

**«Экспериментальное и теоретическое исследование строения титанмагниевого катализатора полимеризации  $\alpha$ -олефинов на атомно-молекулярном уровне»**

*Стукалов Денис Владимирович*

## **Введение**

В настоящее время полимеризация на титанмагниевого катализаторах (ТМК) является основным способом промышленного синтеза таких крупнотоннажных полимеров как полиэтилен и стереорегулярный полипропилен.<sup>1</sup> Активные центры ТМК образуются в два этапа: на первом происходит взаимодействие  $TiCl_4$  с активированным  $MgCl_2$ , приводящее к хемосорбции  $TiCl_4$ , по-видимому, на гранях (104) и (110)  $MgCl_2$ ; на втором – взаимодействие поверхностных комплексов  $TiCl_4$  с триалкилалюминием  $AlR_3$ , приводящее к восстановлению и алкилированию поверхностных комплексов  $Ti^{4+}$ .<sup>1</sup> Кроме того, на обеих стадиях возможно введение электронодонорных соединений (например, дибutilфталата и фенилтриметоксисилана), хемосорбция которых приводит к резкому увеличению стереоселективности катализатора (в этом случае массовая доля изотактического полипропилена достигает 90-99%). Несмотря на то, что огромное число работ было посвящено исследованию данных систем, всё ещё остаётся дискуссионным строение и распределение активных центров, механизм их образования и функционирования, в полной мере не ясна роль электронодонорного соединения (ЭС) в обеспечении высокой стереоспецифичности катализатора.

### **1. Цель работы**

Настоящий поисковый проект направлен на развитие представлений о молекулярном строении нанесённых титанмагниевого катализатора полимеризации  $\alpha$ -олефинов.

### **2. Основные задачи проекта**

1. Установить распределение адсорбционных центров на поверхности носителя (активированного  $MgCl_2$ );
2. Установить закономерности заполнения поверхности  $MgCl_2$  электронодонорным соединением и  $TiCl_4$ ;

---

<sup>1</sup> Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Application / Ed. E. P. Moore. New-York: Hanser Publishers, 1996. – 248 p.

3. Установить локализацию поверхностных комплексов электронодонорного соединения и  $TiCl_4$  на поверхности носителя;
4. Предложить вероятные структуры для поверхностных комплексов  $Ti^{4+}$  и  $Ti^{3+}$  в катализаторе;
5. Предложить механизм образования активных центров из предшественников – поверхностных комплексов  $Ti^{4+}$ ;
6. Установить взаимосвязь между строением активного центра и его реакционной способностью в полимеризации этилена.

### **3. Степень выполнения поставленных задач**

За отчётные период выполнены все поставленные задачи. Основные результаты проведённых исследований опубликованы в открытой печати.

### **4. Методы и подходы, использованные на данном этапе выполнения проекта**

*Экспериментальные методики.* Посредством взаимодействия различных по химическому строению ЭС с активированным  $MgCl_2$  в среде органического растворителя (хлорбензол или гептан) в присутствии и отсутствии активного компонента  $TiCl_4$  был приготовлен ряд образцов состава ЭС/ $MgCl_2$  и  $TiCl_4$ /ЭС/ $MgCl_2$ . Данные образцы были исследованы методом ИК спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) и аналитическими методами (высокоэффективная жидкостная хроматография, атомно-эмиссионная спектрометрия).

*Квантово-химические расчёты.* Расчёты проведены в рамках метода функционала плотности с периодическими граничными условиями. Использовался функционал Пердю-Ванга PW91 в базе плоских волн с энергией обрезания 20 Ry. Остовные электроны были заменены ультрамягкими атомными псевдопотенциалами.

