилена по двум связям М–Н. На схеме 4 второе внедрение по связи М–Н в случае дигидридов **2** не показано. В дальнейшем номера структур **8**, **11**, **TS14**, **17** будут помечены звездочками (*). Это означает, что L = Et (в отличие от L = H в других разделах настоящей статьи). Ключевая стадия процесса полимеризации (стадия роста цепи) представляет собой внедрение молекулы этилена по связи М–С в алкильных производных **7–9**, приводящее к образованию их аналогов **16–18** с более длинной полимерной цепью (рис. 3). В случае моногидридов **1** и дигидридов **2** циркония оно начинается с образования слабых предреакционных комплексов ван-дер-ваальсовского

С х е м а 4

Механизм полимеризации этилена на гидридах M(IV, III) 1–3 (M = Zr, Ti; L = ≡SiO–, Et, отсутствует)



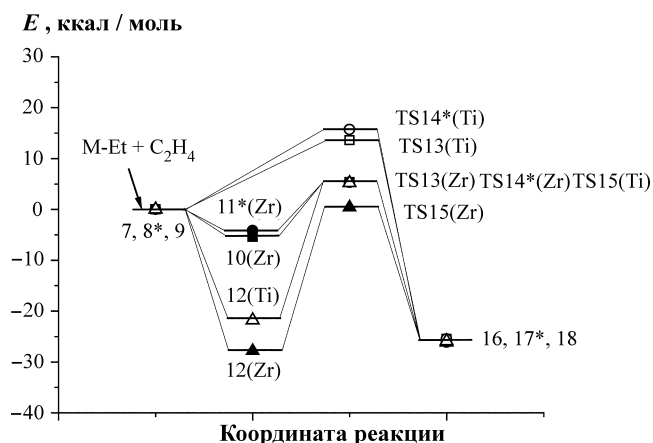


Рис. 3. Энергетические профили ключевой стадии реакции полимеризации этилена на модельных соединениях 1–3

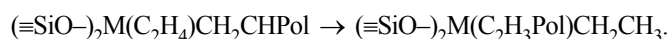
типа (**10** и **11*** соответственно), в то время как аналогичные комплексы не локализуются на ППЭ систем (**7** + C₂H₄) и (**8*** + C₂H₄), M = Ti. Можно считать, что в реальных условиях (температура 20–80°C) взаимодействия **7** + C₂H₄ и **8*** + C₂H₄ протекают как бимолекулярные процессы, как в случае титана, так и в случае циркония. Превращения **7** → **16** и **8*** → **17*** термодинамически выгодны и связаны с преодолением энергетических барьеров. Энергетические профили ключевой стадии реакции полимеризации этилена на модельных соединениях **1–3** представлены на рис. 3. Для случая дигирида представленные на рис. 3 данные относятся к реакции продукта последовательного внедрения двух молекул этилена по двум связям M–H: (≡SiO–)₂MEt₂ с третьей молекулой этилена (отмечены звездочкой).

По нашим данным, превращения этилена на цирконийгидридных центрах **1** и **2** (M = Zr) в обоих случаях должны протекать с заметной скоростью при комнатной температуре. В то же время соединения Ti(IV), как моногидриды **1**, так и дигидриды **2**, характеризуются значительно более высокими величинами энергетических барьеров стадии роста цепи. Поэтому полимеризация этилена на этих типах центров должна быть затруднена по кинетическим причинам и может протекать лишь при повышенных температурах.

Отличительная особенность гидридов M(III) **3** – образование очень прочного олефинового комплекса **12** в реакции соответствующего алкильного производного **9** с этиленом ($\Delta G_{298} = -16$ ккал/моль, M = Zr; $\Delta G_{298} = -11$ ккал/моль, M = Ti). Превращение **12** → **TS15** → **18** связано с преодолением значительного энергетического барьера на пути реакции и его энер-

гетический эффект близок к нулю (рис. 3). Поэтому соединения M(III) могут вносить свой вклад в процесс полимеризации, но не могут эффективно конкурировать с соединениями M(IV).

Как отмечается в литературе, увеличение количества соединений M(III) в катализаторе приводит, с одной стороны, к уменьшению его активности в реакции полимеризации этилена [1] и, с другой стороны, к образованию полимера с более низкой молекулярной массой [3]. Рассчитанные нами энергетические характеристики стадий роста цепи на соединениях M(IV) и M(III) хорошо согласуются с первым из перечисленных выше экспериментальных фактов. В то же время образование полимера с более низкой молекулярной массой обычно объясняется увеличением констант скорости реакции обрыва цепи (например, [44, 45]). В связи с этим мы оценили возможность протекания реакций обрыва цепи на гидридах M(III) **3**. Было показано, что обрыв цепи посредством переноса цепи на мономер в комплексе **12** может протекать с заметно более высокими скоростями, нежели рост цепи:



Таким образом, гидриды M(III) (M = Zr, Ti), даже если они присутствуют в каталитической системе Ермакова–Бассе в достаточных количествах, не могут конкурировать с гидридами четырехвалентных металлов в качестве каталитических центров полимеризации олефинов.

Гидрогенолиз линейных алканов

В табл. 5 представлены термодинамические характеристики гидрогенолиза бутана по данным [82]. Расщепление связи C–C в молекуле бутана с образованием молекул этана и этилена связано со значительными энергетическими затратами. Чтобы сделать возможным протекание процесса в мягких условиях, необходимо эффективно компенсировать эти энергетические затраты за счет образования связей C–H при гидрировании этилена, которое должно протекать без потери связи этилена с тем каталитическим центром, на котором он образуется. Предложенный ранее Бассе и сотр. [18, 20] механизм гидрогенолиза предполагает, что гидрирование образовавшегося олефина осуществляется на другом гидридном центре **1**. На схеме 5 представлен механизм, аналогичный тому, который был представлен в работах [18, 20] и исследованный нами в работах [25, 27, 29, 32].

Таблица 5

Энергетические характеристики (ккал/моль) гидрогенолиза бутана по данным [82]

Реакция	ΔH^0	ΔF^0	Реализуется на центрах*
$C_4H_{10} = C_2H_6 + C_2H_4$	22,4	12,5	$\equiv M^{IV}H$ (1)
$C_4H_{10} + H_2 = 2C_2H_6$	-10,3	-11,6	$\equiv M^{IV}H_2$ (2), $\equiv M^{III}H$ (3)

* Результаты настоящей работы, изложенные ниже.

Кроме гидрогенолиза *n*-бутана нами были исследованы аналогичные реакции пропана и *n*-пентана, протекающие с разрывом как C_1-C_2 -, так и C_2-C_3 -связей алкана. Для всех исследованных реакций линейных алканов получены близкие энергетические характеристики [27, 29, 32]. На рис. 4 представлен энергетический профиль гидрогенолиза бутана с разрывом связи C_2-C_3 на гидридах 1.

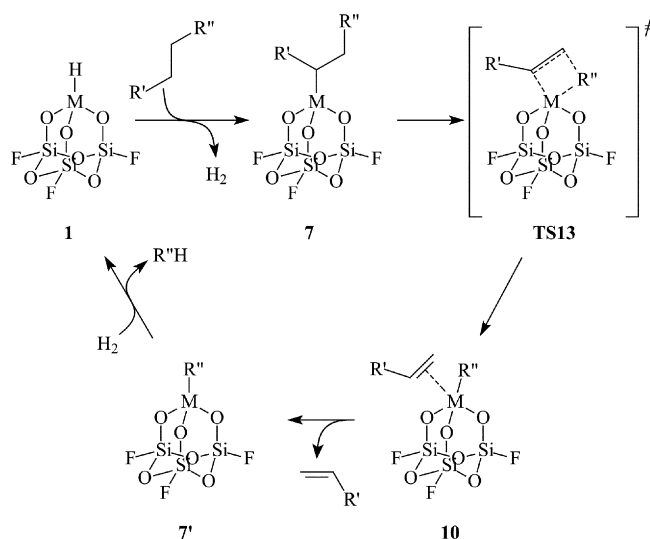
Гидрогенолиз начинается с обмена гидридного лиганда в 1 на алкильный с образованием интермедиата 7 и отщеплением молекулы водорода. Дальнейшее превращение цирконийалкильных интермедиатов 7 связано с расщеплением связи C_2-C_3 и миграцией β -алкильного фрагмента (Et) к металлу через переходное состояние TS13. Энергетический барьер TS13 этого превращения высок, причем в случае титана он значительно выше, чем в случае циркония. Расщепление связи C_2-C_3 – термодинамически невыгодный процесс (рис. 4). В случае циркония он приводит к образованию комплекса 10 с координированной молекулой олефина, в случае титана этот комплекс не локализуется. Координационная сфера циркония в комплексе 10 заполнена. Он не может координировать дополнительную молекулу водорода, и поэтому единственным каналом его дальнейших превращений может быть отщепление этилена, как это и предполагает механизм, предложенный Бассе и соавт. [18, 20, 22].

Таким образом, механизм, представленный на схеме 5, включает стадию $7 \rightarrow 7' + CH_2=CHR''$, связанную с удалением образовавшейся молекулы олефина с каталитического центра. Эта стадия характеризуется резким возрастанием энергии системы (табл. 5). Образовавшаяся молекула олефина гидрируется на другом каталитическом центре. На основании полученных данных можно заключить, что гидрогенолиз линейных алканов на моногидридах 1

по механизму Бассе не может протекать в мягких условиях. Этот процесс неблагоприятен как с кинети-

Схема 5

Механизм взаимодействия моногидридов M(IV) 1 (M = Zr, Ti) с линейными алканами (R', R'' = H, Me, Et, Pr)



E, ккал / моль

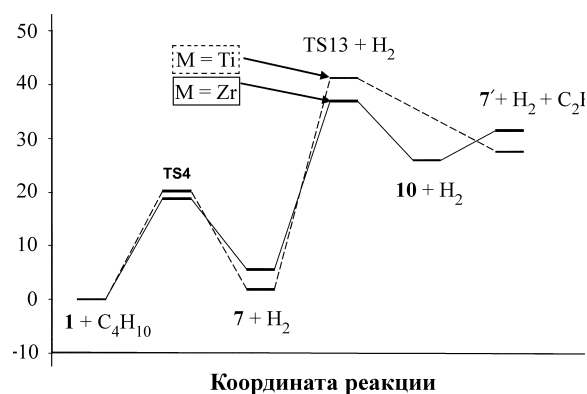


Рис. 4. Энергетический профиль реакции гидрида 1 с молекулой бутана

ческой (особенно в случае производных титана), так и с термодинамической точек зрения.

Термодинамический запрет на протекание гидрогенолиза алканов может быть снят, если значительные энергетические затраты на расщепление связи C–C в исходном алкане компенсируются за счет образования двух молекул более легких алканов в каталитическом цикле на одном и том же каталитическом центре. Нами было установлено, что такая возможность реализуется, если принять, что в качестве каталитически

активных частиц в процессе участвуют дигидриды M(IV) **2** или гидриды M(III) **3** (табл. 5).

Механизм взаимодействия модельного соединения **2** с молекулами линейных алканов представлен на схеме 6. Наличие дополнительного гидридного лиганда в **2** приводит к качественным отличиям механизма гидрогенолиза линейных алканов на этих центрах от рассмотренного выше механизма взаимодействия моногидридов **1** с линейными алканами. На рис. 5 представлен энергетический профиль гидрогенолиза бутана с разрывом связи C₂–C₃ на дигидридах **2**.

