

# 研究简报

## 硅胶负载型二茂铬催化剂乙烯聚合机理研究

秦永洪, 金玉龙, 刘柏平\*

(生物基材料与能源教育部重点实验室, 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642)

**摘要:** 硅胶负载二茂铬是一种无需烷基铝助催化剂的传统工业用乙烯聚合催化剂, 但是目前其引发乙烯聚合机理尚不明确。本文通过密度泛函理论方法, 基于文献提出的金属环状机理、铬氧环机理以及本文首次提出的铬茂环机理对该催化体系的聚合机理进行了系统研究。结果表明, 金属环状机理链引发过程反应能垒较低, 约为  $24.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与实验结果一致, 但是其后续链增长过程却因金属环较大的空间位阻效应而使得能垒达到  $31 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 难以实现较快链增长; 铬氧环机理的引发和插入能垒均较高, 且 Cr 与硅胶载体的键合作用也会因乙烯的插入而被破坏, 因此难以发生; 铬茂环机理因滑移解配位过程需克服的能量较高, 导致链引发能垒高达  $37.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与 S-9 催化剂较快的引发过程矛盾, 但其链增长过程需克服的能垒仅为  $20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  左右, 与其较快的链增长速率一致。本论文采用分子模拟的方法, 针对 S-9 催化剂的金属环状机理、铬氧环机理和铬茂环机理等三种可能的引发乙烯聚合机理进行了研究, 获得了较为深入的机理认识。

**关键词:** S-9 催化剂; 聚乙烯; 密度泛函理论; 聚合机理; 自旋交叉

硅胶负载型二茂铬催化剂(S-9 催化剂)是美国联合碳化物公司(UCC)于 20 世纪 70 年代开发的一种乙烯聚合催化剂, 该催化剂必须负载于经高温活化部分脱羟基的硅胶载体表面才表现出较高的乙烯聚合活性。Karol 等通过红外光谱发现提高二茂铬的添加量会使硅羟基数量减少, 并且在负载过程中会释放环戊二烯气体, 表明二茂铬与硅羟基发生化学反应, 从而锚固在硅胶载体上, 该过程如图 1 所示<sup>[1]</sup>。同时, S-9 催化剂相比于其他传统的聚烯烃催化剂, 如 Ziegler-Natta 和 Phillips 催化剂, 主要表现出以下三个特点: ①与 Phillips 无机铬催化剂类似, S-9 催化剂只需暴露在乙烯单体下即可快速完成金属中心的烷基化, 而 Ziegler-Natta 和茂金属催化剂则一般需要额外引入烷基铝等助催化剂以引发聚合; ②S-9 催化剂较难发生链转移反应, 因此其聚合物分子量较高, 可用于合成超高分子量聚乙烯, 且聚合物分子量分布(MWD)较窄, 通常略大于 2, 属于典型的单中心催化剂; ③S-9 催化剂具备优良的氢响应特性, 即在较低的氢气浓度下可发生链转移反应, 因此可通过氢气浓度灵活调控聚合物产品的分子量<sup>[2~5]</sup>。再加之 S-9 催化剂催化活性较高, 同时制备流程简单, 因此被开发应用于 UCC 的气相流化床工艺用于生产高密度聚乙烯<sup>[6~9]</sup>。

尽管距其发现已有近五十年的历史, 但是目前 S-9 催化剂的聚合机理却尚不明确, 特别是关于乙烯单体是如何引发 Cr 中心并形成第一根聚乙烯链这一问题存在较大争议。Karol 通过极谱法测定了活性催化剂中沉积 Cr 的价态, 其中 Cr(II) 的含量为总 Cr 含量的 85%~90%; 而在活性催化剂与乙烯接触 10min 后, 测定的 Cr(II) 含量为 84%。因此, Karol 认为 S-9 催化剂在引发后的聚合过程中, Cr 金属中心将保持二价态不变<sup>[1]</sup>, 并依据这一实验现象, 推断链引发反应可能存在以下两种情况: ①通过乙烯插入到铬氧键引发; ②通过硅胶表面的硅羟基、硅氢、碳氢化合物或氢气插入到第一单体单元引发。而 Zecchina 等通过原位红外光谱发现在聚合过程中存在大量的亚甲基信号, 但未在  $2750 \text{ cm}^{-1}$  附近发现  $\beta\text{-H}$  agostic

