

The Use of Electron Donors to Increase Stereospecificity in Ziegler-Natta Catalyzed Propylene Polymerization

Farshid Nouri-Ahangarani, Naeimeh Bahri-Laleh*, and Mehdi Nekoomanesh-Haghighi

Department of Polymerization Engineering, Faculty of Polymerization,
Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 22 May 2015, accepted: 13 December 2015

ABSTRACT

Different chemical components in traditional Ziegler-Natta catalytic system include: (1) titanium and vanadium containing compounds, mostly TiCl_4 , as an active centre, (2) trialkylaluminium-based Lewis acid compounds, especially triethylaluminium, as precatalyst and alkylating agent, and (3) inorganic compounds, specifically MgCl_2 and silica, as catalyst supports. Besides these compounds, shortly after the first discovery of Ziegler-Natta catalysts, electron donors have been considered as the key components for MgCl_2 -supported Ziegler-Natta catalysts, as they improve the stereospecificity and activity of these types of catalysts. Most electron donor compounds have oxygen atom and only a few contain nitrogen atom in their structure. Starting from benzoate for third-generation Ziegler-Natta catalysts, the discovery of new donors has always updated the performance of Ziegler-Natta catalysts. Since the first discovery of these compounds numerous efforts have been devoted in both industry and academic laboratories, not only to discover new electron donors but also to understand their roles in Ziegler-Natta olefin polymerization and suitable MgCl_2 -alcohol adducts formation. This article reviews the history of such research and development efforts. The first part of the article describes the historical developments of catalyst, with a special focus on donors of industrial importance, followed by an account given on recent trends in the latest donors developed. The next part of the article covers the historical progress toward mechanistic understanding of how donors improve the performance of Ziegler-Natta catalysts and how they undergo decomposition by interaction with Lewis acidic species such as the AlEt_3 and TiCl_4 .

Keywords:

heterogeneous Ziegler-Natta catalysts, electron donors, stereospecificity, polypropylene, polymerization.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: n.bahri@ippi.ac.ir

استفاده از الکترون‌دهنده‌ها برای افزایش فضاویژگی در پلیمر شدن پروپیلن با استفاده از کاتالیزورهای زیگلر-ناتا

فرشید نوری آهنگرانی، نعیمه بحری لاله*، مهدی نکومنش حقیقی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۴/۳/۱، پذیرش: ۱۳۹۴/۹/۲۲

چکیده

کاتالیزورهای زیگلر-ناتای اولیه شامل ترکیبات مختلف بودند، همانند: (الف) مرکز فعال که اغلب از $TiCl_4$ استفاده می‌شد، (ب) عامل آلکیل‌دارکننده مرکز فعال که برجسته‌ترین مثال آن ترکیبات تری‌آلکیل‌آلومینیم، به‌ویژه تری‌اتیل‌آلومینیم (TEAL) بود و (ج) پایه کاتالیزور که رایج‌ترین آن $MgCl_2$ بود. افزون بر این گونه‌ها، کمی پس از پیدایش کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، باز لوئیس نیز به جزء مهمی در سامانه‌های کاتالیزوری زیگلر-ناتا تبدیل شد. این ترکیبات به‌طور عمده حاوی اتم‌های اکسیژن بوده و تعداد کمی از آن‌ها حاوی اتم نیتروژن هستند که الکترون‌دهنده نامیده می‌شوند. از الکترون‌دهنده‌ها برای ایجاد فضاویژگی و گزینش‌پذیری از راه اتصال در مجاورت مرکز فعال استفاده می‌شود. توسعه و پیشرفت الکترون‌دهنده‌های جدید در سامانه‌های کاتالیزوری زیگلر-ناتا از نقاط اصلی پژوهش در پلیمر شدن اولفین‌هاست. از اوایل سال ۱۹۷۰ تلاش‌های متعددی که در هر دو حیطه صنعت و آزمایشگاه انجام شده‌اند، نه تنها برای کشف الکترون‌دهنده‌های جدید با کارایی بهتر بوده، بلکه برای درک نقش آن‌ها در پلیمر شدن اولفین‌ها به روش زیگلر-ناتا اختصاص یافته است. در این مقاله تاریخچه این تلاش‌ها، به‌ویژه پس از قرن بیست‌ویکم نشان داده شده است. ابتدا تاریخ تحولات کاتالیزور، به‌ویژه با تمرکز بر الکترون‌دهنده‌های صنعتی و پس از آن توسعه روندهای اخیر در زمینه استفاده از الکترون‌دهنده‌های جدید بررسی می‌شود. سپس، سازوکارهای پیشنهادی برای پی‌بردن به نحوه عملکرد الکترون‌دهنده‌ها در بهبود عملکرد کاتالیزور زیگلر-ناتا بررسی می‌شود. در آخر نیز نحوه غیرفعال شدن الکترون‌دهنده‌ها در محیط پلیمر شدن بحث می‌شود.

واژه‌های کلیدی

کاتالیزورهای زیگلر-ناتا،
الکترون‌دهنده‌ها،
فضاویژگی،
پلی‌پروپیلن،
پلیمر شدن

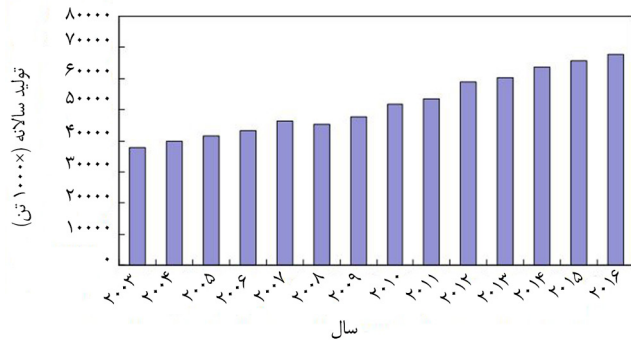
مقدمه

کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در سنتز انواع مختلف پلیمرهای اولفینی، به‌ویژه پلاستیک‌های پلی‌اولفینی، استفاده می‌شوند [۱-۳]. پلی‌پروپیلن (PP) از مهم‌ترین پلاستیک‌هاست که به‌طور گسترده به‌کار گرفته می‌شود. این پلیمر خواص متنوعی دارد. طیف گسترده‌ای از مزایا مانند هزینه تولید کم، وزن سبک، دمای ذوب زیاد، خواص مکانیکی متعادل از نظر سفتی و مقاومت از ویژگی‌های این پلیمر است. افزون بر این، با توجه به در نظر گرفتن الزامات زیست‌محیطی، در ساختار آن هالوژن و بنزن وجود ندارد و بازیافت آن نیز ساده است. در سال ۲۰۱۲ تولید جهانی PP برای سال ۲۰۱۴ حدود ۶۰ میلیون تن برآورد شده بود. پیش‌بینی می‌شود، در آینده همین روند رو به رشد ادامه یابد (شکل ۱). خواص متنوع PP، کاربرد آن را در زمینه‌های مختلف فراهم می‌سازد. از دلایل مهم رشد تولید پلی‌پروپیلن در صنعت توسعه کاتالیزورهای زیگلر-ناتاست (جدول ۱) [۴-۸].

تاریخچه پلیمر شدن پروپیلن با کشف جامد $TiCl_3$ همراه با دی‌اتیل‌آلومینیم کلرید (DEAC) توسط ناتا در سال ۱۹۵۴ آغاز شد. این نسل از کاتالیزورها به‌عنوان نسل اول نام‌گذاری شد. این کاتالیزورها چند مشکل از قبیل فعالیت و نظم فضایی کم و باقی‌ماندن کاتالیزور در محصول را داشتند. تلاش‌های فراوانی برای بهبود فعالیت و فضاویژگی این کاتالیزورها انجام شد. طی این تلاش‌ها، دو مسیر اصلی که برای افزایش بهره‌وری کاتالیزور معرفی شدند، شامل آماده‌سازی $TiCl_3$ با سطح بزرگ‌تر و استفاده از پایه کارآمد برای گونه‌های تیتانیم هالید بودند. شرکت Solvay در اوایل ۱۹۷۰، $TiCl_3$ نوع Solvay را ارائه کرد. این کاتالیزور به وسیله کاهش $TiCl_4$ با دی‌اتیل‌آلومینیم کلرید پس از حذف آلومینیم باقی‌مانده به‌کمک اتر به‌دست می‌آمد. کاتالیزور حاصل، به‌عنوان نسل دوم کاتالیزورها شناخته شد. با اینکه بهبود فعالیت و فضاویژگی نسبت به نسل اول کاتالیزور به‌دست آمد، اما امکان پیشرفت هم‌چنان باقی بود.

جدول ۱- عملکرد نسل‌های مختلف کاتالیزورهای زیگلر-ناتا در پلیمر شدن پروپیلن [۸].

شماره نسل	پیش‌کاتالیزور	الکترون‌دهنده خارجی	فعالیت ($g_{PP}/mol_{Ti} \cdot h \cdot atm$)	تک‌آرایی (%)
اول	$TiCl_3$	-	۴	۹۰
دوم	نوع Solvay $TiCl_3$	-	۳۰	۹۵
سوم	بنزوات $TiCl_4/MgCl_2$	بنزوات	۱۰۰۰	۹۲-۹۴
چهارم	فتالات $TiCl_4/MgCl_2$	آلکوکسی سیلان	۱۰۰۰-۳۰۰۰	> ۹۸
پنجم	۳،۱-دی‌اتر $TiCl_4/MgCl_2$	آلکوکسی سیلان	۳۰۰۰-۵۰۰۰	> ۹۸



شکل ۱- تولید سالانه پلی‌پروپیلن (از وزارت اقتصاد، تجارت و صنعت ژاپن، ۲۰۱۲) [۸].

برای پایه‌ها، اکسیدهای فلزی (SiO_2 و Al_2O_3) یا مواد هیدروکسید $(Mg(OH)_2)$ از راه پیوند کووالانسی با تیتانیم استفاده شدند. با وجود این، بهبود موفقیت‌آمیز در فعالیت به دست نیامد تا اینکه شرکت‌های Montedison و Mitsui پایه $MgCl_2$ را تقریباً در همان زمان، در سال ۱۹۶۸ کشف کردند [۹].

کاتالیزورهای متشکل از $TiCl_4$ به‌عنوان مرکز فعال، پایه $MgCl_2$ و فعال‌کننده تری‌اتیل‌آلومینیم (TEA)، فعالیت‌های بسیار بیشتر از نسل‌های پیشین را نشان دادند، اما استفاده از آن‌ها با توجه به فضاویژگی کم به پلیمر شدن اتیلن محدود شده بود. برای رفع این مشکل از الکترون‌دهنده‌ها استفاده شد. معمولاً الکترون‌دهنده‌ها با توجه به زمان استفاده از آن‌ها، به دو نوع الکترون‌دهنده‌های داخلی (که در جزء جامد $TiCl_4/MgCl_2$ موجودند) و الکترون‌دهنده‌های خارجی (که همراه با آلکیل‌آلومینیم برای جلوگیری از کاهش فضاویژگی کاتالیزور در طول پلیمر شدن به محیط واکنش اضافه می‌شوند) دسته‌بندی می‌شوند. گفتنی است، اضافه کردن باز لوئیس برای کاتالیزورهای برپایه $TiCl_3$ در طول پلیمر شدن باعث بهبود شاخص فضاویژگی تا ۱۰٪ می‌شود. با وجود این، الکترون‌دهنده‌ها برای کاتالیزورهای برپایه $MgCl_2$ کاملاً

با استفاده از ترکیب جدیدی از الکترون‌دهنده‌ها، این کمبود فضاویژگی کاتالیزور حذف شد. به‌عنوان مثال، دی‌استر فتالیک اسید به‌عنوان الکترون‌دهنده داخلی و آلکوکسی‌سیلان به‌عنوان الکترون‌دهنده خارجی استفاده شد (شکل ۲) [۱۳،۱۴]. این کاتالیزور، کاتالیزور نسل چهارم نامیده شد که شامل آلکوکسی‌سیلان /AIEt₃/فتالات/TiCl₄/MgCl₂ بود و به‌طور گسترده برای تولید صنعتی پلی‌پروپیلن استفاده شد.

از اواخر ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۰، مجموعه‌ای از ترکیبات ۳،۱-دی‌اتر به‌عنوان نوع جدیدی از الکترون‌دهنده‌های داخلی پیشنهاد شد (شکل ۲) [۱۵]. کاتالیزورهای حاوی ۳،۱-دی‌اتر به‌عنوان الکترون‌دهنده داخلی فعالیت و فضاویژگی بسیار زیاد، بدون استفاده از الکترون‌دهنده‌های خارجی داشتند. در حالی که الکترون‌دهنده‌های داخلی نوع استر به الکترون‌دهنده خارجی نیاز دارند. افزون بر این، کاتالیزورهای جدید معمولاً پاسخ‌دهی به هیدروژن بهتر و نیز توزیع وزن مولکولی باریک‌تر (تقریباً ۴) در مقایسه با نسل پیشین کاتالیزور را ارائه کردند. با توجه به این ویژگی منحصربه‌فرد، این مجموعه از کاتالیزورها به‌عنوان نسل پنجم به رسمیت شناخته شد و به‌ویژه برای تولید انواع PP مناسب برای ساخت پارچه استفاده شد. ساختار تعدادی از الکترون‌دهنده‌های صنعتی از نوع استری، اتری و سیلانی در شکل ۲ نشان داده شده است. در اواخر ۱۹۹۰، گروه پژوهشی از شرکت ube که بعدها با نام Grand Polymer شناخته شد، مجموعه‌ای از الکترون‌دهنده‌های خارجی منحصر به فرد آلکوکسی‌سیلان حاوی نیتروژن را اختراع و ثبت کردند [۲۲-۱۶].