### **5. Основные научные результаты, полученные за отчётный период**

#### **5.1. Экспериментальная часть (задачи № 1-3)**

##### **5.1.1. Исследование адсорбции стереорегулирующего соединения на образце активированного $MgCl_2$ .**

Было исследовано взаимодействие этилбензоата (ЭБ) и диизобутилфталата (ДиБФ) с активированным  $MgCl_2$  в двух растворителях (хлорбензол, н-гептан) при различных температурах (20-110 °С). Установлено, что взаимодействие в хлорбензоле (ХБ) приводит к наименьшему разнообразию продуктов: полоса колебаний карбонильных групп ЭБ в образце, синтезированном в ХБ, может быть разложена всего на две составляющие, тогда как

полоса колебаний карбонильных групп ЭБ в образце, синтезированном в н-гептане, представляет собой наложение большего числа составляющих (рис. 1). Кроме того, обнаружено, что при взаимодействии ЭБ с  $MgCl_2$  в н-гептане образуется две группы продуктов: растворимые и нерастворимые в ХБ. В связи с этим было заключено, что в н-гептане ЭБ образует как молекулярные продукты (молекулярные комплексы состава  $MgCl_2 \cdot nЭБ$ ), которые растворимы в ХБ, так и поверхностные комплексы с пяти- и четырёхкоординированными катионами магния; тогда как в хлорбензоле ЭБ образует только поверхностные соединения.

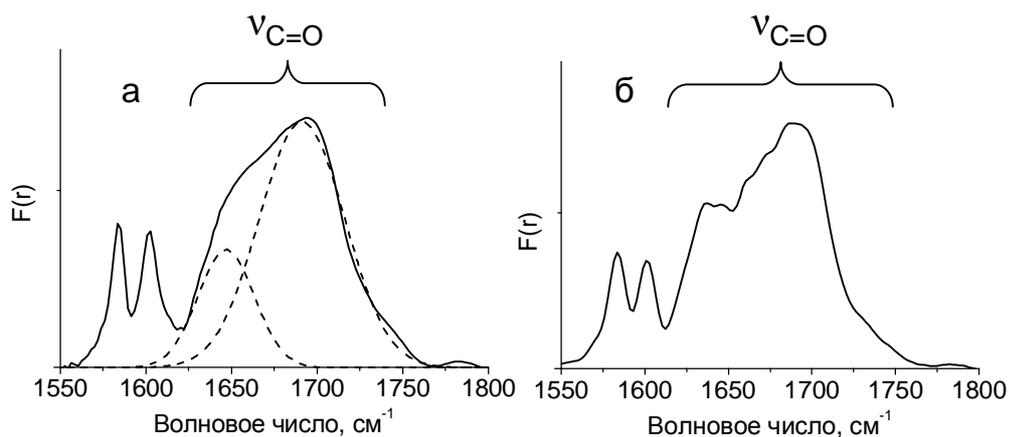
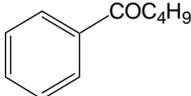
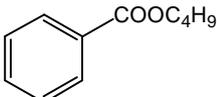
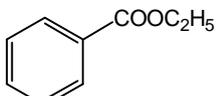
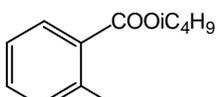
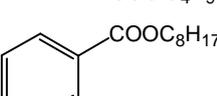


Рис. 1. ИК спектры в области колебаний карбонильных групп для образцов ЭБ/ $MgCl_2$ , полученных в ХБ (а) и н-гептане (б) при 30°C.

В результате разложения полос колебаний карбонильных групп адсорбированных ЭБ и ДиБФ на две составляющие (рис. 1а) была получена информация об их распределении на поверхности носителя (Таблицу 1). Оказалось, что распределение ЭБ и ДиБФ на поверхности носителя практически идентично: ЭБ и ДиБФ образуют практически одинаковое количество комплексов как на грани (104), так и на грани (110)  $MgCl_2$ . Это означает, что одна молекула ЭБ занимает столько же центров адсорбции, сколько и одна молекула ДиБФ на каждой грани носителя. Вследствие отсутствия свободных карбонильных групп (согласно данным ИКСДО), ДиБФ должен координироваться обеими карбонильными группами с соседними катионами магния на грани (104)  $MgCl_2$  (рис. 2б). Тогда ЭБ должен занимать, по крайней мере, два пятикоординированных катиона магния, что может быть обусловлено стерическими затруднениями (две молекулы ЭБ не могут расположиться на двух соседних катионах магния) либо координацией ЭБ обоими атомами кислорода карбоксильной группы с образованием мостикового комплекса (рис. 2а). Сопоставление адсорбции практически идентичных по размеру молекул ВФ и ББ (Таблица, образцы 1 и 2) однозначно указывает на бидентатную координацию моноэфиров как на грани (104), так и на грани (110)  $MgCl_2$ . В

связи с этим следует полагать, что структуры 2а и 2г (рис. 2) наиболее адекватно отражают состояние ЭБ на поверхности носителя.

