

Application of Computational Modelling in Ziegler-Natta Type Polyolefin Catalysts

Naeimeh Bahri-Laleh¹ and Seyed Amin Mirmohammadi^{2*}

1. Department of Polymerization Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14965-115, Tehran, Iran
2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 13185-768, Tehran, Iran

Received: 8 July 2019, accepted: 8 October 2019

Abstract

Computational chemistry is a branch of chemistry which uses computer simulation to assist in solving chemical problems. In this technique, the methods of theoretical chemistry, incorporated into efficient computer programs, are used in order to calculate the structures and properties of molecules. Examples of such properties are structural parameters, (interaction) energies, electronic charge distributions, dipoles and higher multiple moments and vibrational frequencies. Computational chemistry methods range from highly accurate to very approximate methods which mainly include Ab initio and semi-empirical methods. Ab initio methods are based entirely on quantum mechanics and basic physical constants. Other methods are called empirical or semi-empirical, because they employ additional empirical parameters. While computational results normally complement the information obtained by chemical experiments, it can in some cases predict infeasible and undone chemical reactions. Due to the importance of computational chemistry in solving and predicting chemical reactions, especially catalytic reactions, this article is dedicated to this issue. First, the computational chemistry software and methods will be described in brief. Then, the application of computational chemistry in polymers is reviewed with special focus on Ziegler-Natta catalytic olefin polymerization reactions.

Key Words

Ziegler-Natta catalyst,
density functional theory (DFT),
olefin polymerization,
quantum mechanics (QM)
simulation,
computational chemistry

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sa.mirmohammadi@iauctb.ac.ir

کاربرد شبیه‌سازی رایانه‌ای در کاتالیزگرهای پلی‌اولفینی از نوع زیگلر-ناتا

نعیمه بحری لاله^۱، سیدامین میرمحمدی^{۲*}

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکزی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی،

صندوق پستی ۷۶۸-۱۳۱۸۵

دریافت: ۱۳۹۸/۴/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۱۶

شیمی محاسباتی شاخه‌ای از شیمی است که با استفاده از شبیه‌سازی رایانه‌ای سعی در حل مسائل شیمی دارد. در این روش، فن‌های موجود در شیمی نظری به‌کار گرفته می‌شوند، به‌طوری که در آن از رایانه برای بررسی ساختار و خواص مولکول‌ها استفاده می‌شود. نمونه‌هایی از این خواص شامل ویژگی‌های ساختاری، انرژی (برهم‌کنش)، توزیع بار الکترونی، ممان دوقطبی و بسامدهای ارتعاشی هستند. روش‌های شیمی محاسباتی از محدوده بسیار دقیق تا بسیار تقریبی را در بر می‌گیرد و عمدتاً شامل روش‌های آغازین و روش‌های نیمه‌تجربی هستند. در روش آغازین به‌طور کامل از مکانیک کوانتومی و ثابت‌های فیزیکی استفاده می‌شود، در حالی که در روش‌های نیمه‌تجربی، عامل‌های تجربی نیز به‌کار گرفته می‌شوند. با آنکه نتایج محاسبات به‌طور معمول مکمل اطلاعات به‌دست آمده از آزمایش‌های شیمیایی است، در برخی از موارد می‌تواند پدیده‌های شیمیایی را پیش‌بینی کند که تاکنون مشاهده نشده یا انجام آن‌ها در آزمایشگاه امکان‌پذیر نیست. به‌دلیل اهمیت ویژه شیمی محاسباتی در حل مسائل شیمیایی، به‌ویژه واکنش‌های کاتالیزگری، در این مقاله بدان توجه شده است. نخست درباره روش‌های موجود در شیمی محاسباتی و نرم‌افزارهای مربوط توضیحاتی ارائه می‌شود. سپس، به کاربرد این روش در واکنش‌های پلیمرشدن کاتالیزی اولفین‌ها با استفاده از کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا پرداخته می‌شود که جزء مهم‌ترین واکنش‌های شیمیایی شناخته شده هستند.

بسیارش

فصلنامه علمی

سال دهم، شماره ۱،

صفحه ۵۹-۶۹

ISSN: 2252-0449

چکیده



نعیمه بحری لاله



سیدامین میرمحمدی

واژگان کلیدی

کاتالیزگر زیگلر-ناتا،
نظریه تابع چگالی،
پلیمرشدن اولفین،
شبیه‌سازی مکانیک کوانتومی،
شیمی محاسباتی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

sa.mirmohamadi@iauctb.ac.ir

مقدمه

در دنیای پیشرفته امروز، رایانه نقش مهم و کلیدی را در توسعه علم و گسترش مرزهای دانش ایفا می‌کند. یکی از پایه‌ای‌ترین موضوعاتی که در این حوزه مطرح می‌شود، برنامه‌های رایانه‌ای است. در علم شیمی نیز شاخه‌ای به نام شیمی محاسباتی وجود دارد که در آن از رایانه‌ها برای پیش‌بینی ساختار مولکول، خواص مولکولی و واکنش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. این روش به شیمیدان‌ها اجازه می‌دهد، به جای بررسی پدیده‌های شیمیایی از راه واکنش‌ها و ترکیبات شیمیایی در آزمایشگاه، آن‌ها را به کمک محاسبات رایانه‌ای مطالعه کنند. به‌طور کلی نتایج شیمی محاسباتی، نه تنها کامل‌کننده اطلاعات به‌دست آمده از روش‌های تجربی و آزمایشگاهی هستند، بلکه در برخی موارد می‌تواند به پیش‌بینی پدیده‌های مشاهده‌نشده شیمیایی نیز منجر شود. به بیان بهتر، شیمی محاسباتی به‌عنوان یک آزمایشگاه مجازی عمل کرده و می‌تواند با شیمی آزمایشگاهی در یافتن موضوعات جدید رقابت کند [۱،۲]. کاتالیزگرهای پلیمرشدن از این قاعده مستثنا نیستند. از میان کاتالیزگرهای موجود که در این واکنش‌ها استفاده می‌شوند، کاتالیزگرهای مربوط به پلیمرشدن اولفین‌ها، به دلیل جایگاه ویژه و غالب پلی‌اولفین‌ها در زندگی روزمره، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با توجه به زمان بسیار اندک (کسری از ثانیه) رشد زنجیر و نیز با در نظر گرفتن ساختار پیچیده کاتالیزگرهای ناهمگن که در تولید اغلب پلی‌اولفین‌ها در صنعت استفاده می‌شوند، شناسایی کامل این سامانه‌ها با روش‌های آزمایشگاهی امکان‌پذیر نیست، بنابراین برای شناسایی دقیق آن‌ها از شیمی محاسباتی استفاده می‌شود.

امروزه، شیمی محاسباتی کمک شایانی به علم کاتالیزگر و پلیمرشدن اولفین می‌کند که از جمله آن می‌توان به بررسی دقیق مراکز فعال کاتالیزگری، نحوه فعال شدن و غیرفعال شدن کاتالیزگر، بررسی فضاویژگی پلی‌اولفین‌ها با استفاده از سامانه‌های کاتالیزگری مختلف و سازوکار پلیمرشدن اشاره کرد.

