

ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนเซน  
ในการเกิดพอลิเมอร์ของโพรพิลีน

นายชินพงษ์ กฤตยากรนุพงศ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-148-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS OF ZIRCONOCENE  
CATALYSTS IN PROPYLENE POLYMERIZATION

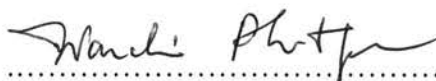
Mr. Chinapong Kritayakornupong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Chemistry  
Department of Chemistry  
Faculty of Science  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2000  
ISBN 974-346-148-5

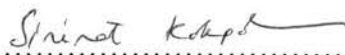
**Thesis Title**                    Structure-Property Relationships of Zirconocene Catalysts in  
Propylene Polymerization  
**By**                                    Mr. Chinapong Kritayakornupong  
**Department**                    Chemistry  
**Thesis Advisor**                Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.

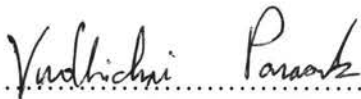
---


Accepted by Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

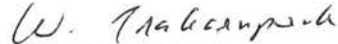
  
.....Dean of Faculty of Science  
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr , Ph.D.)

Thesis Committee

  
..... Chairman  
(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

  
..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.)

  
..... Member  
(Associate Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

  
..... Member  
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

ชินพงษ์ กฤตยากรนุพงษ์ : ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนในการเกิดพอลิเมอร์ของโพรพิลีน (STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS OF ZIRCONOCENE CATALYSTS IN PROPYLENE POLYMERIZATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ. ดร. วุฒิชัย พาราสุข, 107 หน้า. ISBN 974-346-148-5

ในการศึกษาครั้งนี้ ได้ทำการคำนวณหาโครงสร้างเสถียรของเซอร์โคโนซีน 5 โครงสร้างด้วยวิธีทางเคมีควอนตัมต่างๆ ได้แก่ B3LYP/DZVP, B3LYP/LANL2DZ/ECP, ONIOM (B3LYP/DZVP:UFF) และเปรียบเทียบค่าพารามิเตอร์ทางโครงสร้างที่ได้จากการคำนวณด้วยวิธีต่างๆ จากนั้นก็นำพารามิเตอร์เหล่านี้มาหาค่าตัวแปรทางโครงสร้างซึ่งได้แก่ ระยะทางระหว่างระนาบของวงไซโคลเพนตะไดอีนิล มุมระหว่างระนาบของวงไซโคลเพนตะไดอีนิล ความแอ่งของช่อง โอบลิควิตี มุมของการบิด ระยะแคบที่สุดของโพรง และ มุมโพรง เพื่อหาความสัมพันธ์กับสมบัติในการเร่งปฏิกิริยา เช่น ร้อยละการเกิดไอโซเทคติก และ โพรดักทิวิตี จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาและพารามิเตอร์ทางโครงสร้าง เมื่อระยะทางระหว่างระนาบของวงไซโคลเพนตะไดอีนิล และ มุมระหว่างระนาบของวงไซโคลเพนตะไดอีนิลมีค่าเพิ่มขึ้นร้อยละการเกิดไอโซเทคติกเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถนำมาใช้ในการออกแบบตัวเร่งปฏิกิริยาดั้วใหม่ เพื่อให้มีความเฉพาะเจาะจงสูงขึ้นได้ สำหรับสมบัติในการเร่งปฏิกิริยา เมื่อความแอ่งของช่อง ระยะแคบที่สุดของโพรง และ มุมโพรง มีค่าเพิ่มขึ้น โพรดักทิวิตีเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกันประจุบน Zr และวงไซโคลเพนตะไดอีนิลของโครงสร้างในรูปไอออนมีความสัมพันธ์ที่ดีกับโพรดักทิวิตีที่ได้จากการทดลอง ดังนั้นความเกาะที่สภาวะทรานสิชันซึ่งแทนด้วยระยะทางระหว่างระนาบของวงไซโคลเพนตะไดอีนิลควบคุมความเฉพาะเจาะจง และอัตราการผ่านเข้าโพรงซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดช่องทางเข้าโพรง (ระยะแคบที่สุดของโพรง) และอิทธิพลทางอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งแทนด้วยประจุบน Zr ควบคุมความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ความรู้ที่สามารถนำมาใช้แนะนำตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคโนซีนที่มีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาตามต้องการได้

ภาควิชา...เคมี.....  
สาขาวิชา...เคมีฟิสิกส์.....  
ปีการศึกษา...2543.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ชินพงษ์ กฤตยากรนุพงษ์.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....pak, m.p.v.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