برای کاتالیزور نسل چهارم، که الکترون‌دهنده‌های خارجی شامل حداقل یک گروه Si-OR، Si-OCOR، یا SiNR₂ بودند، گروه پژوهشی مزبور الکترون‌دهنده‌های خارجی شامل هر دو گروه Si-OR و SiNR₂ را پیشنهاد کرد [۱۳،۱۴]. آن‌ها افزون بر این از دی‌آلکوکسی‌سیلان حاوی حلقه‌های نیتروژن نیز استفاده کردند (شکل ۳-الف و ۳-ج). این نوع از الکترون‌دهنده‌ها آن‌ها را قادر ساخت تا PP با تک‌آرایی بسیار زیاد (۹۶٪) دارای یک توزیع وزن مولکولی پهن با استفاده از کاتالیزور برپایه TiCl₃ تولید کنند [۱۷]. این کار اهمیت یافته‌های آن‌ها را دو برابر کرد، زیرا این گروه پژوهشی بدون کاهش فعالیت و فضاویژگی کاتالیزور نسل چهارم، پلیمری با توزیع وزن مولکولی پهن با استفاده از الکترون‌دهنده‌های خارجی را به‌دست آورده و از طرفی الکترون‌دهنده‌های حاوی ناجوراتم‌ها را نیز توسعه دادند. براساس مطالعه آن‌ها، چند الکترون‌دهنده خارجی حاوی نیتروژن با پاسخ هیدروژن بسیار بیشتر ارائه شد [۲۲].

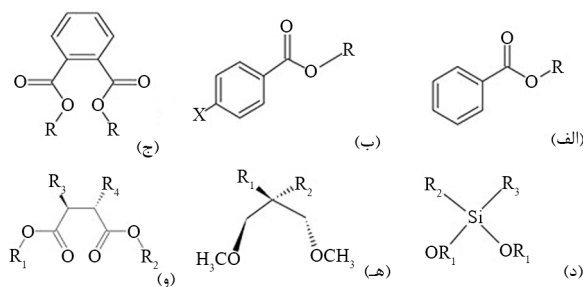
در حال حاضر، کاربردهای صنعتی الکترون‌دهنده‌های حاوی اتم نیتروژن به چند دلیل محدود شده است. این دلایل عدم دست‌یابی

از نظر بهبود فضاویژگی متفاوت بودند [۱۰]. اغراق‌آمیز نیست که گفته می‌شود، الکترون‌دهنده‌ها وقف (devoted) فضاویژگی کاتالیزورهای برپایه MgCl₂ می‌شوند. با وجود اهمیت ویژه الکترون‌دهنده‌ها در ساختار کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، مقاله‌ای که به‌طور جامع پیشرفت‌های اخیر را چه در زمینه کشف الکترون‌دهنده‌های جدید و چه در زمینه سازوکار اثر و نحوه غیرفعال شدن آن‌ها گردآوری کند، هنوز منتشر نشده است. بنابراین در این مقاله سعی شد، این مسئله پوشش داده شده و پیشرفت‌های اخیر در زمینه‌های مختلف مربوط به الکترون‌دهنده‌ها مرور شود.

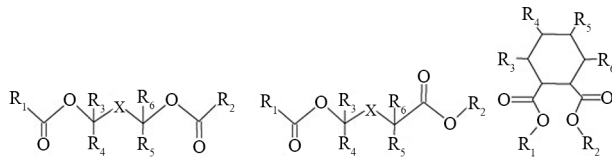
انواع الکترون‌دهنده‌ها برای کاربرد در تولید PP و سایر پلی‌آلفا‌ولفین‌ها

همان‌طور که گفته شد، اولین الکترون‌دهنده‌ها در کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، نتیجه همکاری و تلاش شرکت‌های Montedison و Mitsui برای بهبود فضاویژگی کاتالیزور برپایه MgCl₂ معرفی شدند [۱۱،۱۲]. این کاتالیزورهای توسعه یافته که نسل سوم نامیده می‌شوند (جدول ۱) نه تنها فعالیت زیاد، بلکه فضاویژگی زیاد نیز با اضافه کردن بنزوات به کاتالیزور TiCl₄/MgCl₂ حاصل کردند. در کاتالیزورهای نسل سوم به‌طور معمول ترکیبی از اتیل بنزوات (EB) به‌عنوان الکترون‌دهنده داخلی یا استخلاف‌های پارابنزوات به‌عنوان الکترون‌دهنده خارجی استفاده شد (شکل ۲).

کاتالیزورهای نسل سوم، فعالیت پلیمر شدن پروپیلن را حدود صد برابر بیشتر از نسل دوم به همراه فضاویژگی زیاد (از ۹۴٪-۹۲) نتیجه دادند. با وجود این، ۶-۸٪ باقی‌مانده از فضاویژگی باعث انجام پژوهش‌های بیشتر در این زمینه شد. این پژوهش‌ها به‌طور عمده بر بهبود روش‌های آماده‌سازی کاتالیزور و نیز در پیدا کردن ترکیبی کارآمدتر از الکترون‌دهنده‌های داخلی و خارجی استفاده شده تا آن زمان، متمرکز شد. در نهایت در سال ۱۹۷۷،



شکل ۲- الکترون‌دهنده‌های داخلی و خارجی صنعتی: (الف) بنزوات، (ب) بنزوات با استخلاف پارا، (ج) فتالات، (د) دی‌آلکوکسی‌سیلان، (ه) ۳،۱-دی‌اتر و (و) ۳،۲-سوکسینات‌ها. (الف)، (ج)، (ه) و (و) به‌عنوان الکترون‌دهنده‌های داخلی و (الف)، (ب) و (د) به‌عنوان الکترون‌دهنده‌های خارجی به‌کار گرفته می‌شوند [۸].

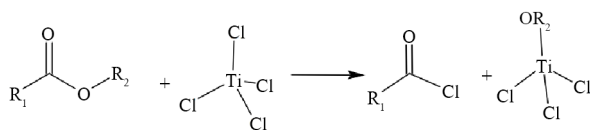


شکل ۵- الکترون دهنده‌های داخلی سوکسیناتی برای تولید PP با توزیع وزن مولکولی پهن [۸].

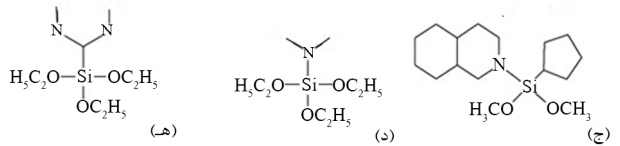
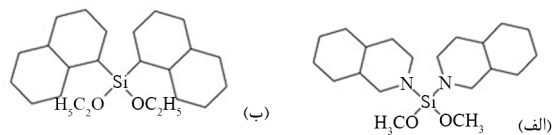
تولید پلی پروپیلن با توزیع وزن مولکولی پهن را بدون مشکلاتی که گفته شد، با استفاده از کاتالیزور $TiCl_3$ میسر می‌سازد. سوکسینات‌ها به دلیل این ویژگی‌ها به عنوان الکترون دهنده‌های داخلی استفاده شد و همراه الکترون دهنده‌های خارجی حاوی نیتروژن، نسل ششم کاتالیزورها را به وجود آوردند.

سوکسینات‌ها به دلیل داشتن مراکز کایرال و در نتیجه داشتن ساختارهای فضایی متفاوت ویژگی‌های خاصی دارند. شکل ۵ تعدادی از الکترون دهنده‌های سوکسیناتی را نشان می‌دهد [۲۷-۲۵]. سازوکار برهم‌کنش الکترون دهنده‌ها با اجزای کاتالیزوری و تخریب الکترون دهنده‌ها به کمک واکنشگرهای مختلف کاملاً مشخص است، استفاده از الکترون دهنده‌ها اثرهای شایان توجهی بر عملکرد کاتالیزور زیگلر-ناتا، مانند افزایش فعالیت، بهبود شایان توجه در فضاویژگی و افزایش وزن مولکولی دارد. با توجه به خاصیت بازی الکترون دهنده، می‌تواند با گونه‌های اسیدی موجود در واکنش برهم‌کنش داشته باشد. به عنوان مثال، شکل ۶ نحوه برهم‌کنش الکترون دهنده نوع استری با گونه‌های فعال تیتانیوم را نشان می‌دهد. آثار الکترون دهنده روی مراکز فعال کاتالیزوری، نه تنها می‌تواند مستقیم، بلکه غیرمستقیم نیز باشد. دلیل این است که الکترون دهنده‌ها با سایر اجزای کاتالیزوری که با گونه‌های تیتانیوم تعامل دارند، برهم‌کنش دارد، در نتیجه به طور غیرمستقیم بر عملکرد آن‌ها اثر می‌گذارد.

ثابت شده است، الکترون دهنده‌ها می‌توانند در واکنش ناخواسته با گونه‌های اسیدی لوئیس موجود در سامانه، مانند تری‌اتیل‌آلومینیم، تجزیه شوند [۲۸-۳۰]. در این بخش به طور خلاصه، سازوکار چگونگی برهم‌کنش الکترون دهنده‌ها با سایر اجزای کاتالیزوری برای تغییر عملکرد کاتالیزور زیگلر-ناتا، به ویژه با تمرکز بر پیشرفت از سال ۲۰۰۰ بررسی می‌شود. در سال‌های پیش از ۲۰۰۰، در مراجع [۳۲، ۳۱، ۵] به



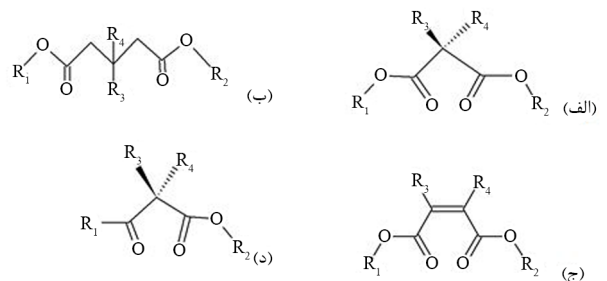
شکل ۶- برهم‌کنش الکترون دهنده نوع استری با $TiCl_4$ [۸].



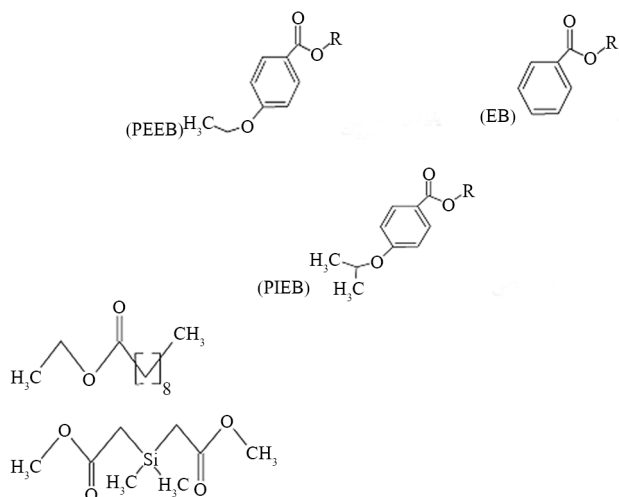
شکل ۳- نمونه‌هایی از الکترون دهنده‌های خارجی حاوی نیتروژن: (الف) بیس (پرهیدروایزوکوینولین) دی‌متوکسی سیلان، (ب) بیس (پرهیدروکوینولین) دی‌متوکسی سیلان و (ج) سیکلوپنتیل‌ای زوکوینولین دی‌متوکسی سیلان برای توزیع وزن مولکولی پهن، (د) دی‌متیل‌آمینوتری‌اتوکسی سیلان و (ه) دی‌اتیل‌آمینوتری‌اتوکسی سیلان برای پاسخ‌دهی به هیدروژن زیاد [۸].

به پلیمر با وزن مولکولی زیاد و مشکل بو را شامل می‌شود [۲۲]. با وجود این، استفاده از الکترون دهنده‌های حاوی ناجوراتم‌ها برای به دست آوردن خواص منحصر به فرد بی‌شک امیدوارکننده است. کاتالیزورهای نسل پنجم تقریباً دو برابر فعالیت بیشتری نسبت به کاتالیزور نسل چهارم دارند، اما تنها برای برخی کاربردهای ویژه استفاده می‌شوند. در نتیجه، پس از اواخر دهه ۱۹۹۰ تلاش برای توسعه الکترون دهنده‌های جدید به منظور افزایش فعالیت و فضاویژگی بیشتر شد. برای مثال، مالونات‌ها، β -استخلاف گولتارات (گولتارات دارای استخلاف در موقعیت بتا)، مالئات [۲۳]، و بتا-کتواستر [۲۴] به عنوان الکترون دهنده داخلی استفاده شدند (شکل ۴).

پس از آن، با استفاده از الکترون دهنده‌های ۳،۲-استخلافی سوکسینات، نه تنها فضاویژگی زیاد، بلکه توزیع وزن مولکولی پهن‌تر برای PP نسبت به کاتالیزور نسل چهارم به دست آمد. سوکسینات



شکل ۴- الکترون دهنده‌های داخلی توسعه یافته برای کاتالیزور زیگلر-ناتا با فعالیت و تک‌آرایی زیاد: (الف) بتا-کتواستر، (ب) ۳،۲-استخلاف مالونات، (ج) β ، β -استخلاف گولتارات و (د) مالئات [۸].



شکل ۸- الکترون‌دهنده‌های استری استفاده شده برای بررسی برهم‌کنش الکترون‌دهنده‌ها با مرکز تیتانیومی [۳۴].

جذب $TiCl_4$ معرفی شده است. اتصال الکترون‌دهنده‌های مختلف نشان داده شده در شکل ۸ روی این سطح بررسی شد.

مقدار انرژی پیوند به‌دست آمده با استفاده از تابع PBE/PBE0 (Perdew, Burke and Ernzerhof) و سری پایه TZVPP (Triple Zeta Valence Plus Polarization) در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، کوئوردینانس شدن الکترون‌دهنده‌های مختلف استری به مرکز تیتانیوم از نوع $TiCl_2Et$ موجود بر سطح $MgCl_2$ فرایندی انرژی‌زاست. این موضوع نشان می‌دهد، احتمال اتصال الکترون‌دهنده به مرکز تیتانیوم وجود دارد. افزون بر این، داده‌های انرژی نشان می‌دهد، اتصال سیلیل استر به تیتانیوم، در میان تمام الکترون‌دهنده‌های مطالعه شده از لحاظ انرژی مطلوب‌تر است. آن به تیتانیوم به آزاد شدن 30 kcal/mol انرژی منجر می‌شود (جدول ۲). سیلیل استر، نه تنها می‌تواند به تیتانیوم متصل شود، بلکه می‌تواند از راه

جدول ۲- مقادیر ΔG برای کوئوردینانس شدن الکترون‌دهنده‌های استری به $TiCl_2Et$ [۳۴].

