

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II**  
**FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI**

**DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE CHIMICHE**

**CICLO XXII**

**SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: CHIM/03**

**TITOLO TESI**

**MODELLAZIONE COMPUTAZIONALE**

**DI CATALIZZATORI ZIEGLER-NATTA ETEROGENEI**

**CANDIDATO:**

**RAFFAELE CREDENDINO**

**COORDINATORE:**

**PROF. ALDO VITAGLIANO**

**RELATORE:**

**PROF. FINIZIA AURIEMMA**

**TUTORE:**

**PROF. VINCENZO BUSICO**

**CO-TUTORE:**

**PROF. MAURO CAUSÀ**

**ESAME FINALE ANNO 2009**

## **Indice**

<b>Indice</b>	<b>2</b>
<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>Capitolo I</b>	<b>7</b>
<b><math>\alpha</math>- e <math>\beta</math>-MgCl<sub>2</sub>: bulk e superfici</b>	<b>7</b>
1.1 Introduzione	7
1.2 Metodi computazionali	9
1.2.1 Calcoli periodici	9
1.2.2 Correzioni dispersive	10
1.2.3 Selezione dei modelli	10
1.3 Risultati e discussione	11
1.3.1 $\alpha$ - e $\beta$ -MgCl <sub>2</sub> : il cristallo	11
1.3.2 $\alpha$ - e $\beta$ -MgCl <sub>2</sub> : superfici	13
1.3.3 $\delta$ -MgCl <sub>2</sub>	16
1.3.4 Analisi delle proprietà elettroniche	18
1.3.5 Morfologia dei cristalli di MgCl <sub>2</sub>	19
1.4 Conclusioni	21
<b>Riferimenti</b>	<b>22</b>
<b>Capitolo II</b>	<b>25</b>
<b>Adsorbimento di TiCl<sub>4</sub></b>	<b>25</b>
2.1 Introduzione	25
2.2 Metodi computazionali	27
2.3 Risultati e discussione	29
2.3.1 Siti superficiali	29
2.3.2 Scelta del funzionale	29
2.3.3 Correzioni alla dispersione	30
2.3.4 Effetto del set di base, BSSE	31
2.3.5 Ricoprimento	32
2.3.6 Termodinamica	33

2.3.7 Cinetica	33
2.3.8 Effetto del adsorbimento di $TiCl_4$ sulla morfologia	34
2.3.9 Riduzione di $TiCl_4$	35
2.3.10 Implicazioni per la preparazione del catalizzatore	36
2.4 Conclusioni	38
<b>Riferimenti</b>	<b>39</b>
<b>Capitolo III</b>	<b>41</b>
<b>Adsorbimento donor</b>	<b>41</b>
3.1 Introduzione	41
3.2 Metodi computazionali	42
3.3 Adsorbimento dei donor	44
3.3.1 Adsorbimento del monossido di carbonio	44
3.3.2 Adsorbimento dell'acqua	45
3.3.3 Adsorbimento dell'ammoniaca	46
3.3.4 Adsorbimento del metanolo	48
3.3.5 Adsorbimento del triclorometossitanio	50
3.3.6 Adsorbimento del metossimetano	51
3.3.7 Adsorbimento del tetraidrofurano	52
3.3.8 Adsorbimento del 1,3-dimetossipropano	53
3.3.9 Adsorbimento del monometossi-silano	54
3.3.10 Adsorbimento del dimetossi-silano	55
3.4 Co-adsorbimento di basi di Lewis e $TiCl_4$	56
3.5 Interazione $TiCl_4$ -Donor	59
3.6 Conclusioni	60
<b>Riferimenti</b>	<b>61</b>
<b>Capitolo IV</b>	<b>65</b>
<b>Approccio alla catalisi Ziegler Natta con modelli clusters</b>	<b>65</b>
4.1 Introduzione	65
4.2 Catalisi: considerazioni meccanicistiche	66

4.2.1 Propagazione di catena	66
4.2.2 Trasferimento di catena	69
4.3 Metodi computazionali	70
4.4 Adsorbimento di donori su cluster	71
4.4.1 Adsorbimento di CO	71
4.4.2 Adsorbimento di H <sub>2</sub> O	72
4.5 Adsorbimento di TiCl <sub>4</sub> su cluster	73
4.6 Riduzione e alchilazione di MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> mediante Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> e Al(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	74
4.7 Catalisi senza donori	76
<b>4.8 Catalisi con donori</b>	<b>78</b>
4.9 Catalisi di etilene e propilene con gruppi elettron donatori a ponte tra Ti e Mg	79
<b>4.10 Conclusioni</b>	<b>83</b>
<b>Riferimenti</b>	<b>85</b>
<b>Capitolo V</b>	<b>88</b>
<b>Conclusioni</b>	<b>88</b>
<b>Appendice</b>	<b>I</b>



## Abstract

The discovery of Ziegler-Natta (ZN) catalysts for the polymerization of ethylene and propylene revolutionized the plastics industry. The first generation of catalysts for isotactic polypropylene was based on  $\text{TiCl}_3$  (as such or generated *in situ*). It was later discovered that improved catalysts could be obtained by generating the active Ti species on a support of  $\text{MgCl}_2$ . This way, a much higher percentage of the titanium is active and the use of various donors and additives allows more precise control of stereochemistry, comonomer incorporation, etc.

A standard procedure for generating such supported ZN catalysts consists of ball-milling together the  $\text{MgCl}_2$  support,  $\text{TiCl}_4$  and an internal donor, then removing the excess  $\text{TiCl}_4$  and donor by washing, and finally activating the catalyst using a mixture of aluminium alkyl and an external donor. Catalysts prepared in this way typically contain 1-2% Ti by weight. The accepted "picture" of this catalyst preparation is that  $\text{TiCl}_4$  adsorbs strongly on certain sites of the  $\text{MgCl}_2$  surface (possibly modulated by the internal donor), and then is firmly bound at those sites during subsequent washing, activation and catalysis. If this is the case, unambiguous knowledge of which  $\text{MgCl}_2$  surface sites can bind  $\text{TiCl}_4$  strongly would lead to understanding of the location and environment of active surface sites.

As the first step of a thorough computational modelling of these systems, we studied the bulk and surface structure of the ordered  $\alpha$  and  $\beta$  phases of  $\text{MgCl}_2$  by means of periodic DFT (B3LYP) methods using localized Gaussian basis sets. The layer structure of both phases was reproduced satisfactorily with the inclusion of a (small) empirical dispersion correction ("DFT-D") as a practical method to describe the attraction between the layers. Surface models were studied on slabs with adequate thickness. It appears that various surfaces exposing 5-coordinated Mg are very close in energy and are the lowest non-trivial surfaces. Cuts exposing 4-coordinated Mg are significantly less stable; both kinetic and equilibrium models of crystal growth indicate that they should normally not be formed to a significant extent. "Nano-ribbons" of single, flat chains of  $\text{MgCl}_2$ , sometimes proposed as components of the disordered  $\delta$  phase, were also evaluated, but are predicted to be unstable to rearrangement.

Understood which  $\text{MgCl}_2$  surfaces were exposed, we studied the adsorption of  $\text{TiCl}_4$  on them. The  $\text{TiCl}_4$  binding energy to various  $\text{MgCl}_2$  surfaces was calculated using periodic

DFT methods. Calculated values are surprisingly sensitive to the choice of basis set and functional; this may in part explain the large spread of values reported in the literature. A basis set of at least TZVP quality is needed on Cl to avoid overestimation of the binding energy; basis sets on Mg and Ti are less critical. In addition, dispersion corrections appear to be significant. Making assumptions that probably err on the side of stronger bonding, we still find that  $\text{TiCl}_4$  binding to  $\text{MgCl}_2$  is too weak to be compatible with the classical picture of Ziegler-Natta catalyst formation by irreversible  $\text{TiCl}_4$  adsorption to  $\text{MgCl}_2$  crystal surfaces.

Then we considered the adsorption of electron donor molecules as water, ammonia, methanol, mono- and di-methoxyethers, mono- and di-methoxysilane on selected  $\text{MgCl}_2$  surfaces. For these adsorptions B3LYP DFT method was chosen and a basis set of DZVP quality was adopted for H, C, N, O and Si. For simple systems ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ) also basis set TZVP was adopted but, compared with DZVP, no significant differences were found. The result was that donors adsorbed strongly on the surface with unsaturated Mg atoms, poisoning all  $\text{MgCl}_2$  surfaces. A hypothetical reaction of  $\text{TiCl}_4$  with donors before adsorption process was taken in account and, for some donors, estimated as exergonic process.  $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$  was one product of this reaction, it was found binding to  $\text{MgCl}_2$  surfaces better than  $\text{TiCl}_4$  molecule.

Finally, starting from surfaces where, in accord with our calculations, Ti is adsorbed ( $(110)/\text{TiCl}_4$  and  $(110)/\text{TiCl}_3\text{OCH}_3$ ), we modelled, by *cluster* approach, ethylene and propylene catalysis, focusing on insertion and  $\beta$  Hydrogen Transfer. On the basis of the energies involved in this process we obtained predictions on molecular mass of polymer.

The comparison between these two catalytic systems in ethylene polymerization, was really interesting, in particular the molecular mass prediction for the latter case is in fair agreement with the experimental values.

Then we also checked the substitution of  $\text{CH}_3\text{O}$  group with other electron donors as OH or  $\text{NHCH}_3$  and we obtained similar results.

Our computations suggest that catalytic sites can derive from  $\text{TiCl}_4$  adsorbed on (110) surface but only after that  $\text{TiCl}_4$  reacted with donor as, for example, water, methanol, ethers, ammine etc.

## Capitolo I

### $\alpha$ - e $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>: bulk e superfici

#### 1.1 Introduzione

Il magnesio cloruro è il supporto preferenzialmente scelto per la catalisi Ziegler-Natta (ZN) nell'industria delle poliolefine<sup>1</sup>. Un tipico catalizzatore ZN viene preparato per trattamento di MgCl<sub>2</sub> (o un precursore per esso) con un eccesso di TiCl<sub>4</sub> in presenza di un'adatta base di Lewis ("donor interno", ID), rimozione dell'eccesso di TiCl<sub>4</sub>, e quindi attivazione del catalizzatore *in situ* con una miscela di alluminio trialchili e una seconda base di Lewis. ("donor esterno", ED)<sup>1,2</sup>.

L'idoneità di MgCl<sub>2</sub> come matrice è generalmente attribuita alla somiglianza della sua struttura a strati a quella di TiCl<sub>3</sub> "violetto", a sua volta componente chiave dei catalizzatori di prima generazione<sup>1-4</sup>. Una comune assunzione è che TiCl<sub>4</sub> chemisorbe epitatticamente sui tagli laterali dei cristalliti di MgCl<sub>2</sub> agenti da stampo. Ciò è di particolare importanza nella polimerizzazione di olefine prochirali come il propilene, dove la stereo selettività è di grande importanza.<sup>1-3,5-9</sup> In accordo al modello proposto da Corradini e collaboratori<sup>6</sup> il principale ruolo di ID è di schermare quella parte della superficie di MgCl<sub>2</sub> dove altrimenti si formerebbero le specie di Ti debolmente stereo selettive.

La funzione di ED è meno definita e probabilmente più complicata;<sup>1-3,7-9</sup> in molti casi è stato dimostrato che avviene uno scambio tra ID e ED sulle superfici catalitiche durante la polimerizzazione, e che questo è altamente rilevante per le prestazioni del catalizzatore. Sfortunatamente, la ricerca di *donor* migliori<sup>1</sup> è ancora largamente una scelta casuale, ed è onesto ammettere che i migliori *donor* sono stati scoperti, e continuano ad essere scoperti, a caso. Quindi, il progresso in questa area è lento, cosa frustrante in un'era in cui la catalisi omogenea con il ligand design è diventata molto più razionale.

Su tali basi abbiamo deciso di intraprendere un programma di ricerca con l'obiettivo fornire una più rigorosa immagine dei catalizzatori eterogenei ZN che dovrebbe attivare un design razionale simile a quello già disponibile per la catalisi molecolare. La modellazione computazionale è un'importante parte di questa ricerca. In questo capitolo mostriamo i risultati ottenuti con calcoli periodici DFT dove esploriamo aspetti metodologici (scelta del set di basi, convergenza in funzione dello spessore dello slab, etc.), per le differenti fasi cristalline di MgCl<sub>2</sub> ( $\alpha$ ,  $\beta$  e "nanoribbon"  $\delta$ <sup>10</sup>) e le loro possibili superfici. Questo studio

provvederà alle necessarie conoscenze per una più rigorosa esplorazione dell'adsorbimento di *donor* su  $\text{MgCl}_2$  e la sua competizione con  $\text{TiCl}_4$ . Nella precedente letteratura è possibile trovare numerosi studi su  $\alpha\text{-MgCl}_2$ . Trubitsyn et al.<sup>11</sup> hanno usato calcoli periodici in combinazione con onde piane per studiare le strutture del *bulk* e delle superfici; essi hanno usato anche modelli di piccoli *cluster* per investigare l'adsorbimento di CO su vari tagli del cristallo. Taniike e Terano<sup>12</sup> hanno realizzato calcoli periodici con set di basi DNP e potenziali "effective core" per studiare la superfici (100) e (110) e le loro interazioni con  $\text{TiCl}_4$  e con etilbenzoato, una coppia di ID/ED di prima generazione.<sup>1-3</sup> Brambilla et al.<sup>13</sup> hanno studiato l'adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  su piccoli *cluster* mostrando le stesse superfici (100) e (110). Barino e Scordamaglia,<sup>8b</sup> Monaco et al.<sup>7a</sup> e Seth et al.<sup>14</sup> hanno adottato un accurato approccio di embedding QM/MM, ma hanno assunto le strutture superficiali come derivate dal *bulk* senza alcuna ottimizzazione della geometria. Infine, Boero et al.<sup>15</sup> hanno usato metodi di dinamica molecolare con condizioni periodiche al contorno per analizzare il rilassamento delle varie superfici; sfortunatamente, tali autori non danno informazioni sulla relative stabilità delle superfici modellate.

Un problema con i calcoli DFT è connesso alla loro debole descrizione delle forze dispersive. Poiché tali forze sono responsabili dell'attrazione tra gli strati di  $\text{MgCl}_2$ , ciò comporta una sovrastima delle distanze inter-strato da parte del DFT. Le interazioni elettroniche tra gli strati sono attese essere piccole, al contrario l'ingombro sterico su uno strato potrebbe essere un importante fattore nella determinazione delle forze di legame di *donor* ingombranti o per la modulazione della stereo selettività dei diversi siti attivi. Qualunque metodo computazionale avente l'obiettivo di descrivere questi aspetti della catalisi deve includere una ragionevole descrizione dell'interazione inter-strato. Trubitsyn et al.<sup>11</sup> affrontano questo problema usando un funzionale di densità locale (LDA), ma i modelli LDA hanno una generale tendenza a sovra-stabilizzare le molecole compatte e a produrre barriere di reazione insolitamente basse (i.e. per l'inserzione dell'olefina); quindi, questo livello computazionale non è consigliabile per studiare le reazioni chimiche sulla superficie. Nel presente lavoro seguiamo un approccio differente e investighiamo l'uso di una correzione empirica alla dispersione in combinazione con il popolare funzionale ibrido B3LYP.

## 1.2 Metodi computazionali

### 1.2.1 Calcoli periodici

Calcoli periodici DFT sono stati eseguiti su  $\text{MgCl}_2$  studiando bulk (sistema a periodicità 3-D) e superfici (sistema a periodicità 2-D) con il programma CRYSTAL08.<sup>16</sup> La periodicità è stata considerata usando condizioni periodiche cicliche. Le serie infinite degli integrali di Coulomb sono state approssimate con tecniche di Ewald,<sup>17</sup> mentre le serie infinite di scambio, rappresentanti essenzialmente interazioni a corto raggio, sono state troncate assicurando la convergenza sull'energia e le relative osservabili.<sup>18</sup> La risoluzione dell'effettiva equazione monoelettronica di Schrödinger è stata ottenuta nello spazio reciproco. I punti  $k$  sono stati campionati su una superficie regolare.<sup>19</sup> La simmetria è stata implementata sia nello spazio diretto (per minimizzare il numero di integrali molecolari necessari) che nello spazio reciproco (per effettuare la diagonalizzazione).<sup>20</sup> Il substrato è stato rappresentato da un numero di strati atomici. La convergenza delle proprietà della superficie verso il numero di strati atomici, che è normalmente veloce a causa del decadimento esponenziale del campo elettrostatico ortogonalmente alla superficie, lo diviene solo moderatamente con superfici ioniche,<sup>21</sup> a causa della propagazione degli effetti dei legami pendenti sulla superficie. L'uso di una vera simmetria traslazionale 2-D invece della 3-D ci permette di studiare le superfici con modelli che hanno un vuoto infinito su di esse; questo evita il complicato problema (particolarmente con solidi altamente ionici) di definire il potenziale all'infinito.

Due set di basi sono stati usati in questo lavoro. Il set di base che da qui in avanti definiamo B1 usa per il magnesio la base CRYSTAL06 8-511d1G<sup>22</sup> (funzioni 15s e 7p contratte a 4s, 3p; una funzione di polarizzazione d con  $\alpha = 0.325$ ), di qualità intermedia tra l'ampiamente usata 6-31G(d) e 6-311G(d) (il Mg nel  $\text{MgCl}_2$  è quasi totalmente ionico come indicato dall'analisi di popolazione di Mulliken, così tutte le funzioni descrivono quasi totalmente il core); per il cloro la base B1 usata è la base CRYSTAL06 8-6-311d1G\*<sup>23-25</sup> (funzioni 19s e 11p contratte a 5s, 4p; una funzione di polarizzazione d con  $\alpha = 0.75$ ), paragonabile a una base Gaussian 6-311G(d). Una base più estesa (B2) è stata costruita separando il guscio di valenza sp nella base B1 del cloro e aggiungendo, sia per il cloro che per il magnesio, una funzione diffusa sp e due funzioni d e una f (entrambi i set di basi sono riportati nell'appendice).

### 1.2.2 Correzioni dispersive

Il funzionale ibrido B3LYP<sup>26</sup> qui usato è stato implementato in una versione di sviluppo di CRYSTAL06. Quando applicato a sistemi periodici come cristalli e superfici, la versione senza contributi dispersivi è già stato dimostrato<sup>27</sup> fornire risultati in buon accordo con i dati sperimentali termochimici, con le strutture geometriche e le strutture delle bande elettroniche. Per correggere la debole descrizione della dispersione nel DFT, è stato aggiunto un potenziale empirico atomo-atomo smorzato<sup>28,29</sup> della forma  $-f(R)C_6/R^6$  all'energia totale DFT al livello di teoria B3LYP, per generare quello che è stato chiamato energia B3LYP-D:

$$E_{\text{B3LYP-D}} = E_{\text{B3LYP}} + E_{\text{Disp}}$$
$$E_{\text{Disp}} = -s_6 \sum_g \sum'_{ij} f_{\text{dmp}}(R_{ij,g}) \frac{C_6^{ij}}{R_{ij,g}^6}$$

Qui, la somma è estesa su tutti i vettori reticolari  $g$  e le coppie di atomi  $ij$  con l'esclusione del contributo di  $g=0, i=j$  (i.e. auto-interazione). Il fattore di scala  $s_6$  dipende dal funzionale DFT adottato; per il B3LYP  $s_6 = 1.05$ .  $C_6^{ij}$  è il coefficiente di dispersione per la coppia di atomi  $i$  e  $j$ , stimata dai coefficienti di dispersione atomica  $C_6^{ii}$  (Tabella 1 del rif. 29) in accordo a  $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^{ii} C_6^{jj}}$ .  $R_{ij,g}$  è la distanza inter-atomica tra l'atomo  $i$  nella cella di riferimento e l'atomo  $j$  nella cella indicizzata da  $g$ . Una distanza di 25.0 Å è stata scelta per troncare le somme sui vettori reticolari, che corrisponde a una errore stimato di meno di 0.02 kJ·mol<sup>-1</sup> sulle energie di coesione calcolate. La funzione di smorzamento  $f_{\text{dmp}}(R_{ij,g})$  è stata usata per evitare punti di singolarità per piccole distanze interatomiche:

$$f_{\text{dmp}}(R_{ij,g}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij,g}/R_{\text{vdW}}-1)}}$$

dove  $R_{\text{vdW}}$  è la somma dei raggi di van der Waals (dal rif. 29) e  $d$  determina il gradino della funzione di smorzamento ( $d = 20$  nel presente lavoro).

### 1.2.3 Selezione dei modelli

Numerose superfici di  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> e  $\beta$ -MgCl<sub>2</sub> sono state selezionate per una dettagliata analisi basata sulla precedente letteratura sperimentale e teorica. Per definire una superficie 2-D, è stata eseguita la seguente procedura automatizzata. Un modello 3-D della struttura cristallografica sperimentale<sup>30,31</sup> è stato costruito conformemente alle indicazioni delle Tabelle internazionali di cristallografia,<sup>32</sup> usando il codice di Burzlaff e Hountas<sup>33</sup> presente nel programma CRYSTAL06. Modelli di superfici, i.e. oggetti 3-D con periodicità in due

dimensioni, sono state costruite parallelamente a un dato piano cristallografico (hkl). In ciascun passaggio il modello è stato verificato usando l'interfaccia grafica XCrySDen.<sup>34</sup> I modelli di superficie sono stati successivamente controllati usando il programma Mercury,<sup>35</sup> per verificare la consistenza con la procedura CRYSTAL08. Gli indici di Miller delle superfici sono state assegnate facendo riferimento alla cella cristallografica esagonale, che è uno standard ampiamente accettato per descrivere le celle cristallografiche romboedriche.

L'energia superficiale  $\gamma_{hkl}$  è stata calcolata come l'energia richiesta per tagliare il reticolo parallelamente a una data superficie e portare le due metà a distanza infinita.<sup>36</sup> Questa corrisponde alla differenza dell'energia totale della superficie e un numero corrispondente di unità formula del bulk, calcolato esattamente con lo stesso metodo ed approssimazioni. Le geometrie di equilibrio del *bulk* e delle superfici sono state completamente ottimizzate, incluso un affinamento dei parametri di cella.

### 1.3 Risultati e discussione

#### 1.3.1 $\alpha$ - e $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>: il cristallo

Sono note due modificazioni ordinate polimorfe di MgCl<sub>2</sub>, denotate fase  $\alpha$  e  $\beta$ . Entrambe hanno una struttura a strati risultante dall'impilamento di identici strati strutturali Cl-Mg-Cl, con il Mg che riempie tutte le cavità ottaedriche tra due piani di cloro in impacchettamento compatto; la principale differenza è la sequenza dei piani di cloro nella direzione dell'impilamento: ...ABCABC... per la fase  $\alpha$  (*ccp*), ...ABABAB... per la fase  $\beta$  (*hcp*). La struttura cristallina di  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>, che è comunemente la fase osservata, è stata studiata con grande accuratezza.<sup>30</sup>

In Tabella 1.1 riportiamo i risultati ottenuti con B3LYP e con set di base SVP sul Mg e TZVP sul Cl (indicato come base B1). Tali risultati mostrano una sottile sovrastima della distanza Mg-Cl (+2.8%) e una relativamente grande sovrastima della separazione interstrato (+3.6%). Questo è simile a quanto ottenuto da Trubitsyn et al.<sup>11</sup> con il funzionale PBE.

Abbiamo anche ottimizzato la struttura di  $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>. La determinazione della struttura sperimentale di questa fase è meno accurata<sup>31</sup> e anche in questo caso il calcolo si ritrova con una sottile sovrastima della distanza Mg-Cl e una distinta sovrastima della distanza interstrato (Tabella 1.1, metà di sotto).

La fase  $\beta$  è stata valutata essere leggermente più alta in energia rispetto alla fase  $\alpha$  (ultime due colonne della Tabella 1.1).

**Tabella 1.1:** Parametri strutturali osservati e calcolati per  $\alpha$ - e  $\beta$ -MgCl<sub>2</sub> (vedere testo per dettagli; i pedici B1 e B2 si riferiscono al set di basi usato, Energia in kJ·mol<sup>-1</sup>).

Fase		$a$ (Å)	(%)	$c$ (Å)	(%)	$z_{Cl}$	(%)	$E_{rel}$	$(E+ZPE)_{rel}$
$\alpha$ -MgCl <sub>2</sub>	expt <sup>30</sup>	3.6363(4)		17.6663(15)		0.25784(8)			
	DFT <sub>B1</sub>	3.7386	+2.8	18.3002	+3.6	0.26060	+1.1		
	DFT <sub>B2</sub>	3.6850	+1.3	18.9600	+7.3	0.26218	+1.7		
	DFT <sub>B1-D</sub>	3.6914	+1.5	17.0884	-3.3	0.25441	-1.3		
	DFT <sub>B2-D</sub>	3.6374	+0.03	17.4953	-0.9	0.25517	-1.0		
$\beta$ -MgCl <sub>2</sub>	expt <sup>31</sup>	3.641(3)		5.927(6)		0.23			
	DFT <sub>B1</sub>	3.741	+2.7	6.134	+3.5	0.21657	-5.8	+0.8	+0.8
	DFT <sub>B2</sub>	3.690	+1.3	6.328	+6.8	0.21263	-7.6		
	DFT <sub>B1-D</sub>	3.690	+1.3	5.686	-4.1	0.23729	+3.2	+2.5	+0.04
	DFT <sub>B2-D</sub>	3.639	-0.1	5.809	-2.0	0.23513	+2.2		

Intendiamo usare il set di base B1 in tutti i nostri studi di superfici e di chemisorbimento; esso è già più grande di quello usato nei precedenti studi delle superfici di MgCl<sub>2</sub>, e un'espansione ulteriore lo renderebbe impraticabile per questo scopo. Tuttavia verifichiamo l'effetto di incrementare la dimensione del set di base da SVP/TZVP a SV(3df)/TZV(3df) (denotato come base B2) per il cristallo di MgCl<sub>2</sub>. Come si può vedere dalla Tabella 1.1, si ha un modesto decremento della distanza Mg-Cl e un incremento nella separazione interstrato. Il secondo effetto è probabilmente associabile ad una riduzione dell'Errore di Sovrapposizione del Set di Base (BSSE). Come già notato sopra, a livello B3LYP l'attrazione tra gli strati è vicina a zero tanto che i modi normali di vibrazione che coinvolgono la distanza tra gli strati hanno una costante di forza molto bassa e di conseguenza risuonano a frequenze estremamente basse (sotto i 50 cm<sup>-1</sup>), scarsamente accessibili all'esperimento e molto difficili da calcolare con precisione.

Con la base più piccola B1, il BSSE sembra creare una sottile attrazione artificiale tra gli strati. Con la base B2, d'altra parte, il BSSE è ridotto, e allora gli strati si allontanano ulteriormente (cosa che – ironicamente – incrementa l'errore con l'esperimento).

Un preoccupante aspetto di tutti i risultati menzionati è la chiara sovrastima della separazione inter-strato. Infatti, come appare chiaro nella seguente sezione, nello studio di superfici l'interazione attrattiva calcolata tra gli strati ammonta a circa 4 kJ·mol<sup>-1</sup>. Questo chiaramente è in disaccordo con gli esperimenti. Innanzitutto ciò vorrebbe implicare che MgCl<sub>2</sub> sia più tenero che nella realtà. In aggiunta, un'energia di attrazione tanto bassa, dovrebbe essere troppo piccola per tenere un qualunque tipo di ordine nell'arrangiamento di strati adiacenti, i.e. ciò non sarebbe compatibile con l'esistenza di fasi ordinate ben definite. Quindi, concludiamo che in MgCl<sub>2</sub> reale l'interazione tra strati è significativamente più grande e i risultati DFT mancano di parte di questa interazione.



Sembra ragionevole attribuire questa componente mancante alle forze dispersive (London o Van der Waals). Sfortunatamente, non sembrano essere generalmente accettati funzionali che trattano correttamente questa interazione intermolecolare mentre allo stesso tempo mantengono un'alta accuratezza nella descrizione della reattività chimica. Una soluzione pragmatica è aggiungere una correzione empirica all'energia totale e ai gradienti per compensare questo effetto. Abbiamo allora deciso di incorporare nella nostra versione di sviluppo di CRYSTAL06 una correzione empirica alla dispersione, basata sul lavoro di Grimme<sup>29</sup> (per dettagli, vedere la sezione metodi computazionali). I risultati, riportati in Tabella 1.1 come DFT-D, mostrano un decremento sia della distanza Mg-Cl che della distanza interstrato.

Quando questo è combinato con l'effetto di un set di base esteso, i risultati finali DFTB2-D sono in rimarchevole accordo con gli esperimenti (la deviazione è sia per  $a$  che per  $c$  entro l'1%).

D'altra parte, le differenze tra i due set di basi sono piccole, e riteniamo che la nostra base originale B1 sia adeguata per i futuri studi di superficie e chemisorbimento. È interessante notare che i parametri del rif. 29 sono stati usati come pubblicati, senza nessun ulteriore "aggiustamento" per migliorare l'accordo con gli esperimenti.

La correzione dispersiva complessiva include un contributo di circa  $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (di  $\text{MgCl}_2$ ) per i contatti Cl-Cl (12 contatti), circa  $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per i contatti Mg-Cl (6 contatti), e circa  $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per i contatti Mg-Mg (3 contatti). Assumendo che questi contributi siano principalmente dovuti ai primi vicini, questo si traduce in circa  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per ciascun contatto, che sembra abbastanza ragionevole.

Concludiamo che, data la nota e sistematica "mancanza" dei correnti funzionali, l'aggiunta di una correzione empirica è una soluzione pratica alla sottostima delle interazioni intermolecolari deboli nei cristalli. Dato la piccola intensità della correzione, il suo effetto nello studio del chemisorbimento e della reattività dovrebbe essere piccolo, e per il caso di interesse qui il suo ruolo dovrebbe essere principalmente quello di tenere correttamente insieme gli strati.

### 1.3.2 $\alpha$ - e $\beta$ - $\text{MgCl}_2$ : superfici

Un certo numero di superfici laterali di magnesio cloruro sono state proposte nella precedente letteratura, basate in parte sull'intuizione e in parte sulle loro implicazioni nella catalisi,<sup>1-3,5-9</sup> ma fino ad oggi sulle superfici del  $\alpha$ - $\text{MgCl}_2$  (001), (104), (110) e (100) non è disponibile nessuna stima quantitativa delle relative stabilità. In Tabella 1.2 riportiamo i

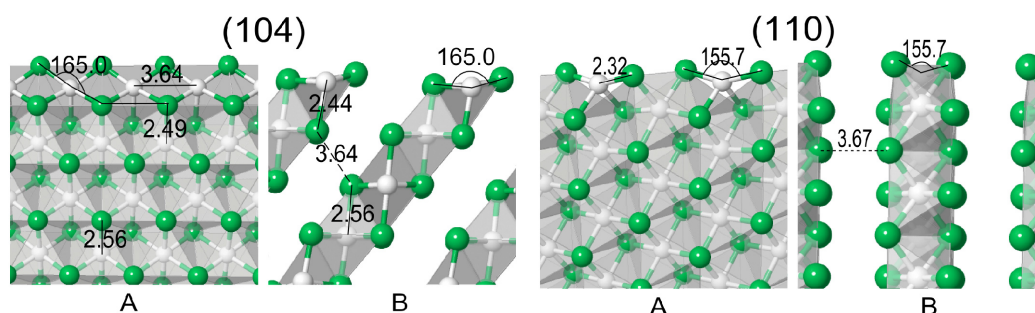
risultati periodici B3LYP e B3LYP-D per tutte le superfici plausibili di  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> e di  $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>. La Figura 1.1 mostra due viste delle superfici ottimizzate di  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>: la (104) e la (110); l'appendice contiene le figure per le altre strutture studiate.

**Tabella 1.2:** Energie superficiali ( $\gamma_{hkl}$  e  $\Delta E_{Mg}$ , vedere testo) di modelli slab di MgCl<sub>2</sub>.<sup>a</sup>

		DFT					DFT-D					
	N.C.	$\gamma_{hkl}$ (J·m <sup>-2</sup> )	$\Delta E_{Mg}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	T (Å)	$\Delta_{intra}$ (%)	$\Delta_{inter}$ (%)	$\gamma_{hkl}$ (J·m <sup>-2</sup> )	$\Delta E_{Mg}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	T (Å)	$\Delta_{intra}$ (%)	$\Delta_{inter}$ (%)	
$\alpha$ -MgCl <sub>2</sub>	(001)	6	0.006	0.4	2.6	2.9	0.097	6.7	2.6	1.6		
			0.006	0.4	14.8	2.9						4.5
			0.006	0.4	20.9	2.9						4.5
	(104)	5	0.146	11.7	9.3	0.8	6.5	0.280	22.2	10.4	0.0	-2.7
			0.147	11.7	11.9	1.2	6.6					
			0.150	11.7	14.8	1.4	6.9					
	(101)	5	0.158	10.5	11.8	0.9	0.7	0.297	18.8	14.0	0.2	-5.1
			0.159	10.5	15.1	1.4	3.8					
			0.160	10.5	18.1	1.5	3.0					
	(012)	5	0.166	11.3	12.3	1.0	6.1	0.326	22.2	14.7	0.1	-3.9
			0.167	11.3	15.4	1.3	5.8					
			0.167	11.3	18.4	1.6	5.7					
	(110)	4	0.261	14.7	10.5	-4.0	4.2	0.405	22.6	18.2	-5.3	-1.3
			0.255	14.2	18.0	-4.1	4.6					
			0.259	14.7	19.9	-4.1	4.9					
		0.258	14.2	25.5	-4.0	4.8						
(018)	4	0.425	47.7	11.7	5.9	11.5	0.575	64.5	11.1	3.3	-2.1	
		0.416	46.9	15.7	4.4	27.3 <sup>b</sup>						
		0.421	47.3	16.0	4.5	30.6 <sup>b</sup>						
$\beta$ -MgCl <sub>2</sub>	(001)	6	0.001	0.0	2.6	2.8	0.089	6.3	2.6	1.4		
			-0.001	0.0	14.9	2.7						3.4
			-0.002	0.0	21.0	2.7						3.5
	(010)	5	0.158	10.5	8.7	0.1	6.1	0.302	19.7	14.7	-0.3	-4.0
			0.161	10.5	12.1	0.7	3.2					
			0.163	10.5	15.5	1.2	3.3					
	(011)	5	0.153	11.3	7.0	0.2	-0.2	0.285	20.9	11.7	-0.1	-3.5
			0.154	11.3	11.9	0.0	-2.7					
			0.154	11.3	12.9	1.1	3.6					
	(012)	5	0.125	11.3	4.7	0.7	2.1	0.370	23.9	10.7	0.0	-2.9
			0.121	11.7	7.2	0.2	3.1					
(110)	4	0.219	12.1	8.6	-4.2	4.5	0.387	21.8	20.0	-5.8	-3.7	
		0.242	13.8	25.5	-4.2	4.5						
(111)	4	0.256	30.1	7.7	-3.8	5.9 <sup>b</sup>	0.378	44.4	9.5	6.3	-3.5	
		0.243	28.5	9.9	-4.7	5.6 <sup>b</sup>						
		0.251	29.7	11.7	-4.3	6.0 <sup>b</sup>						
nano-ribbons	<i>quadrato planare</i>	4		59.4		-2.9						
Catena:	<i>tetraedrica</i>	4		14.2		-10.5						

<sup>a</sup> T: spessore slab;  $\Delta_{intra}$ ,  $\Delta_{inter}$ : variazioni nelle distanze *intra-strato* e *inter-strato* relative ai valori del *bulk* ottimizzato. <sup>b</sup> Un estensivo scorrimento degli strati l'uno sull'altro rende il confronto con i parametri di cella problematico. Variazioni delle distanze *intra-strato* sono simili a quelle trovate per gli altri tagli.

**Figura 1.1:** Vista ortografica delle strutture ottimizzate delle superfici di  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> (104) e (110). A: perpendicolare al piano basale; B: parallela al piano basale. Distanze in Å, angoli in gradi decimali (per il *bulk* ottimizzato di MgCl<sub>2</sub>, Mg-Cl = 2.49 Å, Mg-Mg = 3.64 Å, Cl...Cl = 3.84 Å). Figure generate usando il programma Jmol.<sup>44</sup>

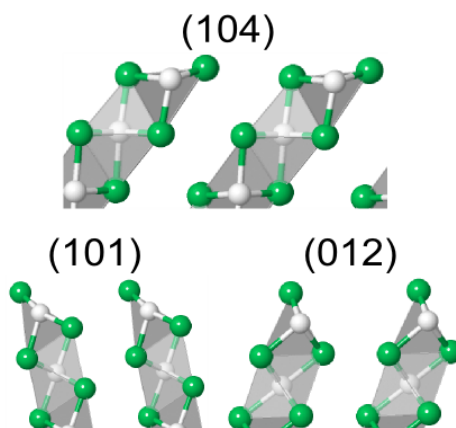


Per ciascuna superficie investigata, abbiamo modellato superfici di diverso spessore (tipicamente 10-20 Å), terminanti su entrambi i lati da un vuoto infinito. L'energia superficiale  $\gamma_{hkl}$  è stata calcolata dall'energia della superficie e quella del corrispondente ammontare di cristallo di MgCl<sub>2</sub>. Mentre per alcuni solidi ionici la convergenza in funzione dello spessore della superficie appare essere lenta,<sup>36</sup> nel caso DFT troviamo che perfino per lo spessore più piccolo elencato in Tabella 1.2 l'energia superficiale è già a convergenza. Un'ispezione delle geometrie ottimizzate conferma quanto prima affermato: muovendosi all'interno della superficie le lunghezze di legame e gli angoli convergono facilmente a quelle del materiale cristallino. Questo giustifica l'uso di modelli di superfici relativamente sottili ( $\approx 10$  Å) o perfino modelli *cluster* di media dimensione per studiare i fenomeni di chemisorbimento. Per questa ragione, i calcoli DFT-D sono stati eseguiti solo sulle superfici più sottili.

Per entrambe le fasi di MgCl<sub>2</sub> la superficie basale, come atteso, è la più stabile. Tuttavia, questa superficie è a malapena rilevante per la catalisi dato che non espone alcun atomo di magnesio che possa interagire con *donor* o TiCl<sub>x</sub>. Le superfici che espongono Mg penta-coordinato (per  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>: (104), (101), (012); per  $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>: (010), (011), (012)) sono leggermente meno stabili e rappresentano le superfici non irrilevanti a più bassa energia. Queste superfici subiscono una certa ricostruzione: gli anioni di Cl esposti si alzano fuori dalla superficie per meglio coprire i cationi Mg. Le superfici che espongono Mg tetra coordinato (per  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>: (110); per  $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>: (110), (111)) sono significativamente meno stabili e mostrano una più estensiva ricostruzione (Figura 1.1). La superficie (018) di  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> ha non solo Mg tetra coordinato ma anche atomi di cloro pendenti ed è a più alta energia. Per entrambe le fasi, la superficie (100) con la sua complicata sequenza di Mg 3-, 5- e 6-coordinato è comparativamente molto instabile e

subisce una estensiva ricostruzione tanto che non siamo in grado di ottenere una ragionevole ottimizzazione: come conseguenza non sarà più considerata in seguito. Tutte le energie superficiali dei diversi tagli con Mg penta coordinato sono molto simili (0.12-0.16 J·m<sup>-2</sup>). Ciò è spiegabile guardando un singolo strato di MgCl<sub>2</sub>: queste superfici risultano identiche (come si può apprezzare dalla Figura 1.2); solo quando si considerano strati supplementari esse diventano differenti. Le proprietà chimiche dei siti superficiali esposti in questi tagli dovrebbero allora essere virtualmente identiche, sebbene fattori sterici relativi allo strato vicino potrebbero essere abbastanza differenti. Simili argomentazioni valgono per i vari tagli con Mg tetra coordinato (con eccezione del taglio prima menzionato (018) di  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>).

**Figura 1.2:** Confronto tra le strutture ottimizzate delle superfici di  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> penta coordinate (104), (101) e (012). Vista parallela al piano basale. Figure generate usando il programma Jmol<sup>44</sup>.



In aggiunta alle energie superficiali, che misurano le stabilità relative delle varie superfici esposte *per area superficiale esposta*, la Tabella 1.2 lista anche le energie dei vari tagli *per magnesio esposto* ( $\Delta E_{Mg}$ ). Ciò dovrebbe consentire un confronto più facile con i sistemi molecolari. È interessante notare che l'energia per Mg esposto non è molto più alta per i tagli con Mg tetra coordinato (110) di  $\alpha$ - e  $\beta$ -MgCl<sub>2</sub> che per i vari tagli con Mg penta coordinato. Inoltre le differenti stabilità dei due tipi di superfici derivano dal fatto che i tagli con Mg tetra coordinato espongono più atomi di Mg nella stessa area superficiale di quanti ne espongono quelli penta coordinati.

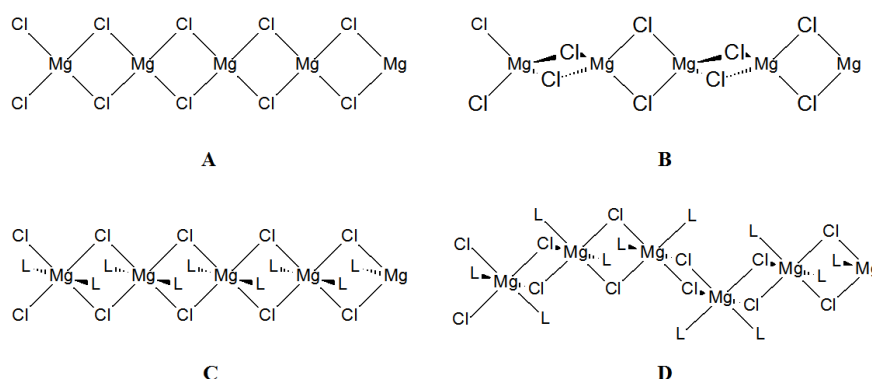
### 1.3.3 $\delta$ -MgCl<sub>2</sub>

In aggiunta alle ben definite fasi  $\alpha$  e  $\beta$ , la letteratura menziona anche l'esistenza di una fase disordinata  $\delta$  di MgCl<sub>2</sub><sup>1</sup>. In accordo con la maggior parte degli autori, la principale caratteristica è la sequenza statistica dell'impilamento degli strati strutturali, che porta a

una perdita di periodicità in una dimensione. Tuttavia è stata avanzata l'ipotesi che si possano formare adotti  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{LB}$  e che queste strutture, consistenti di catene piatte con *donor* coordinati, potrebbero agire come precursori di siti catalitici attivi (schema 1.1-A).<sup>10</sup> Data la possibile rilevanza con la catalisi, consideriamo brevemente questa ipotesi. Modelliamo, dunque, una catena isolata di  $\text{MgCl}_2$  con Mg con geometria di coordinazione sia quadrata planare che tetraedrica (Schema 1.1-B) e troviamo che la seconda è distintamente più stabile (Tabella 1.2). Anche tenendo conto del fatto che il legame Mg-Cl è altamente ionico e non molto direzionale, e che riarrangiamenti da geometria quadrata planare a tetraedrica dovrebbero essere virtualmente senza barriera, la prima è da considerare una specie poco probabile.

Passiamo ora a considerare l'ipotetica formazione di "nano-ribbons" da cristalli di  $\text{MgCl}_2$ , ottenuti per esempio per attivazione da macinazione.<sup>1</sup> A nostro avviso, una volta che una superficie è stata tagliata per esporre magnesio penta coordinato non c'è alcuna ragione del perché sotto stress dovrebbe preferire specificamente di sfogliarsi in singole catene di  $\text{MgCl}_2$ . Inoltre, bisognerebbe immaginare una seconda rottura più favorita per evitare la formazione di catene di Mg quadrato planare e quindi poter esporre solo Mg penta coordinato. Un più profondo taglio potrebbe generare "nano-ribbons" consistenti di molti strati di catene di  $\text{MgCl}_2$  invece di una singola catena. Tuttavia, questi più estesi "nano-ribbons" dovrebbero avere superfici virtualmente identiche a quelle dei tagli penta coordinati di  $\text{MgCl}_2$ , tranne che essere privi degli strati adiacenti, e quindi tali sistemi non sembrano richiedere uno studio separato.

