

文章编号: 1001-3555(2016)01-0088-10

邻苯二甲酸正丁酯给电子体构象分析及在 Ziegler-Natta 丙烯聚合中作用机理研究

王亭亭, 程瑞华*, 刘 振, 刘柏平

(华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海市多相结构材料化工重点实验室 上海 200237)

摘要:首次采用 TINKER 构象搜索和 DFT 结构优化相结合方法, 基于对 Ziegler-Natta 丙烯聚合催化体系邻苯二甲酸正丁酯(DNBP)给电子体快速搜索出的 1 023 种构象, 筛选出其优势构象, 减少了给电子体初始稳定结构搭建模型的盲目性和随机性. 采用 DFT 方法, 对 DNBP 两种构象与 $MgCl_2$ 载体相互作用及丙烯插入立体选择性机理进行了研究. 结果表明, DNBP 构象影响其在 $MgCl_2$ 表面的吸附, s-顺、反式构象可以单齿、桥连和螯合方式吸附在 $MgCl_2(110)$ 表面; s-顺、顺式仅存在桥连吸附. 双氯原子缺陷载体模型上 $TiCl_4$ 吸附的稳定性高于 DNBP, 成为可能的活性中心; 给电子体对活性位的作用与其吸附方式有关, DNBP 以桥连方式吸附在 Ti 的邻位, 可将无规活性中心有效转化为等规活性中心, 而螯合方式不能改善催化剂的立体结构和区域选择性.

关键词:密度泛函; 给电子体; Ziegler-Natta 聚丙烯催化; 构象分析; 立构选择性

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

聚丙烯生产技术的发展依赖丙烯聚合催化剂的更新换代. 目前广泛应用的 Ziegler-Natta(ZN) 催化剂, 由主催化剂和助催化剂组成^[1]: 主催化剂 $TiCl_4/MgCl_2$ 一般采用机械研磨浸渍法将 $TiCl_4$ 在 $MgCl_2$ 上进行负载, 或 $MgCl_2$ 和 $TiCl_4$ 共结晶合成共沉淀型催化剂; 助催化剂为有机金属化合物, 可将四氯化钛还原成烷基化 3 价钛活性中心; 同时为提高催化剂的活性和立体选择性, 在催化剂的制备和丙烯聚合过程中加入给电子体. 由于 ZN 催化剂为非均相催化剂, 结构复杂, 其活性位及给电子体对活性中心的作用机理尚不明确. 实验和理论研究发现, 在 $MgCl_2(100)$ 晶面上可以生成等规聚丙烯活性中心, 而 $MgCl_2(110)$ 晶面则生成无规聚丙烯活性中心. 给电子体通过优先吸附在 $MgCl_2(110)$ 晶面, 可屏蔽无规活性中心^[2-4], 诱导 $MgCl_2(110)$ 面无规活性中心转化为等规活性中心^[3, 5-6], 同时能影响催化剂的形貌及 $TiCl_4$ 的分布^[6-11].

为了进一步调控聚合物性能, 新型给电子体的开发一直是 ZN 催化剂研发热点. 实验和模拟相结合已成为开发新型给电子体的一种有效手段. 相对

最初的苯甲酸乙酯, 后续应用的邻苯二甲酸酯类、二醚类、二羧酸酯类及二醇酯类等给电子体的结构越来越复杂, 难度越来越大^[12]. 研究发现给电子体的分子特征及构象结构对其与催化剂各组分的相互作用及催化性能有着重要影响. 苯甲酸乙酯给电子体的自由度可以影响催化剂的活性及立构选择性^[13]; 二醚类给电子体的醚氧间距离在 3 Å 左右时, 催化活性和立体定向能力较好^[14]; 9,9-双甲氧基甲基苄自由态时主要以 C_2 对称构象存在, 与 $TiCl_4$ 相互作用则主要以 C_s 对称构象存在, 两种构象在 $MgCl_2$ 载体上均可以稳定吸附^[15]. 由于分子是处于多种构象的动态平衡中, 快速而准确地搜寻给电子体分子的构象对活性位结构的确定及后续单体的插入研究有重要意义. 但目前针对给电子体的不同构象及其影响未有深入研究, 仅依靠研究者的经验猜测来搭建理论模型, 造成研究过程耗时、低效, 有时根本无法确定最具优势的构象.

当前, 对生物大分子、蛋白质结构等复杂分子常采用基于分子力学软件, 如 TINKER、AMBER、CHARM、OPLS 等, 推测配体或药物分子的活性构

收稿日期: 2016-01-10; 修回日期: 2016-02-10.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(基金号 21304033); 中央高校科研业务重大交叉项目(National Natural Science Foundation of China Youth Fund(21304033)); Fundamental Research Fund for the Central Universities).

作者简介: 王亭亭(1989-), 女, 化学工艺硕士研究生(Wang Ting-ting(1989-), Female, Master student).

* 通讯联系人, Tel: (021) 64253364; E-mail: rhcheng@ecust.edu.cn.

象. 其中, TINKER 是一款免费开源的基于分子力学的软件包, 其附带的 MMFF 分子力场适合不含过渡金属的小分子物质构象搜索^[16].

作为第4代 ZN 催化体系常用给电子体, 邻苯二甲酸正丁酯 (DNBP) 可显著提高催化剂立体选择性, 但理论研究较少. 我们以 DNBP 为研究对象, 首次尝试采用 TINKER 软件高效地搜索优势构象. 由于氯化镁晶体存在大量的边、角或结晶缺陷, 因此我们考察了不同构象 DNBP 在 $MgCl_2$ 载体及缺陷模型上^[17]的吸附行为, 及其对丙烯插入立构选择性和区域选择性的影响.

1 计算细节

DNBP 的构象分析采用 TINKER 软件包自带的 MMFF 力场, 通过势能面扫描进行全局构象搜索; 在所有可能存在的构象中选取与最稳定构象的能量相差小于 10 kJ/mol 的结构, 再采用 Gaussian09 进行基于 DFT 方法的几何优化.

DFT 计算采用 B3LYP 杂化泛函, 对 Mg、Cl、C、H、O 采用 Def2SVP 基组, 对 Ti 采用 SDD 基组以及相关有效芯势, 进行结构优化, 并加入色散校

正 (GD3BJ); 采用 PBE1PBE 杂化泛函, 同时对 Mg、Cl、C、H、O 采用 Def2TZVP 基组, 对 Ti 采用 SDD 基组以及相关有效芯势, 进行单点能计算, 进一步提高体系能量的计算精度. 泛函和基组的选择参考 Correa 等^[18] 对各类泛函来描述 ZN 催化丙烯体系的系统研究. 过渡态搜索采用 QST3 方法进行, 并通过频率振动分析以确定丙烯分子插入过程的正确性.