ΔG برهم‌کنش با (kcal/mol) Ti	نوع الکترون‌دهنده
-۴/۹	اتیل بنزوات (EB)
-۷/۰	پارااتوکسی اتیل بنزوات (PEEB)
-۶/۲	پاراایزوپروپوکسی اتیل بنزوات (PIPEB)
-۱۲/۶	استر آلیفاتیک
-۳۰/۰	سیلیل استر

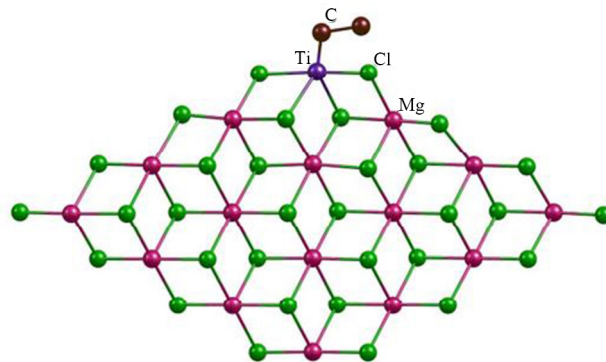
تفسیر این موضوع بررسی شده است و در این مقاله درباره آن‌ها بحث زیادی نمی‌شود.

در اصل، الکترون‌دهنده‌ها ترکیباتی هستند که به‌عنوان باز لوئیس تلقی می‌شوند. این مواد می‌توانند به اجزای کاتالیزوری با موقعیت‌های اسیدی لوئیس مانند تیتانیوم در $TiCl_4$ ، منیزیم در سطوح $MgCl_2$ و Al در آلکیل‌های آلومینیم اتصال یابند [۳۳]. برهم‌کنش و کوئوردینانس شدن الکترون‌دهنده با اشتراک‌گذاشتن یک جفت الکترون رخ می‌دهد. برای الکترون‌دهنده‌های برپایه استر، کوئوردینانس شدن همراه با انتقال قرمز بسامد ارتعاشی گروه کربونیل اتفاق می‌افتد که بستگی به ماهیت شیمیایی موقعیت‌های اسید لوئیس دارد.

محاسبات انجام شده برپایه نظریه تابعیت چگالی (DFT) نشان می‌دهد، الکترون‌دهنده‌های استری می‌توانند از راه مسیرهای مختلف برهم‌کنش با گونه‌هایی مانند $AlEt_3$ دایمر (یعنی Al_2Et_6) تجزیه شوند. افزون بر این، مطالعات نشان می‌دهد، کاتالیزور تیتانیومی نیز می‌تواند باعث تجزیه الکترون‌دهنده شود [۳۴]. در ادامه هر یک از آن‌ها بررسی می‌شود.

برهم‌کنش الکترون‌دهنده با $TiCl_2Et$ روی لایه $MgCl_2$

الکترون‌دهنده‌ها می‌توانند با کمپلکس تیتانیوم موجود روی سطح $MgCl_2$ تداخل ایجاد کنند. زیرا، کمپلکس تیتانیوم نیز می‌تواند به‌عنوان مرکز اسید لوئیس برای مولکول الکترون‌دهنده عمل کند. برای بررسی انرژی پیوند اتصال الکترون‌دهنده به مرکز تیتانیوم، از مدل $TiCl_2Et$ موجود بر سطح $MgCl_2$ استفاده شد (شکل ۷). این مدل حاوی ۱۵ مولکول $MgCl_2$ است و مرکز کاتالیزوری $TiCl_2Et$ روی سطح (۱۱۰) آن قرار دارد که در آن اتم منیزیم دارای عدد کوئوردینانسی ۴ است. انتخاب سطح (۱۱۰)، با توجه به نتایج محاسبات Cavallo و همکاران [۳۷-۳۵] بوده که پیش‌تر به‌عنوان مناسب‌ترین سطح برای



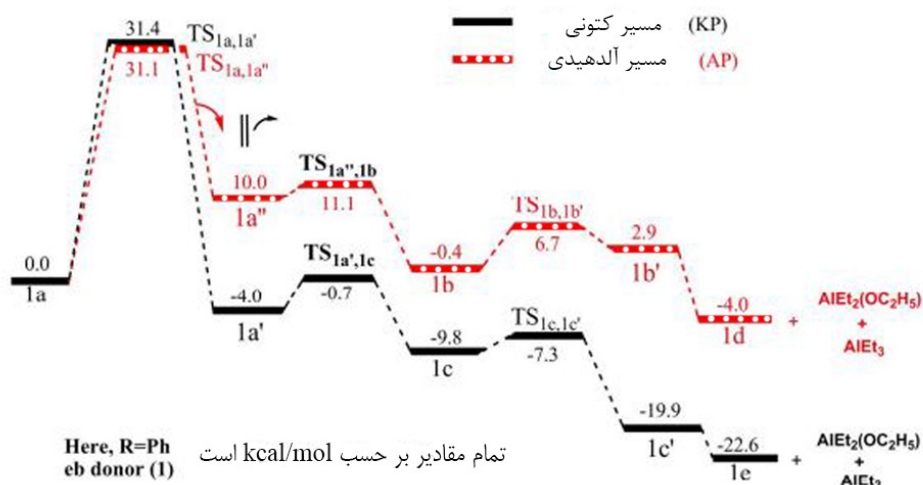
شکل ۷- مدل استفاده شده برای مطالعه برهم‌کنش الکترون‌دهنده‌های استری با مرکز $Ti(III)$ فعال [۱۹].

آورده می‌شود [۳۸].

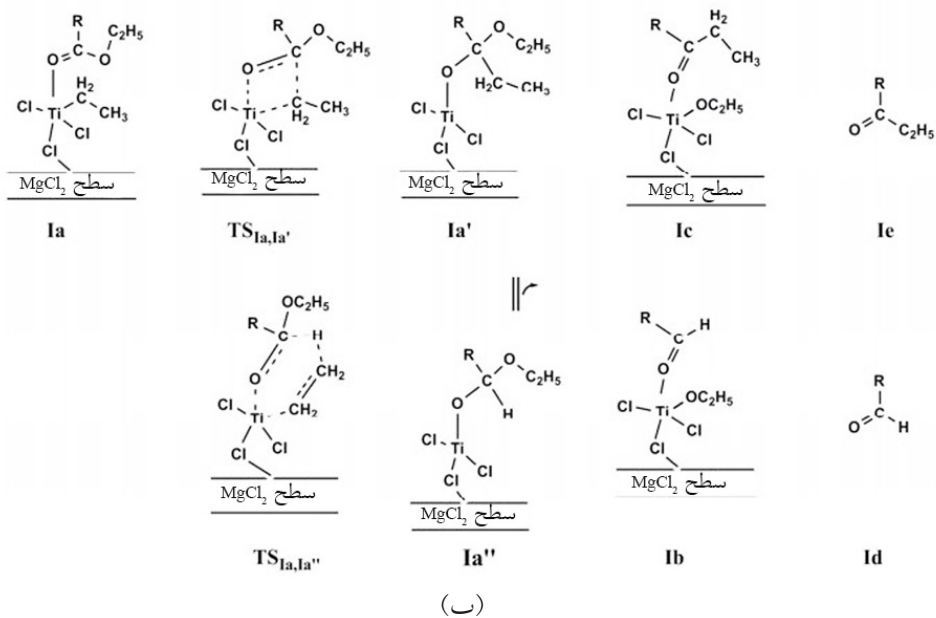
مسیر کتونی (KP)

همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده، برای الکترون‌دهنده EB، مرحله اول انتقال گروه C_2H_5 از تیتانیوم به کربن الکترون‌دهنده است، که سد انرژی برابر با $24/7 \text{ kcal/mol}$ دارد. این موضوع به تشکیل کمپلکس Ia' منجر می‌شود. سپس، انتقال گروه OC_2H_5 از کربن‌دهنده به مرکز تیتانیوم اتفاق می‌افتد. محاسبات نشان داد، این انتقال بدون

اکسیژن دیگر آن به‌طور هم‌زمان به یک اتم منیزیم مجاور از سطح (۱۱۰) متصل شود. این امکان برای سایر الکترون‌دهنده‌ها وجود ندارد، زیرا با توجه به ماهیت فضایی سایر الکترون‌دهنده‌ها، دو اتصال هم‌زمان از راه دو اکسیژن به مراکز تیتانیوم و منیزیم ناممکن است. پس از بررسی مقدار برهم‌کنش الکترون‌دهنده‌ها با مرکز تیتانیومی، برای تخریب الکترون‌دهنده‌ها به وسیله مرکز تیتانیومی و کمک کاتالیزور آلکیل آلومینیومی دو مسیر آلدیدی و کتونی مطالعه شد. نتایج مربوط به این بررسی که به تخریب الکترون‌دهنده منجر می‌شود، در ادامه



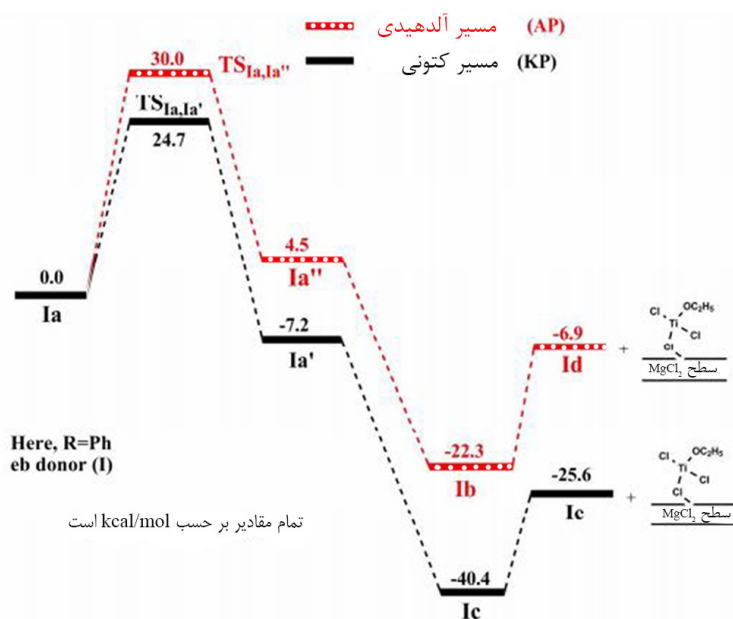
(الف)



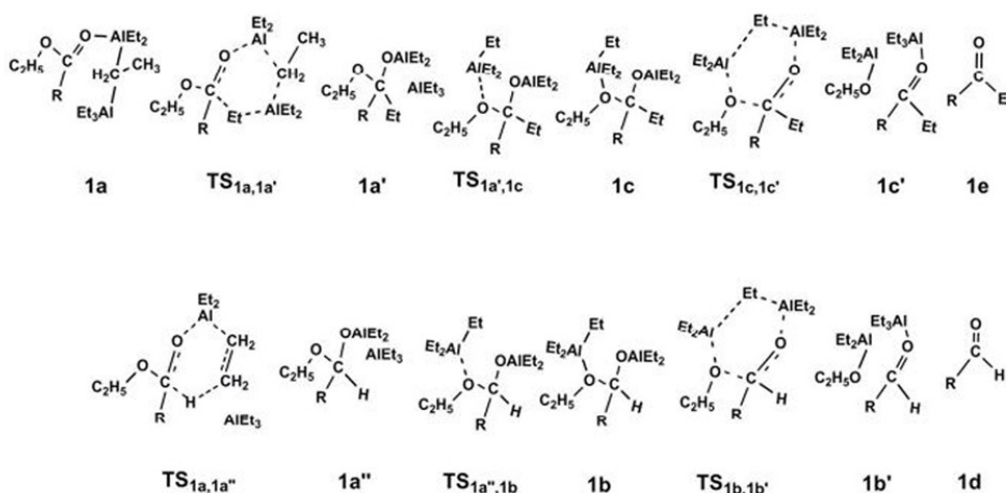
شکل ۹- (الف) نمودار انرژی و (ب) طرح واکنش برای تجزیه الکترون‌دهنده استر آروماتیک (اتیل بنزوات) با $TiCl_2Et$ با مسیرهای آلدیدی و کتونی [۳۴]

است. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، در مقایسه با Al_2Et_6 برای EB (دهنده Al_2Et_6 برای هر دو مورد در نظر گرفته شده) کمتر است. دلیل سد بیشتر در Al_2Et_6 ماهیت اسیدی‌تر (بار مثبت بیشتر) مرکز آلومینیم نسبت به تیتانیوم است. بار مثبت در تیتانیوم در حالت گذار برای اولین گام به وسیله برهم‌کنش آلفا-آگوستیک با هیدروژن گروه اتیل تثبیت می‌شود. بار در مراکز آلومینیم و تیتانیوم در حالت گذار برای مرحله اول به روش (NBO natural bond orbital) محاسبه شده است [۳۸]. در Al_2Et_6 ، بار در مرکز آلومینیم، به ترتیب در محدوده $1/88-1/89$ و $1/95-1/98$ برای

هیچ سدی انجام می‌شود. دلیل این موضوع، کمبود الکترون تیتانیوم در کمپلکس Ia' به دلیل از دست دادن گروه C_2H_5 کوئوردینانس شده است. این باعث می‌شود، تبدیل آن به کمپلکس Ic فرایند بسیار آسانی باشد. گفتنی است، حالت گذار $\text{TS}_{\text{Ia},\text{Ia}'}$ ، برای انتقال C_2H_5 شامل یک حلقه چهار عضوی است که با حالت گذار مربوط به برهم‌کنش الکترون دهنده با Al_2Et_6 ، که در آن حالت گذار شش عضوی است (شکل ۱۰)، تفاوت دارد. این موضوع به دلیل مشارکت بین دو مرکز آلومینیم است که برای کمپلکس تیتانیوم دیده نمی‌شود. با وجود این، جالب توجه است، بیشترین سد انرژی انتقال در اینجا $24/7 \text{ kcal/mol}$



(الف)



(ب)

شکل ۱۰- (الف) نمودار انرژی و (ب) طرح واکنش برای تجزیه الکترون دهنده استر آروماتیک (اتیل بنزوات) با Al_2Et_6 با مسیرهای آلدهیدی و کتونی [۳۴].

