

АКТИВНОСТЬ ФЕНОКСИ-ИМИНОВЫХ ТИТАНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД

Сергей Валерьевич Никитин^{1,2},

научные руководители: д.х.н. Олейник Иван Иванович^{1,2}, д.ф.-м.н. Елена Григорьевна Багрянская^{1,2}

¹Новосибирский Государственный Университет, ул. Пирогова, 2, 630090

²Новосибирский Институт Органической Химии, пр. Лаврентьева, 9, 630090

E-mails: snikitin@nioch.nsc.ru, oleynik@nioch.nsc.ru, egbagryanskaya@nioch.nsc.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (project No. 15-03-05250 a), 2015-2017 гг.

Современные полиолефиновые материалы, такие как сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), достаточно долгое время привлекают внимание ученых и техников своими интересными свойствами: низким удельным весом, высокой механической прочностью, химической стабильностью, эластичностью, высокой износостойчивостью и доступной переработкой. Ранее было установлено, что гомогенные каталитические системы на основе фенокси-иминовых титановых комплексов пост-металлоценового типа с метилалюмоксаном (MAO) в качестве сокатализатора проявляют высокую активность в координационной полимеризации этилена (Рис. 1, Рис. 2)^[1-14].

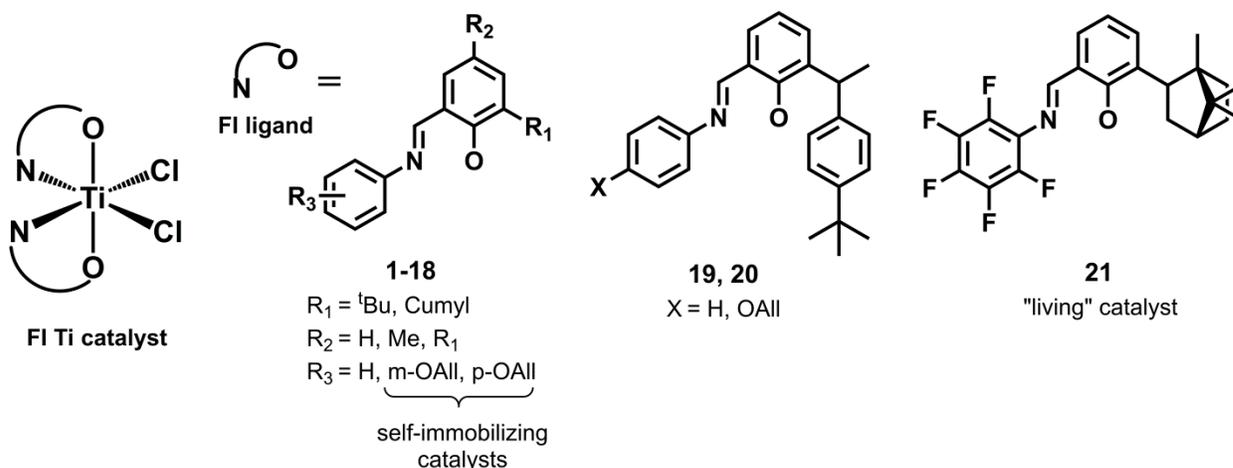


Рис. 1 Структурные формулы фенокси-иминовых титановых катализаторов, исследуемые в данной работе.

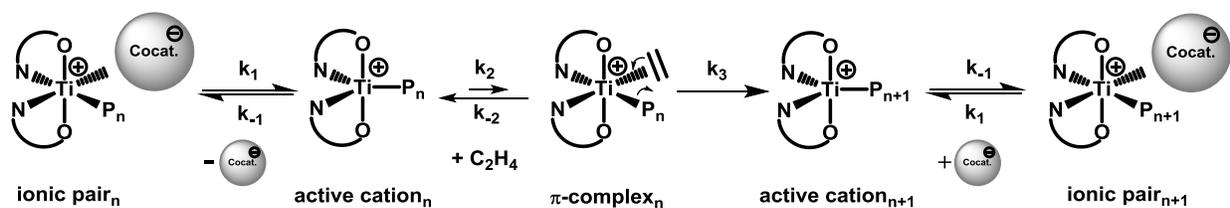


Рис. 2 Реакция роста цепи в полимеризации этилена на фенокси-иминовых титановых каталитических системах. В нашем случае в качестве сокатализатора Cocat. выступает метилалюмоксан (MAO).

