科学通报 2008 年 第 53 卷 第 10 期: 1180 ~ 1184
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

非茂前过渡金属催化剂的中心金属净电荷对乙烯聚合活性的影响

吴春红①, 李化毅②*, 冯钰锜①, 胡友良②

① 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072;
② 中国科学院化学研究所, 高分子科学与材料联合实验室, 中国科学院工程塑料重点实验室, 北京 100190
* 联系人, E-mail: liweike@iccas.ac.cn

2007-11-14 收稿, 2008-04-15 接受
国家自然科学基金资助项目(批准号: 20334030, 50403024, 50703044)

摘要 采用分子力学-电荷平衡(MM-QEq)方法计算了一系列立体效应相近的非茂前过渡金属催化剂(FI 催化剂)中心金属的净电荷, 与其催化活性关联后发现, 在不考虑立体效应的影响下, FI 催化剂催化乙烯聚合的催化活性随着中心金属净电荷的增加而增加, 即增加催化剂配体上吸电子基团的强度和数量会提高催化剂的活性. 这一结论对设计新型的更高活性的催化剂有一定的指导意义.

关键词
分子力学
电荷平衡
FI 催化剂
活性
净电荷

烯烃配位聚合催化剂的研究是推动聚烯烃化学和工业发展的重要基础研究. 自Ziegler在 1953 年发现烯烃配位聚合催化剂以来, 烯烃配位聚合催化剂就一直是学术界和工业界关注的热点. 烯烃配位聚合催化剂可以分为 3 类: 传统的Ziegler-Natta催化剂、均相的茂金属催化剂和非茂金属催化剂. 烯烃配位聚合催化剂研究的一个重要内容是催化剂的结构和其活性之间的关系. Ziegler-Natta催化剂是一种多相体系, 催化剂的确切结构至今不是很明确, 催化剂结构和活性之间的关系难以研究. 茂金属催化剂和非茂金属催化剂都是均相体系, 均为结构明确的有机金属配合物, 比较容易研究其结构和活性的关系. 通过改变有机金属化合物的中心金属、配体框架结构以及取代基的结构和位置可以调控催化剂的活性、立体定向性能和分子量控制能力. 经过大量的研究, 人们发现影响烯烃配位聚合催化剂活性的主要原因是活性中心的电子效应和取代基的立体效应. Möhring 和 Coville[1]在研究了茂金属催化剂的电子和立体效应后得出结论, 电子效应对活性的影响占总因素的 80%. 杨小震研究小组 [2,3]使用分子力学(MM)和电荷平衡法(QEq)[4]研究了一系列茂金属配合物和限定几何构型配合物, 发现中心金属的净电荷和活性存在反比关系, 催化剂活性随着中心金属净电荷的降低而升高. 将这一方法应用于吡啶二亚胺Fe系配合物, 也得到了相同的结论 [5]. 但是, 将MM-QEq用于水杨醛亚胺Ni催化剂后, 发现催化剂的活性和中心金属净电荷成正比, 催化活性随净电荷增加而增大 [6]. MM-QEq方法在催化剂中心金属净电荷和活性之间建立起了相关关系, 对于定量理解催化剂结构-活性关系提供了一种方法. 与密度泛函、从头算等量子化学方法相比, 该方法所需的计算量小、速度快, 在一般的实验室和计算机上就可以实现.

近几年, 烯烃配位聚合催化剂研究的热点之一是非茂前过渡金属催化剂, 其中以酚亚胺或者酚酮胺为配体的前过渡金属催化剂(一般称为FI催化剂)为主 [7~13], 其结构如图 1 所示. 该类催化剂具有高的活性, 乙烯均聚的活性可比一般的茂金属催化剂高出 1 个数量级. 调控催化剂的配体结构可以在很宽的范围内控制聚乙烯的分子量, 还可以催化乙烯和丙烯的活性聚合, 制备出嵌段共聚物 [11,12]. 催化乙烯和极性单体共聚时, 可以保持很高的催化活性, 催化活性下降少 [14,15]. 该类催化剂的配体结构变化多, 是研

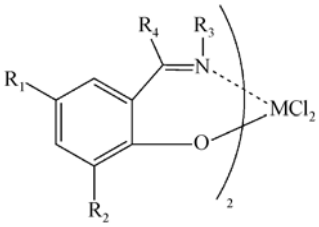

图 1　FI 催化剂结构图

究催化剂结构-活性关系很好的模型配合物. 然而, 到目前为止, 还未见这方面的报道. 本文使用 MM-QEq 方法研究该类催化剂中心金属净电荷及其催化乙烯聚合活性之间的相关性.