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.05.007

收稿: 2021-04-08; 修回: 2021-08-13;

基金项目: 国家自然科学基金(21801079, 51973069)资助项目;

作者简介: 金玉龙(1988-), 男, 工学博士, 讲师, 研究方向为新型烯烃聚合催化剂的开发与设计。E-mail: jyl@scau.edu.cn; 秦永洪(1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为烯烃聚合机理的研究;

\* 通讯联系人: 刘柏平(1966-), 男, 教授, 主要研究方向为聚烯烃多相催化合成与分子模拟研究。E-mail: boping@scau.edu.cn.

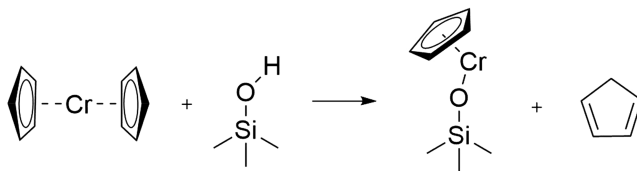


图1 S-9 催化剂的制备过程

Figure 1 Preparation process of S-9 catalyst

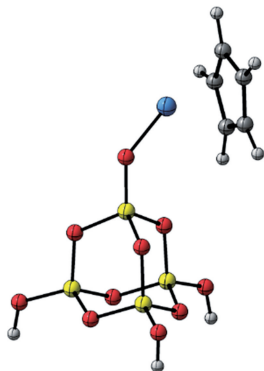
结构的特征峰;结合分子探针(CO 和 NO)红外光谱的结果推断 S-9 催化剂可能以金属环状机理引发。但是该机理在形成铬环结构后,Cr 原子分别与 2 个 C、1 个 O 和 1 个环戊二烯基  $C_5H_5^-$  ( $Cp^-$ ) 形成配位作用,而  $Cp^-$  通常表现为  $\eta^5$  配体,占据 3 个配位空间,因此 Cr 已处于配位饱和状态,难以提供额外的配位空间与乙烯单体相互作用。Zecchina 则认为  $C_5H_5^-$  配体的流动性可以使得配位构型从  $\eta^5$  滑移至  $\eta^3$ ,从而为  $C_2H_4$  单体提供配位空间。除此之外,第六族金属具备形成非常规七配位化合物的可能性<sup>[10,11]</sup>。在如上两个因素的共同作用下有可能使 S-9 催化剂的链引发和链增长通过金属环状机理进行。

尽管 Karol 和 Zecchina 等基于实验结果,间接地推断出 S-9 催化剂的可能链引发机理,但是其后续却并未得到进一步的证实。这主要是由于引发机理所涉及到的中间体存在时间极短,以现有的表征手段还难以进行有效的捕捉。近年来,随着计算化学的快速发展,通过构建模型催化剂,基于量子力学理论研究催化过程的反应机理已成为可能。本文将基于密度泛函理论(DFT),通过构建 S-9 催化剂的笼状团簇模型,从能量的角度探索该催化剂通过金属环状机理和铬氧环机理进行乙烯聚合的可能性。同时,基于  $Cp^-$  配体的流动性,本文尝试提出了铬茂环机理,并对其可能性进行了探索。

## 1 计算模型与方法

### 1.1 计算模型

S-9 催化剂是由二茂铬负载于部分脱羟基的硅胶表面制得,故本文将采用由硅氧六元环和硅氧八元环构成、端基由羟基饱和的笼状模型(见图 2)作为硅胶载体模型,研究其负载二茂铬后的乙烯聚合机理。以笼状团簇模型替代硅胶表面是研究硅胶负载非均相催化剂的常用手段之一,因为该模型能体现硅胶表面的主要化学结构特性,即主要由硅氧六元环和八元环构成。同时,对于 S-9 催化剂,其聚合物的分子量分布较窄(2 左右),表明活性中心受硅胶表面复杂配位环境的影响较小。另外,采用较小的团簇模型还可显著减少计算量,在保证计算精度的同时,大幅降低计算成本。



原子颜色:氢(白色);碳(灰色);氧(红色);硅(黄色);铬(蓝色)

图2 S-9 催化剂笼状团簇模型结构

Figure 2 Cage cluster model structure of S-9 catalyst

Atom color: Hydrogen (white); carbon (gray); oxygen (red); silicon (yellow); chromium (blue)