**Schema 1.1** (A) Struttura "Nano-ribbon" proposta<sup>10</sup> per  $\delta\text{-MgCl}_2$ ; (B) Struttura a catena tetraedrica riarrangiata; (C), (D) Possibili complessi con *donor*.



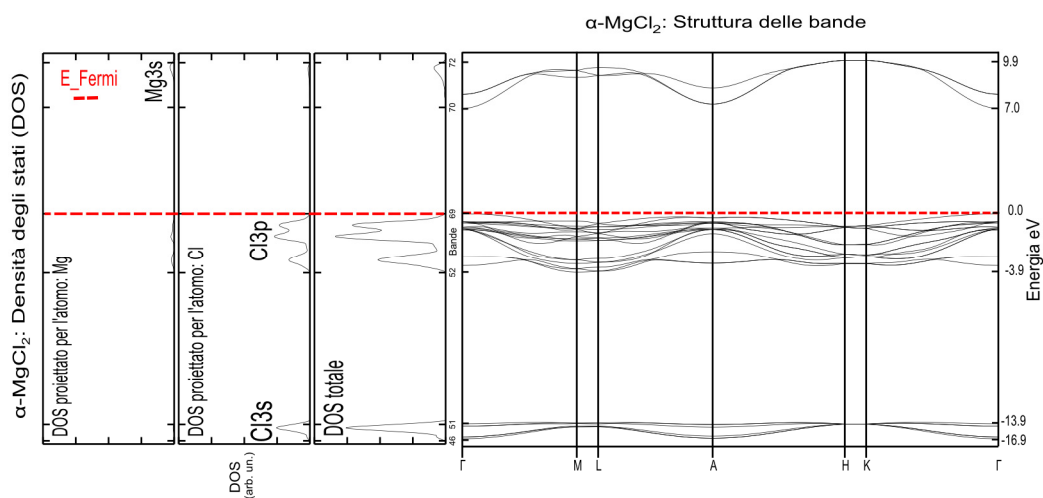
La coordinazione dei *donor* può cambiare di molto il quadro. Il CCSD contiene due esempi di catene infinite di  $\text{MgCl}_2$  con esteri coordinati.  $[\text{MgCl}_2(\text{MeCOOEt})_2]_x$ , co-cristallizzato o con etilacetato<sup>37a</sup> o con acido acetico e acqua<sup>37b</sup> esibisce infatti uno

scheletro con catena piatta di  $\text{MgCl}_2$  (Schema 1.1-C). Il meno ingombrato  $[\text{MgCl}_2(\text{HCOOEt})_2]_x$ , d'altra parte, ha gli esteri coordinati in posizione *cis* (Schema 1.1-D).<sup>37c</sup> Basandosi su dati di diffrazione di raggi X da polvere, Auriemma e De Rosa<sup>10a</sup> hanno ipotizzato catene parzialmente ripiegate di  $[\text{MgCl}_2(\text{donor})_n]_x$  come strutture intermedie a metà strada tra precursori degli addotti  $\text{MgCl}_2/\text{donor}$  e  $\text{MgCl}_2$  senza *donor*. Pur essendo possibile ipotizzare l'esistenza di catene  $[\text{MgCl}_2(\text{donor})_n]_x$  tuttavia riteniamo che, non appena tutte le molecole di *donor* si allontanano, le rimanenti strutture tipo catena divengono improbabili.

### 1.3.4 Analisi delle proprietà elettroniche

Come precedentemente accennato  $\text{MgCl}_2$  risulta essere un solido fortemente ionico. Per una completa caratterizzazione computazionale di tale lavoro abbiamo estratto dalla funzione d'onda alcune fondamentali proprietà elettroniche quali l'analisi di Mulliken della popolazione elettronica, l'analisi della struttura delle bande e l'analisi della densità degli stati elettronici (DOS) totale e proiettata su orbitali atomici sia delle due fasi cristalline che delle superfici. Consideriamo  $\alpha\text{-MgCl}_2$ , i risultati relativi alla  $\beta$  e alle altre superfici sono riportate in appendice. Dall'analisi di Mulliken emerge che Mg presenta una carica +1.350 mentre Cl -0.675 confermando una forte separazione di carica. Il confronto tra l'analisi dei DOS e la struttura delle bande (Figura 1.3) mostra una forte separazione tra i livelli elettronici occupati e quelli vuoti con una gap di 7.0 eV in linea con il fatto che  $\text{MgCl}_2$  è un solido isolante bianco.

**Figura 1.3:** Confronto tra DOS e struttura delle bande di  $\alpha\text{-MgCl}_2$ .



### 1.3.5 Morfologia dei cristalli di MgCl<sub>2</sub>

Una delle importanti questioni ancora aperte riguardo MgCl<sub>2</sub> come supporto resta la natura delle facce esposte. La forma cristallina è ovviamente largamente determinata dalle condizioni di cristallizzazione ed è molto difficile predirla dai principi primi. Usando la costruzione di Wulff's,<sup>38</sup> che è semplicemente un modello di equilibrio concludiamo che, ad esclusione della superficie basale che è la predominante, solo le superfici con Mg penta coordinato possono essere esposte in modo significativo. D'altra parte se la crescita del cristallo è largamente determinata da fattori cinetici una costruzione di equilibrio potrebbe non essere appropriata. Allora abbiamo valutato anche un modello cinetico dovuto a Bravais, Friedel, Donnay e Harker (BFDH).<sup>39</sup> I due modelli predicono le velocità di crescita  $R_{hkl}$  di specifiche facce ( $hkl$ ) del cristallo in base alle eq. 1 e 2:

$$\text{Wulff: } R_{hkl} \propto \gamma_{hkl} \quad (1)$$

$$\text{BFDH: } R_{hkl} \propto \frac{1}{d_{hkl}} \quad (2)$$

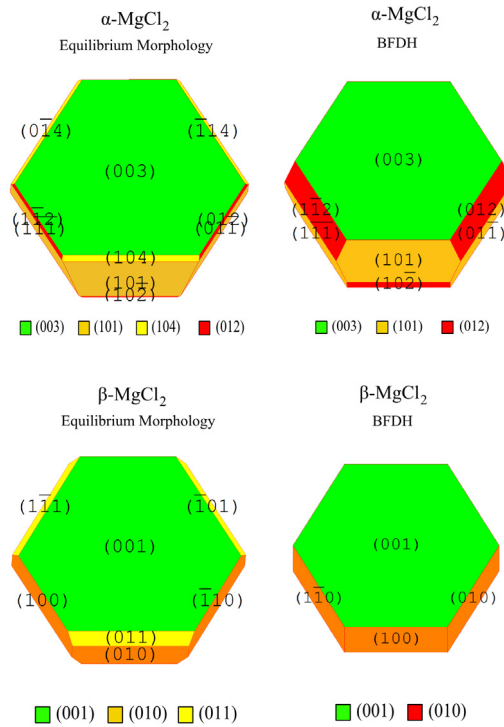
I due modelli spesso offrono buone predizioni per cristalli che sono stati cresciuti dal vapore.<sup>40-42</sup> Per la cristallizzazione con solvente, se le interazioni tra il solvente e il soluto sono deboli, la forma di crescita in soluzione può somigliare alla forma di crescita in vapore e quindi questi modelli possono offrire buone approssimazioni delle forme accresciute.

Usiamo il programma Shape<sup>43</sup> per identificare le forme che possibilmente dominano l'abito cristallino. Questo programma usa le relazioni tra reticolo diretto e reciproco con le equazioni per calcolare le distanze interplanari e gli angoli date nelle Tabelle internazionali di cristallografia.<sup>32</sup> Il programma permette la riduzione della distanza interplanare in base al gruppo spaziale di simmetria e elenca le forme in accordo con le loro distanze interplanari. Una volta che la lista delle possibili forme e delle loro corrispondenti distanze interplanari è completata, si può usare l'eq1 o eq2 per ottenere la forma cristallina predetta. Riportiamo i risultati per il modello di equilibrio e per quello cinetico BFDH (Figura 1.4, Tabella 1.3).

**Tabella 1.3:** Distanze interplanari usata nel modello BFDH e no. di facce predette.

		$D$	No. di facce
$\alpha$ -MgCl <sub>2</sub>	(003)	5.89	2
	(104)	2.56	6
	(101)	3.10	6
	(012)	2.97	6
	(110)	1.82	6
	(018)	1.81	6
$\beta$ -MgCl <sub>2</sub>	(001)	5.93	2
	(010)	3.15	6
	(011)	2.78	6
	(012)	2.16	6
	(110)	1.82	6
	(111)	1.74	12

**Figura 1.4:** Morfologie predette per  $\alpha$ - e  $\beta$ -MgCl<sub>2</sub> usando modelli di equilibrio e BFDH (vedere testo). Figure generate usando il programma Shape.<sup>43</sup>



Indipendentemente dalla specifica fase di MgCl<sub>2</sub>, entrambi i modelli producono cristalli che espongono esclusivamente superfici con atomi di Mg penta coordinati. Per  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>, queste corrispondono ai tagli (104), (101) e (012); per  $\beta$ -MgCl<sub>2</sub> queste sono i tagli (010), (011) e (012). Concludiamo che nella maggior parte delle condizioni di crescita l'esposizione di Mg tetra coordinato è più che improbabile data la sua energia troppo alta. È opportuno far notare qui che l'incertezza nel calcolare le energie superficiali è sufficientemente alta da non potere completamente escludere la formazione di piccole quantità di facce con Mg tetra coordinato esposte.



## 1.4 Conclusioni

Calcoli periodici DFT sembrano dare un'eccellente descrizione del cristallo  $\text{MgCl}_2$ , ispirando confidenza nel loro uso per la modellazione delle superfici. L'inclusione di una correzione empirica per le interazioni dispersive è stata trovata essere vantaggiosa nella descrizione delle interazioni interstrato ma per il resto ha un relativo piccolo effetto sui parametri strutturali. Poiché virtualmente gli attuali modelli di siti attivi ZN richiedono solo un singolo strato, questo aspetto potrebbe non essere molto rilevante per la catalisi.

I nostri calcoli predicono che per cristalli ben cresciuti di  $\text{MgCl}_2$  l'area delle superfici che espongono Mg tetra coordinato (o anche meno coordinato) dovrebbero essere molto piccole o addirittura evanescenti. Questi risultati invocano la questione della natura dei siti attivi su  $\text{MgCl}_2$ .

Andrebbe considerata la possibilità che le dure condizioni chimiche e fisiche spesso usate per generare piccole particelle di  $\text{MgCl}_2$  possa servire non solo a generare  $\delta\text{-MgCl}_2$  (i.e. per randomizzare gli strati) ma anche per danneggiare le superfici cristalline e quindi esporre atomi di Mg insaturi altamente isolati per esempio nei gradini o nelle "buche" superficiali. Infine è possibile che i *donor* modifichino la struttura della superficie durante o dopo la crescita del cristallo. Queste possibilità saranno successivamente investigate.

## Riferimenti

- <sup>1</sup> Albizzati, E.; Giannini, U.; Collina, G.; Noristi, L.; Resconi, L. Catalysts and Polymerizations. In *Polypropylene Handbook*; Moore, E. P., Jr., Ed.; Hanser-Gardner Publications: Cincinnati, OH, 1996; Chapter 2.
- <sup>2</sup> Barbé, P. C. ; Cecchin, G. ; Noristi, L. *Adv. Polym. Sci.* **1987**, *81*, 1.
- <sup>3</sup> Corradini, P.; Busico, V.; Guerra, G. Monoalkene Polymerization: Stereospecificity. In: *Comprehensive Polymer Science*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1989; Vol. 4, Chapter 3.
- <sup>4</sup> Boor, J., Jr. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*; Academic Press: New York, 1979.
- <sup>5</sup> (a) Giannini, U. *Makromol. Chem.* **1981**, *Suppl. 5*, 216. (b) Giannini, U.; Giunchi, G.; Albizzati, E.; Barbé, P. C. *Proc. NATO Adv. Study Inst. Sect. 215* **1987**, 473.
- <sup>6</sup> Corradini, P.; Barone, V.; Fusco, R.; Guerra, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1983**, *113*, 601.
- <sup>7</sup> (a) Monaco, G.; Toto, M.; Guerra, G.; Corradini, P.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8953. (b) Toto, M.; Morini, G.; Guerra, G.; Corradini, P.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1134.
- <sup>8</sup> (a) Albizzati, E.; Giannini, U.; Morini, G.; Galimberti, G.; Barino, L.; Scordamaglia, R. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 73. (b) Barino, L.; Scordamaglia, R. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 101.
- <sup>9</sup> Busico, V.; Cipullo, R.; Monaco, G.; Talarico, G.; Vacatello, M.; Chadwick, J. C.; Segre, A. L.; Sudmeijer, O. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4173.
- <sup>10</sup> (a) Auriemma, F.; De Rosa, C. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5803. (b) Auriemma, F.; De Rosa, C. *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 68. (b) Vittadello, M.; Stallworth, P.E.; Alamgir, F.A.; Suarez, S.; Abbrent, S.; Drain, C.M.; Di Noto, V.; Greenbaum, S. G. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2513.
- <sup>11</sup> Trubitsyn, D. A.; Zakharov, V. A.; Zakharov, I. I. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *270*, 164.
- <sup>12</sup> Taniike, T.; Terano, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1918.
- <sup>13</sup> Brambilla, L.; Zerbi, G.; Piemontesi, F.; Nascetti, S.; Morini, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *263*, 103.
- <sup>14</sup> Seth, M.; Margl, P. M.; Ziegler, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7815.
- <sup>15</sup> Boero, M.; Parrinello, M.; Weiss, H.; Hueffer, S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5096.

- <sup>16</sup> (a) Saunders, V. R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causà, M.; Harrison, N. M.; Zicovich-Wilson, C. M. *CRYSTAL'98. User Manual*; Turin University: Turin, Italy, 1999. (b) Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; Lunell, M. *Crystal 2006 User Manual*; Turin University: Turin, Italy.
- <sup>17</sup> Dovesi, R.; Pisani, C.; Roetti, C.; Saunders, V. R. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 5781.
- <sup>18</sup> Causà, M.; Dovesi, R.; Orlando, R.; Pisani, C.; Saunders, V. R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 909.
- <sup>19</sup> Pisani, C.; Dovesi, R.; Roetti, C. *Lecture Notes in Chemistry*; Springer Verlag: Heidelberg, Germany, 1988, p 48.
- <sup>20</sup> Zicovich-Wilson, C. M.; Dovesi, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67*, 299.
- <sup>21</sup> Pisani, C.; Causà, M.; Dovesi, R.; Roetti, C. *Progr. Surf. Sci.* **1987**, *25*, 119.
- <sup>22</sup> Mc Carthy, M. I.; Harrison, N. M. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 8574.
- <sup>23</sup> Harrison, N. M.; Saunders, V. R. *J. Phys.: Condensed Matter* **1992**, *4*, 3873.
- <sup>24</sup> Prencipe, M.; Zupan, A.; Dovesi, R.; Aprà, E.; Saunders, V. R. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 3391.
- <sup>25</sup> Causà, M.; Prencipe, M.; Dovesi, R.; Saunders, V. R. *J. Phys.: Condensed Matter* **1993**, *5*, 2969.
- <sup>26</sup> Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- <sup>27</sup> Causà, M.; Zupan, A. *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *S28*, 633.
- <sup>28</sup> Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463.
- <sup>29</sup> Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *26*, 1787.
- <sup>30</sup> Partin, D. E.; O'Keeffe, M. *J. Solid State Chem.* **1991**, *95*, 176.
- <sup>31</sup> Bassi, W. I.; Polato, F.; Calcaterra, M.; Bart, J. C. J. *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 297.
- <sup>32</sup> Henry, N. F. M., Lonsdale, K., Eds. *International Tables for Crystallography*; Kynoch Press: Birmingham, U.K., 1952.
- <sup>33</sup> Burzlaff, H.; Hountas, A. *J. Appl. Cryst.* **1982**, *15*, 464.
- <sup>34</sup> Kokalj, A. *Comp. Mat. Sci.* **2003**, *28*, 155.
- <sup>35</sup> (a) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 45. (b) Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edgington, P. R.; Kessler, M. K.; Macrae, C. F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 389. (c) [www.ccdc.cam.ac.uk/support/product\\_references/](http://www.ccdc.cam.ac.uk/support/product_references/), accessed December 2008.
- <sup>36</sup> Causà, M.; Dovesi, R.; Pisani, C.; Roetti, C. *Surf. Sci.* **1989**, *215*, 259.

- <sup>37</sup> (a) Di Noto, V.; Zannetti, R.; Bresadola, S.; Marigo, A.; Marega, C.; Valle, G. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *190*, 279. (b) Xiao, S. J.; Qian, M. X.; Zhu, N. J.; Tang, Y. Q. *Sci. Sin. Ser.* **1987**, *B 30*, 1247 (c) Di Noto, V.; Bresadola, S.; Zannetti, R.; Viviani, M.; Valle, G.; Bandoli, G. *Z. Kristallogr.* **1992**, *201*, 161.
- <sup>38</sup> Wulff, G. *Z. Kristallogr.* **1901**, *34*, 449.
- <sup>39</sup> Donnay, J. D. H.; Harker, D. *Am. Mineral.* **1937**, *22*, 463.
- <sup>40</sup> Berkovitch-Yellin, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8239.
- <sup>41</sup> Docherty, R.; Roberts, K. J. *J. Cryst. Growth* **1988**, *88*, 159.
- <sup>42</sup> Docherty, R.; Clydesdale, G.; Roberts, K. J.; Bennema, P. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1991**, *24*, 89.
- <sup>43</sup> SHAPE V7.2.1; Shape Software: Kingsport, TN, 2006 ([www.shapesoftware.com](http://www.shapesoftware.com)), ultimo accesso Ottobre 2009.
- <sup>44</sup> Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>

## Capitolo II

### Adsorbimento di $\text{TiCl}_4$

#### 2.1 Introduzione

La scoperta dei catalizzatori Ziegler-Natta (ZN) per la polimerizzazione dell'etilene e del propilene ha rivoluzionato la produzione industriale della plastica. La prima generazione di catalizzatori per la produzione di polipropilene isotattico era basata su  $\text{TiCl}_3$  (tal quale o generato *in situ*).<sup>1-4</sup> In seguito fu scoperto che catalizzatori migliori potevano essere ottenuti generando specie attive di Ti su un supporto di  $\text{MgCl}_2$ .<sup>1</sup> In questo modo, una percentuale più alta di titanio è attiva e l'uso di vari *donor* e additivi permette un più preciso controllo della stereochimica, incorporazione di comonomeri, etc.

Una procedura standard per generare tali catalizzatori ZN supportati consiste nella comacinazione del supporto  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  e *donor* interno, successivamente rimozione dell'eccesso di  $\text{TiCl}_4$  e *donor* mediante lavaggio, e infine attivazione del catalizzatore mediante una miscela di alluminio alchili e *donor* esterni. Catalizzatori preparati in questo modo tipicamente contengono 1-2% in peso di titanio. L'idea accettata della preparazione di questi catalizzatori è che  $\text{TiCl}_4$  adsorbe fortemente su certi siti della superficie di  $\text{MgCl}_2$  (possibilmente modulati dal *donor* interno), e resta fermamente legato a questi siti durante il successivo lavaggio, attivazione e catalisi. Se quest'immagine è corretta, una chiara conoscenza di quali siano i siti superficiali di  $\text{MgCl}_2$  che possano legare fortemente  $\text{TiCl}_4$  potrebbe portare alla comprensione dell'ubicazione e dell'intorno chimico dei siti attivi. Sfortunatamente è estremamente difficile ottenere tale dettagliata conoscenza dagli esperimenti. Perfino la natura delle superfici di  $\text{MgCl}_2$  esposte nei catalizzatori supportati non ancora è stata chiaramente stabilita. In quello che forse è l'esperimento più rilevante della scienza delle superfici, Magni e Somorjai<sup>5</sup> hanno studiato l'interazione di  $\text{TiCl}_4$  con  $\text{MgCl}_2$  cresciuto in modo epitassiale su un supporto di oro. Essi hanno trovato che a basse temperature (<110 K),  $\text{TiCl}_4$  lega solo debolmente ed è completamente rimosso con il vuoto. Se, dopo aver condensato  $\text{TiCl}_4$  su  $\text{MgCl}_2$ , la temperatura viene prima innalzata a 300 K, una parte di  $\text{TiCl}_4$  risulta essere fortemente legata e richiede un riscaldamento estremo (temperatura di sublimazione di  $\text{MgCl}_2$ !) per essere rimossa. L'ammontare di  $\text{TiCl}_4$  fortemente legato sembra corrispondere approssimativamente al "valore magico" 1-2% in peso di Ti osservato nella attuale preparazione del catalizzatore.

Somorjai ascrive il forte legame all'incorporazione nel *bulk* di  $\text{MgCl}_2$ . Tentativi di depositare  $\text{MgCl}_2$  in presenza di un largo eccesso di  $\text{TiCl}_4$  non hanno avuto successo.<sup>6</sup>

Terano ha riportato che l'adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  su superfici di  $\text{MgCl}_2$  modifica seriamente i cristalli e fa sì che le dimensioni delle superfici siano non più grandi di quelle atomiche.<sup>7</sup>

Il problema dell'adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  è stato studiato dal punto di vista computazionale da numerosi gruppi. Strano a dirsi, le energie di legame di  $\text{TiCl}_4$  calcolate da diversi gruppi variano consistentemente. Martinsky trova che l'adsorbimento sia di  $\text{TiCl}_4$  *monomero* che di  $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$  *dimerico* sulla superficie (104) è forte, cosa che corrisponde alla visione classica della competizione tra siti di Ti "selettivi" e "non selettivi".<sup>8</sup> Risultati completamente opposti sono stati ottenuti da Ziegler, che conclude che non c'è alcun sito di legame stabile per  $\text{TiCl}_4$  su  $\text{MgCl}_2$ ;<sup>9</sup> egli propone che, invece, il titanio lega nella forma ridotta, sebbene la natura del riducente richiesto per questo processo non è stata specificata. Intermedia tra queste due posizioni è quella di Parrinello che trova nessun adsorbimento di  $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$  *dimerico* sulla superficie (104) ma solo un legame relativamente debole di  $\text{TiCl}_4$  sulla (110);<sup>10</sup> Cavallo similmente trova nessun legame sulla superficie (104) ma un relativamente debole legame sulla (110).<sup>11</sup> Taniike anche trova un miglior adsorbimento sulla superficie (110) che sulla (104).<sup>12</sup> È interessante notare che un "debole legame" non è in disaccordo con le osservazioni sperimentali, ma immaginare che  $\text{TiCl}_4$  resti bloccato sulla superficie fin quando non è stato attivato è improbabile, o comunque non concorda con l'idea prima descritta.

Nel capitolo precedente abbiamo riportato uno studio del bulk e delle superfici di  $\text{MgCl}_2$ , inteso a offrire una più chiara immagine dei siti superficiali disponibili sul supporto.<sup>13</sup> La principale conclusione è stata che – in assenza di fattori esterni –  $\text{MgCl}_2$  dovrebbe esporre solo i piani basali e le superfici con atomi di Mg penta coordinato (i.e. (104) per  $\alpha\text{-MgCl}_2$ ). Le energie delle superfici che espongono Mg tetra coordinato sono alte al punto che solo un piccolo ammontare di esse è atteso in cristalli accresciuti normalmente; l'esposizione di siti di Mg addirittura meno favoriti sembra poco probabile tranne eventuali imperfezioni (bordi, angoli, gradini). Nel presente capitolo, studiamo l'interazione di  $\text{TiCl}_4$  con le superfici (001), (104) e (110) di  $\text{MgCl}_2$ , con particolare attenzione agli aspetti tecnici dei calcoli che possono spiegare i risultati divergenti ottenuti nei precedenti studi: scelta del funzionale, set di base, correzione del contributo dispersivo del VdW, e ricoprimento. Si mostrerà che tutto, tranne il ricoprimento, sono cruciali per i risultati ottenuti. L'inusuale sensibilità alla scelta del metodo spiega in parte il ventaglio di risultati precedentemente accennato. Infine tentiamo di raggruppare l'energie di adsorbimento e discutere le implicazioni per la formazione di catalizzatori.

## 2.2 Metodi computazionali

Studiamo l'adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  su superfici di  $\text{MgCl}_2$  usando sia calcoli periodici DFT che un approccio *cluster*. Calcoli periodici DFT vengono effettuati su  $\text{TiCl}_4$  adsorbito su superfici di cristallo di  $\text{MgCl}_2$  con il programma CRYSTAL08.<sup>14</sup> La periodicità è stata tenuta in considerazione usando condizioni cicliche al contorno. Le serie infinite degli integrali di Coulomb sono state approssimate con tecniche di Ewald,<sup>15</sup> mentre le serie infinite di scambio, rappresentanti essenzialmente interazioni a corto raggio, sono state troncate assicurando la convergenza sull'energia e le relative osservabili.<sup>16</sup> La risoluzione dell'effettiva equazione monoelettronica di Schrödinger è stata ottenuta nello spazio reciproco. I punti  $k$  sono stati campionati su una superficie regolare.<sup>17</sup> La simmetria è stata implementata sia nello spazio diretto (per minimizzare il numero di integrali molecolari necessari) che nello spazio reciproco (per effettuare la diagonalizzazione).<sup>18</sup> Il substrato è stato rappresentato da un numero di strati atomici. La convergenza delle proprietà della superficie verso il numero di strati atomici, che è normalmente veloce a causa del decadimento esponenziale del campo elettrostatico ortogonalmente alla superficie, lo diviene solo moderatamente per superfici ioniche,<sup>19</sup> a causa della propagazione degli effetti dei legami pendenti sulla superficie. L'uso di una vera simmetria traslazionale 2-D invece della 3-D permette di studiare le superfici con modelli che hanno un vuoto infinito su di esse; questo evita il complicato problema (particolarmente con solidi altamente ionici) di definire il potenziale all'infinito. I criteri di convergenza sono stati  $4.5 \times 10^{-4}$  hartree per i gradienti,  $10^{-9}$  hartree per l'energia dei calcoli *cluster* e,  $10^{-7}$  hartree per l'energia dei calcoli periodici. Calcoli *cluster* sono stati eseguiti con lo stesso programma CRYSTAL08, funzionali e set di basi, usando nessuna periodicità.

L'energia di adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$ ,  $\Delta E_{\text{Ad}}$ , è calcolata in accordo all'eq. (1):

$$\Delta E_{\text{Ad}} = \frac{E_{\text{MgCl}_2(\text{hkl})/\text{TiCl}_4\text{opt}} - E_{\text{MgCl}_2(\text{hkl})\text{opt}} - n_{\text{TiCl}_4} \cdot E_{\text{TiCl}_4\text{opt}}}{n_{\text{TiCl}_4}} \quad (1)$$

dove  $E_{\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{opt}}$  è l'energia totale del sistema ottimizzato con  $\text{TiCl}_4$  legato sulla superficie di  $\text{MgCl}_2$ , mentre  $E_{\text{MgCl}_2}$  è l'energia della superficie ottimizzata senza  $\text{TiCl}_4$ ,  $E_{\text{TiCl}_4}$  è l'energia della molecola di  $\text{TiCl}_4$  in fase gas e  $n_{\text{TiCl}_4}$  è il numero di molecole di  $\text{TiCl}_4$  adsorbite. Un valore negativo corrisponde ad un adsorbimento esotermico.

Spesso l'adsorbimento porta a un significativo cambiamento della geometria. Per investigare l'influenza che tale cambiamento ha sui valori delle energie di adsorbimento, l'energia di legame per atomo di Ti è stata decomposta come segue (eq. (2)):<sup>20</sup>

$$\Delta E_{\text{Ad}} = \Delta E_{\text{Inter}} + \Delta E_{\text{Intra}} \quad (2)$$

Qui,  $\Delta E_{\text{Inter}}$  è l'energia di interazione tra  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{MgCl}_2$  pre-organizzati (eq. (3)), e  $\Delta E_{\text{Intra}}$  è l'energia richiesta per questa pre-organizzazione (eq. (4)):

$$\Delta E_{\text{Inter}} = \frac{E_{\text{MgCl}_2(\text{hkl})/\text{TiCl}_4 \text{ opt}} - E_{\text{MgCl}_2(\text{hkl}) \text{ def}} - n_{\text{TiCl}_4} \cdot E_{\text{TiCl}_4 \text{ def}}}{n_{\text{TiCl}_4}} \quad (3)$$

$$\Delta E_{\text{Intra}} = \frac{n \cdot \Delta E_{\text{Intra TiCl}_4} + \Delta E_{\text{Intra MgCl}_2(\text{hkl})}}{n_{\text{TiCl}_4}} \quad (4)$$

Dove  $E_{\text{MgCl}_2(\text{hkl}) \text{ def}}$  è l'energia di *single-point* ottenuta dall'addotto ottimizzato ma senza la sua molecola di  $\text{TiCl}_4$ , e  $E_{\text{TiCl}_4 \text{ def}}$  è l'energia di *single-point* ottenuta da  $\text{TiCl}_4$  nella geometria che esso ha nell'addotto. Infine separiamo  $\Delta E_{\text{Intra}}$  in due componenti:  $\Delta E_{\text{Intra TiCl}_4}$  e  $\Delta E_{\text{Intra MgCl}_2}$  (eq. 5) per comprendere quale deformazione ha il più alto costo nel processo di adsorbimento.

$$\Delta E_{\text{Intra TiCl}_4} = E_{\text{TiCl}_4 \text{ def}} - E_{\text{TiCl}_4 \text{ opt}} \quad \Delta E_{\text{Intra MgCl}_2} = E_{\text{MgCl}_2(\text{hkl}) \text{ def}} - E_{\text{MgCl}_2(\text{hkl}) \text{ opt}} \quad (5)$$



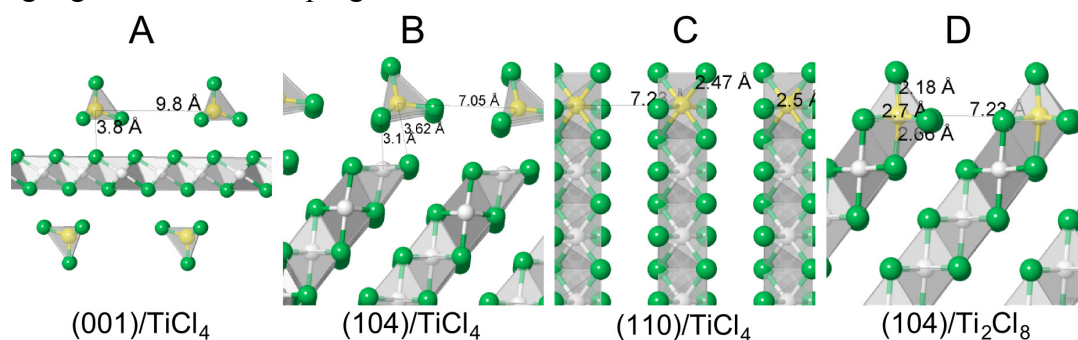
## 2.3 Risultati e discussione

### 2.3.1 Siti superficiali

La Figura 2.1 mostra i modi di adsorbimento considerati in questo studio:

- Al piano basale, con nessun diretta interazione Mg-TiCl<sub>4</sub>
- A ponte tra atomi di Mg vicini sulla superficie (104).
- Legati a due atomi di cloro esposti sulla superficie (110).
- Adsorbimento come dimero sulla superficie (104).

**Figura 2.1:** Geometrie ottimizzate di TiCl<sub>4</sub> adsorbito su superfici di MgCl<sub>2</sub>. A: Addotto (001)/TiCl<sub>4</sub>; B: Addotto (104)/TiCl<sub>4</sub> *monomero*; C: Addotto (110)/TiCl<sub>4</sub>; D: Addotto (104)/Ti<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> *dimerico*. Vista parallela al piano basale. Distanze in Å, angoli in gradi. Disegni generati usando il programma Jmol.<sup>28</sup>



Definiamo i modi a) e b) fisisorbimento perché comportano piccole deformazioni delle molecole di TiCl<sub>4</sub> adsorbite. Nei modi c) e d), gli atomi di Ti hanno una geometria di coordinazione completamente differente (ottaedrica), e per questo lo consideriamo chemisorbimento. Tuttavia, il termine “chemisorbimento” usato qui non vuole indicare un forte legame.

### 2.3.2 Scelta del funzionale

La Tabella 2.1 mostra le energie di adsorbimento trovate in letteratura e generate nel presente lavoro. Innanzitutto concentriamoci sulla scelta del funzionale. Perfino con i nostri risultati, tutti generati con lo stesso programma e set di base, il ventaglio di energie di adsorbimento per il processo di “chemisorbimento” ricopre un intervallo di 40 kJ·mol<sup>-1</sup> (B3LYP vs PBE). Il funzionale puro PBE è generalmente più attrattivo/meno repulsivo rispetto al funzionale ibrido B3LYP,<sup>21</sup> ciò nonostante questa differenza è sorprendente. Per i modi di “fisisorbimento”, il ventaglio di numeri è molto più piccolo (circa 10 kJ·mol<sup>-1</sup>).

Concludiamo che parte delle differenze è dovuta a una diversa descrizione della deformazione geometrica e/o elettronica di  $\text{TiCl}_4$  quando la geometria della specie chemisorbita cambia in un intorno ottaedrico. Inoltre calcoli separati su  $\text{TiCl}_4$  deformato (Tabella A2.1 in Appendice) mostrano che la deformazione costa meno con il funzionale PBE che con il funzionale B3LYP, di circa  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per la specie (110), o circa  $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per il Ti *dimerico* sulla (104).

**Tabella 2.1:** Energie di adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): confronto tra funzionali.

Programma	Funzionale/Base	Fisisorbimento		Chemisorbimento	
		(001)/ $\text{TiCl}_4$	(104)/ $\text{TiCl}_4$	(110)/ $\text{TiCl}_4$	(104)/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$
Crystal <sup>14</sup>	B3LYP/BB	+1.0 <sup>a</sup>	-2.5 <sup>a</sup>	+4.2 <sup>a</sup>	+35.1 <sup>a</sup>
	BP86/BB	+1.3 <sup>a</sup>		-15.9 <sup>a</sup>	
	BLYP/BB	+3.8 <sup>a</sup>		+15.1 <sup>a</sup>	
	PBE/BB	-7.1 <sup>a</sup>	-13.8 <sup>a</sup>	-33.5 <sup>a</sup>	-4.6 <sup>a</sup>
	PWGGA/BB	-9.2 <sup>a</sup>		-37.2 <sup>a</sup>	
	B3LYP-D/BB	-31.3 <sup>a</sup>	-44.8 <sup>a</sup>	-67.8 <sup>a</sup>	-40.9 <sup>b</sup>
ADF <sup>9</sup>	BP86/STO-TZ		-4.1 <sup>c</sup>	-31.0 <sup>c</sup>	
Car-Parrinello <sup>10</sup>	BLYP/Pseudo		(-8.4) <sup>d</sup>	-168.7	
DMol3 <sup>12</sup>	PBE/Pseudo		-54.4 <sup>e</sup>	-82.9 <sup>a</sup>	
VASP <sup>8</sup>	PWGGA/Ultrasoft.		+12.6	-129.7	-72.0

<sup>a</sup> Ricoprimento: (001)/ $\text{TiCl}_4$ :  $3\times 2$ ; (104)/ $\text{TiCl}_4$ :  $4\times 1$ ; (110)/ $\text{TiCl}_4$ :  $2\times 2$ ; (104)/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$ :  $4\times 1$ . <sup>b</sup> Ricoprimento: (104)/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$ :  $3\times 1$ . <sup>c</sup> Ricoprimento: (104)/ $\text{TiCl}_4$ :  $2\times 0$ ; (110)/ $\text{TiCl}_4$ :  $2\times 0$ . <sup>d</sup> Il rilassamento statico del sistema dà un legame molto debole di  $-8.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ma, non appena un rilassamento dinamico viene permesso,  $\text{TiCl}_4$  vola via come molecola libera. <sup>e</sup> Superficie (100) modificata, con Mg penta coordinato sulla superficie simile alla superficie (104)  $3\times 1$ .

### 2.3.3 Correzioni alla dispersione

Il DFT è noto sottostimare le interazioni deboli (forze dispersive). Un modo pratico per correggere questo errore è introdurre una correzione empirica che tenga conto della dispersione (“DFT-D”). Nei nostri precedenti studi su  $\text{MgCl}_2$ , l’inclusione di tale correzione è stata importante in particolare per la descrizione delle interazioni deboli interstrato.<sup>13</sup> Usando i parametri proposti da Grimme,<sup>22,23</sup> (con il B3LYP-D<sup>24</sup>) l’energia di legame di  $\text{TiCl}_4$  subisce un incremento di circa  $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per i due siti di chemisorbimento (Tabella 2.1).

Un tale incremento dell’energia non sembra essere completamente ragionevole, ed è possibile che i parametri dati da Grimme (ottimizzati per atomi neutri) non siano completamente appropriati per sistemi altamente ionici qui considerati. Tuttavia i risultati indicano che la dispersione contribuisce significativamente e probabilmente nell’ordine di  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 2.3.4 Effetto del set di base, BSSE

Diversamente dai metodi di correlazione elettronica, calcoli DFT sono di solito non estremamente sensibili alle dimensioni del set di base assunto.<sup>25</sup> Questa è un'importante considerazione, perché sia calcoli su sistemi periodici che grandi modelli *cluster* di questi sistemi diventano facilmente irrealizzabili con l'uso di grandi set di base. Per questa ragione, in molti studi su modelli *cluster*<sup>9,11</sup> come in modelli periodici sono stati usati set di base di qualità approssimativamente DZVP. Nel lavoro di Ziegler<sup>9</sup> è stato usato un set di base TZVP su Ti ma solo DZVP su Mg e Cl. In gran parte del presente lavoro, abbiamo usato una base di qualità DZVP su Mg e Ti, e una di qualità TZVP su Cl; questa base sarà chiamata "BB" d'ora innanzi. A nostro avviso ciò ha senso, poiché in questi sistemi ionici gli orbitali di valenza sia di Mg che di Ti sono quasi vuoti (e quindi non necessitano di molta flessibilità), mentre gli orbitali di valenza del Cl 3s e 3p sono tutti doppiamente pieni. Comunque, verifichiamo esplicitamente l'effetto del cambiamento della dimensione del set di base sull'energia di adsorbimento. I risultati sono riassunti nelle Tabelle 2.2 e 2.3 (dati più completi possono essere trovati in Appendice Tabella A2.2).

**Tabella 2.2:** TiCl<sub>4</sub> legato a un *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (kJ·mol<sup>-1</sup>): Energia di legame per diversi set di base.<sup>a</sup>

Set di basi	$\Delta E_{\text{bind}}$
BB	
Mg, Cl, Ti	-10.9
Mg, Ti	-85.4
Cl, Ti	-16.7
Mg, Cl	-28.9

<sup>a</sup> Una lista più dettagliata degli effetti del set di base è in Appendice Tabella A2.2.

**Tabella 2.3:** Errore di sovrapposizione del set di base per (MgCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub>/TiCl<sub>4</sub> (kJ·mol<sup>-1</sup>).

Set di base	$\Delta E_{\text{BSSE}}$		Totale
	(MgCl <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>	TiCl <sub>4</sub>	
BB	9.6	15.1	25.1
DZVP	45.2	21.8	67.0
TZVP	9.6	7.1	17.2

Partendo con il nostro set di base BB, riducendo la qualità del set di base su Cl da TZVP a DZVP (Tabella 2.2, riga 1 e 2) l'energia di legame di TiCl<sub>4</sub> sulla superficie (110) incrementa di circa 75 kJ·mol<sup>-1</sup>! Questo sembra essere dovuto principalmente all'errore di sovrapposizione del set di base (BSSE):<sup>26</sup> per un calcolo con modello *cluster* costituito da TiCl<sub>4</sub> + 8 MgCl<sub>2</sub>, il BSSE (calcolato con il metodo standard del contrappeso<sup>26</sup>) incrementa da 25 a 67 kJ·mol<sup>-1</sup> andando dal nostro set di base BB al set DZVP. D'altra parte

migliorare ulteriormente la base BB ingrandendo il set di base su Mg e Ti passando dalla qualità DZVP a TZVP ha un effetto molto piccolo. L'effetto è piccolo per Mg (circa 6  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ : Tabella 2, riga 1 e 3) mentre per Ti è significativo (circa 18  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , riga 1 e 4), comunque molto più piccolo di Cl. I valori di BSSE calcolati con il *cluster* mostrano un simile andamento, decrementando di circa 8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  nell'andare dal set di base BB a TZVP (Tabella 2.3).

Concludiamo che la base DZVP è accettabile per Mg e Ti, ma chiaramente non per Cl, e che la nostra base BB è un ragionevole compromesso tra accuratezza ed efficienza per grandi sistemi. Usare una base troppo piccola su Cl porta a una forte sovrastima dell'energia di legame di  $\text{TiCl}_4$ , e questo probabilmente spiega la differenza di circa 50  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  tra i nostri valori calcolati con il PBE e quelli di Taniike.<sup>12</sup> Il confronto con calcoli con onde piane è più difficile. Nella nostra esperienza un set di base di tipo gaussiane localizzate da risultati confrontabili a quelli ottenuti usando onde piane quando è adottato lo stesso funzionale della densità elettronica e quando è ragionevolmente garantita la convergenza rispetto ai parametri computazionali. Recentemente abbiamo studiato le proprietà delle superfici di  $\text{SnO}_2$  con entrambi i metodi ottenendo comparabili energie di formazione di superfici, intervalli di bande elettroniche e strutture di equilibrio.<sup>27</sup>

### 2.3.5 Ricoprimento

L'effetto del ricoprimento sull'energia di legame di  $\text{TiCl}_4$  è stato investigato brevemente. Per ciascuno dei quattro modi considerati, valutiamo l'energia per “massimo” e “medio” ricoprimento. Definiamo massimo un ricoprimento in cui l'adsorbente si lega su tutti i siti di Mg superficiali disponibili, mentre medio quello dove l'adsorbente lascia liberi alcuni siti superficiali. Per il primo tipo è richiesta una supercella di dimensioni più piccola rispetto al secondo. I risultati (Tabella 2.4) mostrano che il ricoprimento ha una piccola influenza sull'energia di adsorbimento, tranne per il fisisorbimento sulla (104) dove per massimo ricoprimento le molecole di  $\text{TiCl}_4$  sono così vicine le une alle altre che iniziano a respingersi.

**Tabella 2.4:** Energie di adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ): effetto del ricoprimento.

Ricoprimento	Fisisorbimento				Chemisorbimento			
	(001)/ $\text{TiCl}_4$		(104)/ $\text{TiCl}_4$		(110)/ $\text{TiCl}_4$		(104)/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$	
	DFT	DFT-D	DFT	DFT-D	DFT	DFT-D	DFT	DFT-D
Medio	3×2		4×1		2×2		4×1	
	+1.0	-31.3	-2.5	-44.8	+4.2	-67.8	+35.1	
Massimo	2×2		2×1		1×1		3×1	
	+2.6		+11.8		-1.0	-71.8	+36.3	-40.9

### 2.3.6 Termodinamica

È chiaro dalla precedente discussione che ottenere numeri ragionevoli per l'adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  non è facile. Decidiamo, allora, di tenere la previsione "ottimistica" dell'energia di adsorbimento usando il B3LYP-D con il set di base BB, senza tentare di correggere il BSSE. Sembra verosimile che la correzione alla dispersione usata sia troppo grande; sia questo che la mancanza della correzione del BSSE sono attesi pregiudicare il calcolo verso un più forte legame.

