

半茂钛催化乙烯与降冰片烯共聚的理论研究

王永霞, 李悦生*

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要: 运用密度泛函方法对含酚-膦配体的半茂钛化合物催化乙烯与降冰片烯共聚合反应的详细机理进行了理论研究. 计算结果表明, 虽然由于配体的不同, 此系列钛化合物具有两种典型结构, 但其在助催化剂作用下形成的催化活性种均为相似的 P-Ti 成键的阳离子物种. 在烯烃聚合反应中, 烯烃单体的配位插入反应易于从阳离子活性种中氧原子的对位发生. 由乙烯及降冰片烯聚合反应各步骤的比较可知, 乙烯单体插入 Ti-Me 结构的初始插入步骤较插入 Ti-Et 结构困难得多, 因而链引发步骤为乙烯均聚的决速步骤. 而降冰片烯单体插入 Ti-Me 结构较之乙烯单体容易得多, 但由于降冰片烯单体的位阻较大, 其连续插入十分困难. 在共聚反应过程中, NBE 单体的引入可以使得 Et 插入反应容易越过较难的插入 Ti-Me 结构步骤, 这是 NBE 与 Et 共聚反应的反应活性远大于催化 Et 均聚反应的最主要原因.

关键词: 密度泛函; 半茂钛; 烯烃共聚; 催化反应机理

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

聚烯烃是一类产量最大、应用最广泛的合成高分子材料. 聚烯烃的结构决定了它的加工和应用性能. 人们希望能够通过催化剂和聚合过程来完全控制聚烯烃的分子结构, 以达到控制聚烯烃性能的目的^[1-3]. 茂金属和“茂后 (post-metallocene)”等高效单活性中心催化剂的出现使这一目标的实现成为可能^[4-5]. 随着烯烃均相聚合催化剂的不断发展, 合成结构明确的单活性中心第四族烯烃聚合金属催化剂引起了科研人员广泛的研究兴趣^[6]. 而其中, 半茂金属配合物由于其潜在的工业应用价值得到了格外的关注. 基于限制几何构型催化剂 (CGC) 取得的成功, 涌现了大量的具有 $Cp^*M(L)X_2$ 结构的过渡金属配合物的报道. 它们大多包含二齿、三齿或四齿的阴离子配体, 如氮及氧等“硬”的电子给体. 含 P 等 L 型“软”的电子给体配体的阳离子螯合配合物的相关研究较少^[7-8]. 最近关于钛等前过渡金属的研究表明: 包含磷、硫等“软”的电子给体的 L 型配体有利于提高过渡金属催化剂的反应活性^[9-10].

在我们课题组最近的实验研究中, 合成了一系列的含酚-膦配体的半茂钛化合物并将其用于催化烯烃均聚与共聚反应^[11]. 研究结果表明此系列催化剂对乙烯及降冰片烯的均聚反应只有中等或较低

的催化活性. 但同时, 在催化乙烯和降冰片烯共聚反应时则表现出高的催化活性, 得到高分子量的共聚产物, 共聚反应活性高出乙烯均聚反应约两个量级. 如能通过设计催化剂结构选择性地控制共聚或均聚反应, 则可调控聚合物分子微观结构及链长度, 并为进一步在聚合物中引入官能团提供可能, 最终实现对高分子材料宏观性能的调控. 因而, 此系列催化剂在催化烯烃均聚及共聚时表现出极大活性差异的机理研究具有重要的意义, 我们运用密度泛函方法 (DFT) 对此系列钛化合物催化乙烯和降冰片烯均聚及共聚的反应机理进行了理论研究, 为进一步的实验研究提供有益的参考与理论指导.

1 计算方法

运用 ADF2008 (Amsterdam Density Functional 2008) 程序对所研究共聚反应各通道的反应物、中间体、过渡态和产物的几何结构和能量进行了计算^[12-15]. 计算中的交换相关势采用广义梯度近似 (GGA) 结合 Becke-Perdew 梯度校正得到^[16-17]. 计算中对 Ti 原子使用了用一个极化函数扩展的 3 Zeta STO 基组而对其余原子采用了用一个极化函数扩展的双 Zeta STO 基组, 同时 C 和 O 原子的 1s 层

收稿日期: 2013-11-13; 修回日期: 2013-12-04.

基金项目: 国家自然科学基金 (基金号 21104081).