در این مقاله، ابتدا اساس شیمی محاسباتی تشریح می‌شود. سپس، به برخی از کاربردهای شیمی محاسباتی در پلیمرشدن کوئوردینانسیونی اولفین‌ها با استفاده از کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا پرداخته می‌شود.

مقدمه‌ای بر شیمی محاسباتی

معمولاً دو روش برای حل مسائل شیمی به‌طور نظری وجود دارد: شیمی محاسباتی و شیمی نظری غیرمحاسباتی. شیمی محاسباتی به محاسبات عددی ساختارهای الکترونی مولکول‌ها و اندرکنش‌های

مولکولی مربوط می‌شود. اما، شیمی نظری غیرمحاسباتی به توصیف تحلیلی مولکول‌ها و فرمول‌بندی آن‌ها به‌طور دستی اطلاق می‌شود [۱،۲]. پژوهشگران علم شیمی محاسباتی اغلب سعی در حل معادله مستقل از زمان و وابسته به زمان شرودینگر دارند. معادله مستقل از زمان شرودینگر به صورت $H\psi = E\psi$ است. در این معادله، H ، عملگر هامیلتونی کل سامانه است که با صرف نظر کردن از اثرهای نسبیتی، خود شامل مجموع عملگرهای انرژی‌های جنبشی هسته‌ها و الکترون‌ها و انرژی‌های پتانسیل برهم‌کنش میان آن‌هاست که رابطه آن‌ها در معادله (۱) آورده شده است:

$$H_{\text{total}} = H_{\text{kinetic}} + H_{\text{potential}} = \sum_i \left(\frac{h^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q_i q_j}{|r_i - r_j|} \right) \quad (1)$$

حل تحلیلی معادله شرودینگر جز برای سامانه‌های تک‌الکترونی امکان‌پذیر نیست و برای سایر مولکول‌ها نیازمند حل تقریبی آن است. با این فرض که جرم هسته‌ها بسیار بیشتر از جرم الکترون است، تقریب ساده‌کننده‌ای تحت عنوان تقریب بورن-اپنهاইمر به وجود می‌آید که طبق آن، حرکت هسته‌ها از الکترون‌ها جدا شده و با در نظر گرفتن آرایش ثابت برای هسته‌ها، معادله شرودینگر قابل حل می‌شود.

برای حل معادله وابسته به زمان شرودینگر، روش‌های شبیه‌سازی مولکولی اعمال می‌شود که یکی از شاخه‌های فیزیک محاسباتی است. در این روش، حل دقیق مسائل مکانیک آماری، برهم‌کنش میان اتم‌ها و مولکول‌ها در بازه‌هایی از زمان بر اساس قوانین فیزیک، به‌وسیله رایانه شبیه‌سازی می‌شود و چشم‌اندازی از حرکت اتم‌ها حاصل می‌کند [۳-۱].

در شیمی محاسباتی موارد زیر بررسی می‌شوند:

- ساختار مولکولی: شکل مولکول، طول و زوایای پیوندی،
 - انرژی سامانه‌ها: شامل انرژی حالت تعادلی، ایزومرها، صورت‌بندی‌ها و انرژی‌های حالت‌گذار،
 - واکنش‌پذیری: جایگاه‌های الکترون‌دوست یا هسته‌دوست،
 - طیف‌های IR، NMR، UV و غیره و
 - برهم‌کنش‌های ذرات با یکدیگر در محیط‌های گازی، مایع یا حلال‌های زیست‌شیمیایی برای طراحی داروها و غیره.
- برای انجام بررسی‌های بالا از روش‌های مختلف موجود در شیمی محاسباتی استفاده می‌شود که در ادامه بدان پرداخته می‌شود.

انواع روش‌های استفاده‌شده در شیمی محاسباتی

دو حوزه وسیع در شیمی محاسباتی وجود دارد که به ساختار

مولکول‌ها و واکنش‌پذیری آن‌ها اختصاص دارد: مکانیک مولکولی و نظریه ساختار الکترونی (مکانیک کوانتومی). هر دو حوزه می‌توانند محاسبات مشترکی را انجام دهند که مهم‌ترین و پرکاربردترین آن‌ها در ادامه آورده می‌شود:

- تعیین آرایش هندسی هسته‌ها که مطابق با پایدارترین آرایش ممکن برای مولکول است،

- تعیین انرژی نسبی سامانه و محاسبه خواص مولکولی (مانند گشتاور دوقطبی، قطبش‌پذیری و اثرهای پوشیدگی شیمیایی).

در روش مکانیک مولکولی که بر مبنای قوانین فیزیک کلاسیک بنا شده است، به‌طور صریح حرکت الکترون‌ها بررسی نمی‌شود، بلکه محاسبات بر اساس برهم‌کنش بین مولکول‌ها انجام می‌گیرد. همچنین، اثرهای الکترونی به‌طور ضمنی در میدان نیرو اعمال می‌شوند که این باعث تسریع محاسبات می‌شود. اما در مواردی که اثرهای الکترونی نقش عمده را ایفا می‌کنند، باعث بی‌ارزش شدن محاسبات می‌شوند. در روش ساختار الکترونی که بر مبنای قوانین مکانیک کوانتومی پی‌ریزی شده است، انرژی و سایر خواص مولکولی از حل معادله شرودینگر حاصل می‌شود. جز برای سامانه‌های کوچک، حل دقیق معادله شرودینگر از نظر تحلیلی امکان‌پذیر نیست [۴،۵]. روش‌های ساختار الکترونی بر اساس تقریب‌های ریاضی مختلف که به‌کار می‌برند، به سه گروه نیمه‌تجربی، آغازین و نظریه تابعیت چگالی تقسیم می‌شوند.

روش‌های نیمه‌تجربی: در این روش‌ها از عامل‌های به‌دست آمده از داده‌های تجربی استفاده شده و سعی در حل تقریبی معادله شرودینگر می‌شود [۶].

روش‌های آغازین: در این روش‌ها، برخلاف مکانیک کوانتومی یا روش‌های نیمه‌تجربی، هیچ عاملی در محاسبات وارد نمی‌شود و محاسبات آن تنها مبتنی بر قوانین مکانیک کوانتومی است. روش هاتری-فاک (Hartree-Fock)، اساس روش‌های آغازین را تشکیل می‌دهد [۷]. روش‌های نظریه تابع چگالی (DFT): این روش که می‌توان آن را به‌عنوان زیرمجموعه روش‌های آغازین به‌شمار آورد، مبتنی بر قضیه‌ای است که Kohn و Hohenberg در سال ۱۹۶۴ به اثبات رسانده‌اند. بر پایه این نظریه، خواص یک سامانه یا مولکول، به‌شکل تابعی از چگالی الکترون بیان می‌شود. بنابراین، در روش DFT کوششی برای حل معادله شرودینگر و به‌دست آوردن تابع موج الکترونی مولکول انجام نمی‌گیرد. در این روش که متداول‌ترین روش استفاده‌شده در شیمی کوانتومی است، به‌طور مستقیم چگالی الکترونی جست‌وجو می‌شود که انرژی را حداقل کند. بدین علت به جای سروکار داشتن با اوربیتال‌ها، با تخمینی از چگالی الکترونی

در سامانه، محاسبات آغاز می‌شود [۸-۱۰] و انرژی آن در این چگالی اولیه محاسبه می‌شود. تغییر چگالی الکترون تا جایی ادامه می‌یابد که انرژی سامانه کمینه شود. حالتی از مولکول که در آن انرژی کمترین مقدار خود را دارد، به‌عنوان حالت پایه یا بهینه در نظر گرفته شده و گزارش می‌شود.