我们前期依据实验结果已经提出在催化剂缺陷位模型上发生聚合反应的机理^[17], 并已得到认可^[11, 19-21]. 在该基础上^[17], 在如图 1 所示 5 种 β 晶型的 $MgCl_2$ 载体 (空间群 P-3M1) 团簇模型上进行给电子及 $TiCl_4$ 共吸附后, 丙烯插入的立体选择性研究. 在所有 DFT 计算中, 载体 $MgCl_2$ 模型中镁和氯原子坐标均被固定, 全固定模型结果可以合理预测 ZN 催化体系的特征, 并能节省计算量^[22]. $TiCl_4$ 和给电子体的吸附能 ΔE : $\Delta E = E_{Mg/D} - E_{Mg^0} - E_{D^0}$, 其中 $E_{Mg/D}$ 为给电子体吸附于载体上复合物总能量; E_{Mg^0} 和 E_{D^0} 分别为 $MgCl_2$ 载体和给电子体分子的总能量. 当 ΔE 小于零时表明有利于吸附种吸附到载体表面, 反之则不利于吸附.

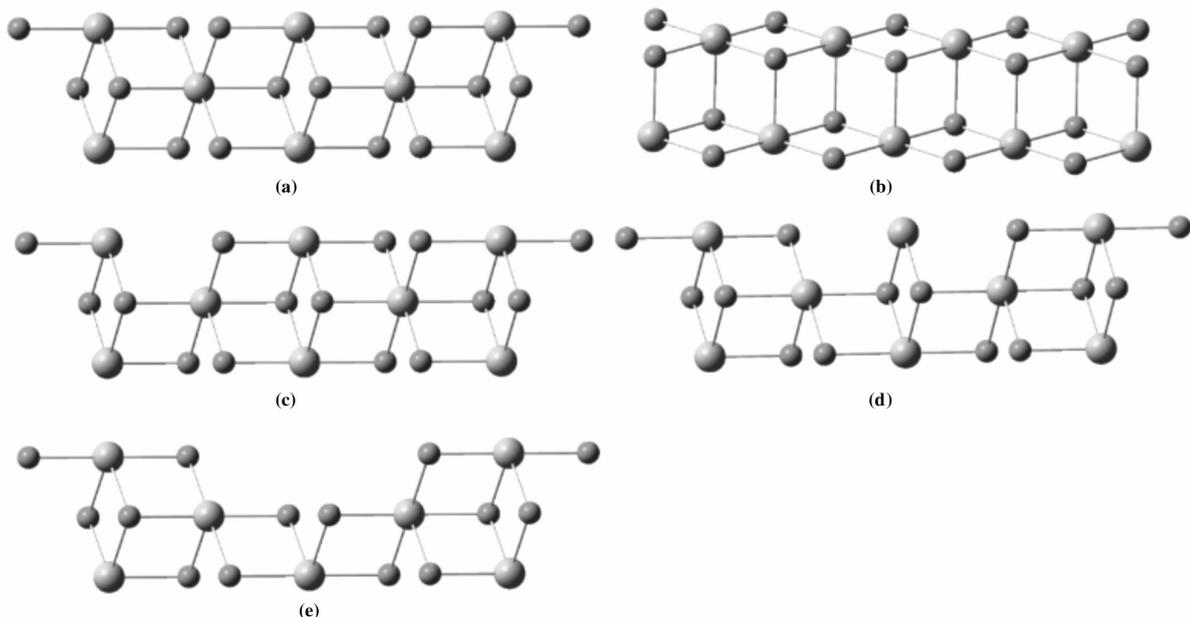


图 1 5 种氯化镁载体模型

Fig. 1 Five $MgCl_2$ models

(a): perfect $MgCl_2(110)$ surface; (b): perfect $MgCl_2(110)$ surface; (c): defect $MgCl_2(110)$ surface with one Cl atom vacancy; (d): defect $MgCl_2(110)$ surface with two Cl atoms vacancy; (e): defect $MgCl_2(110)$ surface with one $MgCl_2$ molecule vacancy

2 结果与讨论

2.1 DNBP 给电子体构象的搜索

采用 TINKER 力场对 DNBP 全局搜索, 耗时 8 min 得到 1 023 种可能存在的构象. 对与最低构象的能量相差小于 10 kJ/mol 的结构进行了 DFT 几何

优化, 剔除重复能量及结构, 筛选出 15 种构象. 分子力学与量子化学方法相结合, 既可快速高效找到具有最低能量的分子结构, 又能提高计算准确性.

DNBP 构象相对能量及几何参数见表 1. DNBP 构象大致可以分为如 DNBP_001 所示的 *s*-顺、反式, 和如 DNBP_002 所示的 *s*-顺、顺式构象两类

表 1 不同构象 DNBP 能量及羰基氧、醚氧间距离

Table 1 Total energies of various conformational DNBP, the distance between two carbonyl oxygen atoms, and that between two ether oxygen atoms

Conformer	$\Delta E/(\text{kJ/mol})$	d1/(\AA)	d2/(\AA)	d3/(\AA)	Conformation
DNBP_001	0.0	3.37	4.36	2.64	<i>s</i> -cis, trans
DNBP_002	0.5	5.24	2.77	2.98	<i>s</i> -cis, cis
DNBP_003	0.7	3.58	3.98	2.61	<i>s</i> -cis, trans
DNBP_004	0.9	5.24	2.78	2.82	<i>s</i> -cis, cis
DNBP_005	1.6	3.79	3.82	3.30	<i>s</i> -cis, trans
DNBP_006	2.2	5.26	2.84	4.37	<i>s</i> -cis, cis
DNBP_007	2.4	5.28	2.76	3.93	<i>s</i> -cis, cis
DNBP_008	2.5	3.96	3.56	2.75	<i>s</i> -cis, trans
DNBP_009	3.1	5.22	2.81	2.72	<i>s</i> -cis, cis
DNBP_010	4.7	5.24	2.80	2.77	<i>s</i> -cis, cis
DNBP_011	5.2	5.26	2.84	4.29	<i>s</i> -cis, cis
DNBP_012	5.6	5.26	2.84	4.59	<i>s</i> -cis, cis
DNBP_013	7.3	3.79	3.74	2.58	<i>s</i> -cis, trans
DNBP_014	8.3	3.78	3.74	2.56	<i>s</i> -cis, trans
DNBP_015	9.3	5.44	2.73	5.07	<i>s</i> -cis, cis

d1: The distance between the two carbonyl oxygen atoms; d2: The distance between two ether oxygen atoms; d3: The nearest distance between the carbonyl oxygen atom in one side chain and the hydrogen atom in the other side chain

(如图 2 所示). 结合表 1 和图 2, 从能量上看, DNBP_001 和 DNBP_002 分别处于两种构象的能量最低点, 仅相差 0.5 kJ/mol. 由于能量相差很小的构象异构体间处于快速平衡状态, 因此 DNBP 两种构象是共存的. *s*-顺、顺式醚氧键靠拢造成了丁基支链间距离较近, 排斥作用较强. 虽然 *s*-顺、反式构象中, 羰基氧间距离较近, 约 3~4 \AA , 斥力较强, 但从表 1 可看到其羰基氧与氢原子间距离较近, 这可能会形成氢键, 使该构象稳定.