La Tabella 2.5 mostra i risultati dei calcoli dell'energia libera per ciascuno dei modi di adsorbimento. L'adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  sia *monomero* che *dimerico* sulla superficie (104) è endoergonico. Il fisisorbimento sul piano basale è debolmente esoergonico ( $-5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Il chemisorbimento sulla superficie (110), con un  $\Delta G^\circ$  di  $-8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (corrispondente a una pressione di equilibrio di  $\text{TiCl}_4$  di circa  $3\cdot 10^{-2}$  bar), è appena più favorevole degli altri.

**Tabella 2.5:** Analisi dell'energia ed energia libera di adsorbimento ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

	cell	Analisi				Calcolo dell'energia libera					
		$\Delta E_{\text{Ad}}$	$\Delta E_{\text{Inter}}$	$\Delta E_{\text{Intra}}$	$\Delta E_{\text{Intra}}$	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$	$\Delta ZPE$	$\Delta E_{\text{Th}}$	$\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$
				TiCl <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>						
(001)/TiCl <sub>4</sub>	3×2	+1.0	-0.4	+1.3	+0.1	-31.3	+6.0	+20.3	-7.5	-2.5	-5.0
(104)/TiCl <sub>4</sub>	4×1	-2.5	-3.4	+0.7	+0.2	-44.8	+6.5	+11.2	-29.6	-41.2	+11.6
(110)/TiCl <sub>4</sub>	1×1	-1.0	-197.4	+139.8	+56.6	-71.8	+2.3	+4.2	-67.8	-59.4	-8.4
(104)/Ti <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	3×1	+36.3	-111.8	+94.0	+54.1	-40.9	+4.5	+5.9	-33.0	-61.8	+28.8
(110)/CO	1×1	-28.5	-28.9	+0.4	0.0	-40.2	+5.4	+0.8	-36.5	-42.3	+5.8
(110)/H <sub>2</sub> O	1×1	-131.7	-132.6	+0.9	0.0	-146.9	+11.3	+0.8	-137.3	-43.9	-93.4

$\Delta E_{\text{Ad}}$ : Energia elettronica di  $\text{TiCl}_4$  adsorbito sulla superficie;  $\Delta E_{\text{inter}}$ ,  $\Delta E_{\text{intra}}$  vedere testo;  $\Delta E_{\text{Ad-D}}$ : Energia elettronica inclusiva del contributo dispersivo;  $\Delta ZPE$ : energia di punto zero;  $\Delta E_{\text{Th}}$ : contributi traslazionali, rotazionali e vibrazionali all'entalpia;  $pV$  termine costante e uguale a  $-2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ$ : Entalpia standard;  $T\Delta S^\circ$ : Entropia standard a 298.15 K;  $\Delta G^\circ$ : Energia standard di Gibbs.

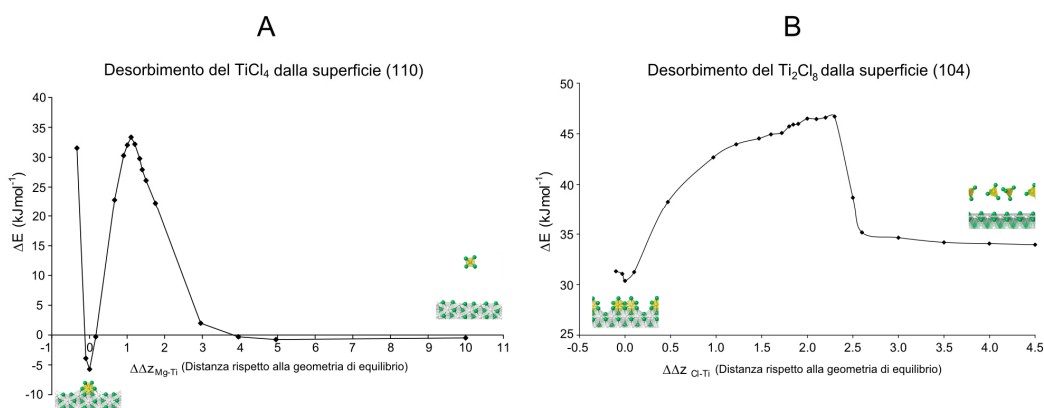
Di certo ci sono significativi margini di errori associati a queste predizioni. Tuttavia, dato le nostre assunzioni "ottimistiche" (*vide supra*) la reale energia di legame di  $\text{TiCl}_4$  è probabile che sia meno favorevole dei valori in Tabella 2.5. Questi risultati sembrano difficili da riconciliare con l'idea di un forte legame di  $\text{TiCl}_4$  a specifici siti superficiali di  $\text{MgCl}_2$ .

### 2.3.7 Cinetica

Si potrebbe immaginare che, se  $\text{TiCl}_4$  si lega debolmente a  $\text{MgCl}_2$ , le unità di  $\text{TiCl}_4$  una volta legate potrebbero ancora essere tenute sulla superficie da una significativa barriera di dissociazione. Investighiamo questo aspetto calcolando curve di dissociazione per i modi di chemisorbimento sia sulla superficie (104) che (110) (a livello B3LYP/BB; Figura 2.2).

Nonostante il significativo cambiamento nella geometria richiesto, la dissociazione dalla superficie (104) è virtualmente senza barriera. La dissociazione dalla superficie (110) ha una modesta barriera (stimata in  $34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  più alta rispetto all'energia dei frammenti separati), ma è ancora troppo piccola per tenere le unità di  $\text{TiCl}_4$  "bloccate" sulla superficie per esempio durante il lavaggio o l'attivazione.

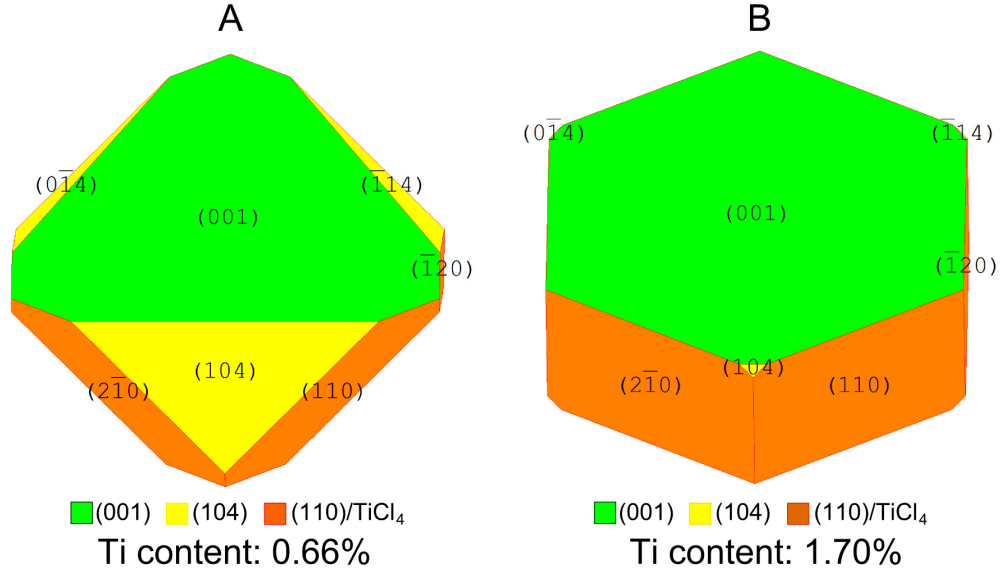
**Figura 2.2:** Curve di dissociazione di  $\text{TiCl}_4$ : (A) dal (110)/ $\text{TiCl}_4$ ; (B) dal (104)/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$ . In (B), la curva non va a zero a lunghe distanze a causa della repulsione tra le due unità monomeriche di  $\text{TiCl}_4$  dissocianti (questo costa circa  $32 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



### 2.3.8 Effetto del adsorbimento di $\text{TiCl}_4$ sulla morfologia

Nel capitolo precedente, abbiamo riportato le predizioni di morfologie preferite ottenute usando le energie di superficie calcolate; in esso abbiamo concluso che solo una parte molto piccola di Mg tetra coordinato sarebbe esposto. Tuttavia, l'adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  è esoergonico e stabilizza le facce (110) di circa  $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cosa che può influenzare la morfologia preferita (assumendo che le facce siano formate o ricostruite in presenza di  $\text{TiCl}_4$ ). Usando le energie di queste facce tetra coordinate stabilizzate (Figura 2.3a) prediciamo l'esposizione di un significativo ammontare di facce (110) ricoperte da  $\text{TiCl}_4$ , arrivando a predire un contenuto di Ti di circa 0.7% in peso. (in Appendice Tabella A2.3). Per arrivare al valore di contenuto di Ti "sperimentale" di circa 2% in peso, ci sarebbe bisogno di un'energia di legame un po' più grande (circa  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  è sufficiente), a questo punto la (110) diventa la faccia dominante (Figura 2.3b). In questa situazione, le superfici sono "saturate" da  $\text{TiCl}_4$ , e un ulteriore incremento dell'energia di legame non cambierebbe l'ammontare di  $\text{TiCl}_4$  adsorbito.

**Figura 2.3:** Morfologia di equilibrio di  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  predetta: (A) usando nostri  $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$  calcolati; (B) usando un valore più alto di  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per riprodurre il valore sperimentale di 1.7 % in peso di Ti. Disegni generati usando il programma Shape.<sup>29</sup>



### 2.3.9 Riduzione di $\text{TiCl}_4$

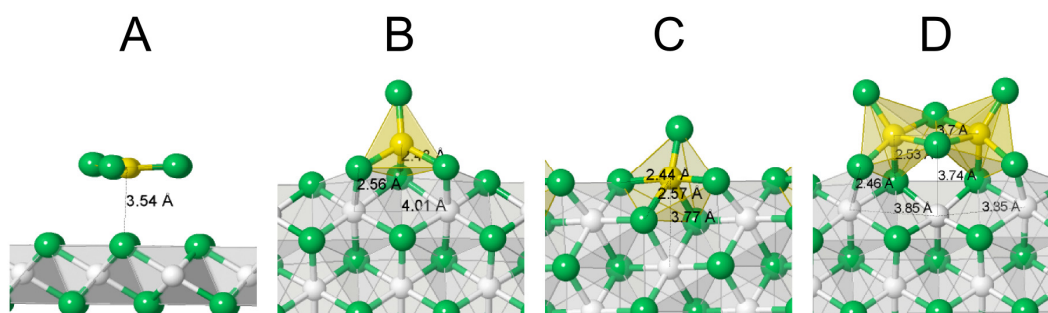
In questo paragrafo riportiamo le energie di adsorbimento di  $\text{TiCl}_3$  sulle superfici di  $\text{MgCl}_2$ . Tale processo è stato calcolato con gli stessi parametri (set di base, funzionale, etc.) adottati per il calcolo dell'adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  con l'unica eccezione per lo spin di  $\text{Ti(III)}$  che è stato studiato calcolando la funzione d'onda con spin unrestricted. Come si evince dalla Tabella 2.6,  $\text{TiCl}_3$  adsorbe fortemente su tutte le superfici, anche su quelle che non presentano insaturazione coordinativa (001). L'addotto  $(104)/\text{Ti}_2\text{Cl}_6$  presenta un minimo con accoppiamento antiferromagnetico dei due centri di  $\text{Ti(III)}$ . Dato che è improbabile l'esistenza del radicale  $\text{TiCl}_3$ , calcoliamo l'energia di adsorbimento anche scegliendo come riferimento il dimero  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$ , più stabile di ben  $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  del monomero. È interessante osservare quanto fortemente si deforma la superficie nell'adsorbire  $\text{TiCl}_3$  ( $\Delta E_{\text{IntraMgCl}_2}$  per  $(104)/\text{Ti}_2\text{Cl}_6$ :  $= +102.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

**Tabella 2.6:** Analisi dell'energia di adsorbimento di  $\text{TiCl}_3$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

	cell	$\Delta z$	$\Delta E_{\text{Ad}}$ TiCl <sub>3</sub>	$\Delta E_{\text{Inter}}$	$\Delta E_{\text{Intra}}$ TiCl <sub>3</sub>	$\Delta E_{\text{Intra}}$ MgCl <sub>2</sub>	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$ TiCl <sub>3</sub>	$\Delta E_{\text{Ad}}$ Ti <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$ Ti <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>
(001)/TiCl <sub>3</sub>	3x2	2.6	-111.1	-113.8	+2.6	+0.1	-137.4	49.5	32.7
(104)/TiCl <sub>3</sub>	4x1	12.5	-182.2	-274.7	+36.1	+56.4	-222.7	-21.7	-52.6
(110)/TiCl <sub>3</sub>	1x1	18.9	-198.4	-411.3	+133.0	+79.9	-254.0	-13.8	-53.3
(104)/Ti <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	3x1	11.2	-174.4	-293.1	+16.7	+102.0	-223.5	-37.9	-83.8

cell: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{\text{Ad TiCl}_3}$ : Energia elettronica di  $\text{TiCl}_3$  adsorbito sulla superficie;  $\Delta E_{\text{inter}}$ ,  $\Delta E_{\text{intra}}$  vedere testo;  $\Delta E_{\text{Ad-D TiCl}_3}$ : Energia elettronica inclusiva del contributo dispersivo;  $\Delta E_{\text{Ad Ti}_2\text{Cl}_6}$  e  $\Delta E_{\text{Ad-D Ti}_2\text{Cl}_6}$  energie riferite al dimero  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$ .

**Figura 2.4:** Geometrie ottimizzate di  $\text{TiCl}_3$  adsorbito su superfici di  $\text{MgCl}_2$ . A: Addotto (001)/ $\text{TiCl}_3$ ; B: Addotto (104)/ $\text{TiCl}_3$  *monomero*; C: Addotto (110)/ $\text{TiCl}_3$ ; D: Addotto (104)/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$  *dimerico*. Vista parallela al piano basale. Distanze in Å, angoli in gradi. Disegni generati usando il programma Jmol.<sup>28</sup>



### 2.3.10 Implicazioni per la preparazione del catalizzatore

Come dichiarato nell'introduzione, il quadro tradizionale della preparazione dei catalizzatori ZN prevede molecole di  $\text{TiCl}_4$  bloccate irreversibilmente sulle superfici (104) e (110) di  $\text{MgCl}_2$ ; la distribuzione sui vari siti di adsorbimento è ritenuta essere un fattore determinante per la stereo selettività del catalizzatore attivato. Se, come i nostri risultati indicano, il legame di  $\text{TiCl}_4$  alle superfici (104) e (110) di  $\text{MgCl}_2$  non è forte e irreversibile, questo quadro richiede una significativa modifica. Le seguenti possibilità possono essere immaginate:

- Adsorbimento su superfici di  $\text{MgCl}_2$  ancora meno favorevoli. Meno una superficie è favorevole, più forte sarà in generale l'interazione con  $\text{TiCl}_4$ . Allora, una superficie che espone Mg tri coordinato potrebbe probabilmente legare  $\text{TiCl}_4$  fortemente e irreversibilmente. Tali superfici sono probabilmente poco presenti nel  $\text{MgCl}_2$  puro ma possono plausibilmente essere formate se  $\text{MgCl}_2$  è macinato in presenza di  $\text{TiCl}_4$ , che può stabilizzare i siti non favoriti mentre si stanno formando.
- $\text{TiCl}_4$  lega fortemente, ma solo dopo drastica ricostruzione della superficie implicando una significativa energia di attivazione. I risultati di Somorjai<sup>5,6</sup> sembrano puntare in questa direzione. Se questo è il caso, non abbiamo ancora un'immagine chiara di tale sito ricostruito e fortemente legato.
- Reazione chimica con impurità sulla superficie.  $\text{MgCl}_2$  inevitabilmente contiene significative quantità di acqua adsorbita (che lega fortemente, Tabella 2.5). Questa potrebbe facilmente reagire con  $\text{TiCl}_4$  per formare  $\text{TiCl}_3(\text{OH})$  molecola più fortemente legante.



- Riduzione di  $\text{TiCl}_4$  durante il trattamento con  $\text{MgCl}_2$ , come originariamente proposto da Ziegler.<sup>9</sup> Sembra praticamente certo che  $\text{TiCl}_3$  o  $\text{TiCl}_2$  legano fortemente e irreversibilmente a  $\text{MgCl}_2$ . Tuttavia, una riduzione richiede la presenza in  $\text{MgCl}_2$  di impurità che agiscono come riducenti, ed è difficile immaginare come tante vie diverse per preparare il catalizzatore possano portare tutte più o meno allo stesso ammontare di Ti in  $\text{MgCl}_2$ .

- L'immagine di "debolmente legato" che emerge dal presente lavoro è attualmente corretta.  $\text{TiCl}_4$  libero e legato sono in equilibrio dinamico finché il catalizzatore non è "attivato" mediante trattamento con alluminio alchile, ridotto da Ti(IV) a Ti(III) e bloccato sulla superficie. Al momento non c'è alcun dato sperimentale che supporta questa ipotesi. Potrebbe essere possibile testare questa ipotesi usando  $\text{TiCl}_4$  marcato isotopicamente.

A dispetto delle nostre più "ottimistiche" stime dell'energia di legame di  $\text{TiCl}_4$ , resta possibile che stiamo sottostimando in qualche modo la forza dell'interazione  $\text{MgCl}_2$ - $\text{TiCl}_4$  significativamente. L'errore dovrebbe essere dell'ordine di  $50\text{-}70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  o più per arrivare alla classica immagine di  $\text{TiCl}_4$  irreversibilmente legato. Data la sensibilità dell'energia di legame calcolata ai dettagli computazionali, non possiamo escludere completamente questa possibilità al momento. Sforzi futuri hanno l'obiettivo di calibrare tali risultati con metodi correlati di altissimo livello.

## 2.4 Conclusioni

Abbiamo tentato di valutare l'energia di legame di  $\text{TiCl}_4$  sulle superfici di  $\text{MgCl}_2$  usando metodi DFT. Sembra che l'energia di legame sia molto sensibile ai dettagli del calcolo. In particolare, la scelta del funzionale, l'uso di una correzione empirica alla dispersione e la selezione del set di basi hanno tutti effetti sull'energia calcolata nell'ordine di  $40\text{-}60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Questo spiega il significativo ventaglio di energie di legame riportate in letteratura e fa sì che sia difficile arrivare a un'attendibile e accurata stima.

Persino facendo assunzioni "ottimistiche" i nostri risultati indicano che  $\text{TiCl}_4$  non lega in modo sufficientemente forte né alla superficie (104) né alla (110) tanto da essere bloccato in qualche posto durante la preparazione del catalizzatore (macinazione di  $\text{MgCl}_2$  con  $\text{TiCl}_4$ ). Questo suggerisce che l'immagine tradizionale della preparazione del catalizzatore ZN possa necessitare di una significativa revisione.

## Riferimenti

- <sup>1</sup> Albizzati, E.; Giannini, U.; Collina, G.; Noristi, L.; Resconi, L. Catalysts and Polymerizations. In *Polypropylene Handbook*; Moore, E. P., Jr., Ed.; Hanser-Gardner Publications: Cincinnati, OH, 1996; Chapter 2.
- <sup>2</sup> Barbé, P. C.; Cecchin, G.; Noristi, L. *Adv. Polym. Sci.* **1987**, *81*, 1.
- <sup>3</sup> Corradini, P.; Busico, V.; Guerra, G. Monoalkene Polymerization: Stereospecificity. In: *Comprehensive Polymer Science*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1989; Vol. 4, Chapter 3.
- <sup>4</sup> Boor, J., Jr. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*; Academic Press: New York, 1979.
- <sup>5</sup> Magni, E.; Somorjai, G. A. *Applied Surface Science* **1995**, *89*, 187.
- <sup>6</sup> Magni, E.; Somorjai, G. A. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8788.
- <sup>7</sup> Mori, H.; Sawada, M.; Higuchi, T.; Hasebe, K.; Otsuka, N.; Terano, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 245.
- <sup>8</sup> Martinsky, C.; Minot, C.; Ricart, J. M. *Surface Science* **2001**, *490*, 237.
- <sup>9</sup> Seth, M.; Margl, P. M.; Ziegler, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7815.
- <sup>10</sup> Boero, M.; Parrinello, M.; Terakura, K. *Surface Science* **1999**, *438*, 1.
- <sup>11</sup> Monaco, G.; Toto, M.; Guerra, G.; Corradini, P.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8953.
- <sup>12</sup> Taniike, T.; Terano, M. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1918.
- <sup>13</sup> Credendino, R.; Busico, V.; Causà, M.; Barone, V.; Budzelaar, P. H. M.; Zicovich-Wilson, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6525.
- <sup>14</sup> (a) Saunders, V. R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causà, M.; Harrison, N. M.; Zicovich-Wilson, C. M. *CRYSTAL'98. User Manual*; Turin University: Turin, Italy, 1999. (b) Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; Lunell, M. *Crystal 2006 User Manual*; Turin University: Turin, Italy.
- <sup>15</sup> Dovesi, R.; Pisani, C.; Roetti, C.; Saunders, V.R. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1983**, *28*, 5781.
- <sup>16</sup> Causà, M.; Dovesi, R.; Orlando, R.; Pisani, C.; Saunders, V. R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 909.
- <sup>17</sup> Pisani, C.; Dovesi, R.; Roetti, C. *Lecture Notes in Chemistry*; Springer Verlag; Heidelberg, Germany, 1988, vol. 48.

- <sup>18</sup> Zicovich-Wilson, C. M.; Dovesi, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67*, 299.
- <sup>19</sup> (a) Pisani, C.; Causà, M.; Dovesi, R.; Roetti, C. *Progr. Surf. Sci.* **1987**, *25*, 119. (b) Finazzi, E.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 220; (c) Torres, D.; Illas, F.; Lambert, R. M. *J. Catal.* **2008**, *280*, 380; (d) Fernandez, S.; Markovits A.; Minot, C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16491.
- <sup>20</sup> Jacobsen, H.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3667.
- <sup>21</sup> Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- <sup>22</sup> Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463.
- <sup>23</sup> Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- <sup>24</sup> Civalleri, B.; Zicovich-Wilson, C. M.; Valenzano, L.; Ugliengo, P. *CrystEngComm* **2008**, *10*, 405.
- <sup>25</sup> (a) Thorvaldsen, A. J.; Ferrighi, L.; Ruud, K.; Agren, H.; Coriani, S.; Jorgensen, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 2293. (b) Halkier, A.; Klopper, W.; Helgaker, T.; Jorgensen, P. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 4424.
- <sup>26</sup> Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- <sup>27</sup> Trani, F.; Causà, M.; Ninno, D.; Cantele, G.; Barone, V. *Physical review B* **2008**, *77*, 245410.
- <sup>28</sup> Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
- <sup>29</sup> SHAPE V7.2.1; Shape Software: Kingsport, TN, 2006 ([www.shapesoftware.com](http://www.shapesoftware.com)), accesso Ottobre 2009.

## Capitolo III

### Adsorbimento donor

#### 3.1 Introduzione

Catalizzatori Ziegler-Natta di ultima generazione permettono un controllo morfologico delle particelle di polimero e richiedono piccole quantità di titanio e alluminio alchili assicurando un ottimo controllo dei vari aspetti della polimerizzazione.<sup>1</sup> Negli anni, questi catalizzatori si sono evoluti passando dal semplice cristallo di  $\text{TiCl}_3$  agli attuali  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{donor}$ , dove il *donor* è una base di Lewis che può essere aggiunta durante la preparazione del catalizzatore (*donor* interno).<sup>1</sup> Tra i diversi *donor* gli alcossisilani, 1,3-dieteri,<sup>2</sup> esteri aromatici (benzoati e ftalati soprattutto),<sup>3,4</sup> e recentemente esteri alifatici (succinati in particolare) sono stati mostrati essere particolarmente efficaci.<sup>5</sup> L'attivazione del catalizzatore richiede l'aggiunta di specie riducenti e alchilanti (molto usato  $\text{AlEt}_3$ ) possibilmente mescolato con un secondo *donor* (*donor* esterno), di solito un alcossisilano o, più recentemente, un succinato. Il risultate sistema attivo è di una complessità chimica estrema e i polipropileni ottenuti presentano proprietà piuttosto differenti.

La natura delle basi di Lewis aggiunte è fondamentale in termini di prestazioni, poiché esse possono fortemente modificare: la tatticità del polipropilene ottenuto, passando da una grande frazione di polimero atattico (senza *donor*) a un polimero esclusivamente e altamente isotattico; la distribuzione delle masse molecolari, che può essere stretta o larga; la risposta all'idrogeno molecolare che consente un controllo delle masse molecolari del polimero prodotto.<sup>6-17</sup> Le basi di Lewis sono state suggerite stabilizzare i piccoli cristalliti primari di  $\text{MgCl}_2$  e/o influenzare l'ammontare e la distribuzione di  $\text{TiCl}_4$  nel catalizzatore finale. Infatti, i *donor* competono con  $\text{TiCl}_4$  nel coordinarsi alla superficie di  $\text{MgCl}_2$  probabilmente inducendo la formazione di siti più stereo selettivi. Inoltre i *donor* interni possono avvelenare i siti poco stereo selettivi o possono trasformare siti aspecifici in siti altamente stereo selettivi.

Numerosi sono stati gli studi che si sono focalizzati sulla caratterizzazione dei catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei,<sup>16,18-38</sup> ma risposte definitive non sono state ancora ottenute. Studi sull'interazione *donor* superfici di  $\text{MgCl}_2$  indicano che i *donor* preferiscono coordinarsi alla superficie (110),<sup>42,51-56</sup> facendo supporre che questa coordinazione preferenziale potrebbe prevenire la formazione di specie di Ti sui tagli laterali (110) del  $\text{MgCl}_2$ , ritenuti essere debolmente stereo selettivi.<sup>56</sup>

Considerando che mancano studi sistematici sull'interazione tra diverse classi di *donor* con le superfici di  $\text{MgCl}_2$  e con  $\text{TiCl}_4$  in questo capitolo ci proponiamo di presentare un nostro studio ottenuto con calcoli periodici DFT usando molecole con gruppi funzionali tali da poter essere modelli per diversi tipi di *donor*. Tale lavoro è diviso in due parti, nella prima presentiamo i risultati ottenuti facendo interagire i *donor* con le superfici di  $\text{MgCl}_2$ , nella seconda la competizione dei *donor* e di  $\text{TiCl}_4$  nell'interagire con  $\text{MgCl}_2$ .

### 3.2 Metodi computazionali

L'adsorbimento di *donor* su superfici di magnesio cloruro è stato studiato con calcoli periodici DFT usando il programma CRYSTAL08.<sup>57</sup> La periodicità è stata tenuta in considerazione usando condizioni cicliche al contorno. Le serie infinite degli integrali di Coulomb sono state approssimate con tecniche di Ewald,<sup>58</sup> mentre le serie infinite di scambio, rappresentanti essenzialmente interazioni a corto raggio, sono state troncate assicurando la convergenza sull'energia e le relative osservabili.<sup>59</sup> La risoluzione dell'effettiva equazione monoelettronica di Schrödinger è stata ottenuta nello spazio reciproco. I punti- $k$  sono stati campionati su una superficie regolare.<sup>60</sup> La simmetria è stata implementata sia nello spazio diretto (per minimizzare il numero di integrali molecolari necessari) che nello spazio reciproco (per effettuare la diagonalizzazione).<sup>61</sup> Il substrato è stato rappresentato da un numero di strati atomici. La convergenza delle proprietà della superficie verso il numero di strati atomici, che è normalmente veloce a causa del decadimento esponenziale del campo elettrostatico ortogonalmente alla superficie, lo diviene solo moderatamente con superfici ioniche,<sup>62</sup> a causa della propagazione degli effetti dei legami pendenti sulla superficie. L'uso di una vera simmetria traslazionale 2-D invece della 3-D permette di studiare le superfici con modelli che hanno un vuoto infinito su di esse; questo evita il complicato problema (particolarmente con solidi altamente ionici) di definire il potenziale all'infinito. Il funzionale della densità elettronica usato è il B3LYP<sup>63</sup> implementato in CRYSTAL08. Tale processo è stato studiato a livello "all-electron" usando come orbitali atomici un set di base di tipo gaussiane moderatamente grande. Per il magnesio, cloro e titanio usiamo il set di base precedentemente descritto come BB, per l'idrogeno, il carbonio l'azoto e l'ossigeno usiamo due set di base uno di qualità pari al DZVP e l'altro di qualità TZVP; per il Silicio un set di base tipo DZVP. Tutti i set di base sono riportati in appendice. Come per l'adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  così per questo studio selezioniamo diverse superfici di  $\alpha\text{-MgCl}_2$  tenendo in considerazione la precedente letteratura sperimentale e teorica: la superficie (001) con Mg esa coordinato, la

(104) con Mg penta coordinato, e la (110) con Mg tetra coordinato. La basale (001) è la superficie energeticamente più favorita, ma espone solo atomi di cloro e, conseguentemente, non prende parte nell'adsorbimento di nessun *donor*, quindi, come conseguenza non è di interesse per la formazione di siti catalitici attivi. La superficie di MgCl<sub>2</sub> non attivato è costituita principalmente da questa superficie inattiva (001). Processi di attivazione (meccanici o chimici) di MgCl<sub>2</sub> incrementano la porzione delle facce cristallografiche (104) e (110). Queste superfici (104) e (110) contengono rispettivamente atomi di Mg penta e tetra coordinati che sono disponibili per l'adsorbimento di *donor*. Quindi, modelliamo l'adsorbimento dei *donor* su queste tre superfici. Le dimensioni della supercella, necessaria per poter contenere il *donor* è stata scelta considerando diversi gradi di ricoprimento; nelle tabelle riportiamo i risultati con la supercella più grande.

L'energia di adsorbimento del *donor*,  $\Delta E_{Ad}$ , è calcolata in accordo all'eq. (1):

$$\Delta E_{Ad} = \frac{E_{MgCl_2(hkl)/Donor_{opt}} - E_{MgCl_2(hkl)_{opt}} - n_{Donor} \cdot E_{Donor_{opt}}}{n_{Donor}} \quad (1)$$

dove  $E_{MgCl_2/Donor_{opt}}$  è l'energia totale del sistema ottimizzato con il *donor* adsorbito sulla superficie di MgCl<sub>2</sub>, mentre  $E_{MgCl_2}$  è l'energia della superficie ottimizzata senza adsorbito,  $E_{Donor}$  è l'energia della molecola di *donor* ottimizzata in fase gas e  $n_{Donor}$  è il numero di molecole di *donor* adsorbite. Un valore negativo corrisponde a un adsorbimento esotermico. Inoltre è stato anche valutato (*a posteriori*) il contributo dispersivo dell'energia di van der Waals per il processo di adsorbimento e qui indicato come  $\Delta E_{Ad}$ .

Spesso l'adsorbimento porta a un significativo cambiamento nella geometria. Per investigare quanto un cambiamento di geometria influenza l'energia di adsorbimento, l'energia di legame per molecola di *donor* è stata decomposta come segue: (eq.(2)):

$$\Delta E_{Ad} = \Delta E_{Inter} + \Delta E_{Intra} \quad (2)$$

qui,  $\Delta E_{Inter}$  è l'energia di interazione tra *donor* e MgCl<sub>2</sub> pre-organizzati (eq. (3)), e  $\Delta E_{Intra}$  è l'energia richiesta per questa pre-organizzazione (eq. (4)):

$$\Delta E_{Inter} = \frac{E_{MgCl_2(hkl)/Donor_{opt}} - E_{MgCl_2(hkl)_{def}} - n_{Donor} \cdot E_{Donor_{def}}}{n_{Donor}} \quad (3)$$

$$\Delta E_{Intra} = \frac{n \cdot \Delta E_{Intra_{Donor}} + \Delta E_{Intra_{MgCl_2(hkl)}}}{n_{Donor}} \quad (4)$$

dove  $E_{MgCl_2(hkl)_{def}}$  è l'energia *single-point* dell'addotto ottimizzato *senza* la molecola di *donor* e  $E_{Donor_{def}}$  è l'energia *single-point* del *donor* con la geometria che ha nell'addotto.

Infine separiamo  $\Delta E_{\text{Intra}}$  in due componenti:  $\Delta E_{\text{IntraDonor}}$  e  $\Delta E_{\text{IntraMgCl}_2}$  (eq. 5) per capire quale deformazione ha il più alto costo nel processo di adsorbimento.

$$\Delta E_{\text{IntraDonor}} = E_{\text{Donor}_{\text{def}}} - E_{\text{Donor}_{\text{opt}}} \quad \Delta E_{\text{IntraMgCl}_2} = E_{\text{MgCl}_2(\text{hkl})_{\text{def}}} - E_{\text{MgCl}_2(\text{hkl})_{\text{opt}}} \quad (5)$$

### 3.3 Adsorbimento dei donori

I *donor* adsorbiti sono stati: monossido di carbonio, acqua, ammoniaca, tetraidrofurano, metanolo, metossimetano, monometossisilano, dimetossipropano, dimetossisilano, metossititanotricloruro. Alcuni sono stati scelti come sonde per studiare l'interazione  $\text{MgCl}_2$  con i *donor*, altri come modelli semplici di *donor* usati nell'industria.

#### 3.3.1 Adsorbimento del monossido di carbonio

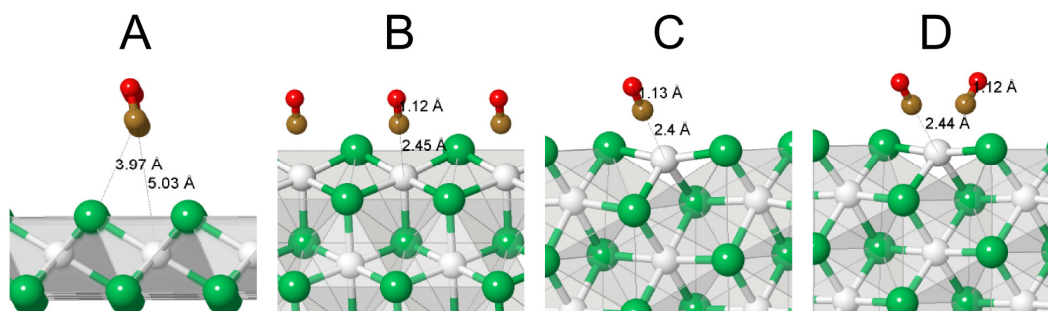
Per testare e validare questo metodo studiamo il processo di adsorbimento del monossido di carbonio, una molecola-sonda ampiamente usata in letteratura per lo studio di superfici. In letteratura, infatti, è stato possibile trovare dati sperimentali di spettroscopia IR di riflettanza diffusa applicata allo studio dell'adsorbimento di monossido di carbonio su magnesio cloruro finemente disperso. Il confronto tra dati computazionali e sperimentali risulta essere in buon accordo.<sup>38</sup> Troviamo, infatti, che CO adsorbe debolmente su tutte le superfici studiate (Figura 3.3.1, Tabella 3.3.1). La geometria di CO adsorbito, come si evince dai valori di  $\Delta E_{\text{Intra}}$ , non cambia affatto rispetto a quella in fase gas. Come è ben visibile nella Tabella 3.3.1, energie di adsorbimento di CO su magnesio tetra e penta coordinato sono molto vicine le une alle altre (differenza di  $\Delta E_{\text{Ad}}$  tra le due superfici: 10  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); questo è in buon accordo con il lavoro di Zakharov et al. dove gli autori<sup>38</sup> confrontano i dati IR di riflettanza diffusa con modelli computazionali tipo *cluster*. Dal confronto tra i risultati ottenuti con set di base di diversa qualità si evince che il set DZVP descrive più che bene l'adsorbimento di molecole con gruppi tipo CO poco polari. Inoltre, il contributo dispersivo dell'energia di VdW ( $\Delta E_{\text{Ad-D}}$ ) risulta essere poco significativo per tale sistema. Osservando, infine, i valori dell'energia standard di Gibbs possiamo concludere che CO non adsorbe in condizioni standard.



**Tabella 3.3.1:** Energie di adsorbimento di CO su superfici di MgCl<sub>2</sub>. (kJ·mol<sup>-1</sup><sub>Donor</sub>).

	cell	$\Delta z$	Analisi delle interazioni				Termini dell'energia libera				
			$\Delta E_{Ad}$	$\Delta E_{inter}$	$\Delta E_{intraCO}$	$\Delta E_{Ad-D}$	$\Delta ZPE$	$\Delta E_{Th}$	$\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$
DZVP											
(001)/CO	2x2	2.6	-3.1	-3.2	+0.1	-7.8					
(104)/CO	1x1	11.3	-29.4	-29.9	+0.5	-44.8					
(110)/CO	1x1	27.7	-41.5	-42.3	+0.8	-52.6					
(110)/(CO) <sub>2</sub>	1x1	20.0	-37.3	-39.7	+2.4	-51.6					
TZVP											
(001)/CO	2x2	2.6	-0.4	-0.5	+0.1	-5.1					
(104)/CO	1x1	11.3	-18.2	-20.0	+1.8	-30.8	+5.6	+0.7	-27.0	-44.0	+17.0
(110)/CO	1x1	25.7	-28.5	-28.8	+0.3	-40.2	+5.4	+0.8	-36.5	-42.3	+5.8
(110)/(CO) <sub>2</sub>	1x1	20.0	-23.4	-26.1	+2.7	-36.4					

cell: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{Ad}$ : Energia elettronica di CO adsorbito sulla superficie di MgCl<sub>2</sub> in kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta E_{inter}$ ,  $\Delta E_{intra}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{Ad-D}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW;  $\Delta ZPE$ : Energia di punto zero;  $\Delta E_{Th}$ : Contributi traslazionali, rotazionali e vibrazionali all'entalpia;  $pV$  termine costante ed uguale a -2.5 kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta H^\circ$ : Entalpia standard;  $T\Delta S^\circ$ : Entropia standard a 298.15 K;  $\Delta G^\circ$ : Energia di Gibbs standard.

**Figura 3.3.1:** Geometrie ottimizzate (TZVP) di CO adsorbito su superfici di MgCl<sub>2</sub>. A: addotto (001)/CO; B: addotto (104)/CO; C: addotto (110)/CO; D: addotto (110)/(CO)<sub>2</sub>. Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>

### 3.3.2 Adsorbimento dell'acqua

Dato che nei sistemi catalitici industriali l'acqua è presente in concentrazione non inferiore alle ppm abbiamo ritenuto interessante studiare il suo comportamento con le superfici di MgCl<sub>2</sub>. Molecole di acqua possono interagire con le superfici di MgCl<sub>2</sub> in svariati modi: per esempio, mediante interazione degli atomi di idrogeno con il cloro o mediante le coppie di elettroni dell'ossigeno con il magnesio, o ancora interagendo fra di loro formando strati stabili. Quindi, per modellare l'adsorbimento sulle superfici abbiamo bisogno di supercelle grandi per evitare che gli atomi di idrogeno formino legami a ponte con le altre molecole di acqua. Come atteso, a differenza dell'adsorbimento di CO, l'acqua adsorbe fortemente sulle superfici che espongono atomi di Mg insaturi (104) e (110) mentre fisisorbe sulla superficie basale (Tabella 3.3.2, Figura 3.3.2). Possiamo inoltre notare che anche per una molecola polare come l'acqua la scelta di un set di base DZVP confrontato con un TZVP descrive ampiamente bene l'adsorbimento sulle superfici di MgCl<sub>2</sub>. Inoltre, anche per sistemi polari quali l'acqua, il contributo dispersivo all'energia

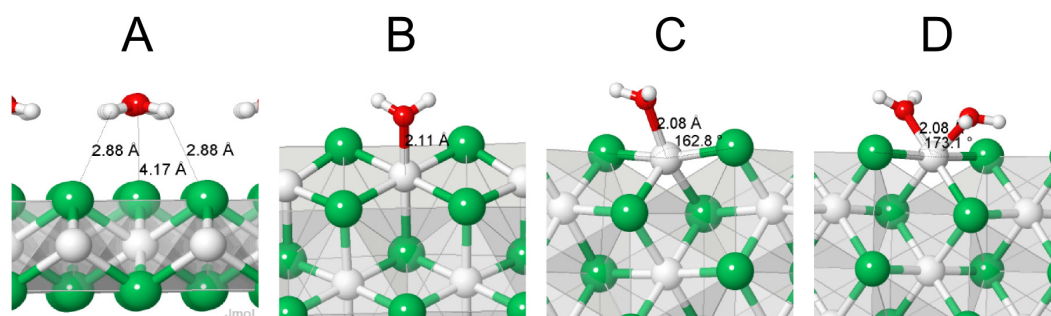
di VdW risulta essere trascurabile. Infine, come atteso, dei possibili adsorbimenti sulle facce laterali quello che risulta essere più forte è quello sulla superficie con Mg maggiormente insaturo (110), che risulta essere anche fortemente esoergonico ( $\Delta G^\circ$ :  $-93.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). È interessante notare la sottile differenza di energia ( $\Delta E$ :  $36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) tra la coordinazione a un sito più acido (superficie (110)) rispetto a uno meno acido (superficie (104)) e tra la mono coordinazione e la bis coordinazione alla superficie (110) ( $\Delta E$ :  $28.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per mole di  $\text{H}_2\text{O}$ ).

**Tabella 3.3.2:** Energie di adsorbimento dell'acqua su superfici di  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  *Donor*).

	Analisi delle interazioni						Termini dell'energia libera				
	<i>cell</i>	$\Delta z$	$\Delta E_{\text{Ad}}$	$\Delta E_{\text{inter}}$	$\Delta E_{\text{intra}}$	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$	$\Delta ZPE$	$\Delta E_{\text{Th}}$	$\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$
<b>BB</b>											
(001)/ $\text{H}_2\text{O}$	2x2	2.6	-19.6	-21.1	+1.6	-29.7					
(104)/ $\text{H}_2\text{O}$	2x1	11.4	-98.9	-103.0	+4.1	-118.0					
(110)/ $\text{H}_2\text{O}$	1x1	11.6	-126.0	-127.3	+1.3	-137.0					
(110)/( $\text{H}_2\text{O}$ ) <sub>2</sub>	1x1	11.6	-106.8	-108.6	+1.8	-121.6					
<b>TZVP</b>											
(001)/ $\text{H}_2\text{O}$	2x2	2.6	-16.0	-16.6	+0.6	-26.0					
(104)/ $\text{H}_2\text{O}$	3x2	11.4	-95.6	-95.6	0.0	-119.2					
(110)/ $\text{H}_2\text{O}$	1x1	11.6	-131.7	-132.6	+0.9	-146.9	+11.3	+0.8	-137.3	-43.9	-93.4
(110)/( $\text{H}_2\text{O}$ ) <sub>2</sub>	1x1	11.6	-103.5	-108.2	+4.7	-118.3					

*cell*: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{\text{Ad}}$ : Energia elettronica di  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbita sulla superficie di  $\text{MgCl}_2$ ;  $\Delta E_{\text{inter}}$ ,  $\Delta E_{\text{intra}}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{\text{Ad-D}}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW;  $\Delta ZPE$ : Energia di punto zero;  $\Delta E_{\text{Th}}$ : Contributi traslazionali, rotazionali e vibrazionali all'entalpia;  $pV$  termine costante ed uguale a  $-2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ$ : Entalpia standard;  $T\Delta S^\circ$ : Entropia standard a 298.15 K;  $\Delta G^\circ$ : Energia di Gibbs standard.