کاربرد شبیه‌سازی در کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا

کشف کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا در سال ۱۹۵۰ برای پلیمرشدن اولفین‌ها از اساسی‌ترین اتفاقات قرن پیش در زمینه شیمی است که تاثیر شگرفی بر شیمی صنعتی نیز دارد. کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا مهم‌ترین نوع کاتالیزگر برای سنتز انواع پلیمرهای اتیلنی و پلی‌پروپیلن تک‌سوآرایش است. این مسئله به فعالیت بسیار زیاد این کاتالیزگرها همراه با فضاویژگی زیاد و وزن مولکولی مناسب پلیمرهایی مربوط است که از این کاتالیزگرها سنتز می‌شوند. مهم‌ترین مزیت کاتالیزگرهای ناهمگن نسبت به نوع همگن آن (مانند متالوسن‌ها و غیرمتالوسن‌ها) عبارت از کارایی بیشتر کاتالیزگر، کاهش هزینه تولید و شکل‌شناسی گرانول پلیمر است که مورد آخر باعث کاهش جرم‌گرفتگی راکتور نیز می‌شود. با وجود به‌کارگیری کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا در صنعت، هنوز فهم دقیقی از نوع و تعداد مراکز فعال در آن‌ها انجام نگرفته است. دانش کم ما در این زمینه به ماهیت چندمرکزی این کاتالیزگرها مربوط می‌شود. گرچه آن‌ها فقط از چهار جزء اصلی زیر تشکیل شده‌اند:

الف- یک پایه خنثی مانند $MgCl_2$ ،

ب- کاتالیزگر $TiCl_4$ که روی پایه نشانداده شده،

ج- کمک‌کاتالیزگر آلومینیومی که کاتالیزگر را فعال می‌کند و

د- الکترون‌دهنده‌ها که از خانواده بازهای لوئیس هستند.

با وجود ترکیب بسیار ساده، شناسایی کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا کار بسیار چالش‌برانگیز بوده و توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است. کارهای بسیاری در این زمینه با هر دو روش نظری و تجربی انجام شده است. در این مقاله، کارهای شبیه‌سازی که در این زمینه انجام شده، مرور می‌شود.

محک‌زنی (benchmarking) و انتخاب مدل

در این بخش، انواع مدل‌های استاندارد بحث می‌شوند که برای شبیه‌سازی کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا استفاده می‌شود. کاتالیزگرهای تجاری زیگلر-ناتا از ذرات ریز $MgCl_2$ تشکیل یافته‌اند که حین پلیمرشدن شکسته می‌شوند و اندازه آن‌ها کوچک‌تر می‌شود. با این رخداد، دیگر نه می‌توان ذرات $MgCl_2$ را به‌شکل بلور سه‌بعدی

توسعه یافته‌اند. در روش PBC از سلول واحدی استفاده می‌شود که در سه بعد انتشار یافته است. این روش برای مطالعه پایداری نسبی سطوح منیزیم کلرید مناسب است. عیب این روش زمانبر بودن محاسبات و نیاز به سامانه رایانه‌ای قدرتمند است. همچنین، با این روش نمی‌توان گوشه‌ها و نقص‌های ساختاری را بررسی کرد [۱۳].

بررسی مراکز فعال کاتالیزی

کاتالیزگرهای کارآمد زیگلر-ناتا که امروزه در صنعت استفاده می‌شوند، از کاتالیزگر اولیه ساده بر پایه $TiCl_3$ توسعه یافته و به سامانه الکترون‌دهنده $MgCl_2-TiCl_4$ رسیده‌اند. الکترون‌دهنده نوعی باز لوئیس (LB) است که یا در هنگام ساخت کاتالیزگر (الکترون‌دهنده داخلی) یا هنگام پلیمرشدن (الکترون‌دهنده خارجی) به سامانه اضافه می‌شود. افزون بر آن‌ها، از کمک‌کاتالیزگر که اغلب ترکیبات آلکیل آلومینیم هستند، برای فعال‌سازی کاتالیزگر استفاده می‌شود. ساختار شیمیایی این ترکیبات و نحوه ترکیب آن‌ها باعث به‌وجود آمدن نسل‌های مختلف کاتالیزگر زیگلر-ناتا شده و بر فعالیت کاتالیزگر و مشخصات پلیمر نهایی اثر می‌گذارد.

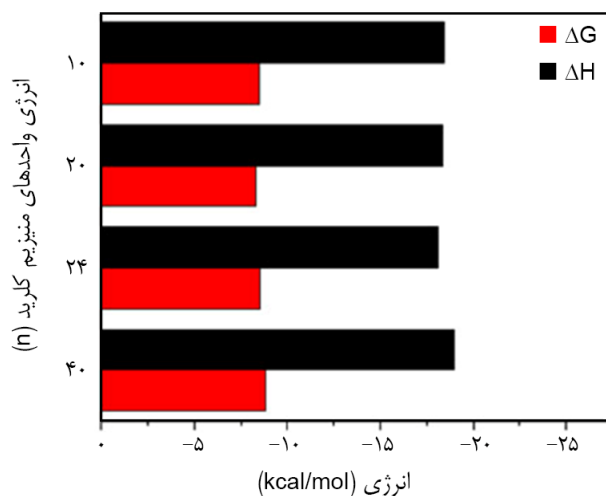
منیزیم کلرید به‌عنوان مناسب‌ترین پایه برای نشان دادن $TiCl_4$ کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا معرفی شده است [۱۴]. در ساختار $MgCl_2$ عمل‌آوری شده که به شکل دلتا درآمده است، دسته‌های $Cl-Mg-Cl$ به شکل ساندویچ وجود دارند. با بررسی ریزساختار با میکروسکوپی الکترونی با تفکیک بالا (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) [۱۵، ۱۶] و میکروسکوپ نوری روشن شد، $MgCl_2$ دارای دو سطح بلوری (۱۰۰) و (۱۱۰) است که با مدل‌های به‌دست آمده از مکانیک کوانتومی توافق بسیار خوبی را نشان می‌دهد. ساختار این دو سطح بلوری در شکل ۲ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، منیزیم موجود بر سطح (۱۱۰) چهار کوئوردینه و در سطح (۱۰۰)، پنج کوئوردینه است. مطالعات شبیه‌سازی فراوانی با استفاده از دو سطح بالا انجام شده و در باره نحوه نشستن $TiCl_4$ در آن‌ها به‌شکل تک‌هسته‌ای یا چندهسته‌ای، نحوه فعال‌شدن کاتالیزگر با استفاده از ترکیبات آلومینیمی، سازوکار پلیمرشدن و اختتام زنجیر و فضاویژگی هر یک از سطوح نظریه‌هایی ارائه شده است [۱۷-۱۹] که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

