

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Экспериментальное и теоретическое исследование строения титанмагниевого катализатора полимеризации α -олефинов на атомно-молекулярном уровне»

Стукалов Денис Владимирович

Введение

В настоящее время полимеризация на титанмагневых катализаторах является основным способом промышленного синтеза таких крупнотоннажных полимеров как полиэтилен и стереорегулярный полипропилен. К 2010 году мировое производство изотактического полипропилена достигнет 50 млн. тонн в год. Несмотря на успехи в промышленном внедрении титанмагневых катализаторов, представления о формировании и функционировании катализатора на молекулярном уровне до сих пор носят фрагментарный характер, главным образом, вследствие чрезвычайно сложного химического состава катализатора, малой концентрации активных центров, а также локализации поверхностных соединений на латеральных гранях носителя, что обуславливает низкую информативность большинства физических методов. В результате, остаётся нерешённым целый ряд фундаментальных вопросов, касающихся взаимосвязи строения катализатора со свойствами полимера, прежде всего, – стереорегулярностью и молекулярно-массовым распределением. Решение этих вопросов, безусловно, открыло бы беспрецедентные возможности для целенаправленного регулирования свойств полимера.

Активные центры титанмагневых катализаторов 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+} [1,2]. Кроме того, на обеих стадиях возможно введение электронодонорных соединений (например, дибутилфталата 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 в обеспечении высокой стереоспецифичности катализатора.

Цель работы

Целью настоящей работы является построение молекулярной модели каталитической поверхности.

Основные задачи

1. Установить какая из двух граней носителя – (104) или (110) – вносит наибольший вклад в каталитически активную поверхность;
2. Установить закономерности заполнения поверхности MgCl_2 электронодонорным соединением и TiCl_4 ;
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 реальном катализаторе;
5. Предложить механизм образования активных центров из предшественников – поверхностных комплексов Ti^{4+} ;
6. Установить взаимосвязь между строением активного центра и его активностью в полимеризации этилена.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

Для решения поставленных задач предполагается проведение двух этапов: экспериментального и теоретического. Первые три задачи предполагают изучение системы как ансамбля большого числа молекул без рассмотрения конкретного строения составных частей ансамбля на атомном уровне. Вследствие низкой эффективности квантово-химического подхода при рассмотрении систем больших размеров эти задачи будут решаться в рамках экспериментального подхода. Прежде всего, планируется найти условия взаимодействия электронодонорных соединений и активированного MgCl_2 , которые позволят исключить образование побочных продуктов – молекулярных комплексов, – препятствующих спектроскопическому наблюдению адсорбции доноров на поверхности MgCl_2 .

Адсорбцию электронодонорных соединений и TiCl_4 предполагается исследовать методом ИК спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО) и аналитическими методами (прежде всего, высокоэффективной жидкостной хроматографией, ВЭЖХ). С этой целью будет использоваться целый ряд электронодонорных соединений различных по химическому строению (кетоны, моноэфиры, диэфиры, гетероциклические соединения) и стерическим свойствам (размер молекул доноров будет варьироваться посредством углеводородного радикала). Для этих электронодонорных соединений будет определено количество (методом ВЭЖХ) и распределение (посредством разложения спектров карбонильных групп адсорбированных доноров) поверхностных комплексов, образуемых ими на гранях (104) и

(110) MgCl_2 в присутствии и отсутствии TiCl_4 . Эти данные позволят оценить распределение адсорбционных центров по граням (104) и (110), определить способы координации доноров с поверхностью MgCl_2 , определить влияние строения донора на адсорбцию активного компонента TiCl_4 , предложить вероятное взаимное расположение комплексов электронодонорного соединения и TiCl_4 на поверхности носителя (устройство поверхностных ансамблей).

Последующие три задачи (4-6) предполагают исследование состояния активного компонента на атомном уровне. Вследствие низкой информативности физических методов при характеризовании состояния Ti на поверхности носителя данные задачи будут решаться в рамках квантово-химического подхода. Предполагается моделирование всех возможных поверхностных комплексов Ti^{4+} и Ti^{3+} , изучение их стабильности и электронных свойств (прежде всего, чувствительность к ЭПР) в рамках метода функционала плотности с периодическими граничными условиями. С целью определить, какие из рассчитанных структур наиболее вероятно представлены на поверхности реального катализатора, результаты расчётов предполагается сопоставить с экспериментальными данными: (i) литературными – ЭПР и кинетические данными по распределению активных центров по стереоспецифичности; (ii) полученными в ходе первого этапа – данными ИКСДО по распределению адсорбционных центров.

Для определения взаимосвязи между строением активного центра и его активностью в полимеризации этилена будет выбран ряд центров с титаном в различных координационных состояниях (координационные числа 3,4,5) и с различными степенями окисления (Ti^{4+} , Ti^{3+} и Ti^{2+}). Для данных центров будут определены энергии образования π -комплексов, потенциальные барьеры для стадии внедрения мономера по связи Ti-C , а также изучены электронные свойства центров (распределение заряда и спиновой плотности). В результате будут сделаны выводы о возможных способах регулирования активности катализатора.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

В настоящее время освоены все необходимые методики для приготовления образцов и их исследования ИКСДО и аналитическими методами (ВЭЖХ, ГХ), а также основные квантово-химические методы для расчёта предполагаемых структур. Часть выполненной экспериментальной работы подготовлена для публикации в *Journal of Catalysis*. Теоретические расчеты будут проведены с использованием больших вычислительных мощностей, соответствующих мировому уровню.

Использованная литература

[1] P.G. Barbe, G. Ceccin, L. Noristi, *Adv. Polym. Sci.* 81 (1981) 1.

[2] E.P. Moore Jr., *Polypropylene Handbook: Polymerization*, Hanser Publishers, New-York, 1996.