در ادامه بحث، مسیر کتون و آلدهید برای تجزیه استر با استفاده از Al_2Et_6 بررسی می‌شود. ابتدا الکترون‌دهنده اتیل بنزوات (EB) در نظر گرفته شده و نتایج حاصل از آن برای سایر الکترون‌دهنده‌ها نیز تعمیم داده می‌شود.

مسیر کتونی

پس از تشکیل کمپلکس افزایشی، با انتقال یک گروه اتیل از Al_2Et_6 به کربن الکترون‌دهنده، مسیر کتونی (KP) آغاز می‌شود. این مسئله در شکل ۱۰ برای الکترون‌دهنده EB نشان داده شده است. پس از کمپلکس شدن، EB به مرکز آلومینیومی، مرحله بعدی جدا شدن یک مولکول $AlEt_3$ از راه غلبه بر سد انرژی $TS_{1a,1a}$ بوده که برابر با $31/4$ kcal/mol است (شکل ۱۰). این واکنش به تفکیک و جدایی پیوند Al-C منجر می‌شود، به طوری که کمپلکس $1a'$ ، گونه $AlEt_3$ است که در مجاورت $OC_2H_5(Et)(R)C-O-AlEt_2$ قرار می‌گیرد (شکل ۱۰). این گونه می‌تواند با نوآرایی به کمپلکسی جدید تبدیل شود. این کمپلکس جدید $1c$ است که در نمودار انرژی $9/8$ kcal/mol پایین‌تر از $1a$ قرار دارد. این تغییر با غلبه بر سدی کوچک برابر با $3/3$ kcal/mol رخ می‌دهد. در $1c$ ، $AlEt_3$ آزاد به اکسیژن موجود در گروه OC_2H_5 منتقل می‌شود (شکل ۱۰). پس از $1c$ ، محصول واکنش به راحتی با سد انرژی بسیار کم $TS_{1c,1c}$ به گونه حاوی $Al---C=O$ تبدیل می‌شود که می‌تواند جدا شده و به محصول کتون تبدیل شود. این مرحله از واکنش با آزاد شدن انرژی برابر با $19/9$ kcal/mol از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب است. به طور کلی، واکنش موجود در مسیر KP انرژی برابر با $22/6$ kcal/mol آزاد می‌کند.

مسیر آلدهیدی

مسیر آلدهیدی (AP) به رنگ قرمز در شکل ۱۰ نشان داده شده است. شروع واکنش از $1a$ است. همان‌طور که دیده می‌شود، مرحله اول شامل انتقال هیدروژن از یک گروه اتیل از Al_2Et_6 به کربن کربونیل الکترون‌دهنده است که به شکل گیری $1a'$ همراه با آزاد شدن $CH_2=CH_2$ منجر می‌شود. همانند مسیر KP در اینجا نیز، مرحله اول آهسته‌ترین مرحله است. $1a'$ می‌تواند به کمپلکس پایدارتر $1b$ از طریق فرایند d با سد انرژی کوچک برابر با $1/1$ kcal/mol به کمک بازآرایی از گروه $AlEt_3$ تبدیل شود. پس از این، برهم‌کنش بین دو گروه $AlEt_3$ به حالت گذار شش‌عضوی مطلوب $TS_{1b,1b}$ منجر می‌شود که سد انرژی برابر با $7/1$ kcal/mol دارد. مراحل بعدی مشابه KP هستند و سرانجام به محصول آلدهید منجر می‌شود. واکنش با آزاد شدن انرژی برابر با $4/0$ kcal/mol از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب است (شکل ۱۰). مطالعه دو مسیر AP و KP نشان می‌دهد، هر دو

حالت گذار در مسیر کتونی (KP) و مسیر آلدهیدی (AP)، برای الکترون‌دهنده‌های مختلف است. در حالی که بار برای تیتانیم در پایه $MgCl_2$ به ترتیب در محدوده $1/35-1/43$ در مسیر KP و $1/48-1/63$ در مسیر AP، برای الکترون‌دهنده‌های مختلف است. به این دلیل است که برای از دست دادن اتیل یا هیدرید در آلومینیم انرژی بیشتری نسبت به تیتانیم لازم است. این نتیجه نشان می‌دهد، احتمال تجزیه الکترون‌دهنده به وسیله مرکز تیتانیم بیشتر از مرکز آلومینیم است. این نتیجه قابل توجه است و نشان می‌دهد، چرا افزودن بیش از حد الکترون‌دهنده به غیرفعال شدن موقعیت فعال در کاتالیزورهای زیگلر-ناتا منجر می‌شود [۳۹]. پس از شکل‌گیری $1c$ ، همان‌طور که برای Al_2Et_6 ملاحظه می‌شود، محصول واکنش به شیوه‌ای آسان به تشکیل کتون منجر می‌شود.

مسیر آلدهیدی (AP)

همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، محصولات مسیر AP مشابه محصول برهم‌کنش الکترون‌دهنده با Al_2Et_6 است. همانند مسیر کتونی، در اینجا نیز آهسته‌ترین مرحله، مرحله اول است. در این مرحله، با خروج C_2H_4 ، یک هیدروژن به مرکز کربن دهنده منتقل می‌شود. همچنین، مانند Al_2Et_6 ، در اینجا نیز حالت گذار حلقه شش‌عضوی است. سد انرژی برای این تبدیل برابر با $3/0$ kcal/mol است، که نشان می‌دهد، احتمال انجام این مسیر بسیار کمتر از مسیر KP است (هر چند سد انرژی مزبور هنوز هم کمتر از سد مربوط برای Al_2Et_6 است).

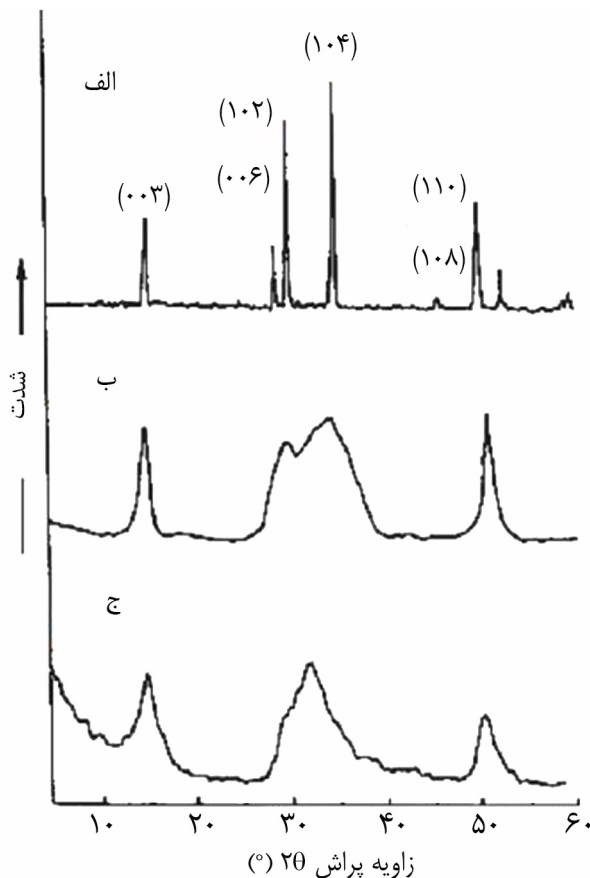
برهم‌کنش الکترون‌دهنده‌های استری مختلف با Al_2Et_6

نتایج انرژی برهم‌کنش استر و Al_2Et_6 نشان می‌دهد، این برهم‌کنش مطلوب است و به تشکیل کمپلکس پایدار منجر می‌شود (جدول ۳).

جدول ۳- مقادیر ΔG برای الکترون‌دهنده کوئوردینانس شده با گونه Al_2Et_6 [۳۴].

ΔG برهم‌کنش با (kcal/mol) Al	نوع الکترون‌دهنده
-۱۲/۴	اتیل بنزوات (EB)
-۱۱/۷	پارا-توکسی اتیل بنزوات (PEEB)
-۱۴/۳	پارا-ایزوپروپوکسی اتیل بنزوات (PIPEB)
-۱۲/۷	استر آلیفاتیک
-۱۸/۷	سیلیل‌استر

(۱۱۰) است (شکل ۱۱) [۴۴]. این پیک‌های گسترده معمولاً به اختلال چرخشی سه‌لایه انباشته کلر-منیزیم-کلر در امتداد جهت (۰۰۱) و کاهش ابعاد بلوری نسبت داده شده است [۴۵-۴۶]. از آنجا که الکترون‌دهنده‌ها به شدت به موقعیت‌های منیزیم کامل کوئوردینانس نشده (اصطلاحاً نپوشیده) متصل شده و در موقعیت‌های مربوط قرار می‌گیرند، الکترون‌دهنده داخلی ممکن است، بر ساختار پایه δ -MgCl₂ اثر گذارد. در سال ۲۰۰۸ درک نسبتاً خوبی از بی‌نظمی‌های ساختاری δ -MgCl₂ حاصل شده است. با بررسی سطح مشخص شده است، MgCl₂ فعال که در ساخت کاتالیزور به عنوان پایه استفاده شد، دارای ساختار δ است. این ساختار به شکل سه‌لایه‌های Cl-Mg-Cl مشخص می‌شود که در جهت (۰۰۱) انباشته شده است. سطح (۰۰۱) به طور کامل کوئوردینانس بوده و بنابراین اشباع است [۴۷]. در نتیجه نسبت به جذب الکترون‌دهنده یا TiCl₄ غیرفعال است [۴۸، ۴۹]. سطوح مناسب برای جذب کاتالیزور یا الکترون‌دهنده دارای یون‌های Mg²⁺ سطحی هستند که از لحاظ



شکل ۱۱- الگوهای پراش پرتو X: (الف) α -MgCl₂، (ب) MgCl₂ فعال شده با روش‌های مکانیکی و (ج) MgCl₂ فعال شده با روش‌های شیمیایی [۴۴].

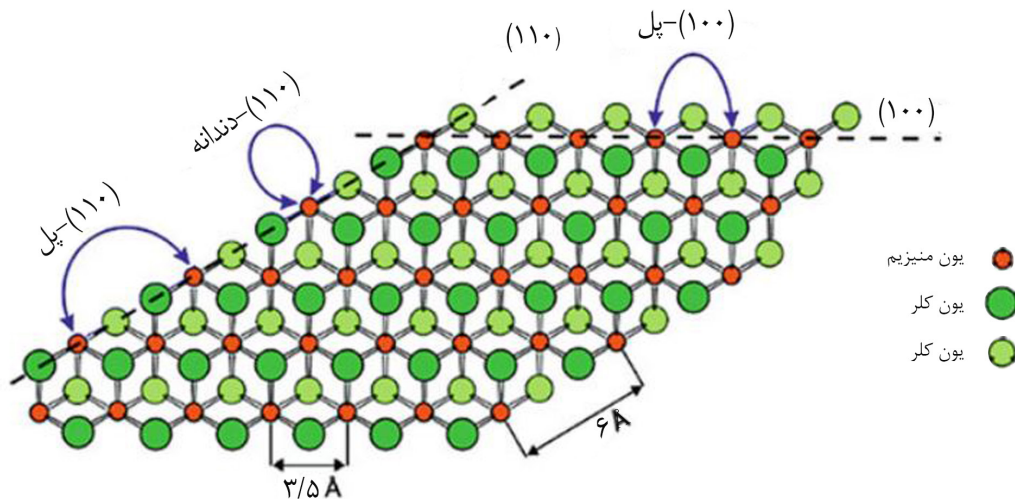
رقابتی است. کمترین گام در مسیر تجزیه AP است که سد انرژی kcal/mol ۳۱/۱ دارد. این سد انرژی فقط kcal/mol ۰/۳ کمتر از سد انرژی کمترین گام KP (۳۱/۴ kcal/mol) است. شکل ۱۰ تشکیل آلدئید (1d) و کتون (1e) را با توجه به واکنش تجزیه EB به وسیله Al₂Et₆ نشان می‌دهد.

شناسایی الکترون‌دهنده‌ها و سطوح پایه با روش‌های طیف‌سنجی و مدل‌سازی

برای بررسی وضعیت و محل الکترون‌دهنده‌های نوع استری در کاتالیزور جامد از طیف‌سنجی IR استفاده می‌شود. Terano و همکاران با استفاده از طیف‌سنجی IR و تجزیه گرمایی، محل قرارگیری اتیل‌بنزوات (EB) در سطوح MgCl₂ را بدون تشکیل کمپلکس TiCl₄••••EB تأیید کردند و نشان دادند، این دو گونه به طور مجزا روی سطح MgCl₂ جذب می‌شوند [۴۰]. این موضوع هم‌راستا با محاسبات شیمی کوانتومی است که نشان می‌دهد، از لحاظ انرژی، جذب TiCl₄•EB تفکیک شده در سطوح MgCl₂ برتر از جذب غیرتفکیکی آن است [۴۱]. نتایج مشابهی برای دی n-بوتیل‌فتالات به دست آمد.

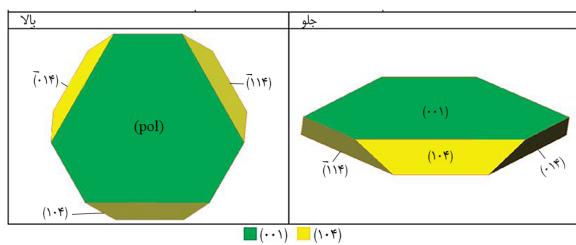
برای مثال Karayannis و Arzoumanidis [۴۲] کاتالیزوری را که در ماه‌های مختلف فعال شده بود، مطالعه کرده و نشان دادند، DBP روی موقعیت‌های منیزیم سطحی در هر دما کوئوردینانس می‌شود. هرچند، مقداری کمپلکس TiCl₄•DBP هم زمانی تشکیل شد که کاتالیزور در دمای بیش از حد کم (به نام زیر فعال) فعال شد. در حالی که فعال‌سازی در دمای بیش از حد زیاد (با نام بالا فعال) موجب شکل‌گیری هالیدهای کربونیل، با استفاده از سازوکار نشان داده شده در شکل ۶ شد [۴۲-۴۳]. هر دو ترکیب تشکیل شده به کاهش شایان توجه در فعالیت پلیمرشدن پروپیلن منجر شد.