**Figura 3.3.2:** Geometrie ottimizzate (TZVP) di  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbita su superfici di  $\text{MgCl}_2$ . A: addotto (001)/ $\text{H}_2\text{O}$ ; B: addotto (104)/ $\text{H}_2\text{O}$ ; C: addotto (110)/ $\text{H}_2\text{O}$ ; D: addotto (110)/( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub>. Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>



### 3.3.3 Adsorbimento dell'ammoniaca

L'introduzione di un *donor* nel sistema catalitico può influenzare diversi aspetti del processo catalitico. Ad esempio, può coordinarsi alle superfici di  $\text{MgCl}_2$  avvelenandole in modo selettivo o indistintamente, può coordinarsi nell'intorno del sito catalitico attivo modificando la stereo selettività o ancora può coordinarsi al metallo alchile usato come

cocatalizzatore influenzando l'attività. Sacchi<sup>64</sup> e collaboratori trovano che ammine quali Et<sub>3</sub>N e 2,2,6,6-tetra-metil-piperidina sono in grado di esercitare due effetti differenti e concorrenti: avvelenamento indistinto dei siti isotattici e atattici e attivazione dei siti isotattici. Il primo effetto è dovuto all'interazione tra la base di Lewis non complessata con i siti attivi sulle superfici di MgCl<sub>2</sub>. Il secondo effetto è connesso con la presenza in soluzione di sufficiente complesso base – metallo alchile. Nei loro esperimenti usano due cocatalizzatori: AlEt<sub>3</sub> e ZnEt<sub>2</sub>, quando il rapporto Base/Al = 1 il catalizzatore è deattivato, mentre quando Base/Zn = 1 il catalizzatore ha una buona produttività; spiegano questo effetto considerando il fatto che lo ZnEt<sub>2</sub> è un debole accettore e quindi parte di esso risulta non complessato e libero di alchilare anche a rapporti Base/Zn superiori a 1.

In questo paragrafo tentiamo di studiare il capostipite di questo tipo di *donor*, l'ammoniaca, sapendo di tenere in conto solo della capacità di donare densità elettronica, verificando la capacità di coordinazione alla superficie di MgCl<sub>2</sub> e ai due metallo alchili prima menzionati. Come per l'acqua è necessario usare una grande supercella per evitare legami a ponte idrogeno tra le molecole di ammoniaca. Il contributo del termine dispersivo del VdW risulta piccolo. Dal confronto tra due set di base di qualità diversa si evince che non vi sono sostanziali differenze nell'usare sull'azoto un set di base tipo DZVP o TZVP. Da ciò si può concludere che l'adsorbimento di *donor* che si coordinano a Mg insaturo può essere ben descritto con un set di base tipo DZVP, sia che l'atomo elettron donatore è C (tipo CO), che O (tipo H<sub>2</sub>O) o N (tipo NH<sub>3</sub>).

Osservando i risultati riassunti in Tabella 3.3.3.1 si deduce che NH<sub>3</sub> fisisorbe debolmente sulla superficie basale, mentre chemisorbe fortemente e indistintamente sulle superfici laterali (104) e (110). Infatti, a differenza dell'acqua, l'ammoniaca non mostra una significativa preferenza né tra coordinazione a un sito più acido o meno ( $\Delta E$ : 12.7 kJ·mol<sup>-1</sup>) né tra mono-coordinazione e bis-coordinazione (l'addotto bis-coordinato differisce, per mole di NH<sub>3</sub>, dal mono-coordinato di solo 3 kJ·mol<sup>-1</sup>!), quindi, in accordo con la letteratura sperimentale, risulta che l'ammoniaca avvelena in modo non selettivo i due siti. Calcoliamo, anche l'interazione di NH<sub>3</sub> con i due metallo alchili AlEt<sub>3</sub> e ZnEt<sub>2</sub> e troviamo che in effetti la coordinazione ad Al risulta essere più forte rispetto a Zn e, in accordo con la letteratura, il complesso ZnEt<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> a 298 K risulta leggermente non favorito.

**Tabella 3.3.3.1:** Energie di adsorbimento di NH<sub>3</sub> su superfici di MgCl<sub>2</sub> (kJ·mol<sup>-1</sup><sub>Donor</sub>).

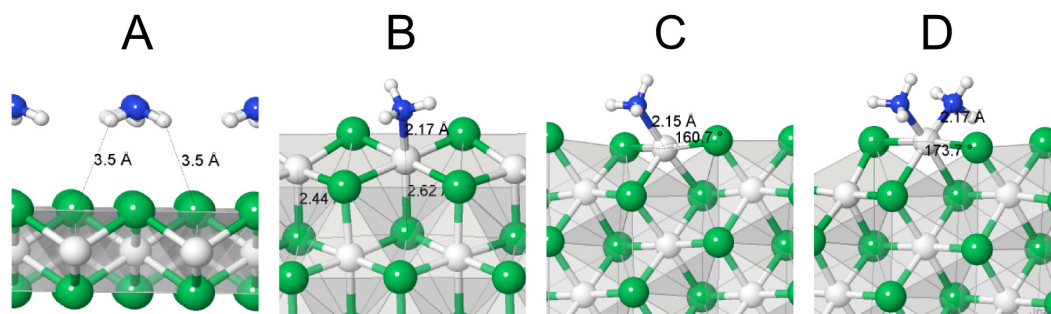
		cell	$\Delta z$	$\Delta E_{Ad}$	$\Delta E_{Inter}$	$\Delta E_{Intra\ NH_3}$	$\Delta E_{Ad-D}$
DZVP	(001)/NH <sub>3</sub>	2x2	2.6	-4.8	-6.9	+2.1	-14.0
	(104)/NH <sub>3</sub>	2x1	16.3	-111.8	-113.4	+1.6	-125.6
	(110)/NH <sub>3</sub>	2x1	11.8	-120.7	-121.1	+0.4	-143.8
	(110)/(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2x1	11.8	-118.3	-119.3	+1.0	-150.4
TZVP	(001)/NH <sub>3</sub>	2x2	2.6	-3.1	-5.6	+2.5	-12.3
	(104)/NH <sub>3</sub>	2x1	16.3	-114.4	-116.2	+1.8	-128.1
	(110)/NH <sub>3</sub>	2x1	11.8	-127.1	-127.4	+0.3	-150.2
	(110)/(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2x1	11.8	-123.3	-124.4	+1.1	-155.4

cell: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{Ad}$ : Energia elettronica di NH<sub>3</sub> adsorbita sulla superficie di MgCl<sub>2</sub> in kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta E_{inter}$ ,  $\Delta E_{intra}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{Ad-D}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW.

**Tabella 3.3.3.2:** Energie di coordinazione di NH<sub>3</sub> a metallo alchili.

		$\Delta E$	$\Delta ZPE$	$\Delta E_{Th}$	$\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$
TZVP	AlEt <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	-87.1	9.1	2.1	-78.4	-47.0	-31.4
	ZnEt <sub>2</sub> NH <sub>3</sub>	-29.5	6.2	4.4	-21.4	-27.8	+6.4

Energia in kJ·mol<sup>-1</sup> di NH<sub>3</sub>;  $\Delta E$ : Energia elettronica del complesso metallo alchile - ammoniaca;  $\Delta ZPE$ : Energia di punto zero;  $\Delta E_{Th}$ : Contributi traslazionali, rotazionali e vibrazionali all'entalpia;  $pV$  termine costante ed uguale a -2.5 kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta H^\circ$ : Entalpia standard;  $T\Delta S^\circ$ : Entropia standard a 298.15 K;  $\Delta G^\circ$ : Energia di Gibbs standard.

**Figura 3.3.3:** Geometrie ottimizzate di NH<sub>3</sub> adsorbita su superfici di MgCl<sub>2</sub>. A: addotto (001)/NH<sub>3</sub>; B: addotto (104)/NH<sub>3</sub>; C: addotto (110)/NH<sub>3</sub>; D: addotto (110)/(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>

### 3.3.4 Adsorbimento del metanolo

Diverse sono le procedure chimiche per la preparazione di MgCl<sub>2</sub> per catalizzatori attivi. In particolare la matrice di tali catalizzatori può essere preparata da alcolati di magnesio con composti alogenati o mediante un processo di “spray drying” di soluzioni di MgCl<sub>2</sub> in etanolo o per precipitazione di complessi di MgCl<sub>2</sub>/etanolo da emulsioni fuse per rapido raffreddamento.<sup>65</sup> Un addotto MgCl<sub>2</sub>/EtOH trattato con TiCl<sub>4</sub> forma un sistema catalitico molto efficiente e selettivo. Il punto chiave per migliorare le prestazioni di un

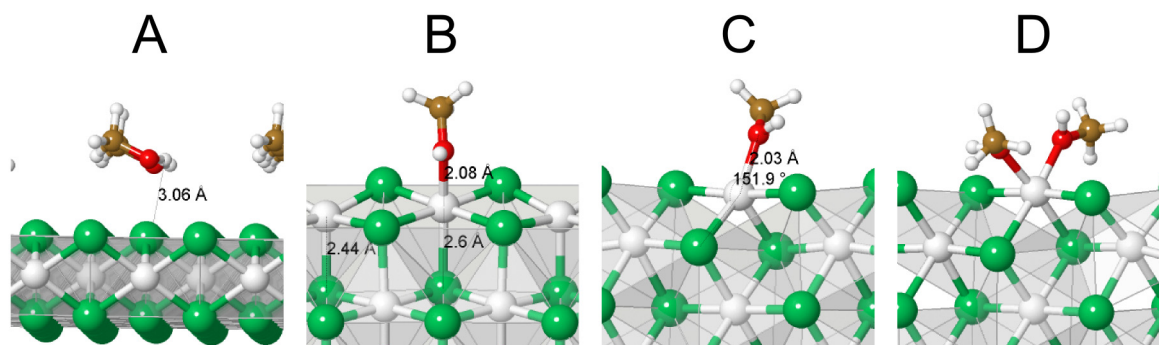
catalizzatore supportato è la natura del precursore di  $\text{MgCl}_2$ , ottenuto come complesso con basi di Lewis, che viene quindi titanato. Infatti, se la preparazione viene eseguita in due fasi ovvero rimozione dell'etanolo per formare  $\text{MgCl}_2$  e successivamente aggiunta di  $\text{TiCl}_4$  le prestazioni del catalizzatore risultano piuttosto modeste.<sup>66</sup> Sozzani e collaboratori<sup>66</sup> suggeriscono che la formazione di  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  prodotto da addotti  $\text{MgCl}_2/\text{donor}$  tenga memoria della distribuzione del ligando nel precursore. Per cercare di fare un po' di luce su questo problema studiamo l'adsorbimento, sulle diverse superfici di  $\text{MgCl}_2$ , sia del metanolo (anziché etanolo per minor costo computazionale) sia di  $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$ , possibile prodotto della reazione di  $\text{CH}_3\text{OH}$  con  $\text{TiCl}_4$  (paragrafo successivo). Dalla Tabella 3.3.4 si evince che, come per le altre molecole polari, il metanolo non adsorbe sulla basale (001), mentre adsorbe fortemente su superfici con magnesio insaturo (104) e (110), risultando una base non molto selettiva ( $\Delta E_{[(110)-(104)]} = 14.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Figura 3.3.4). Confrontando tale *donor* con una base forte come l'acqua, l'energia di adsorbimento risulta essere inferiore soprattutto sul taglio più acido  $\Delta E_{[(110)/\text{H}_2\text{O}-(110)/\text{CH}_3\text{OH}]} = 36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta E_{[(104)/\text{H}_2\text{O}-(104)/\text{CH}_3\text{OH}]} = 15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Tabella 3.3.4:** Energie di adsorbimento di  $\text{CH}_3\text{OH}$  su superfici di  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}_{\text{Donor}}$ ).

Basisset: Dovesi	cell	$\Delta z$	$\Delta E_{\text{Ad}}$	$\Delta E_{\text{Inter}}$	$\Delta E_{\text{Intra CH}_3\text{OH}}$	$\Delta E_{\text{Intra MgCl}_2}$	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$
(001)/ $\text{CH}_3\text{OH}$	3x3	2.6	-8.2	-13.9	+5.6	+0.1	-22.1
(104)/ $\text{CH}_3\text{OH}$	2x1	14.6	-80.3	-91.4	+1.4	+9.7	-103.9
(110)/ $\text{CH}_3\text{OH}$	2x2	9.8	-94.9	-116.8	+0.5	+21.9	-121.3
(110)/ $(\text{CH}_3\text{OH})_2$	2x2	9.8	-81.3	-69.2	-16.0	+3.9	-114.0

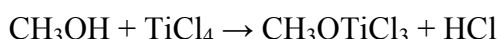
*cell*: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{\text{Ad}}$ : Energia elettronica del metanolo adsorbito sulla superficie di  $\text{MgCl}_2$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta E_{\text{inter}}$ ,  $\Delta E_{\text{intra}}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{\text{Ad-D}}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW.

**Figura 3.3.4:** Geometrie ottimizzate del metanolo adsorbito su superfici di  $\text{MgCl}_2$ . A: addotto (001)/ $\text{CH}_3\text{OH}$ ; B: addotto (104)/ $\text{CH}_3\text{OH}$ ; C: addotto (110)/ $\text{CH}_3\text{OH}$ ; D: addotto (110)/ $(\text{CH}_3\text{OH})_2$ . Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>



### 3.3.5 Adsorbimento del triclorometossititanio

Come accennato nel paragrafo precedente, un possibile modo di ottenere  $\text{MgCl}_2$  con ampia area superficiale è quello di far reagire alcolati di magnesio con composti alogenati o per precipitazione da soluzione di  $\text{MgCl}_2$  in etanolo. In tale processo non è difficile immaginare la possibilità di avere etanolo sulle superfici con magnesio coordinativamente insaturo dato la forte energia di adsorbimento (80-95  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Di conseguenza abbiamo ipotizzato che una parte del metanolo potesse reagire con  $\text{TiCl}_4$  formando  $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$  e  $\text{HCl}$  secondo la reazione:



Questa reazione è termodinamicamente favorita con un  $\Delta G^\circ$  di -32  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (Tabella 3.5 e paragrafo 3.5). Abbiamo allora studiato l'adsorbimento di questa molecola prodotta *in situ* sulle superfici di magnesio cloruro ottenendo deboli adsorbimenti su tutte le superfici (Tabella 3.3.5, Figura 3.3.5). È interessante notare la profonda differenza tra il  $\Delta E_{\text{Intra}}$  di  $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$  sulla superficie (104) ( $\Delta E_{\text{Intra}} = 37.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e sulla (110) ( $\Delta E_{\text{Intra}} = 190.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Infatti, questa molecola, per poter adsorbire sulla superficie (104), non necessita di un grande cambiamento della geometria di coordinazione mentre per l'altra superficie deve cambiare geometria da tetraedrica a ottaedrica similmente a quanto succede a  $\text{TiCl}_4$ . È interessante notare quanto il chemisorbimento sulla superficie (110) di  $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$  differisca da  $\text{TiCl}_4$  sia in termini di deformazione dell'adsorbente ( $\Delta E_{\text{Intra}[\text{CH}_3\text{OTiCl}_3-\text{TiCl}_4]} = 50.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) che in termini di deformazione della superficie ( $\Delta E_{\text{Intra}(110)[\text{CH}_3\text{OTiCl}_3-\text{TiCl}_4]} = 31.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

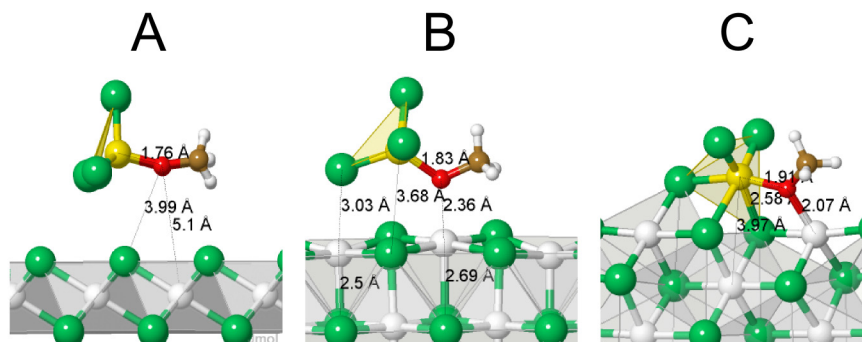
Dato che l'adsorbimento di questa molecola risulta essere più esotermico rispetto a  $\text{TiCl}_4$  ( $\Delta \Delta E_{\text{Ad}}[\text{CH}_3\text{OTiCl}_3-\text{TiCl}_4] = -30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) nonostante la maggiore energia richiesta per accomodarlo ( $\Delta \Delta E_{\text{Intra\_tot}}[\text{CH}_3\text{OTiCl}_3-\text{TiCl}_4] = +82.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) si potrebbe supporre che la barriera richiesta per desorbire tale molecola sia piuttosto alta e, quindi, tale sistema potrebbe esistere durante i processi di polimerizzazione.

**Tabella 3.3.5:** Energie di adsorbimento di  $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$  su superfici di  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}_{\text{Donor}}$ ).

	<i>cell</i>	$\Delta z$	$\Delta E_{\text{Ad}}$	$\Delta E_{\text{Inter}}$	$\Delta E_{\text{Intra}} \text{CH}_3\text{OTiCl}_3$	$\Delta E_{\text{Intra}} \text{MgCl}_2$	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$
(001)/ $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$	3x2	2.6	+9.5	7.1	+2.4	+0.4	-19.9
(104)/ $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$	3x2	11.6	-8.7	-58.5	+37.2	+12.4	-70.7
(110)/ $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$	3x1	18.5	-31.8	-310.8	+190.5	+88.5	-102.6
(110)/ $\text{TiCl}_4$	1x1	18.5	-1.0	-197.4	+139.8	+56.6	-71.8

*cell*: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{\text{Ad}}$ : Energia elettronica di  $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$  adsorbito sulla superficie di  $\text{MgCl}_2$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta E_{\text{inter}}$ ,  $\Delta E_{\text{intra}}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{\text{Ad-D}}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW.

**Figura 3.3.5:** Geometrie ottimizzate di  $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$  adsorbito su superfici di  $\text{MgCl}_2$ . A: addotto (001)/ $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$ ; B: addotto (104)/ $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$ ; C: addotto (110)/ $\text{CH}_3\text{OTiCl}_3$ . Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>



### 3.3.6 Adsorbimento del metossimetano

Una classe di *donor* di ultima generazione sono gli eteri. In questo paragrafo e nei due successivi confrontiamo l'interazione con le superfici di  $\text{MgCl}_2$ , di tre diversi *donor*: un semplice monoetere (metossimetano, (MeOMe)), un etere ciclico (il tetraidrofurano, THF), e l'1,3-dietere (il dimetossipropano,  $(\text{MeO})_2\text{C}_3\text{H}_6$ ). Il metossimetano è l'etere più piccolo e semplice che si possa modellare; dal confronto con il metanolo, è possibile valutare quanto poco l'ossigeno di un gruppo etereo differisce da quello di un gruppo ossidrilico nel processo di adsorbimento su superfici di  $\text{MgCl}_2$ . Infatti, come si evince dalle Tabelle 3.3.4 e 3.3.6 non vi sono significative differenze di energia di adsorbimento ( $\Delta\Delta E_{(104)[\text{MeOMe}-\text{CH}_3\text{OH}]} = 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta\Delta E_{(110)[\text{MeOMe}-\text{CH}_3\text{OH}]} = 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) né significativa selettività ( $\Delta\Delta E_{\text{CH}_3\text{OH}[(104)-(110)]} = 14.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta\Delta E_{\text{MeOMe}[(104)-(110)]} = 7.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Si osserva, infine, che per questo sistema il contributo dispersivo non è trascurabile ( $\Delta\Delta E_{(110)[\text{Ad-D}-\text{Ad}]} = 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

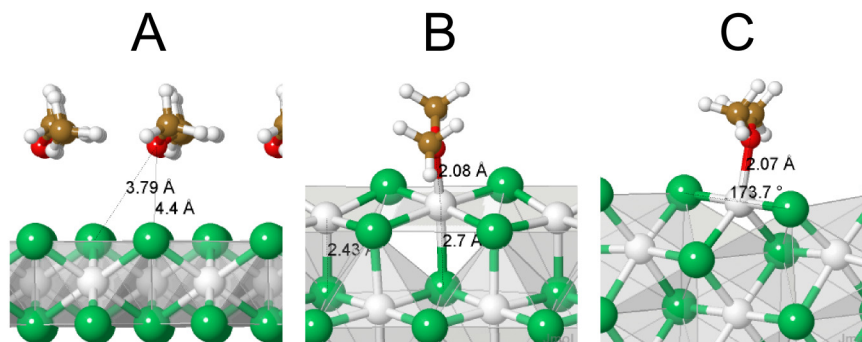
**Tabella 3.3.6:** Energie di adsorbimento di MeOMe su superfici di  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  *Donor*).

	<i>cell</i>	$\Delta z$	$\Delta E_{\text{Ad}}$	$\Delta E_{\text{Inter}}$	$\Delta E_{\text{Intra MeOMe}}$	$\Delta E_{\text{Intra MgCl}_2}$	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$
(001)/MeOMe	2x2	2.6	-2.8	-3.6	+0.6	+0.2	-19.4
(104)/MeOMe	2x1	11.7	-69.0	-105.2	+14.4	+21.8	-98.8
(110)/MeOMe	2x2	11.6	-76.4	-126.1	+16.0	+33.7	-107.4

*cell*: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{\text{Ad}}$ : Energia elettronica del metossimetano adsorbito sulla superficie di  $\text{MgCl}_2$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta E_{\text{inter}}$ ,  $\Delta E_{\text{intra}}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{\text{Ad-D}}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW.



**Figura 3.3.6:** Geometrie ottimizzate del metossimetano adsorbito su superfici di MgCl<sub>2</sub>. A: addotto (001)/MeOMe; B: addotto (104)/MeOMe; C: addotto (110)/MeOMe. Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>



### 3.3.7 Adsorbimento del tetraidrofurano

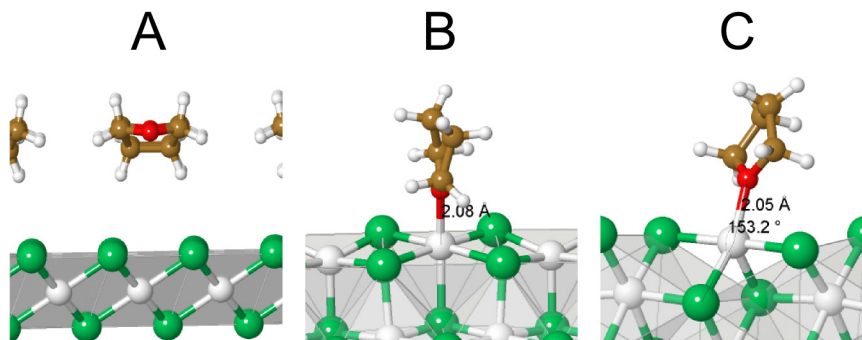
Un semplice etere ciclico in grado di presentare un minimo ingombro sterico è il tetraidrofurano (THF). Come si evince dalla Tabella 3.3.7 e Figura 3.3.7 THF ha un'energia di adsorbimento simile a quella del metossimetano ovvero forte adsorbimento sulle due superfici insature, senza alcuna distinzione tra di esse. Anche per questa molecola il contributo dispersivo risulta essere rilevante ( $\Delta\Delta E_{(110)[Ad-D - Ad]} = 38.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

**Tabella 3.3.7:** Energie di adsorbimento di THF su superfici di MgCl<sub>2</sub> ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}_{Donor}$ ).

Basisset: Dovesi	cell	$\Delta z$	$\Delta E_{Ad}$	$\Delta E_{Inter}$	$\Delta E_{Intra THF}$	$\Delta E_{Intra MgCl_2}$	$\Delta E_{Ad-D}$
(001)/THF	3x2	2.6	+6.5	+5.8	+0.4	+0.3	-19.9
(104)/THF	4x1	16.3	-80.6	-108.0	+3.0	+24.4	-117.1
(110)/THF	2x2	11.8	-83.6	-124.6	+3.6	+37.4	-122.4

cell: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{Ad}$ : Energia elettronica di THF adsorbito sulla superficie di MgCl<sub>2</sub> in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta E_{inter}$ ,  $\Delta E_{intra}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{Ad-D}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW.

**Figura 3.3.7:** Geometrie ottimizzate di THF adsorbito su superfici di MgCl<sub>2</sub>. A: addotto (001)/THF; B: addotto (104)/THF; C: addotto (110)/THF. Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>





### 3.3.8 Adsorbimento del 1,3-dimetossipropano

Con la scoperta degli 1,3-dieteri come basi di Lewis adatte alla catalisi Z-N è stato possibile ottenere catalizzatori con prestazioni eccellenti e senza necessità di un *donor* esterno. Questo sembra essere dovuto alla polifunzionalità degli eteri che scarsamente possono desorbire dalle superfici di MgCl<sub>2</sub>. In questo paragrafo mostriamo i risultati ottenuti dallo studio dell'adsorbimento di 1,3-dimetossipropano ((MeO)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) sulle superfici di MgCl<sub>2</sub>. Dalla Tabella 3.3.8 e Figura 3.3.8 si vede che questo *donor* non adsorbe sulla superficie basale mentre adsorbe fortemente sui tagli laterali. L'adsorbimento sulla superficie penta coordinata (104) risulta essere, come atteso data la capacità di coordinarsi a due Mg insaturi, più forte rispetto a quella dell'etossimetano con un'energia di legame quasi doppia. L'adsorbimento sulla tetra coordinata, invece, risulta essere poco superiore a quella sulla penta coordinata quando il dietero chela un atomo di magnesio insaturo ((MeO)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Chel), mentre risulta più bassa quando il dietero si coordina a ponte tra due atomi di magnesio ((MeO)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Bridge) (Figura 3.3.8). È interessante notare che la coordinazione sulla superficie (110) porta a una sostanziale modifica della stessa come è possibile vedere dal  $\Delta E_{\text{IntraMgCl}_2}$  che risulta essere notevolmente alto ( $\Delta E_{\text{IntraMgCl}_2} \approx 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e doppio rispetto a quello della superficie (104). Il contributo dispersivo dell'energia di VdW risulta essere piuttosto alto soprattutto per quei sistemi ((104)/(MeO)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, (110)/(MeO)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Bridge) che presentano nella struttura ottimizzata atomi a distanza di VdW con gli atomi di cloro in superficie.

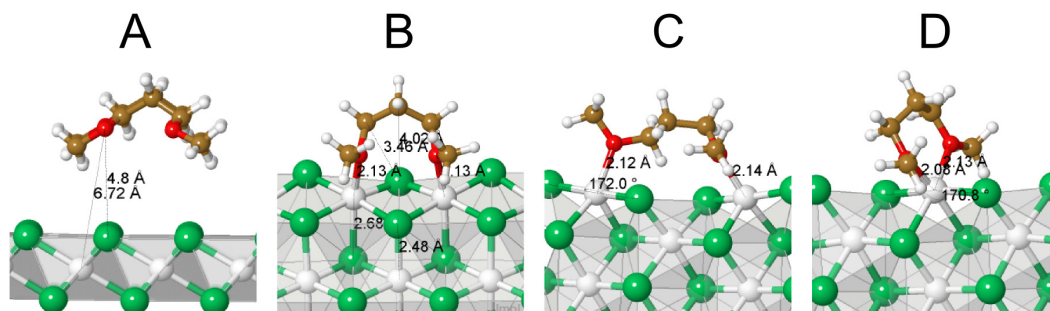
Confrontando questi tre eteri è possibile concludere che l'energia di adsorbimento cresce nell'ordine: monoetere < THF < 1,3-dietero, l'energia di deformazione della superficie anche si muove in questo verso, e così pure l'importanza del contributo dispersivo. Infine, è interessante notare che nessuno di questi eteri ha preferenza per una delle superfici insature.

**Tabella 3.3.8:** Energie di adsorbimento di 1,3-dimetossipropano su superfici di MgCl<sub>2</sub> (kJ·mol<sup>-1</sup><sub>Donor</sub>).

	<i>cell</i>	$\Delta z$	$\Delta E_{\text{Ad}}$	$\Delta E_{\text{Inter}}$	$\Delta E_{\text{Intra (MeO)}_2\text{C}_3\text{H}_6}$	$\Delta E_{\text{Intra MgCl}_2}$	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$
(001)/(MeO) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3x2	2.6	18.7	-5.5	+23.8	+0.4	+0.8
(104)/(MeO) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3x2	12.2	-120.4	-210.5	+44.5	+45.6	-191.8
(110)/(MeO) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Chel	2x2	12.2	-127.3	-254.7	+46.0	+81.4	-142.2
(110)/(MeO) <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Bridge	2x2	11.8	-89.9	-210.1	+46.9	+73.3	-149.6

*cell*: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{\text{Ad}}$ : Energia elettronica di 1,3-dimetossipropano adsorbito sulla superficie di MgCl<sub>2</sub> in kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta E_{\text{inter}}$ ,  $\Delta E_{\text{intra}}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{\text{Ad-D}}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW.

**Figura 3.3.8:** Geometrie ottimizzate di 1,3-dimetossipropano adsorbito su superfici di  $\text{MgCl}_2$ . A: addotto (001)/ $(\text{MeO})_2\text{C}_3\text{H}_6$ ; B: addotto (104)/ $(\text{MeO})_2\text{C}_3\text{H}_6$ ; C: addotto (110)/ $(\text{MeO})_2\text{C}_3\text{H}_6$ Bridge con i due atomi di ossigeno che legano due atomi di magnesio a ponte; D: addotto (110)/ $(\text{MeO})_2\text{C}_3\text{H}_6$ Chel con i due atomi di ossigeno che legano lo stesso atomo di magnesio. Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>



### 3.3.9 Adsorbimento del monometossi-silano

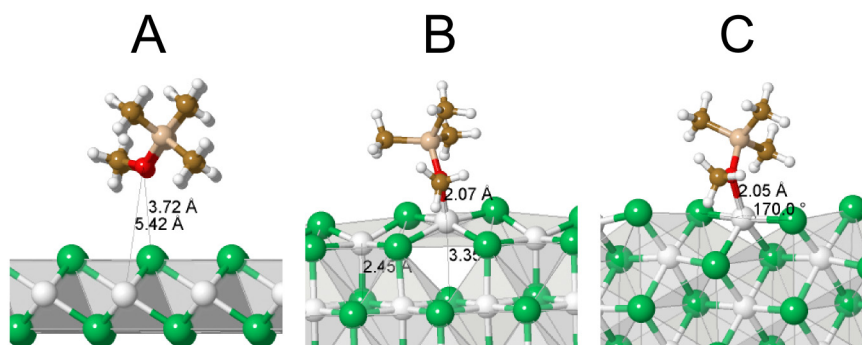
Basi di Lewis molto importanti nella catalisi industriale sono gli alcossi- e dialcossi-silani. Il loro ruolo è quello di *donor* esterni in grado di incrementare l'indice isotattico fino al 97-99% in combinazione con *donor* interni quali gli esteri aromatici. In questo paragrafo mostriamo i risultati ottenuti dallo studio dell'adsorbimento del più semplice degli alcossi-silani: il monometossi-silano ( $\text{MeOSiMe}_3$ ), nel successivo paragrafo presentiamo invece il dimetossi-silano ( $(\text{MeO})_2\text{SiMe}_2$ ). Come risulta dalla Tabella 3.3.9 l'energia di adsorbimento è la più bassa rispetto a tutte le molecole polari fin qui studiate. La ragione di tale anomalia è ascrivibile non a una scarsa interazione con il magnesio bensì, al contrario, a un forte legame con esso tale da deformare seriamente la superficie ( $\Delta E_{\text{IntraMgCl}_2}$  110.4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Figura 3.3.9). Il contributo dispersivo dell'energia di VdW risulta essere, per questo sistema, molto grande.

**Tabella 3.3.9:** Energie di adsorbimento di  $\text{MeOSiMe}_3$  su superfici di  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  Donor).

	cell	$\Delta z$	$\Delta E_{\text{Ad}}$	$\Delta E_{\text{Inter}}$	$\Delta E_{\text{Intra MeOSiMe}_3}$	$\Delta E_{\text{Intra MgCl}_2}$	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$
(001)/ $\text{MeOSiMe}_3$	3x2	2.6	+7.2	+0.8	+1.9	+4.5	-25.4
(104)/ $\text{MeOSiMe}_3$	3x1	17.2	-71.4	-170.5	+17.4	+81.7	-114.5
(110)/ $\text{MeOSiMe}_3$	2x2	11.6	-68.0	-188.0	+9.6	+110.4	-166.2

cell: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{\text{Ad}}$ : Energia elettronica del monometossi-silano adsorbito sulla superficie di  $\text{MgCl}_2$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta E_{\text{inter}}$ ,  $\Delta E_{\text{intra}}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{\text{Ad-D}}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW.

**Figura 3.3.9:** Geometrie ottimizzate del monometossi-silano adsorbito su superfici di  $\text{MgCl}_2$ . A: addotto (001)/ $\text{MeOSiMe}_3$ ; B: addotto (104)/ $\text{MeOSiMe}_3$ ; C: addotto (110)/ $\text{MeOSiMe}_3$ . Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>



### 3.3.10 Adsorbimento del dimetossi-silano

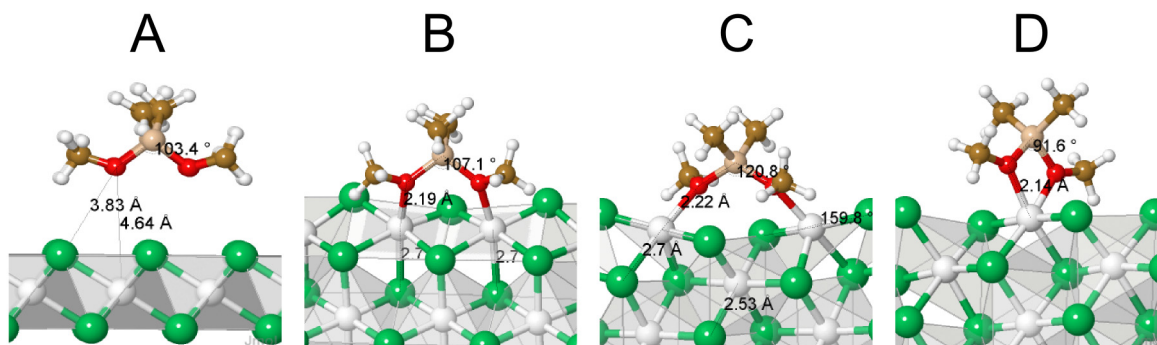
I dialcossi-silani più usati nella catalisi industriale sono quelli con catene idrocarburiche lunghe. In questo paragrafo riportiamo i risultati del più semplice dialcossi-silano: il dimetossi-silano ( $(\text{MeO})_2\text{SiMe}_2$ ) (Tabella 3.3.10, Figura 3.3.10). L'adsorbimento sulla superficie basale è, come atteso, significativo solo se si include il contributo dispersivo del VdW, mentre sulle facce laterali risulta alquanto problematico dato anche le forti distorsioni del *bulk* e della molecola necessarie per l'adsorbimento. Dal confronto con il monometossi-silano ci si aspetterebbe che l'energia di adsorbimento fosse doppia, come avviene per gli eteri, invece risulta essere appena superiore. Otteniamo, infatti, un'energia di adsorbimento sulla superficie penta coordinata più bassa rispetto a quella del dietere di circa  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  nonostante l'energia di distorsione  $\Delta E_{\text{Intra donor}}$  sia quasi la metà di quella del dietere. Il confronto con il monometossi-silano (solo  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  di differenza) conferma una bassa energia di adsorbimento diversamente dal 1,3-dietere che è quasi il doppio del rispettivo monoetere. Sulla superficie tetra coordinata l'unico tipo di coordinazione possibile è quella con atomi di ossigeno chelanti il magnesio in superficie ( $(\text{MeO})_2\text{SiMe}_2_{\text{Chel}}$ ); l'ipotesi di una struttura con atomi di ossigeno a ponte tra due atomi di magnesio è da scartare data la bassissima energia di adsorbimento ( $(\text{MeO})_2\text{SiMe}_2_{\text{Bridge}}$ ). Anche per questo sistema vale il discorso fatto per il dietere sul contributo dispersivo che in questo caso sembra essere addirittura privo di significato.

**Tabella 3.3.10:** Energie di adsorbimento di 1,3-dimetossi-silano su superfici di MgCl<sub>2</sub> (kJ·mol<sup>-1</sup><sub>Donor</sub>).

	<i>cell</i>	$\Delta z$	$\Delta E_{Ad}$	$\Delta E_{Inter}$	$\Delta E_{Intra (MeO)_2SiMe_2}$	$\Delta E_{Intra MgCl_2}$	$\Delta E_{Ad-D}$
(001)/(MeO) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	3x2	2.6	4.4	-16.8	+4.4	+8.0	-36.3
(104)/(MeO) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	3x2	12.7	-91.2	-170.7	+25.3	+54.2	-170.1
(110)/(MeO) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> <sub>Bridge</sub>	2x2	12.4	-1.2	-177.2	+43.6	+132.4	-132.5
(110)/(MeO) <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> <sub>Chel</sub>	2x2	11.7	-104.6	-203.7	+19.7	+79.4	-204.2

*cell*: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{Ad}$ : Energia elettronica del dimetossi-silano adsorbito sulla superficie di MgCl<sub>2</sub> in kJ·mol<sup>-1</sup>;  $\Delta E_{inter}$ ,  $\Delta E_{intra}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{Ad-D}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW.

**Figura 3.3.10:** Geometrie ottimizzate del dimetossi-silano adsorbito su superfici di MgCl<sub>2</sub>. A: addotto (001)/(MeO)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>; B: addotto (104)/(MeO)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>; C: addotto (110)/(MeO)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub><sub>Bridge</sub> con i due atomi di ossigeno che legano due atomi di magnesio a ponte; D: addotto (110)/(MeO)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub><sub>Chel</sub> con i due atomi di ossigeno che legano lo stesso atomo di magnesio. Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>



### 3.4 Co-adsorbimento di basi di Lewis e TiCl<sub>4</sub>

Dopo aver studiato l'adsorbimento di diverse basi di Lewis su MgCl<sub>2</sub>, tentiamo di modellare il processo di adsorbimento di alcune di esse in presenza di TiCl<sub>4</sub>. In questo paragrafo mostriamo i risultati ottenuti utilizzando come basi di Lewis il tetraidrofurano, il metanolo e il metossimetano.

Prendiamo in considerazione la prima base: THF con TiCl<sub>4</sub>. È possibile immaginare almeno tre strade diverse per tale processo (Tabella 3.4.1). Se consideriamo ad esempio l'adsorbimento sulla superficie (104), il primo modello prevede l'adsorbimento concertato delle due molecole con un  $\Delta E_{Ad}$  di -17.6 kJ·mol<sup>-1</sup>; il secondo modello prevede prima l'adsorbimento di THF e poi di TiCl<sub>4</sub> con un intermedio ad alta energia (+63.2 kJ·mol<sup>-1</sup>); il terzo modello, infine, prevede l'adsorbimento di TiCl<sub>4</sub> seguito da THF passando per un intermedio a più alta energia (+72.8 kJ·mol<sup>-1</sup>). Similmente si può vedere per l'adsorbimento sulla (110). Infine in tabella 3.4.2 e Figura 3.4.1 riportiamo dettagli dell'energia di adsorbimento calcolato partendo dalle due molecole in fase gas (modello I).

È interessante notare che l'adsorbimento di molecole su superfici che hanno già adsorbito altre molecole beneficia di una stabilizzazione di circa  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  rispetto all'adsorbimento esclusivo. Una semplice spiegazione potrebbe essere che il *donor* donando densità elettronica al Mg rende il legame Mg-Cl più ionico e di conseguenza gli atomi di Cl divengono *donor* migliori per Ti. Discorso analogo è possibile fare per l'adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  con metanolo (Tabella 3.4.3, Figura 3.4.2) o metossimetano (Tabella 3.4.4, Figura 3.4.3) su  $\text{MgCl}_2$ .

**Tabella 3.4.1:** Possibili modi di adsorbire THF e  $\text{TiCl}_4$  su  $\text{MgCl}_2$ . Energia in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}_{\text{donor}}$ .

Superficie	Modello	$\Delta E_{\text{Ad}}$
(104)	I (104) + $2\text{TiCl}_4$ + THF $\rightarrow$ (104)/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$ /THF	-17.4
	II (104) + THF $\rightarrow$ (104)/THF	-80.8
	(104)/THF + $2\text{TiCl}_4$ $\rightarrow$ (104)/THF/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$	+63.2
(110)	III (104) + $2\text{TiCl}_4$ $\rightarrow$ (104)/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$	+72.8
	(104)/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$ + THF $\rightarrow$ (104)/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$ /THF	-90.3
	I (110) + $\text{TiCl}_4$ + THF $\rightarrow$ (110)/ $\text{TiCl}_4$ /THF	-92.7
(110)	II (110) + THF $\rightarrow$ (110)/THF	-83.7
	(110)/THF + $\text{TiCl}_4$ $\rightarrow$ (110)/THF/ $\text{TiCl}_4$	-9.2
	III (110) + $\text{TiCl}_4$ $\rightarrow$ (110)/ $\text{TiCl}_4$	-1.0
	(110)/ $\text{TiCl}_4$ + THF $\rightarrow$ (110)/ $\text{TiCl}_4$ /THF	-92.5

**Tabella 3.4.2:** Energie di adsorbimento di THF e di  $\text{TiCl}_4$  su superfici di  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}_{\text{donor}}$ ).

	cell	$\Delta z$	$\Delta E_{\text{Ad}}$	$\Delta E_{\text{Inter}}$	$\Delta E_{\text{Intra THF+TiCl}_4}$	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$
(104)/THF/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$	4x1	11.2	-17.4	-215.0	197.6	-200.4
(110)/THF/ $\text{TiCl}_4$	2x2	19.1	-92.7	-250.9	158.2	-203.2

*cell*: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{\text{Ad}}$ : Energia elettronica di THF e  $\text{TiCl}_4$  adsorbiti sulla superficie di  $\text{MgCl}_2$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta E_{\text{inter}}$ ,  $\Delta E_{\text{intra}}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{\text{Ad-D}}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW.

**Tabella 3.4.3:** Energie di adsorbimento di  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{TiCl}_4$  su superfici di  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}_{\text{donor}}$ ).

	cell	$\Delta z$	$\Delta E_{\text{Ad}}$	$\Delta E_{\text{Inter}}$	$\Delta E_{\text{Intra CH}_3\text{OH+TiCl}_4}$	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$
(104)/ $\text{CH}_3\text{OH}$ / $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$	4x1	11.2	-20.7	-213.9	193.3	-179.7
(110)/ $\text{CH}_3\text{OH}$ / $\text{TiCl}_4$	2x2	9.6	-94.3	-242.4	148.1	-180.5

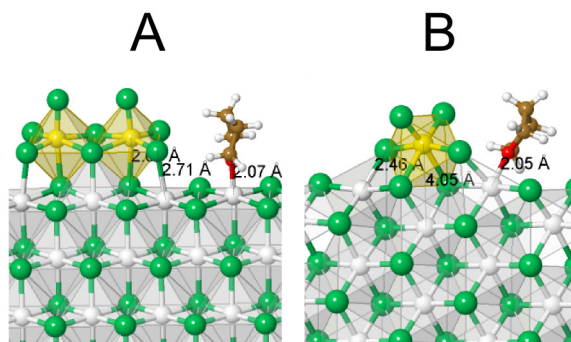
*cell*: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{\text{Ad}}$ : Energia elettronica di  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{TiCl}_4$  adsorbiti sulla superficie di  $\text{MgCl}_2$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta E_{\text{inter}}$ ,  $\Delta E_{\text{intra}}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{\text{Ad-D}}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di VdW.

**Tabella 3.4.4:** Energie di adsorbimento di MeOMe e  $\text{TiCl}_4$  su superfici di  $\text{MgCl}_2$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}_{\text{donor}}$ ).

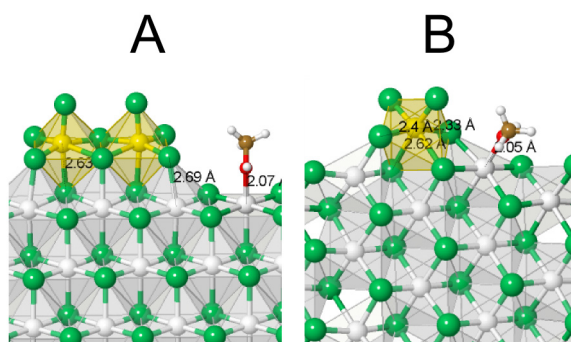
	cell	$\Delta z$	$\Delta E_{\text{Ad}}$	$\Delta E_{\text{Inter}}$	$\Delta E_{\text{Intra MeOMe+TiCl}_4}$	$\Delta E_{\text{Ad-D}}$
(104)/MeOMe/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$	4x1	11.2	-7.1	-207.4	200.3	-181.6
(110)/MeOMe/ $\text{TiCl}_4$	2x2	9.6	-79.3	-238.1	158.8	-181.7

*cell*: dimensioni della cella;  $\Delta z$ : spessore della superficie;  $\Delta E_{\text{Ad}}$ : Energia elettronica di MeOMe e  $\text{TiCl}_4$  adsorbiti sulla superficie di  $\text{MgCl}_2$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta E_{\text{inter}}$ ,  $\Delta E_{\text{intra}}$  Vedere definizione nel testo;  $\Delta E_{\text{Ad-D}}$ : Energia elettronica comprensiva del contributo dispersivo dell'energia di vdW.