本文将研究金属环状机理、铬氧环机理和铬茂环机理过程中涉及到的中间物种结构分别命名为“AX”、“BX”和“CX”，其中 X 代表的是反应路径中物种的序号；左上标  $n$  指代该中间物种所对应的自旋多重度，如 $^5\text{A1}$ 表示金属环状机理中序号为 1 的物种，其自旋多重度为 5。

## 1.2 计算方法

本文所有的密度泛函理论计算均在 Gaussian 09 E.01 程序软件包上进行<sup>[12]</sup>。采用 B3LYP 泛函<sup>[13]</sup>结合全电子价层劈裂极化函数基组 def2-SVP<sup>[14,15]</sup>进行几何优化和过渡态搜索，同时由较高精度理论水平的 B3LYP/def2-TZVPP 计算所得结构的单点能。全部计算过程均引入 D3(BJ)色散校正<sup>[16]</sup>。同时，鉴于实验过程一般采用正己烷为溶剂，因而本文采用基于溶质电子密度溶剂化模型(SMD)以正己烷为模型溶剂计算溶剂化自由能<sup>[17]</sup>。此外，通过在同等精度下计算简谐振频率，以确保所有平衡态没有虚频、过渡态有且仅有一个虚频。过渡态通过全本征反应内禀坐标(IRC)验证，以确认过渡态与相应的反应物和产物直接相连。不同自旋多重态势能面的极小能量交叉点(MECP)通过卢天编写的 sobMECP 程序计算得到<sup>[18]</sup>，该程序修改自 Harvey 等所编写的 MECP 程序<sup>[19]</sup>。所有结构的 Gibbs 自由能均由 def2-TZVPP 精度下的单点电子能、S-9 催化剂最佳乙烯聚合条件(333.15K、25atm)下的振动自由能矫正值和溶剂化自由能相加得到。三种聚合机理的相对 Gibbs 自由能均通过催化剂和游离乙烯的 Gibbs 自由能加和并分别以五重态催化剂模型作为零点得到的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属环状机理

Zecchina 等发现 S-9 催化剂在聚合原位红外测试中仅检测到极强的亚甲基信号，且未发现聚乙烯中常见端基的红外信号，如甲基末端、乙烯基末端等，同时也未发现  $2750\text{cm}^{-1}$  左右的  $\beta\text{-H}$  agostic 振动峰，因此提出了金属环状聚合机理。由于该机理在引发过程中涉及到 Cr 价态的变化，有可能存在自旋交叉现象，因此其对应的自旋多重度分别为 5 和 3 的反应势能面均在图 3 中给出。

