Развернутый отчет.

Квантовохимическое и экспериментальное исследование молекулярных моделей стереоспецифических активных центров нанесенных титанмагниевых катализаторов полимеризации пропилена.

Трубицын Дмитрий Александрович Потапов Александр Геннадьевич

Объявленные цели проекта.

Основная цель проекта была сформулирована ранее следующим образом. Исследование молекулярных моделей стереоспецифических активных центров, включающих электронодонорные соединения (стереорегулирующий компонент) и хлорид титана для нанесенных титанмагниевых катализаторов Циглера-Натта. Выявление связи между составом и строением электронодонорного соединения и строением активных центров и их стереорегулирующей способностью.

В рамках данного проекта предполагалось проведение расчетов свойств (энергия формирования, геометрия, ИК спектр) комплексов стереорегулирующих электронодонорных соединений и хлорида титана на поверхности хлорида магния с неэмпирического MO ЛКАО квантово-химического использованием метола функционала плотности. Предполагалось, что расчеты будут проводиться в тесной связи с соответствующими экспериментальными исследованиями поверхностных электронодонорных соединений В комплексов нанесенных титанмагниевых катализаторах методом Фурье ИК спектроскопии диффузного отражения.

В ходе проекта предполагалось выполнение следующих этапов:

1) Освоение квантовохимических методов расчетов с периодическими граничными условиями в рамках теории функционала плотности.

2) Построение моделей участков поверхности хлорида магния, содержащих все возможные центры адсорбции с применением периодических методов квантовой химии.

3) Выбор квантово-химических подходов, обеспечивающих наилучшее соответствие рассчитанных и экспериментальных ИК спектров некоторых соединений с хорошо изученной структурой.

4) Расчет свойств моделей (энергия формирования, геометрия, ИК спектр) поверхностных комплексов ряда электронодонорных стереорегулирующих соединений (этилбензоат, диалкилфталаты) и хлорида титана неэмпирическими методами квантовой химии, в том числе периодическими методами.

5) Синтез и исследование методом ИК спектроскопии диффузного отражения комплексов стереорегулирующих соединений на поверхности высокодисперсного хлорида магния.

6) Синтез и исследование методом ИК спектроскопии диффузного отражения титанмагниевых катализаторов (систем, содержащих стереорегулирующий и активный компонент).

7) Отнесение полос в экспериментальных ИК спектрах на основе результатов соответствующих расчетов с целью определения геометрии структур поверхностных соединений.

8) Определение подходов для целенаправленного подбора электронодонорных соединений, позволяющих регулировать стереоспецифичность и активность

катализаторов.

Степень выполнения поставленных в проекте задач.

В соответствии с заявленным планом выполнения проекта:

1) Освоены методы расчетов в рамках теории функционала плотности в базисе плоских волн с периодическими граничными условиями. Скомпилированы и установлены соответствующие пакеты программ – CPMD, PWSCF, SFHingX.

2,3) Построены модели поверхности хлорида магния и определены квантовохимические подходы, обеспечивающие очень хорошее согласие результатов расчетов с экспериментальными данными по адсорбции таких соединений как моноксид углерода, 4-гептанон (C₇OH₁₄) и этилбензоат (C₉O₂H₁₀).

Было показано, что широко используемые кластерные модели поверхности хлорида магния, основанные на хорошо изученной геометрии идеального кристалла, оказались неподходящими для высокоточных расчетов ИК спектров адсорбированных соединений, так как в таких моделях не учитываются существенные эффекты релаксации свободной поверхности хлорида магния. Центры адсорбции (3-, 4- и 5-и координированные атомы Mg) в таких моделях представляют собой существенно более сильные Льюисовские центры, чем они есть в действительности.