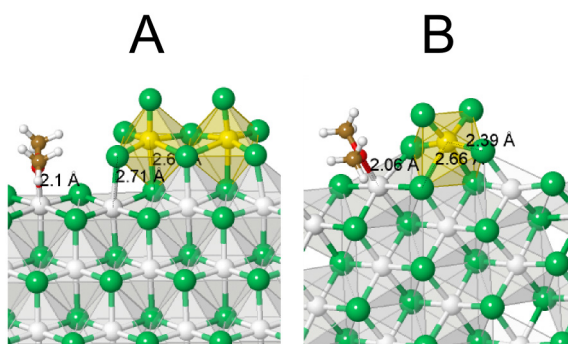
**Figura 3.4.1:** Geometrie ottimizzate di THF e di  $\text{TiCl}_4$  adsorbito su superfici di  $\text{MgCl}_2$ . A: addotto (104)/THF/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$ ; B: addotto (110)/THF/ $\text{TiCl}_4$ . Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>



**Figura 3.4.2:** Geometrie ottimizzate di  $\text{CH}_3\text{OH}$  e  $\text{TiCl}_4$  adsorbiti su superfici di  $\text{MgCl}_2$ . A: addotto (104)/ $\text{CH}_3\text{OH}$ / $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$ ; B: addotto (110)/ $\text{CH}_3\text{OH}$ / $\text{TiCl}_4$ . Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>



**Figura 3.4.3:** Geometrie ottimizzate di MeOMe e  $\text{TiCl}_4$  adsorbiti su superfici di  $\text{MgCl}_2$ . A: addotto (104)/MeOMe/ $\text{Ti}_2\text{Cl}_8$ ; B: addotto (110)/MeOMe/ $\text{TiCl}_4$ . Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>67</sup>



### 3.5 Interazione TiCl<sub>4</sub>-Donor

Dato che la preparazione dei catalizzatori ZN avviene co-macinando MgCl<sub>2</sub> con TiCl<sub>4</sub> e *donor* interno in questo paragrafo prendiamo in considerazione la possibile reazione di TiCl<sub>4</sub> con il *donor* interno. In Tabella 3.5 riportiamo i risultati. Come è possibile notare, la reazione con l'ammoniaca porta ad un intermedio instabile, quella con l'acqua a un intermedio appena favorito, quella con metanolo o esteri risulta discretamente favorita, e quella con di- e mono-silani risulta fortemente favorita. È interessante notare che la molecola CH<sub>3</sub>OTiCl<sub>3</sub>, il cui adsorbimento è stato presentato nel paragrafo 3.3.5, può essere prodotta dalla reazione di TiCl<sub>4</sub> con metanolo ma anche con mono- di-eteri e mono- e di-metossisilani (reaz. 3, 4, 5, 6 e 7). È altresì interessante ricordare che TiCl<sub>4</sub>, essendo un acido di Lewis, è in grado di coordinare basi di Lewis quali ammoniaca, acqua, THF, come mostrano i dati in letteratura<sup>36</sup> e quelli in Tabella 3.6.

**Tabella 3.5:** Energie di reazione di TiCl<sub>4</sub> con *donor* (kJ·mol<sup>-1</sup>).

B3LYP/TZVP	$\Delta E$	$\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$
1. TiCl <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub> → TiCl <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> + HCl	67.4	56.3	6.4	49.8
2. TiCl <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O → TiCl <sub>3</sub> OH + HCl	14.4	0.3	1.7	-1.5
3. TiCl <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> OH → CH <sub>3</sub> OTiCl <sub>3</sub> + HCl	-16.1	-21.4	10.6	-32.0
4. TiCl <sub>4</sub> + (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> OTiCl <sub>3</sub> + ClCH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-18.6	-20.2	16.4	-36.6
5. TiCl <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> OTiCl <sub>3</sub> + ClCH <sub>3</sub>	-24.0	-25.7	16.3	-41.9
6. TiCl <sub>4</sub> + (CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> OTiCl <sub>3</sub> + ClCH <sub>3</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-32.2	-29.6	19.0	-48.5
7. TiCl <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> OTiCl <sub>3</sub> + ClSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-37.0	-36.7	13.0	-49.7

$\Delta E$ : Energia elettronica del complesso TiCl<sub>4</sub> - *donor*;  $\Delta H^\circ$ : Entalpia standard;  $T\Delta S^\circ$ : Entropia standard a 298.15 K;  $\Delta G^\circ$ : Energia di Gibbs standard.

**Tabella 3.6:** Energie di coordinazione di TiCl<sub>4</sub> con *donor* (kJ·mol<sup>-1</sup><sub>*donor*</sub>).

		$\Delta E$	$\Delta H^\circ$	$T\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$
B3LYP/TZVP	1. TiCl <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O → TiCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	-27.9	-20.9	-32.7	11.8
	2. TiCl <sub>4</sub> + 2·H <sub>2</sub> O → TiCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-43.0	-28.6	-79.2	50.6
	3. TiCl <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub> → TiCl <sub>4</sub> NH <sub>3</sub>	-62.1	-52.7	-39.8	-13.0
	4. TiCl <sub>4</sub> + 2·NH <sub>3</sub> → TiCl <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-113.6	-95.0	-71.8	-23.2
	5. TiCl <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> OH → TiCl <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OH	-40.1	-30.8	-38.4	7.6
	6. TiCl <sub>4</sub> + 2·CH <sub>3</sub> OH → TiCl <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>2</sub>	-49.8	-33.3	-87.9	54.6
	7. TiCl <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> → TiCl <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	-20.0	-12.5	-41.9	29.5
	8. TiCl <sub>4</sub> + 2·CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> → TiCl <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-27.0	-11.2	-91.6	80.4
	9. TiCl <sub>4</sub> + THF → TiCl <sub>4</sub> THF	-34.3	-27.2	-44.9	17.7
	10. TiCl <sub>4</sub> + 2·THF → TiCl <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub>	-64.6	-50.1	-103.0	52.9
PBE/TZVP	11. TiCl <sub>4</sub> + THF → TiCl <sub>4</sub> THF	-41.1	-32.0	-43.2	11.2
	12. TiCl <sub>4</sub> + 2·THF → TiCl <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub>	-78.4	-59.6	-96.0	36.4
PBE/def2-TZVPP <sup>36</sup>	13. TiCl <sub>4</sub> + THF → TiCl <sub>4</sub> THF	-41			
	14. TiCl <sub>4</sub> + 2·THF → TiCl <sub>4</sub> (THF) <sub>2</sub>	-78			

$\Delta E$ : Energia elettronica del complesso TiCl<sub>4</sub> - *donor*;  $\Delta H^\circ$ : Entalpia standard;  $T\Delta S^\circ$ : Entropia standard a 298.15 K;  $\Delta G^\circ$ : Energia di Gibbs standard.

### 3.6 Conclusioni

In questo lavoro abbiamo studiato l'adsorbimento di numerose basi di Lewis su superfici di  $MgCl_2$ . Molecole polari come acqua, ammoniaca, metanolo e mono- e di-eteri, mono- di- metossisilani adsorbono fortemente sul magnesio coordinativamente insaturo. I mono- e di- metossisilani risultano legarsi alla superficie con un'energia di poco più bassa dei rispettivi mono- e di- eteri ma solo a causa della forte energia di distorsione necessaria per accomodare e legare queste molecole meno flessibili. Inoltre tali *donor* non manifestano preferenza per una delle due superfici insature, avvelenandole indistintamente.

Considerando che i *donor* nella preparazione industriale vengono messi in eccesso, escludendo per un momento la loro possibile interazione con gli alluminio alchili, il quadro che è possibile disegnare è che le superfici insature di  $MgCl_2$  sono completamente e saldamente ricoperte da tali *donor*. È, quindi, difficile immaginare come  $TiCl_4$  in presenza di *donor*, possa competere nell'adsorbimento su tali superfici. Una possibile ipotesi è allora la reazione di  $TiCl_4$  con un *donor* che presenti gruppi metossi, come ad esempio il metanolo, eteri o metossisilani. Tale processo, termodinamicamente favorito, produce in *situ*  $CH_3OTiCl_3$  che adsorbe più fortemente rispetto a  $TiCl_4$  sulla superficie (110), suggerendo un possibile modo di poter vedere fissato, in modo stabile,  $TiCl_4$  ( $\Delta E_{[CH_3OTiCl_3-TiCl_4]} = -31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Un'altra strada che è possibile immaginare è quella del co-adsorbimento di *donor* con  $TiCl_4$  su  $MgCl_2$ . Tale strada, tuttavia, sembra appena migliorare l'adsorbimento di  $TiCl_4$  di circa  $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  rispetto all'adsorbimento esclusivo.



## Riferimenti

- <sup>1</sup> Albizzati, E.; Giannini, U.; Collina, G.; Noristi, L.; Resconi, L. Catalysts and Polymerizations. In *Polypropylene Handbook*; Moore, E. P., Jr., Ed.; Hanser-Gardner Publications: Cincinnati, OH, 1996; Chapter 2.
- <sup>2</sup> Albizzati, E.; Giannini, U.; Morini, G.; Galimberti, M.; Barino, L.; Scordamaglia, R. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 73.
- <sup>3</sup> Parodi, S.; Nocchi, R.; Giannini, U.; Barbé, P. C.; Scata, U.; Montedison S.p.A. Components and Catalysts for the Polymerization of Olefins. Eur. Pat. EP0045977, February 17, 1982.
- <sup>4</sup> Barbé, P. C.; Cecchin, G.; Noristi, L. *Adv. Polym. Sci.* **1987**, *81*, 1.
- <sup>5</sup> Morini, G.; Balbontin, G.; Basell Poliolefine Catalyst Components for the Polymerization of Olefins, Int. Pat. WO2002030998, March 18, 2002.
- <sup>6</sup> Seppälä, J. V.; Härkönen, M.; Luciani, L. *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2535.
- <sup>7</sup> Chadwick, J. C.; Miedema, A.; Sudmeijer, O. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 167.
- <sup>8</sup> Chadwick, J. C.; van Kessel, G. M. M.; Sudmeijer, O. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1431.
- <sup>9</sup> Chadwick, J. C. In *Ziegler Catalysts*; Fink, G., Mülhaupt, R., Brintzinger, H.-H., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 1995, pp 427-440.
- <sup>10</sup> Chadwick, J. C.; Morini, G.; Balbontin, G.; Mingozi, I.; Albizzati, E.; Sudmeijer, O. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1181.
- <sup>11</sup> Chadwick, J. C.; Morini, G.; Balbontin, G.; Camurati, I.; Heere, J. J. R.; Mingozi, I.; Testoni, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1995.
- <sup>12</sup> Noristi, L.; Barbé, P. C.; Baruzzi, G. *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 1115.
- <sup>13</sup> Barbé, P. C.; Noristi, L.; Baruzzi, G. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 229.
- <sup>14</sup> Morini, G.; Albizzati, E.; Balbontin, G.; Mingozi, I.; Sacchi, M. C.; Forlini, F.; Tritto, I. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5770.
- <sup>15</sup> Xu, J.; Feng, L.; Yang, S.; Yang, Y.; Kong, X. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7655.
- <sup>16</sup> Liu, B.; Nitta, T.; Nakatani, H.; Terano, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 395.
- <sup>17</sup> Matsuoka, H.; Liu, B.; Nakatani, H.; Terano, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 326.
- <sup>18</sup> Rodriguez, L. A. M.; van Looy, H. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1966**, *4*, 1951.
- <sup>19</sup> Galli, P.; Luciani, L.; Cecchin, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *94*, 63.
- <sup>20</sup> Giannini, U.; Giunchi, G.; Albizzati, E. *NATO ASI Ser., Ser. C* **1987**, *215*, 473.

- <sup>21</sup> Chien, J. C. W.; Kuo, C.-I. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, *24*, 1779.
- <sup>22</sup> Chien, J. C. W.; Bres, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, *24*, 1967.
- <sup>23</sup> Chien, J. C. W.; Weber, S.; Hu, Y. In *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*; Kaminsky, W., Sinn, H., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, Germany, 1988, p 45.
- <sup>24</sup> Brant, P.; Tornqvist, E. G. M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3776.
- <sup>25</sup> Brant, P.; Speca, A. N.; Johnston, D. C. *J. Catal.* **1988**, *113*, 250.
- <sup>26</sup> Mori, H.; Tashino, K.; Terano, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 651.
- <sup>27</sup> Mori, H.; Sawada, M.; Higuchi, T.; Hasebe, K.; Otsuka, N.; Terano, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 245.
- <sup>28</sup> Mori, H.; Hasebe, K.; Terano, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *140*, 165.
- <sup>29</sup> Mori, H.; Saito, H.; Yamahiro, M.; Kono, H.; Terano, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 613.
- <sup>30</sup> Mori, H.; Iguchi, H.; Hasebe, K.; Terano, M. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1249.
- <sup>31</sup> Bukatov, G. D.; Goncharov, V. S.; Zakharov, V. A. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1751.
- <sup>32</sup> Bukatov, G. D.; Zakharov, V. A. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2003.
- <sup>33</sup> Potapov, A. G.; Kriventsov, V. V.; Kochubey, D. I.; Bukatov, G. D.; Zakharov, V. A. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3477.
- <sup>34</sup> Sergeev, S. A.; Poluboyarov, V. A.; Zakharov, V. A.; Anufrienko, V. F.; Bukatov, G. D. *Makromol. Chem.* **1985**, *186*, 243.
- <sup>35</sup> Potapov, A. G.; Zakharov, V. A.; Mikenas, T. B.; Sergeev, S. A.; Volodin, A. M. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2867.
- <sup>36</sup> Cavallo, L.; Del Piero, S.; Ducéré, J.M.; Fedele, R.; Melchior, A.; Morini, G.; Piemontesi, F.; Tolazzi, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4412.
- <sup>37</sup> Brambilla, L.; Zerbi, G.; Piemontesi, F.; Nascetti, S.; Morini, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *263*, 103.
- <sup>38</sup> Trubitsyn, D. A.; Zakharov, V. A.; Zakharov, I. I. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *270*, 164.
- <sup>39</sup> Auriemma, F.; Talarico, G.; Corradini, P. In *Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization*; Sano, T., Uozumi, T., Nakatani, H., Terano, M., Eds.; Technology and Education Publishers: Tokyo, Japan, 2000, p 7.
- <sup>40</sup> Corradini, P.; Barone, V.; Fusco, R.; Guerra, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1983**, *113*, 601.

- <sup>41</sup> Giannini, U.; Giunchi, G.; Albizzati, E.; Barbé, P. C. In *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization*; Fontanille, M., Guyot, A., Eds.; Reidel D. Publishing Co.: Boston, MA, 1987, p 473.
- <sup>42</sup> Monaco, G.; Toto, M.; Guerra, G.; Corradini, P.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8953.
- <sup>43</sup> Zambelli, A.; Locatelli, P.; Bajo, G.; Bovey, F. A. *Macromolecules* **1975**, *8*, 687.
- <sup>44</sup> Busico, V.; Corradini, P.; De Martino, L. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 49.
- <sup>45</sup> Paukkeri, R.; Lehtinen, A.; Väänänen, T. *Polymer* **1993**, *34*, 2488.
- <sup>46</sup> Busico, V.; Cipullo, R.; Corradini, P.; Landriani, L.; Vacatello, M.; Segre, A. L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1887.
- <sup>47</sup> Randall, J. C. *Macromolecules* **1997**, *30*, 803.
- <sup>48</sup> Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Segre, A. L.; Chadwick, J. C. *Macromol.* **1997**, *30*, 4786.
- <sup>49</sup> Busico, V.; Cipullo, R.; Polzone, C.; Talarico, G.; Chadwick, J. C. *Macromol.* **2003**, *36*, 2616.
- <sup>50</sup> Busico, V.; Chadwick, J. C.; Cipullo, R.; Ronca, S.; Talarico, G. *Macromol.* **2004**, *37*, 7437.
- <sup>51</sup> Puhakka, E.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A. *Surf. Sci.* **1995**, *334*, 289.
- <sup>52</sup> Puhakka, E.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *120*, 143.
- <sup>53</sup> Puhakka, E.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6063.
- <sup>54</sup> Puhakka, E.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *123*, 171.
- <sup>55</sup> Puhakka, E.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A.; Iiskola, E. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 19.
- <sup>56</sup> Toto, M.; Morini, G.; Guerra, G.; Corradini, P.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1134.
- <sup>57</sup> (a) Saunders, V. R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causà, M.; Harrison, N. M.; Zicovich-Wilson, C. M. *CRYSTAL'98. User Manual*; Turin University: Turin, Italy, 1999. (b) Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B.; Doll, K.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; Lunell, M. *Crystal 2006 User Manual*; Turin University: Turin, Italy.
- <sup>58</sup> Dovesi, R.; Pisani, C.; Roetti, C.; Saunders, V.R. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1983**, *28*, 5781.
- <sup>59</sup> Causà, M.; Dovesi, R.; Orlando, R.; Pisani, C.; Saunders, V. R. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 909.

- <sup>60</sup> Pisani, C.; Dovesi, R.; Roetti, C. *Lecture Notes in Chemistry*; Springer Verlag; Heidelberg, Germany, 1988, vol. 48.
- <sup>61</sup> Zicovich-Wilson, C. M.; Dovesi, R. *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67*, 299.
- <sup>62</sup> (a) Pisani, C.; Causà, M.; Dovesi, R.; Roetti, C. *Progr. Surf. Sci.* **1987**, *25*, 119. (b) Finazzi, E.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 220; (c) Torres, D.; Illas, F.; Lambert, R. M. *J. Catal.* **2008**, *280*, 380; (d) Fernandez, S.; Markovits A.; Minot, C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16491.
- <sup>63</sup> Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- <sup>64</sup> Sacchi, M. C.; Tritto, I.; Locatelli, P. *Eur. Polym. J.*, **1988**, *24*, 137.
- <sup>65</sup> Albizzati, E., Cecchin, G., Chadwick, J. C., Collina, G., Giannini, U., Morini, G. & Noristi, L. **2005**. Polypropylene Handbook, edited by N. Pasquini, pp. 11–111. Munich: Hanser.
- <sup>66</sup> Sozzani, P.; Bracco, S.; Comotti, A.; Simonutti, R.; Camurati, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12881.
- <sup>67</sup> Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>

## Capitolo IV

### Approccio alla catalisi Ziegler Natta con modelli clusters

#### 4.1 Introduzione

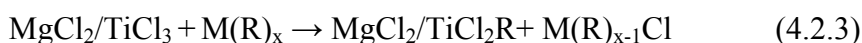
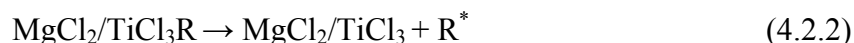
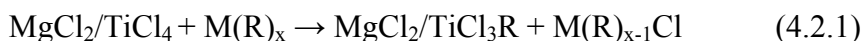
I catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei sono sistemi di estrema complessità chimica tanto che l'intima natura dei siti attivi è ancora motivo di dibattito. La caratterizzazione di tali sistemi per via sperimentale e computazionale è stata tentata con innumerevoli approcci senza mai ottenere una risposta definitiva.<sup>1-6</sup> Nonostante ciò alcuni punti sono accettati da tutti. Le particelle primarie di  $MgCl_2$  attivato sono composte da pochi strati impilati, che espongono come superfici laterali la (104) e la (110).<sup>7-10</sup> Informazioni sulla struttura catalitica prima e dopo la riduzione con composti come gli alluminio alchili sono ancora incomplete. Corradini e collaboratori hanno proposto che la coordinazione preferenziale del titanio cloruro avviene sui tagli laterali, portando all'adsorbimento di specie monomeriche sulla superficie (110) e (104) e dimeriche sulla (104).<sup>9</sup> Queste specie di Ti(III) e Ti(IV) possono adsorbire in modo epitassiale sulle superfici con Mg insaturo. Utili informazioni sulla natura dei siti attivi sono state ottenute dalla caratterizzazione micro strutturale mediante  $^{13}C$  NMR dei polipropilene prodotti.<sup>11-19</sup> Queste analisi indicano che alcuni dei siti attivi possono interconvertire in un tempo più breve del tempo medio di crescita del polimero e che almeno uno dei siti attivi ha simmetria  $C_1$ .<sup>16</sup> Sebbene l'intera struttura è estremamente complicata alcuni sforzi computazionali sono stati tentati.<sup>6,20-25</sup> Molti dei lavori si concentrano sulla reazione di crescita della catena mentre meno investigate risultano le interazioni tra basi di Lewis, il supporto  $MgCl_2$  e  $TiCl_4$ .<sup>26-33</sup>

In questo capitolo, partendo dai risultati ottenuti dai precedenti calcoli periodici sul possibile modo di adsorbire Ti sulle superfici di  $MgCl_2$ , adottiamo un metodo *cluster* per studiare il processo di adsorbimento e riduzione di Ti(IV) e fornire una previsione del comportamento catalitico nella produzione di polietilene e polipropilene dei siti catalitici modellati senza base e con base. In particolare ci concentreremo sulla previsione delle masse molecolari dei polimeri prodotti. Inoltre tenendo presente i risultati dell'adsorbimento della specie  $TiCl_3OCH_3$ , e, immaginando che altre specie, come il gruppo  $OCH_3$ , possono legare a ponte Ti con la superficie, forniremo, anche per questi sistemi, una previsione delle masse molecolari dei polimeri prodotti cercando una correlazione tra influenza del gruppo elettron-donatore nei processi di catalisi dell'etilene e propilene con alcuni parametri quali il momento di dipolo, la basicità o il  $pK_a$ .

## 4.2 Catalisi: considerazioni meccanicistiche

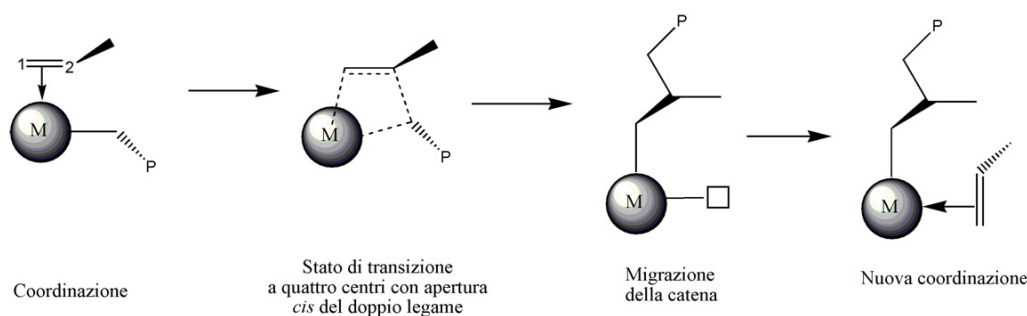
### 4.2.1 Propagazione di catena

La specie attiva di un catalizzatore Ziegler-Natta (ZN) è un centro metallico di transizione contenente un legame  $\sigma$  M-C. Il processo di attivazione può essere rappresentato nel modo seguente:



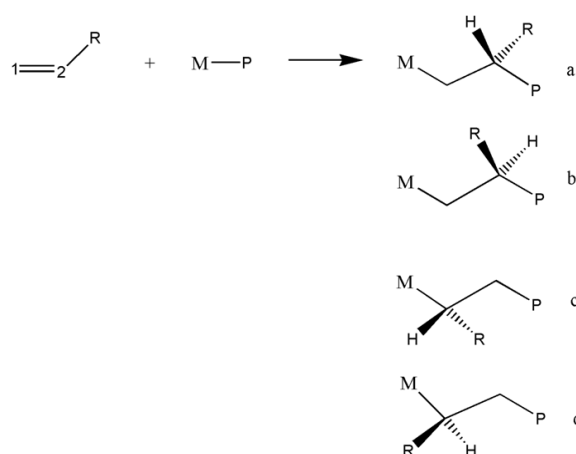
La specie  $\text{M}(\text{R})_x$  deve essere un forte acido di Lewis. Tipicamente vengono impiegati Al-trialchili (e.g.,  $\text{AlMe}_3$ ,  $\text{AlEt}_3$ ). Una volta generata la specie attiva (4.2.3) per alchilazione (4.2.1) e riduzione (4.2.2) del precursore, è prassi piuttosto comune descrivere il cammino di reazione in due stadi: coordinazione  $\pi$  dell'olefina al metallo di transizione, e successiva inserzione migratoria nel legame  $\sigma$  M-C mediante apertura in *cis* del doppio legame (Schema 4.2.1.1).<sup>34</sup>

**Schema 4.2.1.1:** Meccanismo di inserzione migratoria del propilene



Per lungo tempo si è discusso su quale tra i due sia lo stadio cineticamente limitante; secondo studi quantomeccanici recenti,<sup>35</sup> nella maggior parte dei casi il punto a più alta energia del cammino di reazione corrisponde all'inserzione. Va aggiunto, peraltro, che per molti sistemi a base di metalli delle colonne 4 e 5 è stato trovato che la coordinazione del monomero non corrisponde ad un minimo (locale), e dunque non può essere descritta come un intermedio. Com'è ben noto,<sup>34</sup> l'inserzione di una molecola prochirale di 1-alcene in un legame M-C può avvenire – in linea di principio – nei quattro modi diversi illustrati nello Schema 4.2.1.2.

**Schema 4.2.1.2:** Possibili inserzioni di un 1-alcene in un legame M-C (P = Polimerile)<sup>34</sup>

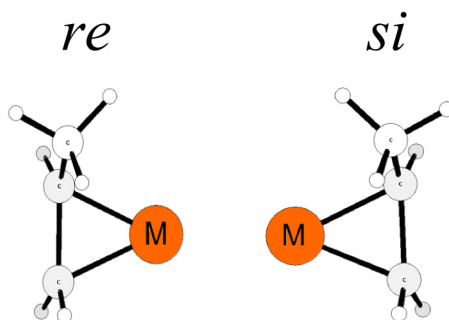


Nei casi a) e b) l'inserzione è detta 1,2 (o primaria; l'olefina si lega con il C-1 al metallo e con il C-2 alla catena crescente). Nei casi c) e d), invece, l'inserzione è detta 2,1 (o secondaria; l'olefina si lega con il C-2 al metallo e con il C-1 alla catena crescente). Macromolecole formatesi da inserzioni (idealmente) tutte di tipo 1,2 oppure tutte di tipo 2,1 vengono dette *regioregolari*. Il tipo di inserzione può essere dettato da fattori elettronici (polarizzazione del doppio legame e del legame M-C) e/o sterici, che di solito sinergicamente favoriscono la regiochimica 1,2. Nell'ambito di ciascun tipo di inserzione, i concatenamenti a) e b) da un lato, c) e d) dall'altro, danno luogo ad unità monomeriche con uguale costituzione ma opposta configurazione dell'atomo di carbonio terziario stereogenico. Ove sia individuabile una regolarità nella successione delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari, le macromolecole vengono dette *stereoregolari*.

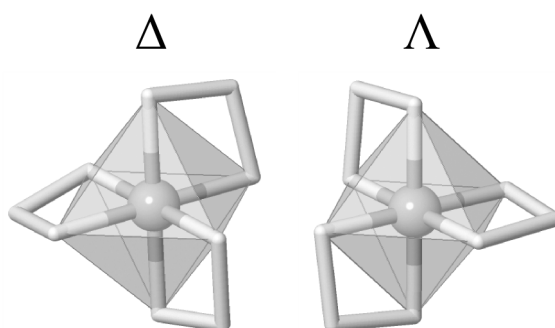
Condizione necessaria perché una qualsivoglia reazione chimica sia enantioselettiva è l'incrocio di (almeno) due elementi di chiralità, che dia luogo a situazioni di diastereoisomeria. Nel caso specifico della reazione di polimerizzazione di 1-alceni promossa da catalizzatori ZN, gli elementi di chiralità individuabili (o almeno ipotizzabili) sono:<sup>34</sup>

- 1) la coordinazione al metallo della molecola olefinica prochirale, che può originare le due situazioni enantiomorfe denominate *re* e *si* (Figura 4.2.1).
- 2) gli atomi di C terziari stereogenici nella catena crescente, ed in speciale modo il C terziario dell'ultima unità monomerica inserita;
- 3) l'eventuale chiralità intrinseca del centro metallico attivo (Figura 4.2.2).

**Figura 4.2.1:** Possibili modi di coordinazione (*re* e *si*) di una molecola di 1-alcene ad un centro metallico.



**Figura 4.2.2:** Configurazioni enantiomeriche di complessi ottaedrici tris(bidentati).



Nei casi più comunemente osservati, l'elemento 1) si può incrociare con il 2), consentendo il cosiddetto controllo sterico del terminale di catena (“*chain-end control*”), o con il 3), nel qual caso si parla di controllo sterico del sito (“*site control*”). In quest'ultima circostanza, se il catalizzatore è - come spesso accade - un insieme racemo di siti enantiomorfi, si usa la definizione di “controllo dei siti enantiomorfi” (“*enantiomorphic-site control*”). Sebbene ipotizzabile, è rarissima la circostanza in cui i due tipi di stereocontrollo limite suddetti siano operanti contemporaneamente con effetti non trascurabili.<sup>34</sup>

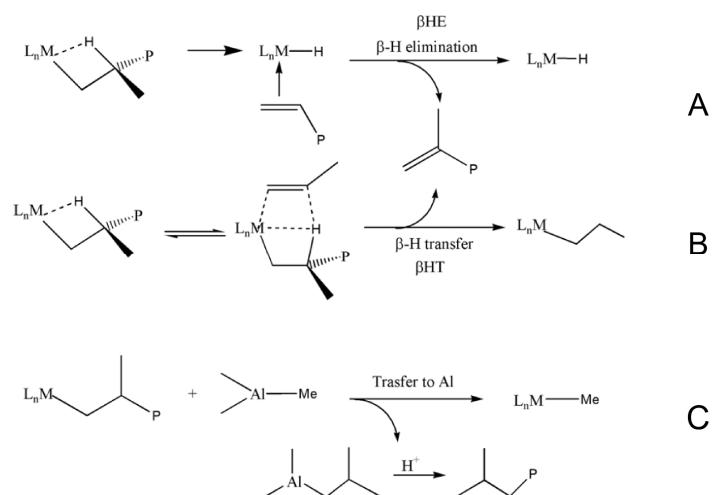
Quindi per una molecola prochirale quale il propilene esistono quattro possibili modi di inserzione in un legame  $\sigma$  M-C, i.e. 1,2-*re*, 1,2-*si*, 2,1-*re*, 2,1-*si*. Considerando come sito attivo l'addotto (110)/TiCl<sub>2</sub>/Alchile, la configurazione ottaedrica dell'atomo di Ti può essere  $\Delta$  o  $\Lambda$ . Nei calcoli, per semplicità, consideriamo solo la configurazione  $\Lambda$ . È noto che un atomo di Ti con simmetria  $C_2$  adsorbito in modo isolato sulla taglio (110) è essenzialmente non stereoselettivo e leggermente regioselettivo a favore dell'inserzione primaria.<sup>36</sup> Quindi calcoliamo solo lo stato di transizione (TS) corrispondente all'inserzione favorita.



#### 4.2.2 Trasferimento di catena

In linea generale, la polimerizzazione Ziegler-Natta di 1-alceni non ha caratteristiche “viventi”. Sebbene, almeno nel caso di catalizzatori industriali, i polimeri prodotti abbiano masse molecolari medie molto alte (tipicamente,  $M_n > 100$  kDa), al punto che di solito si è costretti ad aggiungere *ad hoc* agenti trasferitori di catena (tipicamente, idrogeno molecolare),<sup>34,37</sup> sono stati documentati svariati processi di trasferimento di catena (Schema 4.2.2):<sup>34,35</sup>

**Schema 4.2.2:** Principali processi di trasferimento di catena in catalisi di polimerizzazione ZN.<sup>34,35</sup>



Di solito quelli prevalenti sono riconducibili alla reazione di  $\beta$ -eliminazione di H.<sup>34,35</sup> Questa può essere intramolecolare (Schema 4.2.2-A), oppure al monomero (Schema 4.2.2-B, che, da qui in avanti, sarà richiamata con l’acronimo  $\beta$ HT). A meno della presenza di gruppi molto ingombranti, il processo bimolecolare è più veloce, tanto che il contributo del processo intramolecolare si avverte solo a bassa concentrazione di monomero. Poco rilevante rispetto alla  $\beta$ HT è, nel caso dei catalizzatori ZN eterogenei, il trasferimento di catena al co-catalizzatore Al-alchilico (quando presente) mediante trans-alchilazione (Schema 4.2.2-C).

In questo capitolo studieremo dunque il rapporto tra le energie di attivazione dell’inserzione e della  $\beta$ HT fornendo una previsione sulla massa molecolare media numerica del polimero prodotto.

### 4.3 Metodi computazionali

Nell'ambito computazionale il principale approccio nello studio della catalisi è quello di usare dei modelli *cluster* di dimensioni più o meno piccole, secondo un approccio validato da Ziegler e collaboratori,<sup>30</sup> in grado di simulare i possibili siti cataliticamente attivi nella produzione di polietilene e polipropilene.

I calcoli DFT effettuati e qui presentati sono stati ottenuti usando il programma TURBOMOLE.<sup>38</sup> Le geometrie dei minimi e degli stati di transizione sono state ottimizzate a livello di teoria B3LYP<sup>39</sup> in combinazione con il set di base SVP<sup>40</sup>. Un confronto con il funzionale BP-86 è stato effettuato. I punti di stazionarietà della superficie dell'energia potenziale sono stati caratterizzati mediante analisi vibrazionale e quest'analisi sono state usate per calcolare le energie di punto zero e le correzioni termiche (298.15 K e 1 bar).

Le geometrie delle superfici e degli addotti  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ ,  $\text{MgCl}_2/\text{donor}$  sono state ottenute dalle strutture periodiche ottimizzate con il programma CRYSTAL08<sup>41</sup> e successivamente ottimizzate con TURBOMOLE.<sup>38</sup> Le specie con spin spaiato presenti nella reazione di riduzione di Ti(IV) e nelle successive reazioni catalitiche sono state studiate calcolando la funzione d'onda con spin unrestricted.<sup>42</sup>

Le superfici di  $\text{MgCl}_2$  ((001), (104) e (110)) sono state modellate con un unico *cluster* che presenta tutte e tre le tipologie di superfici. La dimensione del *cluster* è stata scelta come compromesso tra costo computazionale e accuratezza del risultato. La convergenza dell'energia in funzione delle dimensioni del modello è stata testata con *cluster* di diverse dimensioni.

Per ottenere delle previsioni sulle masse molecolari, per ciascun sistema, è stata calcolata la differenza di energia interna fra il TS del  $\beta\text{HT}$  e quello dell'inserzione favorita ( $\Delta\Delta E^\ddagger_{\beta\text{HT}/\text{ins}}$ ); quanto più elevato è  $\Delta\Delta E^\ddagger_{\beta\text{HT}/\text{ins}}$ , tanto più il trasferimento di catena è penalizzato rispetto alla propagazione, e tanto più alta è dunque la stima della massa molecolare media numerica del polimero prodotto.<sup>33</sup> Pur essendo i due processi oggetto del confronto caratterizzati dalla stessa molarità, e i due TS dallo stesso numero di atomi, il valore numerico di  $\Delta\Delta E^\ddagger_{\beta\text{HT}/\text{ins}}$  va considerato con molta cautela, perché studi di letteratura pregressi su altri sistemi catalitici ZN hanno dimostrato che esso può dipendere sensibilmente dal tipo di codici e di funzionali utilizzati nei calcoli DFT.<sup>43</sup>

#### 4.4 Adsorbimento di donore su cluster

Per verificare l'attendibilità del metodo e del modello di superficie adottato modelliamo l'adsorbimento di due molecole prova, CO e H<sub>2</sub>O, sui tagli (104) e (110) di MgCl<sub>2</sub>.

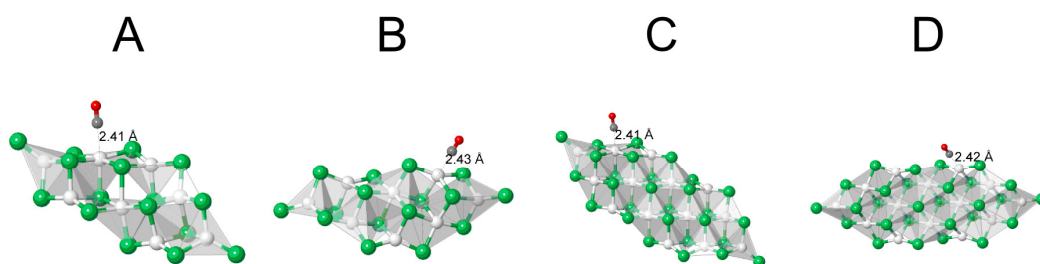
##### 4.4.1 Adsorbimento di CO

In letteratura è stato possibile trovare un lavoro sperimentale e computazionale sull'adsorbimento di CO su MgCl<sub>2</sub>. Zakharov e coll.,<sup>44</sup> mediante studi IR di riflettanza diffusa, trovano che il monossido di carbonio adsorbe su superfici di MgCl<sub>2</sub>. Essi osservano bande IR a 2210, 2190, 2170 cm<sup>-1</sup> e le attribuiscono a CO adsorbito sulle superfici che espongono atomi di Mg tri, tetra e penta coordinato. Trubitsyn<sup>45</sup> modella questi tre siti mediante calcoli DFT *cluster*, adottando come funzionale il B3LYP e set di base 6-31G(d), ottenendo un buon accordo tra le frequenze vibrazionali di CO misurate e quelle calcolate e fornisce, infine, le energie di adsorbimento. Sulla base da queste informazioni abbiamo modellato l'adsorbimento di CO su *cluster* di diverse dimensioni ottenendo un buon accordo sull'energia di adsorbimento sia con i risultati periodici che con i dati di letteratura (Tabella 4.4.1.1, Figura 4.4.1). Inoltre l'uso di *cluster* più grandi di 8 unità di MgCl<sub>2</sub> sembra non apportare alcun cambiamento all'energia di adsorbimento di CO. Infatti, l'energia di adsorbimento di CO sia sulla superficie (104) che sulla superficie (110) (con uno o due molecole di CO coordinate al magnesio) non varia significativamente passando da un *cluster* di 8 MgCl<sub>2</sub> a uno di 14 MgCl<sub>2</sub>. Infine, confrontiamo le frequenze vibrazionali misurate con quelle calcolate sia con il modello *cluster* che con quello periodico ma non troviamo un buon accordo (Tabella 4.4.1.2).

**Tabella 4.4.1.1:** Energie di adsorbimento di CO su *cluster* di MgCl<sub>2</sub> (kJ·mol<sup>-1</sup>).

	n°MgCl <sub>2</sub>			Δz	ΔE	ΔG°
<i>Cluster</i> B3LYP/SVP	1	Fig. 4.4.1	1MgCl <sub>2</sub> /CO		-42.3	-4.6
	8	A B	(104)/CO	3.0 Å	-41.0	-13.4
			(110)/CO	6.7 Å	-40.6	-13.8
			(110)/(CO) <sub>2</sub>	6.7 Å	-38.5	-3.3
	14	C D	(104)/CO	6.7 Å	-43.9	-15.9
			(110)/CO	8.0 Å	-44.4	-17.2
(110)/(CO) <sub>2</sub>			8.0 Å	-41.4	-6.3	
Periodico B3LYP/BB			(104)/CO	11.3 Å	-29.4	
			(110)/CO	27.7 Å	-41.5	
			(110)/(CO) <sub>2</sub>	20.0 Å	-37.3	
Trubitsyn <sup>48</sup> B3LYP/6-31G(d)	6		(104)/CO		-28.0	
			(110)/CO		-27.0	

**Figura 4.4.1:** Geometrie ottimizzate di CO adsorbito su superfici di MgCl<sub>2</sub>. A: addotto (104)/CO, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub>; B: addotto (110)/CO, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub>; C: addotto (104)/CO, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>14</sub>; D: addotto (110)/CO, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>14</sub>. Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>53</sup>



**Tabella 4.4.1.2:** Analisi delle frequenze armoniche di CO adsorbito su MgCl<sub>2</sub>.  
modi normali (cm<sup>-1</sup>)

	CO	(104)/CO	$\Delta\nu$	(110)/CO	$\Delta\nu$
Exp.	2143.16	2170	26.84	2190	46.84
Calc. <i>cluster</i>	2202.88	2266.23	63.35	2263.43	60.55
Calc. periodico	2195.26	2237.43	42.17	2219.44	24.18

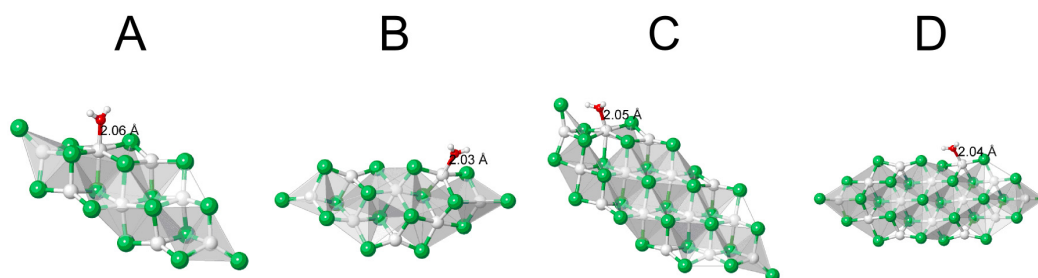
#### 4.4.2 Adsorbimento di H<sub>2</sub>O

Il chemisorbimento di H<sub>2</sub>O viene modellato su *cluster* di 1, 8 e 14 unità di MgCl<sub>2</sub>. I risultati ottenuti, paragonabili a quelli ottenuti con il modello periodico, sono mostrati in Tabella 4.4.2 insieme alle strutture ottimizzate (Figura 4.4.2). Non si osservano sostanziali differenze nel passare da un *cluster* con 8 unità formula di MgCl<sub>2</sub> a uno con 14.

