

ZYGMUNT FLISAK^{*)}, KRZYSZTOF SZCZEGOT

Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii

Oleska 48, 45-052 Opole

e-mail: zgf@uni.opole.pl

Kompleksy metali przejściowych z zasadami Lewisa jako prekursorzy katalizatorów polimeryzacji olefin

Cz. II. POSTĘP W KOMPUTEROWYM PROJEKTOWANIU KATALIZATORÓW^{**)}

COMPLEXES OF TRANSITION METALS WITH LEWIS BASES AS PRECURSORS OF OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS. Part II. ADVANCE IN COMPUTER-ASSISTED DESIGN OF CATALYSTS

Summary — A review with 14 references covering CAD of olefin polymerization catalysts in terms of the catalytic effects affecting the process course. Achievements are described in the theoretical prediction of catalytic properties of transition metal complexes, which stems from the understanding of polymerization mechanisms, catalytic site nature, catalyst activity, and tasks performed by individual catalyst constituents. Topics are delineated which are expected to be studied in future theoretical works covering the area of coordination polymerization (roles of cocatalyst(s), Lewis base(s), experimental conditions, etc.).

Key words: Ziegler—Natta catalysts, polymerization of ethylene and propylene, molecular modeling, density functional theory, metallocenes.

PROJEKTOWANIE KATALIZATORÓW A PRZEBIEG PROCESU POLIMERYZACJI

Opisane w pierwszej części niniejszej serii artykułów [1] szczegółowe poznanie i zrozumienie mechanizmów polimeryzacji olefin wobec różnych katalizatorów pociągnęło za sobą intensywne poszukiwania metodą komputerowego projektowania katalizatorów o określonych właściwościach. W zespole T. Zieglera [2] zajęto się kompleksami metali czwartej grupy układu okresowego z ligandami zawierającymi atom azotu, które byłyby zdolne do katalizowania żyjącej polimeryzacji olefin. Praca zawiera uzasadnienie aktywności kompleksów tytanu, cyrkonu i hafnu typu $[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{MtC}_3\text{H}_7^+$ w oligomeryzacji etylenu na podstawie wartości barier kompleksowania, insercji i β -eliminacji obliczonych metodami DFT (funkcjonału gęstościowego). Analizę rzeczywistych katalizatorów polimeryzacji zawierających duże grupy aryłowe oraz uzasadnienie roli tych grup a także wpływu promienia atomu metalu przejściowego

na hamowanie procesu terminacji, umożliwiły metody QM/MM (łącznie mechanikę kwantową z mechaniką molekularną). Kierując się uzyskanymi wynikami i zaobserwowanymi zależnościami, autorzy zaproponowali nowy katalizator cyrkonowy do polimeryzacji etylenu.

Autorzy pracy [3] uzasadnili większą przydatność do polimeryzacji olefin kompleksu $(3\text{-THF-CH}_2\text{-Cp})_2\text{ZrCl}_2$ w porównaniu z kompleksem $(2\text{-THF-CH}_2\text{-Cp})_2\text{ZrCl}_2$. Obliczenia przeprowadzone przez nich metodami półempirycznymi, *ab-initio* oraz DFT wskazują na istnienie wewnątrzcząsteczkowego kompleksu, który stabilizuje centrum aktywne powstałe z drugiego z wymienionych kompleksów i tym samym utrudnia polimeryzację.

Grupa T. Zieglera w serii trzech artykułów [4–6] przedstawiła ogólny pogląd na polimeryzację etylenu z zastosowaniem kompleksów metali przejściowych o strukturze elektronowej d^0 , rozszerzając rozważania na niektóre przypadki o niezerowej liczbie elektronów na orbitalach d . Wybrane przez nich metale przejściowe oraz ligandy odzwierciedlają obecne tendencje w preparatyce katalizatorów. Analizowano czynniki wpływające na przebieg polimeryzacji i aktywność katalizatorów. Spośród tych czynników warto wymienić następujące:

^{*)} Autor, do którego należy kierować ewentualną korespondencję.

^{**)} Dokończenie opracowania przeznaczanego do zeszytu nr 5/2001, poświęconego zastosowaniu obliczeniowych metod komputerowych w chemii, fizyce i technologii polimerów; cz. I — por. [1].

— Entalpia tworzenia kompleksu π (która musi skompensować duży spadek entropii tego procesu, tak aby reakcja była w ogóle możliwa) jest w prosty sposób związana z ładunkiem jonu kompleksowego oraz dostępną swobodną powierzchnią atomu metalu. Większy ładunek dodatni powoduje, że koordynacja jest bardziej egzotermiczna, natomiast zależność entalpii tego procesu od dostępnej powierzchni wykazuje maksimum w pobliżu wartości 30 bohr². Podobny jest wpływ ładunku na siłę oddziaływań agostycznych (oddziaływań atomu wodoru grupy alkilowej lub łańcucha polimeru z nienasyconym koordynacyjnie atomem metalu przejściowego). Ponadto entalpia tworzenia kompleksu jest w pewnym stopniu modyfikowana przez budowę przestrzenną ligandów.