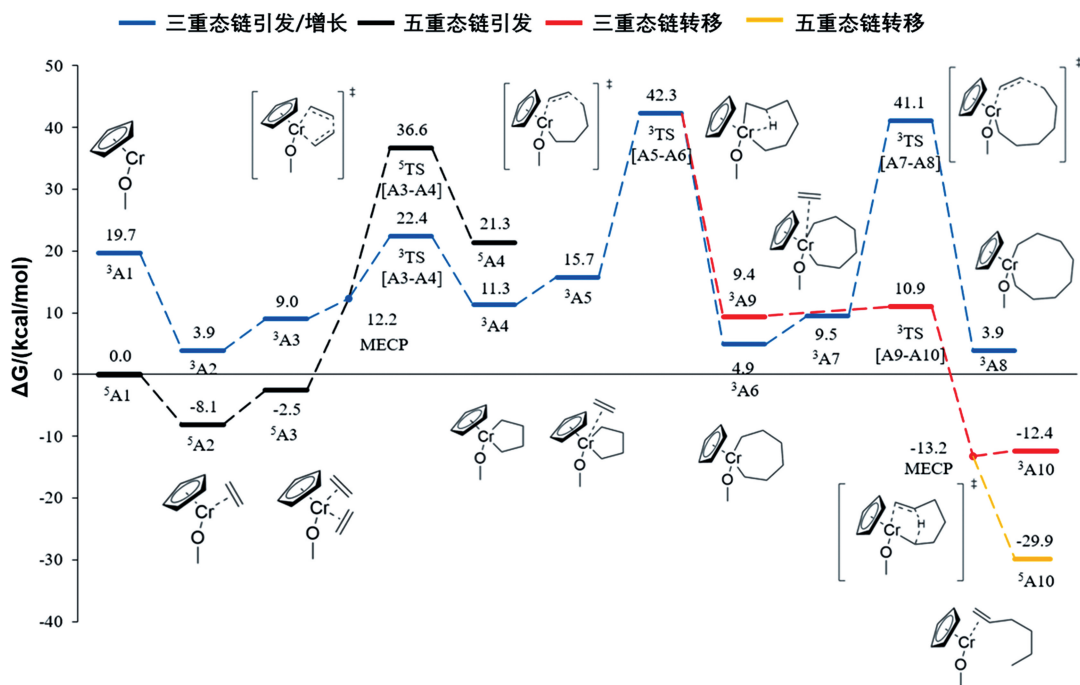


图 3 金属环状机理的相对吉布斯自由能图

Figure 3 Relative Gibbs free energy of metallacycle mechanism

首先,乙烯单体将与 S-9 催化剂自发地形成配位作用。五重态情况下,连续吸附两个分子  $\text{C}_2\text{H}_4$  是放热过程( $^5\text{A}_2$  和  $^5\text{A}_3$  的相对焓分别为  $-19.24\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $-21.53\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,以  $^5\text{A}_1$  为零点),但是  $^5\text{A}_3$  吸附一分子  $\text{C}_2\text{H}_4$  后,导致空间位阻较大,因此与第二分子乙烯的配位较弱,其与 Cr 的平均距离约为  $3.16\text{\AA}$  ( $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$ ),这使得  $^5\text{A}_3$  的吉布斯自由能在  $^5\text{A}_2$  的基础上有所增加,但是相对于零点  $^5\text{A}_1$ ,  $^5\text{A}_3$  的相对吉布斯自由能仍是负值 ( $-2.54\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。而三重态情况下,由于 Cr 原子的一个 d 电子自旋反转,与另一个 d 电子成对,导致  $^3\text{A}_1$ - $^3\text{A}_3$  构型的能量比  $^5\text{A}_1$ - $^5\text{A}_3$  高。随后,配位两分子  $\text{C}_2\text{H}_4$  形成过渡态结构时,三重态与五重态结构的能量水平发生反转,即前者结构更趋于稳定。因此, S-9 催化剂在被两分子  $\text{C}_2\text{H}_4$  氧化成环过程中发生了自旋交叉现象,这与 Phillips 二价 Cr 中心金属环状引发过程相同。经计算发现,其相应的 MECP 为  $12.3\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由于自旋交叉的作用, S-9 催化剂形成金属五元环的反应总垒大约只有  $24.9\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,这与其实验过程中较快的引发过程是一致的。同时,该过程形成的产物  $^3\text{A}_4$  相对于反应物  $^5\text{A}_3$  能量高出  $13.8\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,说明该引发为较强的吸热过程。随后,我们继续考察以  $^3\text{A}_4$  为活性中心继续插入  $\text{C}_2\text{H}_4$  实现链增长的可能性。继续配位一分子  $\text{C}_2\text{H}_4$  后发现  $^3\text{A}_5$  的能量略提高至  $15.7\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,但乙烯分子与 Cr 的平均距离已大于  $5\text{\AA}$ ,说明该过程的非自发性。同时,这一结果表明 Zecchina 等提议的 Cr 在链增长过程中形成七配位结构难以实现。尽管乙烯难以与 Cr 自发配位,但是金属五元环中 Cr—C 键距离  $[r(\text{Cr}-\text{C})]$  可由  $^3\text{A}_4$  中的  $2.05\text{\AA}$  拉伸至过渡态结构  $^3\text{Ts}[\text{A}_5\text{-A}_6]$  中的  $2.83\text{\AA}$ ,这为乙烯插入提供了一定的空间,但是这需要克服较高的能量,因此乙烯插入的总垒高达  $31.0\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。当乙烯继续插入时,发现因金属七元环更大的空间位阻效应,其插入能垒进一步提升至  $36.2\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。与此同时,  $^3\text{A}_6$  可以发生异构化使 Cr 与  $\beta\text{-H}$  形成 agostic 作用得到  $^3\text{A}_9$ ,随后在几乎无能垒的情况下通过分子内消除形成吸附了一分子 1-己烯的初始活性中心。在该还原消除过程中 Cr 再次发生自旋交叉,使产物由三重态提升至五重态,其相应的能量比反应物低  $39.8\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,表明该过程热力学上也极易发生。