بنابراین، به‌خوبی پذیرفته شده است که اتصال الکترون‌دهنده‌ها روی سطوح MgCl₂ مستقل از TiCl₄ در کاتالیزور است. در نتیجه، بیشتر پژوهش‌های انجام شده از سال ۱۹۹۰ به بررسی چگونگی اثر الکترون‌دهنده داخلی بر تشکیل کاتالیزور جامد در طول آماده‌سازی آن معطوف شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد، الکترون‌دهنده‌ها ترجیح می‌دهند، روی سطوح MgCl₂ جذب شوند. تهیه کاتالیزور بسیار فعال زیگلر-ناتا برپایه MgCl₂ به‌طور کلی به فعال‌سازی پایه MgCl₂ نیاز دارد که معمولاً با استفاده از الکترون‌دهنده داخلی یا TiCl₄ انجام می‌شود. در اثر فعال‌سازی MgCl₂، این ترکیب از شکل آلفا یا بتا به شکل گاما تبدیل می‌شود. الگوهای پراش پرتو X (XRD) ساختارهای آلفا، بتا و گاما MgCl₂ دارای پیک‌های واضحی در ۲θ حدود ۱۵، ۳۵ و ۵۰ درجه به ترتیب متناظر با لایه‌های (۰۰۳)، (۱۰۴) و

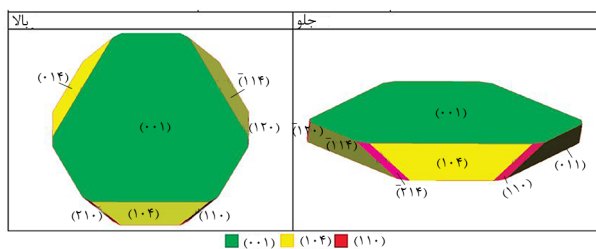


شکل ۱۲- طرحی از تک‌لایه $MgCl_2$ با سطوح (110) و (100) [۵۱] کره‌های نارنجی نشان‌دهنده یون منیزیم و کره‌های سبز روشن و کدر نشان‌دهنده یون کلر است.

همان‌طور که دیده می‌شود، $MgCl_2$ با مجاورت ۳،۱-دی‌اتر فقط تشکیل زاویه 120° می‌دهد. این مسئله نشان می‌دهد، در مجاورت ۳،۱-دی‌اتر فقط امکان بودن یک سطح روی $MgCl_2$ وجود دارد و آن هم سطح (110) است. از سوی دیگر، وجود گوشه‌های با زاویه 90° برای فتالات دلیلی بر وجود هر دو سطح (110) و (104) روی



(الف)



(ب)

شکل ۱۳- تعادل شکل‌شناسی بلورشناسی: (الف) $MgCl_2$ فعال نشده و (ب) $MgCl_2$ فعال شده، به‌دست آمده از برآورد محاسبات انرژی سطح به روش [۴۷] DFT-D.

عدد کوئوردیناسی غیراشباع است. این سطوح غیراشباع در جهت (110) و (104) امتداد یافته‌اند. سطوح جانبی (110) و (104) تصور می‌شود، طولانی‌تر باشند [۴۶-۴۵]. این را می‌توان با پراش پرتو X مشاهده کرد. باید توجه شود که سطح (104) گاهی اوقات به‌عنوان سطح (100) بیان می‌شود [۴۷،۵۰]. سطوح (110) و (104) در مقایسه با یون‌های Mg^{2+} شش کوئوردیناسی در توده که در سطح (001) قرار دارند، به ترتیب دارای عدد کوئوردیناسی چهار و پنج هستند (شکل ۱۲) [۵۱].

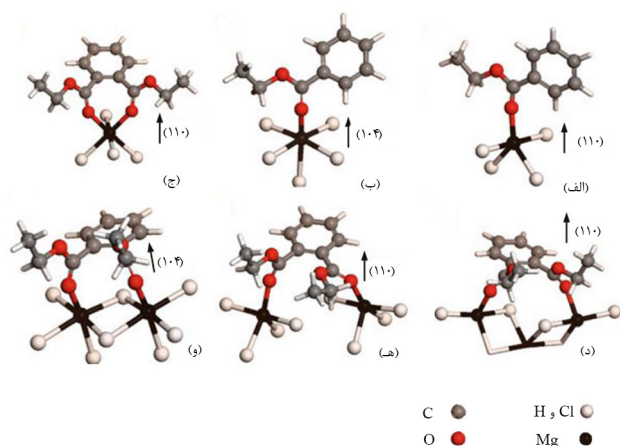
Busico و همکاران به‌تازگی با استفاده از محاسبات DFT اصلاح شده با ضریب پنخش (DFT-D) نشان دادند $MgCl_2$ به‌طور عمده در معرض تعادل شکل‌شناسی بلورشناسی سطوح (104) و (001) است (شکل ۱۳-الف) [۴۷]. هرچند در $MgCl_2$ فعال شده در اثر شکل‌گیری شکل‌شناسی ویژه در شرایط سینتیکی غیرتعادلی یا تعادل ایجاد شده در اثر وجود جاذب‌هایی مانند $TiCl_4$ و الکترون‌دهنده، سطح جانبی (110) می‌تواند به‌وجود آید (شکل ۱۳-ب) [۴۷،۵۰]. همچنین، Terano و همکاران به‌کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح زیاد (TEM) مشاهده کردند، سطوح جانبی در $MgCl_2$ فعال شده به روش مکانیکی به‌طور غالب متشکل از سطوح (110) و (104) است (شکل ۱۴) [۵۲].

Andoni و همکاران رشد ترجیحی بلور $MgCl_2$ را در طول سطح (110) در مجاورت ۳،۱-دی‌اتر گزارش کردند، در حالی که رشد در هر دو جهت (110) و (104) در مجاورت DBP رخ داده است (شکل ۱۵) [۵۳].

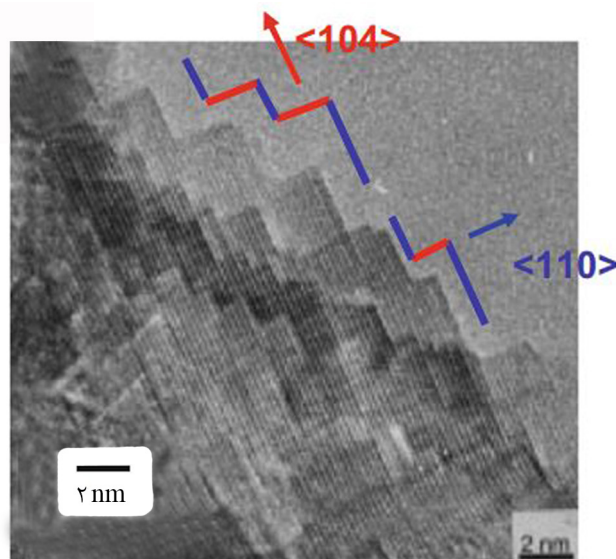
الکترون‌دهنده‌ها روی سطوح $MgCl_2$ در شکل ۱۶ و مراجع ۵۰ و ۵۱ نشان داده شده است.

به‌طور کلی، الکترون‌دهنده‌های مونواستری، که برای نسل سوم کاتالیزورها استفاده می‌شوند، از راه اکسیژن گروه کربونیل روی سطح $MgCl_2$ به شکل تک‌دندانه جذب می‌شوند. الکترون‌دهنده‌های نوع دی‌استری که برای نسل‌های چهارم و ششم استفاده می‌شوند، نیز می‌تواند در حالت دودندانه و نیز در حالت پل‌زدن جذب شوند. ۳،۱-دی‌اترها و آلکوکسی‌سیلان‌ها به‌طور ترجیحی به شکل دودندانه جذب می‌شوند، زیرا که فاصله میان اتم‌های اکسیژن در آن‌ها به اندازه کافی زیاد نیست که بتوانند بین دو یون Mg^{+2} همسایه پل بزنند. با مقایسه سطوح مختلف منیزیم کلرید دریافت می‌شود که الکترون‌دهنده‌ها روی سطح (۱۰۴) که در آن اتم‌های منیزیم عدد کوئوردیناسی ۵ دارند، نمی‌توانند به شکل دودندانه جذب شوند. ۳،۱-دی‌اترها به‌سختی روی سطح (۱۰۴) جذب می‌شوند و بنابراین به‌ندرت باعث پایداری آن به‌عنوان الکترون‌دهنده داخلی می‌شوند. از سوی دیگر، الکترون‌دهنده‌های استری روی هر دو سطح (۱۱۰) و (۱۰۴) جذب می‌شوند. این موضوع هم‌راستا با این حقیقت است که در مجاورت الکترون‌دهنده‌های استری رشد بلور منیزیم کلرید در راستای سطح (۱۱۰) تحقق می‌یابد و اینکه توزیع وزن مولکولی PP با وجود الکترون‌دهنده اتری باریک‌تر می‌شود.

Singh و همکاران برای بررسی تفاوت میان الکترون‌دهنده‌های مونواستری و دی‌استری از WAXD (wild angel x-ray diffraction) استفاده کردند. نتایج به‌دست آمده از WAXD برای پایه $MgCl_2$



شکل ۱۶- جذب الکترون‌دهنده‌ها روی سطوح مختلف $MgCl_2$: (الف) و (ب) جذب بنزوات در سطح (۱۱۰) و (۱۰۴) در حالت تک‌دندانه، (ج)، (د) و (ه) جذب فتالات در سطح (۱۱۰) در حالت دودندانه، و (و) جذب فتالات در سطح (۱۰۴) [۵۰].

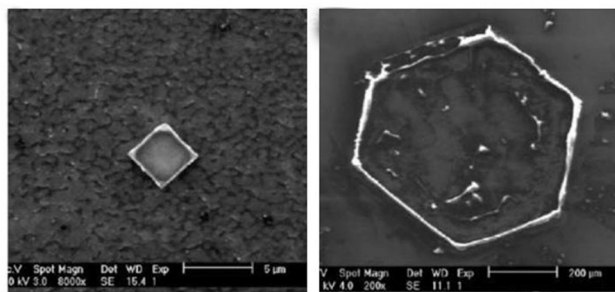


شکل ۱۴- تصویر TEM با وضوح زیاد از $MgCl_2$ آسیاب شده که در آن کاهش جانبی به‌طور عمده از سطوح (۱۱۰) و (۱۰۴) تشکیل شده [۵۲].

$MgCl_2$ است.

محاسبات اخیر DFT توسط Cavallo و همکاران نشان داد، تعادل شکل‌شناسی بلورشناسی در $MgCl_2$ با وجود یک الکترون‌دهنده مانند اتر، به‌طور کامل تغییر می‌یابد و در مجاورت الکترون‌دهنده اتری سطح (۱۱۰) بر سطح (۱۰۴) غالب می‌شود [۵۴].

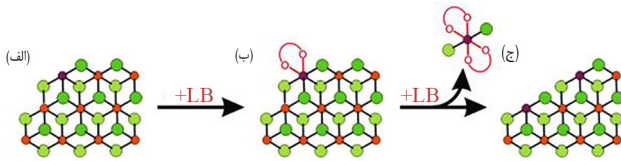
به دلیل اینکه الکترون‌دهنده‌ها روی یون‌های Mg^{+2} جذب و باعث پایداری آن طی سنتز کاتالیزور می‌شوند، رفتار جذب آن‌ها بر سطوح منیزیم کلرید با روش‌های طیف‌سنجی IR و محاسبات شیمیایی کوانتومی مطالعه شد. نمونه‌ای از ساختارهای ایجاد شده در اثر جذب



(ب)

(الف)

شکل ۱۵- رشد شکل‌شناسی $MgCl_2$ در محلول اتانول روی قطعه سیلیکون در مجاورت: (الف) الکترون‌دهنده ۳،۱-دی‌اتری و (ب) الکترون‌دهنده فتالاتی [۵۳].



شکل ۱۸- حذف یک واحد $MgCl_2$ با کوئوردینانس شدن با باز لوئیس (LB) [۵۶].

را نیز مطالعه کردند [۶۱]. در جدول‌های ۵ و ۶ عدد موجی مربوط به ترکیبات مختلف الکترون‌دهنده در طیف‌های IR آمده است. Brambilla و همکاران با استفاده از رویکردی پیشرفته برای شناسایی محل قرارگیری $TiCl_4$ یا $۳،۱$ -دی‌اتر در کاتالیزور جامد، طیف رامان به دست آمده از نتایج تجربی را با طیف به دست آمده از مطالعات شبیه‌سازی [۶۳، ۶۲] مقایسه کردند. آن‌ها دریافتند، زمانی که در شبیه‌سازی‌ها از مدل $TiCl_4$ یا $۳،۱$ -دی‌اتر کوئوردینانس شده روی سطح (۱۱۰) منیزیم کلرید استفاده می‌شود، نتایج تجربی و شبیه‌سازی هم‌خوانی بیشتری دارند. این حقیقت که الکترون‌دهنده‌ها روی سطوح منیزیم کلرید غیراشباع جذب می‌شوند، از لحاظ کاربردی بسیار اهمیت دارد، زیرا که می‌توان حالت $TiCl_4$ را به‌عنوان مرکز فعال در پیش‌کاتالیزور حدس زد. این مسئله به این دلیل حائز اهمیت است که برای جذب شدن روی سطوح فعال، $TiCl_4$ با الکترون‌دهنده‌ها رقابت می‌کند.

در حقیقت، عمل‌آوری الکترون‌دهنده $MgCl_2$ با $TiCl_4$ یا $MgCl_2/MgCl_2$ با یک الکترون‌دهنده در دمای زیاد معمولاً مقدار (به ترتیب) الکترون‌دهنده و $TiCl_4$ را کاهش می‌دهد. در نتیجه، سازوکارهای پیشنهادی درباره چگونگی اثر الکترون‌دهنده‌ها بر عملکرد کاتالیزوری، به‌ویژه فضاویژگی، براساس جذب رقابتی گونه‌ها در سطح $MgCl_2$ به‌وجود آمده است.