1　计算方法

所有FI催化剂的构型优化采用UFF力场 [16], 该力场用于水杨醛亚胺Ni催化剂取得了成功 [6], 水杨醛亚胺Ni催化剂的配体结构和FI催化剂类似. 中心金属的净电荷采用QEq方法. 所有计算使用Cerius^{2}程序. 计算时, 先给出初始结构, 而后使用MM进行结构优化, 得到优化的结构后, 使用QEq方法计算每个原子的净电荷, 再进行结构优化, 反复进行, 直到分子的初始输入能量和优化后的能量相同, 即得到分子的最低能量结构, 并计算求得中心金属的净电荷.

MM-QEq 方法寻找中心金属的净电荷和活性之间的相关性, 即只考虑电子效应对活性的影响. 然而在催化剂中取代基的变化一方面会引起电子效应的变化, 同时也会带来立体效应的变化. 为了尽量减少立体效应的干扰, 我们在选择催化剂时, 尽量将中心金属相同、立体结构相近的配合物作为一组进行计算和比较. 事实上, 如果将立体结构相差较大的配合物相比较, 中心金属净电荷和活性之间的相关性就会变得不明确.

2　结果与讨论

2.1　异构体能量计算

FI 催化剂为八面体配位结构, 根据 N、O 的配位位置不同, 有 5 种可能的异构体, 如图 2 所示, 其中 *trans* 结构由于 Cl 原子处于反式结构, 和助催化剂作用后脱掉 Cl 原子形成的空位处于反式位置, 烯烃配位后不能进行链增长, 对烯烃聚合没有活性, 只有顺式的结构才会对乙烯聚合有活性. 根据合成出的催化剂的晶体结构, 有些催化剂为 *cis*-Ⅰ结构, 有些为 *cis*-Ⅱ结构. 计算时采用的异构体结构和该催化剂的

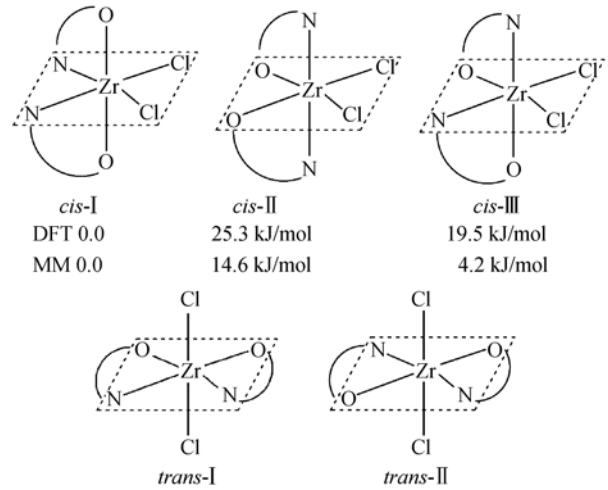

图 2　FI 催化剂的 5 种异构体

晶体结构相同. 在本文中, 所有 Zr 配合物都采用成 *cis*-Ⅰ结构进行计算, 未经声明的 Ti 配合物也采用 *cis*-Ⅰ结构进行计算. 用密度泛函计算配合物 1 (结构式见图 1, 取代基见表 1)的不同异构体, 发现其能量为*cis*-Ⅰ <*cis*-Ⅲ< *cis*-Ⅱ [17]. 我们使用MM方法计算了配合物 1 的 3 种不同顺式异构体的能量, 也发现了同样的顺序. 这说明使用MM方法计算FI催化剂是可行的.