Гидрогенолиз начинается с образования поверхностных алкилгидридных соединений металла **8**. Расщепление алифатической β-C–C-связи в интермедиатах **8** через переходные состояния **TS14** связано с преодолением энергетических барьеров, сопоставимых по своей величине (как правило, немного меньшими) с найденными для аналогичного процесса на гидридных центрах **1**. Тем не менее важным отличием дигидридов **2** от моногидридов **1** как каталитических центров является то, что релаксация переходных состояний **TS14** приводит непосредственно к диалкильным соединениям металла **19**, минуя стадию образования олефинового комплекса. Другими словами, координированная молекула олефина в процессе релаксации **TS14** смещается от алкильного фрагмента в сторону гидридного лиганда с последующим образованием связи H–CH(R')CH₂ с одной стороны и связи R'CHCH₂–M – с другой. Такое превращение линейных алканов на дигидридных центрах **2** является термодинамически разрешенным и может протекать с заметными скоростями при повышенных температурах (около 423 К), при которых этот процесс наблюдается экспериментально.

Механизм взаимодействия модельного соединения **3** с молекулами линейных алканов, приводящего к расщеплению C–C-связи в последних, представлен на схеме 7. На рис. 6 представлен энергетический профиль гидрогенолиза бутана с разрывом связи C₂–C₃ на гидридах **3**.

Взаимодействие **3** с молекулой алкана, приводящее к образованию алкильного производного M(III) **9**, осуществляется через четырехцентровое переходное состояние и сопровождается образованием пред- и постреакционных комплексов (не показанных на схеме 7 и рис. 6). Превращения **3** + R'CH₂CH₂R'' → **9** + H₂ являются практически термонейтральными и сопряжены с преодолением значительно меньших энергетических барьеров по сравнению с аналогичными превращениями соединений M(IV).

Схема 6

Механизм взаимодействия дигидридов M(IV) **2** (M = Zr, Ti) с линейными алканами

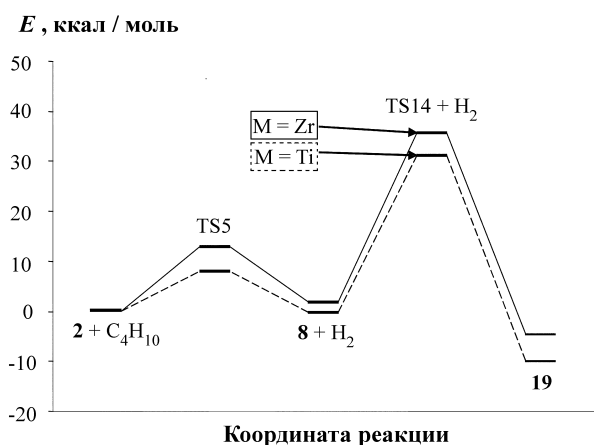
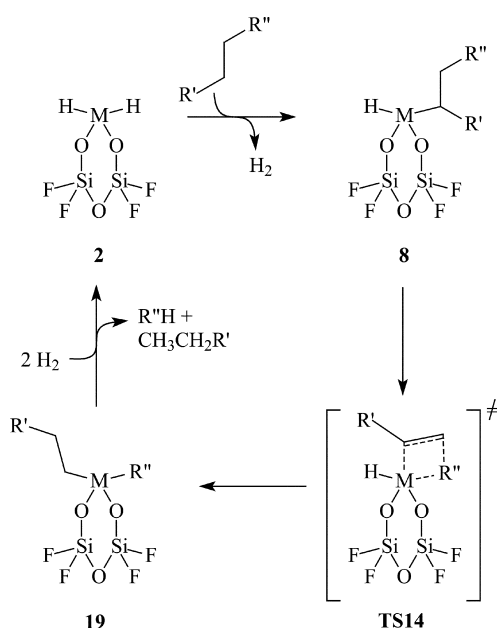
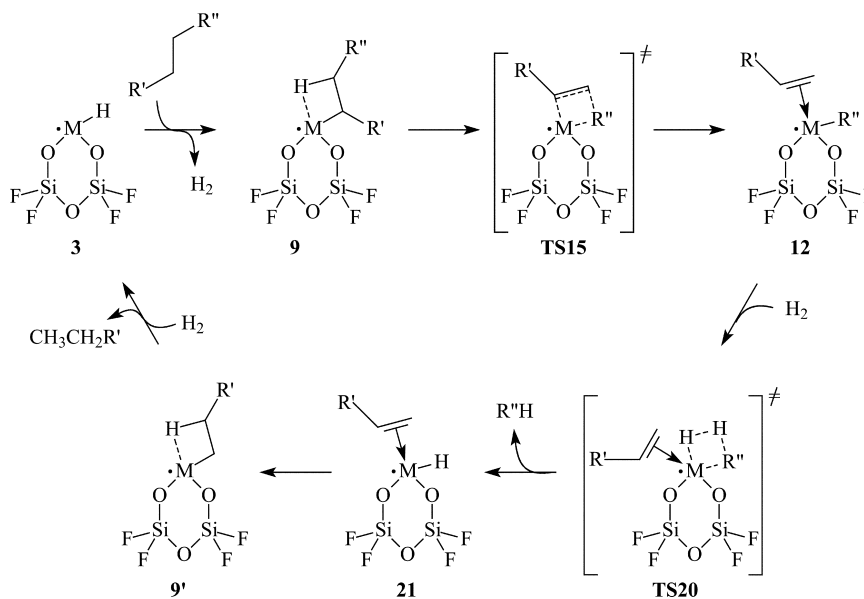


Рис. 5. Энергетический профиль реакции дигидрида **2** с молекулой бутана

Схема 7

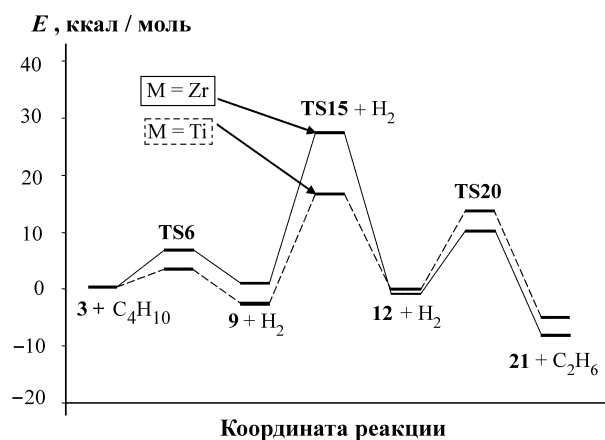
Механизм взаимодействия гидридов M(III) **3** (M = Zr, Ti) с линейными алканами

Ключевая стадия процесса – расщепление алифатической связи C–C в интермедиатах **9** осуществляется через переходные состояния **TS15** и приводит к образованию прочных π-комплексов **12**. Это превращение также связано с преодолением существенно меньшего энергетического барьера, чем расщепление связи C–C на гидридах M(IV) (**1** и **2**). Исследование поверхности потенциальной энергии систем **12** + H₂ показало, что рассматриваемые комплексы, в отличие от аналогичных комплексов M(IV), способны вступать в реакцию обмена с молекулой водорода из газовой фазы, что приводит к замещению алкильного лиганда при атоме металла на гидридный с сохранением молекулы олефина в координационной сфере металла. Эти превращения (**12** → **TS20** → **21**) сопряжены с преодолением энергетического барьера, меньшего (M = Zr) или сопоставимого по своей величине (M = Ti) с энергетическим барьером стадии расщепления связи C–C **TS15**.

Таким образом, было показано, что эффективное протекание гидрогенолиза линейных алканов на моногидридах (≡Si–O)₃MH маловероятно. Напротив, дигидриды (≡Si–O)₂MH₂ и гидриды (≡Si–O)₂M^{III}H могут выступать в качестве катализаторов гидрогенолиза линейных алканов в таких условиях, при которых этот процесс наблюдается экспериментально.

Гидрогенолиз и гидроизомеризация неопентана

Из литературных данных известно, что гидрогенолиз неопентана на гидридах циркония и титана, закрепленных на поверхности SiO₂, протекает с заметно более высокой скоростью, нежели гидрогенолиз линейных алканов [12, 16, 18, 22]. При этом установлено, что конечные продукты гидрогенолиза неопентана на гидридах циркония, метан и этан, образуются в соотношении 3:1, что полностью отвечает имеющимся представлениям о механизме процесса. В то же время соответ-

Рис. 6. Энергетический профиль реакции гидридов **3** с молекулой бутана

ствующее соотношение продуктов реакции на гидридах титана составляет величину, близкую к 1:1. Последнее связано с параллельным протеканием процессов скелетной изомеризации с образованием изопентана [12, 16, 18, 22]. Гидрогенолиз чистого изопентана, не сопровождающийся процессами скелетной изомеризации, должен приводить к соотношению метана и этана 1:2. В действительности, в случае титана, по-видимому, только часть неопентана превращается в изопентан в процессе гидрогенолиза.

В связи с этим нами была предпринята попытка выявить отличия в механизмах гидрогенолиза линейных и разветвленных алканов, с одной стороны, и между гидридами циркония и титана, с другой стороны, с целью объяснения экспериментально наблюдаемых фактов.

Было установлено [31, 32], что механизм гидрогенолиза неопентана на гидридах **1–3** в общих чертах не отличается от рассмотренного ранее механизма гидрогенолиза линейных алканов (см. схемы 5–7), но с энергетической точки зрения имеется ряд отличий. Неопентан значительно легче расщепляется на всех типах гидридов (**1–3**), чем его линейные аналоги [31, 32]. Этот эффект значительно более выражен для соединений циркония, чем для соединений титана. В случае циркония данный процесс может протекать уже при комнатной температуре, а в случае титана – лишь при более высоких температурах. Детальное исследование энергетического профиля реакций **1–3** + неопентан привело нас к выводу [31, 32], что наблюдаемая эксперименталь-

но скелетная изомеризация неопентана может быть объяснена только в том случае, если в реакции гидрогенолиза участвуют гидриды Ti(III) (**3**) (схема 8).

Механизм гидрогенолиза неопентана на гидридах M(III) соответствует рассмотренному выше механизму гидрогенолиза линейных алканов на этом типе центров (см. схема 8). Образование устойчивого олефинового комплекса **12** делает возможным обратное внедрение по связи C–C, приводящее к изомерному продукту **9'**. Превращение **12** → **12'** (M = Ti) связано с преодолением энергетического барьера всего $\Delta E^\ddagger = 1,4$ ккал/моль и энергетическим эффектом $\Delta E = -0,5$ ккал/моль. Соотношение энергетических барьеров других стадий в случае титана способствует протеканию скелетной изомеризации. В случае циркония больший размер координационной сферы металла способствует быстрой координации молекулы водорода из газовой фазы и превращению **12** в продукты гидрогенолиза. Кроме того, гидриды Zr(III) присутствуют в соответствующей каталитической системе в малых количествах (не более 5%), в отличие от их титановых аналогов (до 30%), и поэтому их вклад в суммарный процесс гидрогенолиза в любом случае невелик. Полученный нами результат указывает на то, что гидрогенолиз неопентана (и других алканов) в Ti-содержащей каталитической системе Ермакова–Бассе осуществляется на гидридах Ti(III).

