

烯烃催化聚合反应中的区位选择性和 Mulliken 位置电荷

刘 颖¹, 段纪东², 张洪波², 刘 跃^{1*}

(1 沈阳师范大学化学与生命科学学院, 沈阳 110034; 2 沈阳师范大学实验中心, 沈阳 110034)

摘要:根据茂金属和水杨酸亚胺基后过渡金属催化聚合烯烃反应机理的密度泛函计算化学研究结果,从反应物和过渡态的角度论述了烯烃催化聚合体系中 Mulliken 位置电荷与区位选择性的相关性。反应物和过渡态对反应的区位选择性有不同影响。反应物通过位置电荷影响前线分子轨道,进而决定反应的区位选择性;过渡态通过位置电荷的离域程度决定反应的区位选择性。不同的区位选择性导致两种不同的聚合反应机理:1,2-和2,1-插入反应。1,2-插入反应机理生成正碳离子中间体,2,1-插入反应机理生成负碳离子中间体。过渡态中正碳离子电荷离域程度大的发生1,2-插入反应活化能小;过渡态中负碳离子电荷离域程度大的发生2,1-插入反应活化能小。不同催化体系构型由此产生不同区位选择性;而构型与区位选择性的关系与体系 Mulliken 电荷分布相关。只有 Mulliken 电荷给出最好的相关,可能是由于 Mulliken 电荷是通过轨道系数得到的。材料设计是科学研究中的重要课题。Mulliken 位置电荷与区位选择性的相关性规律对高分子聚烯烃材料的设计有重要意义。

关键词:交叉偶联反应; 区位选择性; 位置电荷; 烯烃聚合; 催化

化学反应性能受化学反应体系的电荷分布的影响。Hammett 方程说明取代和未取代反应物的电荷分布直接影响化学反应速度和化学平衡常数^[1]。杨小震等^[2]发现前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂的电荷对聚合催化活性的影响规律有差别。材料设计是科学研究中的重要课题^[3]。通过镍、钯等过渡金属催化剂催化生成 C—C 键的交叉偶联反应(Catalyzed Cross-Coupling)的反应活性高、区位选择性好^[4],在材料设计中有重要意义。区位选择性^[5,6,7]也是聚烯烃高分子材料设计关心的重要问题之一。研究 Mulliken 位置电荷与区位选择性的相关性规律对高分子聚烯烃材料的设计有重要意义。根据茂金属和后过渡金属镍、钯的烯烃催化聚合机理研究^[8~17],我们发现烯烃催化聚合的区位选择性与催化体系中关键位置的 Mulliken 电荷有很好的相关性^[18~19]。

1 烯烃催化聚合的区位选择性

水杨醛亚胺基镍、钯的烯烃催化聚合体系如图1所示,烷基的碳原子C4在催化剂分子平面中。催化体系中有烷基在配位原子N对面的异构体I和烷基在配位原子O对面的异构体II。烯烃单体以(键垂直于催化剂平面的方式与催化中心结合,双键碳原子C1和C2分别在催化剂平面的上面和下面。聚合反应过程中,烷基的碳原子C4与平面的上面的碳原子C2成键的反应称为1,2-插入反应;碳原子C4与平面的下面的碳原子C1成键的反应称为2,1-插入反应。1,2-插入反应和2,1-插入反应将给出不同区位反应的产物。从几何构型上看,无论是异构体I还是异构体II,都可以发生1,2-插入反应和2,1-插入反应。但是理论和实验研究表明异构体I和异构体II的区位选择性不同。异构体I容易发生1,2-插入,异构体II容易发生2,1-插入^[18]。茂金属催化体系有类似结果^[19]。因此图1催化剂中的两个配位原子如果都是N原子、或者都是O原子、或者如图1两个配位原子分别是N和O,得到的产物立构将是不同的。搞清为什么异构体I和异构体II有不同的区位选择性,对于聚烯烃产物的设计有重要意义。

基金项目:辽宁省教育厅科研基金项目(项目编号L2010518);辽宁省社科联立项课题(项目编号2010lsktjyx-52);沈阳师范大学资助课题(编号JG2009-ZD017);

作者简介:刘颖(1965-),女,教授,主要从事聚合机理、材料设计、计算化学等研究;

* 通讯联系人, Tel 024-86593301, E-mail: yueliusd@163.com.

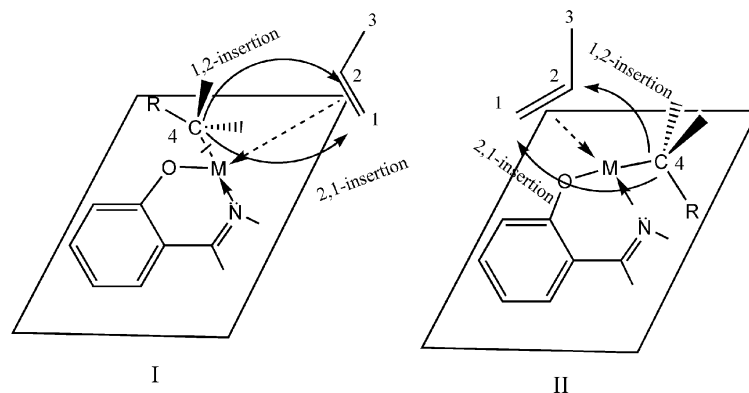


图 1 水杨醛亚胺基后过渡金属烯烃催化聚合体系中的 I 和 II 两种异构体

M: 后过渡金属

Figure 1 Isomers I and II for neutral salicyladiminato palladium(II) and nickel(II) catalysts

2 烯烃催化聚合机理

在 1,2-插入反应中,烷基的碳原子 C4 与烯烃的碳原子 C2 成键,这时金属原子 M 必须与烯烃的碳原子 C1 成键才符合 Lewis 价键理论(如图 2 所示)。烷基转移到烯烃的碳原子 C2 上后,原来被烷基占据的位置空出来,可以接受另一个烯烃单体,使聚合反应得以保持。对于 2,1-插入反应也有类似的结果。从得到的产物角度分析,烷基转移到烯烃的双键碳原子上和烯烃单体插入 M-C4 键中,结果完全等价。

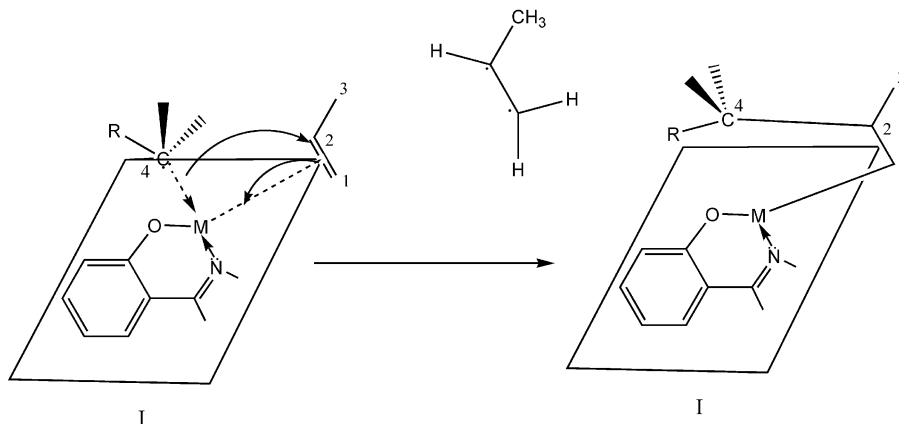


图 2 Lewis 价键理论与插入反应

Figure 2 Lewis valence theory and insertion reaction

3 烯烃催化聚合的区位选择性与 Mulliken 电荷

根据过渡态结构和过渡态的振动分析,发现 1,2-插入反应是金属原子 M 首先与烯烃双键上的碳原子 C1 成键,使碳原子 C2 成为正碳离子,然后烷基碳原子 C4 带着一对电子与烯烃双键上的碳原子 C2 成键;而 2,1-插入反应则是烷基碳原子 C4 带着一对电子首先与烯烃双键上的碳原子 C1 成键,使碳原子 C2 成为负碳离子,然后金属原子 M 与烯烃双键上的碳原子 C2 成键。(如图 3 所示)

因此 1,2-插入反应的特征是碳原子 C2 为正碳离子,2,1-插入反应的特征是碳原子 C2 为负碳离子。这个结果与 Schenck 等^[20]的结果一致:催化剂带正电,1,2-插入反应容易发生,而负电荷密集的中性催化剂容易发生 2,1-插入反应。实际上茂金属阳离子催化剂容易催化聚合 1,2-插入产物,后过渡金属中性催化剂容易催化聚合 2,1-插入产物。

根据上面的讨论可以说明异构体 I 容易发生 1,2-插入,异构体 II 容易发生 2,1-插入。当异构体 I 和

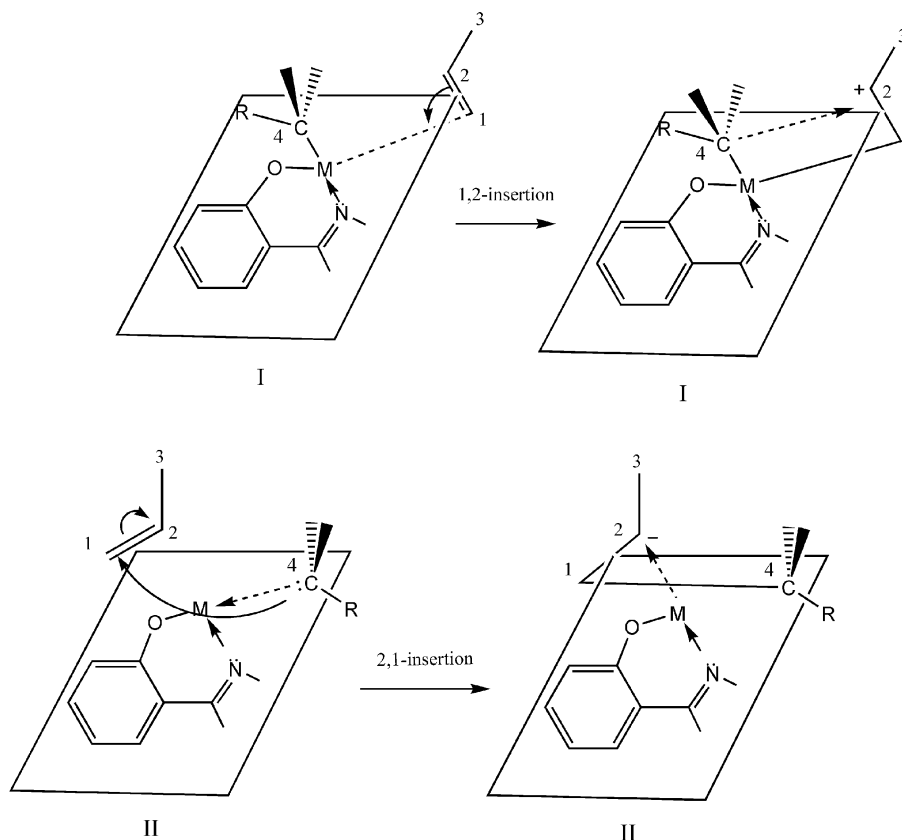


图3 1,2-和2,1-插入反应的细节
Figure 3 1,2- and 2,1-insertion reactions

异构体 II 都发生 1,2-插入反应时, 尽管碳原子 C2 的 Mulliken 电荷都是正, 但是异构体 I 的碳原子 C2 的 Mulliken 正电荷比异构体 II 的小, 即异构体 I 的碳原子 C2 上的 Mulliken 电荷被更多地离域到其它原子上, 致使异构体 I 的 1,2-插入反应比异构体 II 的 1,2-插入反应更容易。这个结果得到大量模型计算的验证^[18]。在研究 1,2-迁移反应时, Phelan 等^[21]也发现过渡态电荷越离域, 反应的活化能越低。当异构体 I 和异构体 II 都发生 2,1-插入反应时, 尽管碳原子 C2 上的 Mulliken 电荷都是负值, 但是异构体 II 的碳原子 C2 上的 Mulliken 负电荷比异构体 I 的小, 即异构体 II 的碳原子 C2 的 Mulliken 电荷被更多地离域到其它原子上, 致使异构体 II 的 2,1-插入反应比异构体 I 的 2,1-插入反应更容易。茂金属催化体系有类似结果^[19]。需要注意的是, 只有 Mulliken 电荷与反应的区位选择性有理想的相关性, 可能是由于 Mulliken 电荷直接与分子轨道中组分原子的轨道系数相关。

反应物对化学反应的影响规律不同于过渡态对化学反应的影响规律。过渡态电荷离域情况对化学反应有重要影响, 而反应物对化学反应的影响主要需要从前线轨道角度分析。从反应物角度分析^[19], 茂金属催化聚合烯烃是通过不同反应物构型实现 1,2-和 2,

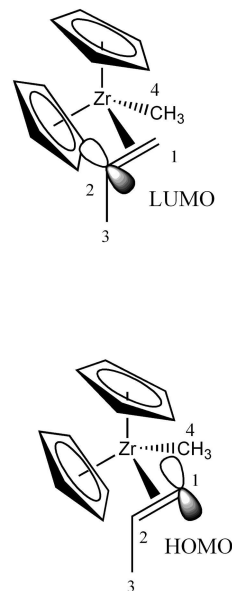


图4 茂金属催化剂的前线分子轨道
Figure 4 Frontier orbitals in metallocene catalyst

1-插入反应。2,1-插入反应物构型的烷基碳原子 C4 上带的负电荷大,按 2,1-插入的方式反应进攻能力强,1,2-插入反应物构型中烷基碳原子 C4 的进攻能力弱。茂金属催化剂容易催化聚合 1,2-插入反应,这是因为发生 1,2-插入反应的反应物构型的 HOMO 和 LUMO 的间隙小于 2,1-插入反应物构型的间隙。在 1,2-和 2,1-插入反应物构型中,碳原子 C1 都带负电,碳原子 C2 都带正电。但是 1,2-插入反应物构型中碳原子 1 都带的负电荷较大,碳原子 C2 都带的正电荷较大。分子带正电荷,分子中各分子轨道能量降低;分子带负电荷,分子中各分子轨道能量升高^[22]。计算^[19]表明反应物的 HOMO 轨道中碳原子 C1 的原子轨道系数较大,LUMO 轨道中碳原子 C2 的原子轨道系数较大(图 4)。因此茂金属催化剂催化聚合 1,2-插入反应物时,HOMO 中碳原子 C1 上较大的负电荷,与 LUMO 中 C2 上较大的正电荷,使 LUMO 与 HOMO 的能隙减小。除了电荷,agostic 对催化聚合反应也有重要影响^[23, 24]。

4 结束语

大量新型高效催化聚合催化剂的出现,使人们有能力合成大量不同结构的聚合产物,令人信服地表明材料设计的重要进展。但是在众多成功材料设计报导的背后还是交杂着幸运和艰难的工作^[25~26]。Mulliken 位置电荷与区位选择性的相关性研究仅仅是聚烯烃分子设计的一个方面,真正实现从一张白纸出发的材料设计,还需要其它工作的配合。因为本工作较多地采用了大学本科的概念解决问题,我们在本科教学中引入了相关内容,目的是说明本科知识的重要性,鼓励学生打好本科基础。实际上有很大一部分科学研究是利用已有的基础理论解决实际问题。

参考文献:

- [1] Jaffé H H. Chem Rev, 1953, 53(2):191.
- [2] Zhang T, Suna W-H, Li T, Yang X. J Mol Cat A: Chemical 2004, 218:119.
- [3] 张明革, 洪瀚, 阎卫东, 贺大为, 胡友良. 高分子通报, 2001, (6):1
- [4] Negishi E, Wang G, Rao H, Xu Z. J Org Chem 2010, 75(10): 3151.
- [5] Che C, Zhang H, Zhang X, Liu Y, Liu B. J Phys Chem A, 2003, 107(16):2929.
- [6] Henry D J, Coote M L, Gmez-Balderas R, Radom L. J Am Chem Soc, 2004, 126(6): 1732.
- [7] Sun H, Huang X R, Pan X M, Wang R S, Sun C C. Inter J Chem Kinet, 2009, 41(6):394.
- [8] Lin B, Liu L, Fu Y, Luo S, Chen Q, Guo Q. Organomet, 2004, 23(9):2114.
- [8] Zeller A, Strassner T. J Organomet Chem, 2006, 691(21): 4379.
- [9] Srebro M, Mitoraj M, Michalak A. Can J Chem, 2009, 87: 1039.
- [10] Liu Y, Drew M G B, Liu Y. J Mol Struct: Theochem, 2007, 821: 30.
- [11] Li Z, Liu L, Fu Y, Guo Q. J Mol Struct: Theochem, 2005, 757(1~3): 69.
- [12] Liu Y, Liu Y, Drew M G B, Liu J. Chin J Chem, 2003, 21(5):481.
- [13] 刘佳雯, 刘颖, 杨小震, 刘跃. 高分子学报, 2004, 3: 333.
- [14] 刘跃, 杨照地, 刘颖. 化学学报, 2003, 61(10): 1528.
- [15] 刘跃, 刘佳雯, 杨小震. 物理化学学报, 2002, 18(12):1068.
- [16] Liu Y, Zhang M, Drew M G B, Yang Z, Liu Y. J Mol Struct: Theochem, 2005, 726(1~3): 277.
- [17] Yang Z, Liu Y, Liu Y. Chinese J Struct Chem, 2005, 24(6), 723.
- [18] Liu Y, Drew M G B, Liu Y. J Mol Struct: Theochem, 2007, 809: 29.
- [19] Liu Y, Liu Y, Drew M G B. Struct Chem, 2010, 21(1): 21.
- [20] Schenck H von, Akermarck B, Svensson M. J Am Chem Soc, 2003, 125: 3503.
- [21] Phelan N F, Jaffe H H, Orchin M. J Chem Educ 1967, 44: 626.
- [22] Henri-Rousseau O, Texier F. J Chem Educ 1978, 55: 437.
- [23] Lein M. Coordination Chem Rev, 2009, 253 (5~6): 625.
- [24] 刘靖疆. 基础量子化学与应用, 北京: 高教出版社, 2004, 306~308, 343.
- [25] 贾秀华, 鲁玉祥, 齐国良. 石油化工, 2009, (9): 1016.
- [26] Talarico G, Busico V, Cavallo L. J Am Chem Soc, 2003, 125 (24): 7172.

Correlation between Mulliken Site Charge and Regioselectivity in Catalysed Olefinic Polymerization

LIU Ying¹, DUAN Ji-dong², ZHANG Hong-bo², LIU Yue^{1,*}

(¹ College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China;

² Experimental Center, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: Based on density functional theory computations for polymerization reaction mechanisms via metallocene and neutral salicyladiminato palladium (II) and nickel (II) catalysts, the correlation between regioselectivity and Mulliken site charge in catalyzed olefin polymerization was discussed from the view of reactants and transition states. The effects on regioselectivity of the catalyzed polymerization by reactants and transition states are significantly different. The reactant influences regioselectivity of a reaction by the site charge effect on frontier orbits, while the transition state influences regioselectivity by the site charge delocalization. Different regioselectivity results in two different polymerization mechanisms, 1,2- and 2,1-insertion polymerization mechanisms. 1,2-insertion mechanism gives a cation intermediate, while 2,1-insertion mechanism gives an anion intermediate. The more delocalized the charge on a cation in the transition state is for a catalyst configuration, the lower the active energy will be for 1,2-insertion reaction of that configuration; the more delocalized the charge on an anion in the transition state is, the lower the active energy will be for 2,1-insertion. Thus the regioselectivity is different for different catalyst configurations. And this difference is correlated with the charge distribution in the catalyst. Only Mulliken charges are correlated very well, possibly because it originated from the coefficients of the orbitals. Material design is a very important topic in scientific research. So the conclusions of correlation between regioselectivity and Mulliken site charge in catalyzed olefin polymerization are significant for olefin polymer design.

Key words: Catalyzed Cross-Coupling reaction; Regioselectivity; Site charge; Olefin polymerization; Catalysis