2.2　Zr 配合物的净电荷-活性关系

以下所述的催化剂活性指的是催化乙烯聚合的活性. Zr配合物 1~9 的结构如图 1(M=Zr, R_4=H), 其净电荷和活性列于表 1. 配合物 1~3 为一组, 4/5 为一组, 6/7 为一组, 每一组配合物的立体效应接近. 可以看出, 每一组中, 随着 Zr 原子净电荷的增加, 催化剂的活性增加(以下各表中的活性数据来自不同的参考文献,

表 1　配合物 1~9 中心金属的净电荷与乙烯聚合活性

配合物	R_1	R_2	R_3	净电荷	活性 [17]
1	H	*t*-Bu	Ph	0.7084	550
2	Me	*t*-Bu	Ph	0.7054	331
3	H	*t*-Bu	2-Me-Ph	0.7036	40
4	H	*t*-Bu	4-*t*-Bu-Ph	0.7097	271
5	H	*t*-Bu	3,5-di-*t*-Bu-Ph	0.7035	244
6	Me	cumyl	Ph	0.6990	2096
7	Me	adamantyl	Ph	0.6986	714
8	H	Me	Ph	0.7529	0.4
9	H	*i*-Pr	Ph	0.7294	0.9

活性数据不是在同一个条件下测定，所使用的活性单位也不尽相同，因此同一文献中的数据具有可比性，而不同文献之间的数据不具有可比性. 本文在引用活性数据时没有标出活性单位). 以化合物 1 为参考，在不同的位置上加上给电子的甲基，分别得到化合物 2 和 3，可以看出，在不同位置，同一个取代基的给电子能力是不同的，在 R_3 位置上甲基的给电子能力更强.

对于配合物 8 和 9 而言，其净电荷和活性成反比，但是应该看到这两个配合物的取代基 Me 和 *i*-Pr 对活性中心的立体效应大不相同，立体效应的影响可能超过了净电荷的影响. 前面 3 组配合物组与组之间，净电荷和活性之间的相关性并不好，也说明立体效应对催化剂活性有较大的影响. 在使用 MM-QEq 方法时，要注意立体效应对结果的影响. 这也正是本文采用分组比较化合物的原因.

如果 R_4 为芳香基团，如表 2 所示的配合物 10~14 (M=Zr, R_1=R_2=*t*-Bu), 10~12 为一组, 13、11 和 14 为一组，中心金属 Zr 上的净电荷也与活性成正比. 当苯环上的基团从给电子的 Me 变为吸电子的 F 后，催化剂活性大幅度提高. 当 R_3 为烷基时，也发现中心金属净电荷与活性成正比的关系，如表 3 中配合物 15~19 (M=Zr, R_4=H)，其中配合物 15~17 为一组, 18/19 为一组. 对比配合物 10 和 13 以及 12 和 14，在 R_3 和 R_4 的苯环的 2 位上分别有一个 Me 和 F 取代基时，R_3 上的甲基比 R_4 上的甲基具有更强的给电子能力，R_3 上的 F 原子比 R_4 上的 F 原子具有更强的吸电子能力，即 R_3 位置上取代基的电子效应比 R_4 强.

表 2 配合物 10~14 中心金属的净电荷与乙烯聚合活性

配合物	R_3	R_4	净电荷	活性 [18]
10	Ph	2-Me-Ph	0.7090	3.4
11	Ph	Ph	0.7148	20.1
12	Ph	2-F-Ph	0.7519	216.3
13	2-Me-Ph	Ph	0.7081	1.7
11	Ph	Ph	0.7148	20.1
14	2-F-Ph	Ph	0.7606	33.9

表 3 配合物 15~19 中心金属的净电荷与乙烯聚合活性

配合物	R_1	R_2	R_3	净电荷	活性
15	Me	*t*-Bu	cyclobutyl	0.6863	22.0[19]
16	H	*t*-Bu	cyclobutyl	0.6876	31.6[19]
17	H	*t*-Bu	cyclopropyl	0.6993	50.4[19]
18	H	*t*-Bu	3-pentyl	0.6601	1020[20]
19	H	*t*-Bu	cyclohexyl	0.6804	1250[20]