## 2.2 铬氧环机理

Karol 等提出 S-9 催化剂的引发可能由乙烯插入到铬氧键进行。此外,近年来有关 Phillips 无机铬催化剂的研究也发现该引发机理从能量的角度来看可能性较高<sup>[20~24]</sup>。该机理的具体过程如图 4 所示,首先乙烯进攻 Cr—O 键使其削弱,同时乙烯的 C=C 双键被拉长,并与 Cr—O 键处于平行位置,最后 Cr—O 键断裂,形成 C—C 单键的同时生成 Cr—C 键和 C—O 键。由铬氧环机理的反应势能面图可知,乙烯分子自发地与金属中心配位后将释放出  $8.11\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  能量,接着需要克服  $32.3\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  能量以形成由 Cr、O、C、C 形成的四元环过渡态结构 ( $^5\text{Ts}[\text{B}_2\text{-B}_3]$ ),随后形成的产物  $^5\text{B}_3$  能量也较高,达到  $23.9\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,显然该引发过程不仅反应能垒较高,而且是一个强吸热反应。对比  $^5\text{B}_2$  与  $^5\text{B}_3$  结构可知,其 Cr、O 间距离分别为  $1.93\text{\AA}$  和  $2.08\text{\AA}$ ,表明乙烯插入后虽然使 Cr—O 键断裂,但是二者依然保持较强的配位作用,这可避免活性中心的脱附载。在此基础上,我们又考察了在  $^5\text{B}_3$  基础上插入乙烯实现链增长的可能性。但是结果表明一旦富电子的乙烯单体靠近  $^5\text{B}_3$  后会将部分电子转移予 Cr,导致 Cr 与 O 的配位作用削弱,使 Cr 完全脱离  $\text{SiO}_2$  载体。另一方面,乙烯插入的过渡态结构 ( $^5\text{Ts}[\text{B}_4\text{-B}_5]$ ) 能量处于  $49.8\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  高位,其相对于  $^5\text{B}_3$  的插入能垒也高出  $25.9\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,表明基于该引发机理难以实现较快的链增长。

## 2.3 铬茂环机理

环戊二烯基通常易与过渡金属形成较稳定的  $\eta^5$  配位作用,同时  $\text{Cp}^-$  的配位作用又具有一定的灵活性,在过渡金属配位数较高时可能会发生环滑移现象,使 Cr 中心与  $\text{Cp}^-$  的配位作用破坏,从而获得  $\eta^1$  或  $\eta^3$  配位结构。因此,我们尝试搜索  $^5\text{C}_1$  与  $^5\text{C}_2$  中 Cr 与  $\text{Cp}^-$  形成  $\eta^1$  和  $\eta^3$  构型的可能性,但是  $\eta^5$  构型较稳定,未能得到减配位结构。另一方面,在搜寻过渡态结构时,由于乙烯与 Cr 也有较强的相互作用,导致环戊二烯基与 Cr 的配位作用减弱,因此得到了  $\eta^1$  或  $\eta^2$  构型(分别对应 Cr 与  $\text{Cp}^-$  形成  $\sigma$  键或与  $\text{Cp}^-$  的