作者简介: 王永霞 (1977-), 男, 博士, 助理研究员, 量子化学.

* 通讯联系人, E-mail: ysl@ciac.ac.cn.

电子和 Ti 及 P 原子的 1s-2p 层电子被作为冻结核处理. 同时, 计算还结合了 ZORA 近似来包含相对论效应校正. 最后, 基于过渡态理论, 运用稳态近似处理方法对共聚反应各阶段乙烯与降冰片烯的反应速率常数进行了计算比较.

2 结果与讨论

2.1 催化剂与活性种结构

实验研究中, 合成了一系列的含酚-膦配体的半茂钛化合物 **1a-1f** (图 1), 此系列催化剂在催化乙烯(Et)与降冰片烯(NBE)共聚反应中表现出了相似的性能. 实验中对系列催化剂的结构表征显示 **1a-1c** 中二苯基磷取代基与钛中心之间并未成键, 而 **1d-1f** 中二苯基磷取代基靠近钛中心形成配位键, 我们对 **1a-1f** 的结构优化同样验证了这一点. 造成催化剂结构差异的原因在于催化剂中 P 上两个体积较大的苯环基团与环戊二烯基团(Cp)之间存在较大的空间排斥作用. 以图 1 为例, **1a, 1b** 中 R1 基团分别为 H 及 F, 而 **1c** 中苯环(R1)可以旋转以降低垂直于 Ti-O-C-P 平面方向上的位阻, 因此 **1a-1c** 中 R1 与环戊二烯之间位阻较小, 利于形成 4 配位结构以使得环戊二烯远离二苯基磷基团, 降低整体结构的位阻. 而对 **1d-1f** 来说, 叔丁基与硅甲基在垂直于 Ti-O-C-P 平面的方向上均有较大的位阻, **1d-1f** 的结构是 Cp 与二苯基磷之间排斥作用及 Cp 与 R1 基团之间排斥作用的平衡结果.

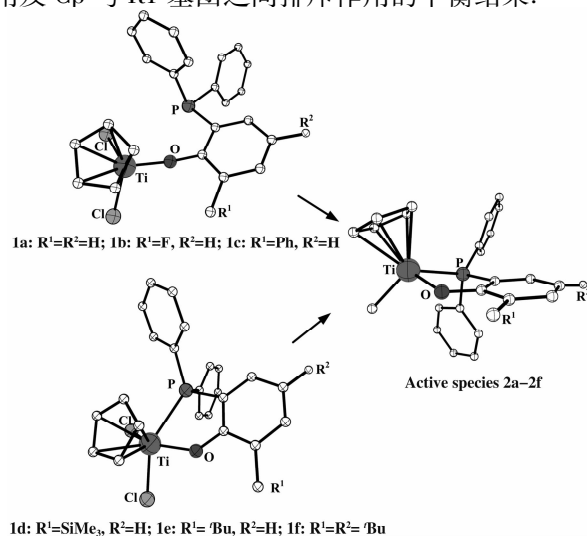


图 1 系列半茂钛化合物的催化剂及相应的阳离子活性种结构示意图

Fig. 1 Scheme of series of half-titanocene complexes and cationic active species

在实验研究中, 助催化剂 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/{}^i\text{Bu}_3\text{Al}$ 的作用为帮助催化剂前体的烷基化反应及随后阳离子活性物种的形成. 首先, 在助催化剂作用下半茂酚-膦钛配合物 **1a** 通过烷基交换反应生成二烷基化合物, 进而一个烷基基团离去, 生成带 1 个正电荷的阳离子物种 $\text{Ti}^+\text{CH}_3[\text{O}-6-(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_5]$ (**2a**), **2a** 才是真正对烯烃聚合反应起到催化作用的活性物种. 由于催化活性种为缺电子的阳离子物种, **2a** 结构中磷原子与钛中心形成配位键有利于补充钛中心电子, 稳定活性种结构. 我们的结构优化计算结果表明 **1d-1f** 形成的阳离子活性种 **2d-2f** 具有与 **2a** 相似的磷钛成键结构, 实验研究中的 ^{31}P 核磁分析结果也进一步验证了这一结论. 因此, 虽然 **1a-1f** 的催化剂结构差异很大, 但它们在助催化剂作用下形成的阳离子活性物种却具有非常相似的结构^[19]. 对此系列钛配合物催化乙烯与降冰片烯共聚反应机理的研究中, 结构相对较小的催化剂 **1a** 被选取为 **1a-1f** 的代表, 以降低理论计算所需的机时耗费.