**Таблица 1.** Распределение комплексов внутренних доноров на поверхности  $MgCl_2$ :  $Q_4$  – комплексы на грани (110),  $Q_5$  – комплексы на грани (104).

№ Образца	Электронодонорное соединение (ЭС)		Общее количество, моль/г $MgCl_2$	Количество, мкмоль/г $MgCl_2$ (мольный %)	
	Аб-ра	Структура		$Q_4$	$Q_5$
1	ВФ		223	78 (35)	145 (65)
2	ББ		145	44 (30)	101 (70)
3	ЭБ		184	37 (20)	147 (80)
4	ДиБФ		184	44 (24)	140 (76)
5	ДОФ		146	42 (29)	104 (71)

В соответствии с предположенными структурами поверхностных комплексов одна молекула ЭБ занимает, по крайней мере, в два раза больше катионов магния на грани (104), чем на грани (110). Принимая во внимание такую стехиометрию, можно оценить распределение низкокоординированных катионов магния на поверхности носителя исходя из распределения комплексов  $Q_4$  и  $Q_5$  (Таблица 1): поверхность активированного  $MgCl_2$  содержит около 10% четырёхкоординированных катионов магния, располагающихся на грани (110), и около 90% пятикоординированных катионов магния, располагающихся на грани (104). Доминирование пятикоординированных катионов магния было предсказано ранее на основе квантово-химических расчётов. Действительно, DFT расчёты показывают, что поверхностное натяжение грани (104) существенно меньше, чем поверхностное натяжение грани (110).<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Busico et al. // J. Phys. Chem. C. – 2008. –V. 112. - № 4, - p.1081-1089.

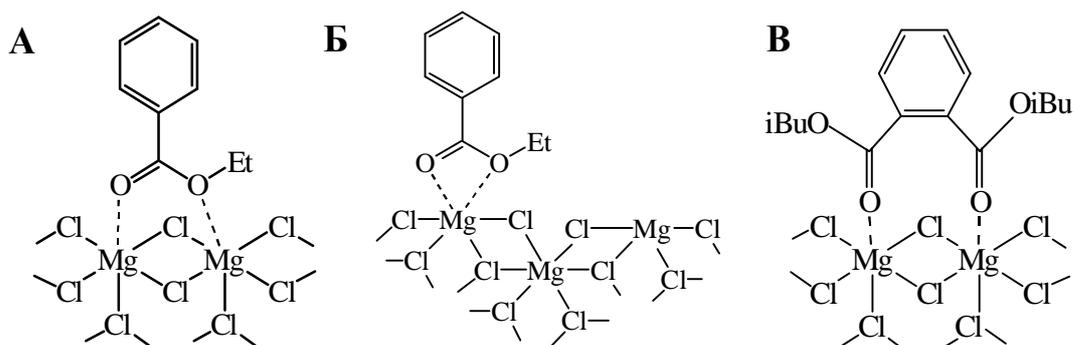


Рис. 2. Структуры поверхностных комплексов ЭБ и ДиБФ на основании проведённых физико-химических исследований: (А) комплекс ЭБ на грани (104), (Б) комплекс ЭБ на грани (110), комплекс ДиБФ на грани (104).

Для того чтобы оценить влияние стерических затруднений, была изучена адсорбция ЭС, различающихся размером углеводородного радикала (Таблица 1, образцы 2-5). Оказалось, что увеличение размера углеводородного радикала как в ряду моноэфиров, так и в ряду диэфиров приводит к снижению адсорбции донора только на грани (104)  $MgCl_2$ . Таким образом, можно заключить, что: (1) существенная часть центров адсорбции не доступна для донора вследствие стерических затруднений, (2) роль стерических затруднений особенно значительна на грани (104), поскольку расстояние между соседними центрами адсорбции на ней в 1.7 раза меньше в сравнении с гранью (110).