— Mechanizm tworzenia kompleksu π i jego konformacja decyduje o właściwościach stereochemicznych katalizatora, a także o jego aktywności. Autorzy przedyskutowali wpływ rodzaju metalu przejściowego i liczby donorowej ligandów na ten mechanizm.

— Entalpia procesu odszczepienia cząsteczki olefiny po β -eliminacji wywiera wpływ na stopień rozgałęzienia powstającego polimeru i jego ciężar cząsteczkowy. Jej wartość bezwzględna jest identyczna z wartością bezwzględną entalpii koordynacji.

— Bariera energetyczna insercji jest najniższa w odniesieniu do układów d^0 , natomiast układy z niezerową liczbą elektronów d charakteryzują się wysoką barierą ze względu na fakt, że elektrony te są przenoszone na orbital antywiązący etylenu (wiązanie zwrotne), co stabilizuje kompleks i utrudnia insercję. Jeżeli elektrony te mogą być przeniesione na orbitale ligandu ortogonalne do orbitali π^* etylenu, bariera ulega wydatnemu obniżeniu.

— Zawada steryczna wokół atomu metalu, wbrew oczekiwaniom, zmniejsza wartość bariery insercji.

— Dominującym procesem zakańczania łańcucha jest β -przeniesienie atomu wodoru na skoordynowaną cząsteczkę monomeru. Bariera energetyczna tej reakcji jest niska i nieznacznie tylko zależy od rodzaju metalu i liganda. Na jej wysokość największy wpływ wywiera moc wiązania metal-węgiel i metal-wodór: słabe wiązanie Mt-C i silne wiązanie agostyczne Mt-H sprzyja β -przeniesieniu. Duże lub tridentne ligandy oraz małe jony metali prowadzą do powstania wysokich barier, podczas gdy bardzo duża zawada przestrzenna i małe stężenie monomeru ułatwiają proces β -eliminacji.

— Zaobserwowana doświadczalnie większa aktywność hafnocenu oraz większy ciężar cząsteczkowy polimeru otrzymanego z zastosowaniem katalizatora opartego na tej substancji w porównaniu z cyrkonoceniem są spowodowane niższą barierą insercji i jednocześnie wyższą barierą terminacji.

Rozważania te rozszerzono na układy o niezerowej liczbie elektronów d [7]. Okazało się, że wszystkie wysokospinowe kompleksy metali czwartego okresu od tytanu do manganu z prostymi ligandami zawie-

rającymi azot są potencjalnymi katalizatorami polimeryzacji. Energia kompleksowania etylenu maleje wraz ze wzrostem liczby elektronów d , natomiast bariery insercji są niskie i zwiększają się pod wpływem donorowego efektu zwrotnego elektronów d metalu na orbitale antywiązące. Zmiany wartości barier terminacji (a więc β -przeniesienia atomu wodoru) w zależności od liczby elektronów d odpowiadają zmianom wartości bariery insercji. Ponadto, w odniesieniu do liczby elektronów d , kompleksy metali na wyższych stopniach utlenienia są lepszymi potencjalnymi katalizatorami. Wszystkie te wnioski oraz analiza oddziaływań elektronów d z ligandami i cząsteczką olefiny umożliwiła autorom publikacji [7] zaprojektowanie przykładowego katalizatora na podstawie kompleksu chromu(IV).

Większość prac teoretycznych, wbrew oczywistym dowodom doświadczalnym, niezbyt dokładnie rozpatruje wpływ kokatalizatora i rozpuszczalnika na proces polimeryzacji oraz nie dokonuje analizy mechanizmu aktywacji. Na przykład, Jensen, Børve i Ystenes [8] przypuszczają, że w układzie podobnym do badanego przez Novaro i współpracowników [9] reszta kokatalizatora pełni rolę przeciwjonu, usztywnia strukturę i amortyzuje zmiany energii.

Z kolei praca [10] jest krytykowana przez zespół T. Zieglera [11] za znaczne rozbieżności entalpii tworzenia i dysocjacji pary jonów w stosunku do danych doświadczalnych. Dopiero właśnie praca [11], w której poruszono zagadnienie aktywacji prekursora metalocenowego za pomocą kokatalizatora $B(C_6F_5)_3$, szerzej analizuje ten problem. Okazuje się, że rodzaj metalu przejściowego wchodzącego w skład metalocenu wywiera, w przeciwieństwie do rodzaju zastosowanego liganda, niewielki wpływ na entalpię aktywacji. Proces insercji etylenu do powstającej w wyniku aktywacji pary jonów jest endotermiczny. Rezultat taki stanowi nowość w stosunku do prac dotyczących obliczeń entalpii kompleksowania olefiny do samego kationu w fazie gazowej tym bardziej, że uwzględniono wpływ rozpuszczalnika. Ponadto wykazano, że cząsteczki rozpuszczalnika konkurują z cząsteczkami olefiny o możliwość koordynacji do centrum aktywnego, co w istotny sposób wpływa na ogólną charakterystykę energetyczną polimeryzacji.