2.2 乙烯和降冰片烯插入反应机理

如图 2 所示, 根据 Cossée-Arlman 机理, 在半茂酚-膦钛阳离子活性种 **2a** 催化乙烯聚合反应中, 乙烯单体首先靠近 **2a** 的钛中心配位形成插入反应 π 中间体 **2**, 进而经过一个四元环结构的过渡态 **3** 发生插入反应, 这个过程需要克服插入反应能垒, 最后得到的插入反应产物为包含 α -元结作用的配合物 **4**. 需要指出的是, 由于阳离子物种 **2a** 的结构不具有对称性, 因而该催化聚合过程存在两条可能的反应路径: 反应路径 A (乙烯从 O 原子的对位配位于 **2a** 并发生插入反应) 和反应路径 B (乙烯从 P 原子的对位配位于 **2a** 并发生插入反应). 表 1 列出了两条反应路径的势能面信息, 可以看出, 路径 B 的乙烯配位能与插入反应放热与路径 A 近似, 但乙烯插入能垒则远高于路径 A, 说明乙烯单体从 P 原子的对位插入聚合物链要困难得多. 进一步对降冰片烯插入反应的计算得到了同样的结论, 因此在对乙烯及降冰片烯共聚反应的讨论中, 催化聚合过程均采用烯烃单体从催化活性种 O 原子的对位配位并插入聚合物链的反应路径.

与乙烯插入反应机理类似, 降冰片烯单体易于从 O 原子的对位靠近阳离子活性种 **2a** 并发生插入反应. 另外由于 NBE 与催化活性种的配位存在 endo 与 exo 两种构型, 因而 NBE 的插入反应也存在两条

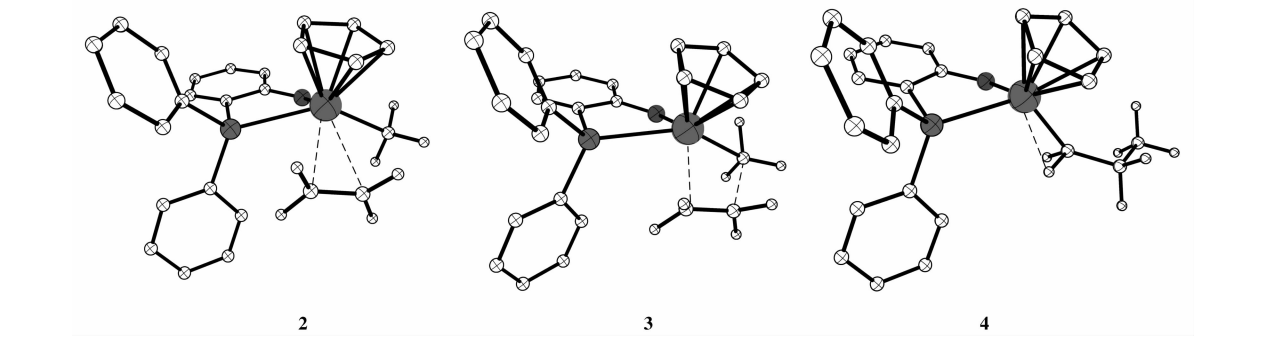


图 2 乙烯初始插入反应的中间体、过渡态及产物的优化结构

Fig. 2 Optimized geometries of π -complex, transition state and product for ethylene insertion reaction catalyzed by active species **2a**

表 1 乙烯初始插入过程两反应路径的反应能垒及放热
Table 1 Energetics of insertion for ethylene on active species **2a**

Pathways	π -complex/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	TS/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔE_a /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔE_i /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
pathway A	-3.28	12.40	15.69	-90.63
pathwayB	2.64	37.78	35.14	-81.36

Pathway A represents the ethylene insertion starting from the opposite side of the O atom in **2a**, while Pathway B represents the ethylene insertion starting from the opposite side of the P atom in **2a**;

$\Delta E_a = (\text{energy of the transition state, } E_{\text{TS}}) - (\text{energy of the } \pi\text{-complex, } E_{\pi})$; $\Delta E_i = (\text{energy of the products}) - (\text{energy of the reactants, } E_r)$

可能反应方式(图 3). 而我们对此 NBE 的插入反应路径的理论计算研究也表明, NBE 的 endo 路径中单体与金属中心配位过程较难, 且其需要越过的反应能垒也远高于 exo 路径. 因此, 对于我们研究的催化体系, NBE 单体插入反应的 exo 方式要远易于 endo 方式. 这一计算结果也与茂金属化合物(MC)及限制几何构型催化剂(CGC)催化降冰片烯聚合的实验及理论研究的结论相一致.