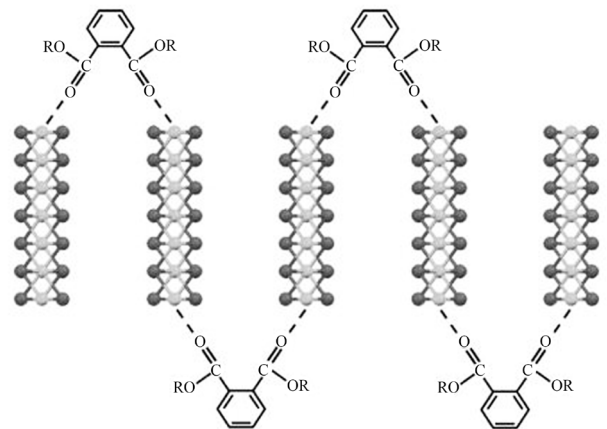
مزایای استفاده از $MgCl_2$ به‌عنوان یک پایه کاتالیزوری بر هالیدهای دیگر منسوب به دلایل و حقایقی است [۶۶-۶۴]. مهم‌ترین آن دلایل

جدول ۴- انرژی لازم برای انجام مراحل مختلف سازوکار نشان داده شده در شکل ۱۸ به وسیله الکترون‌دهنده‌های مختلف [۵۶].

فرایند کلی	تفکیک $MgCl_2$	کوئوردینانس شدن باز لوئیس	بدون باز لوئیس
۲۱/۲	۲۱/۲	-	بدون باز لوئیس
-۱۵/۲	۱۴/۶	-۲۹/۸	$۳،۱$ -دی‌اتر
-۲۷/۱	۱۵/۲	-۴۲/۲	سوکسینات
-۱۹/۷	۱۰/۸	-۳۰/۵	آلکوکسیسیلان

درباره کاتالیزور حاوی DIBP، نشان داد، اولویت نسبی شکل α بیش از شکل β است که ممکن است، به دلیل پل زدن میان لایه‌های مجاور به علت ماهیت دودندانه‌ای دی‌ایزوبوتیل فتالات باشد. این می‌تواند یکی از دلایل بهره‌وری و استفاده زیاد از کاتالیزور برپایه دی‌آلکیل فتالات در مقایسه با اتیل بنزوات باشد (شکل ۱۷) [۵۵]. Cavallo و همکاران مقدار انرژی لازم برای جذب الکترون‌دهنده‌های مختلف را روی سطوح $MgCl_2$ بررسی کردند. مطالعات آن‌ها روی مقدار انرژی لازم برای جذب سه الکترون‌دهنده $۳،۱$ -دی‌اتر، آلکوکسی‌سیلان و سوکسینات روی سطح $MgCl_2$ در طول آماده‌سازی کاتالیزور متمرکز بود. سازوکاری که آن‌ها مطالعه کردند، شامل انرژی لازم برای جدا شدن یک مولکول $MgCl_2$ از روی سطح (۱۰۴) (شکل ۱۷-الف) به وسیله الکترون‌دهنده بود که در اثر آن سطح (۱۰۴) به سطح (۱۱۰) تبدیل می‌شود (شکل ۱۸). انرژی لازم برای انجام فرایند گفته شده در نبود الکترون‌دهنده و در مجاورت سه الکترون‌دهنده متفاوت محاسبه شد که در جدول ۴ آمده است [۵۶].

همان‌طور که در جدول ۴ دیده می‌شود، جذب الکترون‌دهنده‌ها در گوشه‌های منیزیم کلرید از لحاظ انرژی بسیار مطلوب است و اینکه فرایند تبدیل سطح (۱۰۴) به سطح (۱۱۰) منیزیم کلرید در مجاورت الکترون‌دهنده‌ها و به ویژه نوع سوکسیناتی بسیار تسهیل می‌شود. تعداد حالت‌های جذب برای الکترون‌دهنده ممکن است، برای توزیع وزن مولکولی PP مهم باشد [۵۱]. Zakharov و همکاران حالت‌های جذب بنزوات و فتالات در $MgCl_2$ را با استفاده از IR بررسی کردند [۶۰-۵۷]. همچنین، آن‌ها سایر ترکیبات الکترون‌دهنده

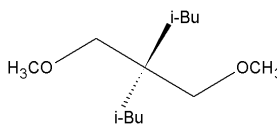
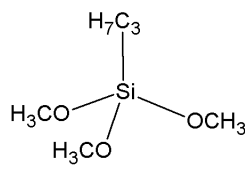
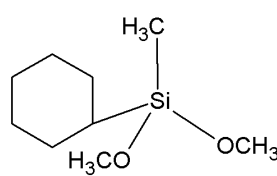
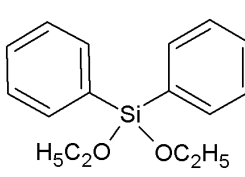
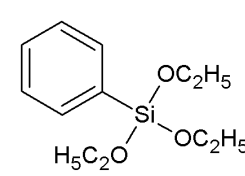
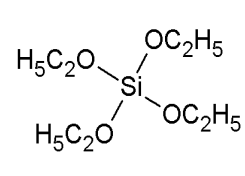


شکل ۱۷- حالت کوئوردینانس شدن الکترون‌دهنده دی‌آلکیل فتالات به شکل دودندانه با یون‌های منیزیم در طول سطح (۱۱۰). کره‌های خاکستری روشن و تیره به ترتیب نشان‌دهنده یون‌های کلر و منیزیم است [۵۵].

جدول ۵- علامت اختصاری، ساختار و اطلاعات FTIR مربوط به $\nu_{C=O}$ برای کتون‌ها و استرها [۶۱].

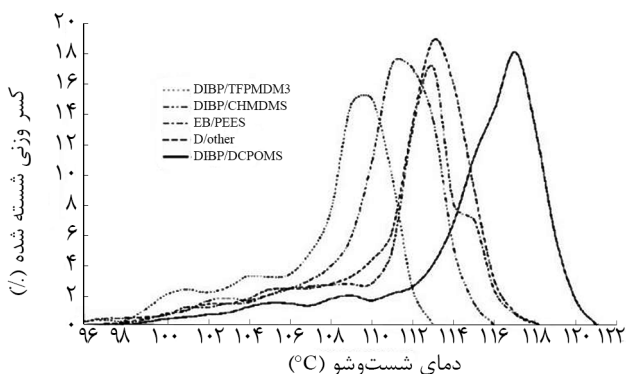
$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹) (gas)	$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹) (CCl ₄)	کتون‌ها		
۱۷۵۰	۱۷۲۰		AC	۱
۱۷۲۵	۱۷۱۶		VC	۲
۱۷۰۰	۱۶۹۰		VP	۳
فتالات‌ها				
۱۷۵۴	۱۷۳۶		DMP	۴
۱۷۴۶	۱۷۳۰		DBP	۵
۱۷۴۶	۱۷۳۰		DIBP	۶
مونواسترها				
۱۷۶۴	۱۷۴۲		EA	۷
۱۷۴۳	۱۷۲۲		AB	۸
دی‌استرها				
۱۷۲۰	-		PDD	۹
۱۷۳۵	-		SUC	۱۰
۱۷۴۷	۱۷۶۲		ME	۱۱

جدول ۶- علامت اختصاری، ساختار و اطلاعات FTIR مربوط به vC-O-C برای اترها و سیلیل استرها [۶۱].

ترکیب	ساختار	v (C-O-Si(C)) (cm ⁻¹) (CCl ₄)
DIBDMP		۱۱۱۳
PTMS		۱۰۹۱
MCHDMS		۱۰۹۰
Ph ₂ DES		۱۰۸۰
PhTES		۱۰۸۰
TES		۱۱۰۵

(۱۱۰) به‌عنوان ماده اولیه برای تشکیل موقعیت‌های فعال غیرفضا ویژه عمل می‌کنند، در حالی که گونه دوهسته‌ای در سطح (۱۰۴) به‌عنوان پیش‌ماده برای تشکیل موقعیت فعال فضاویژه معرفی می‌شود. اولین پیشنهاد شایان توجه روی سازوکار چگونگی اثر الکترون‌دهنده‌ها برای بهبود فضاویژگی کاتالیزور را Corradini و Busico و همکاران ارائه دادند. نتایج پژوهش‌های آن‌ها نشان داد، الکترون‌دهنده‌ها ترجیحاً در سطح (۱۱۰) با قدرت اسیدی لوئیس بیشتر جذب می‌شوند، در نتیجه از تشکیل گونه‌های TiCl₄ تک‌هسته غیرفضاویژه که قرار بود، روی (۱۱۰) جذب شوند، جلوگیری می‌کند.

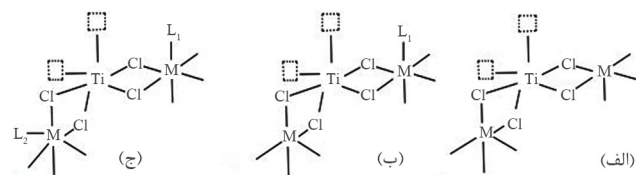
این است که MgCl₂ دارای ساختاری بلوری مشابه TiCl₃ و TiCl₄ است. همچنین با توجه به شعاع اتمی نزدیک بین یون‌های Mg²⁺ و Ti⁴⁺ و TiCl₄ می‌تواند روی سطوح غیراشباع MgCl₂ جذب شود [۳۱، ۶۷]. هنگامی که TiCl₄ به‌عنوان گونه تک‌هسته‌ای در سطح (۱۱۰) و به‌عنوان گونه دوهسته‌ای در سطح (۱۰۴) جذب می‌شود، TiCl₄ می‌تواند این سطوح را با یون‌های Ti⁴⁺ در موقعیتی خاتمه دهد که گمان می‌رود، به وسیله یون Mg²⁺ اشغال می‌شود (شکل ۱۹) [۶۷]. از مقایسه ساختاری موقعیت‌های فعال برای کاتالیزور ساخته شده از TiCl₃ این گونه استنباط می‌شود که گونه‌های تک‌هسته‌ای در سطح



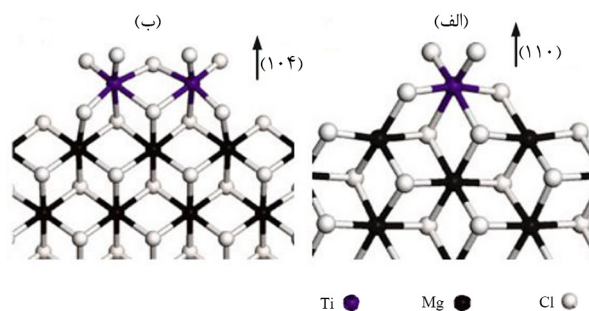
شکل ۲۰- نمودار تفکیک شویشی با افزایش دما برای پلی‌پروپیلن سنتز شده با کاتالیزورهای حاوی الکترون‌دهنده‌های داخلی و خارجی متفاوت [۷۳]. DIBP: دی‌ایزوبوتیل فتالات، -3,3,3- TFPMDMS تری فلورئور و پروپیل (متیل) دی متوکسی سیلان، CHMDMS: سیکلو هگزیل متیل دی متوکسی سیلان، EB: اتیل بنزوات، PEEB: اتیل پارا-اتوکسی بنزوات، DCPDMS: دی سیکلوپنتیل دی متوکسی سیلان

پروپیلن ورودی را کنترل می‌کند [۵۰، ۵۱، ۷۷]. این مدل به صراحت نشان‌دهنده یک موقعیت فعال است که حاوی الکترون‌دهنده در موقعیت‌های $L_{1,2}$ است. با این مدل به سادگی می‌توان اثر حجم (از لحاظ ازدحام فضایی) الکترون‌دهنده در موقعیت‌های $L_{1,2}$ را بر فضاویژگی مرکز تیتانیوم توضیح داد [۷۸، ۷۹]. Taniike و Trano با انجام محاسبات اسلوب مند DFT، هم‌زیستی گونه تیتانیوم و الکترون‌دهنده را در سطوح کاتالیزوری مطالعه کرده و نشان دادند، هم‌جذبی الکترون‌دهنده با گونه $TiCl_4$ تک‌هسته‌ای روی سطح (۱۱۰) از $MgCl_2$ ، هم از نظر انرژی و هم فضایی و الکترونی محتمل تر است [۵۰].

بنابراین، مدل هم‌جذبی پیشنهاد شده [۵۰] توانست به خوبی اثر الکترون‌دهنده را بر عملکرد کاتالیزوری، مانند بهبود فضاویژگی و افزایش وزن مولکولی PP توجیه کند [۸۳-۸۰]. اگر چه پاراگراف



شکل ۲۱- مدل سه‌موقعیتی ارائه شده توسط Busico و همکاران [۷۷، ۷۹]، مراکز فعال مناسب برای تولید پلی‌پروپیلن (الف) هم‌آرایش (یا بی‌آرایش)، (ب) تک‌آرایش و (ج) PP با تک‌آرایش بالا. مربع: زنجیره‌های در حال رشد و مونومر پروپیلن. M: تیتانیوم، منیزیم یا آلومینیم و L: کلر، الکترون‌دهنده، یا بخش آلکیل آلومینیم [۷۸].



شکل ۱۹- جذب $TiCl_4$ در سطوح $MgCl_2$: (الف) گونه‌های تک‌هسته‌ای در سطح (۱۱۰) و (ب) گونه دو هسته‌ای در سطح (۱۰۴) [۵۰].

این مسئله باعث افزایش نسبت گونه دو هسته‌ای فضاویژه (روی سطح (۱۰۴)) می‌شود [۶۷]. مدل Corradini به طور گسترده پذیرفته شده است، اما با پیشرفت پژوهش‌های بعدی چند نقطه بحث‌برانگیز مطرح شد که دو مورد آن در ادامه آمده است:

- نه تنها پژوهش انجام گرفته توسط Brambilla و همکاران [۶۲]، بلکه جدیدترین محاسبات DFT نیز جذب $TiCl_4$ را در سطح (۱۱۰) نشان می‌دهد [۴۱، ۵۰، ۶۸-۷۲].

- در مدل Corradini، موقعیت فعال فضاویژه همیشه صرف نظر از ساختار مولکولی الکترون‌دهنده به شکل گونه $TiCl_4$ دو هسته‌ای در سطح (۱۰۴) در نظر گرفته می‌شود. با وجود این، تولید پلی‌پروپیلن تک‌آرایش در مجاورت الکترون‌دهنده‌های مختلف، وابسته به ساختار مولکولی الکترون‌دهنده است. شکل ۲۰ به وضوح نشان می‌دهد، ساختار موقعیت‌های فعال و ماهیت آن‌ها وابسته به ساختار الکترون‌دهنده هستند [۷۳-۷۶]. انحراف در مواضع پیک نشان می‌دهد، مقدار خاصیت تک‌آرایی موقعیت‌های فعال با توجه به ترکیب الکترون‌دهنده متفاوت است.