همان‌طور که گفته شد، سطوح (۱۱۰) و (۱۰۰) منیزیم کلرید به‌عنوان سطوح مناسب برای نشان دادن $TiCl_4$ معرفی شده است که در آن‌ها کاتالیزگر تیتانیومی به‌شکل تک‌هسته‌ای بر سطح (۱۱۰) و

کامل و نه به‌صورت خوشه کوچک به تقلید از مراکز تک‌موضعی کاتالیزگرهای همگن در نظر گرفت. بدین دلیل، انتخاب مدل مناسب برای شبیه‌سازی کاتالیزگرهای زیگلر-ناتای بر پایه $MgCl_2$ کار ساده‌ای نیست. متداول‌ترین روش‌های به‌کار گرفته‌شده در این زمینه، شامل استفاده از مدل خوشه‌ای یا روش حالت جامدی بر پایه شرایط مرزی دوره‌ای (PBC) است. در مدل خوشه‌ای، کل سطح منیزیم کلرید در یک خوشه خلاصه می‌شود که دارای تعداد محدودی واحد $MgCl_2$ (معمولاً کمتر از ۳۰ عدد) است. هندسه این خوشه‌ها را می‌توان طوری تنظیم کرد که بتواند سطوح بلوری منیزیم کلرید را مدل کند. روی این خوشه‌ها هم جذب $TiCl_4$ یا باز لوئیس (LB) [۱۱] یا آلکیل‌های آلومینیم و هم رشد زنجیر پلیمر رخ می‌دهد. به‌دلیل اینکه منیزیم کلرید ماده‌ای خنثی در پلیمرشدن اولفین است، می‌توان از اثر لایه‌های درونی چشم‌پوشی کرد. به‌منظور بررسی اندازه خوشه $MgCl_2$ بر محاسبات انرژی جذب، Busico و همکاران [۱۲] جذب مولکول آب را روی سطح (۱۰۴) منیزیم کلرید با تعداد واحدهای $MgCl_2$ متفاوت (۴۰-۱۰۰) بررسی کردند. آنتالپی و انرژی آزاد جذب (ΔH و ΔG) در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، تعداد واحدهای $MgCl_2$ اثر چندانی بر انرژی جذب ندارد.

از نقطه نظر محاسباتی، روش خوشه‌ای مزایایی دارد، از جمله کاهش زمان لازم برای انجام محاسبات، مدل‌کردن تعداد زیادی از حالت‌ها در مدت زمان کوتاه و استفاده از بسته‌های متنوع رایانه‌ای که برای این منظور توسعه یافته‌اند. از سوی دیگر، روش PBC از فیزیک حالت جامد ناشی می‌شود. در آن از برنامه‌هایی استفاده می‌شود که برای فلزات، نیمه‌رساناها و اکسیدهای فلزی



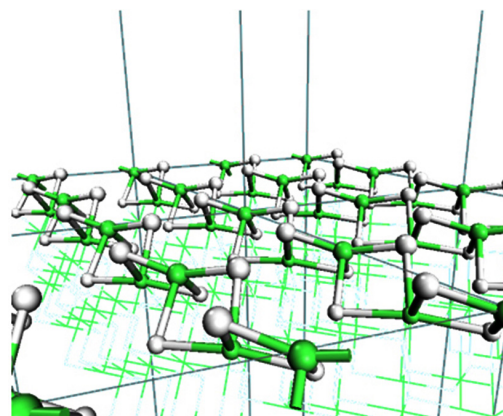
شکل ۱- ΔH و ΔG مربوط به جذب H_2O روی سطح (۱۰۴) منیزیم کلرید با تعداد واحدهای $MgCl_2$ متفاوت [۱۲].

دو هسته‌ای بر سطح (۱۰۰) می‌نشینند. تعدادی از مدل‌های استفاده‌شده برای نحوه نشستن TiCl_4 روی سطوح مزبور در شکل ۳ قابل مشاهده است.

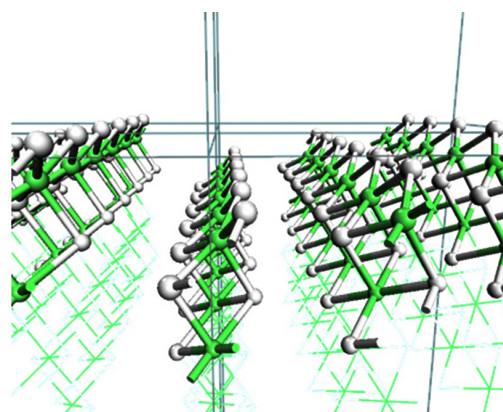
افزون بر بررسی مراکز فعال، مطالعات شبیه‌سازی فراوانی در باره نحوه اتصال الکترون‌دهنده‌ها (یا به‌طور کلی بازهای لوئیس) به سطوح منیزیم کلرید انجام شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد، الکترون‌دهنده‌های دودندانه به شکل کی لیت و پل بر سطح (۱۱۰) و تنها به شکل پل بر سطح (۱۰۰) جذب می‌شوند. امکان جذب الکترون‌دهنده‌ها به شکل‌های یادشده بر سطوح مزبور به دلیل عامل‌های ساختاری ویژه و نیز عدد کوئوردیناسیون اتم منیزیم در سطوح (۱۰۰) و (۱۱۰) بوده که در شکل ۴ نشان داده شده است.