**Tabella 4.4.2:** Energie di adsorbimento di H<sub>2</sub>O su *cluster* di MgCl<sub>2</sub> (kJ·mol<sup>-1</sup>).

	n°MgCl <sub>2</sub>			$\Delta z$	$\Delta E$	$\Delta G^\circ$
<i>Cluster</i> (SVP)	1	Fig. 4.4.2	1MgCl <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O		-130.6	-88.3
	8	A	(104)/H <sub>2</sub> O	3.0 Å	-123.0	-91.2
			(110)/H <sub>2</sub> O	6.7 Å	-128.5	-97.5
			(110)/(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	6.7 Å	-132.2	-87.0
	14	D	(104)/H <sub>2</sub> O	6.7 Å	-139.8	-101.7
			(110)/H <sub>2</sub> O	8.0 Å	-139.4	-103.4
(110)/(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>			8.0 Å	-129.3	-87.4	
Periodico (BB)			(104)/H <sub>2</sub> O	11.4 Å	-98.9	
			(110)/H <sub>2</sub> O	11.6 Å	-126.0	
			(110)/(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	11.6 Å	-106.8	

**Figura 4.4.2:** Geometrie ottimizzate di H<sub>2</sub>O adsorbita su superfici di MgCl<sub>2</sub>. A: addotto (104)/H<sub>2</sub>O, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub>; B: addotto (110)/H<sub>2</sub>O, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub>; C: addotto (104)/H<sub>2</sub>O, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>14</sub>; D: addotto (110)/H<sub>2</sub>O, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>14</sub>. Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>53</sup>



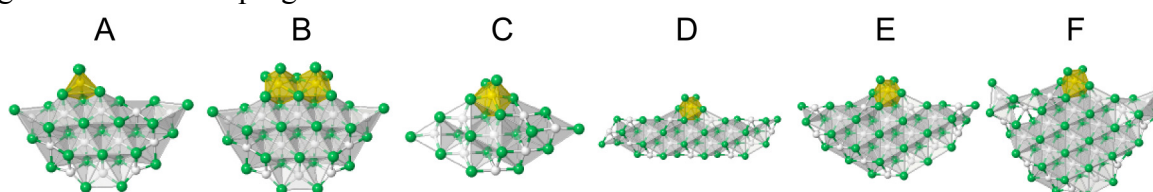
#### 4.5 Adsorbimento di TiCl<sub>4</sub> su *cluster*

Per il chemisorbimento di TiCl<sub>4</sub> sono stati modellati *cluster* di diverse dimensioni. Come è possibile notare dalla Tabella 4.5, TiCl<sub>4</sub> non adsorbe sulla superficie penta coordinata né in forma monomerica né in forma dimerica. Sulla superficie (110) l'adsorbimento su piccoli *cluster* è consistente con quelli di dimensioni maggiori e suggerisce che TiCl<sub>4</sub> adsorbe debolmente, in accordo con i risultati ottenuti da calcoli periodici e con parte della letteratura teorica.<sup>6,30</sup> Da qui concludiamo che un *cluster* piccolo come (MgCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub> può essere usato, almeno in prima approssimazione, per lo studio della catalisi.

**Tabella 4.5:** Energie di adsorbimento di TiCl<sub>4</sub> su *cluster* di MgCl<sub>2</sub> (kJ·mol<sup>-1</sup>).

	Fig. 4.5	n°MgCl <sub>2</sub>	$\Delta E$	$\Delta G^\circ$
(104)/TiCl <sub>4</sub>	A	12	-38.1	+13.8
(104)/Ti <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	B	12	36.8	+21.3
	C	8	-43.1	+3.3
(110)/TiCl <sub>4</sub>	D	16	-58.6	+1.3
	E	17	-59.4	-1.2
	F	22	-58.6	+0.8

**Figura 4.5:** Geometrie ottimizzate di TiCl<sub>4</sub> adsorbito su superfici di MgCl<sub>2</sub>. A: addotto (104)/TiCl<sub>4</sub>, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>12</sub>; B: (104)/Ti<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>12</sub>; C: addotto (110)/TiCl<sub>4</sub>, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub>; D: addotto (104)/TiCl<sub>4</sub>, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>16</sub>; E: addotto (110)/TiCl<sub>4</sub>, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>17</sub>; F: addotto (110)/TiCl<sub>4</sub>, *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>22</sub>. Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>53</sup>



#### 4.6 Riduzione e alchilazione di $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ mediante $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ e $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$

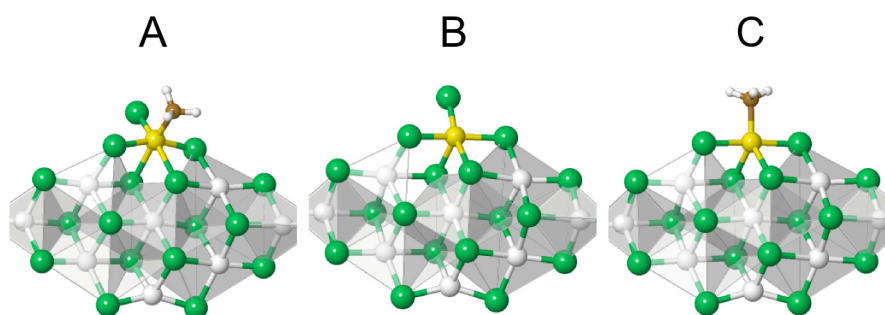
Per poter attivare l'addotto  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  per la catalisi di poliolefine, il precatalizzatore deve essere ridotto e alchilato dall'alluminio alchile.<sup>46-48</sup> La conoscenza della struttura del catalizzatore dopo la riduzione con l'alluminio alchile è ancora incompleta. Come per lo stato di ossidazione di Ti, la letteratura riporta informazioni spesso in contraddizione a seconda del catalizzatore e del metodo analitico usato.<sup>1-4</sup> L'unica ragionevole conclusione è che durante il processo di polimerizzazione avviene una considerevole riduzione di Ti(IV) non solo a Ti(III) ma anche a Ti(II). Tuttavia Ti(II) è solitamente considerato essere non attivo per la polimerizzazione del propilene.<sup>5</sup> La struttura del frammento di  $\text{TiCl}_3$  adsorbito su  $\text{MgCl}_2$  è ancora sconosciuta. Similmente alla molecola  $\text{TiCl}_4$ , un frammento isolato di  $\text{TiCl}_3$  può adsorbire in modo epitattico sulle superfici (104) e (110). Tale specie, tuttavia, può essere ottenuta anche per riduzione dell'addotto  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ . Cavallo e collaboratori<sup>6</sup> trovano che tra i possibili modi di adsorbire  $\text{TiCl}_3$  su  $\text{MgCl}_2$  il più favorito è quello sulla superficie (110).

Considerando che sia i risultati con metodo periodico che quelli con metodo *cluster* mostrano un  $\Delta G^\circ$  negativo solo per il processo di adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  sulla superficie (110), decidiamo di valutare la riduzione di Ti solo per questo sistema. In Tabella 4.6 riportiamo le energie del processo di alchilazione (eq. 1, 5, 9), riduzione a Ti(III) (eq. 2, 6, 10) e alchilazione (eq. 3, 6, 11) della molecola  $\text{TiCl}_4$  e del *cluster* dell'addotto (110)/ $\text{TiCl}_4$  costituito da 8  $\text{MgCl}_2$ . Osservando i  $\Delta G^\circ$  in tabella 4.6 e il grafico 4.6 si conclude che il processo di riduzione e alchilazione debba avvenire quando  $\text{TiCl}_4$  è già fissato sulla superficie. Delle tre reazioni quella più sfavorita è la seconda, ovvero quella che prevede la formazione di un radicale alchilico, ovvero, un radicale molto instabile. L'uso di un alchile più grande stabilizza il radicale abbassando l'energia di questo processo (eq. 10).

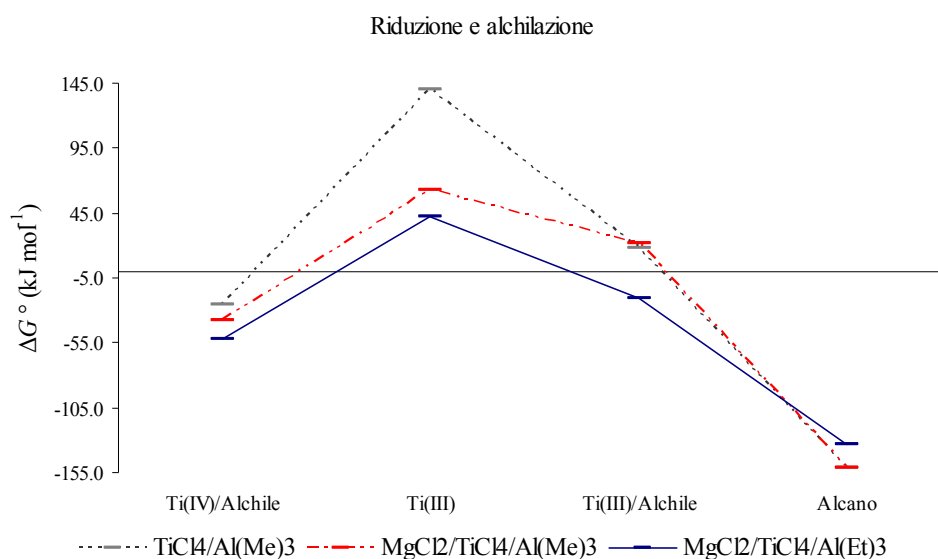
**Tabella 4.6:** Energia di alchilazione e riduzione di Ti(IV) con Al alchile ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

	B3LYP/TZVP	Eq.	Fig. 4.6	$\Delta E$	$\Delta G^\circ$
TiCl <sub>4</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> → TiCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	1		-16.0	-25.5
	TiCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> → TiCl <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	2		+202.7	+140.0
	TiCl <sub>3</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> → TiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	3		+21.9	+18.3
	2CH <sub>3</sub> <sup>*</sup> → CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	4		-192.2	-150.8
MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(110)/TiCl <sub>4</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> → (110)/TiCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	5	A	-31.7	-37.2
	(110)/TiCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> → (110)/TiCl <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	6	B	+129.6	+62.7
	(110)/TiCl <sub>3</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> → (110)/TiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	7	C	+21.0	+21.8
	(110)/TiCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl → (110)/TiCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + Al(CH <sub>3</sub> )Cl	8		-192.2	-150.8
MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> + Al(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	(110)/TiCl <sub>4</sub> + Al(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> → (110)/TiCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + Al(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	9		-48.6	-52.4
	(110)/TiCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → (110)/TiCl <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>*</sup>	10		+112.7	+42.2
	(110)/TiCl <sub>3</sub> + Al(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> → (110)/TiCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + Al(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	11		-30.0	-20.6
	(110)/TiCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + Al(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl → (110)/TiCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> + Al(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )Cl	12		-177.8	-133.6

**Figura 4.6:** Geometrie ottimizzate di Ti adsorbito su superfici di MgCl<sub>2</sub>. A: Alchilazione di Ti(IV); B: Riduzione a Ti (III); C: Alchilazione di Ti(III); *cluster* (MgCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub>; Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>53</sup>



**Grafico 4.6:** Riduzione e alchilazione di Ti(IV) con alluminio alchile.



#### 4.7 Catalisi senza donor

Il passaggio successivo all'alchilazione nel meccanismo di polimerizzazione è la complessazione dell'olefina all'atomo di Ti del sito attivo. È ben noto che il legame di un monomero a un metallo di transizione è possibile attraverso donazione di densità elettronica dall'orbitale  $\pi$  dell'olefina negli orbitali vuoti  $d$  del metallo e retro donazione da questi orbitali del metallo nell'orbitale  $\pi^*$  del monomero. Inoltre si ritiene che lo spostamento della densità elettronica indebolisce il legame Ti-R e il doppio legame del monomero abbassando la barriera di inserzione.<sup>49</sup> Avvenuta la coordinazione dell'olefina il processo di polimerizzazione procede attraverso uno stato di transizione portando o all'inserzione dell'olefina nella catena polimerica crescente o al trasferimento di H in  $\beta$  dalla catena al monomero ( $\beta$ HT).<sup>50</sup> In particolare, la catena può essere simulata con un gruppo metile o propile, nell'inserzione dell'etilene, mentre con un gruppo isobutile, nell'inserzione del propilene.<sup>36</sup> Per il processo di terminazione, invece, la catena, per l'etilene, deve essere almeno il propile, per il propilene, l'isobutile.<sup>50</sup> Riportiamo, quindi, in Tabella 4.7 le energie dei punti della superficie potenziale di minimo ( $\Delta E_{\text{Coord}}$ ) e di massimo ( $\Delta E_{\text{ins}}$ ,  $\Delta E_{\beta\text{HT}}^{\ddagger}$ ) dei processi qui descritti. In Tabella 4.7 viene anche indicata la differenza di energia tra la  $\beta$ HT e l'inserzione ( $\Delta\Delta E_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^{\ddagger}$ ), da cui è possibile avere una stima teorica sulla massa molecolare media numerica del polimero prodotto ( $M_n$ ) in base all'equazione 6.<sup>35</sup>

$$M_n = e^{\frac{-\Delta G_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^{\ddagger}}{RT}} \cdot \text{P.M.} \quad (T = 298.15 \text{ K}) \quad \text{eq. 6}$$

dove  $M_n$  è la massa molecolare media numerica del polimero (in dalton),  $\Delta\Delta G_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^{\ddagger}$  vedere testo, P.M. peso molecolare del monomero. Dai dati in Tabella 4.7 è possibile concludere che la  $M_n$  sia con monomero etilene che propilene risulta essere molto bassa. Questo è in linea con la visione classica che prevede che un sito catalitico non ingombrato sfavorisce poco la reazione di  $\beta$ HT.

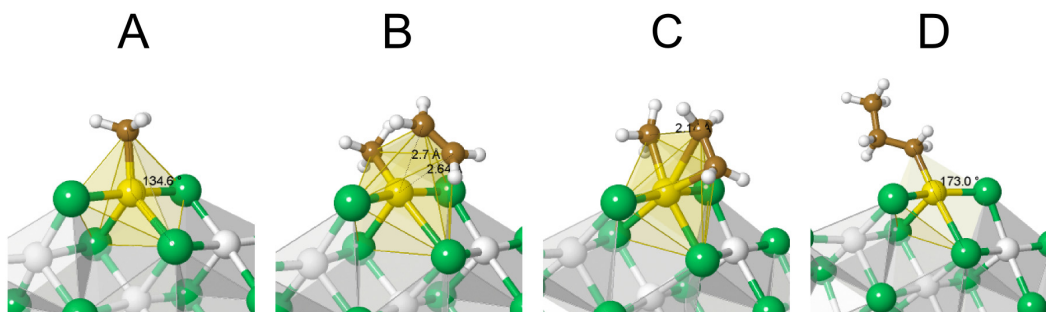
**Tabella 4.7:** Energie relative al processo di catalisi dell'etilene e del propilene.

	catena	$\Delta E_{\text{Coord}}$	$\Delta E_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\beta\text{HT}}^{\ddagger}$	$\Delta\Delta E_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{Coord}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\beta\text{HT}}^{\ddagger}$	$\Delta\Delta G_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^{\ddagger}$	$M_n$
E.	met.	-59.4	-12.1			-3.8	+51.5			
E.	prop.	-47.8	-15.4	+8.1	+23.6	+3.4	+48.8	+60.6	+11.8	3.2
P.	<sup>t</sup> Bu	-50.9	-5.6	+11.0	+16.6	+4.2	+56.2	+64.8	+8.6	1.4

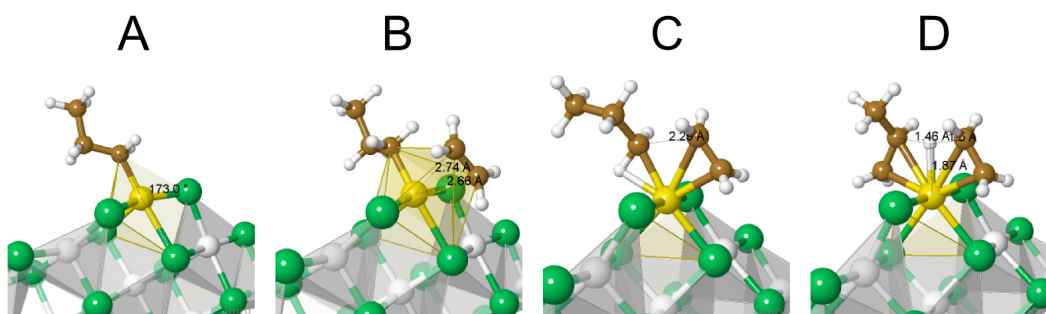
Energia in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Monomero: etilene (E.), propilene (P.); catena simulata con gruppo metile (met.), propile (prop.) o isobutile (<sup>t</sup>Bu);  $M_n$  massa molecolare media numerica del polimero in kDa.



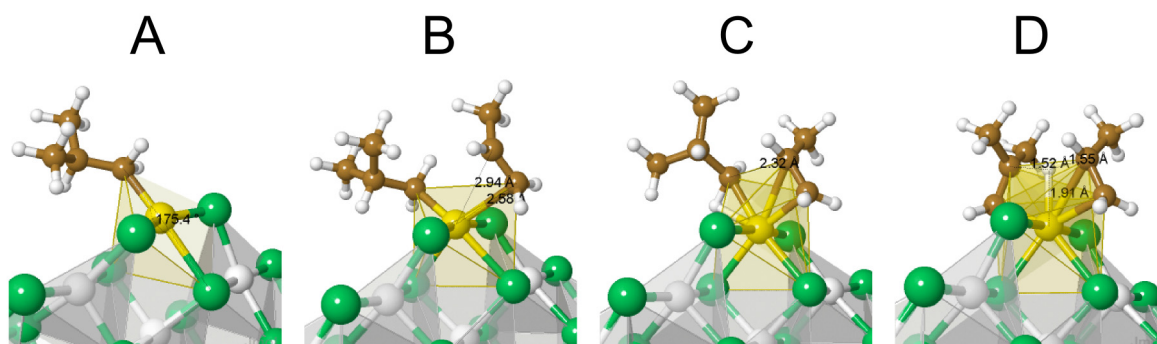
**Figura 4.7.1:** Catalisi dell'etilene; Catena crescente simulata con gruppo metile; A: Sito con vacanza coordinativa; B: Coordinazione etilene; C: TS dell'inserzione dell'etilene; D: etilene inserito; Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>53</sup>



**Figura 4.7.2:** Catalisi dell'etilene; Catena crescente simulata con gruppo propile; A: Sito con vacanza coordinativa; B: Coordinazione etilene; C: TS dell'inserzione dell'etilene; D: TS della  $\beta$ HT; Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>53</sup>



**Figura 4.7.3:** Catalisi del propilene; Catena crescente simulata con gruppo isobutile; A: Sito con vacanza coordinativa; B: Coordinazione propilene; C: TS dell'inserzione del propilene; D: TS della  $\beta$ HT; Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>53</sup>



## 4.8 Catalisi con donor

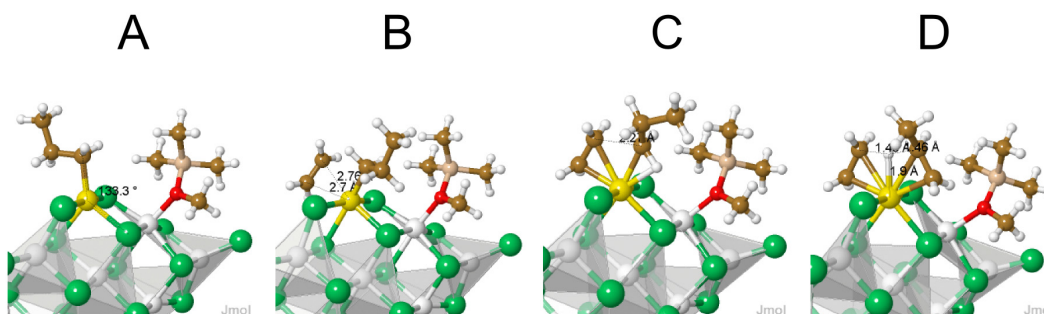
In questo paragrafo riportiamo le energie dei punti di stazionarietà della superficie potenziale del processo di polimerizzazione dell'etilene e del propilene in presenza di una base di Lewis (monometossisilano) adsorbita in prossimità del sito catalitico. Dai dati in tabella 4.8 e dalle Figure 4.8.1-2 si può dedurre che la base adsorbita offre un ingombro sterico irrisorio influenzando poco i processi di inserzione e  $\beta$ HT.

**Tabella 4.8:** Energie relative al processo di catalisi dell'etilene ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

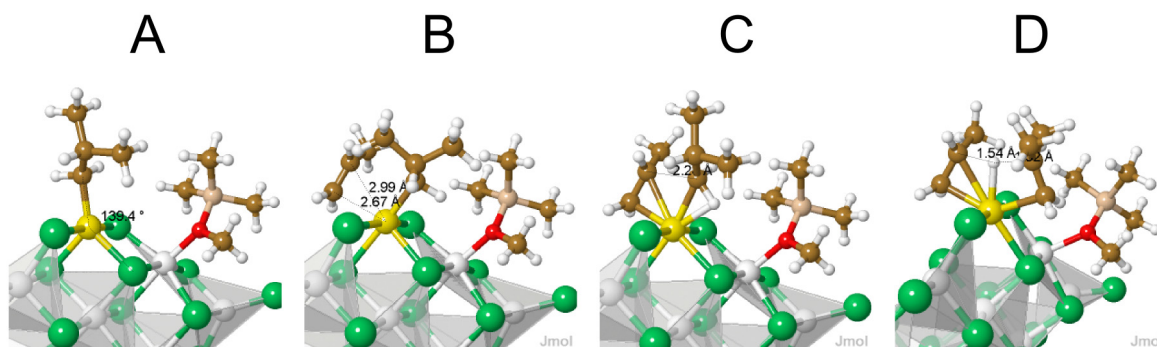
	catena	$\Delta E_{\text{Coord}}$	$\Delta E_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\beta\text{HT}}^{\ddagger}$	$\Delta\Delta E_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{Coord}}$	$\Delta G^{\circ\ddagger}_{\text{ins}}$	$\Delta G^{\circ\ddagger}_{\beta\text{HT}}$	$\Delta\Delta G^{\circ\ddagger}_{\beta\text{HT}/\text{ins}}$	$M_n$
E.	prop.	-32.4	+4.0	+31.4	+27.4	+17.9	+66.9	+80.9	+14.0	7.9
P.	<sup>i</sup> Bu	-31.8	+14.8	+35.8	+21.0	+26.4	+75.3	+90.2	+14.9	17.1

N.B.: E.: etilene; P. propilene; prop.: catena simulata con gruppo propile; <sup>i</sup>Bu: catena simulata con gruppo isobutile;  $M_n$  massa molecolare media numerica del polimero in kDa.

**Figura 4.8.1:** Catalisi dell'etilene in presenza di monometossisilano; Catena crescente simulata con gruppo propile; A: Sito con vacanza coordinativa; B: Coordinazione etilene; C: TS dell'inserzione dell'etilene; D: TS della  $\beta$ HT; Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>53</sup>



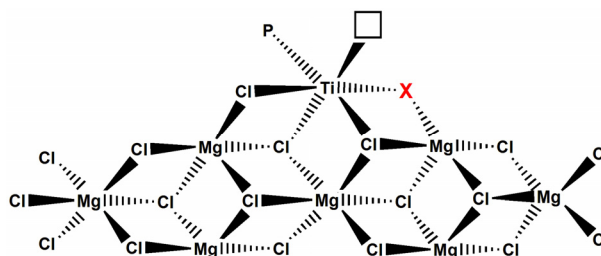
**Figura 4.8.2:** Catalisi del propilene in presenza di monometossisilano; Catena crescente simulata con gruppo isobutile; A: Sito con vacanza coordinativa; B: Coordinazione propilene; C: TS dell'inserzione del propilene; D: TS della  $\beta$ HT; Distanze in Å, angoli in gradi. Figure generate usando il programma Jmol.<sup>53</sup>



## 4.9 Catalisi di etilene e propilene con gruppi elettron donatori a ponte tra Ti e Mg

Nei capitoli precedenti abbiamo trovato che  $\text{TiCl}_4$  può reagire con metanolo, eteri o metossisilani formando un metossititaniocloruro che adsorbe sulla superficie (110) con un'energia più alta di  $\text{TiCl}_4$ . Abbiamo ipotizzato che la presenza di un atomo di ossigeno, o in generale un atomo diverso dal cloro, a ponte tra Mg e Ti potesse influenzare non solo il processo di adsorbimento ma anche il successivo processo di catalisi dell'etilene e del propilene. Partendo da questa ipotesi abbiamo modellato numerose strutture sostituendo un atomo di cloro a ponte tra Mg e Ti con alcuni gruppi con diversa capacità di donazione di densità elettronica: F, Br, I,  $\text{O}^-$ , OH,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{S}^-$ , SH,  $\text{SCH}_3$ ,  $\text{NH}^-$ ,  $\text{NH}_2$  e  $\text{NHCH}_3$  (Schema 4.9.1). Per l' $\text{O}^-$ ,  $\text{S}^-$  e  $\text{NH}^-$  lo stato di ossidazione del Ti è formalmente (IV) mentre per gli altri è (III). Nelle Tabelle 4.9.1 e 4.9.2 sono riassunti i risultati.

**Schema 4.9.1:** Modello schematico del sistema studiato; la lettera X indica l'atomo di cloro a ponte che viene sostituito con il gruppo elettron donatore.



**Tabella 4.9.1:** Energie relative al processo di catalisi dell'etilene ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_n$  in kDa).

X	$\Delta E_{\text{Coord}}$	$\Delta E_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\beta\text{HT}}^{\ddagger}$	$\Delta\Delta E_{\beta\text{HT/ins}}^{\ddagger}$	$\Delta G_{\text{Coord}}^{\circ}$	$\Delta G_{\text{ins}}^{\circ\ddagger}$	$\Delta G_{\beta\text{HT}}^{\circ\ddagger}$	$\Delta\Delta G_{\beta\text{HT/ins}}^{\circ\ddagger}$	$M_n$
Cl	-47.8	-15.4	8.1	23.6	3.4	48.8	60.6	11.8	3.2
Br	-46.0	-12.7	11.2	24.0	5.2	49.1	63.4	14.2	8.7
$\text{SCH}_3$	-39.9	-11.9	15.4	27.2	10.5	49.6	66.5	16.9	25.4
I	-47.3	-13.4	10.5	23.9	2.9	44.4	61.4	16.9	26.2
F	-54.4	-10.6	16.9	27.5	-4.2	48.0	67.1	19.1	61.9
SH	-44.7	-7.9	23.1	31.0	4.6	50.5	71.6	21.1	207.6
OH	-43.6	-5.3	31.5	36.8	11.9	57.9	85.2	27.2	1650.1
$\text{NH}_2$	-46.0	0.0	36.3	36.2	6.9	62.1	89.4	27.2	1650.1
$\text{NHCH}_3$	-29.5	1.2	41.2	40.0	22.0	62.2	90.4	28.2	2416.1
$\text{S}_{\text{Ti(IV)}}^-$	-20.7	-9.1	28.5	37.5	31.6	57.8	86.3	28.4	2629.8
$\text{O}_{\text{Ti(IV)}}^-$	-27.7	-14.9	24.1	39.0	24.7	49.4	81.0	31.6	9574.9
$\text{OCH}_3$	-30.4	1.9	43.3	41.4	23.3	66.2	98.6	32.4	13438.1
$\text{NH}_{\text{Ti(IV)}}^-$	-31.6	-16.4	27.9	44.2	20.5	51.2	86.0	34.8	35233.1

**Tabella 4.9.2:** Energie relative al processo di catalisi del propilene ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M_n$  in kDa).

X	$\Delta E_{\text{Coord}}$	$\Delta E_{\text{ins}}^\ddagger$	$\Delta E_{\beta\text{HT}}^\ddagger$	$\Delta\Delta E_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^\ddagger$	$\Delta G_{\text{Coord}}^\circ$	$\Delta G_{\text{ins}}^\circ$	$\Delta G_{\beta\text{HT}}^\circ$	$\Delta\Delta G_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^\circ$	$M_n$
OCH <sub>3</sub>	-34.7	25.2	54.3	29.2	24.6	97.3	112.6	4.7	0.3
I	-31.2	11.1	27.5	16.4	26.1	78.3	84.9	6.6	0.6
Cl	-50.9	-5.6	11.0	16.6	4.2	56.2	64.8	8.6	1.4
F	-42.1	10.0	29.2	19.2	15.1	76.6	86.2	9.6	2.0
SCH <sub>3</sub>	-32.6	8.6	28.8	20.3	23.8	76.9	87.7	10.8	3.3
SH	-29.9	16.1	35.7	19.6	24.5	81.1	92.4	11.3	4.0
Br	-36.4	9.3	25.4	16.1	15.9	71.4	83.3	11.9	5.0
O <sup>-</sup> <sub>Ti(IV)</sub>	-27.3	2.1	26.7	24.5	26.1	73.7	87.0	13.3	8.8
NH <sub>2</sub>	-28.5	22.7	47.8	25.1	29.0	91.7	105.0	13.4	9.1
S <sup>-</sup> <sub>Ti(IV)</sub>	-19.0	9.1	34.1	25.0	37.9	84.0	98.0	13.9	11.6
NHCH <sub>3</sub>	-26.0	24.8	52.4	27.6	29.8	91.8	107.1	15.3	20.0
OH	-36.7	11.0	39.5	28.5	22.2	79.6	95.8	16.2	28.3
NH <sup>-</sup> <sub>Ti(IV)</sub>	-32.6	1.0	32.1	31.1	21.2	76.6	94.3	17.7	52.4

È sorprendente vedere quanto il cambiamento di un atomo a ponte tra Mg e Ti possa influenzare il processo di  $\beta\text{HT}$  nella catalisi dell'etilene. Si può infatti passare da un polimero con una massa molecolare media numerica di appena 3 kDa quando X è Cl fino ad arrivare a 13438 kDa quando X è CH<sub>3</sub>O. Meno entusiasmanti e di più ardua comprensione sono i risultati per la catalisi del propilene dove la variazione della massa molecolare media numerica del polimero predetta è solo di un ordine di grandezza più grande rispetto a quelle con X = Cl.

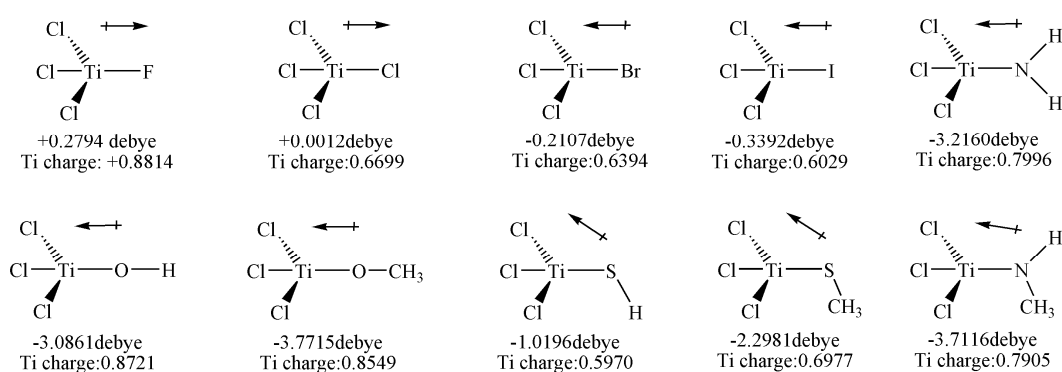
I gruppi usati per sostituire il cloro a ponte tra Ti e Mg sono stati scelti, come prima accennato, in base alla loro capacità di donare elettroni. Quest'ultima si può intendere come basicità di Lewis, elettronegatività assoluta,  $\text{pK}_a$ , momento di dipolo della molecola  $\text{TiCl}_3\text{X}$  adsorbita, carica di Mulliken sull'atomo di Ti, etc. La basicità di Lewis è stata valutata in base alla reazione 4.9:



mentre l'elettronegatività assoluta e il  $\text{pK}_a$  sono stati presi dalla letteratura.<sup>51,52</sup> Nello schema 4.9.2 mostriamo, inoltre, i momenti di dipolo e le cariche sul Ti del  $\text{TiCl}_3\text{X}$ , mentre in Tabella 4.9.3-4 e nei grafici 4.9.1-2 sono riportati i risultati.

Utilizzando questi come descrittori ricerchiamo quali di questi meglio correlano con l'energia di coordinazione ( $\Delta E_{\text{Coord}}$ ), inserzione ( $\Delta E_{\text{ins}}^\ddagger$ ),  $\beta\text{HT}$  ( $\Delta E_{\beta\text{HT}}^\ddagger$ ) e con la differenza tra  $\beta\text{HT}$  e inserzione ( $\Delta\Delta E_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^\ddagger$ ). Dei diversi descrittori elencati solo il momento di dipolo della molecola  $\text{TiCl}_3\text{X}$  correla bene con le energie  $\Delta E_{\text{Coord}}$ ,  $\Delta E_{\beta\text{HT}}^\ddagger$  e  $\Delta\Delta E_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^\ddagger$ . ( $R^2 = 0.83$  per  $\Delta\Delta E_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^\ddagger$  dell'etilene, 0.86 per quello del propilene). Inoltre, mentre l'energia di coordinazione e di  $\beta\text{HT}$  vengono influenzate da queste molecole più o meno allo stesso modo, l'energia di inserzione non cambia al variare del gruppo.

**Schema 4.9.2:** Momento di dipolo e carica del Ti nei sistemi  $TiCl_3X$ .



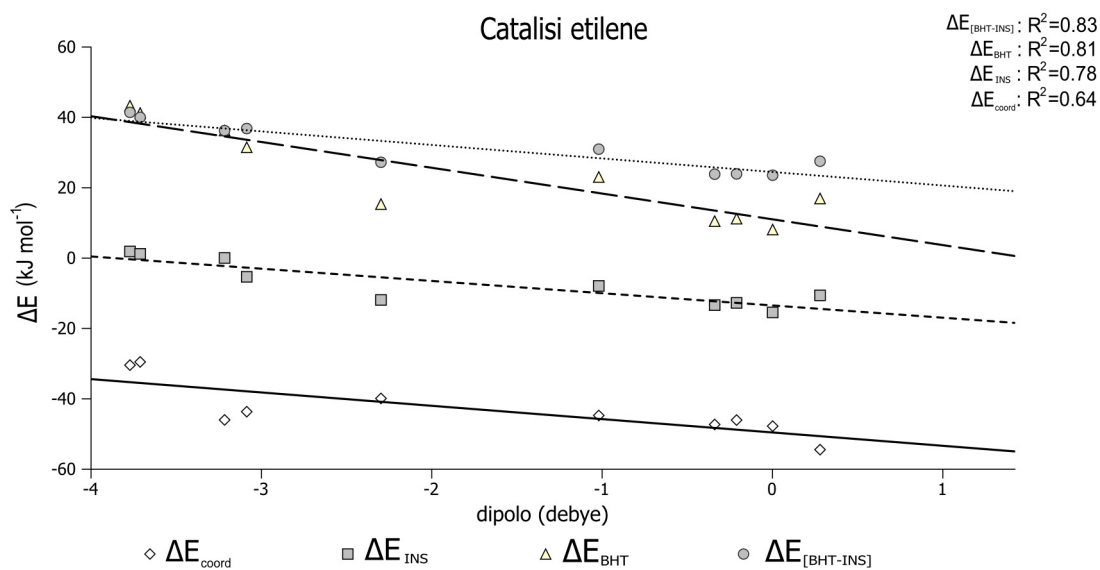
**Tabella 4.9.3:** Momento di dipolo (Debye) e energie relative al processo di catalisi dell'etilene ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

X	dipolo	Carica Ti	$\Delta E_{\text{Coord}}$	$\Delta E_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\Delta\Delta E_{\text{BHT/ins}}^{\ddagger}$
OCH <sub>3</sub>	-3.7715	0.8549	-30.4	1.9	43.3	41.4
NHCH <sub>3</sub>	-3.7116	0.7905	-29.5	1.2	41.2	40.0
NH <sub>2</sub>	-3.2160	0.7996	-46.0	0.0	36.3	36.2
OH	-3.0861	0.8721	-43.6	-5.3	31.5	36.8
SCH <sub>3</sub>	-2.2981	0.6977	-39.9	-11.9	15.4	27.2
SH	-1.0196	0.5970	-44.7	-7.9	23.1	31.0
I	-0.3392	0.6029	-47.3	-13.4	10.5	23.9
Br	-0.2107	0.6394	-46.0	-12.7	11.2	24.0
Cl	0.0012	0.6699	-47.8	-15.4	8.1	23.6
F	0.2794	0.8814	-54.4	-10.6	16.9	27.5

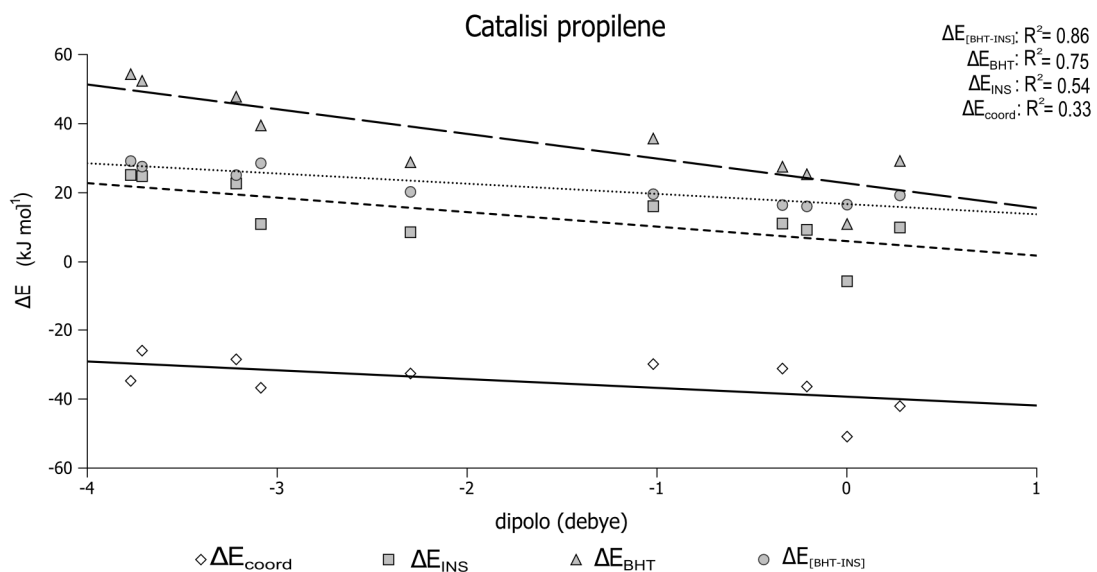
**Tabella 4.9.4:** Momento di dipolo (Debye) e energie relative al processo di catalisi del propilene ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

X	dipolo	Carica Ti	$\Delta E_{\text{Coord}}$	$\Delta E_{\text{ins}}^{\ddagger}$	$\Delta E_{\text{BHT}}^{\ddagger}$	$\Delta\Delta E_{\text{BHT/ins}}^{\ddagger}$
OCH <sub>3</sub>	-3.7715	0.8549	-34.7	25.2	54.3	29.2
NHCH <sub>3</sub>	-3.7116	0.7905	-26.0	24.8	52.4	27.6
NH <sub>2</sub>	-3.2160	0.7996	-28.5	22.7	47.8	25.1
OH	-3.0861	0.8721	-36.7	11.0	39.5	28.5
SCH <sub>3</sub>	-2.2981	0.6977	-32.6	8.6	28.8	20.3
SH	-1.0196	0.5970	-29.9	16.1	35.7	19.6
I	-0.3392	0.6029	-31.2	11.1	27.5	16.4
Br	-0.2107	0.6394	-36.4	9.3	25.4	16.1
Cl	0.0012	0.6699	-50.9	-5.6	11.0	16.6
F	0.2794	0.8814	-42.1	10.0	29.2	19.2

**Grafico 4.9.1:** Confronto tra momento di dipolo e energie relative al processo di catalisi dell'etilene.



**Grafico 4.9.2:** Confronto tra momento di dipolo e energie relative al processo di catalisi del propilene.



#### 4.10 Conclusioni

In questo capitolo abbiamo studiato mediante approccio *cluster* il processo di riduzione e alchilazione dell'addotto  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  e di catalisi dell'etilene e del propilene, focalizzandoci sui processi di inserzione e  $\beta\text{HT}$  da cui è possibile ricavare una stima della massa molecolare media del polimero prodotto.

Dopo aver testato la validità del metodo e delle dimensioni del *cluster*, mediante confronto con i risultati ottenuti con l'approccio periodico e con i risultati sperimentali trovati in letteratura, riteniamo che un *cluster* con otto unità di  $\text{MgCl}_2$  sia un buon compromesso tra costo computazionale e accuratezza dei risultati.

Usando un *cluster* di queste dimensioni studiamo la riduzione e alchilazione di  $\text{TiCl}_4$  sia come molecola isolata che come addotto  $(110)/\text{TiCl}_4$  e concludiamo che il titanio ridotto risulta adsorbire sulla superficie in modo molto più forte di  $\text{TiCl}_4$  ed è più facilmente riducibile.

Partendo quindi dal catalizzatore alchilato modelliamo le reazioni di inserzione e  $\beta\text{HT}$  dell'etilene e del propilene ottenendo delle interessanti previsioni sulla massa molecolare media numerica del polimero prodotto.

Troviamo, infatti, che la massa molecolare media numerica del polimero predetta per il sito catalitico sulla superficie  $(110)$  senza *donor* è molto bassa mentre per il sito catalitico con monometossisilano in prossimità di Ti è appena più alta. Inoltre, considerando l'ipotesi che Ti possa reagire con le basi prima di adsorbire sulla superficie, quindi, legarsi con un gruppo elettron donatore a ponte tra Mg e Ti (Schema 1), studiamo l'influenza di tale gruppo nei processi di inserzione e terminazione. I nostri risultati indicano che tali processi sono fortemente influenzati dalla capacità donante di ciascun gruppo. Addirittura la stima della massa molecolare media numerica del polimero prodotto nella catalisi dell'etilene con gruppi tipo  $\text{OCH}_3$  diviene quasi paragonabile a quella reale. In generale sia per l'etilene che per il propilene i sistemi che prediciamo produrre polimero con la più alta massa molecolare media numerica sono quelli con  $\text{X} = \text{OCH}_3$ , per i sistemi con  $\text{Ti}^{(\text{III})}$ , e  $\text{X} = \text{NH}^-$  per i sistemi con  $\text{Ti}^{(\text{IV})}$ .

Cerchiamo, quindi, di trovare una relazione tra l'effetto del gruppo elettron donatore e alcuni descrittori quali momento di dipolo, elettronegatività o  $\text{pK}_a$ . Osserviamo, tuttavia, che l'influenza elettronica del gruppo elettron donatore nelle reazioni dell'etilene e propilene può essere correlata abbastanza bene solo al momento di dipolo ( $R^2 = 0.83$  per  $\Delta E_{\beta\text{HT}/\text{ins}}^\ddagger$  dell'etilene, 0.86 per quello del propilene). Infine, mentre l'energia di

coordinazione e di  $\beta$ HT vengono influenzate da queste molecole più o meno allo stesso modo, l'energia di inserzione, non cambia al variare del gruppo.

Questi risultati sembrano suffragare l'ipotesi che il sito catalitico possa derivare da  $\text{TiCl}_4$  adsorbito su  $\text{MgCl}_2$  ma solo dopo aver reagito con *donor* quali ad esempio acqua, metanolo, eteri, ammine etc.



## Riferimenti

- <sup>1</sup> Magni, E.; Somorjai, G. A.; *J. Physical Chem. B* **1998**, *102*, 8788.
- <sup>2</sup> Chien, J. C. W.; Wu, J. C. J. *Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **1982**, *20*, 2461.
- <sup>3</sup> Brant, P.; Speca, A. N. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2740.
- <sup>4</sup> Brant, P.; Speca, A. N. Johnston, D. C. *Journal of Catalysis* **1988**, *113*, 250.
- <sup>5</sup> Kashiwa, N.; Yoshitake, J. *Makromol. Chem.* **1984**, *185*, 1133.
- <sup>6</sup> Monaco, G.; Toto, M.; Guerra, G.; Corradini, P.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8953.
- <sup>7</sup> Auriemma, F.; Talarico, G.; Corradini, P. In Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization; Sano, T.; Uozomi, T; Nakatani, H.; Terano, M. Eds.; Technology and Education Publishers: Tokyo, Japan, 2000, p 7-15.
- <sup>8</sup> Mori, H.; Sawada, M.; Higuchi, T.; Hasebe, K.; Otsuka, N.; Terano, M. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 245.
- <sup>9</sup> Corradini, P.; Barone, V.; Fusco, R.; Guerra, G. *Gazz. Chim. Ital.* **1983**, *113*, 601.
- <sup>10</sup> Credendino, R.; Busico, V.; Causà, M.; Barone, V.; Budzelaar, P. H. M.; Zicovich-Wilson, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 6525.
- <sup>11</sup> Morini, G.; Albizzati, E.; Balbontin, G.; Mingozzi, I.; Sacchi, M. C.; Forlini, F.; Tritto, I. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5770.
- <sup>12</sup> Zambelli, A.; Locatelli, P.; Bajo, G.; Bovey, F. A. *Macromolecules* **1975**, *8*, 687.
- <sup>13</sup> Busico, V.; Corradini, P.; De Martino, L. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 49.
- <sup>14</sup> Paukkeri, R.; Lehtinen, A.; Väänänen, T. *Polymer* **1993**, *34*, 2488.
- <sup>15</sup> Busico, V.; Cipullo, R.; Corradini, P.; Landriani, L.; Vacatello, M.; Segre, A. L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1887.
- <sup>16</sup> Randall, J. C. *Macromolecules* **1997**, *30*, 803.
- <sup>17</sup> Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Segre, A. L.; Chadwick, J. C. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4786.
- <sup>18</sup> Busico, V.; Cipullo, R.; Polzone, C.; Talarico, G.; Chadwick, J. C. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2616.
- <sup>19</sup> Busico, V.; Chadwick, J. C.; Cipullo, R.; Ronca, S.; Talarico, G. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7437.
- <sup>20</sup> Puhakka, E.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A. *Surf. Sci.* **1995**, *334*, 289.
- <sup>21</sup> Puhakka, E.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *120*, 143.
- <sup>22</sup> Puhakka, E.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6063.