两种构象的羰基氧官能团的距离对其与载体的相互作用有重要影响. *s*-顺、顺式中羰基氧间距离较远约为 5 \AA , 且其丁基支链位于内侧, 在与 MgCl_2

载体相互作用时将发生较大的空间扭转, 产生较大的位阻及构象变化; *s*-顺、反式 DNBP 中羰基氧间距离约为 3 \AA , 烷基支链与羰基氧位于苯环平面两侧, 降低了吸附时烷基支链与 MgCl_2 载体间的相互作用, 较 *s*-顺、顺式 DNBP 构象可更利于在 MgCl_2 载体表面吸附. 综上, 在考察构象对 DNBP 在载体上吸附的影响时, 选取了能量最低的 *s*-顺、反式构象 DNBP_001 和 *s*-顺、顺式 DNBP_002.

2.2 给电子体与 MgCl_2 相互作用

图 3 给出了 DNBP 在 $\text{MgCl}_2(110)$ 晶面模型上采用单齿吸附(M)、螯合吸附(C)、桥连吸附(B)的 3 种方式. 表 2 总结了 DNBP_001 和 DNBP_002

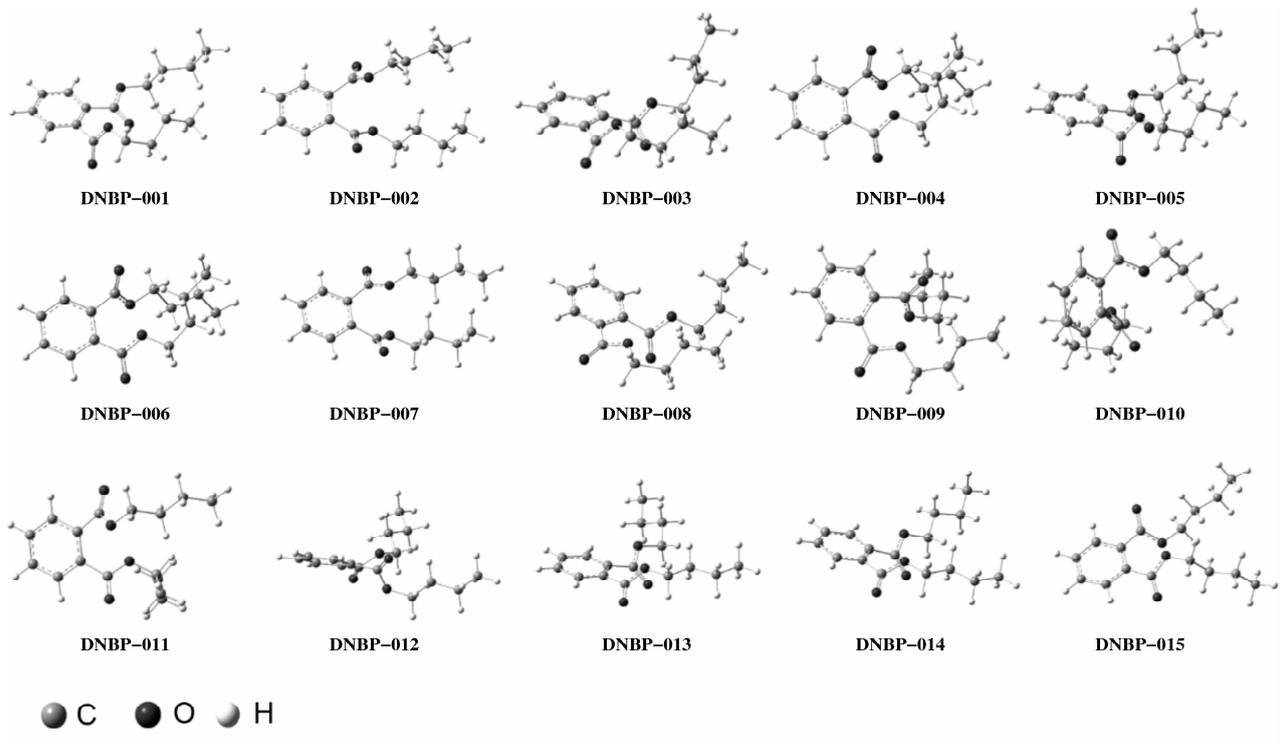


图 2 DNBP 的 15 种构象结构图，其中构象 DNBP-1, 3, 5, 8, 13, 14 为 *s*-顺、反式构象；DNBP-2, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 15 为 *s*-顺、顺式构象

Fig. 2 Fifteen conformers of the DNBP molecule. Conformers 1, 3, 5, 8, 13, 14 have *s*-cis, trans conformation, whereas the others have *s*-cis, cis conformation