نقش کمک کاتالیزگر

وجود کمک کاتالیزگر برای فعال کردن کاتالیزگر زیگلر-ناتا اجتناب‌ناپذیر است. این مواد به‌طور عمده از خانواده آلکیل‌های آلومینیم به‌طور خالص یا کلردار شده جزئی انتخاب می‌شوند [۲۲]. آن‌ها با اثرگذاری بر حالت اکسایش فلز مرکزی در کاتالیزگر، فعالیت و فضاویژگی آن را تحت تاثیر قرار می‌دهند. نقش مهم دیگر کمک کاتالیزگر، آلکیل‌دار کردن فلز مرکزی و تولید اولین پیوند Ti-C است. رخ دادن کاهش اتم فلز در کاتالیزگر زودتر از آلکیل‌دار شده آن، معمولاً پذیرفته شده است. Stukalov و همکاران تشکیل مراکز فعال کاتالیزگری را با مطالعه واکنش‌های کمپلکس‌شدن، آلکیل‌دار شدن و کاهش را بررسی کردند که از برهم‌کنش کمک

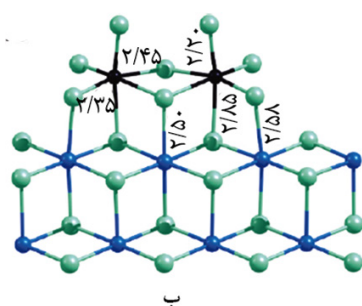


(الف)

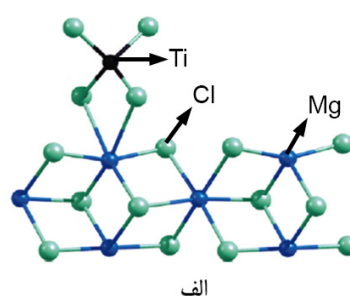


(ب)

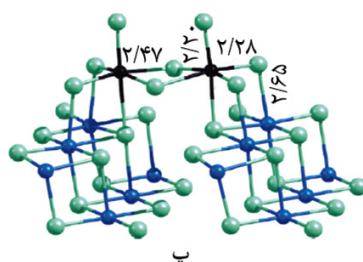
شکل ۲- سطوح بلوری منیزیم کلرید فعال‌شده: (الف) (۱۱۰) و (ب) (۱۰۰). اتم‌های منیزیم با گلوله‌های خاکستری و اتم‌های کلر با گلوله‌های سفید نشان داده شده است [۱۴].



ب



الف



پ

شکل ۳- ساختارهای مربوط به نشاندن کاتالیزگر تیتانیومی به شکل: (الف) تک‌هسته‌ای بر سطح (۱۱۰) و (ب و ج) دو هسته‌ای بر سطح (۱۰۰) [۲۰].

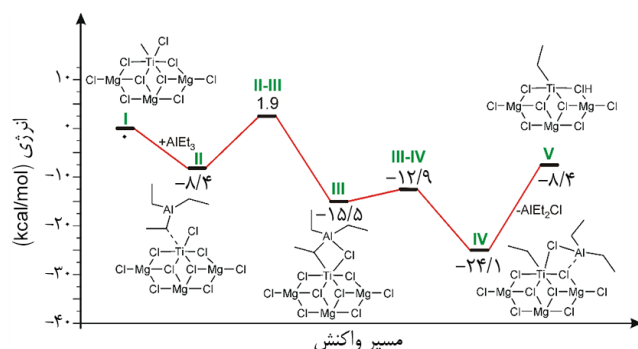
جدول ۱- انرژی محاسبه‌شده برای واکنش کاهش Ti^{IV} به وسیله ترکیبات آلکیل‌آلومینیم مختلف [۲۳].

مسیر	واکنش	TS	محصولات
۱	$TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow TiCl_2 \cdot Al(C_2H_5)_2Cl + C_2H_5Cl$	۴۲/۰	۲۵/۰
۲	$TiCl_4 + 2Al(C_2H_5)_3 \rightarrow TiCl_2 \cdot 2Al(C_2H_5)_2Cl + C_4H_{10}$	۳۹/۲	-۵۷/۲
۳	$TiCl_4 + 2Al(C_2H_5)_3 \rightarrow TiCl_2 \cdot 2Al(C_2H_5)_2Cl + C_2H_4 + C_2H_6$	۳۶/۶	-۳۱/۵
۴	$2TiCl_4 + 2Al(C_2H_5)_3 \rightarrow 2[TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_2Cl] + C_2H_4 + C_2H_6$	۳۴/۶	-۴۲/۰
۵	$2TiCl_3(C_2H_5) \rightarrow Ti_2Cl_6 + C_2H_4 + C_2H_6$	۶۷/۳	۲/۸
۶	$TiCl_3(C_2H_5) + Al(C_2H_5)_3 \rightarrow TiCl_2 \cdot Al(C_2H_5)_2Cl + C_2H_4 + C_2H_6$	۵۱/۰	۸/۳
۷	$TiCl_4 + 2Al(C_2H_5)_2(i-Bu) \rightarrow TiCl_2 \cdot 2Al(C_2H_5)_2Cl + i-C_4H_8 + i-C_4H_{10}$	۳۲/۹	-۳۷/۸
۸	$TiCl_4 + 2Al(C_2H_5)_3 \rightarrow TiCl_2 \cdot 2Al(C_2H_5)Cl_2 + C_2H_4 + C_2H_6$	۴۴/۷	-۱۹/۵

کاهش Ti^{IV} هستند.

بحری و همکاران نیز ترمودینامیک واکنش کاهش Ti^{IV} را در مجاورت کمک‌کاتالیزگرهای آلومینیمی شامل $AlCl_3$ و دیمر آن، $AlEt_3$ و دیمر آن و همچنین واکنش حمایت‌شده با مونومر اتیلن بررسی کردند [۱۹]. نتایج محاسبات نشان داد، از میان مسیرهای مختلف مطالعه‌شده، مسیری که به وسیله تری‌اتیل‌آلومینیم، چه در حالت مونومر ($8/8 \text{ kcal/mol}$) و چه دیمر ($8/25 \text{ kcal/mol}$) حمایت می‌شود، کمترین مقدار انرژی شکست را دارد، بنابراین مطلوب‌تر است. سپس، همان گروه سازوکار واکنش تبادل آلکیل بین Ti^{III} و کمک‌کاتالیزگر آلکیل‌آلومینیمی را بررسی کردند. سازوکار پیشنهادشده توسط این گروه و انرژی محاسبه‌شده برای هر مرحله از آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

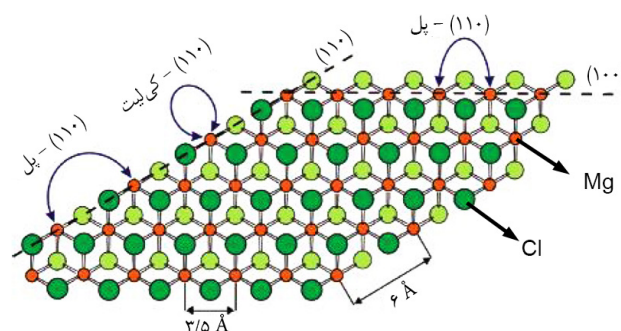
نشان داده شده است، الکترون‌دهنده‌های داخلی از نوع استری با کمک‌کاتالیزگر آلکیل‌آلومینیمی واکنش می‌دهند. آن‌ها از سطح $MgCl_2$ جدا شده و وارد محیط پلیمر شدن می‌شوند [۲۴]. به عنوان نمونه، واکنش اتیل‌بنزوات با $AlEt_3$ اضافی در شکل ۶ آورده شده است.



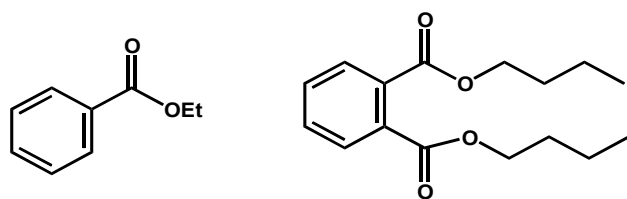
شکل ۵- سازوکار پیشنهادشده برای واکنش تبادل آلکیل توسط بحری و همکاران [۱۹].