Таким образом, нами были изучены модельные реакции активации C–H-связей в метане и пропане [24, 30], полимеризации этилена [26, 29], гидрогеноли-

Схема 8

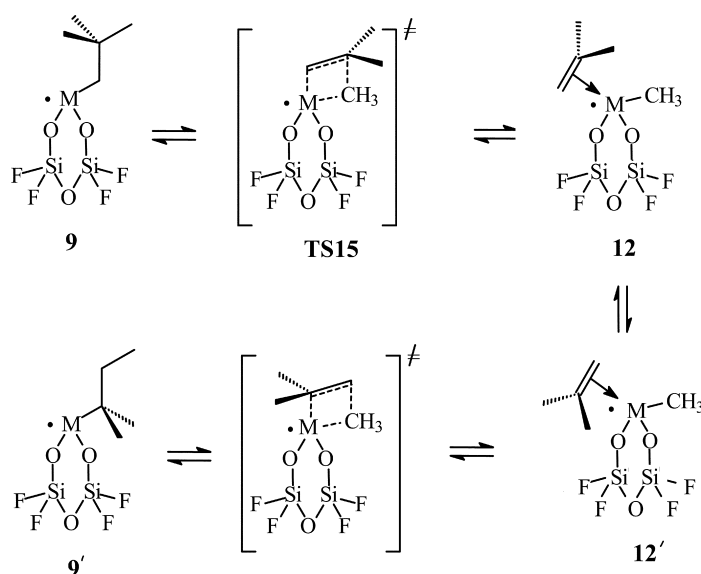
Скелетная изомеризация неопентана на гидридах M(III) **3**

Схема 9



за бутана [25, 27, 29] и ряда других линейных [27, 29] и разветвленных [31] алканов на всех трех возможных типах гидридов циркония и титана (**1**, **2**, **3**). Нами было показано [27–29], что полимеризация этилена может эффективно протекать на гидридах четырехвалентного металла, в то время как для успешного осуществления гидрогенолиза алканов необходимо участие центров с более высокой степенью координационной ненасыщенности – дигидридов $M(IV)$ **2** или гидридов $M(III)$ **3**. Поэтому для увеличения активности катализатора следует свести к минимуму образование моногидридов $M(IV)$ **1**, которые Бассе и соавт. в первоначально предложенном ими механизме считали основным типом каталитических центров. В более поздних работах Бассе и соавт. подтвердили правильность наших выводов о природе активного центра [83] и экспериментально обнаружили присутствие дигидридов $Zr(IV)$ в своих системах [84]. Основные выводы наших исследований представлены на схеме 9.

II. Полимеризация олефинов и диенов на циклопентадиенильных комплексах Zr и Ti

Циклопентадиенильные соединения титана и циркония, а также их производные известны как промышленно важные катализаторы полимеризации алкенов и диенов. Среди них особый интерес представляют бис-циклопентадиенильные соединения циркония $Cp^*_2ZrX_2$, полимеризующие α -олефины (в первую очередь этилен и пропилен), и моноциклопентадиенильные соединения титана Cp^*TiX_3 , полимеризующие стирол и диены. Строение этих катализаторов и механизмы катализа детально исследованы экспериментальными методами. Имеется также значительное число теоретических работ, большая часть из которых выполнена с использованием так называемой катионной модели катализатора. В последние годы

оживленно обсуждался вопрос о роли противоиона в этих процессах. Общепризнанным является тот факт, что реакция цирконоцевого комплекса с активатором приводит к образованию ионных пар состава $Cp^*_2ZrR^+A^-$ (R – растущая полимерная цепь, A^- – противоион, природа которого зависит от используемого активатора).

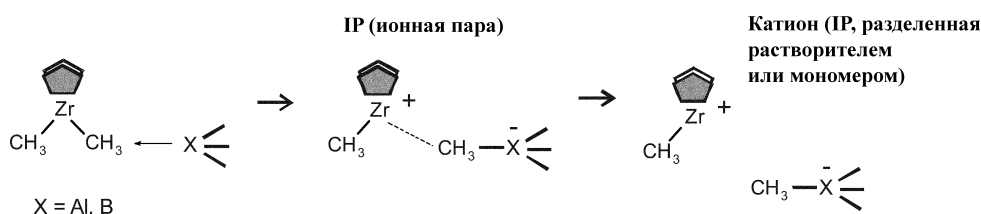
Нерешенным оставался вопрос о дальнейшей судьбе ионной пары IP . Долгое время полагали, что даже в неполярных средах она диссоциирует на ионы и в полимеризации принимает участие свободный катион [85–87]. В конце прошлого века появились экспериментальные свидетельства того, что в газовой фазе реакция протекает иначе, чем в реальной каталитической системе. Так, в работах [88–90] методом масс-спектрометрии была изучена кинетика взаимодействия катионов $Cp^*_2ZrMe^+$ с молекулой этилена. При этом было обнаружено, что незамещенный катион Cp_2ZrMe^+ обладает значительно более высокой реакционной способностью по отношению к этилену, чем его пентаметилзамещенный аналог $(C_5Me_5)_2ZrMe^+$. Между тем известно, что $(C_5Me_5)_2ZrX_2$ и другие цирконоцены, содержащие донорные заместители, в растворах значительно более активны в реакциях полимеризации этилена, чем незамещенный цирконоцен Cp_2ZrX_2 [91]. Нам удалось объяснить этот и другие факты влиянием ближайшего окружения катионного центра полимеризации, в первую очередь влиянием противоиона A^- на механизм и энергетические характеристики реакции полимеризации.

Результаты наших расчетов [59–68] и работ других авторов [47–49] свидетельствуют о том, что полное разделение зарядов, приводящее к образованию свободных ионов, не является обязательным условием для проявления системой каталитической активности. Ионная пара $Cp^*_2ZrR^+A^-$ сама может выступать в качестве активного центра полимеризации. При этом пространственное разделение противоионов происходит не до начала взаимодействия ионной пары с мономером, а в процессе такого взаимодействия. Нам удалось также выяснить ряд вопросов, связанных с влиянием природы используемого активатора.

В табл. 6 представлены часто используемые активаторы. В теоретических исследованиях в качестве модели аниона A^- чаще всего используется $MeB(C_6F_5)_3^-$. Он образуется в результате отрыва Me^- от Cp_2MMe_2 соединением $B(C_6F_5)_3$ (схема 10). Такие системы проявляют высокую каталитическую активность в реакциях полимеризации олефинов при соотношении $M:B = 1:1$ [92]. Однако наиболее прак-

Схема 10

Образование активной частицы – ионной пары в каталитической системе диметилцирконоцен – активатор



тически значимыми являются Al-содержащие активаторы, в первую очередь полиметилалюмоксан (MAO). В таких системах для достижения заметной каталитической активности требуется значительно большее число молекул активатора (алюминиевых центров в случае полимерного активатора) на одну молекулу металлоцена. В нашей работе мы использовали в качестве удобной модели Al-содержащего активатора $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [93, 94]. Это позволило сравнить V- и Al-содержащие активаторы.

Важной энергетической характеристикой ионной пары является энергия ее гетеролиза ($E_{\text{гет}}$), т.е. полного разведения противоположных ионов (на бесконечное расстояние). Нами было показано, что энергия гетеролиза напрямую коррелирует с полимеризационной активностью в рядах структурно близких металлоценов. Используемые в наших работах модельные противоположные ионы условно можно разделить на две группы (рис. 7): 1) слабонуклеофильные противоположные ионы, образующие с металлоценовыми катионами рыхлые ионные пары; 2) нуклеофильные противоположные ионы, образующие тесные ионные пары. Кроме того, во всех случаях мы для сравнения изучили процессы с участием изолированных катионов (в этом случае энергия гетеролиза равняется нулю). Использование различных противоположных ионов позволило нам выявить зависимость механизма и энергетических характеристик реакции ион-

ной пары с олефином от энергии взаимодействия между ее компонентами, т.е. от энергии гетеролиза.

Реакция $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+\text{A}^- + \text{C}_2\text{H}_4$ ($\text{A}^- = \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $\text{CH}_3\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Al}-\text{CH}_3-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, отсутствует)

На схеме 11 представлен двухстадийный механизм взаимодействия ионной пары $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+\text{A}^-$ с молекулой этилена ($\text{A}^- = \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $\text{CH}_3\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Al}-\text{CH}_3-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, отсутствует). На первой стадии молекула этилена присоединяется фронтально [60, 61, 68] (между растущей полимерной цепью и противоположным A^-). Такое присоединение связано с преодолением энергетического барьера TS^a и приводит к интермедиату I. Координированная молекула этилена располагается таким образом, чтобы уменьшить стерические затруднения, создаваемые противоположным ионом и полимерной цепью. На второй стадии молекула этилена разворачивается в координационной сфере циркония и внедряется по связи $\text{Zr}-\text{C}_{\text{Me}}$ через четырехцентровое переходное состояние TS^1 .

На рис. 8 представлены энергетические профили реакций $\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+\text{A}^- + \text{C}_2\text{H}_4$ для трех противоположных ионов, а также для изолированного катиона. Энергии гетеролиза ионных пар составляют 86, 90 и 66 ккал/моль для случаев $\text{A}^- = \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $\text{CH}_3\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ и $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Al}-\text{CH}_3-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ соответственно. По нашей классификации первые два противоположных иона являются нуклеофильными, а последний – слабонуклеофильным. Увеличение нуклеофильности противоположного иона (энергии гетеролиза) приводит к уменьшению экзотермичности реакции образования первичного продукта внедрения P и увеличению энергетических барьеров обеих стадий реакции (рассчитанных относительно уровня энергии невзаимодействующих реагентов). Полученные результаты были объяснены [60, 61, 68] тем, что в процессе присое-

Таблица 6

Активаторы полимеризации олефинов

Система	Соотношение компонентов для эффективной полимеризации
$\text{Cp}^*_2\text{MMe}_2 + \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	B:M = 1:1
$\text{Cp}^*_2\text{MX}_2 + \text{MAO}$ (X = Cl, Me)	Al:M >> 1
$\text{Cp}^*_2\text{MMe}_2 + \text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	Al:M > 1