2.3 Ti 配合物的净电荷-活性关系

Ti 配合物 20~22 的结构如图 1(M=Ti, R_4 = H)，从配合物 20 到 22(表 4)，苯环上取代基的给电子效应越来越弱，中心金属的净电荷越来越大，催化活性逐渐升高. 化合物 20、21、22 和化合物 3、2、1 的配体结构相同，而中心金属不同，前者为 Ti，后者为 Zr. 比较表 1 和表 4，发现 Ti 金属上的净电荷要高于 Zr 的. 与化合物 2 和 3 一样，从化合物 20 和 21 看，R_3 位置上的甲基的给电子能力强于 R_1 位的. 配合物 23~25 (M = Ti, R_1 = R_4 = H，表 5，根据其晶体结构，计算时采用 *cis*-II 结构) 中，随着苯环上吸电子基团 F 原子的出现，或者 F 原子数目的增加，中心 Ti 金属的净电荷增加，催化剂的活性也逐渐提高. Ti 配合物 26~29 的结构如图 1(M = Ti, R_2 = R_4 = H, R_3 = 2,6-di-*i*-Pr-Ph，表 6，根据其晶体结构，计算时采用 *cis*-II 结构)，同样，从配合物 26 到 29，苯环上取代基的给电子效应越来越强，中心金属的净电荷越来越小，催化活性逐渐降低. 配合物 30~33 的结构如图 1 (M = Ti, R_1 = R_4 = H，表 7), N 原子上的取代基为烷基，配合物 30/31 和配合物 32/33 分为两组，其中心金属 Ti 上的净电荷增加，催化活性也增加.

配合物 34~39(图 3，表 7)中，随着苯环上吸电子基

表 4 配合物 20~22 中心金属的净电荷与乙烯聚合活性

配合物	R_1	R_2	R_3	净电荷	活性 [21]
20	H	*t*-Bu	2-Me-Ph	0.9213	301
21	Me	*t*-Bu	Ph	0.9245	1710
22	H	*t*-Bu	Ph	0.9282	3240

表 5 配合物 23~25 中心金属的净电荷与乙烯聚合活性

配合物	R_2	R_3	净电荷	活性 [22]
23	H	Ph	0.9800	63
24	H	2,6-di-F-Ph	1.1491	162
25	F	2,6-di-F-Ph	1.2001	194

表 6 配合物 26~29 中心金属的净电荷与乙烯聚合活性

配合物	R_1	净电荷	活性 [23]
26	NO_2	0.9156	880
27	Cl	0.9153	732
28	Br	0.9147	455
29	H	0.9080	13

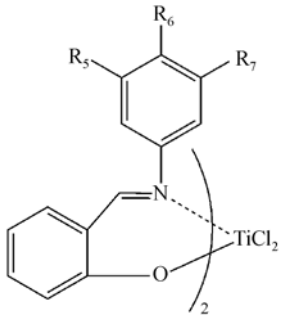

图 3　配合物 34~39 的结构示意图

表 7　配合物 30~33 中心金属的净电荷与乙烯聚合活性

配合物	R_2	R_3	净电荷	活性 [24]
30	*t*-Bu	$(CH_2)_2Ph$	0.9037	890
31	*t*-Bu	$(CH_2)_3Ph$	0.9089	1140
32	H	adamantyl	0.9202	20
33	F	adamantyl	0.9885	130

团吸电子能力的增强，或者吸电子基团数目的增加，中心 Ti 金属的净电荷增加，催化剂的活性也逐渐提高.

以上的结果说明FI催化剂催化乙烯聚合的催化活性随着中心金属净电荷的增加而增加，这一规律与在茂金属催化剂和吡啶二亚胺Fe催化剂中得出的结论正好相反，和水杨醛亚胺Ni催化剂中得出的结论相同. 杨小震研究小组 [6]曾使用中心金属*d*轨道上的电子数来解释这两个相反的规律, Ti、Zr和Ni的*d*轨道组态分别为 $3d^2$, $4d^2$ 和 $3d^8$, Ti和Zr原子缺电子，需要给电子配体来增加中心金属的净电荷，以便能够更好的和乙烯配位，减少乙烯插入的活化能，而Ni为富电子体系，需要吸子配体来减少中心金属的净电荷，以便能够更好地和乙烯配位，减少乙烯插入的活化能. 然而，这种解释不适用于FI催化剂，FI催化剂的中心金属虽然为缺电子的Ti和Zr原子，但是其催化剂活性还是随着净电荷的增加而增加. Fujita研究小组 [24]使用半经验的量子方法计算了配合物 34~39(结构式见图 3)的阴离子配体的HOMO能量，从表 8 中可以发现，配合物 34~37 的配体的HOMO能量和催化活性成正比，配合物 38 和 39 配体的HOMO能量也和催化活性成正比，但两组之间没有可比性，他们也认为这主要是因为两组配合物之间的立体效应不同而造成的结果. 一般认为，催化剂的活性由烯烃的配位和/或插入的活化能决定，那么中心金属净电荷的增减是通过影响这些活化能从而影响催化活性，中心金属净电荷的增减如何影响这些活化能还有待于进一步研究，MM-QEq方法还不能进一步研究这些更加深入的机理问题.

表 8　配合物 34~39 中心金属的净电荷与乙烯聚合活性

配合物	R_5	R_6	R_7	净电荷	活性 [25]
34	H	H	H	0.9283	3580
35	H	F	H	0.9386	3960
36	F	H	F	0.9568	34800
37	F	F	F	0.9950	43300
38	H	CF_3	H	0.9725	3600
39	CF_3	H	CF_3	1.007	40320

3　结论

使用 MM-QEq 方法计算了一系列立体效应相近的 Zr 和 Ti 配合物(FI 催化剂)中心金属的净电荷，与其催化活性关联后发现，在不考虑立体效应的情况下, FI 催化剂催化乙烯聚合的催化活性随着中心金属净电荷的增加而增加，即增加催化剂配体上吸电子基团的强度和数量会促进催化剂的活性. 这一结论对于设计新型的更高活性的催化剂有一定的指导意义.

参考文献

1　Möhring P C, Coville N J. Quantification of the influence of steric and electronic parameters on the ethylene polymerisation activity of $(CpR)_2ZrC_{l2}$/ethylaluminoxane Ziegler-Natta catalysts. J Mol Catal, 1992, 77(1): 41—50[doi]

2　Guo D W, Yang X Z, Liu T Q, et al. Study on the activity of constrained geometry metallocenes. Macromol Theo Simul, 2001, 10(2): 75—78[doi]

3　Guo D W, Yang X Z, Yang L, et al. Molecular modeling on the prediction of silolene-bridged indenyl metallocene catalysts for isotactic polypropylene. J Polymr Scie A: Polym Chem, 2000, 38(12): 2232—2238[doi]

4　Rappe A K, Goddard W A. Charge equilibration for molecular-dynamics simulations. J Physl Chem, 1991, 95(8): 3358—3363[do]

5　Zhang T Z, Sun W H, Li T, et al. Influence of electronic effect on catalytic activity of bis(imino)pyridyl Fe(Ⅱ) and bis(imino)pyrimidyl Fe(Ⅱ) complexes. J Mor Catal A-Chem, 2004, 218(2): 119—124[doi]

6 Zhang T Z, Guo D W, Jie S Y, et al. Influence of electronic effect on catalytic activity of salicylaldiminato nickel(Ⅱ) complexes. J Polymr Scie A: Polym Chem, 2004, 42(19): 4765—4774[doi]

7 Makio H, Kashiwa N, Fujita T. FI catalysts: A new family of high performance catalysts for olefin polymerization. Adv Syn Catal, 2002, 344(5): 477—493[doi]

8 Matsui S, Fujita T. FI catalysts: Super active new ethylene polymerization catalysts. Catal Today, 2001, 66(1): 63—73[doi]