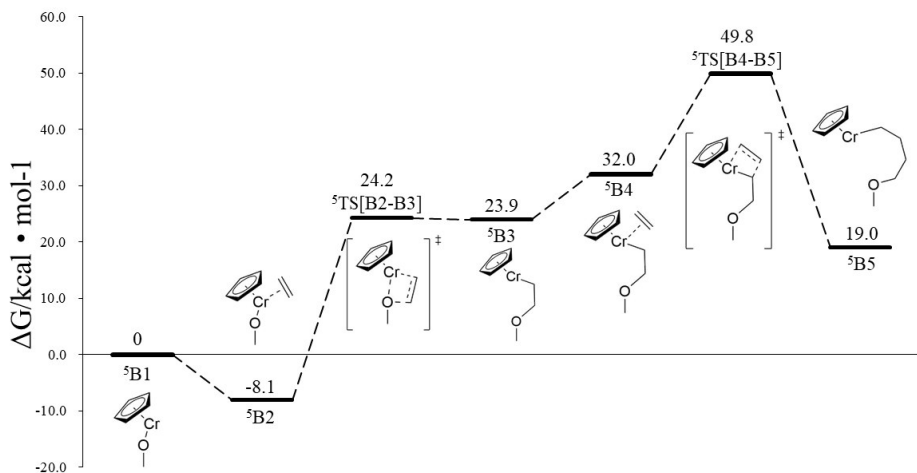


图 4 铬氧环机理的相对吉布斯自由能图

Figure 4 Relative Gibbs free energy of oxachromacycle mechanism

C=C 双键形成配位),其相应的反应势能面见图 5。当以  $\eta^1$  配体形式插入第一乙烯时,尽管 Cr 的配位数降低至 2,为乙烯插入腾出空间,但是其插入能垒却高达 51.2 kcal·mol<sup>-1</sup>,使得该反应路径难以发生,这可能是因 Cp<sup>-</sup> 与 Cr 由较强的  $\eta^5$  转化较弱的  $\eta^1$  配位形式时需要克服大量能量所致。同时该反应的产物  $\eta^1$ - $\eta^5$ -C3 与 Cr 金属中心已无配位作用,无法与实验现象吻合。相比较而言, $\eta^2$  配体形式下乙烯插入的过渡态能量较低(29.1 kcal·mol<sup>-1</sup>)。但是其总能垒依然较高,约为 37.3 kcal·mol<sup>-1</sup>,并且该插入过程为强吸热反应(24.8 kcal·mol<sup>-1</sup>),说明该链引发路径较难发生。另一方面,因其产物  $\eta^5$ -C3 具有烷基化金属中心,其后可通过 Cossee-Arlman 机理进行链增长。 $\eta^5$ -C3 将首先吸附一分子乙烯得到  $\eta^5$ -C4,因环状结构空间位阻较大,因此该过程能量略有升高。随后形成的过渡态结构  $\eta^5$ -Ts[C4-C5] 能量约为 33.5 kcal·mol<sup>-1</sup>,对应的插入能垒为 16.8 kcal·mol<sup>-1</sup>,表明该过程较容易进行。当再插入一分子乙烯时,可发现其对应的