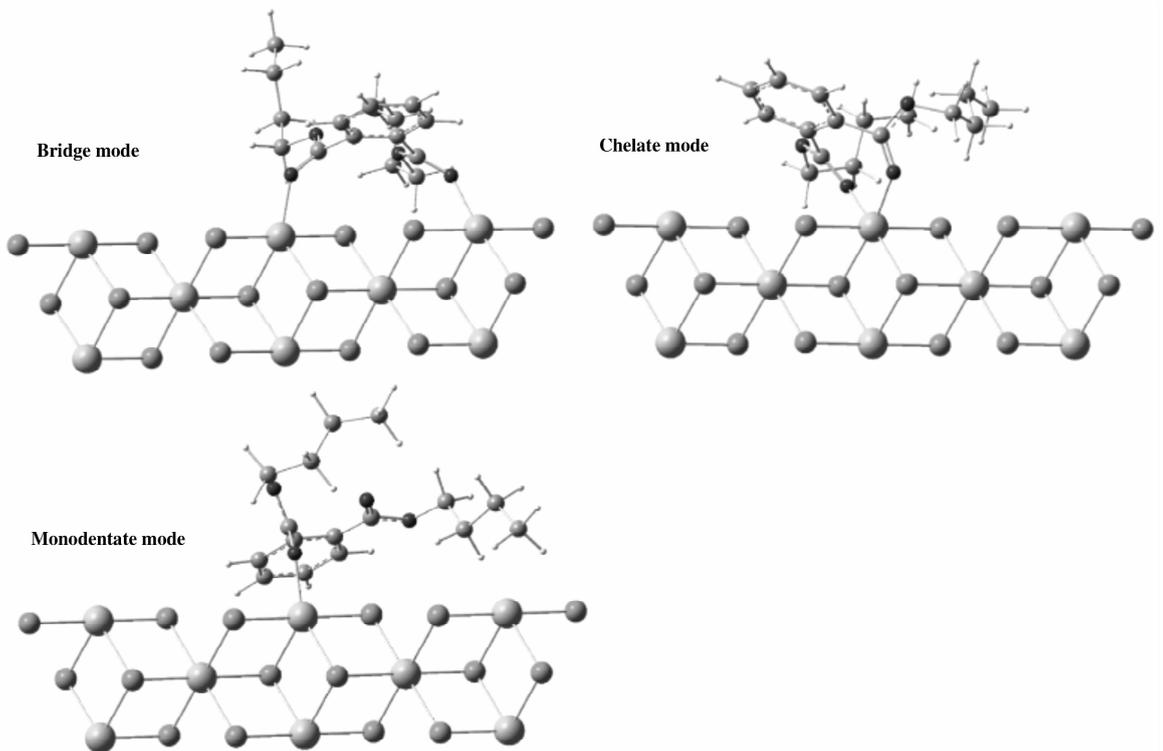


图 3 DNBP 在 $\text{MgCl}_2(110)$ 晶面的 3 种吸附方式

Fig. 3 Three different adsorption modes of the donor DNBP on the $\text{MgCl}_2(110)$ surface

表 2 不同构象的 DNBP 在各种氯化镁表面模型各种吸附方式的吸附能 (kJ/mol)

Table 2 Adsorption energies of DNBP donors on various MgCl₂ surface models (in kJ/mol)

	perfect MgCl ₂ (110)			perfect MgCl ₂ (100)		defect MgCl ₂ (110)		
	B	C	M	B	M	(c)	(d)	(e)
DNBP_001	-224.9	-225.8	-199.5	-218.4	-169.5	-334.8	-265.9	-134.7
DNBP_002	-222.5	- ^a	- ^a	-221.7	-177.9	-323.1	-225.9	-127.8

a. The adsorption mode was not existed.

两种构象在 5 种载体模型上的吸附能. DNBP_001 构象在 MgCl₂(110) 晶面单齿吸附稳定性较差, 吸附能较桥连吸附高 25.4 kJ/mol, 较螯合吸附高 26.3 kJ/mol, 说明 DNBP 以双齿方式更有利于形成稳定吸附. 尝试建立 DNBP_002 构象在 MgCl₂(110) 晶面上的单齿及螯合吸附, 但在结构优化过程中, 这两种吸附方式均转变成桥连吸附方式, 这是由于 DNBP_002 构象中羰基氧间距离较远, 形成稳定的螯合吸附需要克服较大的扭转张力. DNBP 的两种构象在 MgCl₂(100) 晶面吸附差异不大, 且在(110) 和(100) 完整晶面的吸附稳定性相近, 与 Andoni 等^[9] 的实验结论一致, 即二酯类在完整晶面吸附无显著选择性.

在 MgCl₂(110) 晶面缺陷模型上, s-顺、反式构象的吸附优势突出. 在双氯原子缺陷模型 (d) 上, DNBP_001 吸附能比 DNBP_002 低 40.0 kJ/mol, 这可能与两者在缺陷位的吸附方式有关. DNBP_001 构象可以螯合方式吸附在氯缺陷位处, 而 DNBP_002 构象由于羰基氧扭转张力较大只能以桥连方式吸附在缺陷位上方. 在 MgCl₂ 分子缺陷模型 (e) 上, DNBP 的吸附受到限制, 这可能由于 DNBP 体积较大, 难以嵌入到 MgCl₂ 缺失的缺陷位.

TiCl₄ 在完整及含缺陷 MgCl₂(110) 晶面 (a)、(c)、(d)、(e) 模型上的吸附能分别为 -154.0、-359.0、-375.8 及 -145.0 kJ/mol. 相比较, DNBP 在完整 MgCl₂(110) 晶面上的吸附能比 TiCl₄ 低约 71.8 kJ/mol, 在与 TiCl₄ 的竞争吸附中占有优势. (c) 和 (d) 原子缺陷位模型对 DNBP 和 TiCl₄ 的吸附均有促进作用, 对 TiCl₄ 尤为显著, 这是由于 TiCl₄ 和 MgCl₂ 晶格相似, 在吸附过程中 TiCl₄ 上的 Cl 原子发生迁移, 填补缺陷位, 从而使吸附结构更加稳定. 对于双氯原子缺陷 (d) 模型, TiCl₄ 比 DNBP_001 的吸附能量低 109.9 kJ/mol, 更易于吸附; 尽管单氯原子缺陷 (c) 模型对 TiCl₄ 的吸附稳定性的

提高能力与模型 (d) 相近, 但是在 (c) 模型中, TiCl₄ 比 DNBP_001 的吸附能量仅低 24.2 kJ/mol. 因此模型 (d), 不仅相对完整晶面模型 (a) 大幅度提高了 TiCl₄ 的吸附稳定性, 同时使 TiCl₄ 较 DNBP 的吸附优势显著提高.

综上, DNBP 的构象对其在 MgCl₂ 上吸附有着不可忽视的作用. s-顺、反式 DNBP 更利于在 MgCl₂ 表面形成各种稳定吸附; 同时双氯原子缺陷模型 (d) 使 TiCl₄ 显著优先于 DNBP 吸附在载体表面, 形成 TiCl₄ 和 DNBP 共吸附模型.

2.3 DNBP 对丙烯插入的立构和区域选择性的影响

根据上述结果, 我们提出了一种可能的活性中心: TiCl₄ 吸附在载体 MgCl₂ 双氯原子缺陷处, s-顺、反式 DNBP 以螯合和桥连方式吸附在 Ti 活性中心附近. Bahri-Laleh 等^[23] 的研究表明, 烷基化的 3 价 Ti 为稳定活性中心. 因此我们构造了在双氯原子缺陷模型 (d) 上的烷基化 Ti 活性中心模型 ACT-0, 和两种 DNBP 在 Ti 活性中心相邻位置分别以螯合 (ACT-1) 和桥连 (ACT-2) 方式共吸附的模型, 如图 4 所示.