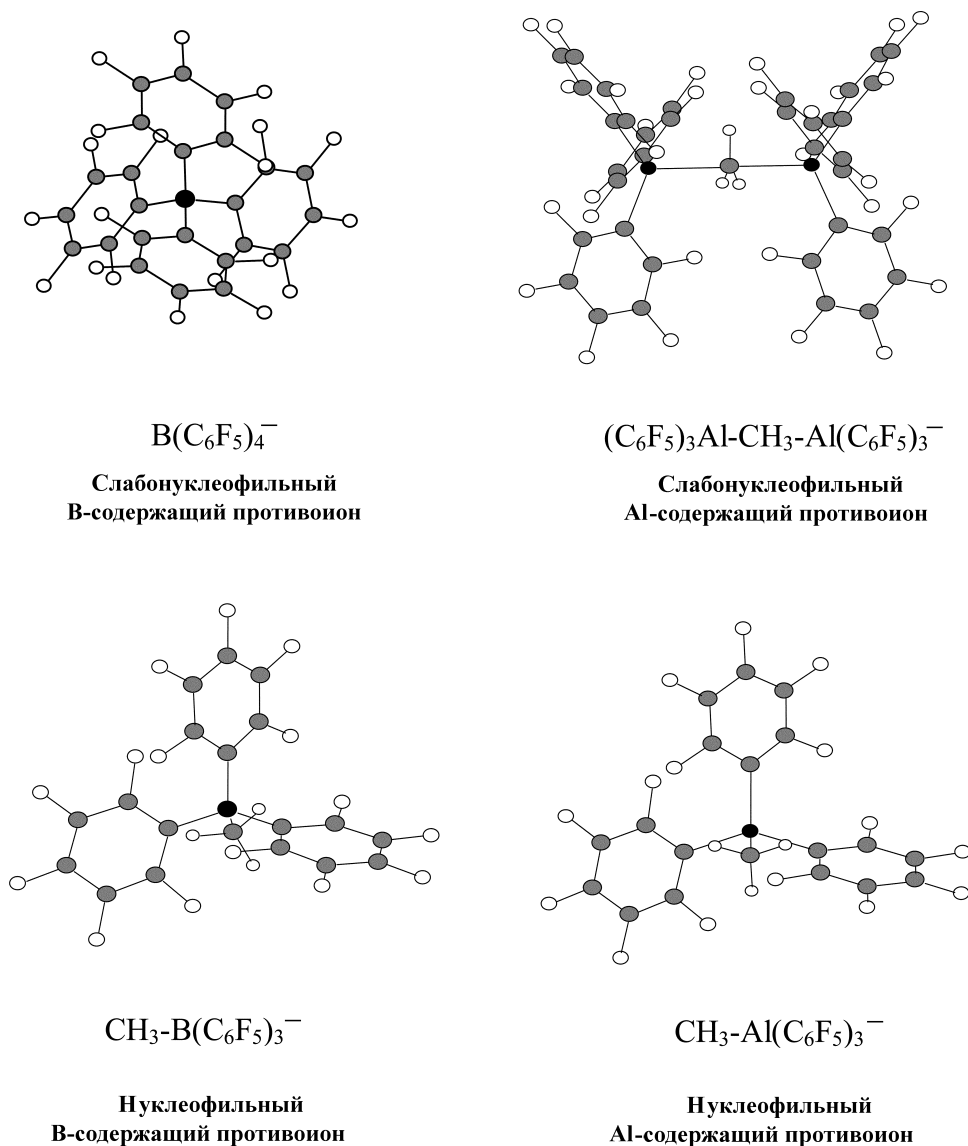
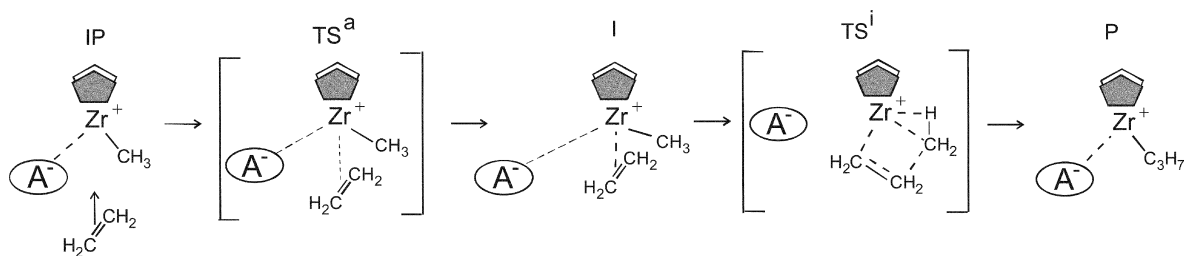
Рис. 7. Модели противоионов A^- для ионных пар $Cr_p^*MR^+A^-$

Схема 11

Механизм взаимодействия ионной пары $Cr_2ZrCH_3^+A^-$ с молекулой этилена

динения к ионной паре $Cr_2ZrCH_3^+A^-$ (первая стадия реакции) молекула олефина вытесняет противоион A^- во внешнюю координационную сферу металла, что приводит к увеличению расстояния между компонентами ионной пары. Чем больше энергия взаимодействия между компонентами ионной пары (т.е.

чем больше энергия гетеролиза), тем больше энергетические затраты, связанные с вытеснением противоиона и ниже экзотермический эффект реакции. На рис. 8 показаны энергии первичных продуктов взаимодействия P (соответствующих энергетическому минимуму, ближайшему к TS^i), которые затем стабилизи-

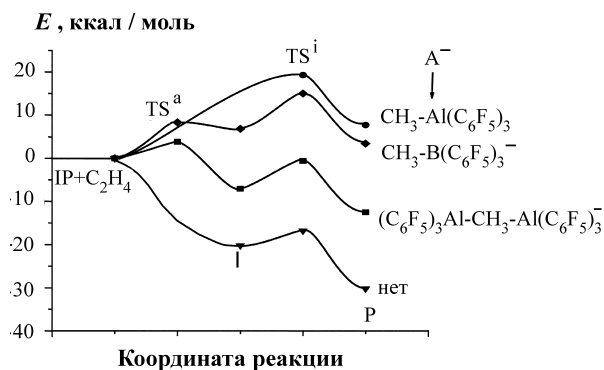


Рис. 8. Зависимость энергетического профиля реакции $Cp_2ZrCH_3^+A^- + C_2H_4$ от природы противоиона A^- и энергии гетеролиза ионной пары $Cp_2ZrCH_3^+A^-$

руются путем изомеризации алкильного фрагмента, сопровождающейся уменьшением расстояния между компонентами ионной пары и понижением энергии системы. Энергетические профили для трех противоионов заметно различаются, и, следовательно, влиянием противоиона при исследовании реакций полимеризации в изученной и сходных с ней каталитических системах нельзя пренебречь.

Присутствие противоиона качественно меняет энергетический профиль реакции каталитического центра с молекулой мономера. Кроме того, как было показано нами в [60, 61], влияние противоиона может привести к протеканию реакции до другому каналу,

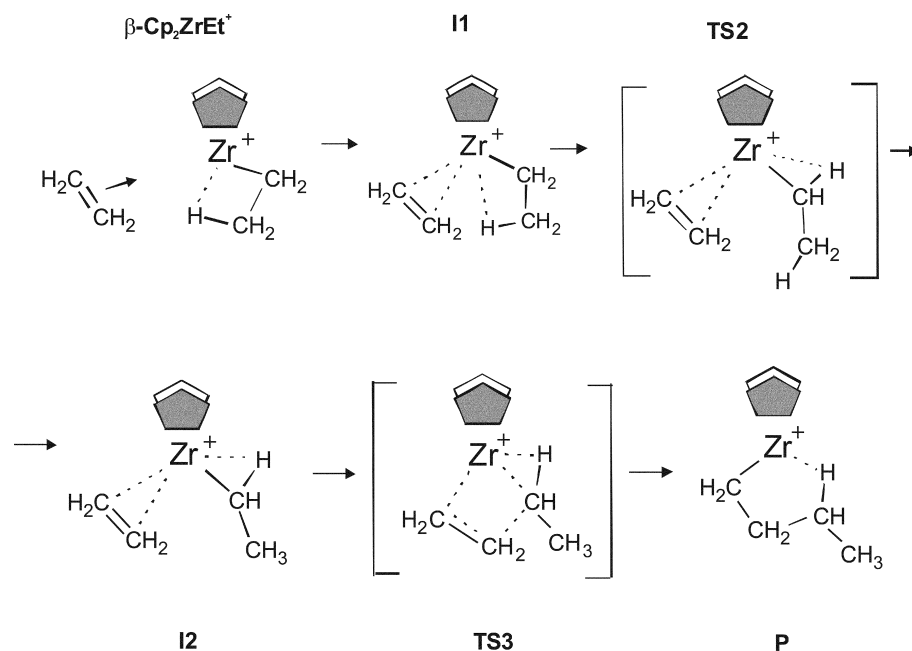
отличному от того, по которому она протекала бы в случае изолированного катиона. Этот вопрос был подробно исследован нами в работах [60, 61] на примере ионных пар с более сложной моделью растущей полимерной цепи.

**Реакция $Cp_2ZrCH_2CH_3^+A^- + C_2H_4$
($A^- = CH_3B(C_6F_5)_3^-, B(C_6F_5)_3^-,$ отсутствует)**

Подробное исследование реакции цирконоцен-этил катиона с молекулой этилена выполнено с использованием метода функционала плотности в работах Т. Циглера и сотр. [41–45]. Мы повторили их исследование с использованием нашего метода расчета [58] и получили близкие результаты. Было показано [41–45], что в этой реакции важную роль играют агостические связи, представляющие собой короткие внутримолекулярные контакты $Zr...H-C$. Наиболее прочными и поэтому наиболее важными для реакции полимеризации являются β -агостические связи, образуемые атомом циркония и $C^\beta-H$ -связью алкильного фрагмента. Так, из ряда возможных изомеров Cp_2ZrEt^+ наименьшей энергией характеризуется β -агостическая форма (схема 12). Реакция Cp_2ZrEt^+ с молекулой этилена включает стадии присоединения этилена, изомеризации промежуточного комплекса II и непосредственно внедрения. Первая стадия протекает безактивационно, вторая и третья связаны с преодолением энергетических барьеров (TS2 и TS3

Схема 12

**Механизм полимеризации этилена на изолированных катионах Cp_2ZrEt^+
(Т.Циглер и сотр. [41–45])**



соответственно), причем энергетический барьер второй стадии **TS2** (изомеризации β -агостического комплекса $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+$ **I1** в его α -агостический изомер **I2**) является самым высоким на этом реакционном пути.

В работе [59] мы исследовали взаимодействие ряда алкил-замещенных катионов $\text{Cr}^*_2\text{ZrEt}^+$ (Cr^* – моно-, ди- и тетраалкил-замещенный Cp) с молекулой этилена. Величины энергетических барьеров **TS2** были сопоставлены с экспериментальными константами скорости реакции роста полимерной цепи. При этом было обнаружено отсутствие даже качественной корреляции между рассчитанными и экспериментальными характеристиками процесса. Этот результат привел нас к выводу о том, что модель каталитического центра должна быть модифицирована с учетом влияния ближайшего окружения активного центра, в первую очередь противоиона A^- .

В работах [60, 61] мы взяли за основу механизм Т. Циглера и модифицировали его, присоединив противоион A^- (схема 13). При этом положение противоиона относительно β -агостического катиона Cr_2ZrEt^+ выбиралось из условия минимума энергии при сохранении β -агостической связи. Такое предположение верно для случая противоионов со слабо выраженными нуклеофильными свойствами и рыхлых ионных пар ($\text{A}^- = \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, отсутствует), в которых присутствие противоиона не меняет механизма реак-

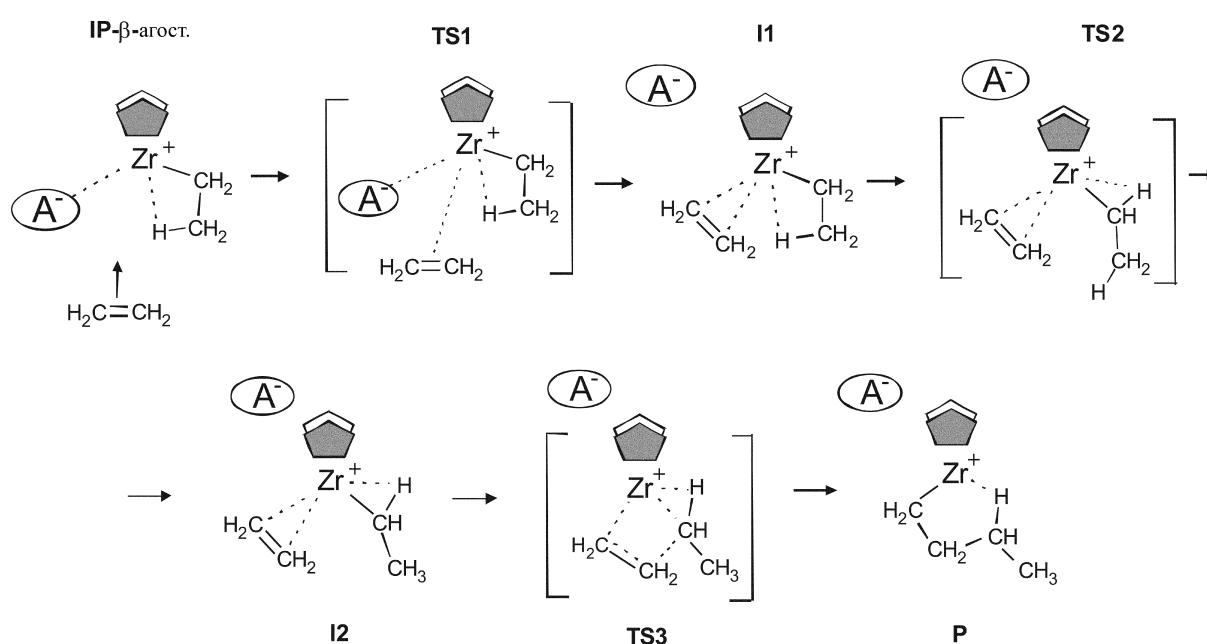
ции, но приводит лишь к изменению ее энергетических характеристик. Для сравнения мы также рассмотрели случай нуклеофильного противоиона ($\text{A}^- = \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$).