Также было найдено, что помимо высокой активности, катализаторы, содержащие аллилокси-группу ($-OCH_2CH=CH_2$) в составе лиганда, способны к самоиммобилизации путем встраивания двойной связи в растущую полиэтиленовую цепь с последующим ростом дочерней макромолекулы по матрице первичной полимерной цепи. Уникальные свойства материала, получаемого в данных условиях, предоставляют возможность его переработки коммерчески эффективным методом холодного формования^[1-6]. Замещение же атомов водорода в анилиновой части лиганда на атомы фтора (Рис. 1, *справа*) приводит к протеканию полимеризации в "живом" контролируемом режиме, что открывает возможность к получению полимеров со сверхвысокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением^[13]. Однако указанные модификации в скелете лиганда по-разному сказываются на каталитическую активность исследуемых титановых комплексов. Химический синтез и испытания нового фенокси-иминового комплекса в полимеризации этилена требуют большого количества ресурсов и времени. Поэтому одной из задач в этой области является нахождение метода простого теоретического предсказания эффективности новых фенокси-иминовых титановых катализаторов в синтезе полиэтилена.

Для решения подобной задачи на похожих каталитических системах в предыдущих работах использовались подходы, основанные на симуляциях различного теоретического уровня: трехмерный анализ качественного соотношения структура-активность (3D-QSAR)^[15-19], метод молекулярной механики с учетом равновесного распределения заряда в молекуле (ММ-QEq)^[20], полуэмпирические расчеты (MNDO-PM3)^[21], а также гибридный метод функционала плотности с учетом зарядового распределения (DFT-QEq)^[22-24]. Метод 3D-QSAR демонстрировал хорошие корреляции между теоретическими и экспериментальными данными. Алгоритм данного метода основан на применении искусственных нейронных сетей, поэтому его использование требует наличие

большой базы данных об активности пост-металлоценовых комплексов в полимеризации. Из остальных упомянутых нами методах наиболее привлекательным для нас оказался метод функционала плотности (DFT), ранее использующийся для квантово-химических расчетов пост-металлоценовых комплексов на основе никеля и железа. Данный метод позволяет относительно быстро определить электронную структуру потенциально активного катализатора. Химическая близость титановых и никелевых пост-металлоценовых комплексов открывает возможность применения метода DFT для оценки эффективности фенокси-иминовых комплексов дихлорида титана в полимеризации этилена.

Квантово-химический расчет фенокси-иминовых титановых комплексов проводился в программном пакете ORCA 3.0.3^[25] в параллельном варианте (OpenMPI 1.6.5) с использованием ресурсов Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета^[26]. В качестве функционала метода DFT был выбран обменно-корреляционный BP86^[23, 27] с базисным набором SVP (split-valence polarized) для оптимизации геометрий и базисным набором TZVP (triple-zeta split-valence polarized) для расчета энергетических состояний в реакции роста полимерной цепи. Для учета дисперсионных взаимодействий в выбранный нами функционал была добавлена поправка D3BJ (Grimme's dispersion correction with Becke-Johnson damping)^[28].

В результате квантово-химических симуляций было установлено, что теоретические структуры дихлоридных комплексов по геометрии практически не отличаются от экспериментальных данных, полученных рентгеновскими методами^[29].