与 ACT-0 相比, 活性中心 ACT-1 和 ACT-2 模型上 DNBP 吸附能分别为 -191.6 和 -202.6 kJ/mol. 其中 ACT-1 中 Mg2-O1 和 Mg2-O2 键长分别为 2.07 和 2.05 Å, O1-Mg2-O2 键角为 83.82°; ACT-2 中 Mg1-O1 和 Mg2-O2 键长分别为 2.06 和 2.08 Å, Cl3-Mg2-O2 和 Cl4-Mg1-O1 键角分别为 89.34° 和 79.03°. 上述 DNBP 两种吸附模型的键角均与 MgCl₂ 中 Cl1-Mg2-Cl2 键角为 86.79° 相近, 因此, 无论从能量还是结构上都说明这两种共吸附活性中心模型是稳定的.

在上述 3 种活性中心模型上, 考察了给电子体对丙烯聚合立体选择性的影响. 如图 5 所示, 根据 Cossee-Arlman 机理, 在 ACT-0 中 Ti 活性位催化丙烯聚合中, 丙烯单体首先在烷基化 Ti 中心空位处

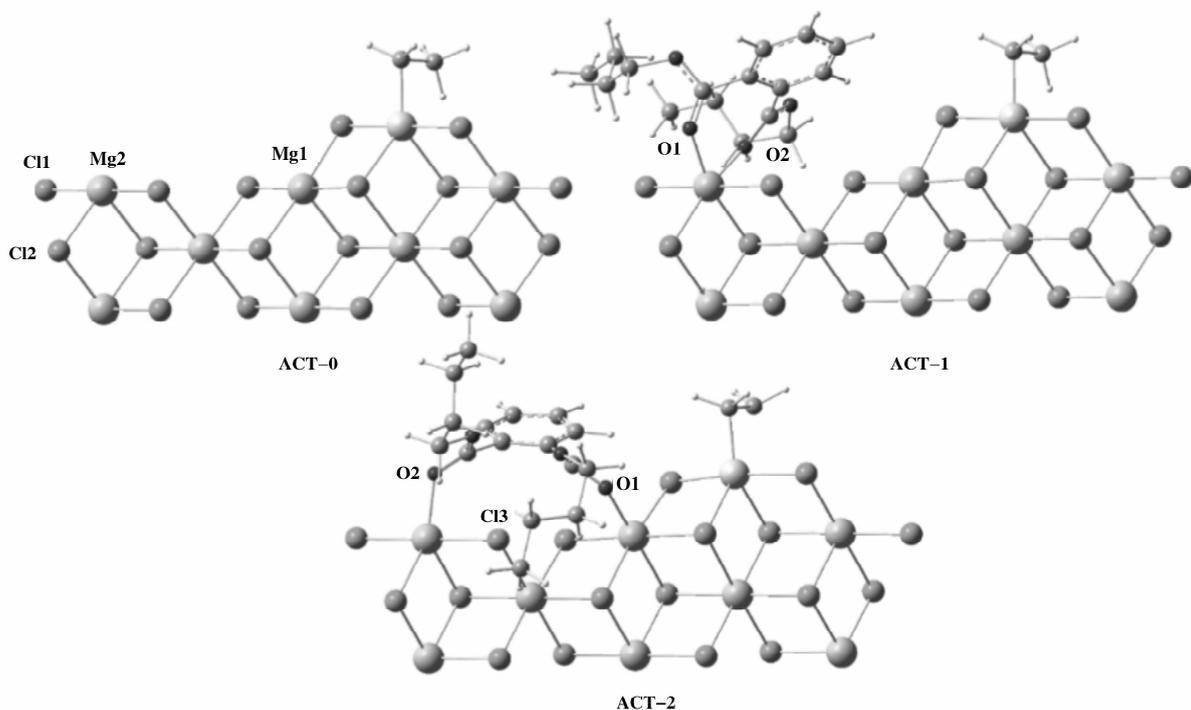


图 4 无给电子体活性中心 (ACT-0) 和给电子体 DNBP 在 Ti 活性中心附近吸附模型 (ACT-1) 和 (ACT-2)

Fig. 4 Active center models without (ACT-0) or with donor DNBP (ACT-1 and ACT-2) absorbed on the vicinal position of Ti

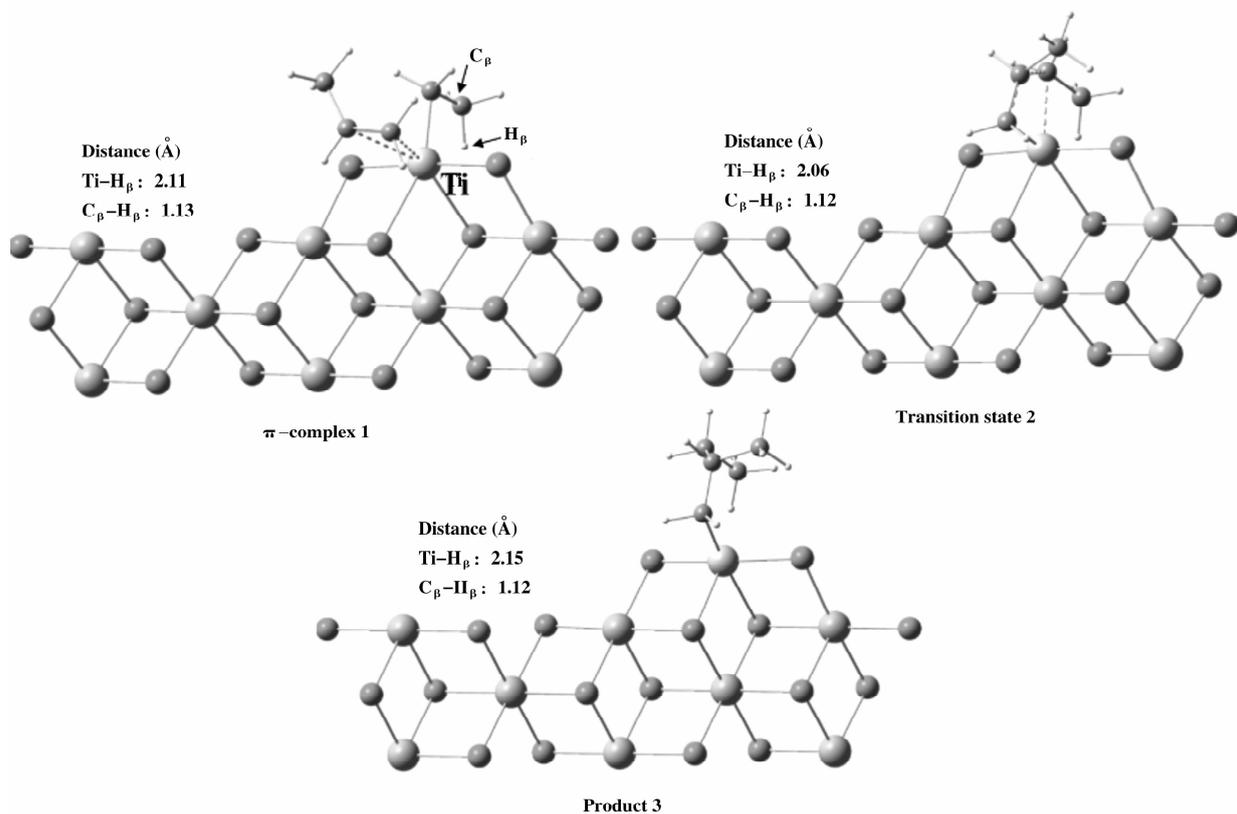


图 5 丙烯单体在 ACT-0 活性中心配位 π 中间体, 插入过渡态及产物平衡结构示意图

Fig. 5 Structures of π complex for propylene coordination, transition state for propylene insertion and product on ACT-0 active center