На рис. 9 представлен энергетический профиль реакции $\text{Cr}_2\text{ZrEt}^+\text{A}^- + \text{C}_2\text{H}_4$. Сопоставление энергетических профилей реакций $\text{Cr}_2\text{ZrAlk}^+\text{A}^- + \text{C}_2\text{H}_4$ ($\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}$) (см. рис. 8, 9) позволяет сделать вывод о том, что присутствие противоиона в большей степени влияет на величину энергетического барьера первой стадии (**TS1**), чем на величины энергетических барьеров других стадий. В остальном, характер влияния противоиона на энергетический профиль реакции для $\text{Alk} = \text{Me}$ и $\text{Alk} = \text{Et}$ совпадает. Увеличение нуклеофильности противоиона приводит к уменьшению экзотермичности реакции и увеличению энергетических барьеров всех трех ее стадий.

Модифицированный нами механизм Т. Циглера [60, 61] справедлив только для случая слабого взаимодействия между компонентами ионной пары. В действительности, это всего лишь один из 9 возможных каналов реакции. Как было показано нами в работах [60, 61], в случае сильного взаимодействия с противоионом ($\text{A}^- = \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$) реакция протекает по другому каналу, представленному на схеме 14. Энергетические профили для двух каналов реакции (см. схемы 13 и 14) представлены на рис. 10.

Схема 13

Рыхлые ионные пары, слабое взаимодействие с противоионом [60, 61]



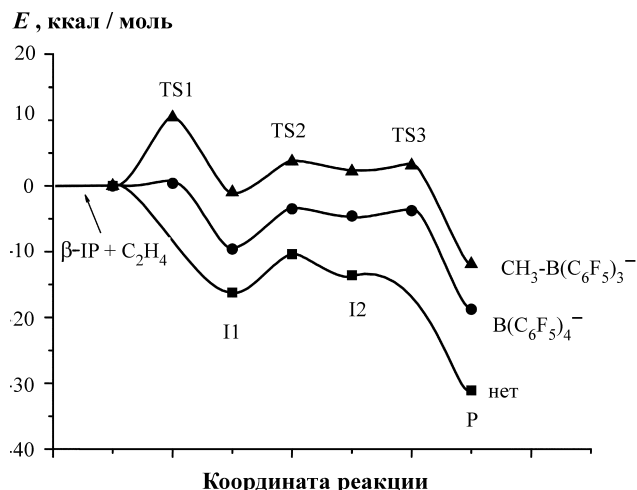


Рис. 9. Зависимость энергетического профиля реакции $\beta\text{-Cr}_2\text{ZrEt}^+\text{A}^- + \text{C}_2\text{H}_4$ от природы противоиона A^- ($\text{A}^- = \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, отсутствует)

Наиболее важные отличия канала реакции, представленного на схеме 14, от канала, представленного на схеме 13, состоят в следующем. Молекула этилена присоединяется не к β -агостическому изомеру каталитической частицы, а к ее неагостической форме. Это связано с тем, что в случае тесных ионных пар нуклеофильный противоион конкурирует за место в координационной сфере металла с агостической связью. В случае аниона $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ это приводит к тому, что энергия неагостического изомера ионной

пары становится сравнимой (ниже на 1 ккал/моль) с энергией β -агостического изомера.

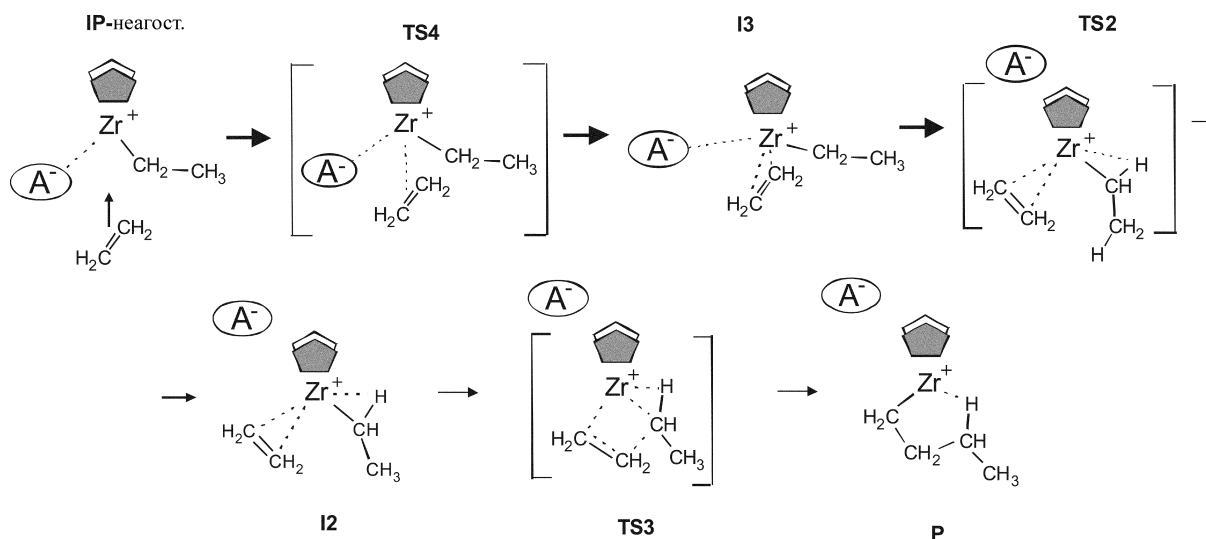
Координированная молекула этилена располагается таким образом, чтобы уменьшить стерические затруднения, создаваемые противоионом и полимерной цепью (в случае слабого взаимодействия такие затруднения отсутствуют). Поэтому на первой стадии реакции образуется интермедиат **I3**, отличающийся по своей структуре и энергии от β -агостического интермедиата **I1**. Такое присоединение молекулы этилена позволяет существенно снизить энергетический барьер первой стадии реакции – присоединения этилена к каталитической частице (рис. 10).

Последующие стадии совпадают для двух каналов реакции: оба интермедиата трансформируются в переходное состояние **TS2** (см. рис. 10). При этом в интермедиате **I1** такая трансформация происходит путем внутреннего вращения вокруг связи $\text{Zr}-\text{C}(\text{Et})$, а в **I3** – путем поворота координированной молекулы этилена в координационной сфере Zr .

Таким образом, нами было показано, что взаимодействие с противоионом оказывает принципиальное влияние не только на энергетический профиль реакции ионной пары с молекулой олефина, но может также привести к тому, что реакция будет протекать по другому каналу (включающему образование других интермедиатов и переходных состояний), отличному от случая изолированного катиона. В дальнейшем нами были исследованы менее стерически затруднен-

Схема 14

Контактные ионные пары, “сильное” взаимодействие с противоионом [60, 61]



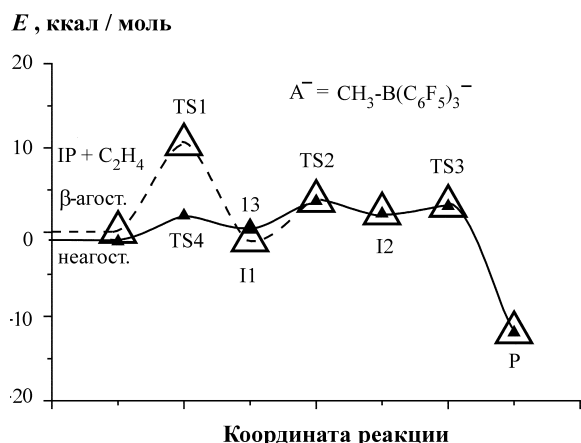


Рис.10. Энергетические профили двух каналов реакции, представленных на схемах 13 и 14, для нуклеофильного противоиона $A^- = CH_3B(C_6F_5)_3^-$

ные ионные пары – катализаторы полимеризации олефинов и диенов, образующиеся в каталитических системах на основе моноциклопентадиенильных соединений титана.

Полимеризация стирола и бутадиена на моноциклопентадиенильных комплексах Ti(III)

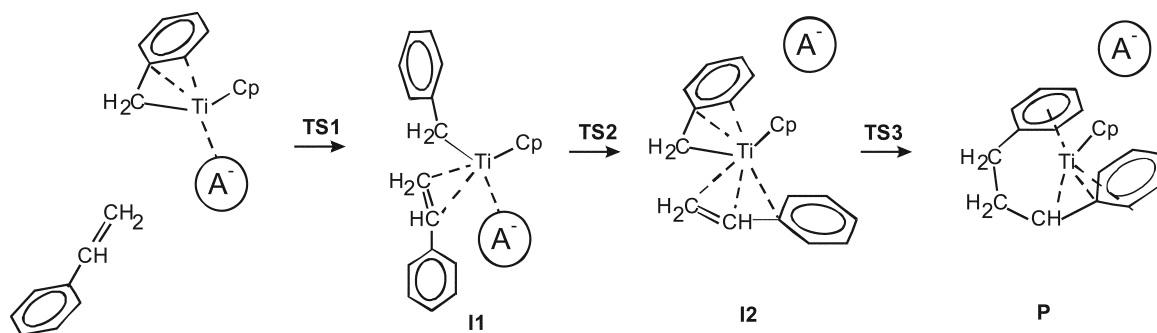
Моноциклопентадиенильные соединения титана являются эффективными катализаторами синдиотактической полимеризации стирола. В настоящее время с высокой степенью достоверности установлено, что полимеризация в таких системах осуществляется на катионных центрах $Cp^*Ti^{III}R^+$, в которых титан находится в восстановленном трехвалентном состоянии. Размеры координационной сферы металла в этих комплексах существенно больше, чем у их бис-циклопентадиенильных аналогов. Механизм взаимодействия катионов $CpTiCH_2Ph^+$ с молекулой стирола исследован П. Коррадини, Л. Кавалло и сотр. в работах

[69,70]. В работе [63] мы изучили реакцию $CpTiCH_2Ph^+ + C_2H_3Ph$ с использованием нашего метода расчета. Нами были найдены два очень близких по своим энергетическим характеристикам канала превращения, один из которых в общих чертах соответствовал механизму Л. Кавалло и сотр. Кроме катионной системы мы также изучили реакции ионных пар $CpTiCH_2Ph^+A^- + C_2H_3Ph$ с тем же набором противоионов, что и в случае рассмотренных выше реакций бис-циклопентадиенильных соединений ($A^- = CH_3B(C_6F_5)_3^-$, $B(C_6F_5)_4^-$, отсутствует). На схеме 15 представлен механизм полимеризации стирола по данным работы [63]. Так же как и в случае рассмотренных выше бис-циклопентадиенильных соединений циркония, он включает стадии координации стирола, изомеризации первичного интермедиата **II** и образования связи C–C в интермедиате **I2**. В интермедиате **II** только два атома углерода молекулы стирола включены в координационную сферу титана (η^2 -координация молекулы стирола), а остальное место в координационной сфере титана занимает противоион. В интермедиате **I2** противоион вытеснен во внешнюю координационную сферу металла, а молекула стирола приобретает координацию, близкую к η^4 , т.е. два атома углерода фенильного кольца входят в первую координационную сферу Ti.