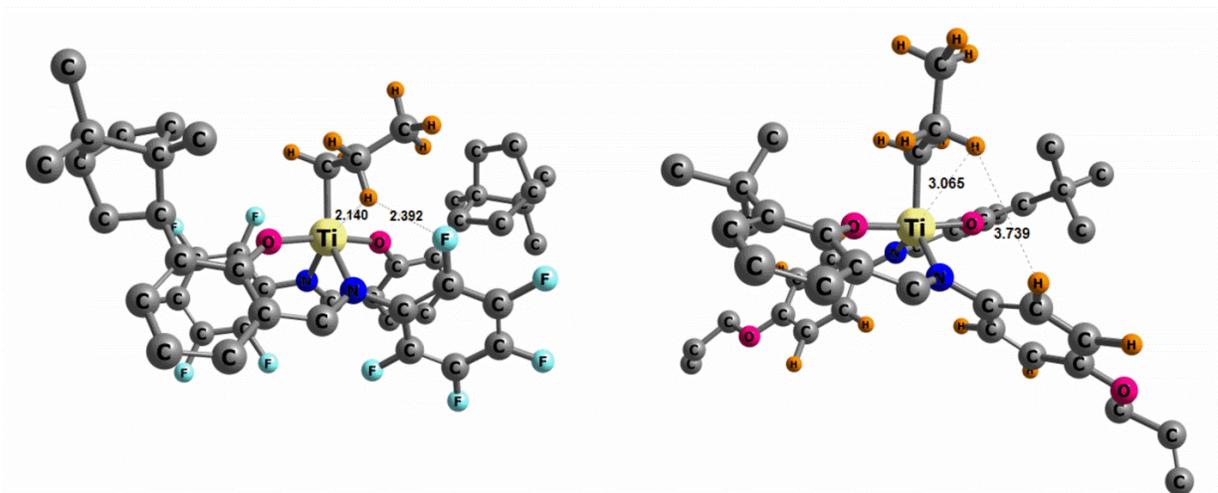


Рис. 3 Геометрии комплексных катионов 16 (справа) и 21 (слева) катализаторов с пропилом, полученные путем квантово-химического расчета на уровне BP86-D3BJ/SVP. Расстояния указаны в ангстремах. Атомы водорода не приведены для наглядности.

Кроме того, для "живого" катализатора 21 теоретическая геометрия заметно отличается от геометрий остальных комплексов (Рис. 3). Притяжение между атомом фтора анилиновой части лиганда и водородом в растущей полимерной цепи приводит к уменьшению вероятности обрыва цепи путем β -гидридного сдвига на атом титана. Такой результат находится в согласии с полученными ранее расчетными данными для аналогичных катализаторов, а также подтверждает протекание полимеризации этилена в "живом" контролируемом режиме. Все это указывает на правильность выбора условий квантово-химических расчетов исследуемых каталитических систем.

Полученные теоретические данные дают много полезной информации об электронной структуре фенокси-иминовых титановых комплексов, в том числе величину энергетического зазора между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями (HOMO-LUMO gap) (Рис. 4).

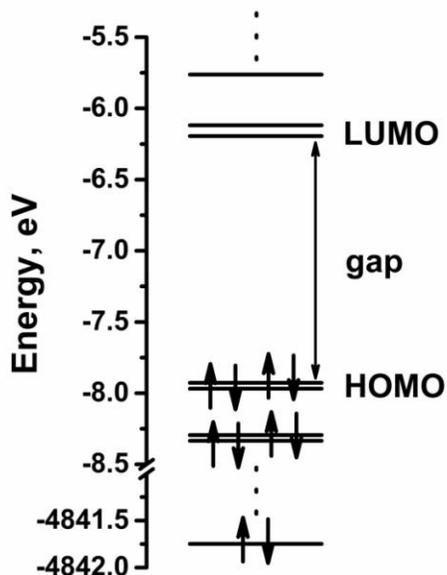


Рис. 4 Энергетическая диаграмма МО для оптимизированной геометрии комплекса 16.

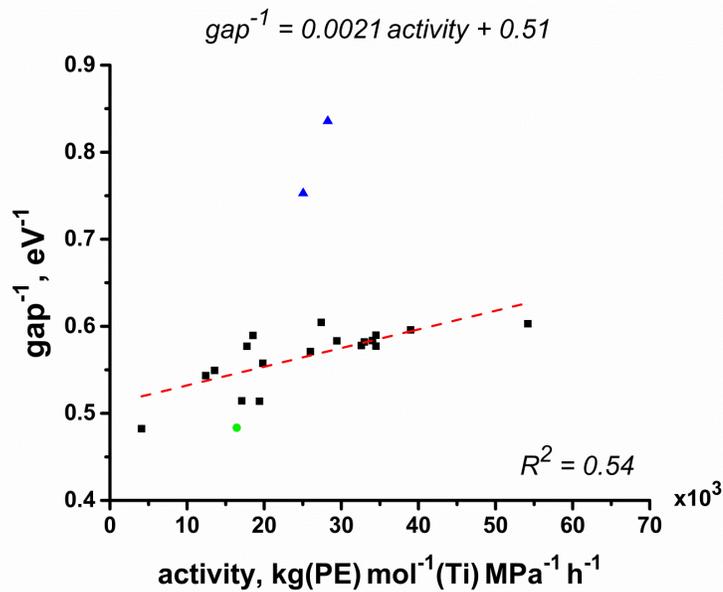


Рис. 5 Корреляции между активностью и химической мягкостью (gap^{-1}) для исследуемых комплексов. Черные - 1-18, синие - 19,20, зеленая - 21.

Данная теоретическая величина особенно интересна, поскольку согласно теореме Янака (аналог теоремы Купманса в методе самосогласованного поля Хартри-Фока)^[30], величина обратная энергетическому зазору определяет химическую мягкость комплекса. Другими словами, чем меньше зазор между граничными орбиталями, тем легче поляризуем активный катион. А это в свою очередь способствует более сильному взаимодействию с π -орбиталями молекулы этилена.