### 5.1.2. Исследование совместной адсорбции внутреннего донора и активного компонента $TiCl_4$ на образце активированного $MgCl_2$ .

Была исследована совместная адсорбция  $TiCl_4$  с различными по строению стереорегулирующими соединениями (Таблица 2). Установлено, что на адсорбцию донора практически не влияет присутствие  $TiCl_4$ : количество поверхностных комплексов, образуемых в присутствии и отсутствии  $TiCl_4$  практически идентично (см. Таблицу 1 и 2). В свою очередь адсорбция донора на поверхности носителя приводит к значительному снижению адсорбции активного компонента. Это означает, что  $TiCl_4$  образует менее прочные комплексы на поверхности носителя, чем внутренний донор. В связи с этим,  $TiCl_4$  должен занимать, главным образом, адсорбционные центры, которые недоступны донору по стерическим причинам: на рис. 3 представлена структура возможного поверхностного ансамбля на грани (104)  $MgCl_2$ , включающего две молекулы дибутилфталата и одну молекулу  $TiCl_4$ .

**Таблица 2.** Совместная адсорбция внутреннего донора и  $TiCl_4$  на активированном  $MgCl_2$ .

№ Образца	Донор <sup>a)</sup>	Содержание в образце, мкмоль/г $MgCl_2$	
		Донор	$TiCl_4$
1	-	-	120
2	ВФ	220	88
3	ЭБ	162	108
4	ББ	145	90
5	ДиБФ	171	72
6	ДОФ	126	40

<sup>a)</sup> Аббревиатуры названий донорных соединений соответствуют обозначениям Таблицы 1.

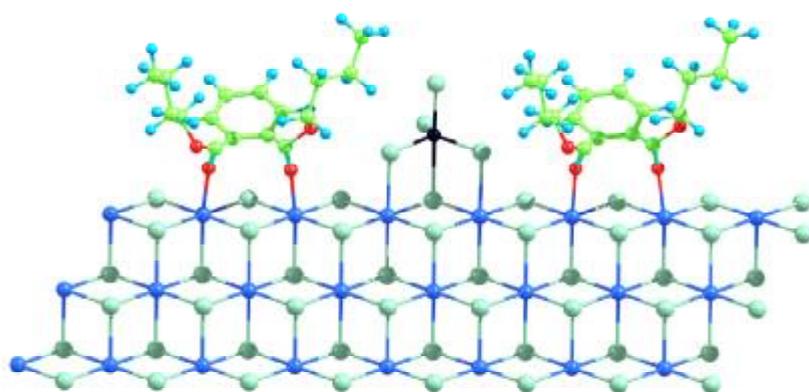


Рис. 3. Вероятная схема совместной адсорбции дибутилфталата и  $TiCl_4$  на грани (104)  $MgCl_2$ .

Данные Таблицы 2 показывают, что адсорбция  $TiCl_4$  довольно сильно зависит от природы внутреннего донора: чем больше карбоксильных групп содержит донор, а также чем больше размер углеводородного радикала донора, тем меньше адсорбция  $TiCl_4$ . Это означает, что внутренний донор блокирует адсорбционные центры для  $TiCl_4$  как за счёт координации карбоксильными группами, так и за счёт стерического экранирования углеводородными радикалами.

## 5.2. Квантово-химическая часть (задачи №4-6)

### 5.2.1. Комплексы $Ti^{4+}$ и $Ti^{3+}$ на поверхности $MgCl_2$

Систематический анализ различных моделей комплексов титана на поверхности  $MgCl_2$  в рамках метода функционала плотности с периодическими граничными условиями позволил существенно расширить имевшиеся представления о состоянии титана в нанесённых ТМК. Учитывая возможность локализации комплексов титана одновременно на двух сэндвичевых слоях Cl-Mg-Cl (за счёт так называемой zip-координации, см. рис. 4), было предложено несколько новых типов комплексов титана на поверхности носителя:

мономерные zip-комплексы на грани (110) и димерные zip-комплексы на грани (104). Димерные zip-комплексы представляют большой интерес, поскольку: (i) данные комплексы обладают наибольшей стабильностью в сравнении с другими комплексами на грани (104); (ii) восстановление таких комплексов приводит к образованию антиферромагнитных (ЭПР невидимых) структур  $Ti_2Cl_6$ , которые также являются наиболее стабильными из всех остальных структур трёхвалентного титана на грани (104); (iii) zip-комплексы  $Ti_2Cl_8$  могут образовывать как нестереоспецифические (ЭПР невидимые), так и стереоспецифические (ЭПР активные) центры (рис. 4) в противоположность традиционным димерам Коррадини, которые, как предполагается, способны образовывать только стереоспецифические активные центры. Поскольку zip-димеры располагаются на доминирующей латеральной поверхности (104)  $MgCl_2$ , могут быть объяснены следующие экспериментальные факты: (i) нестереоспецифические активные центры существенно преобладают над стереоспецифическими в системе  $TiCl_4/MgCl_2 + AlEt_3$ ; (ii) основное количество трёхвалентного титана в катализаторе является ЭПР невидимым.

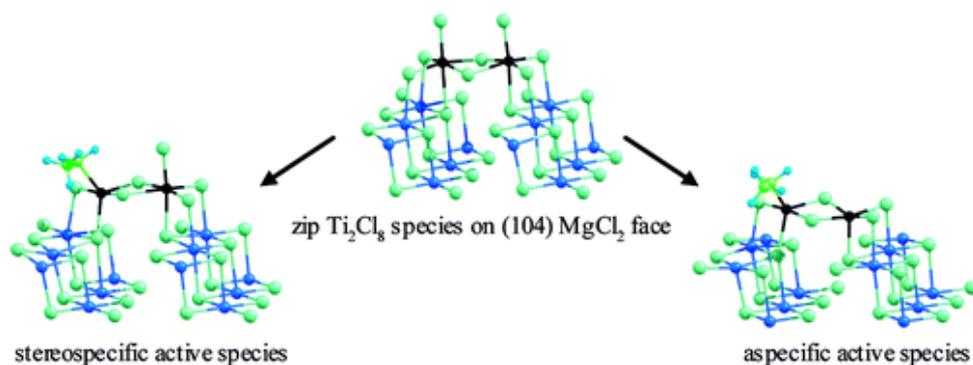


Рис. 4. Структуры активных центров, образующихся из zip-димера  $Ti_2Cl_8$  при его взаимодействии с  $AlEt_3$ .

### 5.2.2. Механизм образования активных центров

В результате квантовохимического исследования реакций восстановления и алкилирования комплексов четырёхвалентного титана различными алюминийорганическими активаторами в рамках метода функционала плотности было установлено, что:

1) наиболее предпочтительный путь восстановления поверхностных комплексов  $Ti(IV)$  предполагает перенос атома  $H_\beta$  с одной молекулы триалкилалюминия на другую с образованием алкана и алкена;

2) восстановление четырёхвалентного титана триэтилалюминием может приводить к образованию трёх типов газообразных органических продуктов: этана и этилена, бутана, этилхлорида. На основании рассчитанных потенциальных барьеров (с учётом различной

молекулярности этих реакций) было заключено, что все три канала имеют сопоставимые скорости. Однако реакция, приводящая к этилхлориду, неблагоприятна по термодинамике;

3) реакции восстановления  $Ti^{4+}$  в  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  в  $Ti^{2+}$  имеют близкий потенциальный барьер, однако образование  $Ti^{3+}$  более предпочтительно в силу стерических причин. Дальнейшему восстановлению  $Ti^{3+}$  до  $Ti^{2+}$ , по-видимому, препятствует комплексообразование  $Ti^{3+}$  с  $AlR_2Cl$ ;

4) в сравнении с  $AlEt_3$  триизобутилалюминий  $Al(i-Bu)_3$  является более сильным восстановителем, тогда как диэтилалюминийхлорид  $AlEt_2Cl$  более слабым;

5) алкилирование пятикоординированных комплексов  $Ti^{4+}$  происходит посредством обмена атома хлора и этильного радикала между  $TiCl_4$  и  $AlEt_3$ . Данная реакция характеризуется значительным потенциальным барьером (около 10 ккал/моль);

6) образование комплексов состава  $AlEt_2Cl \cdot AlEt_3$  облегчает удаление молекул  $AlEt_2Cl$  и  $AlEtCl_2$  с центров  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{2+}$ .