Busico و همکاران جدا از مدل پیشین خود [۶۷]، مدلی کلی را برای موقعیت فعال در پلیمر شدن پروپیلن به روش زیگلر-ناتا پیشنهاد دادند. این مدل بر اساس تجزیه و تحلیل آماری حاصل از نتایج به دست آمده از بررسی ساختار فضایی پلیمر با استفاده از ^{13}C NMR با قدرت تفکیک زیاد ارائه شده بود [۷۷]. مدل مزبور به اصطلاح مدل سه‌موقعیتی، پس از اصلاح توسط Terano, Liu و همکاران [۷۸] در حال حاضر به طور گسترده پذیرفته شده است. این مدل به شکل زیر بیان می‌شود: همان‌طور که در شکل ۲۱ نشان داده شده است، فضاویژگی گونه تیتانیوم واقع در تقارن هشت وجهی، با بود یا نبود لیگاندهای $L_{1,2}$ در همسایگی مراکز فلزی توصیف می‌شود. لیگاند $L_{1,2}$ از راه پل‌های کلر به مرکز تیتانیومی متصل شده و یک تقارن C_2 روی مرکز تیتانیوم اعمال می‌کند، به طوری که از این راه جهت‌گیری پیکربندی زنجیر در حال رشد و نیز

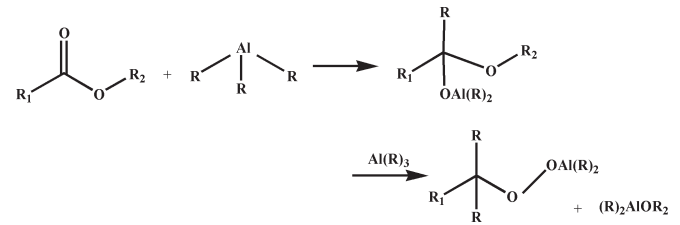
سیلان و یک گروه آلکیل از آلکیل‌آلومینیم تشکیل می‌دهد [۸]. ترکیب نادرست الکترون‌دهنده داخلی و خارجی مانند ترکیب الکترون‌دهنده خارجی آلکوکسی‌سیلان با یک کاتالیزور نسل سوم و خارجی بنزوات برای کاتالیزور نسل بعد، معمولاً در مقایسه با ترکیب صحیح الکترون‌دهنده‌ها با هم، عملکرد بسیار ضعیفی نشان دادند. با اینکه این مسئله رابطه‌ای کلیدی در عملکرد کاتالیزورهای زیگلر-ناتاست، منشأ و دلیل آن نیز هنوز به‌درستی مشخص نیست [۸۹،۹۰]. بدین ترتیب، شیمی برهم‌کنش بین الکترون‌دهنده (داخلی و خارجی) و آلکیل‌آلومینیم از سال ۲۰۰۰ به‌سختی پیشرفت داشته است. با وجود این، مسلم است که ترکیب الکترون‌دهنده خارجی خوب، نه‌تنها باید در برابر آلکیل‌آلومینیم مقاوم باشد، بلکه با الکترون‌دهنده داخلی نیز باید سازگار باشد.

نتیجه‌گیری

در مقاله مروری حاضر به دلیل نقش ویژه الکترون‌دهنده‌ها در پیشرفت پلیمرشدن کاتالیزوری و پیدایش نسل‌های مختلف کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، نحوه ظهور و نقش آن‌ها در پلیمرشدن کوئوردینانسی مطالعه شد. بدین ترتیب که انواع مختلف الکترون‌دهنده‌ها معرفی و نحوه برهم‌کنش آن‌ها با سطوح مختلف محمول‌نیزیم کلرید (که شناخته‌شده‌ترین محمول برای کاتالیزورهای زیگلر-ناتا است) بررسی شد. این برهم‌کنش بدین دلیل حائز اهمیت است که با توجه به سازوکارهای پیشنهاد شده، الکترون‌دهنده می‌تواند روی پیدایش مراکز فعال کاتالیزوری و عملکرد آن‌ها در پلیمرشدن اثر داشته باشد. افزون بر این، برهم‌کنش الکترون‌دهنده‌های مختلف با سایر اجزای کاتالیزوری، مانند $TiCl_4$ و AlR_3 که گاهی به غیرفعال شدن الکترون‌دهنده منجر می‌شود، نیز مورد توجه قرار گرفت. برای غیرفعال شدن الکترون‌دهنده‌ها دو مسیر آلدئیدی و کتونی که در مراجع مختلف آمده معرفی و عملکرد آن‌ها در این واکنش غیرفعال شدن مقایسه شد.

مراجع

1. Hadian N., Nekoomanesh-Haghighi M., Hakim S., and Bahri-Laleh N., Study the Effect of $MgCl_2$ Support Preparation Techniques on the Performance of Ziegler-Natta Catalysts



شکل ۲۲- واکنش الکترون‌دهنده‌های نوع استر با آلکیل‌آلومینیم [۳۲].

پیش‌گفته بر نقش الکترون‌دهنده در شکل‌گیری کاتالیزور جامد و موقعیت‌های فعال آن متمرکز بود، اما برهم‌کنش و تعامل بین الکترون‌دهنده و آلکیل‌آلومینیم نیز نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کند. الکترون‌دهنده‌ها، نه‌تنها با آلکیل‌آلومینیم کمپلکس تشکیل می‌دهند، بلکه با پیوند $Al-R$ که واکنش‌پذیری بسیار زیادی دارد، نیز واکنش می‌دهند. الکترون‌دهنده‌های داخلی، به‌جز ۱،۳-دی‌اتر، موجود روی سطوح $MgCl_2$ ، از راه کمپلکس با آلکیل‌آلومینیم واجذب می‌شوند و بدین ترتیب قابلیت‌های خود را به دلیل واکنش با $Al-R$ از دست می‌دهند. به‌عنوان مثال، الکترون‌دهنده‌های نوع استری شناخته شده با آلکیل‌آلومینیم با سازوکار نشان داده شده در شکل ۲۲ واکنش می‌دهند [۳۱، ۳۲، ۸۴، ۸۵].

از سوی دیگر، ۱،۳-دی‌اتر به‌سختی به وسیله آلکیل‌آلومینیم از سطوح $MgCl_2$ جدا می‌شوند و در نتیجه می‌تواند بدون الکترون‌دهنده خارجی فضاویژگی زیاد را حفظ کند [۸۶، ۸۷]. جداشدن الکترون‌دهنده داخلی، نه‌تنها باعث کاهش فضاویژگی کاتالیزور می‌شود، بلکه فعالیت را نیز تحت تأثیر قرار داده و آن را کاهش می‌دهد. برای جلوگیری از این کاهش، معمولاً الکترون‌دهنده خارجی را در طول پلیمرشدن اضافه می‌کنند. همان‌طور که گفته شد، بنزوات برای کاتالیزور نسل سوم و آلکوکسی‌سیلان برای نسل‌های بعد به‌عنوان الکترون‌دهنده خارجی استفاده شدند. مشخص شده است، بنزوات به‌عنوان الکترون‌دهنده خارجی مانع از جداشدن الکترون‌دهنده داخلی می‌شود، در حالی که آلکوکسی‌سیلان جداشدن آن را تسریع می‌کند، اما منشأ مکانیکی آن‌ها هنوز مشخص نیست. آلکوکسی‌سیلان به‌طور گسترده کمپلکس یک به یک با آلکیل‌آلومینیم از راه تبادل هم‌ارز لیگاند بین گروه آلکوکسی از دی‌آلکوکسی

in Propylene Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 257-266, 2013.

2. Bahri-Laleh N., Seifali Abbas-Abedi M., Nekomanesh Haghighi

- M., Akbari Z., Tavasoli M.R., and Mirjahanmardi S.H., Effect of Halocarbon Promoters on Polyethylene Using $MgCl_2$ (Ethoxide type)/ $TiCl_4/AlEt_3/H_2$ Catalyst System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1780-1786, 2010.
3. Bazvand R., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh M., and Abedini H., Highly Efficient $FeCl_3$ Doped $Mg(OEt)_2/TiCl_4$ -Based Ziegler-Natta Catalysts for Ethylene Polymerization, *Des. Monomers Polym.*, **18**, 599-610, 2015.
 4. Matsunaga K.S. and Nagoya, Next Generation Polyolefins, *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **1**, 84-90, 2008.
 5. *Polypropylene Handbook*, Albizzati E.G.U., Collina G., Noristi L., Resconi L., and Moore E.P.(Jr.) (Eds.), Hanser-Gardner, Cincinnati, 1996.
 6. Rahbar A., Nekoomanesh-Haghighi M., Bahri-Laleh N., and Abedini H., Effect of Water on the Supported Ziegler-Natta Catalysts: Optimization of the Operating Conditions by Response Surface Methodology, *Catal. Lett.* **145**, 1186-1195, 2015.
 7. Hadian N., Hakim S., Nekoomanesh-Haghighi M., and Bahri-Laleh N., Storage Time Effect on Dynamic Structure of $MgCl_2$ -nEtOH Adducts in Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, *Polyolefins J.* **1**, 33-41, 2014.
 8. Kaminsky W., Taniike T., and Terano M., *Polyolefins: 50 Years After Ziegler and Natta I*, Springer Berlin Heidelberg, 81-97, 2013.
 9. Mayr A.G.P., Susa E., Di Drusco G., and Giachetti E., Polymerization of Olefins, *British Pat.* **1,286,867**, 1968.
 10. Moballegh L., Hakim S., Morshedian J., and Nekoomanesh M., Investigating Effects of Using Mixtures of Two External Electron Donors on Microstructure and Properties of Polypropylene/Poly(ethylene-co-propylene) in -Reactor Blends Based on Ziegler-Natta Catalyst, *Macromol. React. Eng.* **9**, 350-359, 2015.
 11. Luciani L.K.N., Barbe P.C., and AKatalsatoren T., Zur Polymerisation von Alpha-Olefinen, *German Pat.* **2,643,143**, 1977.
 12. Giannini U.C.A., Longi P., and Mazzoch R., Procède Pour la Polymerisation Stereoreguliere des Alpha-Olefines, *Belgian Pat.* **785,332 and 785,334**, t1972.
 13. Luciani L.K.N. and Barbe C., α -Olefin Polymerization Catalyst, *Jap. Pat.* **151,691**, 1977.
 14. Parodi S.N.R., Giannini U., Barbe P.C., and Scata U., Components and Catalysts for the Polymerization of Olefins, *Eur. Pat.* **45,977**, 1982.
 15. Albizzati E., Barbè P.C., Noristi L., Scordamaglia R., Barino L., Giannini U., and Morini G., *Eur. Pat.* **361494**, 1989.
 16. Albizzati E., Noristi B.P., Scordamaglia L.R., Barino L., Giannini U., Morini G., Igai S., Ikeuchi H., and Yamashita J., Diaminoalkoxysilane, *Jap. Pat. H09-67,379*, 1997.
 17. Igai S.I.H. and Sato H., Polymerization of Alpha-Olefin, *Jap. Pat.* **1998-218,926**, 1998.
 18. Ikeuchi H.S.H. and Igai S., Propylene Polymer, *Jap. Pat.* **1998-237,127**, 1998.
 19. Ikeuchi H.S.H. and Igai S., Process for Producing Alpha-Olefin, *Jap. Pat.* **1998-292,008**, 1998.
 20. Igai S.I.H. and Sato H., Polymerization of Alpha-Olefin, *Jap. Pat.* **1999-147,906, 1999-292,914, and 1999-322,830**, 1999.
 21. Ikeuchi H.S.H. and Igai S., Polymerization of Alpha-Olefin, *Jap. Pat.* **1999-349,620**, 1999.
 22. Fukunaga T.I.H., Machida T., Sato H., Tanaka Y., Yano T., and Yoshikiyo M., Catalysts for Polymerization or Copolymerization of α -olefins, Catalyst Components Thereof, and Processes for Polymerization of α -Olefins with the Catalysts, *WO 2004/016,662 A1*, 2004.
 23. Morini G.B.G. and Gulevich Y.V., Components and Catalysts for the Polymerization of Olefins, *WO 2003/022,894*, 2003.
 24. Gulevich Y.B.G. and Morini G., Components and Catalysts for the Polymerization of Olefins, *WO 2005/097,841*, 2005.
 25. Gao M.L.H., Li Z., Wang J., Yang J., Li T., Wang X., Li C., and Ding C., Solid Catalyst Component for Polymerization of Olefins, Catalyst Comprising the Same and Use Thereof, *WO 2003/068*, 2003.
 26. Gao M.L.H., Li T., Li X., Li C., Li J., Xing L., Yang J., Ma J., Wang X., and Ding C., Catalyst Component for Olefin Polymerization Reaction and Catalyst Thereof, *WO 2005/105,858*, 2005.
 27. Matsunaga K.H.H., Tsutsui T., Yamamoto K., and Shibahara A., Solid Titanium Catalyst Component, Catalyst for Olefin Polymerization, and Process for Producing Olefin Polymer, *WO 2006/077,945, 077,946*, 2006.
 28. Sergei A., Sergeev G.D.B., and Zakharov V.A., Spherilene Process and Services Technology Business Advanced Gas Phase Process for Polyethylene, Basell Technology Business Report, 1984.
 29. Hu Y., Wang X., Chen Y., Caporaso L., Cavallo L., and Chen E.Y.X., Rare-Earth Half-Sandwich Dialkyl and Homoleptic Trialkyl Complexes for Rapid and Stereoselective