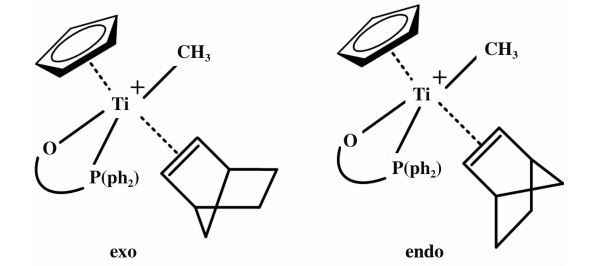


图 3 降冰片烯插入反应的 exo 及 endo 方式
Fig. 3 Scheme of two possible insertion orientations, exo and endo, for the norbornene monomer

图 4 列出了 Et 及 NBE 初始插入 Ti-Me 结构(即 $\text{Ti}^+\text{CH}_3[\text{O}-6-(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_2]$, **2a**)的反应势能面

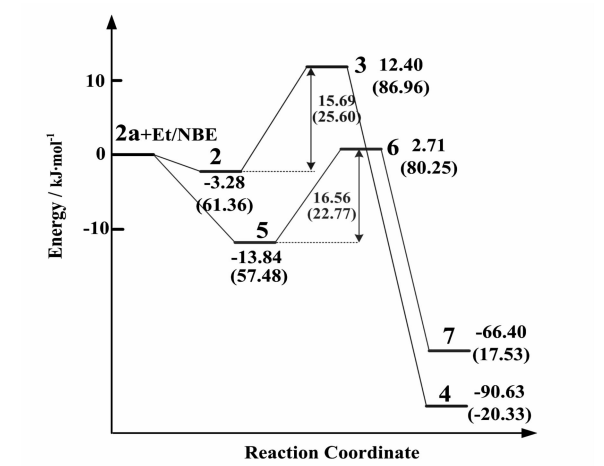


图 4 乙烯/降冰片烯初始插入反应势能面;相应的自由能变化值(298.15 K)列于括号中
Fig. 4 Energy profiles of insertion for ethylene and norbornene on active species **2a**, Gibbs free energy changes at 298.15 K are also reported in parentheses

示意图. 对 Et 与 NBE 的初始插入反应比较可知, NBE 插入反应中 π 中间体 **5** 形成过程的放热高于 Et 插入反应约 $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 说明 NBE 单体靠近并配位于催化活性种 **2a** 的 Ti 中心的过程要比 Et 单

体容易的多. 而其后 Et 插入反应的能垒略低于 NBE. 同时 Et 和 NBE 的插入反应都是强的放热反应, 分别放热 90.63 及 66.40 kJ · mol⁻¹. 当考虑反应的自由能变化时, NBE 单体插入反应的 π 中间体自由能及插入反应自由能垒均低于 Et 单体的插入反应. 总体来说, 对于 Ti-Me 结构的活性种来说, NBE 的插入反应可能较 Et 更为容易.

2.3 乙烯和降冰片烯共聚过程比较

为详细探讨乙烯-降冰片烯共聚机理, 我们按以下 4 种情况分布进行了计算:

$$\text{Ti-E+Et} \rightarrow \text{Ti-EE} \tag{1}$$
$$\text{Ti-E+Nbe} \rightarrow \text{Ti-NE} \tag{2}$$
$$\text{Ti-N+Et} \rightarrow \text{Ti-EN} \tag{3}$$
$$\text{Ti-N+Nbe} \rightarrow \text{Ti-NN} \tag{4}$$

式中 Ti-E 为乙烯初始插入后的产物, (1)、(2) 分别为乙烯和 NBE 插入 Ti-E 的情况. Ti-N 为 NBE 初始插入后的产物, (3)、(4) 分别为乙烯和 NBE 插入到 Ti-N 的两种情况. 表 2 列出了 Et/NBE 共聚反应各步骤的自由能变化值, 图 5 列出了共聚反应各反应步骤的过渡态的结构与特征参数.