## 4172273023 : MAJOR CHEMISTRY

CHINAPONG KRITAYAKORNUPONG : STRUCTURE-PROPERTY  
RELATIONSHIPS OF ZIRCONOCENE CATALYSTS IN PROPYLENE  
POLYMERIZATION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. VUDHICHAI  
PARASUK, Ph.D. 107 pp. ISBN 974-346-148-5

In this study, the quantum chemical calculations were performed on five zirconocene structures in which geometries were optimized at various levels of theory such as B3LYP/DZVP, B3LYP/LANL2DZ, and ONIOM (B3LYP/DZVP:UFF). All optimized parameters of various methods were compared. Structural parameters such as distance between Cp planes, angle between Cp planes, gap aperture, obliquity, twisted angle, cavity distance, and cavity angle were elucidated from these optimized geometries to seek for relations with catalytic properties such as % isotacticity and productivity. From the plots between catalytic properties and structural parameters, the distance and angle between Cp planes increase as the % isotacticity increase, which could be used to design new catalysts with higher selectivity. For reactivity, the productivity increases as the gap aperture, cavity distance, and cavity angle increases. Also Zr charges as well as charges on the cyclopentadienyl rings, in the ion form gives good relation with the experimental productivity. Thus, the steric at transition state which represented by large cavity (distance between Cp planes) controls the selectivity and the rate of entering cavity which represented by the entrance channel (cavity distance) and the electronic effect of substituents represented by charge on zirconium controlled the reactivity. This knowledge was used to suggest new zirconocene catalyst with required catalytic properties.

ภาควิชา...เคมี.....

สาขาวิชา...เคมีฟิสิกส์.....

ปีการศึกษา...2543.....

ลายมือชื่อนิสิต..... *ชินพงษ์* *กฤษณากรพรสวัสดิ์*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *วุดดิช ไพรสุก*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to affectionately give all gratitude to my parents for their wholehearted understanding, encouragement, and support throughout my entire study.

Gratefully thanks to Associate Professor Dr. Sirirat Kokpol, Associate Professor Dr. Supot Hannongbua and Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk for their advice as thesis committee.

I also would like to acknowledge the Austrian-Thai Center (ATC) for computer assisted chemical education and research for computing and other academic facilities. Thanks to Dr. David Valenta for allowing us to use the facility at the Hewlett – Packard, Colorado. Also thanks to the High Performance Computing Center (HPCC), the National Electronics and Computers Technology Center (NECTEC) for computer time at their SGI–powerchallenge and the *Ratchdaphisek Somphot Endowment* a grant for financial support.

I also would like to thank Prof. Dr. Keiji Morokuma and Dr. Thom Vreven for suggestion regarding the mechanism of propylene polymerization and ONIOM approach and Prof. Dr. Hans-Herbert Brintzinger who kindly gave me the Aperture program and the X-ray structure of the zirconocene structure 3.

Finally, this thesis would never be completed without the excellent advice from my thesis advisor, Associate Professor Dr. Vudhichai Parasuk, who always provides me the useful guidance, suggestion, encouragement, and understanding during the whole research.

# CONTENTS

	Pages
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xiii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xv
LIST OF SYMBOLS.....	xv
CHEPTER 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Polypropylene.....	1
1.2 Ziegler-Natta Catalyst.....	3
1.3 Metallocene Catalyst.....	4
1.3.1 The Stereoselectivity of Propylene from Metallocene Catalysts.....	5
1.3.1.1 Definition of % isotacticity.....	5
1.3.2 Activities of Metallocene Catalysts.....	8
CHEPTER 2 THEORETICAL BACKGROUND.....	11
2.1 Solution of Schrödinger Equation of Molecular Systems.....	11
2.1.1 The Schrödinger Wave Equation.....	11
2.1.2 The Born-Oppenheimer Approximation.....	12
2.1.3 The Hartree-Fock Wavefunction.....	14
2.1.4 Molecular Orbital and Introduction of Basis set.....	15
2.2 Basis set.....	17
2.2.1 Minimal Basis sets.....	17
2.2.2 Extended Basis set.....	18
2.2.3 Polarization Basis set.....	19