- Polymerization of a Conjugated Polar Olefin, *Organometallics*, **32**,1459-1465, 2013.
30. Chien J.C.W. and Wu J.C., Magnesium-Chloride-Supported High-Mileage Catalysts for Olefin Polymerization III. Electron Paramagnetic Resonance Studies, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **20**, 2461-2476, 1982.
 31. Soga K.S.T., Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerizations, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1503-1546,1997.
 32. Barbe' P.C. and Noristi L., The Catalytic System Ti-Complex/MgCl₂, *Adv. Polym. Sci.*, **81**,1-91,1987.
 33. 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.
 34. Kumawat J., Kumar Gupta V., and Vanka K., Donor Decomposition by Lewis Acids in Ziegler-Natta Catalyst Systems: A Computational Investigation, *Organometallics*, **33**, 4357-4367, 2014.
 35. 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.
 36. Bahri-Laleh N., Correa A., Mehdipour-Ataei S., Arabi H., Nekoomanesh-Haghighi M., Zohuri G.H., and Cavallo L., Moving up and down the Titanium Oxidation State in Ziegler-Natta Catalysis, *Macromolecules*, **44**, 778-783, 2011.
 37. Bahri-Laleh N., Arabi H., Mehdipor-Ataei Sh., Nekoomanesh-Haghighi M., Zohuri G., Seifali M., and Akbari Z., Activation of Ziegler-Natta Catalysts by Organohalide Promoters: A Combined Experimental and Density Functional Theory Study. *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2526-2533, 2012.
 38. Ghiasi R.M., Natural Bond Orbital (NBO) Population Analysis of Iridabenzene, *J. Appl. Chem. Res.*, **20**, 7-13, 2012.
 39. Toto M., Morini G., Guerra G., Corradini P., and Cavallo L., Influence of 1,3-Diethers on the Stereospecificity of Propene Polymerization by Supported Z-N Catalysts. A Theoretical Investigation on Their Adsorption on (110) and (100) Lateral Cuts of MgCl₂ Platelets, *Macromolecules*, **33**,1134-1140, 2000.
 40. Terano M., Kataoka T., and Keii T., Analysis of Magnesium Chloride-Supported High-Yield Catalysts by Thermal Analysis and Infrared Spectroscopy, *Makromol. Chemie. Rapid Commun.*, **7**, 725-31, 1986.
 41. Taniike T. and Terano M., (Coadsorption and Support-Mediated Interaction of Ti Species with Ethyl Benzoate in MgCl₂-Supported Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts Studied by Density Functional Calculations, *Macromol. Rap. Commun.*, **28**, 1918-1922, 2007.
 42. Arzoumanidis G. and Karayannis N.M., Infrared Spectral Characterization of Supported Propene Polymerization Catalysts: A Link to Catalyst Performance, *Appl. Catal. A: Gen.*, **76**, 221-231,1991.
 43. Yang C.B.H.C., Effects of Alkylaluminium on Activity and Stereospecificity in Propene Polymerization with TiCl₄/Diocetyl Phthalate/MgCl₂ Catalyst, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **14**, 387-393, 1993.
 44. Di Noto V. and Bresadola S., New Synthesis of A Highly Active Delta-MgCl₂ for MgCl₂/TiCl₄/AlEt₃ Catalytic Systems, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3827-3835, 1996.
 45. Giannini U., Polymerization of Olefins with High Activity Catalysts, *Makromol. Chem. Suppl.*, **5**, 216-229, 1981.
 46. Zannetti R.M.C., Marigo A., and Martorana A., Layer-Lattices in Ziegler-Natta Catalysts, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **26**, 2399-2412,1988.
 47. Busico V., Cipullo R., Credendino R., Cutillo F., Friederichs N., Lamanna R., Segre A., Credendino R., Cutillo F., Friederichs N., Lamanna R., Segre A., and Castelli V.A., Periodic DFT and High-Resolution Magic-Angle-Spinning (HR-MAS) ¹H NMR Investigation of the Active Surfaces of MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts. The MgCl₂ Matrix, *J. Phys. Chem. C.*, **112**,1081-1089, 2008..
 48. Somorjai G.A., Preparation of a model Zigler-Natta Catalyst. Surface Science Studies of Magnesium Chloride Thin Film Deposited on Gold and its Interaction with Titanium Chloride, *Appl. Surf. Sci.*, **89**,187-195, 1995.
 49. Magni E. and Somorjai G.A., Electron Irradiation Induced Reduction of Magnesium Chloride Thin Films Deposited on Fold: XPS and ISS Study, *Appl. Surf. Sci.*, **341**, L1078-L1084,1995.
 50. Taniike T., Coadsorption Model for First-Principle Description of Roles of Donors in Heterogeneous Ziegler-Natta Propylene Polymerization, *J. Catal.*, **293**, 39-50, 2012.
 51. Cavallo L., Fedele R., Morini G., Ducere J.M., Melchior A., Correa A., Piemontesi F., and Tolazzi M., An Empirical Correction Term to Density Functional Theory for the Description of the TiCl₄-Lewis Base Complexes, *Macromol. Symp.*, **260**, 122-126, 2007.
 52. Mori H., Sawada M., Higuchi T., Hasebe K., Otsuka N.,

- and Terano M., Direct Observation of $MgCl_2$ -Supported Ziegler Catalysts by High Resolution Transmission Electron Microscopy, *Macromol. Rapid. Commun.*, **20**, 245-250, 1999.
53. Andoni A.C.J., Niemantsverdriet J.W., and Thune P.C., The Role of Electron Donors on Lateral Surfaces of $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts: Observation by AFM and SEM, *J. Catal.*, **257**, 81-86, 2008.
54. Credendino R., Correa A., Morini G., and Cavallo L., Thermodynamics of Formation of Uncovered and Dimethyl Ether-Covered $MgCl_2$ Crystallites. Consequences in the Structure of Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysts, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13322-13328, 2011.
55. Singh G., Kaur S., Makwana U., Patankar R.B., and Gupta V.K., (Influence of Internal Donors on the Performance and Structure of $MgCl_2$ Supported Titanium Catalysts for Propylene Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 69-76, 2009.
56. Correa A., Credendino R., Pater J.T.M., Morini G., and Cavallo L., Theoretical Investigation of Active Sites at the Corners of $MgCl_2$ Crystallites in Supported Ziegler-Natta Catalysts, *Macromolecules*, **45**, 3695-3701, 2012.
57. Potapov A.G. and Zakharov V.A., DRIFTS Study of Internal Donors in Ziegler-Natta Catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **246**, 248-253, 2006.
58. Potapov A.G. and Zakharov V.A., DRIFTS Study of the Interaction of the $AlEt_3$ Cocatalyst with the Internal Donor Ethyl Benzoate in Supported Ziegler-Natta Catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **301**, 18-23, 2009.
59. Potapov A.G. and Zakharov V.A., DRIFTS Study of the Interaction of the Internal Donor in $TiCl_4$ /di-n-Butyl Phthalate/ $MgCl_2$ Catalysts with $AlEt_3$ Cocatalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **316**, 95-99, 2010.
60. Stukalov D.V., Potapov A.G., and Bukatov G.D., Supported Ziegler-Natta Catalysts for Propylene Polymerization. Study of Surface Species Formed at Interaction of Electron Donors and $TiCl_4$ with Activated $MgCl_2$, *J. Catal.*, **266**, 39-49, 2009.
61. Panchenko V.N., Goryachev A.N., Vorontsova L.V., Paukshtis E.A., and Zakharov V., Basicity of Stereoregulating Electron-Donor Compounds in Ziegler-Natta Catalysts: A Study by Infrared Spectroscopy and Chemical Exchange Reactions, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 28572-28579, 2014.
62. Brambilla L., Zerbi G., Piemontesi F., Nascetti S., and Morini S., Structure of $MgCl_2$ - $TiCl_4$ Complex in Co-milled Ziegler-Natta Catalyst Precursors with Different $TiCl_4$ Content: Experimental and Theoretical Vibrational Spectra. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **263**, 103-111, 2007.
63. Brambilla L., Piemontesi F., Nascetti S., and Morini G., Structure of Donor Molecule 9,9-Bis(Methoxymethyl)-Fluorene in Ziegler-Natta Catalyst by Infrared Spectroscopy and Quantum Chemical Calculation, *J. Phys. Chem C*, **114**, 11475-11484, 2010.
64. Jamjah R., Zohuri G., Vaezi J., Ahmadjo S., Nekomanesh M., and Pouryari M., Morphological Study of Spherical $MgCl_2 \cdot nEtOH$ Supported $TiCl_4$ Ziegler-Natta Catalyst for Polymerization of Ethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3829-3834, 2006.
65. Zohuri G.H., Sadegvandi F., JamJah R., Ahmadjo S., Nekoomanesh M., and Bigdelli E., Copolymerization of Ethylene/Propylene Elastomer Using High-Activity Ziegler-Natta Catalyst System of $MgCl_2$ (Ethoxide Type)/EB/PDMS/ $TiCl_4$ /PMT, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 785-790, 2002.
66. *Polypropylene Handbook*, Moore E.P. (Ed.), 2nd ed., Munich, Hanser, 2005.
67. Busico V., De Martino P., and Albizzati E.D., Polymerization of Propene in the Presence of $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts, 1. The Role of Ethyl Benzoate as "Internal" and "External" Base, *Makromol. Chem.*, **186**, 1279-1288, 1985.
68. Monaco G., Toto M., Guerra G., Corradini P., and Cavallo L., Geometry and Stability of Titanium Chloride Species Adsorbed on the (100) and (110) Cuts of the $MgCl_2$ Support of the Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, *Macromolecules*, **33**, 8953-8962, 2000.
69. Martinsky M.C. and Ricart J.M., A Theoretical Investigation of the Binding of $TiCl_n$ to $MgCl_2$, *Surf. Sci.*, **490**, 237-250, 2001.
70. Stukalov Z.I. 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.
71. Boero M.P.M., Weiss H., and Huffer S., A First Principles Exploration of a Variety of Active Surfaces and Catalytic Sites in Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysis, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5096-5101, 2001.
72. D'Amore M., Budzelaar P., Causa M., and Busico V., A Periodic Hybrid DFT Approach (Including Dispersion) to $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts-1: $TiCl_4$ Adsorption on $MgCl_2$ Crystal Surfaces, *J. Catal.*, **286**, 103-110, 2012.
73. Chadwick J.C.M.G., Morini G., Balbontin G., Camurati I., Heere J.J.R., Mingozi I., and Testoni F., Effects of Internal

- and External Donors on the Regio- and Stereoselectivity of Active Species in $MgCl_2$ -Supported Catalysts for Propene Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1995-2002, 2001.
74. Zambelli A. and Ammendola P., Stereospecific Polymerization of α -olefins: End Groups, Polymer Structure and Reaction Mechanism, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 203-216, 1991.
75. Sacchi M.C. T.I. and Locatelli P., Stereochemical Investigation of the Effect of Lewis Bases in Heterogeneous Ziegler-Natta Initiator Systems, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 331-360, 1991.
76. Wada T., Taniike T., Kouzai I., Takahashi S., and Terano M., Propylene Polymerization Performance of Isolated and Aggregated Ti Species Studied Using a Well-Designed $TiCl_3/MgCl_2$ Ziegler-Natta Model Catalyst, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 887-891, 2009.
77. Busico V., Monaco G., Talarico G., Vacatello M., Chadwick J.C., Segre A.L., and Sudmeijer O., High-resolution ^{13}C NMR Configurational Analysis of Polypropylene Made with $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta Catalysts. 1. The "Model" System $MgCl_2/TiCl_4$ -2,6-Dimethylpyridine/ $Al(C_2H_5)_3$, *Macromolecules*, **32**, 4173-4182, 1999.
78. Liu B., Nitta T., Nakatani H., and Terano M., Stereospecific Nature of Active Sites on $TiCl_4/MgCl_2$ Ziegler-Natta Catalyst in the Presence of an Internal Electron Donor, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 395-402, 2003.
79. Taniike T. and Terano M., Reductive Formation of Isospecific Ti Dinuclear Species on a $MgCl_2$ (110) Surface in Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1472-1476, 2008.
80. Busico V.C.R., Polzone C., Talarico G., and Chadwick J.C., Propene/Ethene- $[1-^{13}C]$ Copolymerization as a Tool for Investigating Catalyst Regioselectivity, 2-The $MgCl_2/TiCl_4$ - AlR_3 System, *Macromolecules*, **36**, 2616-2622, 2003.
81. Busico V., Cipullo R., Ronca S., and Talarico G., Propene/Ethene- $[1-^{13}C]$ Copolymerization as a Tool for Investigating Catalyst Regioselectivity. $MgCl_2$ /Internal Donor/ $TiCl_4$ -External Donor/ AlR_3 Systems, *Macromolecules*, **37**, 7437-7443, 2004.
82. Bahri-Laleh N., Interaction of Different Poisons with $MgCl_2/TiCl_4$ Based Ziegler-Natta Catalysts, *Appl. Surf. Sci.*, **379**, 395-401, 2016.
83. Sacchi MC., Tritto I., Mendichi R., Zannoni G., and Noristi L., *Macromolecules*, **25**, 5914-, 1992.
84. Spitz R., Duranel L., and Guyot A., Supported Ziegler-Natta Catalysts for Propene Polymerization: Grinding and Co-grinding Effects on Catalyst Improvement, *Makromol. Chem.*, **189**, 549-558, 1988.
85. Jeong Y.T. and Soga K., Propene Polymerization with $Mg(OC_2H_5)_2$ -supported $TiCl_4$ Catalyst, 2- Effects of $TiCl_4$ Treatment, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 5-7, 1991.
86. Albizzati E., Giannini U., Morini G., Smith CA., and Zeigler R., *Ziegler Catalysts*, Fink G., Mülhaupt R., and Brintzinger H.H. (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, 413-425, 1995.
87. Credendino R., Liguori D., Morini G., and Cavallo L., Investigating Phthalate and 1,3-Diether Coverage and Dynamics on the (104) and (110) Surfaces of $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 8050-8058, 2014.
88. Guyot A., Spitz R., and Bobichon C., Synthesis of Polypropylene with Improved $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts, Including Silane Compounds as External Bases, *Makromol. Chem.*, **190**, 707-715, 1989.
89. Albizzati E., Galimberti M., Giannini U., and Morini G., The Chemistry of Magnesium Chloride Supported Catalysts for Polypropylene, *Macromol. Symp.*, **48/49**, 223-238, 1991.
90. Vahasarja E., Pakkanen T.A., Iiskola E., and Sormunen P., Modification of Olefin Polymerization Catalysts, I. Mechanism of the Interaction Between $AlEt_3$ and Silyl Ethers, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **25**, 3241-3250, 1987.