Для построения кластерных моделей поверхности, учитывающих эффекты релаксации и обеспечивающих более высокую точность при моделировании ИК спектров, были проведены расчеты геометрии свободных граней хлорида магния в периодических граничных условиях с использованием базиса плоских волн в рамках теории функционала плотности. Кластерные модели, основанные на геометрии релаксированных граней хлорида магния, обеспечили существенно лучшее согласие результатов расчетов с экспериментальными данными по адсорбции СО, 4-гептанона и этилбензоата.

4) С использованием определенных нами моделей и методов в рамках теории функционала завершены расчеты свойств (геометрия, плотности энергия формирования, спектр) таких электронодонорных стереорегулирующих ИК соединений, как этилбензоат (С₉O₂H₁₀), дибуилфталат (С₁₆O₄H₂₂) и диэтоксисукцинат (С14О4Н22). Расчеты свойств адсорбированного хлорида титана (геометрия, энергия формирования) были проведены как в ограниченной кластерной модели, так и в неограниченной модели в периодических граничных условиях.

5.6) Задача по данным пунктам выполнена полностью: синтезированы и исследованы образцы донор/MgCl₂ и катализаторы TiCl₄/донор/MgCl₂ различного состава. Методом ИК-спектроскопии диффузного отражения исследовано состояние и распределение стереорегулирующих электронодонорных соединений различного состава (внутренних доноров) в нанесённых титанмагниевых катализаторах состава TiCl₄/донор/MgCl₂. Дополнительно были исследованы образцы, содержащие в качестве внутреннего донора 2,3-диизопропил-диэтоксисукцинат, который является одним из новых на данный момент внутренних доноров и имеет ряд особенностей в регулировании молекулярно-массовых характеристик полипропилена по сравнению с фталатами. Также изучено влияние внутренних доноров на молекулярно-массовое распределение (ММР) получаемого полипропилена. Распределение этилбензоата на поверхности MgCl₂ значительно отличается от распределения фталатов. Распределение сукцината на поверхности MgCl₂ имеет частичное сходство с распределением этилбензоата. На катализаторах с этилбензоатом и диэтоксисукцинатом образуется полипропилен с большей молекулярной массой и уширенным ММР по сравнению с полипропиленом, получаемым на катализаторах, содержащих фталаты.

7) Ha основании результатов расчетов ИК спектров электронодонорных стереорегулирующих соединений было проведено соотнесение полос R экспериментальных ИК спектрах этилбензоата и дибутилфталата. Согласие с высокой точностью результатов расчетов и экспериментов подтверждает корректность предложенных моделей и методов для моделирования свойств соединений, адсорбированных на поверхности хлорида магния. Кроме того, согласие эксперимента с расчетами позволяет утверждать, что геометрия этилбензоата и дибутилфталата, адсорбированных на центрах адсорбции поверхности хлорида магния, определена корректно.

На основании экспериментальных ИК данных получена информация о распределении активного компонента TiCl₄ в нанесённых титанмагниевых катализаторах по типам поверхностных центров носителя MgCl₂. Это позволило сузить круг рассматриваемых моделей при квантово-химическом исследовании.

8) Проведённые исследования показали, что разные типы стереорегулирующих соединений могут отличаться друг от друга по распределению на поверхности носителя и соответственно приводить к различному распределению активного компонента TiCl₄. Таким образом, путём комбинации нескольких типов можно добиваться требуемого распределения активного компонента и свойств катализатора.

Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта.

Теоретическая часть.

Все квантово-химические расчеты проводились в рамках теории функционала плотности. Расчеты энергии ограниченных моделей (кластерное приближение) проводились с использованием гибридного функционала плотности B3LYP и стандартного базисного набора 6-31G* при помощи пакета программ Gaussian98. При необходимости к кластерам хлорида магния присоединялись насыщающие ОН группы для того, чтобы сделать внешнюю электронную оболочку закрытой. Рассчитанные ИК спектры адсорбированных соединений домножались на масштабирующий множитель равный отношению измеренной экспериментально и рассчитанной теоретически некоторой характерной ИК полосы адсорбата в газовой фазе. Например, в случае адсорбции СО масштабирующий множитель вычислялся как отношение измеренной и рассчитанной частоты колебания связи газофазного С=О.