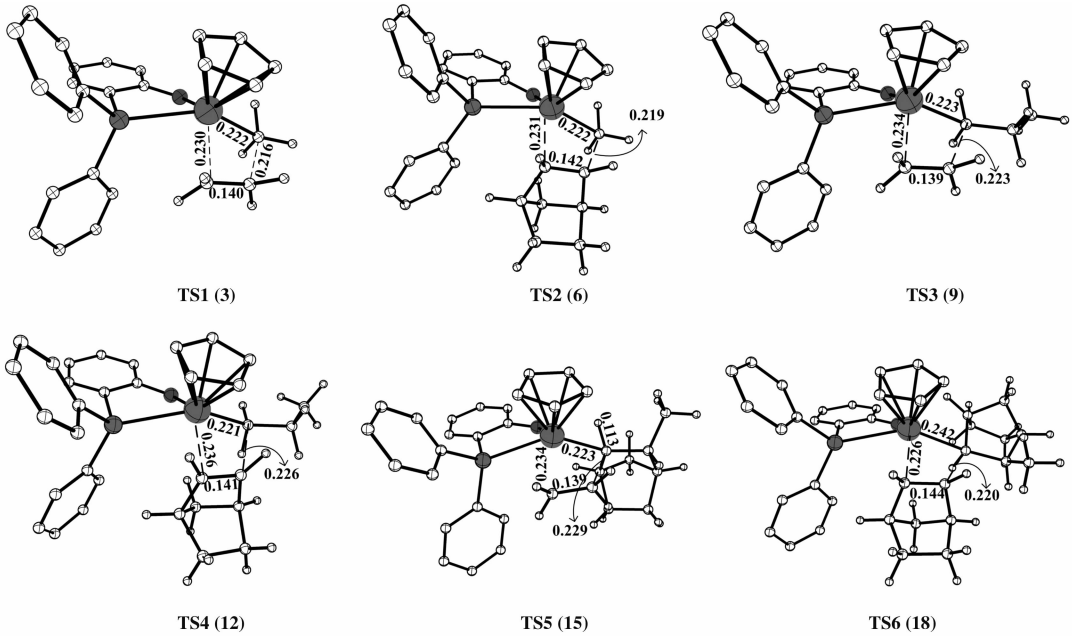


图 5 乙烯和降冰片烯分别插入 Ti-Me、Ti-Et 及 Ti-NBE 结构反应的过渡态优化结构, 键长单位为纳米
Fig. 5 Optimized geometries of transition states for ethylene and norbornene insertion reactions catalyzed by active species **2a**, **4** and **7** respectively, bond lengths in (nm)

表 2 共聚反应各阶段乙烯/降冰片烯插入反应的自由能势能面

Table 2 Free energy profiles of ethylene and norbornene on different kinds of active species during copolymerization

Active species	Monomers	π -complex	TS	ΔE_a
		/(kJ · mol ⁻¹)	/(kJ · mol ⁻¹)	/(kJ · mol ⁻¹)
Ti-Me (2a)	Et	61.36	86.96	25.60
	NBE	57.48	80.25	22.77
Ti-E (4)	Et	58.64	70.78	12.14
	NBE	62.29	75.51	13.22
Ti-N (7)	Et	46.95	55.24	8.30
	NBE	48.71	107.93	59.22

$\Delta E_a = (\text{free energy of the transition state, } E_{\text{TS}}) - (\text{free energy of the } \pi\text{-complex, } E_{\pi})$

从表中可以看出, Et 单体插入 3 种不同结构活性种的 π 中间体自由能及其后的插入反应自由能垒均依 Ti-Me > Ti-E > Ti-N 次序减小, 说明 Et 单体的插入速率受到催化活性种中聚合物链结构的显著影响. 从 Et 插入 Ti-Me 及 Ti-E 结构步骤的比较可知, 对于乙烯均聚反应来说, 其决速步骤为乙烯插入 Ti-Me 结构的初始插入过程, 其后乙烯可以较高速度插入聚合物链. 而对于 Et/NBE 的共聚反应, 一方面 NBE 插入 Ti-Me 结构的 π 中间体自由能及反应自由能垒均低于 Et 插入反应, 即 NBE 单体的引入可以使 Et 的聚合反应越过较难的初始插入步骤. 另一方面, 共聚过程中聚合物链上 NBE 基团的存在也有利于 Et 单体的进一步插入反应. 这一结论将在下面部分关于 Et/NBE 共聚各反应步骤速率比值的讨论部分中做进一步的验证.