配位生成插入反应的 π 中间体 **1**, 进而形成四元环过渡态 **2**, 随后四元环瓦解, 丙烯单体插入 Ti—C 键中, 并释放一个空位, 得到产物 **3**. 对于与 Ti 中心相连的增长链上 H_β , 在配位、过渡态及产物中, $C_\beta-H_\beta$ 键均由 1.09 伸长到 1.12 Å 左右, Ti— H_β 键长分别约为 2.11、2.06 和 2.15 Å, 与过渡金属 Ti 形成较强的 β -吸氢(β -agostic)作用, 可看出配位化合物到过渡态 Ti— H_β 键长明显缩短, β -吸氢作用增强, 说明丙烯单体的插入反应为 β -吸氢协助插入过程.

丙烯在活性中心 Ti—C 键间的插入方式有两种: 1,2-插入和 2,1-插入, 即催化剂活性中心具有区域选择性; 同时丙烯又为前手性分子, 存在 re-和 si-立构面, 插入聚丙烯链之后 C_β 为手性原子, 因此 re-和 si-立构面插入会产生不同立体结构的聚丙烯链段, 即活性中心具有立构选择性. 我们考察了如图 6 所示的丙烯单体 1,2-re、1,2-si、2,1-re、2,1-si

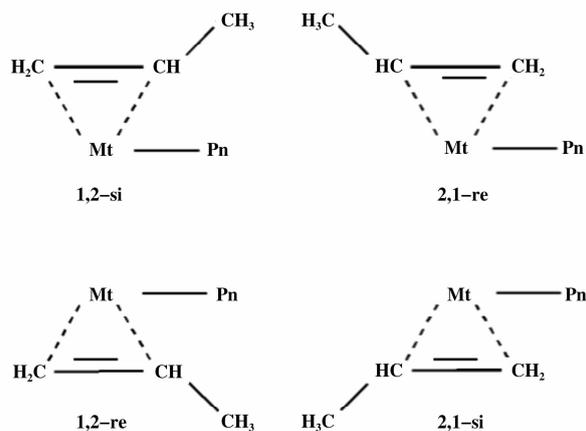


图 6 丙烯单体在活性中心的插入方式
Fig. 6 Propylene insertion modes on active site

4 种插入方式.

表 3 为丙烯单体在 ACT-0、ACT-1、ACT-2 活性中心上 4 种插入路径的配位能、过渡态及产物能.

表 3 ACT-0、ACT-1、ACT-2 活性中心上丙烯单体 4 种插入方式的配位能、过渡态及产物能量 (kJ/mol)

Table 3 Energies of coordination, transition states and products of propylene insertion on ACT-0, ACT-1, ACT-2 active sites (in kJ/mol)

Active sites	Pathway	E(re)	E(ts)	E(pr)	ΔE (ts-re)
ACT-0	1,2-re	-57.9	-13.3	-90.7	44.7
	1,2-si	-60.3	-16.1	-111.9	44.2
	2,1-re	-59.0	-6.7	-125.7	52.2
	2,1-si	-56.5	-2.5	-124.7	54.0
ACT-1	1,2-re	-58.1	-13.5	-115.0	44.6
	1,2-si	-63.1	-19.0	-112.8	44.1
	2,1-re	-61.8	-10.4	-125.7	51.4
	2,1-si	-59.1	-3.0	-124.9	56.1
ACT-2	1,2-re	-56.1	-10.9	-106.1	45.1
	1,2-si	-46.2	-14.0	-114.3	32.3
	2,1-re	-57.0	9.7	-108.0	66.7
	2,1-si	-57.4	9.4	-126.8	66.8

其中 E (re) 代表丙烯单体在活性中心的配位能; E (ts) 代表丙烯插入的过渡态能量; E (pr) 代表丙烯单体插入后的产物能量; ΔE (ts-re) 代表丙烯的插入能垒.

在 ACT-0 活性中心上, 无给电子时, 1,2-si、2,1-re 配位能量比 1,2-re、2,1-si 配位能量低 3 kJ/

mol, 可能是 1,2-re、2,1-si 配位时, 丙烯单体的甲基与活性中心上乙基的空间位阻作用较 1,2-si、2,1-re 配位时强, 导致 1,2-re、2,1-si 配位的能量相对更高一些. 同时, 1,2-插入比 2,1-插入反应能垒平均低 8 kJ/mol, 说明无给电子体存在时, $MgCl_2$ (110) 晶面上的活性中心也能表现出良好的区域选

择性, 在聚合过程中丙烯优先 1,2-插入. 此时, re 和 si 插入仅相差 0.5 kJ/mol, 即 Ti 中心对 re 和 si 插入面没有选择性, 不具有立构选择性.

与 ACT-0 相比, 在 ACT-1 活性中心上, 即 DNBP 以螯合方式吸附在离 Ti 略远的 Mg2 原子上(如图 4 所示), 配位、过渡态及产物稳定性均增加, 且丙烯 1,2-插入的 re 和 si 配位能差从 2.4 kJ/mol 增加到了 5.0 kJ/mol, 使 1,2-配位有了一定的立构选择性. 但其 4 种插入路径的反应能垒与在 ACT-0 活性中心上配位插入的情形基本没有变化. ACT-0 和 ACT-1 活性中心 Ti 金属的 mulliken 电荷分别为

0.411, 0.417. ZN 催化体系的光电子能谱实验表明, DNBP 吸附在 Ti 活性中心临近的 Mg 原子上时, 会通过 Mg 向 Ti 提供电子, 继而降低 Ti 活性中心的结合能^[24]. 由于螯合吸附方式的 DNBP 不能将电荷转移到 Ti 中心, DNBP 可能不是以螯合的方式吸附在 Mg2 位置来提高催化剂的立体定向能力.