	Pages
2.2.4 Basis set Incorporating Diffuse Function.....	19
2.3 Effective Core Potential (ECP).....	20
2.4 Density Functional Theory.....	22
2.5 Molecular Mechanics.....	29
2.6 ONIOM Approach (our own <i>n</i> -layered integrated molecular orbital and molecular mechanics).....	30
 CHAPTER 3 CALCULATIONS.....	 36
3.1 Zirconocene Catalyst.....	36
3.2 Geometry Optimization.....	38
3.2.1 QM Method.....	39
3.2.2 QM/MM Method.....	39
3.3 Parameter for Predicting Catalytic Property.....	41
3.3.1 Distance and Angle between Cp Planes.....	41
3.3.2 Gap Aperture and Obliquity.....	42
3.3.3 Twisted Angle.....	43
3.3.4 Cavity Distance and Cavity Angle.....	44
3.3.5 Atomic Charges.....	46
 CHAPTER 4 RESULTS.....	 47
4.1 Optimized Structure of Zirconocene Using QM and ONIOM.....	47
4.1.1 (Me <sub>2</sub> C) <sub>2</sub> (4- <i>t</i> Bu-C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> .....	47
4.1.2 Me <sub>2</sub> Si(4- <i>t</i> Bu-C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> .....	51
4.1.3 Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4- <i>t</i> Bu-C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> .....	55
4.1.4 Me <sub>2</sub> Si(2-Me-4- <i>i</i> Pr-C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> .....	60
4.1.5 (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (tetrahydroindenyl) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> .....	65
4.1.6 Comparison with X-ray Data.....	69
4.1.7 Comparison between Computation Techniques.....	70
4.2 Geometrical Parameters and Their Relation to Catalytic Properties..	71



	Pages
4.2.1 Distance and Angle between Cp Planes.....	71
4.2.2 Gap Aperture and Obliquity.....	74
4.2.3 Twisted Angle.....	78
4.2.4 Cavity Distance and Cavity Angle.....	80
4.2.5 Atomic Charges.....	84
 CHAPTER 5 DISCUSSION.....	 87
5.1 Structure of Zirconocene.....	87
5.2 Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR).....	89
5.2.1 Distance and Angle between Cp Planes.....	89
5.2.2 Gap Aperture and Obliquity.....	90
5.2.3 Twisted Angle.....	92
5.2.4 Cavity Distance and Cavity Angle.....	93
5.2.5 Atomic Charges.....	94
5.3 Suggestion for New Zirconocene Catalyst.....	95
 CHAPTER 6 CONCLUSION.....	 98
6.1 The Structure-Property Relationships of Selectivity.....	98
6.2 The Structure-Property Relationships of Reactivity.....	98
6.3 The Effect of Substituents Group and Bridging Group to Cp Ring Opening.....	99
6.4 The Optimum Method for Calculation Zirconocene Structure.....	99
 REFERENCES.....	 100
 APPENDIX.....	 104
 CURRICULUM VITAE.....	 107

## LIST OF FIGURES

Figures	Pages
1.1 The syndiotactic, isotactic, and atactic forms of polypropylene.....	2
1.2 Direct insertion mechanism as proposed by Cossee and Arlman.....	4
1.3 The Cossee-Arlman mechanism.....	5
1.4 The ten possible stereochemical pentads of a polyolefin.....	6
1.5 The 4 possibilities of propylene attack to metallocene catalyst.....	8
2.1 The cusp of Slater function.....	17
2.2 The ONIOM extrapolation scheme for a molecular system partitioned into two layers.....	31
2.3 Definition of different atom sets within the ONIOM scheme.....	32
2.4 Inner and outer regions using for partitioning of ethane molecule.....	33
3.1 Structures of zirconocene that investigated .....	37
3.2 Model and real systems using for partitioning dimethylsilano bridged zirconocene complexes.....	40
3.3 Model and real systems using for partitioning tetramethylethano and ethano bridged zirconocene complexes.....	40
3.4 The measurement of angle and distance between Cp planes.....	42
3.5 Illustrating of gap aperture and obliquity of zirconocenes.....	43
3.6 The illustration of twisted angle between two cyclopentadienyl rings of zirconocenes.....	44
3.7 The illustration of cavity distance of hydrogen atom at $\beta$ -substituents.....	45
3.8 The illustration of cavity angle of hydrogen atom at $\beta$ -substituents.....	46
4.1 Zirconocene <b>structure 1</b> with atomic numbering.....	47
4.2 Zirconocene <b>structure 2</b> with atomic numbering.....	51
4.3 Zirconocene <b>structure 3</b> with atomic numbering.....	55
4.4 Zirconocene <b>structure 4</b> with atomic numbering.....	60