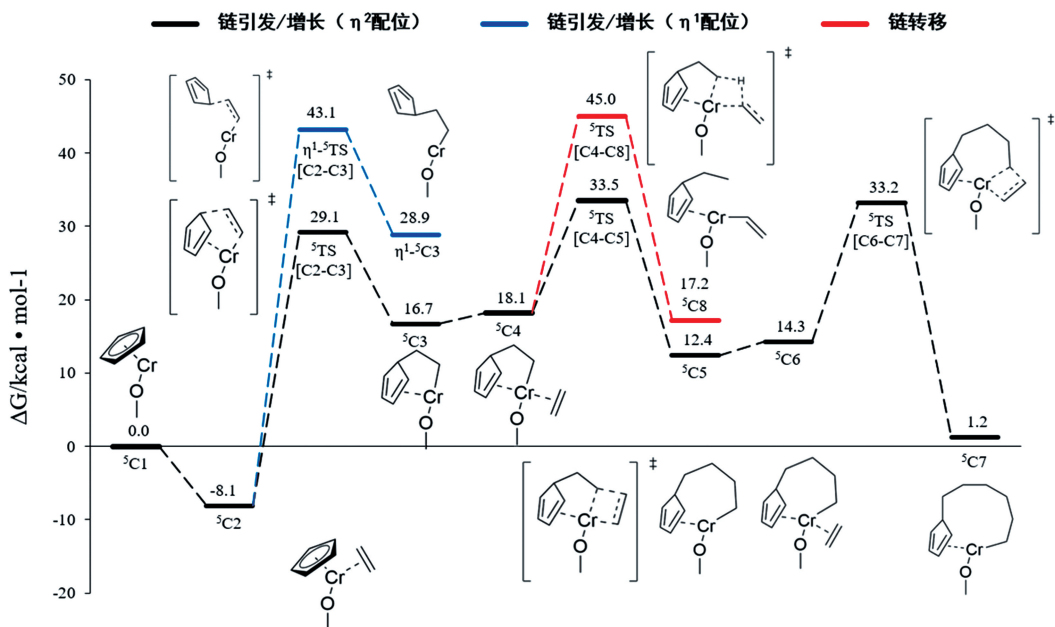


图 5 铬茂环两种引发方式的相对吉布斯自由能图

Figure 5 Relative Gibbs free energy of chroma-Cp-cycle mechanism

反应能垒也较低, 大约为  $20.8\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 因此该机理可通过不断乙烯插入扩环实现链增长。除此之外, 通过对比分析 $^5\text{C3}$ 与 $^5\text{C2}$ 的红外振动频率可知, 乙烯插入后,  $\text{Cp}^-$ 的振动特征峰仅向低波数移动了  $20\text{ cm}^{-1}$ , 且在增长的过程中  $\text{Cp}^-$ 将保持与 Cr 的配位作用, 这与聚合原位红外实验结果是一致的。与此同时, 由于在红外光谱上未能发现  $\beta\text{-H agostic}$  结构, 因而链转移反应考虑了配位乙烯的氢通过质子转移至 Cr 的  $\alpha\text{-C}$  上, 但是其对应的过渡态结构 $^5\text{TS}[\text{C4-C8}]$ 较 $^5\text{TS}[\text{C4-C5}]$ 高出约  $11.5\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 因此较难以与插入反应形成竞争关系, 表明该活性中心能合成分子量较高的聚合物, 这与 S-9 催化剂合成超高分子量聚乙烯的特性是一致的。

### 3 结论

本文通过密度泛函理论系统研究了 S-9 催化剂的乙烯聚合机理, 分别对文献提出的金属环状机理和铬氧环机理以及本文基于  $\text{Cp}^-$  滑移新提出的铬茂环机理的可行性进行了验证。计算结果表明, 金属环状机理的链引发过程反应能垒较低, 约为  $24.9\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 与实验观察到的较快引发速率一致, 但是其形成的金属五元环结构位阻较大, 且 Cr 配位数已高达 6, 使得后续链增长过程能垒达到  $31.0\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 显然与 S-9 催化剂较高的聚合速率相悖。另一方面, 当再插入一分子乙烯形成金属七元环后, 其更容易发生  $\beta\text{-H}$  转移形成 1-己烯产物和未引发的活性中心, 这与 S-9 催化剂合成超分子量聚乙烯的特性矛盾。铬氧环机理可使 Cr 价态维持在 +2 价, 与 Karol 等的实验结果一致, 但是该机理的引发和插入能垒均较高, 且 Cr 与硅胶载体的键合作用也会因乙烯的插入而被破坏, 因此难以进行。通过  $\text{Cp}^-$  滑移形成的  $\eta^2$  配位可使乙烯直接插入  $\text{Cr-C}$   $\sigma$  键完成链引发, 其相应的反应能垒较金属环状机理高, 约为  $37.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 且是一个强吸热反应, 说明通过该机理难以实现链引发。另一方面, 一旦插入第一分子乙烯, 后续基于 Cossee-Arlman 机理的链增长过程反应能垒将低于  $20\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 这与 S-9 催化剂较快的聚合速率是一致的, 同时其向链转移反应的能垒较高, 表明通过该机理可合成较高分子量的聚乙烯。硅胶负载二茂锆 S-9 催化剂作为一种重要的传统工业铬系聚乙烯催化剂, 其无需烷基铝助催化剂引发乙烯聚合的事实具有重要的学术研究价值, 本论文采用分子模拟的方法, 针对金属环状机理、铬氧环机理和铬茂环机理三种可能的引发机理进行了研究, 虽然获得了较为深入的机理认识, 但还有待进一步的系统深入探讨。