当聚合物链为 Ti-E 结构时, NBE 单体插入反应的 π 中间体能量及需要克服的自由能垒 ($13.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 均高于 Et 插入反应但差距较小, 因而 Et 单体插入 Ti-E 结构较 NBE 单体容易但两者速率可能同一量级上. 当聚合物链为 Ti-N 结构时, 由于体积较大的 NBE 单体在靠近钛中心并发生插入反

应过程中, 与 Pph_2 基团、Cp 基团及聚合物链中 NBE 基团之间均有着较大的位阻排斥作用, 因而插入反应自由能垒 ($59.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 远高于初始插入及插入 Ti-Et 结构的情况. 这一计算结果说明 NBE 的连续插入反应在一般条件下较为困难. 与我们的结论相符的是, 实验中对 Et/NBE 共聚产物结构的 ^{13}C 核磁表征表明, 在 NBE 单体浓度较低的情况下, Et/NBE 共聚产物中 NBE 的连续序列很少, 只在 NBE 单体浓度高而 Et 压力低的情况下才可检测到产物中 NBE 连续序列生成.

2.4 乙烯和降冰片烯共聚各反应步骤速率比较

从上面部分的讨论可知, NBE 单体的均聚反应不易发生, 而对于 Et 均聚反应来说, Et 初始插入 Ti-Me 结构的步骤是决速步骤. 相关的实验研究表明, NBE 与乙烯的共聚反应活性大于乙烯均聚反应约两个量级, 即 NBE 单体的存在使得 Et 聚合更加容易. 由于 NBE 与 Et 在初始插入 Ti-Me 结构的难易程度从各自的反应势能面比较不能直观说明问题, 在本部分讨论中我们尝试通过反应自由能的计算来对 NBE 与 Et 插入反应的反应速率进行比较研究.

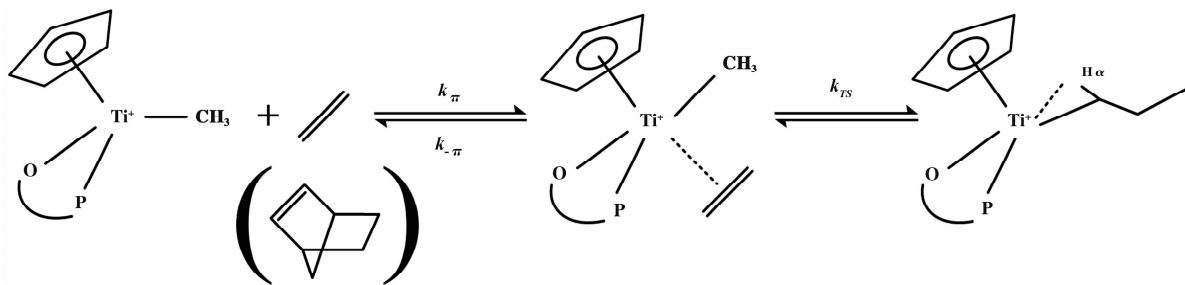


图 6 乙烯/降冰片烯共聚反应示意图

Fig. 6 Copolymerization mechanism of ethylene and norbornene

对于如图 6 所示的过渡金属催化烯烃聚合这样的连续反应来说, 当插入反应 π 中间体与反应物之间形成平衡, 可由稳态近似法推导出插入反应的总反应速率 k 为^[18-19]:

$$k = k_{\text{TS}} k_{\pi} / (k_{-\pi} + k_{\text{TS}})$$

式中 k_{π} 及 $k_{-\pi}$ 分别为 π 中间体与反应物之间平衡向前及向后方向的反应速率常数, k_{TS} 为插入反应最后一步的反应速率常数. 由于反应 π 中间体的形成过程无需克服活化能, k_{π} 主要依赖于烯烃单体浓度, 因而在乙烯与降冰片烯的等摩尔体系中, $k_{\pi}^{\text{E}} \approx k_{\pi}^{\text{N}}$. 进而, $k^{\text{E}}/k^{\text{N}}$ 可以表述为:

$$\frac{k^{\text{E}}}{k^{\text{N}}} \approx \frac{1 + k_{-\pi}^{\text{N}}/k_{\text{TS}}^{\text{N}}}{1 + k_{-\pi}^{\text{E}}/k_{\text{TS}}^{\text{E}}} = \frac{1 + \exp[-(\Delta G_{-\pi}^{\text{N}} - G_{\text{TS}}^{\text{N}})/RT]}{1 + \exp[-(\Delta G_{-\pi}^{\text{E}} - G_{\text{TS}}^{\text{E}})/RT]}$$

式中的 ΔG 为每一步的自由能变化值.