Figures	Pages
4.5 Zirconocene <b>structure 5</b> with atomic numbering.....	65
4.6 Plot of distance between Cp planes obtained at various levels of theory versus % isotacticity.....	72
4.7 Plot of angle between Cp planes obtained at various levels of theory versus % isotacticity.....	73
4.8 Plot of distance between Cp planes obtained at various levels of theory versus productivity.....	73
4.9 Plot of angle between Cp planes obtained at various levels of theory versus productivity.....	74
4.10 Plot of gap aperture obtained at various levels of theory versus % isotacticity.....	76
4.11 Plot of obliquity obtained at various levels of theory versus % isotacticity.....	76
4.12 Plot of gap aperture obtained at various levels of theory versus productivity.....	77
4.13 Plot of obliquity obtained at various levels of theory versus productivity.....	77
4.14 Plot of twisted angle obtained at various levels of theory versus % isotacticity.....	79
4.15 Plot of twisted angle obtained at various levels of theory versus productivity.....	79
4.16 Plot of cavity distance obtained at various levels of theory versus % isotacticity.....	81
4.17 Plot of cavity angle obtained at various levels of theory versus % isotacticity.....	82
4.18 Plot of cavity distance obtained at various levels of theory versus productivity.....	82

Figures	Pages
4.19 Plot of cavity angle obtained at various levels of theory versus productivity.....	83
4.20 Plots of charges of cyclopentadienyl ring in neutral and ion forms obtained from B3LYP/DZVP versus productivity.....	85
4.21 Plots of charges of zirconocene ring in neutral and ion forms obtained from B3LYP/DZVP versus productivity.....	86
5.1 The definition of positive and negative signs of twisted angle.....	92

## LIST OF TABLES

Tables		Pages
3.1	Reaction time, productivity, and % isotacticity of 5 structure of zirconocenes obtained from Brintzinger.....	38
4.1	Structure parameter of $(\text{Me}_2\text{C})_2(4\text{-}i\text{Bu-C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrCl}_2$ obtained at various levels of theory.....	48
4.2	Structure parameter of $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-}i\text{Bu-C}_5\text{H}_3)_2\text{ZrCl}_2$ obtained at various levels of theory .....	51
4.3	Structure parameter of $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-}i\text{Bu-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$ obtained at various levels of theory .....	55
4.4	Structure parameter of $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-}i\text{Pr-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$ obtained at various levels of theory .....	60
4.5	Structure parameter of $(\text{CH}_2)_2(\text{tetrahydroindenyl})_2\text{ZrCl}_2$ obtained at various levels of theory .....	65
4.6	Comparison between X-ray structure and B3LYP/DZVP optimized structure of <b>structure 3</b> .....	69
4.7	The average difference of bond distances, bond angles and torsion angles of 5 zirconocene structures.....	70
4.8	The distance between Cp planes (Å) of 5 zirconocene structures from QM and ONIOM calculations.....	71
4.9	The angle between Cp planes (°) of 5 zirconocene structures from QM and ONIOM calculations.....	72
4.10	The gap aperture (°) of 5 zirconocene structures from QM and ONIOM calculations.....	75
4.11	The obliquity (°) of 5 zirconocene structures from QM and ONIOM calculations.....	75
4.12	The twisted angle (°) of 5 zirconocene structures from QM and ONIOM.....	78

Tables	Pages
4.13 The cavity distance ( $\text{\AA}$ ) of 5 zirconocene structures from QM and ONIOM calculations.	80
4.14 The cavity angle ( $\text{\AA}$ ) of 5 zirconocene structures from QM and ONIOM calculations.	81
4.15 The net charges of various atoms and group atoms ( $R^1$ , $R^2$ , and $\mu$ -x) of 5 zirconocene structures in neutral form obtained using B3LYP/DZVP.....	84
4.16 The net charges of various atoms and group atoms ( $R^1$ , $R^2$ , and $\mu$ -x) of 5 zirconocene structures in ion form obtained using B3LYP/DZVP.....	85

## LIST OF ABBREVIATIONS

B3LYP	: Becke's threeparameter and Lee-Yang-Parr for the correlation
Cp	: Cyclopentadienyl
DFT	: Density Functional Theory
DZV	: Double Zeta Split Valance
DZVP	: Double Zeta Split Valance Plus Polarization Function
ECP	: Effective Core Potential
GTO	: Gaussian-type Orbital
IMOMM	: Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics
LANL2DZ	: Effective Core Potential Basis set
MAO	: Methylaluminoxane
ONIOM	: Our own <i>n</i> -layered Integrated Molecular Orbital and Molecular Mechanics
QSPR	: Quantitative Structure-Property Relationship
STO	: Slater-type Orbital
TZVP	: triple zeta split valance
UFF	: Universal Force Field

## LIST OF SYMBOLS

mim	: Minute
kg	: Kilogram
PP	: Polypropylene
h	: Hour
mol	: Mole
p	: Pressure