На рис. 11 представлены энергетические профили реакций $CpTiCH_2Ph^+A^- + C_2H_3Ph$ ($A^- = CH_3B(C_6F_5)_3^-$, $B(C_6F_5)_4^-$, отсутствует) [63]. Как видно из этого рисунка, они имеют много общего с аналогичными зависимостями, представленными на рис. 8, 9. Наиболее существенным отличием является то, что **TS1** и интермедиат **II** для слабонуклеофильного противоиона $B(C_6F_5)_4^-$ лежат несколько выше по энергии, чем для более нуклеофильного противоиона $CH_3B(C_6F_5)_3^-$. Этот эффект связан с осо-

Схема 15

Механизм полимеризации стирола на ионных парах $CpTiCH_2Ph^+A^-$ [63]



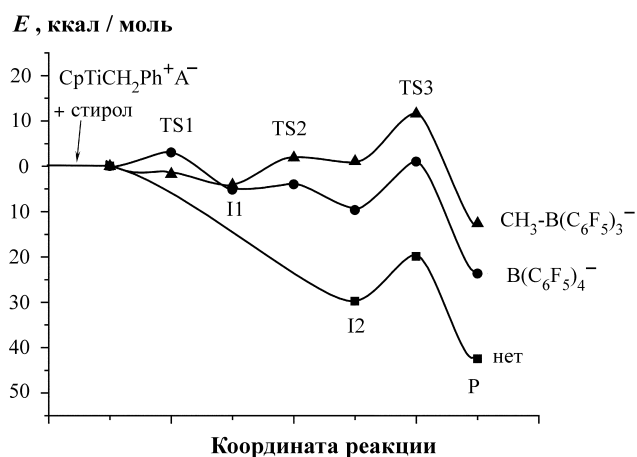


Рис. 11. Зависимость энергетического профиля реакции $\text{CpTiCH}_2\text{Ph}^+\text{A}^- + \text{C}_2\text{H}_3\text{Ph}$ от природы противоиона A^- ($\text{A}^- = \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, отсутствует)

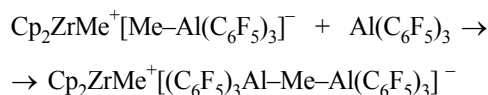
бенностями исследуемой системы, а именно исключительно высокой степенью координационной ненасыщенности титана и способностью сразу двух атомов фтора C_6F_5 -колец противоиона $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ заполнять координационную сферу титана за счет двух коротких контактов $\text{Ti}-\text{F}$ в исходной ионной паре. Необходимость разрыва этих контактов и приводит к более высокому энергетическому барьеру **TS1** в случае $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, но на последующих стадиях взаимодействия энергетический профиль для слабонуклеофильного противоиона $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ лежит ниже, чем для $\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$. Переход к свободным энергиям G_{298} также нивелирует этот эффект, так что, по нашему мнению, он не имеет принципиального значения.

Нами также был исследован механизм и энергетические профили полимеризации бутадиена-1,3 на ионных парах $\text{CpTiAllyl}^+\text{A}^-$. Установлено, что механизмы полимеризации стирола и бутадиена-1,3 близки, т.е. они включают образование интермедиатов и переходных состояний со сходной структурой. Обнаружен тот же характер зависимости энергетического профиля реакции от структуры противоиона, что и в рассмотренных выше случаях.

Сопоставление В- и Al-содержащих активаторов

Ранее в литературе была высказана идея “двойной” активации [93, 95], подтвержденная нами в работах [65, 66, 68] для активатора $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. В основе этой идеи лежит тот факт, что для алюминиевых ак-

тиваторов, в отличие от их борных аналогов, характерно образование прочных мостиковых связей $\text{Al}-\text{Me}-\text{Al}$, поэтому с одной молекулой металлоцена взаимодействуют сразу две молекулы Al-содержащего активатора $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (или два льюисовских кислотных центра в составе MAO). Это приводит к дополнительной стабилизации каталитической частицы – ионной пары $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Al}-\text{Me}-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (IP) по сравнению с соединением $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+[\text{Me}-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$, содержащим один атом Al: энергетический эффект реакции

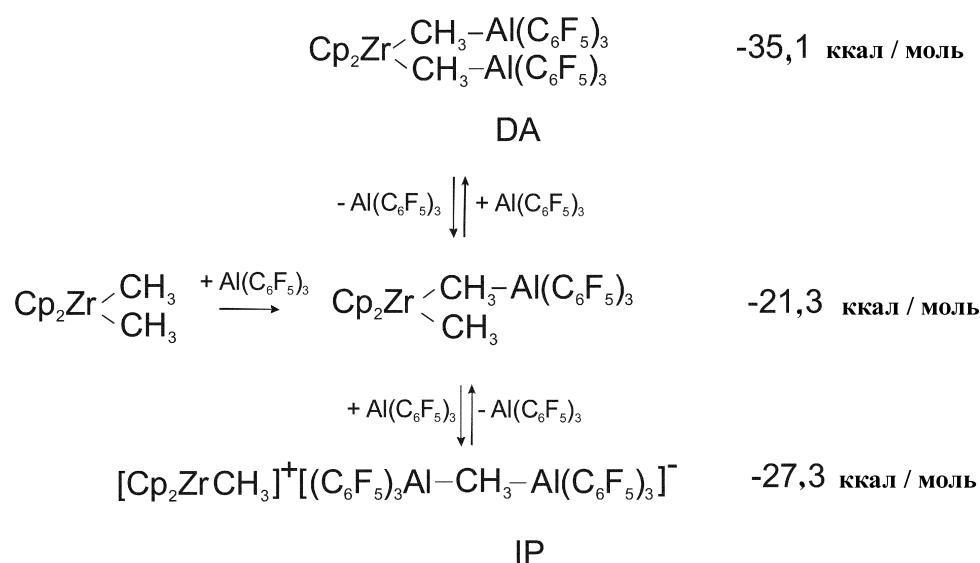


составляет $-6,5$ ккал/моль, а энергия гетеролиза (полного разделения противоионов) уменьшается с 90 ($\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+[\text{Me}-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$) до 66 ккал/моль (IP). Последняя характеристика, как уже было показано выше, важна для полимеризации олефинов, поскольку на стадии присоединения молекулы олефина происходит значительное увеличение расстояния между компонентами ионной пары.

Нами исследовано [68] взаимодействие каталитических частиц – ионных пар $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ и $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Al}-\text{Me}-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$) с молекулой этилена. На рис. 8 представлены энергетические профили реакции $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+\text{A}^- + \text{C}_2\text{H}_4$ для противоионов $\text{MeAl}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ и $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Al}-\text{Me}-\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$. Участие двух молекул Al-содержащего активатора в образовании каталитической частицы – ионной пары заметно снижает максимальный энергетический барьер на пути ее реакции с молекулой олефина и увеличивает экзотермический эффект этой реакции, т.е. способствует более эффективному протеканию реакции полимеризации по сравнению со случаем активации одной молекулой Al-содержащего соединения. Полученные результаты могут быть перенесены и на случай других Al-содержащих активаторов, например, на полиметилалюмоксан (MAO). Участие двух Al-центров в образовании каталитического центра может объяснить высокие соотношения Al:Zr, необходимые для эффективной полимеризации.

Важным следствием участия сразу двух алюминиевых центров в активации металлоцена является то, что часть катализатора может уходить из сферы реакции, превращаясь в неактивные соединения. На схеме 16 представлен детальный механизм взаимодействия диметилцирконоцена с двумя молекулами Al-содержащего активатора [65, 66]. На этой схеме показана

Схема 16

Механизм взаимодействия диметилцирконоцена с двумя молекулами $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [65]

ны два основных продукта взаимодействия: 1) каталитически активная ионная пара IP и неактивный двойной аддукт DA. В последнем (DA) отсутствует координационная вакансия, необходимая для присоединения молекулы мономера, и он характеризуется энергией, значительно более низкой, чем IP. Аддукты такого типа ранее наблюдались экспериментально [95].

В работе [65] нами было показано, что введение донорных заместителей в Cp-кольцо, также как и рост полимерной цепи (переход от Me к Et-модели растущей полимерной цепи) уменьшает энергетическую щель между IP и DA и смещает равновесие между ними в сторону образования активной формы IP. Мы предположили, что разница энергий двух этих соединений является еще одним энергетическим параметром (кроме энергии гетеролиза ионной пары), коррелирующим с активностью каталитической системы. Мы полагаем, что параметр $\Delta E = E(\text{IP}) - E(\text{DA})$ характеризует способность металлоцена и активатора образовывать каталитически активные частицы (центры в случае MAO). Энергия гетеролиза в свою очередь характеризует способность уже образовавшихся частиц (центров) взаимодействовать с мономером.

В случае В-содержащих активаторов (например, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) структуры типа IP и DA не образуются. С молекулой металлоцена взаимодействует только одна молекула активатора. В этом, по-видимому, и состоит главное отличие Al- и В-содержащих активаторов и каталитических систем на их основе.

Сопоставление энергетических профилей реакций с участием поверхностных гидридов 1–3 и циклопентадиенильных комплексов Zr и Ti. Cp-замещенные гидридные соединения, иммобилизованные на поверхности SiO_2

В заключение рассмотрим вопрос о принципиальной возможности осуществления реакций гидрогенолиза алканов на циклопентадиенильных соединениях циркония и титана. В литературе имеются сведения о том, что циклопентадиенильные соединения способны активировать C–H-связи алканов. Так, Э.А. Григорян и соавт. [96] экспериментально наблюдали изотопный обмен в дейтерометане на бис-циклопентадиенильных соединениях титана. Рассчитанные нами [79–81] энергетические характеристики реакций $\text{Cp}_2\text{MX}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Cp}_2\text{MCH}_3^+ + \text{HX}$ ($\text{M} = \text{Zr}$, $\text{M} = \text{Ti}$, $\text{X} = \text{H}$, $\text{X} = \text{Me}$) приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, по своим энергетическим характеристикам реакции металлоцен-метил-катионов с молекулой метана приблизительно соответствуют аналогичным характеристикам центров **2** и **3**. Они характеризуются умеренными энергетическими барьерами и являются термонейтральными. В случае $\text{X} = \text{H}$ большой положительный энергетический эффект реакции делает ее невыгодной с точки зрения термодинамики. Кроме того, бис-циклопентадиенильные соединения циркония и особенно титана характеризуются высокой избирательностью активации первичной C–H-связи пропана по сравнению со вторичной (табл. 4) [81]. В случае гидридов **2** и **3** мы

не обнаружили почти никакой избирательности по отношению к этим связям [30].