Интересно также отметить, что величина зазора между граничными орбиталями для исходного комплекса и катализатора в форме дихлорида не коррелирует с таковой для активного катиона как в форме метила, так и пропила. В то же время величина, обратная НОМО-LUMO gap (или глобальная химическая мягкость^[31]) для последних двух типов частиц, хорошо коррелирует с экспериментальными значениями активности, измеренными в полимеризации этилена для каталитических систем 1-18 (Рис. 5).

Некоторые комплексы (19, 20) выпадают из данной корреляции, что можно объяснить разным влиянием стерического фактора трет-бутилстирильной группы в 3-ем положении лиганда. Фторированный комплекс 21 также необходимо рассматривать отдельно от остальной группы в силу особого ("живого") механизма полимеризации.

Помимо этого, примечателен тот факт, что комплексы с кумильной группой в 3-ем положении лиганда обладают большей активностью по сравнению с аналогичными трет-бутильными аналогами. Построив визуальную картину НОМОв в обоих случаях, мы пришли к выводу, что сверхсопряжение π -системы лиганда с π -системой кумильных заместителей приводит к большей делокализации электронной плотности в активном катионе (Рис. 6). Это в свою очередь способствует более сильному взаимодействию молекулы этилена с катионом, а стало быть, и росту активности данных каталитических систем.

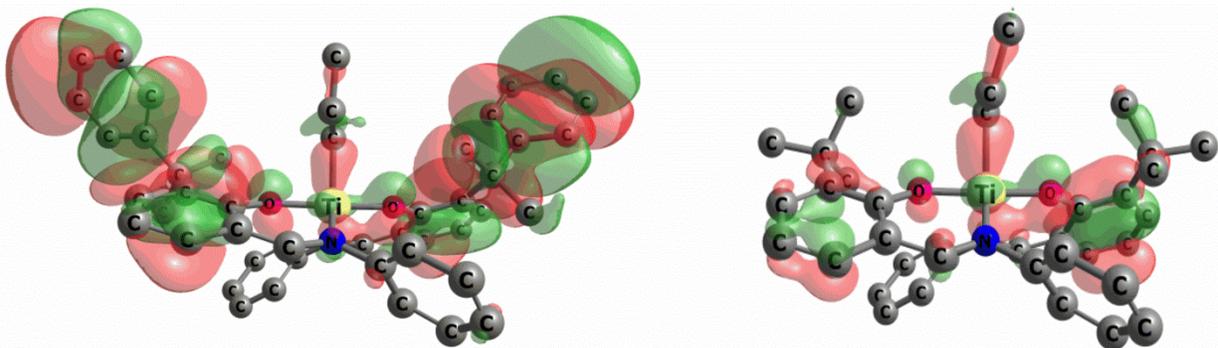


Рис. 6 Высшие занятые МО для активных катионов комплексов с кумильной (слева) и трет-бутильной (справа) группой в анилиновой части лиганда.

Таким образом, установленный нами метод квантово-химического расчета каталитических систем на основе фенокси-иминовых титановых комплексов позволяет качественно предсказать эффективность применения новых катализаторов полимеризации этилена.

Стоит также отметить, что использование программы ORCA 3.0.3 в параллельном варианте (OpenMPI 1.6.5/ 1 node - 4/8 Intel Xeon cores, 2 nodes - 16 Intel Xeon cores) для расчетов сразу нескольких комплексов значительно ускоряет получение данных электронных структур и анализ общей картины взаимосвязи теории и эксперимента.

Результаты исследования опубликованы в следующих работах:

1. Nikitin, S. V., Nikitin, V. V., Oleynik, I. I., Oleynik, I. V., & Bagryanskaya, E. G. (2016). Activity of phenoxy-imine titanium catalysts in ethylene polymerization: A quantum chemical approach. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 285-292. IF 4.2
2. Nikitin, S. V., Oleinik, I. I., Oleinik, I. V., & Bagryanskaya, E. G. (2016). ACTIVITY OF PHENOXY-IMINE TITANIUM CATALYSTS IN ETHYLENE POLYMERIZATION: QUANTUM CHEMISTRY APPROACH. In *ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК* (pp. 316-318).