在 ACT-2 活性中心上, 当 DNBP 桥连吸附在 Mg1 和 Mg2 使得 1,2-si 配位较其他 3 种配位方式高约 10 kJ/mol, 这是由于 DNBP 占据了 Mg1 位置, 使 1,2-si 配位受到较大位阻(配位及过渡态平衡结构如图 7 所示), 配位结构的 β -吸氢作用消失, 表现

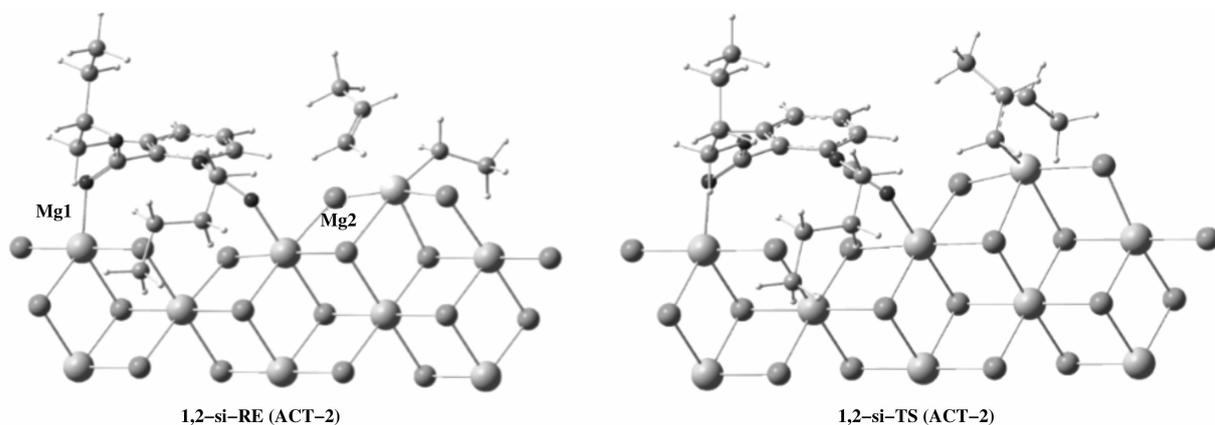


图 7 丙烯在 ACT-2 活性中心 1,2-si 配位及插入过渡态结构

Fig. 7 Structures of π complex for propylene 1, 2- si coordination and transition state for propylene 1,2-si insertion on ACT-2 active site

出配位不稳定, 但是 1,2-si 插入过渡态能量较低, 使聚合明显倾向于 1,2-si 插入. 从 4 种插入路径的反应能垒可以看出, 1,2-si 反应能垒比 1,2-re 低 12.9 kJ/mol, 较 ACT-0 和 ACT-1 活性中心表现出了更好的立构选择性; 同时 1,2-si 反应能垒比 2,1-反应能垒低 34.5 kJ/mol, 说明 ACT-2 活性中心抑制了丙烯的 2,1-插入, 显著提高了丙烯单体插入的区域选择性. ACT-2 活性中心 Ti 金属的 mulliken 电荷为 0.375, 较 ACT-0 明显下降, 因此以桥连吸附的 DNBP 与 Ti 活性中心存在较强的相互作用.

3 结论

采用分子力学和量子化学相结合方法, 对给电子体的构象与载体相互作用及其对丙烯插入立构和区域选择性的影响进行了研究, 得到如下结论:

(1) TINKER 构象搜索和 DFT 结构优化相结合, 可快速筛选出给电子体 DNBP 的两种优势构

象, 减少了给电子体初始稳定结构搭建模型的盲目性和随机性. 为有效筛选和预测给电子体初始结构模型提供了一种很好的方法.

(2) 筛选出的最优 DNBP 构象在完整的 $MgCl_2$ (110) 表面模型上的吸附表明: s-顺、反式构象 DNBP 可以单齿、螯合、桥连方式稳定吸附于载体表面; 而 s-顺、顺式构象 DNBP 由于扭转张力过大, 仅以桥连方式稳定吸附于载体表面.

(3) 给电子体对活性中心的作用与其吸附方式有关: 螯合吸附活性中心, 同无给电子体活性中心情况类似, 只具有一定的区域选择性; 而桥连吸附活性中心, 可有效地将无规中心转变为等规活性中心.

参考文献:

- [1] a. Hong Ding-yi (洪定一). Principle, technology and technology of polypropylene (聚丙烯原理、工艺与技