В качестве модели поверхности хлорида магния использовались небольшие (как правило $Mg_6Cl_{10}(+2OH)$ и Mg_7Cl_{14}) релаксированные кластеры, с геометрией, соответствующей геометрии свободной поверхности хлорида магния. Для построения таких кластеров проводилась оптимизация геометрии свободных граней хлорида магния, а затем из полученных релаксированных граней вырезались соответствующие кластеры.

Расчеты геометрии свободной поверхности проводились в периодических граничных условиях с использованием базиса плоских волн с максимальной энергией 25 Ry. В расчетах использовались локальный обменно-корреляционный функционал (LDA) и соответствующий сохраняющий нормировку (norm-conserving) псевдопотенциал. Валентные состояния включали в себя 3s состояния для атомов Mg и 3s и 3p состояния для атомов Cl. Кроме того, использовалась сетка k-точек 8x8x1 равномерно заполняющая зону Бриллюэна. Расчеты проводились с использованием пакета программ PWSCF.

Такой комбинированный подход для моделирования адсорбции на поверхности хлорида магния был использован впервые. До этого все расчеты проводились либо с использованием идеальных, нерелаксированных кластеров хлорида магния, что

приводило к систематически завышенным энергиям адсорбции, либо полностью в периодических граничных условиях, что накладывало существенные ограничения на размер молекулы адсорбата. Вычисление геометрии свободной поверхности в периодических граничных условиях, а затем использование полученных результатов в кластерном приближении позволило достичь высокой точности в моделировании ИК спектров веществ, адсорбированных на поверхности хлорида магния.

Отдельно отметим, что моделирование взаимодействия TiCl₄ с поверхностью хлорида магния было проведено как в рамках описанного выше подхода, так и в периодических граничных условиях с использованием базиса плоских волн. В таких периодических расчетах использовались нелокальный обменно-корреляционный функционал (PW91) и соответствующий мягкий (ultra-soft) псевдопотенциал. Валентные состояния включали в себя 3s состояния для атомов Mg, 3s и 3p состояния для атомов Cl и 3s, 3p, 3d и 4s для атомов Ti.

Экспериментальная часть.

Для приготовления образцов донор/MgCl₂ и катализаторов TiCl₄/донор/MgCl₂ использовался высокодисперсный MgCl₂, полученный взаимодействием порошка магния с бутилхлоридом в среде гептана при 98°C. Получаемый таким образом носитель MgCl₂ имеет S_{БЭТ} около 100 м²/г и содержит в своём составе около 5 вес.-% побочных органических продуктов.

Образцы донор/MgCl₂ синтезировались взаимодействием внутренних доноров с суспензией носителя MgCl₂ в гептане или хлорбензоле при температурах от -50°C до 115°C, условия приготовления выбирались в зависимости от количества наносимого донора. Содержание доноров в таких образцах находилось в диапазоне от 0.25 до 50 вес. %.

Титанмагниевые катализаторы $TiCl_4/донор/MgCl_2$ синтезировались обработкой носителя $MgCl_2$ смесью $TiCl_4/XF$ (1:1 об., мольное отношение Ti/Mg=10) в присутствии внутренних доноров (мольное отношение донор/MgCl_2=0.07) в течение одного часа при 115°C и двумя последующими обработками смесью $TiCl_4/XF$ (1:1 об., мольное отношение Ti/Mg=10) по полчаса при 115°C.

Содержание доноров в образцах анализировалось весовым методом (диалкилфталаты), газовой хроматографией (этилбензоат) и ЯМР-спектроскопией на ядрах ¹³С или ¹Н (этилбензоат, сукцинат и выборочно диалкилфталаты).