На основании полученных результатов может быть предложен следующий сценарий образования активных центров нанесённых ТМК (рис. 5): 1) комплексы  $TiCl_4$  (a) восстанавливаются с образованием комплексов  $Ti^{3+}$  состава  $TiCl_3 \cdot AlEt_2Cl$  (c); 2) комплекс  $TiCl_3 \cdot AlEt_2Cl$  (c) взаимодействует с  $AlEt_3$ , что приводит к образованию комплекса  $AlEt_2Cl \cdot AlEt_3$  и поверхностного комплекса  $TiCl_3$  (d); 3) молекулы  $AlEt_3$  координируются к поверхностным комплексам  $TiCl_3$  с образованием комплексов состава  $TiCl_3 \cdot AlEt_3$  и  $TiCl_3 \cdot 2AlEt_3$  (e); 4) комплексы  $TiCl_3 \cdot 2AlEt_3$  распадаются с образованием поверхностных алкилированных комплексов трёхвалентного титана  $TiCl_2Et$  (f).

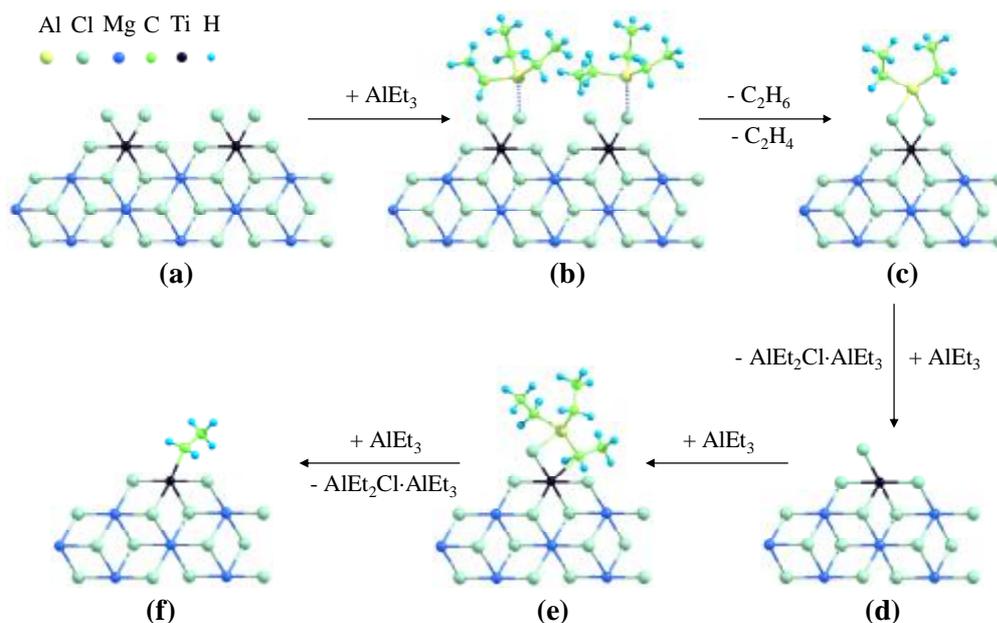


Рис. 5. Механизм образования активных центров на примере моноядерных комплексов  $TiCl_4$  на грани (110)  $MgCl_2$ , предложенный на основании проведённых DFT расчётов.

### 5.2.3. Реакционная способность активных центров различного строения в полимеризации этилена

Исследование полимеризации этилена на активных центрах различающихся координационным и валентным состоянием титана (рис. 6) в рамках метода функционала плотности с периодическими граничными условиями позволило установить, что уменьшение степени окисления титана, а также увеличение количества лигандов хлора в координационной сфере титана приводит к снижению активационного барьера внедрения этилена по связи Ti–C (Таблица 3). Данные закономерности могут быть объяснены на основе электронных эффектов: прямого и обратного донирования. Прямое донирование – перенос электронной плотности с  $\pi$  орбитали этилена на пустые d орбитали титана; обратное донирование – перенос электронной плотности с  $\pi$  на  $\pi^*$  орбиталь этилена. Нами обнаружено, что наличие неспаренных электронов в таких центрах как  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{2+}$  увеличивает обратное донирование, тогда как наличие электроотрицательных лигандов хлора стимулирует главным образом прямое донирование (см. Таблицу 3). Эти электронные эффекты могут быть ассоциированы с различными способами активации молекулы этилена: гомолитической (рис. 7а) и гетеролитической (рис. 7б). Обратное донирование облегчает гомолитический разрыв  $\pi$  связи этилена, тогда как прямое донирование – гетеролитический.