Полимеризация этилена – второй общий для двух типов систем каталитический процесс, изученный нами. На рис. 12 представлены энергетические профили реакций модельных соединений ($\equiv\text{SiO-}$)₃Zr^{IV}H (1), ($\equiv\text{SiO-}$)₂Zr^{IV}H₂ (2), ($\equiv\text{SiO-}$)₂Zr^{III}H (3) [26], Cp₂Zr^{IV}Et⁺ и Cp₂Zr^{IV}Et⁺CH₃B(C₆F₅)₃⁻ [60, 61] с молекулой этилена. На рис. 13 представлены энергетические профили реакций модельных соединений ($\equiv\text{SiO-}$)₃Ti^{IV}H (1), ($\equiv\text{SiO-}$)₂Ti^{IV}H₂ (2), ($\equiv\text{SiO-}$)₂Ti^{III}H

(3) [32], CpTi^{III}Et⁺ и CpTi^{III}Et⁺CH₃B(C₆F₅)₃⁻ [64] с молекулой этилена. При этом на рис. 12, 13 для ионных пар приведены только энергии ключевого интермедиата (II), образующегося на первой стадии реакции и характеризующегося самой низкой энергией на пути реакции среди всех других интермедиатов, и самого высокого по энергии переходного состояния на пути реакции (TS2 в случае Zr, рис. 12, и TS3 в случае Ti, рис. 13), остальные промежуточные структуры для упрощения опущены.

Из рис. 12 и 13 видно, что как в случае Zr-содержащих, так и в случае Ti-содержащих соединений наибольшей реакционной способностью по отношению к молекуле этилена обладают свободные катионы Cp₂ZrEt⁺ и CpTiEt⁺ (рис. 12 и 13 соответственно). Ионные пары Cp₂ZrEt⁺A⁻ (A⁻ = CH₃B(C₆F₅)₃⁻) по своим свойствам более всего соответствуют гидридам Zr(IV) 1 и 2, а CpTi^{III}Et⁺A⁻ – соединениям Ti(III) 3. В обоих случаях (ионные пары) образование комплекса с этиленом связано с менее заметным понижением энергии системы, а его дальнейшие превращения – с более низким энергетическим барьером по сравнению со случаем гидридных соединений. Таким образом, циклопентадиенильные соединения характеризуются более низкими энергетическими барьерами ключевой стадии реакции (рассчитанными относительно уровня энергии интермедиатов – этиленовых комплексов). Можно предположить возможность и обратного процесса – расщепления связи C–C. Между тем нами не обнаружено никаких литературных данных относительно возможности активации связей C–C в алканах на ионных парах Cp^{*}_nMAIk⁺A⁻.

Сравнение ионных пар и гидридных соединений привело нас к идее создания смешанных систем, объединяющих достоинства разных типов каталитических систем. В работе [28] был предложен метод модификации центров 1–3 путем введения Cp-лиганда вместо одного из –O–Si-фрагментов поверхности:

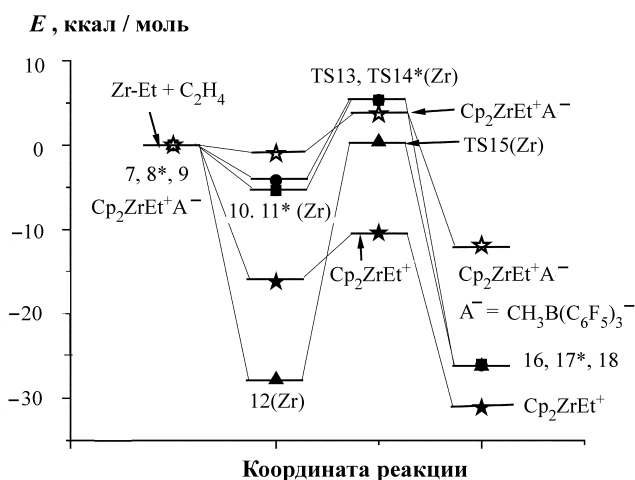
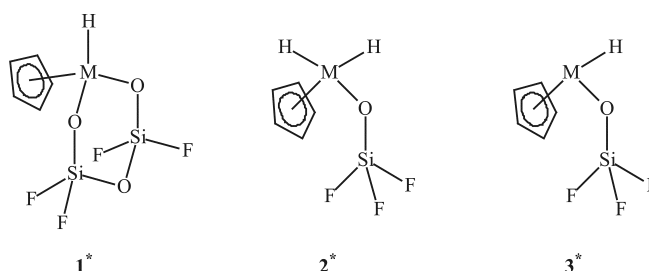


Рис. 12. Энергетические профили ключевой стадии реакции полимеризации этилена на модельных соединениях 1–3 (M=Zr), а также катионе Cp₂ZrEt⁺ и ионной паре Cp₂ZrEt⁺A⁻ (A⁻ = CH₃B(C₆F₅)₃⁻)

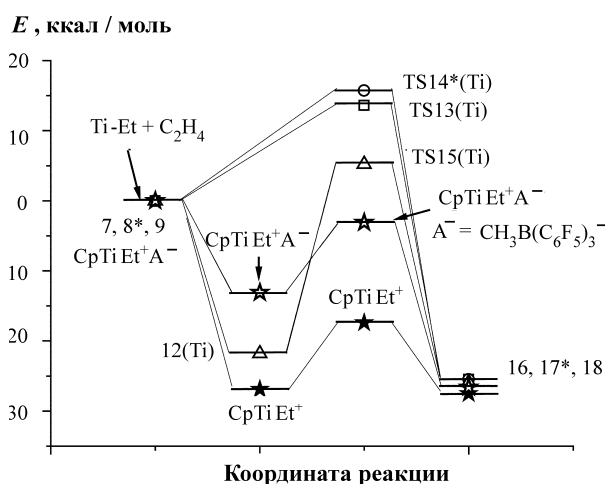


Рис. 13. Энергетические профили ключевой стадии реакции полимеризации этилена на модельных соединениях 1–3 (M=Ti), а также катионе CpTiEt⁺ и ионной паре CpTi^{III}Et⁺A⁻ (A⁻ = CH₃B(C₆F₅)₃⁻)

Показано [28], что в случае $M = Zr$ такая модификация не приводит к значительному снижению реакционной способности (**2***) и (**3***) по отношению к C–H- и C–C-связям алканов по сравнению с (**2**) и (**3**). Она может быть перспективна также с точки зрения стабилизации высокореакционных гидридов (**2**) и (**3**) с целью сделать возможным их практическое использование. В случае $M = Ti$ наблюдалось заметное ухудшение каталитических свойств (**2***) и (**3***) по сравнению с их немодифицированными аналогами (**2**) и (**3**). Таким образом, нами установлено, что получение соединений состава Cr^*ZrH_2X , в том числе и иммобилизованных на поверхности, могло бы стать перспективным путем модификации центров типа **2** с целью сохранения их каталитических свойств и повышения устойчивости. В настоящее время мы продолжаем поиск перспективных катализаторов гидрогенолиза алканов в мягких условиях.

Заключение

В серии работ [24–32], выполненных авторами настоящей статьи, установлена природа каталитических центров гидрогенолиза алканов в мягких условиях в каталитической системе Ермакова–Бассе, представляющей собой смесь поверхностных гидридов циркония или титана, иммобилизованных на поверхности кремнезема. Реакция расщепления C–C-связей алканов с наибольшей эффективностью протекает на центрах $=M^{III}H$ и $=M^{IV}H_2$ ($M=Zr, Ti$), а участие в этом процессе центров $\equiv M^{IV}H$ маловероятно. Показано, что процессы гидрогенолиза алканов и полимеризации олефинов в каталитической системе Ермакова–Бассе реализуются с наибольшей эффективностью на разных типах поверхностных центров. Чем выше степень координационной ненасыщенности центра, тем выше его активность в реакциях гидрогенолиза и ниже в реакциях полимеризации. Так, полимеризация этилена протекает только на гидридах четырехвалентных Zr и Ti , а гидриды $=M^{III}H$ не могут успешно конкурировать с ними в этом процессе.

При исследовании каталитических процессов с участием циклопентадиенильных соединений циркония и титана [58–68] выявлены причины того, что использованные ранее катионные модели каталитических центров полимеризации олефинов не позволили правильно описать свойства катализатора и образующегося полимера. Показано, что это связано с влиянием ближайшего окружения каталитического центра, в первую очередь отрицательно заряженной компоненты – противоиона. Установлены детальные механизмы и рассчитаны энергетические характеристики образования ионных пар $Cr^*_nMR^+A^-$ и их реакций с молекулами непредельных углеводородов (этилен, стирол, бутadiен, $R=Me, Et, Allyl, CH_2Ph$; $A^- = CH_3B(C_6F_5)_3^-, B(C_6F_5)_4^-, CH_3Al(C_6F_5)_3^-$ и $(C_6F_5)_3AlCH_3Al(C_6F_5)_3^-$), а также рассмотрены системы, в которых противоион отсутствует. Показано, что увеличение энергии гетеролиза (полного разделения) ионной пары приводит к уменьшению экзотермического эффекта реакции взаимодействия мономера с каталитическим центром и одновременному возрастанию (относительно реагентов) величин энергетических барьеров ключевых стадий взаимодействия (присоединения, изомеризации и образования связи C–C).

Установлены [65, 66, 68] 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 эквимолярное соотношение компонентов. Для объяснения этого факта предложена идея “двойной” активации, предполагающая участие не менее чем двух льюисовских кислотных центров $Al\equiv$ в процессе образования активной частицы и образования противоионов, содержащих мостики $\equiv Al-Me-Al\equiv$.

Авторы выражают благодарность Д.Н.Лайкову за многолетнее сотрудничество.

Работа поддержана РФФИ (проекты № 05-03-33114, № 07-03-01141) и Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракт 02.740.11.0266).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров В.А., Дудченко В.К., Миньков А.И., Ефимов О.Н., Хомякова Л.Г., Бабенко В.П., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1976. **17**. С. 738.
2. Захаров В.А., Дудченко В.К., Колчин А.М., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1975. **16**. С. 808.
3. Дудченко В.К., Захаров В.А., Ечевская Л.Г., Букатов Г.Д., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1978. **19**. С. 354.
4. Zakharov V.A., Dudchenko V.K., Paukshtis E.A., Karakchiev L.G., Yermakov Yu.I. // J. Mol. Catal. 1977. **2**. P. 421.