我们通过对 Et 及 NBE 共聚反应各反应步骤自由能计算得到了 Et 及 NBE 插入 Ti-Me 结构的初始插入反应步骤的反应速率比值: $k^{\text{E-Me}}/k^{\text{N-Me}} \approx 0.067$, 即 NBE 插入 Ti-Me 结构的速率高于 Et 相应反应速率约 15 倍. 由于前面部分讨论已证明对于乙烯均聚反应来说, 初始插入步骤是决速步骤. 因而聚合反应过程中 NBE 单体的引入可以使得 Et 插入反应容易越过较难的插入 Ti-Me 结构步骤, 且其

后生成的 Ti-NBE 结构也易于 Et 单体的插入. 我们认为这是含酚-膦配体的半茂钛体系催化 NBE 与 Et 共聚反应的反应活性大于催化 Et 均聚反应约两个量级的最主要原因. 同时需要指出的是由于实验研究是在高温高压条件下进行, 且聚合反应的速率受温度、压力、助催化剂及单体浓度等诸多因素的影响, 因而以上部分计算得到的各反应步骤速率常数的比值只应视为理想情况下的定性结论, 而非精确比值.

NBE 单体对共聚活性影响的另一个可能原因在于由于 NBE 单体的供电子能力高于 Et 单体, 因而对于阳离子催化活性种来说, 聚合物链中 NBE 单体的存在有利于稳定活性种的结构, 减少副反应. 作为例证的是我们的 DFT 计算结果表明 Ti-N 结构的活性种 **7** 的钛中心的 Mulliken 电荷 (1.04) 显著低于 Ti-E 结构的活性种 **4** 及 Ti-Me 结构的活性种 **2a** (分别为 1.08 及 1.10).

在初始插入反应阶段后的共聚反应过程中, 对于 Et 及 NBE 单体插入 Ti-Et 结构的情况, 相应反应速率比值为: $k^{E-E}/k^{N-E} \approx 6.738$. 因而在聚合物链靠近钛中心基团为 Et 基团的情况下, Et 单体插入的反应速率大于 NBE 单体的插入速率, 但 NBE 单体仍有一定几率发生插入反应. 另一方面, 在聚合物链靠近钛中心基团为 NBE 基团时, 由于靠近的 NBE 单体与聚合物链中 NBE 基团之间位阻排斥作用较强, NBE 的连续插入反应很难发生. 总体来说, 在 Et 与 NBE 共聚反应产物中, NBE 基团的数量应少于 Et 基团的数量.

3 结论

综上所述, 我们运用密度泛函方法对含酚-膦配体的半茂钛化合物催化乙烯与降冰片烯共聚反应进行了理论研究, 明确了共聚反应各步骤的详细机理及决速步骤. 共聚反应势能面及各步骤反应速率的计算结果表明 NBE 的存在可以使得 Et 插入反应容易越过较难的插入 Ti-Me 结构步骤. 这是 NBE 与 Et 共聚反应的反应活性远大于催化 Et 均聚反应的最主要原因.

参考文献:

[1] Brintzinger H H, Fischer D, Mülhaupt R, *et al.* Stereospecific olefin polymerization with chiral metallocene catalysts [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1995, **34**: 1143–