- <sup>23</sup> Puhakka, E.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *123*, 171.
- <sup>24</sup> Puhakka, E.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A.; Iiskola, E. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 19.
- <sup>25</sup> Toto, M.; Morini, G.; Guerra, G.; Corradini, P.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1134.
- <sup>26</sup> Cavallo, L.; Guerra, G.; Corradini, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2428.
- <sup>27</sup> Boero, M.; Parrinello, M.; Terakura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2746.
- <sup>28</sup> Boero, M.; Parrinello, M.; Hüfner, S.; Weiss, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 501.
- <sup>29</sup> Boero, M.; Parrinello, M.; Weiss, H.; Hüfner, S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5096.
- <sup>30</sup> Seth, M.; Margl, P. M.; Ziegler, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7815.
- <sup>31</sup> Seth, M.; Ziegler, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6613.
- <sup>32</sup> Seth, M.; Ziegler, T. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9191.
- <sup>33</sup> Flisak, Z.; Ziegler, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9865.
- <sup>34</sup> Busico, V.; Cipullo, R.; *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 443.
- <sup>35</sup> Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
- <sup>36</sup> Correa, A.; Piemontesi, F.; Morini, G.; Cavallo, L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9181.
- <sup>37</sup> Moore EP. Polypropylene handbook. Munich: Hanser, 1996.
- <sup>38</sup> Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- <sup>39</sup> a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. b) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1372. c) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- <sup>40</sup> Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- <sup>41</sup> Saunders, V. R.; Dovesi, R.; Roetti, C.; Causà, M.; Harrison, N. M. Zicovich-Wilson, C. M. in CRYSTAL'98 User Manual, Turin University, Turin, Italy, 1999; Dovesi, R.; Saunders, V. R.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Pascale, F.; Civalleri, B. Doll, K.; Bush, I. J.; D'Arco, P.; Lunell, M. in Crystal 2006, User Manual, Turin University, Turin, Italy.
- <sup>42</sup> Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- <sup>43</sup> Talarico, G.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics*, **2000**, *19*, 5691.
- <sup>44</sup> Zakharov, V. A.; Paukshtis, E. A.; Mikenas, T. B.; Volodin, A. M.; Vitus, E. N. Potapov, A. G. *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 55.
- <sup>45</sup> Trubitsyn, D. A.; Zakharov, V. A.; Zakharov, I. I. *J. Molecular Catalysis A* **2007**, *270*, 164.
- <sup>46</sup> Magni, E.; Somorjai, G.A. *Catt. Lett.*, **1995**, *35*, 205.
- <sup>47</sup> Sacchi, M.C.; Forlini, F.; Tritto, I. Locatelli, P. *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 2881.

- <sup>48</sup> Puhakka, E.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A. *J. Mol. Catal. A*, **1997**, *120*, 143.
- <sup>49</sup> Boor, J. J. *Ziegler – Natta Catalyst and Polymerizations*; Academic Press: New York, 1979.
- <sup>50</sup> a) Budzelaar, P. H. M.; Talarico, G. *Structure and Bonding* **2003**, *105*, 141.; b) Talarico, G.; Budzelaar, P. H. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 4098. c) Talarico, G.; Budzelaar, P. H. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4524.
- <sup>51</sup> Saracino, G. A. A.; Improta, R.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 411.
- <sup>52</sup> Pearson, R. G. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734.
- <sup>53</sup> Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>

## Capitolo V

### Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi di dottorato è stato lo studio di catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei usati per la produzione industriale di  $\alpha$ -olefine. In questa tesi ci siamo occupati degli aspetti sia computazionali (scelta di funzionali, set di basi, correzione dell'energia con il contributo dispersivo), che modellistici (analisi delle superfici di  $\text{MgCl}_2$ , adsorbimento su di essa di  $\text{TiCl}_4$  e di *donor*, catalisi dell'etilene e del propilene).

Dalla modellazione delle superfici e del bulk del  $\text{MgCl}_2$  emerge che tre sono le possibili superfici esposte dal cristallo di  $\alpha$ - $\text{MgCl}_2$ : la superficie (001), completamente saturata di atomi di cloro, quindi non di interesse per la catalisi, la superficie (104), con atomi di Mg penta coordinati esposti, che risulta essere predominante, e la superficie (110), con atomi di Mg tetra coordinati esposti, che risulta essere ad alta energia e quindi difficilmente può comparire.

Questo è il quadro per  $\text{MgCl}_2$  puro macinato. Quando tale supporto viene macinato in presenza di  $\text{TiCl}_4$ , la morfologia dei cristalliti cambia notevolmente. Infatti, dai calcoli risulta che  $\text{TiCl}_4$  adsorbe solo sulla superficie (110) stabilizzandola. Questo effetto fa sì che nella morfologia finale del cristallita la superficie (110) possa competere con la (104) risultando addirittura predominante. La bassa energia di adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  porta a considerare anche l'adsorbimento dei *donor*, dato che, secondo la visione classica, l'adsorbimento di  $\text{TiCl}_4$  è competitivo con quello dei *donor* interni.

Invece, dallo studio dell'adsorbimento dei *donor* sulle superfici di  $\text{MgCl}_2$  concludiamo che molecole polari come acqua, ammoniaca, metanolo, mono e di-eteri, mono- e di metossisilani, adsorbono fortemente e in modo non selettivo sulle superfici insature di  $\text{MgCl}_2$  avvelenandole indistintamente.

Partendo da questi risultati è difficile immaginare come e dove sia adsorbito nei catalizzatori ZN industriali il titanio. Abbiamo provato a ipotizzare diverse strade per adsorbire  $\text{TiCl}_4$ . Una possibilità è la coordinazione di  $\text{TiCl}_4$  a superfici che presentano maggiore insaturazione coordinativa o a siti derivanti da difetti di superficie. Un'altra prevede la sua reazione con impurità quale l'acqua, onnipresente sulle superfici di  $\text{MgCl}_2$ , e successiva coordinazione alla superficie. Ancora, reazione con *donor* o molecole come il metanolo spesso usato per preparare il supporto finemente disperso. Abbiamo provato a modellare quest'ultima strada e risulta che, in effetti, il Ti, in queste condizioni, adsorbe sulla superficie (110) più fortemente.

Infine, partendo dalle strutture in cui il Ti risulta adsorbito ((110)/TiCl<sub>4</sub> e (110)/TiCl<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>), abbiamo modellato, mediante un approccio *cluster*, la catalisi dell'etilene e del propilene, concentrandoci soprattutto sui processi di inserzione e trasferimento di catena e, da questi, abbiamo ricavato previsioni sulla massa molecolare media numerica dei polimeri prodotti.

Sorprendente è stato il confronto di questi due sistemi nella polimerizzazione dell'etilene: la massa molecolare media numerica del polimero predetta per il secondo sistema risulta addirittura vicina a quella dei sistemi reali. Infine, partendo da questi risultati, abbiamo valutato quanto la presenza di un gruppo elettrone donatore che lega a ponte Ti sulla superficie sia in grado di influenzare i processi di propagazione e trasferimento di catena nella catalisi dell'etilene e del propilene. Da questo studio troviamo che gruppi a ponte come OH, OCH<sub>3</sub>, NHCH<sub>3</sub> sono in grado di influenzare fortemente la catalisi ZN.

Questi risultati sembrano dunque suffragare l'ipotesi che il sito catalitico possa derivare da TiCl<sub>4</sub> adsorbito su MgCl<sub>2</sub> ma solo dopo aver reagito con *donor* quali ad esempio acqua, metanolo, eteri, ammine etc.

## Appendice

Indice	I
Set di Base	II
Capitolo I	V
1.1 Superfici dell' $\alpha$ -MgCl <sub>2</sub>	V
1.2 Superfici del $\beta$ -MgCl <sub>2</sub>	VI
1.3 Ribbons	VI
1.4 Analisi della popolazione di Mulliken	VII
1.5 Confronto DOS-Bande elettroniche	XVI
Capitolo II	XXI
Tabella A2.1 Confronto di funzionali	XXI
Tabella A2.2	XXI
Tabella A2.3 Morfologia dell'addotto MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub>	XXI

## Set di Base

### Mg – B1 o BB

12 5  
0 0 8 2. 1.  
68371.875 0.0002226  
9699.34009 0.0018982  
2041.176786 0.0110451  
529.862906 0.0500627  
159.186000 0.169123  
54.6848 0.367031  
21.2357 0.400410  
8.74604 0.14987  
0 1 5 8. 1.  
156.795 -0.00624 0.00772  
31.0339 -0.07882 0.06427  
9.6453 -0.07992 0.2104  
3.7109 0.29063 0.34314  
1.61164 0.57164 0.3735  
0 1 1 0. 1.  
0.68 1. 1.  
0 1 1 0. 1.  
0.23 1. 1.  
0 3 1 0. 1  
0.325 1.

### Cl – B1 o BB

---

17 6  
0 0 8 2. 1.  
135320. 0.000225  
19440. 0.00191  
4130. 0.01110  
1074. 0.04989  
323.4 0.1703  
111.1 0.3683  
43.4 0.4036  
18.18 0.1459  
0 1 6 8. 1.  
324.8 -0.00763 0.00820  
73.00 -0.0829 0.0605  
23.71 -0.1046 0.2115  
9.138 0.2540 0.3765  
3.930 0.695 0.3967  
1.329 0.399 0.186  
0 1 3 8. 1.  
4.755 -0.3740 -0.0340  
1.756 -0.4754 0.1617  
0.785 1.3400 0.9250  
0 1 1 0. 1.  
0.294 1. 1.  
0 1 1 0. 1.  
0.100 1. 1.  
0 3 1 0. 1.0  
0.75 1.0

### Mg – B2

12 8  
0 0 8 2. 1.  
68371.875 0.0002226  
9699.34009 0.0018982  
2041.176786 0.0110451  
529.862906 0.0500627  
159.186000 0.169123  
54.6848 0.367031  
21.2357 0.400410  
8.74604 0.14987  
0 1 5 8. 1.  
156.795 -0.00624 0.00772  
31.0339 -0.07882 0.06427  
9.6453 -0.07992 0.2104  
3.7109 0.29063 0.34314  
1.61164 0.57164 0.3735  
0 1 1 0. 1.  
0.68 1. 1.  
0 1 1 0. 1.  
0.23 1. 1.  
0 3 1 0. 1.  
0.925 1.  
0 3 1 0. 1.  
0.625 1.  
0 3 1 0. 1.  
0.325 1.  
0 4 1 0. 1.  
0.325 1.

### Cl – B2

---

17 10  
0 0 8 2. 1.  
135320. 0.000225  
19440. 0.00191  
4130. 0.01110  
1074. 0.04989  
323.4 0.1703  
111.1 0.3683  
43.4 0.4036  
18.18 0.1459  
0 1 6 8. 1.  
324.8 -0.00763 0.00820  
73.00 -0.0829 0.0605  
23.71 -0.1046 0.2115  
9.138 0.2540 0.3765  
3.930 0.695 0.3967  
1.329 0.399 0.186  
0 1 2 8. 1.  
4.755 -0.3740 -0.0340  
1.756 -0.4754 0.1617  
0 1 1 0. 1.  
0.785 1.3400 0.9250  
0 1 1 0. 1.  
0.294 1. 1.  
0 1 1 0. 1.  
0.100 1. 1.  
0 3 1 0. 1.0  
1.5 1.0  
0 3 1 0. 1.0  
0.75 1.0  
0 3 1 0. 1.0  
0.38 1.0  
0 4 1 0. 1.0  
0.38 1.0

**Ti BB**

22 7  
 0 0 8 2. 1.  
 225338.0 0.000228  
 32315.0 0.001929  
 6883.61 0.011100  
 1802.14 0.05  
 543.063 0.17010  
 187.549 0.369  
 73.2133 0.4033  
 30.3718 0.1445  
 0 1 6 8. 1.  
 554.042 -0.0059 0.0085  
 132.525 -0.0683 0.0603  
 43.6801 -0.1245 0.2124  
 17.2243 0.2532 0.3902  
 7.2248 0.6261 0.4097  
 2.4117 0.282 0.2181  
 0 1 4 8. 1.  
 24.4975 0.0175 -0.0207  
 11.4772 -0.2277 -0.0653  
 4.4653 -0.7946 0.1919  
 1.8904 1.0107 1.3778  
 0 1 1 3. 1.  
 0.8099 1.0 1.0  
 0 1 1 0. 1.  
 0.3242 1.0 1.0  
 0 3 3 1. 1.  
 7.6781 0.1127  
 1.8117 0.3927  
 0.463 0.5206  
 0 3 1 0. 1  
 0.20 1.0

**H DZVP**

1 3  
 0 0 3 1.0 1.0  
 18.7311370 0.334946000D-01  
 2.82539370 0.234726950  
 0.640121700 0.813757330  
 0 0 1 0.0 1.0  
 0.161277800 1.00000000  
 0 2 1 0.0 1.0  
 1.10000000 1.00000000

**H TZVP**

1 4  
 0 0 3 1.0 1.0  
 33.8650000 0.254938000D-01  
 5.09479000 0.190373000  
 1.15879000 0.852161000  
 0 0 1 0.0 1.0  
 0.325840000 1.00000000  
 0 0 1 0.0 1.0  
 0.102741000 1.00000000  
 0 2 1 0.0 1.0  
 0.750000000 1.00000000

**C DZVP**

6 4  
 0 0 6 2.0 1.0  
 3047.52490 0.183470000D-02  
 457.369510 0.140373000D-01  
 103.948690 0.688426000D-01  
 29.2101550 0.232184400  
 9.28666300 0.467941300  
 3.16392700 0.362312000  
 0 1 3 4.0 1.0  
 7.86827240 -0.119332400  
 0.689991000D-01  
 1.88128850 -0.160854200  
 0.316424000  
 0.544249300 1.14345640  
 0.744308300  
 0 1 1 0.0 1.0  
 0.168714400 1.00000000  
 1.00000000  
 0 3 1 0.0 1.0  
 0.800000000 1.00000000

**C TZVP**

6 11  
 0 0 5 2. 1.00  
 8506.0384000 0.53373664E-03  
 1275.7329000 0.41250232E-02  
 290.3118700 0.21171337E-01  
 82.0562000 0.82417860E-01  
 26.4796410 0.24012858  
 0 0 1 2. 1.00  
 9.2414585 1.00000000  
 0 0 1 0. 1.00  
 3.3643530 1.00000000  
 0 0 1 0. 1.00  
 0.87174164 1.00000000  
 0 0 1 0. 1.00  
 0.36352352 1.00000000  
 0 0 1 0. 1.00  
 0.12873135 1.00000000  
 0 2 4 2. 1.00  
 34.7094960 0.53300974E-02  
 7.9590883 0.35865814E-01  
 2.3786972 0.14200299  
 0.81540065 0.34203105  
 0 2 1 0. 1.00  
 0.28953785 1.00000000  
 0 2 1 0. 1.00  
 0.10084754 1.00000000  
 0 3 1 0. 1.00  
 1.6 1.0  
 0 3 1 0. 1.00  
 0.4 1.0



**N DZVP**

7 4  
 0 0 6 2. 1.  
 0.417351E+04 0.183477D-02  
 0.627458E+03 0.139946D-01  
 0.142902E+03 0.685866D-01  
 0.402343E+02 0.232241E+00  
 0.128202E+02 0.469070E+00  
 0.439044E+01 0.360455E+00  
 0 1 3 5. 1.  
 0.116264E+02 -.114961E+00 0.675797D-01  
 0.271628E+01 -.169117E+00 0.323907E+00  
 0.772218E+00 0.114585E+01 0.740895E+00  
 0 1 1 0. 1.  
 0.212031E+00 0.100000E+01 0.100000E+01  
 0 3 1 0. 1.  
 0.800000E+00 0.100000E+01

**N TZVP**

7 5  
 0 0 6 2. 1.  
 6293.48000 0.196979000E-02  
 949.044000 0.149613000E-01  
 218.776000 0.735006000E-01  
 63.6916000 0.248937000  
 18.8282000 0.602460000  
 2.72023000 0.256202000  
 0 1 3 5. 1.  
 30.6331000 0.111906000  
 0.383119000E-01  
 7.02614000 0.921666000  
 0.237403000  
 2.11205000 -0.256919000E-02  
 0.817592000  
 0 1 1 0. 1.  
 0.684009000 1.00000000  
 1.00000000  
 0 1 1 0. 1.  
 0.200878000 1.00000000  
 1.00000000  
 0 3 1 0. 1.  
 0.913000000 1.00000000

**O DZVP**

8 4  
 0 0 6 2.0 1.0  
 5484.67170 0.183110000D-02  
 825.234950 0.139501000D-01  
 188.046960 0.684451000D-01  
 52.9645000 0.232714300  
 16.8975700 0.470193000  
 5.79963530 0.358520900  
 0 1 3 6.0 1.0  
 15.5396160 -0.110777500  
 0.708743000E-01  
 3.59993360 -0.148026300  
 0.339752800  
 1.01376180 1.13076700  
 0.727158600  
 0 1 1 0.0 1.0  
 0.270005800 1.00000000  
 1.00000000  
 0 3 1 0.0 1.0  
 0.800000000 1.00000000

**O TZVP**

8 11  
 0 0 5 2. 1.00  
 15902.6474590 0.51499803703E-03  
 2384.9537829 0.39819764428E-02  
 542.71957182 0.20476971922E-01  
 153.40407874 0.80262367915E-01  
 49.545716140 0.23766839947  
 0 0 1 2. 1.00  
 17.339649897 1.00000000  
 0 0 1 0. 1.00  
 6.3303355272 1.00000000  
 0 0 1 0. 1.00  
 1.6995882201 1.00000000  
 0 0 1 0. 1.00  
 0.68954491271 1.00000000  
 0 0 1 0. 1.00  
 0.23936028181 1.00000000  
 0 2 4 4. 1.00  
 63.270524011 0.60709205960E-02  
 14.623312295 0.41947688723E-01  
 4.4489518003 0.16156883988  
 1.5281513180 0.35682779292  
 0 2 1 0. 1.00  
 0.52997315870 1.00000000  
 0 2 1 0. 1.00  
 0.17509445998 1.00000000  
 0 3 1 0. 1.00  
 2.4 1.0  
 0 3 1 0. 1.00  
 0.6 1.0

**Si DZVP**

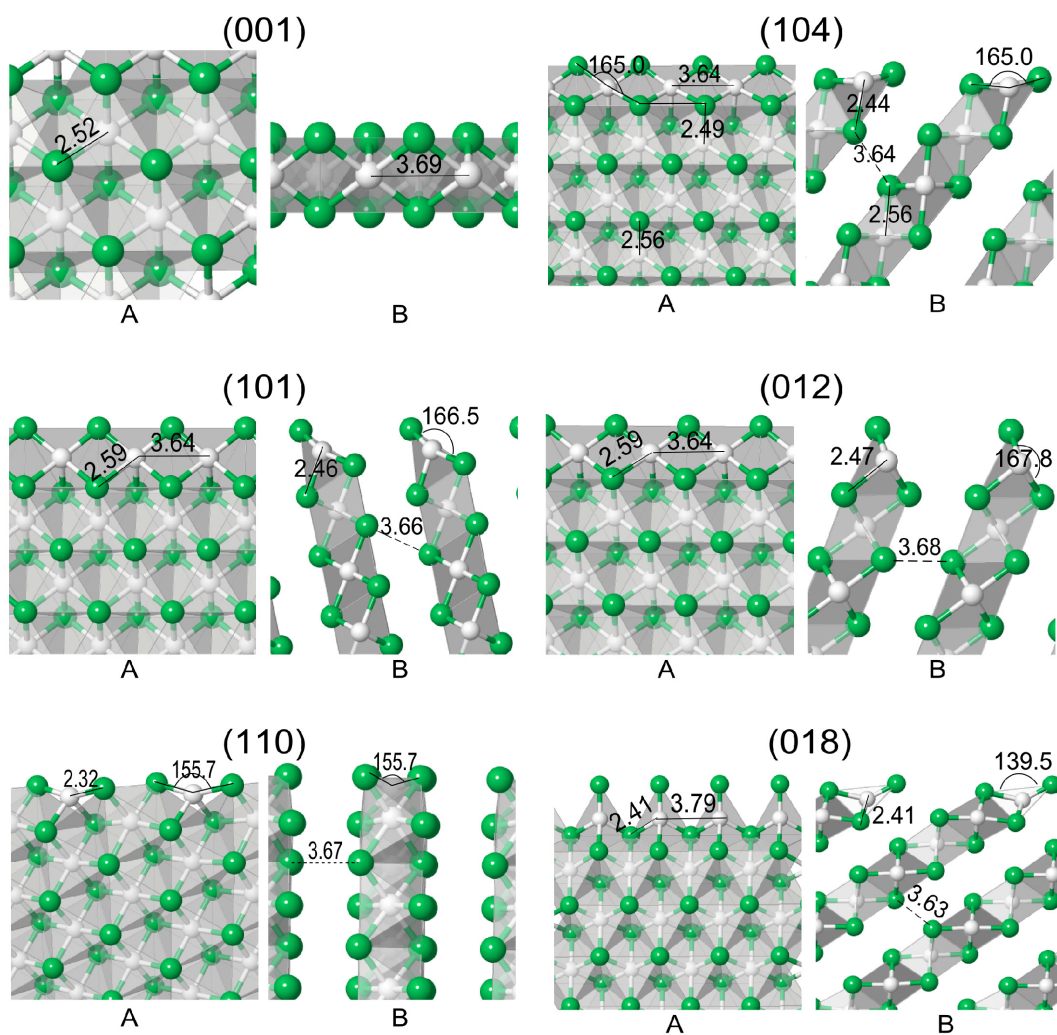
14 12  
 0 0 6 2. 1.  
 69379.2300 0.757000000E-03  
 10354.9400 0.593200000E-02  
 2333.87960 0.310880000E-01  
 657.142950 0.124967000  
 214.301130 0.386897000  
 77.6291680 0.554888000  
 0 0 3 2. 1.  
 77.6291680 0.177881000  
 30.6308070 0.627765000  
 12.8012950 0.247623000  
 0 0 1 2. 1.  
 3.92686600 1.00000000  
 0 0 1 2. 1.  
 1.45234300 1.00000000  
 0 0 1 2. 1.  
 0.256234000 1.00000000  
 0 0 1 2. 1.  
 0.942790000E-01 1.00000000  
 0 2 4 2. 1.  
 335.483190 0.886600000E-02  
 78.9003660 0.682990000E-01  
 24.9881500 0.290958000  
 9.21971100 0.732117000  
 0 2 2 0. 1.  
 3.62114000 0.619879000  
 1.45131000 0.439148000  
 0 2 1 0. 1.  
 0.504977000 1.00000000  
 0 2 1 0. 1.  
 0.186317000 1.00000000  
 0 2 1 0. 1.  
 0.654320000E-01 1.00000000  
 0 3 1 0. 1.  
 0.450000000 1.00000000

## Capitolo I

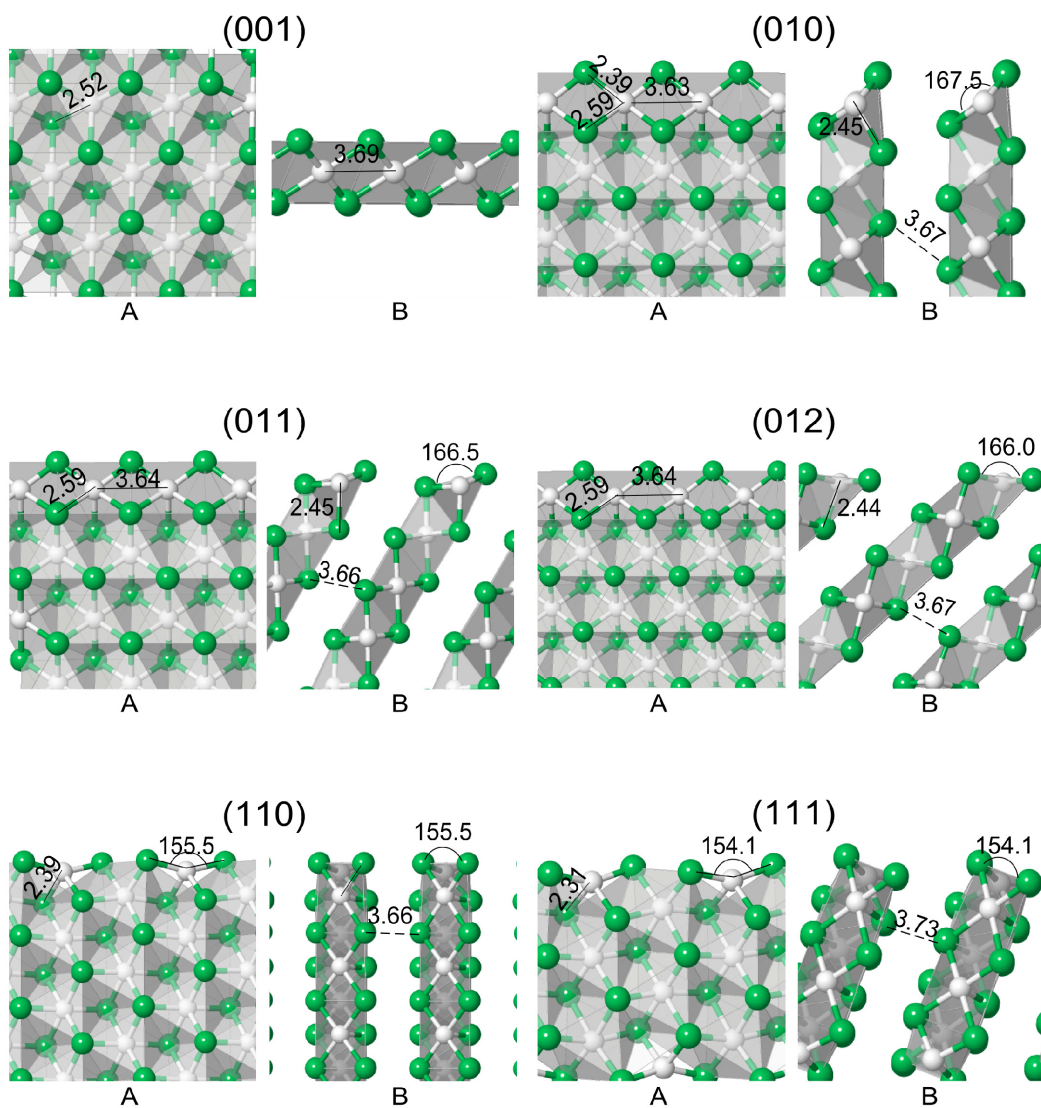
### Figure

Vista ortografica delle strutture ottimizzate delle superfici dell' $\alpha$ - e  $\beta$ - $\text{MgCl}_2$ . A: perpendicolare al piano  $ab$ ; B: parallelo al piano  $ab$ . Distanze in Å, angoli in  $^\circ$  (per il bulk ottimizzato,  $\text{Mg-Cl} = 2.49$  Å,  $\text{Mg-Mg} = 3.64$  Å,  $\text{Cl}\dots\text{Cl} = 3.84$  Å). Figure generate usando il programma Jmol.

### 1.1 Superfici del $\alpha$ - $\text{MgCl}_2$

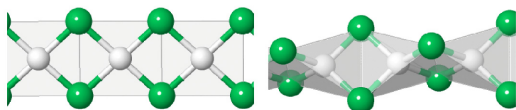


## 1.2 Superfici del $\beta\text{-MgCl}_2$



## 1.3 Ribbons

Square planar chain    Tetrahedral chain



## 1.4 Analisi della popolazione di Mulliken

### 1.4.1 $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> cristallo

#### ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION

1 MG 12 10.651 2.000 1.427 1.668 1.668 1.667 0.525 0.300 0.300  
0.302 0.225 0.141 0.141 0.141 0.010 0.040 0.040  
0.028 0.028

2 CL 17 17.675 1.999 1.955 2.029 2.029 2.028 0.421 0.517 0.517  
0.537 1.363 0.966 0.966 0.951 0.257 0.354 0.354  
0.425 0.001 0.002 0.002 0.001 0.001

#### ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION

1 MG 12 10.651 2.000 6.431 1.426 0.648 0.147  
2 CL 17 17.675 1.999 8.040 1.992 4.246 1.389 0.007

### 1.4.2 Superficie (001) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>

#### ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION

1 CL 17 17.656 1.999 1.956 2.029 2.029 2.028 0.420 0.515 0.515  
0.531 1.363 0.979 0.979 0.984 0.261 0.336 0.336  
0.388 0.001 0.002 0.002 0.001 0.001

2 MG 12 10.689 2.000 1.427 1.668 1.668 1.667 0.524 0.300 0.300  
0.302 0.238 0.148 0.148 0.145 0.012 0.041 0.041  
0.030 0.030

#### ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION

1 CL 17 17.656 1.999 8.041 1.981 4.304 1.322 0.007  
2 MG 12 10.689 2.000 6.430 1.425 0.680 0.153

### 1.4.3 Superficie (104) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>

#### ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION

1 CL 17 17.613 1.999 1.956 2.029 2.028 2.028 0.424 0.505 0.526  
0.542 1.360 0.947 0.956 0.966 0.237 0.320 0.365  
0.416 0.001 0.000 0.001 0.001 0.003

2 MG 12 10.688 2.000 1.428 1.670 1.668 1.665 0.522 0.298 0.301  
0.305 0.247 0.170 0.153 0.117 0.036 0.017 0.013  
0.016 0.062

3 CL 17 17.671 1.999 1.955 2.029 2.028 2.029 0.422 0.517 0.528  
0.516 1.359 0.974 0.973 0.968 0.266 0.355 0.382  
0.364 0.003 0.001 0.001 0.001 0.002

4 CL 17 17.687 1.999 1.955 2.029 2.028 2.028 0.420 0.521 0.526  
0.526 1.366 0.969 0.954 0.960 0.258 0.357 0.402  
0.381 0.003 0.001 0.001 0.001 0.002

5 MG 12 10.669 2.000 1.427 1.668 1.668 1.668 0.525 0.299 0.301  
0.301 0.229 0.144 0.145 0.143 0.056 0.013 0.012  
0.013 0.058

6 CL 17 17.669 1.999 1.955 2.029 2.028 2.028 0.420 0.519 0.527  
0.525 1.364 0.971 0.955 0.970 0.256 0.339 0.398  
0.377 0.002 0.001 0.001 0.001 0.003

7 CL 17 17.672 1.999 1.955 2.029 2.028 2.028 0.421 0.519 0.529  
0.525 1.363 0.964 0.956 0.959 0.257 0.349 0.392  
0.390 0.002 0.001 0.001 0.001 0.003

8 MG 12 10.664 2.000 1.427 1.669 1.668 1.667 0.525 0.299 0.300  
0.301 0.227 0.148 0.148 0.133 0.054 0.012 0.011  
0.013 0.061

#### ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION

1 CL 17 17.613 1.999 8.042 1.998 4.229 1.337 0.007  
2 MG 12 10.688 2.000 6.430 1.425 0.687 0.146

3 CL	17	17.671	1.999	8.041	1.983	4.274	1.366	0.007
4 CL	17	17.687	1.999	8.040	1.994	4.248	1.398	0.008
5 MG	12	10.669	2.000	6.431	1.425	0.661	0.152	
6 CL	17	17.669	1.999	8.040	1.991	4.261	1.370	0.007
7 CL	17	17.672	1.999	8.040	1.995	4.241	1.388	0.008
8 MG	12	10.664	2.000	6.431	1.425	0.657	0.151	

#### 1.4.4 Superficie (101) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>

##### ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION

1 CL	17	17.614	1.999	1.957	2.029	2.028	2.028	0.424	0.506	0.531
		0.534	1.360	0.949	0.964	0.969	0.236	0.328	0.379	
		0.386	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001			
2 MG	12	10.672	2.000	1.428	1.669	1.666	1.667	0.523	0.299	0.303
		0.302	0.245	0.163	0.131	0.135	0.028	0.031	0.021	
		0.025	0.035							
3 CL	17	17.703	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.422	0.519	0.532
		0.514	1.358	0.966	0.957	0.965	0.266	0.373	0.422	
		0.362	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002			
4 CL	17	17.682	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.420	0.521	0.534
		0.518	1.365	0.966	0.953	0.964	0.256	0.364	0.419	
		0.354	0.002	0.001	0.002	0.002	0.002			
5 MG	12	10.658	2.000	1.427	1.668	1.667	1.668	0.525	0.300	0.301
		0.300	0.227	0.142	0.142	0.142	0.038	0.022	0.029	
		0.024	0.036							
6 CL	17	17.670	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.421	0.520	0.535
		0.518	1.363	0.964	0.952	0.965	0.255	0.357	0.414	
		0.359	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002			
7 CL	17	17.673	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.421	0.520	0.534
		0.518	1.362	0.964	0.952	0.964	0.257	0.357	0.415	
		0.361	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002			
8 MG	12	10.655	2.000	1.427	1.668	1.667	1.668	0.525	0.300	0.301
		0.300	0.225	0.144	0.143	0.138	0.036	0.023	0.029	
		0.025	0.037							

##### ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION

1 CL	17	17.614	1.999	8.042	1.995	4.242	1.329	0.007
2 MG	12	10.672	2.000	6.430	1.427	0.675	0.141	
3 CL	17	17.703	1.999	8.041	1.987	4.246	1.423	0.007
4 CL	17	17.682	1.999	8.040	1.994	4.248	1.393	0.008
5 MG	12	10.658	2.000	6.431	1.426	0.653	0.149	
6 CL	17	17.670	1.999	8.040	1.994	4.244	1.385	0.008
7 CL	17	17.673	1.999	8.040	1.994	4.242	1.390	0.008
8 MG	12	10.655	2.000	6.431	1.426	0.650	0.149	

#### 1.4.5 Superficie (012) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>

##### ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION

1 CL	17	17.602	1.999	1.958	2.029	2.028	2.028	0.424	0.503	0.541
		0.525	1.361	0.947	0.974	0.970	0.235	0.316	0.409	
		0.348	0.001	0.004	0.001	0.001	0.000			
2 MG	12	10.681	2.000	1.428	1.670	1.664	1.669	0.523	0.298	0.306
		0.300	0.248	0.169	0.111	0.155	0.014	0.056	0.028	
		0.023	0.023							
3 CL	17	17.709	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.422	0.518	0.531
		0.519	1.358	0.959	0.944	0.967	0.266	0.379	0.427	
		0.371	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002			
4 CL	17	17.673	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.420	0.520	0.534
		0.516	1.364	0.969	0.957	0.974	0.257	0.355	0.409	
		0.351	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002			
5 MG	12	10.662	2.000	1.427	1.668	1.667	1.668	0.525	0.300	0.301

		0.300	0.228	0.143	0.143	0.142	0.013	0.044	0.041	
		0.027	0.026							
6 CL	17	17.670	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.421	0.519	0.535
		0.519	1.364	0.967	0.955	0.964	0.256	0.347	0.415	
		0.361	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002			
7 CL	17	17.673	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.421	0.519	0.534
		0.519	1.363	0.966	0.954	0.965	0.257	0.350	0.417	
		0.362	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002			
8 MG	12	10.660	2.000	1.427	1.668	1.667	1.668	0.525	0.299	0.301
		0.300	0.227	0.144	0.141	0.142	0.012	0.045	0.040	
		0.027	0.025							

#### ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION

1 CL	17	17.602	1.999	8.043	1.993	4.251	1.308	0.007	
2 MG	12	10.681	2.000	6.430	1.426	0.682	0.143		
3 CL	17	17.709	1.999	8.041	1.991	4.228	1.442	0.007	
4 CL	17	17.673	1.999	8.041	1.990	4.264	1.372	0.007	
5 MG	12	10.662	2.000	6.431	1.426	0.656	0.150		
6 CL	17	17.670	1.999	8.040	1.993	4.249	1.380	0.008	
7 CL	17	17.673	1.999	8.040	1.993	4.247	1.386	0.008	
8 MG	12	10.660	2.000	6.431	1.426	0.654	0.150		

### 1.4.6 Superficie (110) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>

#### ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION

1 MG	12	11.109	2.000	1.433	1.683	1.662	1.663	0.502	0.293	0.304
		0.303	0.326	0.259	0.184	0.183	0.041	0.071	0.048	
		0.085	0.069							
2 CL	17	17.423	1.999	1.954	2.027	2.028	2.028	0.421	0.560	0.538
		0.530	1.364	0.916	0.979	0.968	0.213	0.270	0.308	
		0.305	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003			
3 CL	17	17.423	1.999	1.954	2.027	2.028	2.028	0.421	0.560	0.538
		0.530	1.364	0.916	0.979	0.968	0.213	0.270	0.308	
		0.305	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003			
4 MG	12	11.032	2.000	1.430	1.677	1.665	1.665	0.510	0.291	0.301
		0.300	0.308	0.250	0.180	0.185	0.042	0.046	0.064	
		0.069	0.051							
5 CL	17	17.490	1.999	1.951	2.027	2.028	2.028	0.420	0.556	0.518
		0.535	1.374	0.950	0.953	0.981	0.237	0.242	0.364	
		0.307	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004			
6 CL	17	17.490	1.999	1.951	2.027	2.028	2.028	0.420	0.556	0.518
		0.535	1.374	0.950	0.953	0.981	0.237	0.242	0.364	
		0.307	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004			
7 MG	12	11.014	2.000	1.431	1.680	1.664	1.663	0.509	0.290	0.301
		0.300	0.290	0.249	0.173	0.174	0.042	0.053	0.061	
		0.078	0.055							
8 CL	17	17.517	1.999	1.951	2.027	2.028	2.028	0.419	0.564	0.529
		0.526	1.368	0.931	0.962	0.976	0.239	0.246	0.377	
		0.331	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004			
9 CL	17	17.517	1.999	1.951	2.027	2.028	2.028	0.419	0.564	0.529
		0.526	1.368	0.931	0.962	0.976	0.239	0.246	0.377	
		0.331	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004			
10 MG	12	11.014	2.000	1.431	1.679	1.664	1.664	0.509	0.290	0.301
		0.300	0.294	0.253	0.175	0.173	0.041	0.051	0.063	
		0.074	0.053							
11 CL	17	17.482	1.999	1.951	2.027	2.028	2.028	0.419	0.561	0.524
		0.530	1.374	0.940	0.962	0.981	0.237	0.234	0.367	
		0.302	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004			
12 CL	17	17.482	1.999	1.951	2.027	2.028	2.028	0.419	0.561	0.524
		0.530	1.374	0.940	0.962	0.981	0.237	0.234	0.367	
		0.302	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004			

13	MG	12	11.014	2.000	1.431	1.680	1.664	1.664	0.509	0.290	0.301
			0.300	0.291	0.251	0.174	0.174	0.041	0.052	0.064	
			0.076	0.054							
14	CL	17	17.500	1.999	1.951	2.027	2.028	2.028	0.419	0.562	0.526
			0.528	1.371	0.937	0.962	0.980	0.238	0.239	0.373	
			0.314	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004			
15	CL	17	17.500	1.999	1.951	2.027	2.028	2.028	0.419	0.562	0.526
			0.528	1.371	0.937	0.962	0.980	0.238	0.239	0.373	
			0.314	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004			
16	MG	12	11.014	2.000	1.431	1.679	1.664	1.664	0.509	0.290	0.301
			0.300	0.292	0.252	0.175	0.173	0.041	0.051	0.063	
			0.075	0.053							
17	CL	17	17.488	1.999	1.951	2.027	2.028	2.028	0.419	0.562	0.525
			0.529	1.373	0.939	0.962	0.981	0.238	0.235	0.369	
			0.305	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004			
18	CL	17	17.488	1.999	1.951	2.027	2.028	2.028	0.419	0.562	0.525
			0.529	1.373	0.939	0.962	0.981	0.238	0.235	0.369	
			0.305	0.001	0.004	0.004	0.004	0.004			

#### ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION

1	MG	12	11.109	2.000	6.442	1.403	0.951	0.314			
2	CL	17	17.423	1.999	8.037	2.049	4.227	1.096	0.014		
3	CL	17	17.423	1.999	8.037	2.049	4.227	1.096	0.014		
4	MG	12	11.032	2.000	6.437	1.401	0.922	0.273			
5	CL	17	17.490	1.999	8.035	2.028	4.258	1.151	0.018		
6	CL	17	17.490	1.999	8.035	2.028	4.258	1.151	0.018		
7	MG	12	11.014	2.000	6.439	1.400	0.887	0.289			
8	CL	17	17.517	1.999	8.034	2.038	4.237	1.192	0.018		
9	CL	17	17.517	1.999	8.034	2.038	4.237	1.192	0.018		
10	MG	12	11.014	2.000	6.438	1.400	0.895	0.282			
11	CL	17	17.482	1.999	8.034	2.034	4.256	1.141	0.018		
12	CL	17	17.482	1.999	8.034	2.034	4.256	1.141	0.018		
13	MG	12	11.014	2.000	6.438	1.400	0.890	0.286			
14	CL	17	17.500	1.999	8.034	2.035	4.250	1.164	0.018		
15	CL	17	17.500	1.999	8.034	2.035	4.250	1.164	0.018		
16	MG	12	11.014	2.000	6.438	1.400	0.893	0.283			
17	CL	17	17.488	1.999	8.034	2.034	4.255	1.147	0.018		
18	CL	17	17.488	1.999	8.034	2.034	4.255	1.147	0.018		

### 1.4.7 Superficie (018) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>

#### ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION

1	CL	17	17.599	1.999	1.957	2.028	2.029	2.028	0.433	0.545	0.503
			0.531	1.343	0.956	0.879	0.938	0.241	0.413	0.366	
			0.404	0.001	0.000	0.002	0.002	0.001			
2	MG	12	10.739	2.000	1.429	1.665	1.671	1.665	0.517	0.303	0.297
			0.304	0.276	0.133	0.193	0.139	0.018	0.031	0.030	
			0.045	0.024							
3	CL	17	17.645	1.999	1.956	2.029	2.029	2.028	0.422	0.511	0.513
			0.531	1.360	0.981	0.979	0.984	0.261	0.338	0.339	
			0.379	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000			
4	CL	17	17.688	1.999	1.955	2.029	2.028	2.028	0.419	0.517	0.526
			0.536	1.370	0.965	0.970	0.954	0.251	0.340	0.367	
			0.426	0.001	0.003	0.001	0.001	0.001			
5	MG	12	10.661	2.000	1.427	1.668	1.669	1.666	0.525	0.300	0.299
			0.302	0.233	0.139	0.151	0.136	0.019	0.051	0.014	
			0.047	0.014							
6	CL	17	17.613	1.999	1.956	2.029	2.029	2.028	0.422	0.512	0.517
			0.530	1.366	0.978	0.970	0.985	0.255	0.333	0.334	
			0.363	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001			
7	CL	17	17.687	1.999	1.955	2.029	2.029	2.028	0.421	0.515	0.523