9 Matsui S, Mitani M, Saito J, et al. Post-metallocenes: Catalytic perfomance of new bis(salicylaldiminato) zirconium complexes for ethylene polymerization. Chem Lett, 2000, (5): 554—555

10 Matsui S, Tohi Y, Mitani M, et al. New bis(salicylaldiminato) titanium complexes for ethylene polymerization. Chem Lett, 1999, (10): 1065—1066

11 Mitani M, Mohri J, Yoshida Y, et al. Living polymerization of ethylene catalyzed by titanium complexes having fluorine-containing phenoxy-imine chelate ligands. J Am Chem Soc, 2002, 124(13): 3327—3336[doi]

12 Tian J, Hustad P D, Coates G W. A new catalyst for highly syndiospecific living olefin polymerization: Homopolymers and block copolymers from ethylene and propylene. J Am Chem Soc, 2001, 123(21): 5134—5135[doi]

13 Yoshida Y, Matsui S, Fujita T. Bis(pyrrolide-imine) Ti complexes with MAO: A new family of high performance catalysts for olefin polymerization. J Organomet Chem, 2005, 690(20): 4382—4397[doi]

14 Zhang X F, Chen S T, Li H Y, et al. Highly active copolymerization of ethylene with 10-undecen-1-ol using phenoxy-based zirconium/methylaluminoxane catalysts. J Polymr Sci A: Polym Chem, 2005, 43(23): 5944—5952[doi]

15 Zhang X F, Chen S T, Li H Y, et al. Copolymerizations of ethylene and polar comonomers with bis(phenoxyketimine) group IV complexes: Effects of the central metal properties. J Polymr Scie A: Polym Chem, 2007, 45(1): 59—68[doi]

16 Rappe A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. J Am Chem Soc, 1992, 114(25): 10024—10035[doi]

17 Matsui S, Mitani M, Saito J, et al. A family of zirconium complexes having two phenoxy-imine chelate ligands for olefin polymerization. J Am Chem Soc, 2001, 123(28): 6847—6856[doi]

18 Chen S T, Zhang X F, Ma H W, et al. A series of new zirconium complexes bearing bis(phenoxyketimine) ligands: Synthesis, characterization and ethylene polymerization. J Organomet Chem, 2005, 690(18): 4184—4191[doi]

19 Terao H, Ishii S I, Saito J, et al. Phenoxycycloalkylimine ligated zirconium complexes for ethylene polymerization: Formation of vinyl-terminated low molecular weight polyethylenes with high efficiency. Macromolecules, 2006, 39(25): 8584—8593[doi]

20 Bando H, Nakayama Y, Sonobe Y, et al. Bis(phenoxy-imine) Zr complexes/Et3Al/heteropoly compound catalyst systems for ethylene polymerization. Macromol Rap Commun, 2003, 24(12): 732—736[doi]

21 Furayama R, Saito J, Ishii S, et al. Ethylene and propylene polymerization behavior of a series of bis(phenoxy-imine)titanium complexes. J Mor Catal A-Chem, 2003, 200(1-2): 31—42[doi]

22 Parssinen A, Luhtanen T, Klinga M, et al. Bis(salicylaldiminato) titanium complexes containing bulky imine substituents: Synthesis, characterization and ethylene polymerization studies. Eur J Inorg Chem, 2005, (11): 2100—2109

23 Sun J Q, Cheng Z Z, Nie Y J, et al. Novel titanium complexes bearing two chelating phenoxy-imine ligands and their catalytic performance for ethylene polymerization. Appl Organometal Chem, 2007, 21(4): 268—274[doi]

24 Parssinen A, Luhtanen T, Klinga M, et al. Alkylphenyl-substituted bis(salicylaldiminato) titanium catalysts in ethene polymerization. Organometallics, 2007, 26(15): 3690—3698[doi]

25 Ishii S, Saito J, Mitani M, et al. Highly active ethylene polymerization catalysts based on titanium complexes having two phenoxy-imine chelate ligands. J Mor Catal A-Chem, 2002, 179(1-2): 11—16[doi]