کاتالیزگر با مراکز کاتالیزگری از نوع $TiCl_4$ و $TiCl_3$ حاصل می‌شود [۲۳]. نتایج به دست آمده از محاسبات DFT در جدول ۱ جمع‌آوری شده است. نتایج محاسبات نشان داد، تمام ترکیبات $TiCl_4$ صرف نظر از اینکه دارای ظرفیت خالی هستند یا نه، می‌توانند با ترکیبات آلی آلومینیم کاهش یابند.

در فرایند کاهش، تشکیل ترکیبات گازی از نوع اتیل کلرید، بوتان، اتیلن یا اتان امکان‌پذیر است، گرچه تشکیل اتیل کلرید از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب نیست. همچنین همان‌طور که در جدول دیده می‌شود، سد انرژی لازم برای تشکیل Ti^{III} و Ti^{III} از ماده اولیه شامل Ti^{IV} یکسان است، با این حال تشکیل Ti^{III} ارجحیت دارد. این دستاورد، این موضوع تولید مقدار بیشتر Ti^{III} را در فرایند پلیمر شدن، توجیه می‌کند. افزون بر این، مقایسه نتایج نشان می‌دهد که نوع کمک‌کاتالیزگر آلکیل آلومینیم بر انرژی لازم برای کاهش Ti^{IV} اثر فراوانی می‌گذارد. Stukalov و همکاران ثابت کردند، تری‌ایزوبوتیل آلومینیم و دی‌اتیل آلومینیم کلرید به ترتیب قوی‌ترین و ضعیف‌ترین کمک‌کاتالیزگر در فرایند

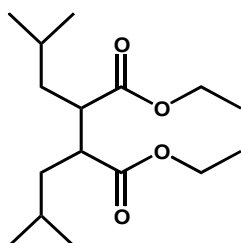


شکل ۶- نحوه اتصال بازهای لوئیس بر سطوح مختلف منیزیم کلرید [۲۱].



اتیل بنزوات (EB)

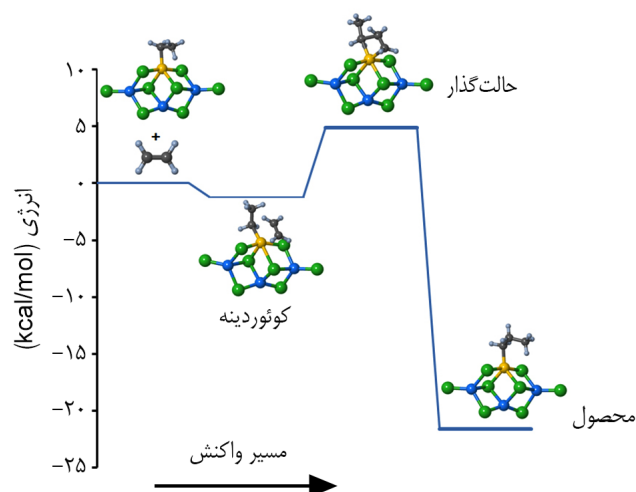
دی‌بوتیل فتالات (DBP)



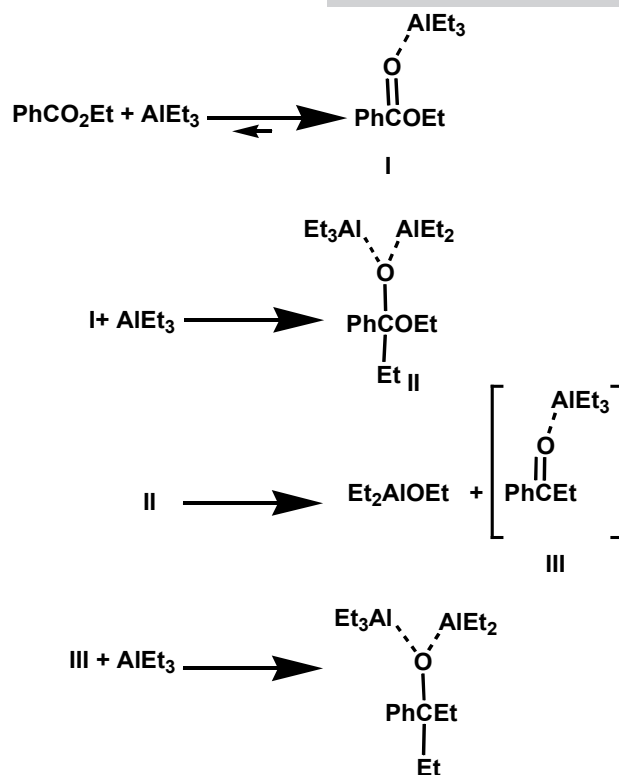
دی‌اتیل-۳،۲-دی‌ایزوبوتیل سوکسینات

شکل ۷- ساختار مولکولی الکترون‌دهنده‌های داخلی استفاده‌شده در کار Busico و همکاران [۲۴].

کوئوردینه‌شدن، حالت گذار و محصول در نظر گرفته می‌شود [۲۵]. با به‌دست آوردن انرژی هر مرحله، مسیر واکنش ترسیم می‌شود. با مقایسه مسیر واکنش برای مراکز فعال مختلف یا در مجاورت مونومرهای مختلف، نظریه‌هایی در باره واکنش‌ها ارائه می‌شود. به‌عنوان مثال، انرژی واکنش جایگیری اتیلن، ۱،۲-پروپیلن و ۲،۱-پروپیلن با استفاده از شبیه‌سازی به روش DFT و در سطح محاسباتی B3LYP/TZVP محاسبه شد [۲۵]. انرژی‌های مربوط در نمودار شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، جایگیری اتیلن با صرف کمترین مقدار انرژی (تفاوت بین حالت گذار و حالت کوئوردینه) انجام می‌شود که با نتایج تجربی انطباق



شکل ۸- مسیر واکنش جایگیری اتیلن در مرکز فعال نشانده‌شده بر سطح (۱۱۰) [۲۵].



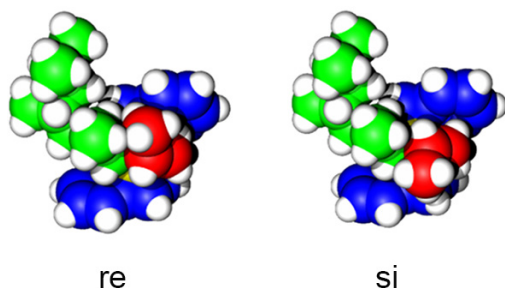
شکل ۶- سازوکار واکنش اتیل‌بنزوات با تری‌اتیل‌آلومینیم اضافی در محیط واکنش پلیمرشدن [۲۴].