			0.531	1.363	0.969	0.963	0.958	0.263	0.353	0.365
			0.414	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001		
8	MG	12	10.651	2.000	1.427	1.668	1.669	1.667	0.525	0.300
			0.302	0.229	0.138	0.147	0.136	0.020	0.052	0.012
			0.047	0.013						
9	CL	17	17.718	1.999	1.955	2.029	2.029	2.028	0.421	0.518
			0.529	1.361	0.963	0.955	0.962	0.262	0.373	0.391
			0.413	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001		
10	CL	17	17.679	1.999	1.955	2.029	2.029	2.028	0.421	0.516
			0.532	1.360	0.969	0.963	0.950	0.260	0.359	0.361
			0.420	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001		
11	MG	12	10.640	2.000	1.427	1.667	1.669	1.667	0.525	0.301
			0.302	0.227	0.132	0.153	0.130	0.020	0.050	0.011
			0.048	0.012						

**ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION**

1	CL	17	17.599	1.999	8.043	2.012	4.115	1.423	0.007
2	MG	12	10.739	2.000	6.431	1.420	0.740	0.149	
3	CL	17	17.645	1.999	8.042	1.977	4.304	1.316	0.007
4	CL	17	17.688	1.999	8.040	1.998	4.258	1.384	0.008
5	MG	12	10.661	2.000	6.430	1.427	0.659	0.145	
6	CL	17	17.613	1.999	8.041	1.981	4.299	1.285	0.008
7	CL	17	17.687	1.999	8.041	1.990	4.253	1.396	0.007
8	MG	12	10.651	2.000	6.430	1.427	0.650	0.144	
9	CL	17	17.718	1.999	8.041	1.992	4.241	1.439	0.007
10	CL	17	17.679	1.999	8.041	1.992	4.242	1.399	0.007
11	MG	12	10.640	2.000	6.430	1.428	0.642	0.141	

#### 1.4.8 $\beta$ -MgCl<sub>2</sub> cristallo

**ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION**

1	MG	12	10.652	2.000	1.427	1.668	1.668	1.667	0.525	0.300
			0.302	0.227	0.141	0.141	0.141	0.011	0.039	0.039
			0.028	0.028						
2	CL	17	17.674	1.999	1.955	2.029	2.029	2.028	0.421	0.518
			0.537	1.362	0.964	0.964	0.951	0.256	0.358	0.358
			0.421	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001		

**ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION**

1	MG	12	10.652	2.000	6.430	1.426	0.650	0.146	
2	CL	17	17.674	1.999	8.041	1.993	4.240	1.394	0.007

#### 1.4.9 Superficie (001) del $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>

**ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION**

1	CL	17	17.656	1.999	1.956	2.029	2.029	2.028	0.420	0.515
			0.531	1.363	0.979	0.979	0.984	0.261	0.336	0.336
			0.388	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001		
2	MG	12	10.689	2.000	1.427	1.668	1.668	1.667	0.524	0.300
			0.302	0.238	0.148	0.148	0.145	0.012	0.041	0.041
			0.030	0.030						

**ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION**

1	CL	17	17.656	1.999	8.041	1.982	4.304	1.322	0.007
2	MG	12	10.689	2.000	6.430	1.425	0.680	0.154	

#### 1.4.10 Superficie (010) del $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>

**ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION**

1	CL	17	17.613	1.999	1.957	2.029	2.028	2.028	0.423	0.503
			0.532	1.360	0.947	0.967	0.970	0.236	0.323	0.393
			0.375	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001		



2 MG	12	10.676	2.000	1.428	1.670	1.665	1.667	0.523	0.298	0.304
		0.302	0.246	0.166	0.123	0.141	0.023	0.039	0.025	
		0.017	0.039							
3 CL	17	17.705	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.422	0.518	0.534
		0.515	1.358	0.959	0.953	0.964	0.265	0.379	0.425	
		0.365	0.001	0.000	0.002	0.001	0.002			
4 CL	17	17.674	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.421	0.520	0.536
		0.517	1.365	0.968	0.951	0.963	0.256	0.357	0.420	
		0.354	0.001	0.001	0.003	0.001	0.003			
5 MG	12	10.662	2.000	1.427	1.668	1.667	1.668	0.525	0.299	0.302
		0.300	0.229	0.143	0.144	0.142	0.026	0.028	0.039	
		0.015	0.042							
6 CL	17	17.669	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.421	0.519	0.537
		0.518	1.363	0.964	0.950	0.962	0.255	0.351	0.419	
		0.361	0.001	0.001	0.003	0.001	0.003			
7 CL	17	17.671	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.421	0.519	0.536
		0.518	1.362	0.963	0.951	0.962	0.256	0.354	0.420	
		0.362	0.001	0.001	0.002	0.001	0.003			
8 MG	12	10.659	2.000	1.427	1.668	1.667	1.668	0.525	0.299	0.302
		0.300	0.228	0.144	0.143	0.139	0.024	0.029	0.039	
		0.015	0.042							

#### ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION

1 CL	17	17.613	1.999	8.042	1.994	4.245	1.326	0.007		
2 MG	12	10.676	2.000	6.430	1.426	0.678	0.142			
3 CL	17	17.705	1.999	8.041	1.990	4.234	1.434	0.007		
4 CL	17	17.674	1.999	8.041	1.994	4.246	1.386	0.008		
5 MG	12	10.662	2.000	6.431	1.426	0.657	0.149			
6 CL	17	17.669	1.999	8.041	1.995	4.240	1.386	0.008		
7 CL	17	17.671	1.999	8.040	1.995	4.238	1.391	0.008		
8 MG	12	10.659	2.000	6.431	1.426	0.654	0.149			

#### 1.4.11 Superficie (011) del $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>

##### ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION

1 CL	17	17.616	1.999	1.957	2.029	2.028	2.028	0.424	0.505	0.527
		0.541	1.360	0.944	0.956	0.967	0.236	0.331	0.367	
		0.410	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003			
2 MG	12	10.679	2.000	1.428	1.670	1.668	1.665	0.522	0.298	0.301
		0.304	0.247	0.166	0.148	0.121	0.037	0.019	0.013	
		0.027	0.047							
3 CL	17	17.682	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.422	0.518	0.530
		0.514	1.359	0.966	0.967	0.967	0.266	0.368	0.396	
		0.360	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002			
4 CL	17	17.685	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.421	0.521	0.530
		0.523	1.364	0.964	0.953	0.961	0.257	0.367	0.407	
		0.370	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002			
5 MG	12	10.665	2.000	1.427	1.668	1.668	1.668	0.525	0.300	0.301
		0.300	0.229	0.142	0.143	0.145	0.056	0.013	0.013	
		0.024	0.044							
6 CL	17	17.670	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.421	0.520	0.530
		0.522	1.363	0.962	0.953	0.970	0.256	0.359	0.401	
		0.365	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002			
7 CL	17	17.673	1.999	1.955	2.029	2.028	2.029	0.421	0.520	0.531
		0.523	1.362	0.962	0.954	0.959	0.257	0.359	0.399	
		0.379	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002			
8 MG	12	10.662	2.000	1.427	1.668	1.668	1.667	0.525	0.299	0.301
		0.301	0.229	0.145	0.146	0.138	0.054	0.013	0.012	
		0.025	0.046							

**ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION**

1 CL	17	17.613	1.999	8.042	1.994	4.245	1.326	0.007
2 MG	12	10.676	2.000	6.430	1.426	0.678	0.142	
3 CL	17	17.705	1.999	8.041	1.990	4.234	1.434	0.007
4 CL	17	17.674	1.999	8.041	1.994	4.246	1.386	0.008
5 MG	12	10.662	2.000	6.431	1.426	0.657	0.149	
6 CL	17	17.669	1.999	8.041	1.995	4.240	1.386	0.008
7 CL	17	17.671	1.999	8.040	1.995	4.238	1.391	0.008
8 MG	12	10.659	2.000	6.431	1.426	0.654	0.149	

**1.4.12 Superficie (012) del  $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>****ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION**

1 CL	17	17.675	1.999	1.956	2.029	2.028	2.029	0.422	0.516	0.523
		0.519	1.357	0.973	0.984	0.969	0.267	0.359	0.360	
		0.377	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002			
2 MG	12	10.685	2.000	1.428	1.670	1.668	1.664	0.522	0.298	0.300
		0.305	0.249	0.169	0.156	0.112	0.031	0.015	0.018	
		0.016	0.063							
3 CL	17	17.619	1.999	1.957	2.029	2.028	2.028	0.424	0.504	0.524
		0.545	1.360	0.942	0.959	0.965	0.237	0.328	0.359	
		0.423	0.001	0.000	0.001	0.001	0.004			
4 CL	17	17.643	1.999	1.955	2.029	2.029	2.028	0.421	0.518	0.524
		0.526	1.365	0.970	0.964	0.978	0.255	0.338	0.373	
		0.364	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002			
5 MG	12	10.669	2.000	1.427	1.668	1.668	1.667	0.525	0.300	0.300
		0.301	0.231	0.143	0.144	0.144	0.049	0.014	0.019	
		0.013	0.056							
6 CL	17	17.692	1.999	1.955	2.029	2.029	2.028	0.421	0.521	0.524
		0.529	1.364	0.965	0.955	0.956	0.258	0.367	0.392	
		0.392	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002			
7 CL	17	17.675	1.999	1.955	2.029	2.028	2.028	0.421	0.519	0.526
		0.527	1.362	0.962	0.957	0.965	0.257	0.360	0.386	
		0.386	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002			
8 MG	12	10.667	2.000	1.427	1.668	1.668	1.667	0.525	0.299	0.300
		0.301	0.229	0.144	0.145	0.143	0.050	0.014	0.018	
		0.013	0.057							
9 CL	17	17.675	1.999	1.955	2.029	2.028	2.028	0.421	0.519	0.526
		0.529	1.362	0.963	0.958	0.957	0.257	0.356	0.383	
		0.398	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002			

**ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION**

1 CL	17	17.675	1.999	8.041	1.980	4.284	1.364	0.007
2 MG	12	10.685	2.000	6.430	1.426	0.686	0.143	
3 CL	17	17.619	1.999	8.042	1.997	4.227	1.347	0.007
4 CL	17	17.643	1.999	8.041	1.988	4.276	1.330	0.008
5 MG	12	10.669	2.000	6.431	1.425	0.663	0.151	
6 CL	17	17.692	1.999	8.041	1.995	4.240	1.410	0.008
7 CL	17	17.675	1.999	8.041	1.993	4.246	1.388	0.008
8 MG	12	10.667	2.000	6.431	1.425	0.660	0.151	
9 CL	17	17.675	1.999	8.041	1.995	4.239	1.394	0.008

**1.4.13 Superficie (110) del  $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>****ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION**

1 MG	12	10.742	2.000	1.429	1.667	1.671	1.664	0.518	0.302	0.296
		0.304	0.264	0.154	0.190	0.128	0.021	0.029	0.032	
		0.026	0.048							
2 CL	17	17.622	1.999	1.957	2.028	2.029	2.028	0.424	0.534	0.509
		0.528	1.359	0.961	0.941	0.966	0.239	0.385	0.344	
		0.384	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002			
3 CL	17	17.622	1.999	1.957	2.028	2.029	2.028	0.424	0.534	0.509

			0.528	1.359	0.961	0.941	0.966	0.239	0.385	0.344
			0.384	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002		
4 MG	12	10.654	2.000	1.427	1.667	1.668	1.668	0.525	0.303	0.299
			0.301	0.235	0.133	0.147	0.142	0.023	0.033	0.032
			0.013	0.039						
5 CL	17	17.663	1.999	1.955	2.028	2.029	2.029	0.421	0.532	0.517
			0.522	1.366	0.953	0.966	0.965	0.257	0.407	0.350
			0.357	0.001	0.003	0.001	0.001	0.003		
6 CL	17	17.663	1.999	1.955	2.028	2.029	2.029	0.421	0.532	0.517
			0.522	1.366	0.953	0.966	0.965	0.257	0.407	0.350
			0.357	0.001	0.003	0.001	0.001	0.003		
7 MG	12	10.671	2.000	1.427	1.667	1.669	1.667	0.524	0.302	0.299
			0.300	0.232	0.145	0.147	0.141	0.025	0.039	0.028
			0.016	0.042						
8 CL	17	17.688	1.999	1.955	2.028	2.029	2.029	0.422	0.539	0.517
			0.515	1.359	0.951	0.960	0.960	0.261	0.422	0.359
			0.378	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002		
9 CL	17	17.688	1.999	1.955	2.028	2.029	2.029	0.422	0.539	0.517
			0.515	1.359	0.951	0.960	0.960	0.261	0.422	0.359
			0.378	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002		
10 MG	12	10.649	2.000	1.427	1.667	1.668	1.668	0.525	0.302	0.300
			0.300	0.227	0.141	0.141	0.139	0.024	0.039	0.028
			0.015	0.040						
11 CL	17	17.666	1.999	1.955	2.028	2.029	2.029	0.421	0.536	0.518
			0.519	1.363	0.952	0.965	0.963	0.256	0.418	0.354
			0.354	0.001	0.003	0.001	0.001	0.003		
12 CL	17	17.666	1.999	1.955	2.028	2.029	2.029	0.421	0.536	0.518
			0.519	1.363	0.952	0.965	0.963	0.256	0.418	0.354
			0.354	0.001	0.003	0.001	0.001	0.003		
13 MG	12	10.660	2.000	1.427	1.667	1.668	1.668	0.525	0.302	0.300
			0.300	0.228	0.144	0.142	0.141	0.024	0.040	0.028
			0.015	0.040						
14 CL	17	17.674	1.999	1.955	2.028	2.029	2.029	0.421	0.537	0.518
			0.517	1.362	0.951	0.963	0.962	0.257	0.420	0.357
			0.361	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002		
15 CL	17	17.674	1.999	1.955	2.028	2.029	2.029	0.421	0.537	0.518
			0.517	1.362	0.951	0.963	0.962	0.257	0.420	0.357
			0.361	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002		
16 MG	12	10.656	2.000	1.427	1.667	1.668	1.668	0.525	0.302	0.300
			0.300	0.228	0.143	0.142	0.140	0.024	0.040	0.028
			0.015	0.040						
17 CL	17	17.671	1.999	1.955	2.028	2.029	2.029	0.421	0.537	0.518
			0.518	1.363	0.952	0.964	0.963	0.256	0.419	0.355
			0.358	0.001	0.003	0.001	0.001	0.002		

#### ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION

1 MG	12	10.742	2.000	6.431	1.421	0.735	0.156			
2 CL	17	17.622	1.999	8.042	1.995	4.226	1.352	0.007		
3 CL	17	17.622	1.999	8.042	1.995	4.226	1.352	0.007		
4 MG	12	10.654	2.000	6.429	1.428	0.657	0.140			
5 CL	17	17.663	1.999	8.041	1.993	4.250	1.371	0.008		
6 CL	17	17.663	1.999	8.041	1.993	4.250	1.371	0.008		
7 MG	12	10.671	2.000	6.430	1.425	0.665	0.151			
8 CL	17	17.688	1.999	8.041	1.994	4.228	1.419	0.007		
9 CL	17	17.688	1.999	8.041	1.994	4.228	1.419	0.007		
10 MG	12	10.649	2.000	6.430	1.426	0.648	0.145			
11 CL	17	17.666	1.999	8.041	1.994	4.243	1.381	0.008		
12 CL	17	17.666	1.999	8.041	1.994	4.243	1.381	0.008		
13 MG	12	10.660	2.000	6.431	1.426	0.655	0.149			
14 CL	17	17.674	1.999	8.041	1.993	4.239	1.395	0.007		

15 CL 17 17.674 1.999 8.041 1.993 4.239 1.395 0.007  
 16 MG 12 10.656 2.000 6.431 1.426 0.653 0.147  
 17 CL 17 17.671 1.999 8.040 1.994 4.241 1.389 0.008

#### 1.4.14 Superficie (111) dell' $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>

##### ATOM Z CHARGE A.O. POPULATION

1 CL 17 17.614 1.999 1.957 2.029 2.028 2.029 0.424 0.503 0.548  
 0.520 1.359 0.931 0.978 0.965 0.237 0.349 0.388  
 0.362 0.002 0.002 0.001 0.001 0.001  
 2 MG 12 10.744 2.000 1.429 1.672 1.665 1.664 0.518 0.295 0.303  
 0.304 0.264 0.205 0.137 0.131 0.024 0.030 0.028  
 0.051 0.023  
 3 CL 17 17.611 1.999 1.957 2.029 2.028 2.028 0.425 0.507 0.528  
 0.538 1.359 0.931 0.961 0.967 0.237 0.343 0.369  
 0.397 0.001 0.001 0.001 0.003 0.001  
 4 CL 17 17.670 1.999 1.955 2.029 2.029 2.028 0.422 0.521 0.524  
 0.522 1.363 0.973 0.954 0.972 0.260 0.360 0.384  
 0.367 0.001 0.001 0.002 0.003 0.001  
 5 MG 12 10.658 2.000 1.427 1.668 1.667 1.668 0.525 0.300 0.301  
 0.301 0.238 0.141 0.140 0.142 0.027 0.020 0.040  
 0.040 0.014  
 6 CL 17 17.673 1.999 1.955 2.028 2.029 2.029 0.422 0.526 0.525  
 0.522 1.364 0.964 0.949 0.961 0.258 0.371 0.403  
 0.358 0.001 0.001 0.002 0.002 0.001  
 7 CL 17 17.679 1.999 1.955 2.029 2.028 2.029 0.422 0.521 0.533  
 0.517 1.360 0.955 0.957 0.964 0.260 0.370 0.409  
 0.364 0.001 0.001 0.002 0.002 0.001  
 8 MG 12 10.665 2.000 1.427 1.669 1.667 1.667 0.525 0.299 0.301  
 0.300 0.232 0.149 0.141 0.140 0.028 0.018 0.042  
 0.047 0.013  
 9 CL 17 17.686 1.999 1.955 2.029 2.028 2.029 0.422 0.520 0.532  
 0.521 1.360 0.958 0.954 0.960 0.261 0.368 0.401  
 0.384 0.001 0.001 0.002 0.002 0.001

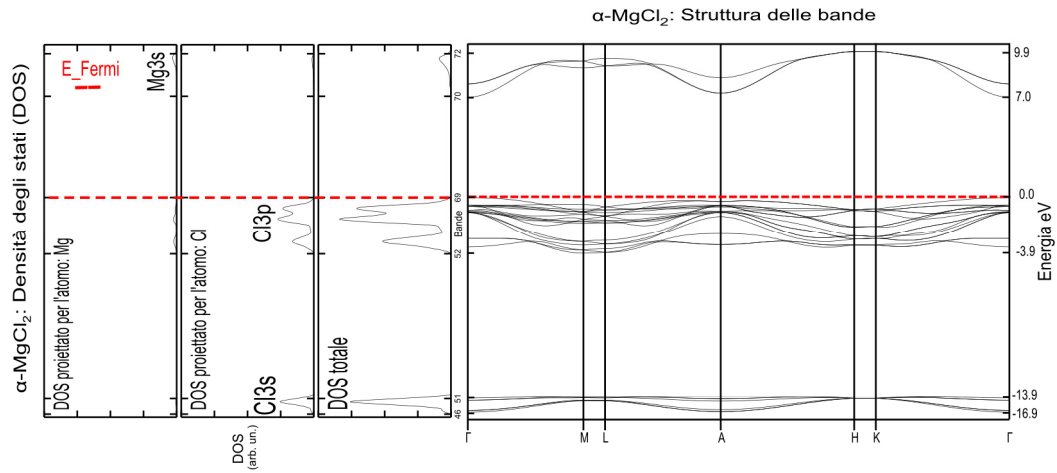
##### ATOM Z CHARGE SHELL POPULATION

1 CL 17 17.614 1.999 8.043 1.995 4.234 1.336 0.007  
 2 MG 12 10.744 2.000 6.431 1.421 0.736 0.156  
 3 CL 17 17.611 1.999 8.042 1.998 4.219 1.346 0.007  
 4 CL 17 17.670 1.999 8.041 1.989 4.261 1.372 0.008  
 5 MG 12 10.658 2.000 6.429 1.427 0.661 0.141  
 6 CL 17 17.673 1.999 8.041 1.995 4.240 1.390 0.008  
 7 CL 17 17.679 1.999 8.041 1.993 4.236 1.403 0.007  
 8 MG 12 10.665 2.000 6.430 1.426 0.662 0.148  
 9 CL 17 17.686 1.999 8.041 1.994 4.232 1.413 0.007

## 1.5 Confronto DOS-Bande elettroniche

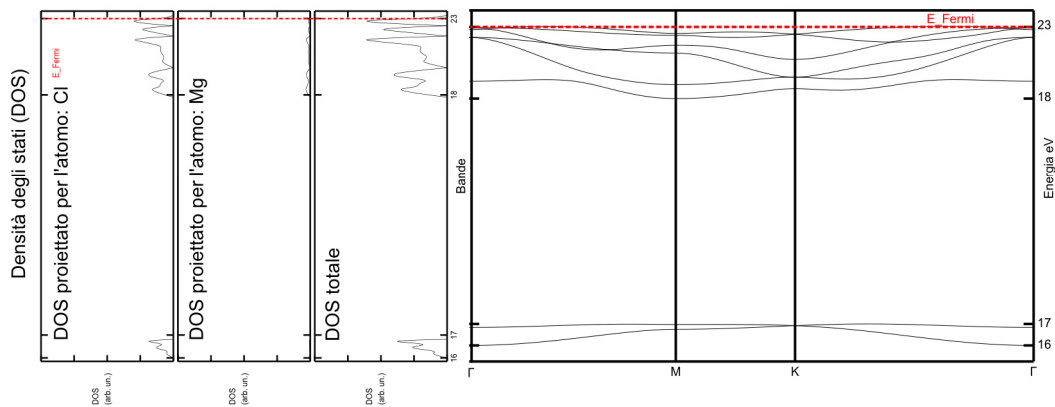
Figure: Confronto densità degli stati elettronici (DOS) delle bande di valenza del Mg e del Cl con la struttura delle bande della stessa regione.

### 1.5.1 $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> cristallo



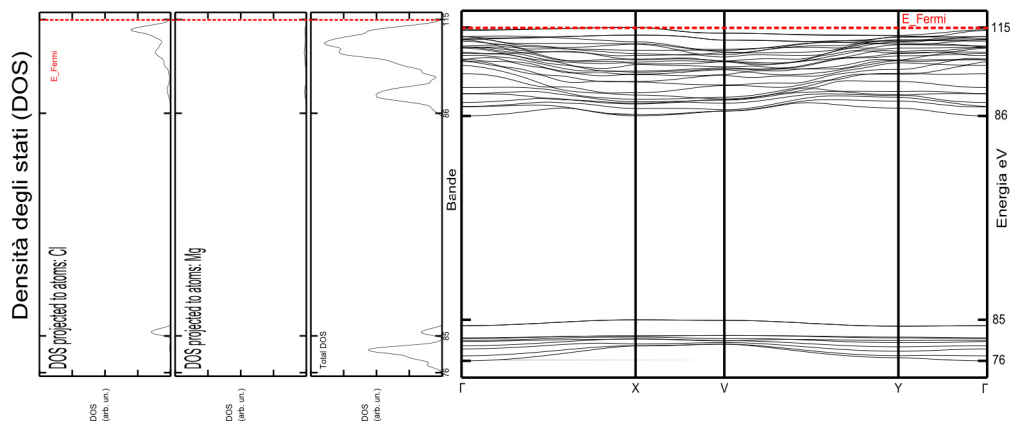
### 1.5.2 Superficie (001) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>

(001)  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> Struttura delle bande



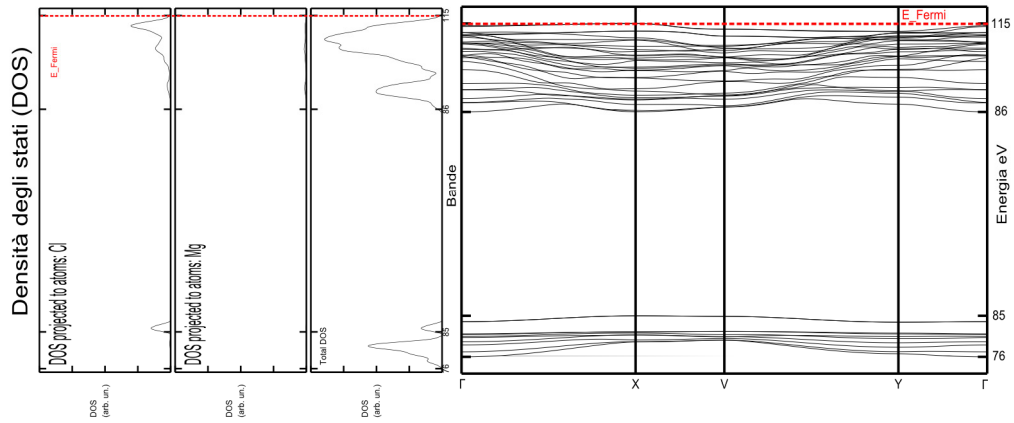
### 1.5.3 Superficie (104) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>

(104)  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> Struttura delle bande



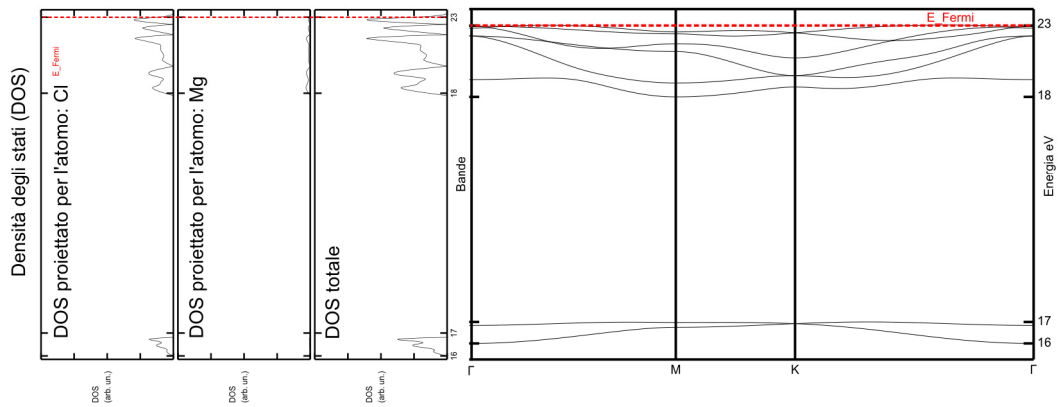
### 1.5.4 Superficie (101) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>

(101)  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> Struttura delle bande



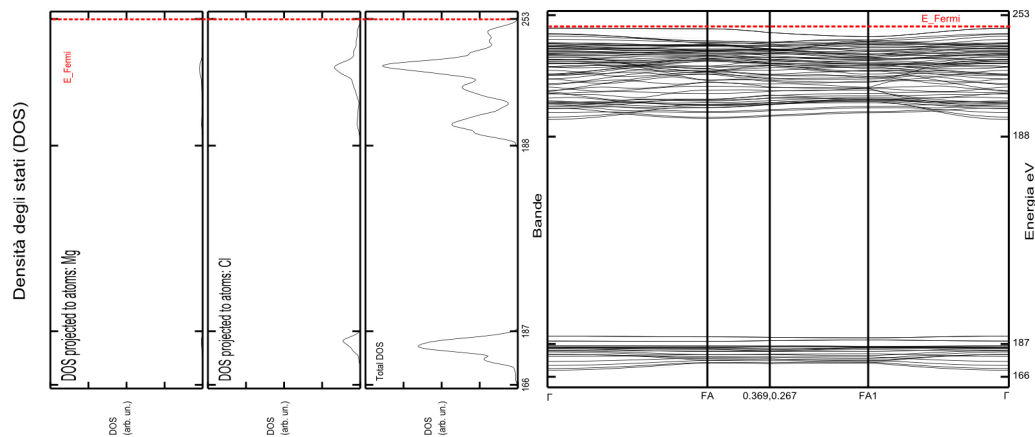
### 1.5.5 Superficie (012) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>

(012)  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> Struttura delle bande

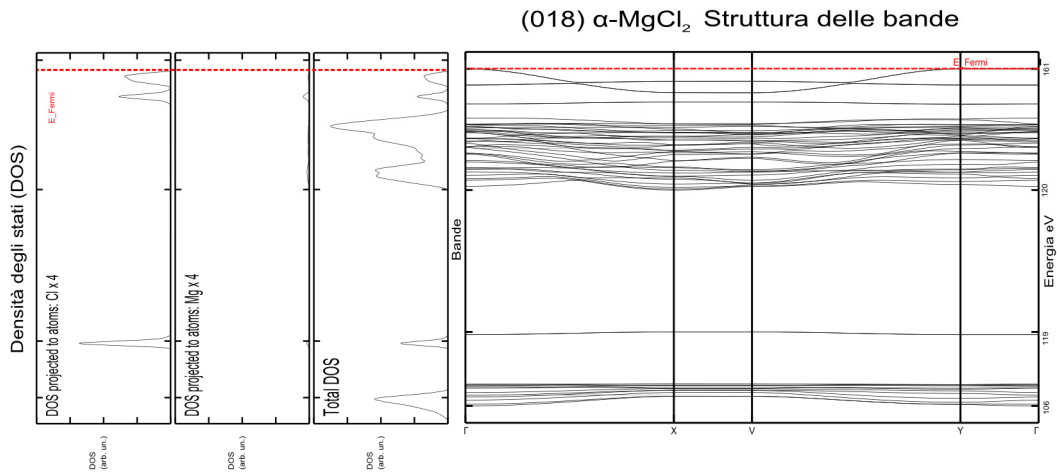


### 1.5.6 Superficie (110) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>

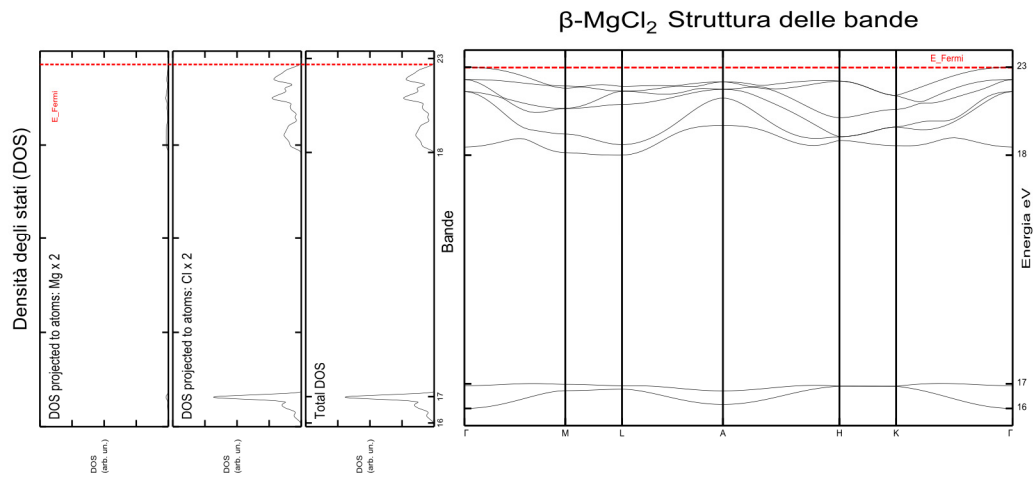
(110)  $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub> Struttura delle bande



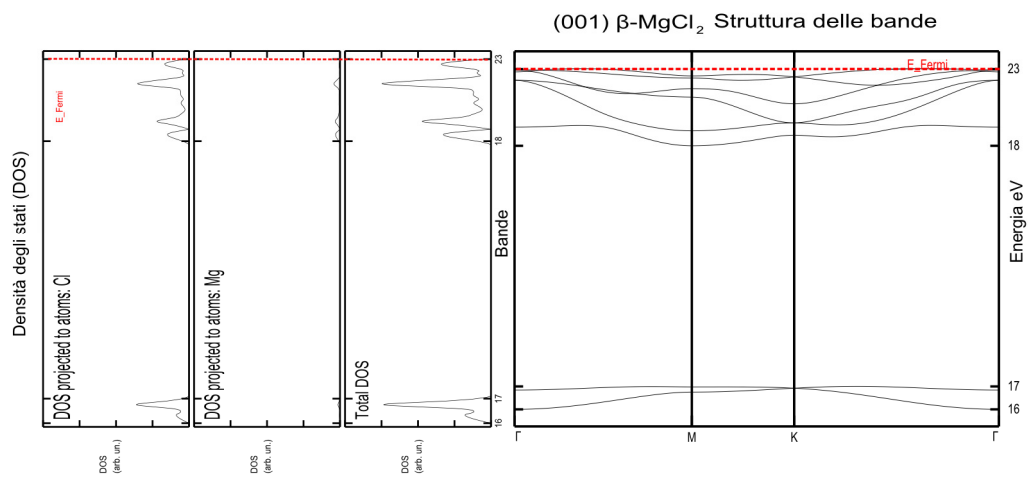
### 1.5.7 Superficie (018) del $\alpha$ -MgCl<sub>2</sub>



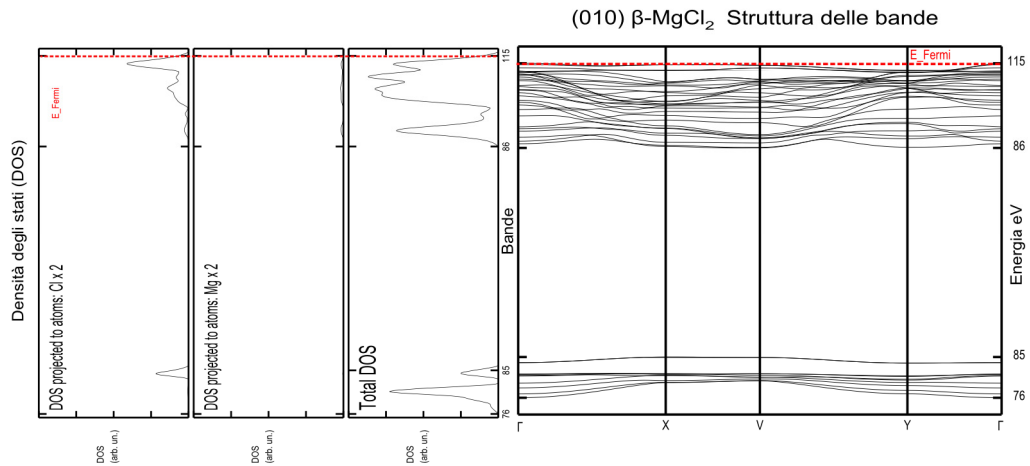
### 1.5.8 $\beta$ -MgCl<sub>2</sub> cristallo



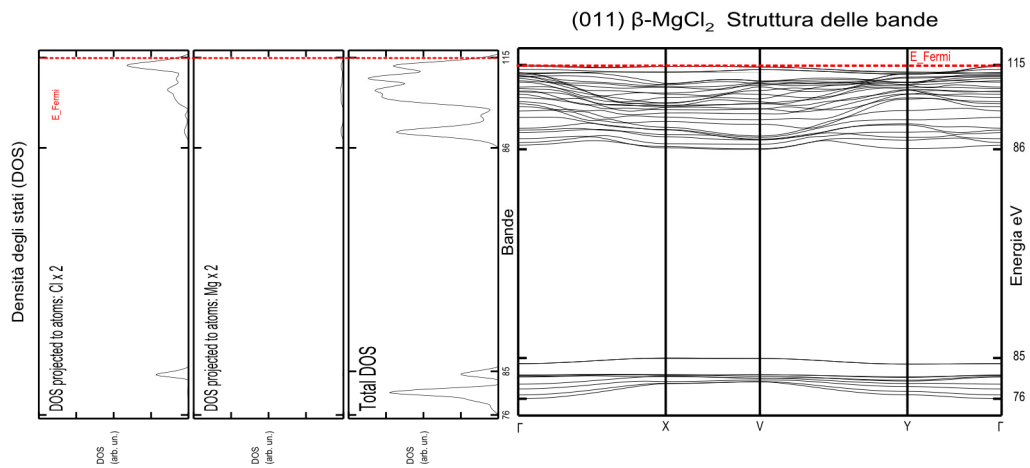
### 1.5.9 Superficie (001) del $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>



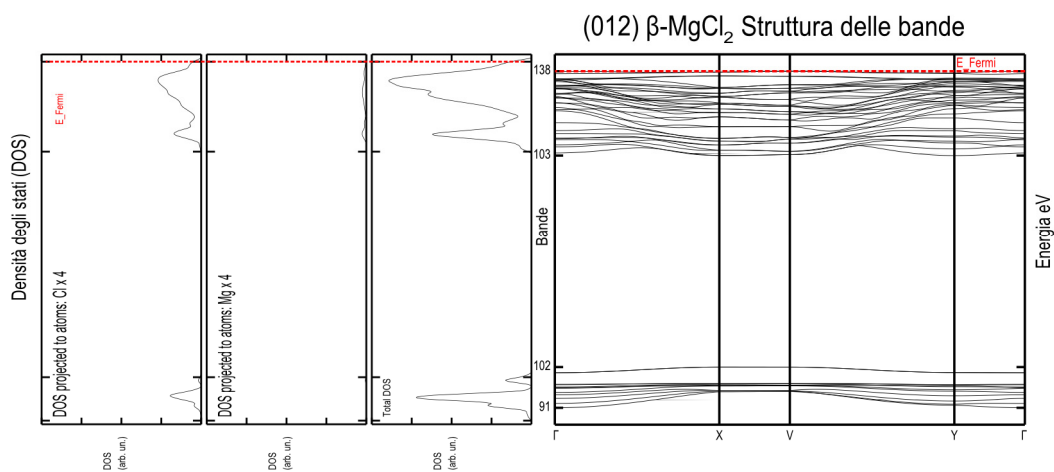
### 1.5.10 Superficie (010) del $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>



### 1.5.11 Superficie (011) del $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>

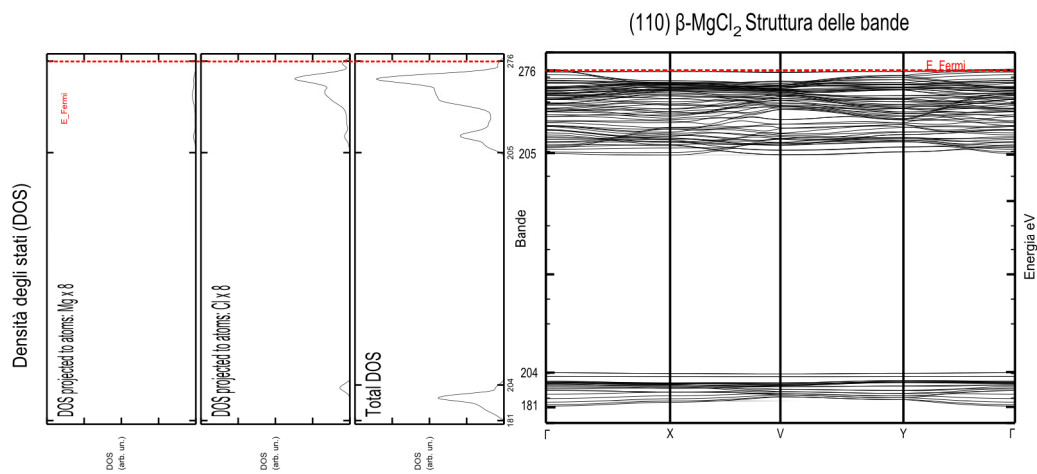


### 1.5.12 Superficie (012) del $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>

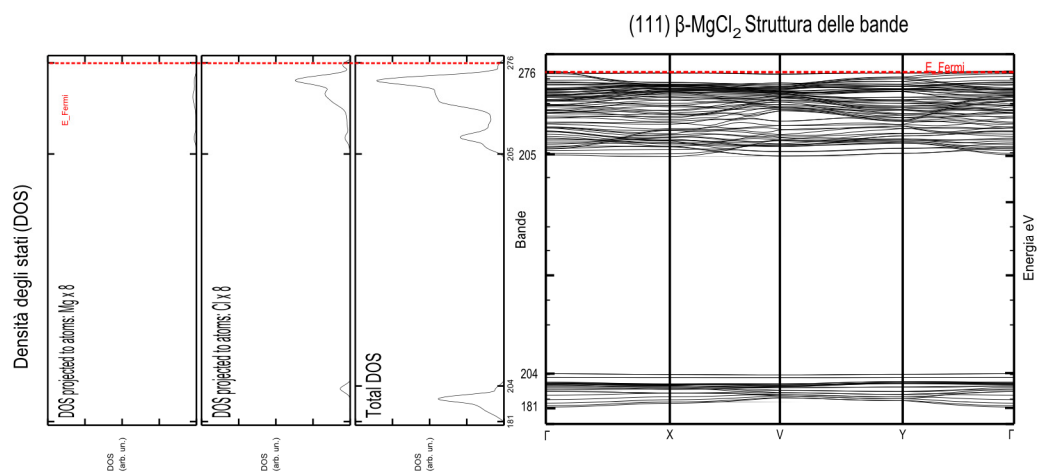




### 1.5.13 Superficie (110) del $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>

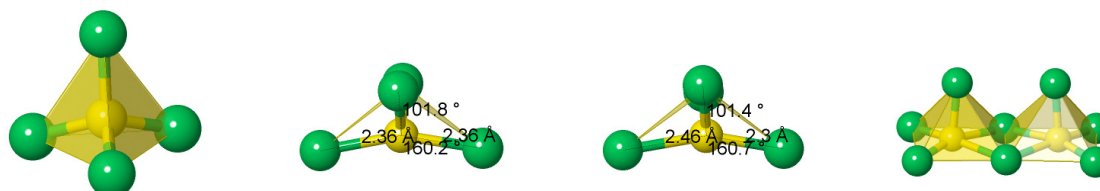


### 1.5.14 Superficie (111) del $\beta$ -MgCl<sub>2</sub>



## Capitolo II

**Tabella A2.1** Confronto di funzionali nel calcolo dell'energia di deformazione del  $\text{TiCl}_4$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



	$\text{TiCl}_4$ opt	$\text{TiCl}_4$ def (110)	$\text{TiCl}_4$ def (104)	$\text{Ti}_2\text{Cl}_8$ def (104)
$\Delta E_{\text{B3LYP def}}$		137.6	151.7	93.6
$\Delta E_{\text{PBE def}}$		128.1	142.5	78.1
$\Delta E_{[\text{B3LYP-PBE}]}$		<b>9.5</b>	<b>9.3</b>	<b>15.6</b>

**Tabella A2.2** Energie di legame del  $\text{TiCl}_4$  al  $\text{MgCl}_2$  calcolate con differenti set di base ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

BB	SVP	$\Delta E$	BB	TZVP	$\Delta E$
Mg, Cl, Ti		-10.9	Mg, Cl, Ti		-10.9
Cl, Ti	Mg	-19.3	Mg, Ti	Cl	-14.6
Mg, Cl	Ti	-19.7	Ti	Mg, Cl	-14.6
Cl	Mg, Ti	-31.8	Cl, Ti	Mg	-16.7
	Mg, Cl, Ti	-59.0		Mg, Cl, Ti	-27.6
Ti	Mg, Cl	-73.2	Mg, Cl	Ti	-28.9
Mg	Cl, Ti	-73.6	Mg	Cl, Ti	-29.3
Mg, Ti	Cl	-85.4	Cl	Mg, Ti	-32.6

**Tabella A2.3** Morfologia dell'addotto  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $S_{\text{tot}} \text{ m}^2/\text{g}_{\text{tot}}$	A (Derivato da $\Delta G^\circ$ )		B (Derivato dal valore sperimentale)	
	$\Delta G^\circ$	% $\text{g}_{\text{Ti}}/\text{g}_{\text{Tot}}$	$\Delta G^\circ$	% $\text{g}_{\text{Ti}}/\text{g}_{\text{Tot}}$
300		1.13		
200	-8.4	0.66	-25.1	1.7
150		0.49		