Najnowsze badania teoretyczne procesu polimeryzacji koordynacyjnej wykraczają poza problem pozyskiwania najlepszych katalizatorów i rozciągają się również na monomery. Na przykład, Ahjopalo i współpracownicy [12] badali dobór komonomerów zawierających grupy funkcyjne (alkoholi, kwasów i eterów) do kopolimeryzacji z etylenem. Autorzy ci za pomocą metod mechaniki molekularnej i DFT poszukiwali czynników zmniejszających zatrucie katalizatora metalocenowego w wyniku kompleksowania przez atom tlenu.

Podjęmowano również próby zbadania wpływu wewnętrznej zasady Lewisa na stereospecyficzność katalizatora. Corradini i współpracownicy [13] zajmowali się

adsorpcją 1,3-dieterów na chlorku magnezu. Stwierdzili, że uprzywilejowana jest adsorpcja na przełomie (110) kryształu $MgCl_2$ oraz wyjaśnili wpływ budowy dieterów na stereospecyficzność katalizatora.

PERSPEKTYWY

Jakość wyników obliczeń teoretycznych zależy od zastosowanej metody oraz bazy funkcyjnej. Rappe i współpracownicy [14] przedstawili dane dotyczące silnego wpływu zastosowanej metody obliczeniowej na wartość energii kompleksowania etylenu. Na przykład, metoda HF daje mniejsze wartości w porównaniu z MP2 (teoria Møllera—Plessetta drugiego rzędu) i DFT.

Współczesne homogeniczne i heterogeniczne katalizatory polimeryzacji koordynacyjnej zawierają znaczny nadmiar kokatalizatorów [np. $Al(C_2H_5)_3$, metaloaluminoksanów, $B(C_6F_5)_3$]. Związki te pełnią rolę redukującą i alkilującą, biorąc udział w tworzeniu wiązania metal-węgiel i występują w znacznym stężeniu w środowisku reakcji. Dlatego też nie sposób zaniedbać ich wpływu na strukturę i właściwości katalizatora oraz centrum aktywnego, a także na przebieg polimeryzacji, co zostało ostatnio dobitnie wykazane [11].

Kolejnym problemem wymagającym ostatecznego wyjaśnienia jest rola zasad Lewisa, które stanowią nieodzowny składnik współczesnych katalizatorów. Dotychczasowe opracowania muszą jeszcze zostać pod tym względem poszerzone i uściśnione.

Wiadomo także, że niewielkie różnice w warunkach doświadczalnych, takich jak temperatura lub rodzaj rozpuszczalnika i przeciwjonu, mogą spowodować zmiany w procesie polimeryzacji. Dlatego też zgodność przewidywań teoretycznych z danymi doświadczalnymi jest na poziomie ± 4 kJ/mol, a obliczenia prowadzone w przeszłości nie powinny zaniedbywać tych efektów,

tym bardziej, że dostępna jest coraz większa moc obliczeniowa komputerów, a odstęp czasowy pomiędzy opracowaniem nowego katalizatora w laboratorium i scharakteryzowaniem go na drodze teoretycznej staje się coraz mniejszy [14].

LITERATURA

1. Flisak Z., Szczegot K.: *Polimery* 2001, 46, nr 5.
2. Deng L., Ziegler T., Woo T. K., Margl P., Fan L.: *Organometallics* 1998, 17, 3240.
3. Griffiths E. A. H., Gould I. R., Ramdas S.: *Chem. Commun.* 1998, 2177.
4. Margl P., Deng L., Ziegler T.: *Organometallics* 1998, 17, 933.
5. Margl P., Deng L., Ziegler T.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 5517.
6. Margl P., Deng L., Ziegler T.: *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 154.
7. Schmid R., Ziegler T.: *Organometallics* 2000, 19, 2756.
8. Jensen V. R., Børve K. J., Ystenes M.: *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 4109.
9. Novaro O., Blaisten-Barojas E., Clementi E., Giunchi G., Ruiz-Vizcaya M. E.: *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 2337.
10. Lanza G., Fragalá I. L., Marks T. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 8257.
11. Chan M. S. W., Vanka K., Pye C. C., Ziegler T.: *Organometallics* 1999, 18, 4624.
12. Ahjopalo L., Löfgren B., Hakala K., Pietilä L. O.: *Eur. Polym. J.* 1999, 35, 1519.
13. Toto M., Morini G., Guerra G., Corradini P., Cavallo L.: *Macromolecules* 2000, 33, 1134.
14. Rappe A. K., Skiff W. M., Casewit C. J.: *Chem. Rev.* 2000, 100, 1435.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3—4 strony maszynopisu i ewentualnie 2—3 rysunki lub tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku, co oznacza, że pojawiają się one w czasopiśmie w okresie nieprzekraczającym 5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję.