

2-亚胺-1,10-邻二氮杂菲铁(II)类催化剂活性与中心金属原子净电荷的关系

段宝根¹, 孔滨¹, 孙文华², 杨小震¹

(1. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 高分子物理与化学国家重点实验室,
2. 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要 应用金属原子净电荷相关性(MANCC)方法研究了铁(II)类催化剂活性. 取代基的电子效应占主导作用的催化剂, 活性与中心金属原子净电荷有较好的相关性. 当取代基呈供电子效应时, 催化活性随着电荷的增大而升高, 当取代基呈吸电子效应时, 催化活性随着电荷的增大而降低. 在此基础上推测烯烃聚合反应催化过程中可能存在两种不同的活性中心, 一种是 $[LFe-R]^+$, 另一种是 $[LFe-R]^{2+}$ 或 $[Fe(Cl)RL]^+$. 当取代基的电子效应和空间效应均对活性有影响时, 发现催化剂的两卤素净电荷差值越小, 催化活性越强.

关键词 分子力学; 电荷平衡; 乙烯齐聚; 催化活性

中图分类号 O641; O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)02-0343-05

自从 Brookhart 等^[1]于 1995 年发现 α -二亚胺镍(II)和钌(II)类烯烃聚合高活性催化剂后, 人们已陆续开展了大量有关后过渡金属催化剂的研究, 合成了不同类型的后过渡金属催化剂, 并检测了它们在烯烃聚合催化活性上的差异^[2,3]. 近年来, Sun 等^[4,5]合成了一系列 N'N'N 三齿配体铁(II)类催化剂. 虽然这类催化剂的配体不是二(亚胺)吡啶[图 1(A)]和二(亚胺)喹啉^[6-9], 而是芳香亚胺-邻二氮杂菲[图 1(B)], 但是它们仍具有较高的烯烃聚合催化活性. Lin 等^[10]合成了应用于降冰片烯(NBE)聚合的双吡啶亚胺镍配合物.

配体对催化活性以及聚合反应机理的影响历来都是研究热点. Ziegler 等^[11-14]应用量子力学方法研究了取代基的空间效应对烯烃聚合机理的影响.

Cruz 等^[15,16]应用定量构效方法(3D-QSAR)研究了茂金属催化剂活性与分子结构的关系, 并能比较准确地预测催化剂活性. 通常, 催化剂活性主要受电子效应和空间效应的影响. Möhring 和 Coville^[17]认为电子效应影响约占 80%. Cruz 等^[16]的研究表明, 电子效应的影响占 60% 左右. 我们的研究发现, 金属原子净电荷(Q_{cm})与催化剂活性呈现较好的相关性^[18-21]. 最近, Zhang 等^[22]应用 MANCC 方法研究了有效电荷(Q_{eff})与中心金属原子为镍(II)、钴(II)和钌(II)类催化剂活性之间的关系.

本文应用 MANCC 方法研究了 14 种 2-亚胺-1,10-邻二氮杂菲铁(II)类催化剂活性^[4]与中心金属原子净电荷以及有效电荷之间的关系.

本文应用 MANCC 方法研究了 14 种 2-亚胺-1,10-邻二氮杂菲铁(II)类催化剂活性^[4]与中心金属原子净电荷以及有效电荷之间的关系.

1 理论和方法

影响烯烃聚合的因素有多种, 如温度、催化剂与助催化剂的摩尔比等. 在本文中, 仅研究基态时电子效应的影响, 通过 Material Studio 软件建立分子模型, 然后进行分子力学(MM)计算.

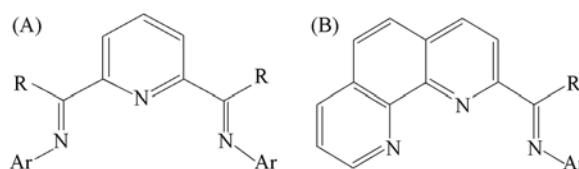


Fig. 1 Bis(imino)pyridine(A) and imino-phenanthroline(B)

R = H or hydrocarbyl; Ar = aryl group.

收稿日期: 2009-05-20.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20674090)资助.

联系人简介: 杨小震, 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事高分子计算机模拟研究. E-mail: yangx@iccas.ac.cn

在模拟中, 选用了 Dreiding 力场^[23]. Dreiding 力场的优点是用较少的参数来准确描述分子的几何构型. 结合本文, 在 Dreiding 力场中加入了 Cl₁和 Fe5 + 2 原子的力场参数. Zhang 等^[21]解释了 Dreiding 力场修改的细节, 表 1 和表 2 列出了新添加的 Dreiding 力场参数.

Table 1 Bond stretch parameters for the Dreiding force field

Bond stretch	K_r	r_0/nm	Bond stretch	K_r	r_0/nm
Fe—N ₂	700.00	0.22700	Fe—Cl	700.00	0.23100
Fe—N _R	700.00	0.21200	Fe—Cl ₁	700.00	0.22800

Table 2 Angle bend parameters for the Dreiding force field

Angle bend	K_θ	$\theta_0/(\text{°})$	Angle bend	K_θ	$\theta_0/(\text{°})$
Cl—Fe—Cl ₁	100.00	111.2	N _R —Fe—Cl ₁	100.00	145.0
N ₂ —Fe—Cl	100.00	100.0	N ₂ —Fe—N ₂	100.00	146.1
N ₂ —Fe—Cl ₁	100.00	100.0	N ₂ —Fe—N _R	100.00	73.0
N _R —Fe—Cl	100.00	100.0			

模拟中的截断半径为 1.25 nm. 化合物 **1**, **7** 和 **10** 的分子结构如图 2 所示, 分子力学与 X 射线衍射得到的一些键长和键角结果列于表 3. 通过比较发现, 两者的误差处于可接受的范围内. 这表明修改后的 Dreiding 力场能较好地描述不对称铁(II)类催化剂分子的几何构型.

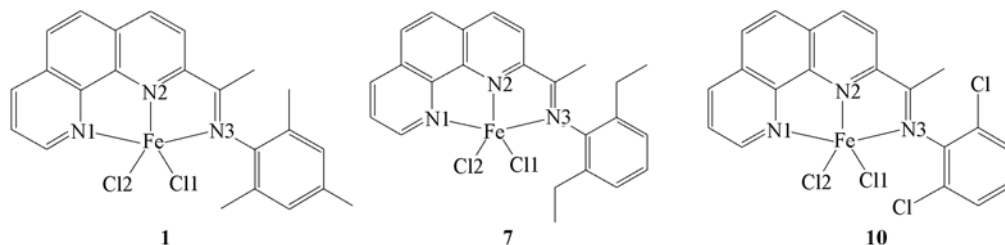


Fig. 2 Simulated molecular structures of complexes 1, 7 and 10

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for complexes 1, 7 and 10

Species	1		7		10	
	X-ray	MM	X-ray	MM	X-ray	MM
Fe—N ₂	0.21262	0.2111	0.2110	0.2109	0.21223	0.2111
Fe—N ₁	0.22643	0.2265	0.2271	0.2265	0.22387	0.2266
Fe—N ₃	0.22296	0.2268	0.2275	0.2269	0.22750	0.2267
Fe—Cl ₁	0.22923	0.2276	0.22806	0.2277	0.22760	0.2278
Fe—Cl ₂	0.23321	0.2305	0.23046	0.2305	0.23292	0.2305
N ₂ —Fe—N ₁	73.36	73.96	73.80	73.98	74.34	73.95
N ₂ —Fe—N ₃	71.86	70.86	71.86	70.72	71.30	70.67
N ₁ —Fe—N ₃	143.38	143.63	144.10	143.25	144.52	143.48
N ₂ —Fe—Cl ₁	150.53	146.09	146.74	147.14	148.63	147.13
N ₁ —Fe—Cl ₁	99.57	100.97	97.95	100.88	101.91	100.89
N ₃ —Fe—Cl ₁	105.01	103.49	104.97	103.10	102.72	103.79
N ₂ —Fe—Cl ₂	99.54	101.32	103.06	99.77	100.50	100.80
N ₁ —Fe—Cl ₂	98.35	95.77	98.20	95.56	93.62	95.80
N ₃ —Fe—Cl ₂	98.32	99.14	99.37	100.10	100.97	99.35
Cl ₁ —Fe—Cl ₂	109.86	112.59	110.04	113.08	110.85	112.06

MANCC 方法建立在分子力学和电荷平衡(QEq)理论上, 通过能量优化和 QEq 相结合的方法获得铁(II)和两卤素原子上的净电荷. 即, 首先用 QEq 给每个原子分配电荷, 然后进行能量优化. 上述两步循环执行至势能达到平衡时, 即能得到原子的最终净电荷.

2 结果与讨论

2.1 铁(II)类化合物 1~6

催化剂 **1**, **2** 和 **3** 结构上的差异是 R₂ 取代基不同(结构见图 3). 由于 R₂ 取代基处于亚胺-碳的对位, 空间位阻效应可以忽略, 因此催化剂活性主要受其电子效应的影响. 净电荷、有效电荷和催化活

性数据列于表4. 图4示出了两种电荷与催化活性的关系.

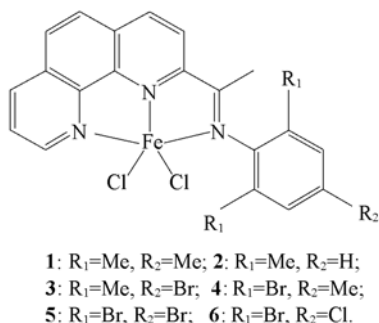


Fig. 3 Structures of Fe(II) complexes 1—6 for ethylene oligomerization

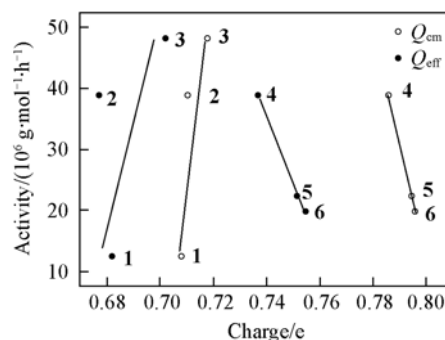


Fig. 4 Relationship between charge and activity of complexes 1—6

The line is guiding the eyesight.

Table 4 Comparison between the net charge on Fe and the effective charge correlated to activity for complexes 1—6

Complex	Net charge/e	Effective charge/e	10^{-6} Activity/ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	Complex	Net charge/e	Effective charge/e	10^{-6} Activity/ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
1	0.708	0.682	12.4	4	0.786	0.737	38.9
2	0.710	0.677	38.9	5	0.794	0.751	22.2
3	0.718	0.702	48.2	6	0.796	0.755	19.6

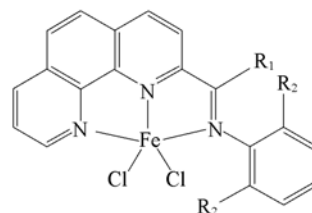
依据 Cossee 机理^[24], 以铁(II)类化合物作催化剂的烯烃聚合反应涉及到阳离子活性中间体, 一般认为活性中心是 $[\text{LFe}-\text{R}]^+$. 中心铁原子的亲电性强弱会影响烯烃的插入反应, 亲电性越强, 越有利于聚合反应的进行. 催化剂 1, 2 和 3 的中心铁原子净电荷分别为 0.708, 0.710, 0.718, 活性随着净电荷的变大而增强. 模拟结果与 Cossee 机理相一致. 有效电荷与活性关系和上述结果类似, 但化合物 2 存在一定程度的偏差.

化合物 4, 5 和 6 的 R_1 是吸电子取代基 ($-\text{Br}$), R_2 分别是 Me, Br 和 Cl 基团, 吸电子能力为 $\text{Me} < \text{Br} < \text{Cl}$, 所以铁原子的净电荷依次为 0.786, 0.794 和 0.796. 活性随着电荷的增加而降低, 模拟结果与 Cossee 机理不一致. 因此, 我们假设可能存在不同于 Cossee 机理的 $[\text{LFe}-\text{R}]^+$ 活性中心. Gibson 等^[25] 认为二价铁离子会被 MAO 氧化成三价铁离子, 活性中心有可能变为 $[\text{LFe}-\text{R}]^{2+}$ 或 $[\text{Fe}(\text{Cl})\text{RL}]^+$ 的形式. 另外, 人们还发现离子对类型的活性中心^[26~28]. 三价铁离子相对于二价铁离子而言, d 轨道上的电子数为 5, 处于半充满状态, 它是一个较稳定的状态. 随着取代基吸电子能力的增强, 活性中心变得越来越不稳定, 不利于烯烃聚合反应的进行, 催化剂活性降低. 有效电荷与活性的关系和上述结果一致.

综上所述, 对于取代基空间效应可以忽略的催化剂, 活性与中心金属原子净电荷有较好的相关性. 有效电荷与活性的关系在 0.7 左右存在转折点, 我们^[21] 曾在前期有关铁(II)类催化剂的研究中也发现了这样的现象.

2.2 Fe(II)类化合物 7~14

这些催化剂都属于酮-亚胺类, 化合物 7~11 的 R_1 取代基是甲基 ($-\text{Me}$), 化合物 12~14 的 R_1 取代基是苯基 ($-\text{Ph}$) (结构见图 5). R_2 取代基位于亚胺-碳的邻位, 既有空间效应又有电子效应, 所以, 催化剂活性受两种效应的共同影响. 首先, 考察了中心金属原子净电荷以及有效电荷与催化剂活性的关系(图 6). 从图 6 可见, 电荷与催化活性的关系在 0.7 左右存在转折点, 当电荷值小于 0.7 时, 活性随着电荷的增加而变大; 当电荷值大于



7: $R_1=Me, R_2=Et$; 8: $R_1=Me, R_2=i\text{-Pr}$;
9: $R_1=Me, R_2=F$; 10: $R_1=Me, R_2=Cl$;
11: $R_1=Me, R_2=Br$; 12: $R_1=Ph, R_2=Me$;
13: $R_1=Ph, R_2=Et$; 14: $R_1=Ph, R_2=i\text{-Pr}$.

Fig. 5 Structures of Fe(II) complexes 7—14 for ethylene oligomerization

0.7 时, 活性随着电荷的增加而降低. 但是, 催化剂 **9**, **12** 与总体趋势存在一定的偏差.

由于乙烯齐聚反应涉及到金属原子与卤素之间单键的断裂. 所以, 键的强度会影响聚合反应的进行. 在模拟中, 我们认为两卤素净电荷的差值(ΔQ)能体现两金属卤素单键的相对强度. 因此, 我们将 ΔQ 与催化活性关联起来(图7). 从图7可以发现, 当 R_2 为供电子基团时, ΔQ 值小于 0.04, 随着 ΔQ 的增大, 催化剂的活性降低; 当 R_2 为吸电子基团时, ΔQ 值大于 0.04, 催化活性也是随着 ΔQ 的增大而降低. 比较发现, 含有吸电子取代基的 ΔQ 值较大, 这主要是由于取代基的吸电子效应造成的.

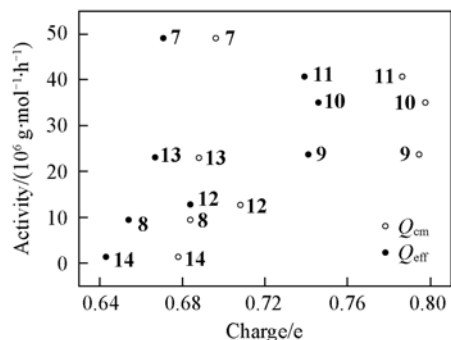


Fig. 6 Relationship between charge and activity for complexes 7—14

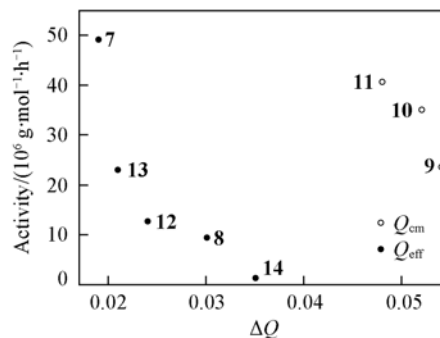


Fig. 7 Relationship between difference of two halogen groups and activity for complexes 7—14

从上述的结果分析发现, ΔQ 值的大小能反应出两金属卤素单键相对强弱, 并和催化剂活性呈现较好的关联性.

3 结 论

本文应用 MANCC 方法研究了铁(II)类催化剂活性与中心金属原子净电荷, 有效电荷以及 ΔQ 之间的关系. 模拟结果表明, 配体取代基的电子效应占主导作用的催化剂, 金属原子中心净电荷与催化剂活性有较好的相关性. 当取代基呈现供电子效应时, 活性随着电荷的增加而增大, 与 Cossee 机理的 $[LFe-R]^+$ 活性中心一致; 当取代基呈现吸电子效应时, 活性随着电荷的增加而降低, 我们推测聚合反应的活性中心可能为 $[LFe-R]^{2+}$ 或 $[Fe(Cl)RL]^+$. 有效电荷与活性之间的关系与上述结果类似, 但电荷在 0.7 左右存在转折点. 在配体取代基的空间位阻效应不能忽略的情况下, 净电荷和有效电荷与催化剂活性未呈现很好的关联性. 对于这类催化剂, 将两卤素净电荷的差值(ΔQ)与催化活性关联起来, 模拟结果表明, ΔQ 值越小, 即两金属卤素单键的强度相当时, 催化剂活性较大. MANCC 方法对设计新类型的催化剂具有一定的指导意义.

参 考 文 献

- [1] Johnson L. K., Killian C. M., Brookhart M. J. Am. Chem. Soc. [J], 1995, **117**: 6414—6415
- [2] Ittle S. D., Johnson S. K., Brookhart M. Chem. Rev. [J], 2000, **100**: 1169—1203
- [3] Britovsek G. J. P., Gibson V. C., Wass D. F. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 1999, **38**: 428—447
- [4] Sun W., Jie S. Y., Zhang S., et al. Organometallics [J], 2006, **25**: 666—677
- [5] Sun W., Hao P., Zhang S., et al. Organometallics [J], 2007, **26**: 2720—2734
- [6] Britovsek G. J. P., Bruce M., Gibson V. C., et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**: 8728—8740
- [7] Britovsek G. J. P., Mastroianni S., Solan G. A., et al. Chem. Eur. J. [J], 2000, **6**: 2221—2231
- [8] Chen Y., Qian C., Sun J. Organometallics [J], 2003, **22**: 1231—1236
- [9] Hoarau O. D., Gibson V. C. Polym. Mater. Sci. Eng. [J], 2001, **84**: 532—533
- [10] WANG Yuan-Yuan (王媛媛), ZHU Fang-Ming (祝方明), LIN Shang-An (林尚安). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2008, **29**(8): 1684—1688
- [11] Deng L., Margl P., Ziegler T. J. Am. Chem. Soc. [J], 1999, **121**: 6479—6487
- [12] Michalak A., Ziegler T. Kinet. Catal. [J], 2006, **47**: 310—325
- [13] Chan M. S. W., Deng L., Ziegler T. Organometallics [J], 2000, **19**: 2741—2750
- [14] Deng L., Woo T. K., Carvallo L., et al. J. Am. Chem. Soc. [J], 1997, **119**: 6177—6186

- [15] Cruz V., Ramos J., Muñoz-Escalona A., *et al.*. *Polymer*[J], 2004, **45**: 2061—2072
- [16] Cruz V., Ramos J., Martínez S., *et al.*. *Organometallics*[J], 2005, **24**: 5095—5102
- [17] Möhring P. C., Coville N. J. *J. Mol. Catal.* [J], 1992, **77**: 41—50
- [18] Guo D., Yang X., Yang L., *et al.*. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* [J], 2000, **38**: 2232—2238
- [19] Guo D., Yang X., Liu T., *et al.*. *Macromol. Theory Simul.* [J], 2001, **10**: 75—78
- [20] Guo D., Han L., Zhang T., *et al.*. *Macromol. Theory Simul.* [J], 2002, **11**: 1006—1012
- [21] Zhang T., Sun W., Li T., *et al.*. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2004, **218**: 119—124
- [22] Zhang X. F., Duan B. G., Sun W., *et al.*. *Sci. China, Ser. B*[J], 2009, **52**(1): 48—55
- [23] Mayo S. L., Olafson B. D., Goddard III W. A. *J. Phys. Chem.* [J], 1990, **94**: 8897—8909
- [24] Cossee P. *J. Catal.* [J], 1964, **3**: 80—88
- [25] Britovsek G. J. P., Clentsmith G. K. B., Gibson V. C., *et al.*. *Catal. Commun.* [J], 2002, **3**: 207—211
- [26] Bryliakov K. P., Semikolenova N. V., Zudin V. N., *et al.*. *Organometallics*[J], 2004, **23**: 5375—5378
- [27] Talsi E. P., Babushkin D. E., Semikolenova N. V., *et al.*. *Macromol. Chem. Phys.* [J], 2001, **202**: 2046—2051
- [28] Zakharov I. I., Zakharov V. A. *Macromol. Theory Simul.* [J], 2004, **13**: 583—591

Relationship Between Catalytic Activity and Metal Atom Net Charge of Iron Complex Bearing 2-Imino-1,10-phenanthrolyl Ligand

DUAN Bao-Gen¹, KONG Bin¹, SUN Wen-Hua², YANG Xiao-Zhen^{1*}

(1. *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry,*

2. Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract The metal atom net charge correlation (MANCC) method was used to study catalytic activities of a series of asymmetric iron complexes bearing 2-imino-1, 10-Phenanthrolyl ligands for ethylene oligomerization. If the catalytic activity is influenced mostly by electronic effect, it has a good correlation to the metal atom net charge. In general, catalytic activities of iron complexes bearing electron-donating alkyl groups increase with the net charges increasing. On the contrary, with the net charges increasing, catalytic activities decrease while the complexes contain electron-withdrawing halogen groups. Based on the above results, we speculated that two different activated centers probably existed in ethylene oligomerization which are $[\text{LFe—R}]^+$ and $[\text{LFe—R}]^{2+}$ ($[\text{Fe}(\text{Cl})\text{RL}]^+$). When both the electronic and steric effects of coordinative ligand affect the catalytic activity, the charge difference on the two halogen atoms was correlated with it. And it is found that the catalytic activity is improved corresponding to the smaller charge difference.

Keywords Molecular mechanics; Charge equilibration; Ethylene oligomerization; Catalytic activity

(Ed.: Y, I)