Список литературы

- [1] S. Ivanchev, M. Y. Vasil'eva, N. Ivancheva, V. Badaev, I. Oleinik, E. Sviridova, G. Tolstikov, *Polymer Science Series B* **2009**, *51*, 276-282.
- [2] S. S. Ivanchev, A. V. Yakimansky, N. I. Ivancheva, I. I. Oleinik, G. A. Tolstikov, *European Polymer Journal* **2012**, *48*, 191-199.
- [3] N. Ivancheva, V. Badaev, E. Sviridova, D. Nikolaev, I. Oleinik, S. Ivanchev, *Russian Journal of Applied Chemistry* **2011**, *84*, 118-123.
- [4] N. Ivancheva, S. Y. Khaikin, E. Sviridova, S. Fedorov, D. Sanieva, O. Molev, I. Oleinik, S. Ivanchev, *Russian Journal of Applied Chemistry* **2012**, *85*, 1404-1412.
- [5] N. Ivancheva, M. Y. Malinskaya, I. Oleinik, S. Y. Khaikin, S. Ivanchev, G. Tolstikov, in *Doklady Physical Chemistry*, Vol. 417, Springer, **2007**, pp. 301-303.
- [6] N. Ivancheva, D. Sanieva, S. Fedorov, I. Oleinik, I. Oleinik, G. Tolstikov, S. Ivanchev, *Russian Chemical Bulletin* **2012**, *61*, 836-842.
- [7] R. Furuyama, J. Saito, S. Ishii, H. Makio, M. Mitani, H. Tanaka, T. Fujita, *Journal of organometallic chemistry* **2005**, *690*, 4398-4413.
- [8] H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, *344*, 477-493.
- [9] H. Makio, H. Terao, A. Iwashita, T. Fujita, *Chemical reviews* **2011**, *111*, 2363-2449.
- [10] T. Matsugi, T. Fujita, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1264-1277.
- [11] S. Matsui, T. Fujita, *Catalysis Today* **2001**, *66*, 63-73.
- [12] M. Mitani, T. Nakano, T. Fujita, *Chemistry-A European Journal* **2003**, *9*, 2396-2403.
- [13] A. Sakuma, M.-S. Weiser, T. Fujita, *Polymer journal* **2007**, *39*, 193.
- [14] H. Terao, A. Iwashita, N. Matsukawa, S. Ishii, M. Mitani, H. Tanaka, T. Nakano, T. Fujita, *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 254-265.
- [15] V. Cruz, J. Martinez, J. Martinez-Salazar, J. Ramos, M. Reyes, A. Toro-Labbe, S. Gutierrez-Oliva, *Polymer* **2007**, *48*, 7672-7678.
- [16] V. Cruz, S. Martinez, J. Martinez-Salazar, D. Polo-Cerón, S. Gómez-Ruiz, M. Fajardo, S. Prashar, *Polymer* **2007**, *48*, 4663-4674.
- [17] V. Cruz, J. Ramos, A. Munoz-Escalona, P. Lafuente, B. Pena, J. Martinez-Salazar, *Polymer* **2004**, *45*, 2061-2072.
- [18] V. L. Cruz, J. Ramos, S. Martinez, A. Muñoz-Escalona, J. Martinez-Salazar, *Organometallics* **2005**, *24*, 5095-5102.
- [19] S. Martínez, V. L. Cruz, J. Ramos, J. Martínez-Salazar, *Organometallics* **2012**, *31*, 1673-1679.
- [20] C. Wu, H. Li, Y. Feng, Y. Hu, *Chinese Science Bulletin* **2008**, *53*, 3164-3168.
- [21] S.-i. Ishii, J. Saito, M. Mitani, J.-i. Mohri, N. Matsukawa, Y. Tohi, S. Matsui, N. Kashiwa, T. Fujita, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *179*, 11-16.
- [22] W. Yang, Y. Chen, W. H. Sun, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2014**, *215*, 1810-1817.
- [23] W. Yang, Y. Chen, W. H. Sun, *Macromolecular Reaction Engineering* **2015**, *9*, 473-479.
- [24] W. Yang, J. Yi, W. H. Sun, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2015**, *216*, 1125-1133.
- [25] F. Neese, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73-78.
- [26] <http://nusc.nsu.ru>.
- [27] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822.
- [28] A. D. Becke, E. R. Johnson, *The Journal of chemical physics* **2006**, *124*, 014104.
- [29] M. Mitani, J.-i. Mohri, Y. Yoshida, J. Saito, S. Ishii, K. Tsuru, S. Matsui, R. Furuyama, T. Nakano, H. Tanaka, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3327-3336.
- [30] J. Janak, *Physical Review B* **1978**, *18*, 7165.
- [31] P. K. Chattaraj, R. G. Parr, in *Chemical Hardness*, Springer, **1993**, pp. 11-25.