Испытания катализаторов в полимеризации пропилена проводили в среде гептана при 70°С, давлении пропилена 4.6 бар, 1.2 об.-% H₂, в течение одного часа. В качестве сокатализатора использовался AlEt₃ ([AlEt₃]=5ммоль/л), внешний донор – PrSi(OMe)₃, отношение Al/Si=20.

ИК спектры диффузного отражения снимали на спектрометре Bruker Vector 22 FTIR, оборудованном сухой азотной камерой. Для измерений высушенные в вакууме образцы помещали в герметичные кюветы с окнами из CaF₂. Проведенные ИК исследования не имеют аналогов в мире.

Измерения молекулярно-массового распределения (ММР) полипропилена проводили методом гель-проникающей хроматографии на приборе "Waters Model 150C" при температуре 140°C.

Важнейшие результаты.

1) Определена структура (геометрия) центров адсорбции на поверхности хлорида магния. Подтверждено, что многообразие центров адсорбции на поверхности хлорида

магния, в основном, исчерпывается 3-, 4- и 5-и координированными атомами Мg.

В рамках теории функцианала плотности в периодических граничных условиях с использованием базиса плоских волн нами была проведена оптимизация геометрии трех различных свободных граней хлорида магния. Поверхность таких граней содержала 3-, 4- или 5-и координированные атомы Mg соответственно. На основании полученных данных о геометрии свободных граней, были построены небольшие кластеры хлорида магния: Mg_6Cl_{10} (рисунок 1), Mg_7Cl_{14} и некоторые другие. Геометрия центров адсорбции в таких кластерах существенно отличалась от геометрии центров адсорбции в широко используемых моделях, основанных на геометрии идеального кристалла хлорида магния (максимальное изменение длины связи Mg-Cl на поверхности составило 0.2 A).



рисунок 1: релаксированные кластеры Mg₆Cl₁₀ (с 3-, 4- и 5- координированным центром адсорбции), вырезанные с соответствующих релаксированных граней хлорида магния.

На примере адсорбции СО было показано, что использование таких релаксированных кластеров в сочетании с методами квантовой химии, описанными в выше, позволяет достичь точности в моделировании ИК спектров лучше, чем 10 см⁻¹ (таблица 1).

	v(CO), см ⁻¹			E _{ADS} , eV		
	Mg(3C)	Mg(4C)	Mg(5C)	Mg(3C)	Mg(4C)	Mg(5C)
эксперимент	2210	2190	2170	_	_	_
идеальный фикс. центр	2243	2216	2194	-0.92	-0.67	-0.46
идеальный своб. центр	2235	2216	2194	-0.80	-0.67	-0.46
релакс.	2213	2182	2178	-0.78	-0.28	-0.29
	L(Mg-C), Å			L(C=O), Å		
	Mg(3C)	Mg(4C)	Mg(5C)	Mg(3C)	Mg(4C)	Mg(5C)
идеальный фикс. центр	2.32	2.35	2.41	1.126	1.129	1.131
идеальный своб. центр	2.34	2.36	2.41	1.127	1.129	1.131
релакс.	2.33	2.69	2.55	1.127	1.133	1.133

таблица 1: геометрия, ИК-полосы и энергия адсорбции СО, адсорбированного на трех различных центрах адсорбции хлорида магния. Значения, полученные с использованием различных моделей хлорида магния приведены в сравнении с экспериментальными данными.

Неточность в вычислении полос ИК спектров в случае использования идеальных

кластеров составляла порядка 30 см⁻¹ и, как это нами было показано, определялась именно недостатками модели идеальных кластеров.

По результатам моделирования адсорбции СО с использованием релаксированных кластеров хлорида магния подготовлена и отправлена в редакцию журнала *Journal of Molecular Catalysis* статья "A new model of the adsorption surface sites of the activated MgCl2.", Dmitry A. Trubitsyn*, Vladimir A. Zakharov and Ivan I. Zakharov.