1170.
[2] Coates G W. Precise control of polyolefin stereochemistry using single-site metal catalysts [J]. *Chem Rev*, 2000, **100**: 1223–1252.
[3] Novak L S. Copolymerization of polar monomers with olefins using transition-metal complexes [J]. *Chem Rev*, 2000, **100**: 1479–1494.
[4] Chen Ming-liang (陈明亮), Chen Ping-ping (陈平平), Huang Ke-long (黄可龙). Status of Research on Metallocene Polymerization Catalysts (茂金属聚合催化剂的研究现状) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2000, (2): 154–160.
[5] Gibson V C, Spitzmesser S K. Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis [J]. *Chem Rev*, 2003, **103**: 283–316.
[6] McKnight A L, Waymouth R M. Group 4 ansa-cyclopentadienyl-amido catalysts for olefin polymerization [J]. *Chem Rev*, 1998, **98**: 2587–2598.
[7] Qi Chang-he, Zhang Suo-bo, Sun Jing-hui. Synthesis, structure and ethylene polymerization behavior of titanium phosphinoamide complexes [J]. *J Organomet Chem*, 2005, **690**: 2941–2946.
[8] Willoughby C A, Duff R R, Buchwald S L, *et al.* Preparation of novel titanium complexes bearing o-phosphinophenol ligands [J]. *Organometallics*, 1996, **15**: 472–475.
[9] Long R J, Gibson V C, White A J P, *et al.* Combining hard and soft donors in early-transition-metal olefin polymerization catalysts [J]. *Inorg Chem*, 2006, **45**: 511–513.
[10] Long R J, Gibson V C, White A J P. Group 4 metal olefin polymerization catalysts stabilized by bidentate O, P ligands [J]. *Organometallics*, 2008, **27**: 235–245.
[11] Tang Xiao-yan, Wang Yong-xia, Li Yue-sheng, *et al.* Highly efficient ethylene/norbornene copolymerization by o-Di(phenyl)phosphanylphenolate-based half-titanocene complexes [J]. *J Polym Sci Part Polym Chem*, 2013, **51**: 1585–1594.
[12] Baerends E J, Ellis D E, Ros P. Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations - I. the computational procedure [J]. *Chem Phys*, 1973, **2**: 41–51.
[13] Baerends E J, Ros P. Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations - II. the effect of exchange scaling in some small molecules [J]. *Chem Phys*, 1973, **2**: 52–59.
[14] te Velde G, Baerends E J. Numerical-integration for polyatomic systems [J]. *J Comput Phys*, 1992, **99**: 84–

- 98.
- [15] Fonseca C G, Visser O, Snijders J G, *et al.* In *Methods and Techniques in Computational Chemistry*. METECC-95 [M]. Cagliari; STEF, 1995. 305.
- [16] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior [J]. *Phys Rev A*, 1988, **38**: 3098–3100.
- [17] Perdew J P. Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogeneous electron-gas [J]. *Phys Rev B*, 1986, **33**: 8822–8824.
- [18] Kim E G, Klein M L. Density functional study of ethylene-norbornene copolymerization via metallocene and constrained-geometry catalysts [J]. *Organometallics*, 2004, **23**: 3319–3326.
- [19] Full details are provided in the Support Information.

Theoretical Study on the Mechanism of Ethylene/Norbornene Copolymerization Catalyzed by Half-titanocene Complexes

WANG Yong-xia, LI Yue-sheng*

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

Abstract: Mechanism of copolymerization of ethylene and norbornene (NBE) catalyzed by half-titanocene complexes bearing *o*-di(phenyl)phosphanylphenolate ligands have been studied *via* density functional theory (DFT). Geometry optimization for catalysts and active species indicated that although this series of half-titanocene complexes have two kinds of structures which are four-coordinated and five-coordinated, they all have similar cationic active species structures in the present of cocatalyst. In polymerization, the olefin coordination insertion reaction will initiate from the *trans* position to the O atom of active species. Energy profiles and reaction-rate calculations results indicated that the insertion of ethylene into the Ti-Me bond process is obviously difficult than the insertion of ethylene into the Ti-Et bond process, lead to the conclusion that the chain initialization process is the rate-determining step of the ethylene homopolymerization. On the contrary, the chain initialization process of norbornene homopolymerization is much more easy, but the insertion of norbornene into the Ti-NBE bond process is very difficult due to the larger steric bulk of norbornene. For the Et/NBE copolymerization, the chain initialization process is relatively easy by the presence of NBE monomer, then the ethylene and fewer norbornene can insert into the polymer chain continuously. That is the main reason for why these half-titanocene complexes displayed excellent ability to ethylene/NBE copolymerization in experimental investigations, while they only exhibited low activities for ethylene homopolymerization.

Key words: density functional theory(DFT); half-titanocene; olefin copolymerization; catalytic mechanism