5. Дудченко В.К., Захаров В.А., Букатова З.К., Ермаков Ю.И. // Кинетика и катализ. 1978. **19**. С. 584.
6. Максимов Н.Г., Дудченко В.К., Ануфриенко В.Ф., Захаров В.А., Ермаков Ю.И. // Теор. и эксп. химия. 1978. **14**. С. 53.
7. Maksimov N.G., Nesterov G.A., Zakharov V.A., Anufrienko V.F., Yermakov Yu.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1978. **8**. P.81.
8. Zakharov V.A., Yermakov Yu.I. // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1979. **19**. P.67.
9. Quignard F., Choplin A., Basset J.-M. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991. P.1589.
10. Quignard F., Lecuyer C., Bougault C., Lefebvre F., Choplin A., Olivier D., Basset J.-M. // Inorg. Chem. 1992. **31**. P.928.
11. Lecuyer C., Quignard F., Choplin A., Olivier D., Basset J.-M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. **30**. P.1660.
12. Quignard F., Lecuyer C., Choplin A., Basset J.-M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. P.1153.
13. Quignard F., Lecuyer C., Choplin A., Olivier D., Basset J.-M. // J. Mol. Catal. 1992. **74**. P.353.
14. Scott S.L., Basset J.-M. // J. Mol. Catal. 1994. **86**. P. 5.
15. Corker J., Lefebvre F., Lecuyer C., Dufaud V., Quignard F., Choplin A., Evans J., Basset J.-M. // Science. 1996. **271**. P. 966.
16. Rosier C., Niccolai G., Basset J.-M. // J. Am. Chem. Soc. 1997. **119**. P. 12408.
17. Basset J.-M., Lefebvre F., Santini C. // Coord. Chem. Rev. 1998. **178-180**. P. 1703.
18. Lefebvre F., Basset J.-M. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 1999. **146**. P. 3.
19. Niccolai G.P., Basset J.-M. // Appl. Catal. A: General. 1996. **146**. P.145.
20. Dufaud V., Basset J.-M. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. **37**. P. 806.
21. Coperet C., Chabanas M., Saint-Arroman R.P., Basset J.-M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. **42**. P.156.
22. Lefebvre F., J. Thivolle-Cazat, V.Dufaud, G.P.Niccolai, Basset J.-M. // Appl. Catal. A: General. 1999. **182**. P. 1.
23. Casty G.L., Matturro M.G., Myers G.R., Reynolds R.P., Hall R.B. // Organometallics. 2001. **20**. P. 2246.
24. Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. **50**. С. 1959.
25. Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V. // Mendeleev Commun. 2002. **12**. P.173.
26. Устынюк Л.Ю., Беседин Д.В., Лунин В.В., Устынюк Ю.А.// ЖФХ. 2003. **77**. С.823.
27. Устынюк Л.Ю., Беседин Д.В., Лунин В.В., Устынюк Ю.А.// ЖФХ. 2003. **77**. С. 1269.
28. Беседин Д.В., Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лунин В.В.// ЖФХ. 2004. **78**. С.2233.
29. Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V.// Topics in Catalysis. 2005. **32**. P.47.
30. Устынюк Л.Ю., Алешкин И.А., Сулейманов Ю.В., Беседин Д.В., Устынюк Ю.А., Лунин В.В.// ЖФХ. 2007. **81**. С. 869.
31. Беседин Д.В., Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лунин В.В.// ЖФХ. 2008. **82**. С. 258.
32. Беседин Д.В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2004.
33. Lauher J.W., Hoffmann R. // J. Am. Chem. Soc. 1976. **98**. P. 1729.
34. Jolly C.A., Marynick D.S.// J. Am. Chem. Soc. 1989. **111**. P. 7968.
35. Yoshida T., Koga N., Morokuma K.// Organometallics. 1995. **14**. P. 746.
36. Kawamura-Kuribayashi H., Koga N., Morokuma K.// J. Am. Chem. Soc. 1992. **114**. P. 8687.
37. Musaev D.G., Froese R.D.J., Morokuma K. // Organometallics. 1998. **17**. P. 1850.
38. Vyboishchikov S.F., Musaev D.G., Froese R.D.J., Morokuma K. // Organometallics. 2001. **20**. P.309.
39. Fusco R., Longo L., Masi F., Garbassi F. // Macromolecules. 1997. **30**. P. 7673.
40. Fusco R., Longo L., Provo A., Masi F., Garbassi F.// Macromol. Rapid Commun. 1998. **19**. P. 257.
41. Margl P., Deng L., Ziegler T.// Organometallics. 1998. **17**. P. 933.
42. Margl P., Lohrenz J.C.W., Ziegler T., Blüchl P. // J. Am. Chem. Soc. 1996. **118**. P. 4434.
43. Lohrenz J.C.W., Woo T.K., Ziegler T. // J. Am. Chem. Soc. 1995. **117**. P. 2793.
44. Woo T.K., Fan L., Ziegler T. // Organometallics. 1994. **13**. P. 2252.
45. Lohrenz J.C.W., Woo T.K., Fan L., Ziegler T. // J. Organomet. Chem. 1995. **497**. P. 91.
46. Chan M.S.W., Vanka K., Pye C.C., Ziegler T. // Organometallics. 1999. **18**. P. 4624.
47. Vanka K., Chan M.S.W., Pye C.C., Ziegler T. // Organometallics. 2000. **10**. P.1841.
48. Chan M.S.W., Ziegler T. // Organometallics. 2000. **24**. P. 5182.
49. Lanza G., Fragala I.L., Marks T.J. // J. Am. Chem. Soc. 1998. **120**. P. 8257.
50. Lieber S., Prosenc M.-H., Brintzinger H.-H.// Organometallics, 2000. **19**. P. 377.
51. Støvneng J.A., Rytter E. // J. Organomet. Chem. 1996. **519**. P. 277.
52. Thorshaug K., Støvneng J.A., Rytter E., Ystenes M. // Macromolecules. 1998. **31**. P. 7149.
53. Thorshaug K., Støvneng J.A., Rytter E. // Macromolecules. 2000. **33**. P. 8136.
54. Cavallo L., Guerra G., Corradini P. // J. Am. Chem. Soc. 1998. **120**. P. 2428.
55. Cavallo L., Guerra G. // Macromolecules. 1996. **29**. P. 2729.
56. Boero M., Parrinello M., Terakura K. // J. Am. Chem. Soc. 1998. **120**. P. 2746.
57. Bernardi F., Bottoni A., Miscione G.P.// Organometallics. 1998. **17**. P.16.
58. Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н.// Изв. РАН. Сер. хим. 2000. **49**. С. 1168.
59. Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н.// Изв. РАН. Сер. хим. 2000. **49**. С.1754.
60. Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N. In Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization. Blom R. et al. Eds., Springer-Verlag, Berlin, 2001. P. 72.
61. Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N. // Organometallics. 2001. **20**. P. 5375.
62. Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю. // ЖФХ. 2002. **76**. С. 1453.
63. Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Besedin D.V. // Organometallics. 2003. **22**. P. 2619.
64. Беседин Д.В., Устынюк Л.Ю., Нифантьев И.Э.// ЖФХ. 2008. **82**. С. 2096.
65. Устынюк Л.Ю., Фушман Э.А.// ЖФХ. 2004. **78**. С. 1080.
66. Устынюк Л.Ю., Фушман Э.А., Разави А. // Кинетика и катализ. 2006. **47**. С. 215.
67. Устынюк Л.Ю., Фушман Э.А., Лалаян С.С. // ЖФХ. 2009. **83**. С. 1342.
68. Ustynyuk L.Yu., Fushman E.A.// Mendeleev Commun. 2009. **19**. P. 182.
69. Minieri G., Corradini P., Zambelli A., Guerra G., Cavallo L. // Macromolecules. 2001. **34**. P. 2459.
70. Minieri G., Corradini P., Zambelli A., Guerra G., Cavallo L. // Macromolecules. 2001. **34**. P. 5379.

71. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. **77**. P. 3865.
72. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. **281**. P. 151.
73. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. **54**. С. 803.
74. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M.* // J. Chem. Phys. 1984. **81**. P. 6026.
75. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P.* // Can. J. Chem. 1992. **70**. P. 612.
76. *Cundari T.R., Stevens W.J.* // J. Chem. Phys. 1993. **98**. P. 5555.
77. *Schwartz J., Ward M.D.* // J. Mol. Catal. 1980. **8**. P. 465.
78. *Радоц В.А.* // Кинетика и катализ. 1999. **40**. С. 764.
79. *Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. **48**. С. 2248.
80. *Ustyniuk Yu.A., Ustyniuk L.Yu., Laikov D.N., Lunin V.V.* // J. Organomet. Chem. 2000. **597**. P. 182.
81. *Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. **50**. С. 359.
82. *Кэй Дж., Лэби Т.* Таблицы физических и химических постоянных. М., 1962. С. 1-83.
83. *Coperet C., Grouiller A., Basset J.-M., Chermette H.* // Chem. Phys. Chem. 2003. **4**. P. 608.
84. *Rataboul F., Baudouin A., Thieuleux C., Veyre L., Coperet C., Thivolle-Cazat J., Basset J.-M., Lesage A., Emsley L.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. **126**. P. 12541.
85. *Зефирова А.К., Шилов А.Е.* // Докл. АН СССР. 1961. **136**. С. 599.
86. *Kim I., Jordan R.F.* // Polymer Bulletin. 1997. **39**. P. 325.
87. *Chen E. Y.-X., Marks T.J.* // Chem. Rev. 2000. **100**. P. 1391.
88. *Alameddin N.G., Ryan M.F., Eyster J.R., Siedle A.R., Richardson D.E.* // Organometallics. 1995. **14**. P. 5005.
89. *Richardson D.E., Alameddin N.G., Ryan M.F., Hayes T., Eyster J.R., Siedle A.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. **118**. P. 11244.
90. *Feichtinger D., Plattner A., Chen P.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. **120**. P. 7125.
91. *Støvneng J.A., Stokvold A., Thorshaug K., Rytter E.* / Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization. Berlin, Heidelberg, N.Y., 1999. P. 274.
92. *Yang X., Stern C.L., Marks T.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. **113**. P. 3623.
93. *Chen E.Y.-X., Kruper W.J., Roof G., Wilson D.R.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. **123**. P. 745.
94. *Chen E.Y.-X., Abboud K.A.* // Organometallics. 2000. **19**. P. 5541.
95. *Eilertsen J.L., Støvneng J.A.* // Inorg. Chem. 2005. **44**. P. 4843.
96. *Григорян Э.А.* // Успехи химии. 1984. **53**. С. 347.

Поступила в редакцию 22.04.09

CATALYTIC REACTIONS OF HYDROCARBONS PROMOTED BY COORDINATIVELY UNSATURATED COMPOUNDS OF Zr AND Ti DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY

L.Yu. Ustyniuk, **D.V. Besedin**, I.E. Nifant'ev, E.A. Fushman, Yu.A. Ustyniuk, V.V. Lunin

(Division of Physical Chemistry, Division of Organic Chemistry)

The manuscript represents the review of a series of publications by authors devoted to the number of homogeneous and heterogeneous catalytic reactions, their mechanisms and energy characteristics. These reactions are promoted by coordinatively unsaturated compounds of Ti and Zr and proceed with C–C and C–H bonds cleavage and/or formation in hydrocarbon chain (ethylene, styrene and butadiene-1,3 polymerization reaction, hydrogenolysis and hydroisomerization of linear and branched alkanes, and isotope exchange in alkanes). High level quantum chemical method (DFT, PBE functional, gauss type TZ2p basis sets, original PRIRODA program) was applied for all the catalytic systems under the study. Active site nature and structure, detailed mechanisms and energy profile of reaction of substrate with catalytic particle are under consideration. Our data were compared with the results of both experimental and theoretical contributions of other authors.

Key words: Zr- and Ti-containing compounds, silica surface, cyclopentadienyl complexes, hydrocarbons, C–C and C–H bonds activation in alkanes, alkane hydrogenolysis, olefin and diene polymerization, quantum chemical calculations, DFT.

Сведения об авторах: *Устынюк Лейла Юрьевна* – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (leila_ust@mail.ru); **Беседин Дмитрий Вячеславович** – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; *Нифантьев Илья Эдуардович* – профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (inif@org.chem.msu.ru); *Фушман Эльга Аркадьевна* – вед. науч. сотр. отдела композиционных материалов и полимеров Института химической физики РАН, канд. хим. наук (elga@polymer.chph.ras.ru); *Устынюк Юрий Александрович* – профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (ustyniuk@nmr.chem.msu.ru); *Лунин Валерий Васильевич* – заведующий кафедрой физической химии, декан химического факультета МГУ, академик РАН, докт. хим. наук (vvlunin@kge.msu.ru).