Сравнение экспериментально полученных ИК спектров гептанона и этилбензоата с соответствующими спектрами, вычисленными в приближении как идеальных, так и релаксированных кластеров, также однозначно выявило преимущества использования релаксированных кластеров хлорида магния для моделирования адсорбции различных соединений.

2) Рассчитаны свойства (геометрия, энергия формирования, ИК спектры) адсорбированных на поверхности хлорида магния электронодонорных стереорегулирующих соединений, дибутилфталат, таких как этилбензоат, диэтоксисукцинат. На (рисунке 2) приведена геометрия и энергия адсорбции этилбензоата, на 5-, 4- и 3-х координированных атомах Мд поверхности хлорида магния. На (рисунке 3) приведены рассчитанные с использованием различных моделей поверхности хлорида магния ИК спектры (область валентных колебаний связи С=О, наиболее чувствительных к свойствам центра адсорбции) адсорбированного этилбензоата в сравнении с экспериментальным спектром. На (рисунке 3а) представлены спектры, вычисленные в приближении идеальных кластеров хлорида магния с полностью зафиксированной геометрией. На (рисунке 3b) представлены спектры, вычисленные в приближении идеальных кластеров со свободным центром адсорбции. Легко видеть, что попытка учесть эффекты релаксации путем размораживания центра адсорбции не приводит к улучшению точности ИК спектров. На (рисунке 3с) представлены спектры, вычисленные в приближении релаксированных кластеров.

На (рисунке 4) и (рисунке 5) представлены геометрии и энергии адсорбции дибутилфталата и диэтоксисукцината, соответственно.



рисунок 2: геометрия этилбензоата, адсорбированного на на 5-, 4- и 3-х координированных центрах, на рисунке также указаны соответствующие энергии адсорбции



рисунок 3: сравнение экспериментального и рассчитанных ИК спектров этилбензоата, адсорбированного на трех различных центрах: а) в приближении полностью зафиксированного идеального кластера, b) в приближении идеального кластера со свободным центром адсорбции, c) в приближении релаксированного кластера.



рисунок 4: геометрия дибутилфталата, адсорбированного на 5-, 4- и 3-х координированных центрах, на рисунке также указаны соответствующие энергии адсорбции



рисунок 5: геометрия диэтоксисукцината, адсорбированного на 5-, 4- и 3-х координированных центрах, на рисунке также указаны соответствующие энергии адсорбции

3) Рассчитаны свойства (геометрия, энергия формирования) TiCl₄, адсорбированного на поверхности хлорида магния. На (рисунке 6) приведены геометрия и энергия адсорбции TiCl₄, адсорбированного на разных гранях хлорида магния, вычисленные методом с периодическими граничными условиями. На (рисунке 7) приведены геометрия и энергия адсорбции TiCl₄, адсорбированного на разных гранях хлорида магния, вычисленные в кластерном приближении.



рисунок 6: геометрия и энергия формирования комплекса TiCl₄ на гранях (100) и (110) хлорида магния, соответственно.



рисунок 7: геометрия и энергия формирования комплекса TiCl₄ на гранях (100) (найдено два комплекса) и (110) хлорида магния, соответственно.

4) Было установлено, что внутренние доноры образуют несколько типов комплексов на поверхности носителя MgCl₂ (катализатора), в частности, с 3-, 4- или 5ти координированными ионами Mg. Адсорбция этилбензоата (не по насыщению) на поверхности носителя не является селективной: все три типа комплексов образуются в соизмеримых количествах. В случае диалкилфталатов и сукцината наблюдается образование предпочтительное одного ИЗ комплексов (наиболее слабого, характеризующегося более высокочастотными колебаниями карбонильных групп). При синтезе катализаторов присутствие TiCl₄ приводит к значительному снижению (в 2-3 раза) содержания доноров на поверхности носителя. При этом этилбензоат в основном образует на поверхности носителя комплексы с 4-х координированными ионами Mg на грани (110). Присутствие TiCl₄ не оказывает значительного влияния на распределение диалкилфталатов и сукцината на поверхности носителя. Установлено, что суммарное количество соединений (донор или донор+TiCl₄) на поверхности носителя практически не изменяется при переходе от образцов донор/MgCl₂, в которых донор нанесён по насыщению, к катализаторам. Это показало очевидную конкуренцию донора и TiCl₄ за одни и те же центры адсорбции поверхности носителя и позволило определить распределение TiCl₄ на поверхности носителя.