- 术) [M]. China Petrochemical Press (中国石化出版社), 2011.
- b. Peng Dan (彭丹), Zong Qiao (宗乔), Yang Nianfa (阳年发), *et al.* Asymmetric addition of triethylaluminum to aldehydes catalyzed by titanium-poly[(*S*)-3-vinyl-2, 2'-dihydroxy-1, 1'-binaphthyl] complexes (聚[(*S*)-3-乙烯基-2,2'-二羟基-1,1'-联萘]的钛配合物催化三乙基铝对醛的不对称加成反应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(2): 118-125.
- c. Chao Li (晁丽), Wang Jian-wei (王建伟), Mi Pu-ke (米普科), *et al.* Ethylene homopolymerization and ethylene/ α -olefin copolymerization catalyzed by supported metallocene catalysts with boron activators (以硼化合物为活化剂制备负载茂金属催化剂催化乙烯均聚和乙烯/ α -烯烃共聚合) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 197-206.
- [2] Poonpong S, Dwivedi S, Taniike T, *et al.* Structure-performance relationship for dialkyldimethoxysilane as an external donor in stopped-flow propylene polymerization using a Ziegler-Natta catalyst [J]. *Macro Chem Phys*, 2014, **215**(18): 1721-1727.
- [3] Taniike T, Terano M. Coadsorption model for first-principle description of roles of donors in heterogeneous Ziegler-Natta propylene polymerization [J]. *J Catal*, 2012, **293**: 39-50.
- [4] Lee J W, Jo W H. Chemical structure-stereospecificity relationship of internal donor in heterogeneous Ziegler-Natta catalyst for propylene polymerization by DFT and MM calculations [J]. *J Org Chem*, 2009, **694**(19): 3076-3083.
- [5] Ratanasak M, Rungrotmongkol T, Saengsawang O, *et al.* Towards the design of new electron donors for Ziegler-Natta catalyzed propylene polymerization using QSPR modeling [J]. *Polymer*, 2015, **56**: 340-345.
- [6] Correa A, Credendino R, Pater J T M, *et al.* Theoretical investigation of active sites at the corners of MgCl₂ crystallites in supported Ziegler-Natta catalysts [J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(9): 3695-3701.
- [7] Pirinen S K I O, Denifl P, Pakkanen T T. A single crystal model for MgCl₂-electron donor support materials; [Mg₃Cl₅(THF)₄Bu]₂ (Bu = *n*-Butyl) [J]. *Organometallics*, 2013, **32**(15): 4208-4213.
- [8] Turunen A L M, Karttunen V A, Pakkanen T A, *et al.* Microstructure control of magnesium dichloride crystallites by electron donors: The effect of methanol. [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **334**(1/2): 103-107.
- [9] Andoni C J C, Niemantsverdriet H J W, Thuné C P. The role of electron donors on lateral surfaces of MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts: Observation by AFM and SEM [J]. *J Catal*, 2008, **257**(1): 81-86.
- [10] Andoni C J C, Niemantsverdriet H J W, Thuné C P. A preparation method for well-defined crystallites of MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts and their observation by AFM and SEM. [J]. *Macro Rapid Commun*, 2007, **28**(14): 1466-1471.
- [11] Kuklin M S, Bazhenov A S, Denifl P, *et al.* Stabilization of magnesium dichloride surface defects by mono- and bidentate donors [J]. *Surf Sci*, 2015, **635**: 5-10.
- [12] Hu You-liang (胡友良), Chang He-fei (常贺飞), Li Hua-yi (李化毅), *et al.* Research progresses in internal and external electron donors for propylene polymerization catalyzed by Ziegler-Natta systems (内外给电子体在丙烯聚合 Ziegler-Natta 催化体系中作用的研究进展) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2013, **42**(11): 1189-1196.
- [13] Taniike T, Terano M. A density functional study on the influence of the molecular flexibility of donors on the insertion barrier and stereoselectivity of Ziegler-Natta propylene polymerization [J]. *Macro Chem Phys*, 2009, **210**(24): 2188-2193.
- [14] Scordamaglia R, Barino L. Theoretical predictive evaluation of new donor classes in Ziegler-Natta heterogeneous catalysis for propylene isospecific polymerization [J]. *Macro Theor Simul*, 1998, **7**(4): 399-405.
- [15] Brambilla L, Zerbi G, Piemontesi F, *et al.* Structure of donor molecule 9, 9-bis(methoxymethyl)-fluorene in Ziegler-Natta catalyst by infrared spectroscopy and quantum chemical calculation [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(26): 11475-11484.
- [16] Tosco P, Balle T, Shiri F. SDF2XYZ2SDF: How to exploit TINKER power in cheminformatics projects [J]. *J Mol Model*, 2011, **17**(11): 3021-3023.
- [17] Cheng R H, Luo J, Liu Z, *et al.* Adsorption of TiCl₄ and electron donor on defective MgCl₂ surfaces and propylene polymerization over Ziegler-Natta catalyst: A DFT study [J]. *Chin J Polym Sci*, 2013, **31**(4): 591-600.
- [18] Correa A, Bahri-Laleh N, Cavallo L. How well can DFT reproduce key interactions in Ziegler-Natta systems? [J]. *Macro Chem Phys*, 2013, **214**(17): 1980-1989.
- [19] Ratanasak M, Parasuk V. Roles of Malonate Donor on activity and stereoselectivity of Ziegler-Natta catalyzed propylene polymerization [J]. *J Org Chem*, 2015, **775**: 6-11.
- [20] Bazhenov A, Linnolahti M, Pakkanen T A, *et al.* Mod-

- eling the stabilization of surface defects by donors in Ziegler-Natta catalyst support [J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118**(9): 4791–4796.
- [21] Shen X R, Fu Z S, Hu J, *et al.* Mechanism of propylene polymerization with MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts based on counting of active centers: The role of external electron donor [J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(29): 15174–15182.
- [22] Vanka K, Singh G, Iyer D, *et al.* DFT study of lewis base interactions with the MgCl₂ surface in the Ziegler-Natta catalytic system: Expanding the role of the donors [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(37): 15771–15781.
- [23] Bahri-Lalen N, Correa A, Mehdipour-Ataei S, *et al.* Moving up and down the titanium oxidation state in Ziegler-Natta Catalysis [J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(4): 778–783.
- [24] Song Yang(宋阳), Gao Ming-zhi(高明智), Mao Bing-quan(毛炳权). Effect of di-*n*-butyl-phthalate as internal donor on electronic state of Ti species in TiCl₄/MgCl₂ catalyst for propylene polymerization(邻苯二甲酸二正丁酯对丙烯聚合催化剂中 Ti 中心电子状态的影响) [J] *Petrochem Technol*(石油化工), 2007, **36**(2): 146–150.

Conformational Analysis of Donor DNBP in Ziegler-Natta Propylene Polymerization

WANG Ting-ting, CHENG Rui-hua*, LIU Zhen, LIU Bo-ping

(Laboratory of Chemical Engineering, China Shanghai key laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A combination method of TINKER and DFT structure was firstly optimized for the conformational searches of di-*n*-butyl phthalate (DNBP), which is a commercial electron donor in Ziegler-Natta catalyst for the propylene polymerization. 1 023 DNBP conformations were quickly found, suggesting it is an effective method to reduce the blindness and randomness in the initial modeling. Geometry optimization of various conformations, as well as the interaction between DNBP and MgCl₂ support and the effect of DNBP on the propylene enantioselective insertion have been studied by DFT method. The results indicated that the conformation played an important role on the absorption of DNBP on MgCl₂ surface. The *s-cis*, *trans* conformation adsorbed on MgCl₂(110) surface in the monodentate, bridge and chelate modes, while the *s-cis,cis* one only adsorb in the bridge mode. The defective site with more stable adsorption of TiCl₄ than that of DNBP might be the active center. DNBP adsorption with bridge mode on the vicinal position of Ti could effectively transform the atactic active site into the isotactic one. However, when DNBP adsorbed in the chelate mode, the isospecificity and regioselectivity of catalyst could not be improved.

Key words: density functional theory (DFT); electron donor; Ziegler-Natta; conformational analysis; enantioselectivity

讣 告

中国共产党优秀党员,第三至八届全国人大代表,我国炼油催化应用科学的奠基人、石油化工技术自主创新的先行者、绿色化学的开拓者,2007年度国家最高科学技术奖获得者,中国科学院、中国工程院、第三世界科学院院士,中国石化集团公司科技委顾问,石油化工科学研究院原副院长、首席总工程师、学术委员会主任闵恩泽先生,因病于2016年3月7日5时5分在北京逝世,享年93岁。

为沉痛悼念闵恩泽先生,兹定于2016年3月13日(星期日)上午9时在北京八宝山殡仪馆东礼堂举行闵恩泽先生遗体告别仪式。

特此讣告。

闵恩泽先生治丧小组

2016年3月7日

电 话:010-82368321,13621285950

传 真:010-62311290

联系人:侯明铤