حال، سطوح کاتالیزگر که از الکترون‌دهنده داخلی خالی شده، آماده جذب الکترون‌دهنده خارجی می‌شود. Busico و همکاران نحوه جداشدن سه نوع الکترون‌دهنده داخلی شامل اتیل‌بنزوات (EB)، دی‌بوتیل فتالات (DBP) و دی‌اتیل-۳،۲-دی‌ایزوبوتیل سوکسینات (DiBS) را از سطح منیزیم کلرید به کمک $AlEt_3$ یا بدون کمک آن بررسی کردند. ساختار این سه الکترون‌دهنده در شکل ۷ نشان داده شده است.

محاسبات انرژی به همراه نتایج آزمایشگاهی نشان داد، گرچه واکنش DiBS با $AlEt_3$ کند است، مقدار DiBS جداشده از سطح کاتالیزگر بسیار چشمگیر است. این موضوع نشان می‌دهد، جداشدن EB و DBP از روی سطح کاتالیزگر به دلیل واکنش شیمیایی آن‌ها با $AlEt_3$ است. در حالی که درباره DiBS جداشدن آن از سطح کاتالیزگر به دلیل تشکیل محصول افزایشی اسید-باز (الکترون‌دهنده-کمک کاتالیزگر) است.

شبیه‌سازی سازوکار پلیمرشدن

سازوکار پلیمرشدن با استفاده از تیتانیم روی سطح (۱۱۰) در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، مطابق با سازوکار کوزی برای جایگیری مونومر در پیوند Ti-C، سه مرحله

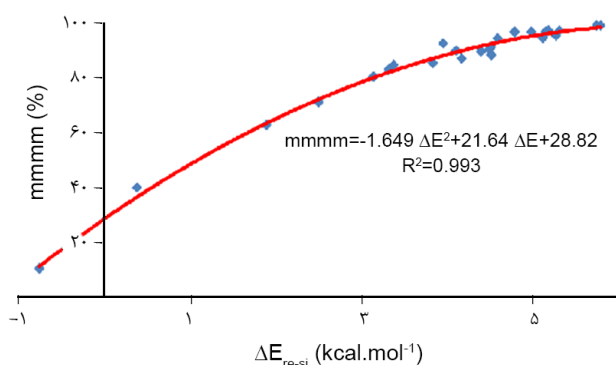


شکل ۱۱- ساختارهای مزو (m) و راسمیک (r) مربوط به جایگیری پروپیلن در مرکز فعال کاتالیزی [۲۱].

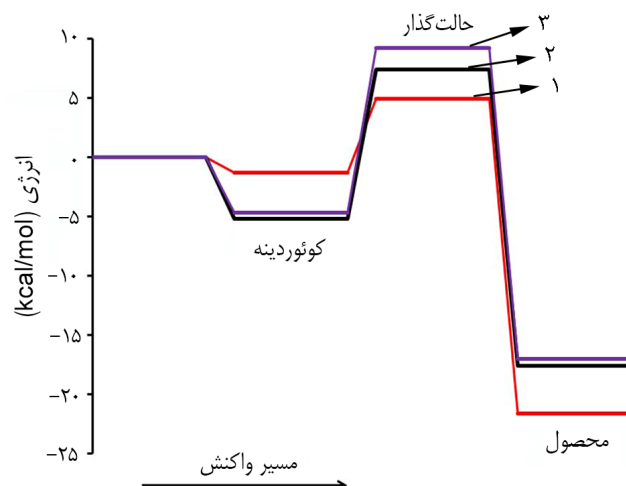
راسمیک (r) تعریف کرد. در ساختار تک‌سوارآیش زنجیرشدن رخ‌های مشابه مونومرها رخ می‌دهد، در حالی که ساختار دوسوارآیش از زنجیرشدن رخ‌های مقابل مونومرها به‌وجود می‌آید (شکل ۱۱).

میزان ساختار تک‌آرایش زنجیرهای پلی‌اولفینی به‌وسیله روش‌های محاسباتی قابل محاسبه است. تفاوت انرژی میان دو حالت گذار ΔE_{re-si} ، فضاویژگی کاتالیزگرهای متفاوت را تعیین می‌کند و حتی گاهی به طراحی کاتالیزگرهای جدید منجر می‌شود. هرچه مقدار ΔE_{re-si} بزرگ‌تر باشد، مقدار تک‌سوارآیشی زنجیر پلی‌اولفین بیشتر می‌شود.

در این زمینه Cavallo و همکاران مطالعات نظری متعددی درباره کاتالیزگرهای متالوسن با ساختارهای مختلف انجام دادند که پلی‌پروپیلن‌های با شاخص تک‌سوارآیش متفاوت تولید می‌کنند [۲۶]. نمودار به‌دست آمده از محاسبات این گروه برای ارتباط بین فضاویژگی کاتالیزگر (mmmm%) که از نتایج تجربی به‌دست می‌آید و ΔE_{re-si} (که از نتایج شبیه‌سازی به‌دست می‌آید) در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، رابطه‌ای که از نتایج شبیه‌سازی به‌دست می‌آید، با دقت خوبی (ضریب اطمینان ۹۹/۳٪) نتایج تجربی را تایید می‌کند.



شکل ۱۲- ارتباط بین فضاویژگی کاتالیزگر و ΔE_{re-si} [۲۶].

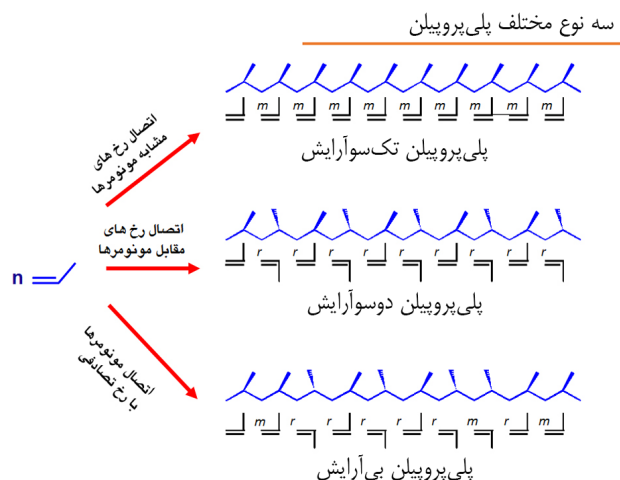


شکل ۹- مسیر واکنش جایگیری: (۱) اتیلن، (۲) ۱،۲-پروپیلن و (۳) ۲،۱-پروپیلن در مرکز فعال نشانده‌شده بر سطح (۱۱۰) [۲۵].

کامل دارد. همچنین، از بین حالت‌های ۱،۲-پروپیلن و ۲،۱-پروپیلن، جایگیری از نوع ۱،۲-پروپیلن به انرژی کمتری نیاز دارد.