### 参考文献:

- [1] Karol F J, Karapinka G L, Wu C, Dow A W, Johnson R N, Carrick W L. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1972, 10(9): 2621~2637.
- [2] 刘振, 程瑞华, 何雪莲, 田洲, 刘柏平. 化学反应工程与工艺, 2014, 30(3): 218~228.
- [3] Karol F J, Brown G L, Davison J M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1973, 11(2): 413~424.
- [4] Karol F J, Wu C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1974, 12(7): 1549~1558.
- [5] Karol F J, Johnson R N. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1975, 13(7): 1607~1617.
- [6] 廖达. 沈阳化工, 1977, 1: 35~50.
- [7] Wang K, Jin Y, Liu B, Zhang R, Ren H, Zhao N, He X. Macromol Chem Phys, 2020, 221(7): 1900503.
- [8] Wang K, Zhang R, Ren H, Zhao N, Jin Y, He X, Liu B. Macromol Chem Phys, 2020, 221(13): 2000067.
- [9] Wang K, Gao Y, Yi J, Zhao N, Jin Y, He X, Liu B. Macromol Chem Phys, 2020, 221(17): 2000181.
- [10] Arean C O, Platero E E, Spoto G, Zecchina A. J Mol Catal, 1989, 56(1~3): 211~219.
- [11] Zecchina A, Spoto G, Bordiga S. Faraday Discuss Chem Soc, 1989, (87): 149~160.
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E. Gaussian 09, Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.
- [13] Becke A D. J Chem Phys, 1993, 98(7): 5648~5652.
- [14] Weigend F. Phys Chem Chem Phys, 2006, 8(9): 1057~1065.
- [15] Weigend F, Ahlrichs R. Phys Chem Chem Phys, 2005, 7(18): 3297~3305.
- [16] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. J Comput Chem, 2011, 32(7): 1456~1465.
- [17] Marenich A V, Christopher J. Cramer, Truhlar D G. J Phys Chem B, 2009, 113(18): 6378~6396.

- [18] Lu T. sobMECP program, <http://sobereva.com/286>(accessed September 1st,2020).
- [19] Harvey J N, Aschi M, Schwarz H, Koch W. Theor Chem Acc, 1998, 99(2): 95~99.
- [20] Delley M F, Silaghi M C, Nuñez-Zarur F, Kovtunov K V, Salnikov O G, Estes D P, Koptuyug I V, Comas~Vives A, Copéret C. Organometallics, 2016, 36(1): 234~244.
- [21] Floryan L, Borosy A P, Núñez-Zarur F, Comas~Vives A, Copéret C. J Catal, 2017, 346: 50~56.
- [22] Chakrabarti A, Gierada M, Handzlik J, Wachs I E. Top Catal, 2016, 59(8~9): 725~739.
- [23] Delley M F, Praveen C S, Borosy A P, Núñez-Zarur F, Comas-Vives A, Copéret C. J Catal, 2017, 354: 223~230.
- [24] Gierada M, Handzlik J. J Catal, 2017, 352: 314~328.

## Mechanistic Study of Ethylene Polymerization over Silica-supported Chromocene Catalyst

QIN Yong-hong, JIN Yu-long, LIU Bo-ping\*

(Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education, College of Material and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** Chromocene supported by silica is a traditional industrial ethylene polymerization catalyst that does not require aluminum alkyl cocatalyst, however, its initiating mechanism for ethylene polymerization remains unclear up to now. The feasibility of metallacycle and oxachromacycle mechanisms suggested in literatures, as well as the chroma-Cp-cycle mechanism which was firstly proposed in this work were systematically investigated by DFT method. It was found that chain initiation could be achieved with a relatively low barrier (*ca.* 24.9kcal/mol) in the metallacycle mechanism, which was consistent with the experiment results. However, because of the large steric effect of the metallacycle, the subsequent propagation would be very slow due to the high insertion barrier (*ca.* 31kcal/mol). For the oxachromacycle mechanism, both the initiation and insertion barriers were very high, and the bonding between Cr and silica support would be impaired by C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> insertion, which made this mechanism nearly impossible. With respect to the chroma-Cp-cycle mechanism, the energy for cyclopentadienyl slippage to weaken its coordination with Cr center is very high, making the initiation barrier as high as 37.3kcal/mol, which contradicted with the fast initiation nature of S-9 catalyst. Nevertheless, the low barrier (*ca.* 20kcal/mol) for insertion ensured a fast propagation, which was in agreement with experimental observations. In this work, molecular simulation methods are used to study three possible initiation mechanisms including metallacycle mechanism, oxachromacycle mechanism and chroma-Cp-cycle mechanism for S-9 catalyst, which gave a relatively deep understanding on this catalyst under a molecular level.

**Key words:** S-9 Catalyst; Polyethylene; Density functional theory; Polymerization mechanism; Spin cross