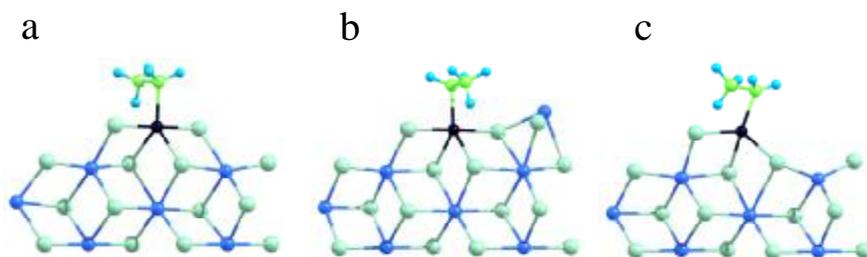


Рис. 6. Активные центры на грани (110)  $MgCl_2$ .

**Таблица 3.** Активационные барьеры и электронные характеристики для реакций внедрения этилена по связи Ti–C активных центров, располагающихся на грани (110)  $MgCl_2$ .

Активный центр			Прямое донирование	Обратное донирование	$E^\ddagger$ , ккал/моль
Структура	Степень окисления	КЧ <sup>б)</sup>			
<b>a</b>	+3	5	0.12	0.02	9.1
<b>b</b>	+2	5	0.14	0.44	1.5
<b>c</b>	+2	4	0.00	0.32	7.7

<sup>б)</sup> Координационное число титана.

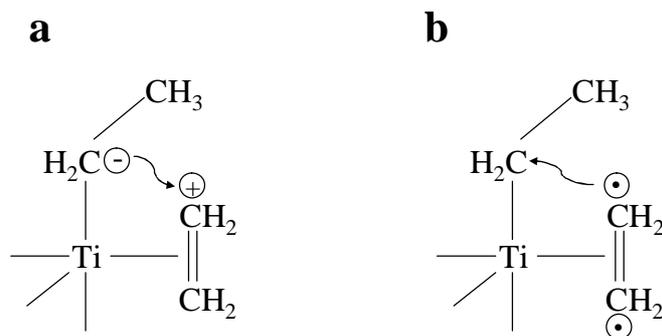


Рис. 7. Анионный (а) и радикальный (б) канал внедрения этилена по связи Ti–C активного центра.

## 6. Перспективные направления дальнейших фундаментальных исследований в области нанесённых ТМК

1. Исследование состояния алкоксисиланов на поверхности носителя по данным ИКСДО и газовой хроматографии;
2. Квантовохимическое исследование реакций ограничения роста полимерной цепи. В частности, особый интерес представляет механизм взаимодействия водорода, используемого для контроля молекулярной массы полимера, с катализатором.

## 7. Список публикаций в открытой печати

1. Stukalov D.V., Zakharov V.A., Potapov A.G., Bukatov G.D. Supported Ziegler–Natta catalysts for propylene polymerization. Study of surface species formed at interaction of electron donors and TiCl<sub>4</sub> with activated MgCl<sub>2</sub> // J. Catal. – 2009. – V. 266, № 1. – P. 39-49.
2. Stukalov D.V., Zilberberg I.L., Zakharov V.A. Surface Species of Titanium(IV) and Titanium(III) in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Catalysts. A Periodic Density Functional Theory Study // Macromolecules. – 2009. – V. 42. –p.8165-8171.
3. Stukalov D.V., Zakharov V.A. Active Site Formation in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler–Natta Catalysts. A Density Functional Theory Study. // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. –p. 21376-21382.
4. Stukalov D.V., Zakharov V.A., Zilberberg I.L. Adsorption Species of Ethyl Benzoate in MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler–Natta Catalysts. A Density Functional Theory Study. // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. –p. 429-435.