شبیه‌سازی پلیمرشدن فضاویژه اولفین‌ها

پلیمرهای طبیعی مثل سلولوز و لاستیک‌ها به طور ذاتی دارای نظم فضایی هستند. با کشف کاتالیزگر زیگلر-ناتا در سال ۱۹۵۳ توسط زیگلر و همچنین تولید پلیمرهای فضاویژه در سال ۱۹۵۴ توسط ناتا، قابلیت تولید پلیمرهایی با نظم فضایی در پلیمرهای غیرطبیعی نیز فراهم شد. این نوع نظم فضایی در پلی‌اولفین‌ها به ساختارهای مربوط به تک‌سوارآیش، دوسوارآیش و بی‌آرایش مربوط می‌شود که در شکل ۱۰ آورده شده است. در این شکل می‌توان دید، این پیکربندی را به‌طور کلی در دو ساختار مزو (m) و



شکل ۱۰- ساختارهای تک‌آرایش، هم‌آرایش و بی‌نظم زنجیرهای پلیمری پلی‌پروپیلن.

عمدتاً به عنوان مکمل داده های تجربی استفاده می شود، اما گاهی می تواند به پیش بینی پدیده ها یا طراحی ساختار و مولکول های جدید منتهی شود. حوزه کاتالیزگر و صنعت پلی اولفین ها از این قاعده مستثنا نبوده و پژوهشگران این رشته از شیمی محاسباتی برای بررسی پدیده هایی نظیر مراکز فعال کاتالیزی، اثر فضاویژگی در پلی اولفین ها و طراحی سامانه های کاتالیزی استفاده می کنند. در این مقاله سعی شد تا مطالبی در باره شیمی محاسباتی و همچنین کاربرد آن در کاتالیزگرهای پلی اولفینی مطرح و لزوم این دانش و اهمیت بهره گیری از آن در کنار کارهای آزمایشگاهی بیان شود.

مراجع

- Gharibi M. and Motallebipour M., *Computational Chemistry (Persian)*, Andishehsara, Tehran, 47-53, 2012.
- Ghambarian M., *Computational Organic Chemistry (Persian)*, Tarbiat Modares University, Tehran, 24-29, 2013.
- Bavafa S., *Deisign Softwares and Computational Chemistry (Persian)*, Andishehsara, Tehran, 78-89, 2014.
- Jensen F., *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons, West Sussex, England, 107-115, 2007.
- Bazvand R., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh M., and Abedini H., Effect of Modifiers on the Performance of Ziegler-Natta Catalysts in Olefin Polymerization, *Polymerization (Persian)*, **4**, 22-31, 2014.
- Durand D.J. and Fey N., Computational Ligand Descriptors for Catalyst Design, *Chem. Rev.*, **119**, 6561-6594, 2019.
- Simons T.E., *Quantum Mechanics in Chemistry*, Oxford University, England, 202-207, 1977.
- Robson M., *Introduction to Chemical Kinetics*, John Wiley and Sons, West Sussex, England, 152-159, 2004.
- Thakur A., Wada T., Chamminkwan P., Terano M., and Taniike T., Development of Large-Scale Stopped-Flow Technique and its Application in Elucidation of Initial Ziegler-Natta Olefin Polymerization Kinetics, *Polymers*, **11**, 1012, 2019. DOI:10.3390/polym11061012
- Foresman J.B., *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, USA, 67-71, 1966.
- Copéret C., Allouche F., Chan K.W., Conley M.P., Delley M.F., Fedorov A., et al., Bridging the Gap Between Industrial and Well-Defined Supported Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 6398-6440, 2018.
- Breuzza E., Antinucci G., Budzelaar P., Busico V., Correa A., and Ehm C., MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts: A DFT-D 'Flexible-Cluster' Approach. TiCl₄ and Probe Donor Adducts, *Int. J. Quantum. Chem.*, **118**, e25721, 2018. doi:10.1002/qua.25721
- Bahri-Laleh N., Hanifpour A., Mirmohammadi S.A., Poater A., Nekoomanesh-Haghighi M., Talarico G., and Cavallo L., Computational Modeling of Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts for Olefins Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **84**, 89-114, 2018.
- Ray H. and Mathers R.T., *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts*, John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, 289, 2010.
- Mori H., Sawada M., Higuchi T., K.Hasebe, and Terano M., Direct Observation of MgCl₂-Supported Ziegler Catalysts by High Resolution Transmission Electron Microscopy, *Macromol. Rapid. Commun.*, **20**, 245-250, 1999.
- Boero M., Parrinello M., and Weiss H., A First Principles Exploration of a Variety of Active Surfaces and Catalytic Sites in Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysis, *J. Phys. Chem.*, **105**, 5096-5105, 2001.
- Bazvand R., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., and Abedini H., Highly Efficient FeCl₃ Doped Mg(OEt)₂/TiCl₄-Based Ziegler-Natta Catalysts for Ethylene Polymerization, *Des. Monomers Polym.*, **18**, 599-610, 2015.
- Correa A., Bahri-Laleh N., and Cavallo L., How Well Can DFT Reproduce Key Interactions in Ziegler-Natta Systems?,

- Macromol. Chem. Phys.*, **214**, 1980-1989, 2013.
19. Bahri-Laleh N., Correa A., Mehdipour-Ataei S., Arabi H., Nekoomanesh-Haghighi M., Zohuri G.H., and Cavallo L., Moving Up and Down the Ti-Oxidation State in Ziegler Natta Catalysis, *Macromolecules*, **44**, 778-783, 2011.
20. Stukalov D.V., Igor L., Zilberberg V., and Zakharov V.A., Surface Species of Titanium (IV) and Titanium (III) in $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts. A Periodic Density Functional Theory Study, *Macromolecules*, **42**, 8165-8171, 2009.
21. Correa A., Piemontesi F., Morini G., and Cavallo L., Key Elements in the Structure and Function Relationship of the $MgCl_2/TiCl_4$ /Lewis Base Ziegler-Natta Catalytic System, *Macromolecules*, **40**, 9181-9189, 2007.
22. Takasao G., Wada T., Thakur A., Chammingkwan P., Terano M., and Taniike T., Machine Learning-Aided Structure Determination for $TiCl_4$ -Capped $MgCl_2$ Nanoplate of Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst, *ACS Catal.*, **9**, 2599-2609, 2019.
23. Stukalov D.V., and Zakharov V.A., Active Site Formation in $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts. A Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. C.*, **113**, 21376-21382, 2009.
24. Zaccaria F., Vittoria A., Correa A., Ehm C., Budzelaar P., Busico V., and Cipullo R., Internal Donors in Ziegler-Natta Systems: Is Reduction by AlR_3 a Requirement for Donor Clean-Up?, *ChemCatChem*, **10**, 984-988, 2018.
25. Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., and Mirmohammadi S.A., A DFT Study on the Effect of Hydrogen in Ethylene and Propylene Polymerization Using a Ti-Based Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst, *J. Organomet. Chem.*, **719**, 74-79, 2012.
26. Bahri-Laleh N., Falivene L., and Cavallo L., Testing DFT Ability to Predict the Stereoselectivity of Group 4 Metallocenes in Propylene Polymerization, *Polyolefins J.*, **1**, 139-146, 2014.