5) Свойства исследуемых катализаторов были изучены в полимеризации пропилена. Полученные данные показали значительные отличия фталатов от этилбензоата и сукцината как по влиянию на молекулярную массу и молекулярномассовое распределение полипропилена, так и по распределению доноров на поверхности катализаторов. В то же время, катализаторы, содержащие сукцинат, близки к катализаторам, содержащим фталаты по выходу изотактического полипропилена. Таким образом, катализатор, содержащий в качестве внутреннего донора сукцинат, обладает свойствами как фталатсодержащих катализаторов (стереорегулирование), так и катализатора с этилбензоатом (влияние на молекулярную массу и молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полипропилена). Полученные данные позволяют предположить, что возможной причиной сходного с этилбензоатом влияния на молекулярную массу является найденное методом ИК спектроскопии частичное сходство в распределении доноров и TiCl₄ на поверхности носителя для катализаторов, содержащих этилбензоат и сукцинат.

По результатам выполненных экспериментальных исследований опубликована статья "DRIFT study of internal donors in supported Ziegler-Natta catalysts", A.G. Potapov, G.D. Bukatov, V.A. Zakharov (Journal of Molecular Catalysis), а также отправлена в редакцию и катализ статья "Исследование журнала Кинетика состояния стереорегулирующих электронодонорных соединений различного состава В титанмагниевых катализаторах полимеризации пропилена методом ИК-спектроскопии диффузного отражения", А.Г. Потапов, В.А. Захаров, Г.Д. Букатов.

Направления дальнейших фундаментальных или прикладных исследований, позволяющие Институту занять лидирующее положение в данной области.

Титанмагниевые катализаторы полимеризации пропилена используются вместе с алюминийорганическим сокатализатором (AlR₃). При взаимодействии катализатора с сокатализатором происходит восстановление активного компонента TiCl₄ и формирование активных центров. В этой связи нами предполагается теоретически и экспериментально исследовать изменения, происходящие с катализатором в процессе взаимодействия с алюминийорганическим сокатализатором. Предполагаемые исследования, также как и проведённые в рамках данной работы, будут иметь уникальный характер.

Список публикаций по материалам работы.

1) A.G. Potapov, G.D. Bukatov, V.A. Zakharov,

"DRIFT study of internal donors in supported Ziegler-Natta catalysts", J. of Molecular catalysis A: Chemical 246 (2006) 248-254.

2) А.Г. Потапов, В.А. Захаров, Г.Д. Букатов,

"Исследование состояния стереорегулирующих электронодонорных соединений различного состава в титанмагниевых катализаторах полимеризации пропилена методом ИК-спектроскопии диффузного отражения", *Кинетика и катализ*, статья принята к публикации.

3) Dmitry A. Trubitsyn*, Vladimir A. Zakharov and Ivan I. Zakharov,

"A new model of the adsorption surface sites of the activated MgCl₂.", *J. of Molecular catalysis*, under review.

4) Dmitry A. Trubitsyn*, Alexander G. Potapov, Vladimir A. Zakharov,

"CO and Lewis acid bases adsorption on MgCl₂ surface: precise IR spectra simulation, comparison with the experiment", Research Advances in rational Design of Catalysts and Sorbents, IFP International Conference, 14-16 December 2005, IFP-Lyon, France.

Подпись ответственного исполнителя МПП.