

## [综合评述]

## 过渡金属配合物催化剂及其分子设计构思的发展与相互作用\*

万惠霖 袁友珠 高景星 张鸿斌 蔡启瑞

(厦门大学化学系, 物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005)

**摘要** 讨论了某些不对称合成和 $\alpha$ -烯烃定向配位聚合及 $\alpha$ -烯烃氢甲酰化的过渡金属配合物定向络合催化剂的发展与催化剂分子设计构思的发展及相互促进作用, 并藉以说明过渡金属配合物定向络合催化剂的分子设计已具备向计算机辅助设计发展的科学基础.

**关键词** 不对称合成, 定向配位聚合, 氢甲酰化, 催化剂分子设计

**分类号** O643.31

催化剂设计可粗分为工程设计和分子设计. 催化剂分子设计的目的在于为特定的化学转化设计出具有高催化功能的化学物质, 为新催化剂的选择和研制指引方向. 催化剂分子设计是建立在分子催化基础上的, 即建立在对催化剂的结构与功能关系有着深入到分子、原子水平的认识基础上的. 催化剂分子设计既可为催化剂体系的选择和研制指引方向, 反过来又需根据催化剂研制、表征和评价结果与预期目标的对比来调整设计方案, 乃至补充某些必要的分子催化信息, 并通过分子设计与反复调试而趋近自洽优化结果. 分子催化研究的发展与催化剂分子设计及其用于催化剂研制实践的发展是相互促进的. 目前仅有少数类型的催化反应和催化剂的结构与功能关系了解得比较清楚, 催化剂分子设计构思的发展也比较深入. 如具有择形催化功能的分子筛催化剂和具有定向配位催化功能的过渡金属配合物催化剂等. 但这些发展至今仍然依靠分子设计的创新构思与大量研制、调试的实验工作相结合来获得. 关于有机金属催化剂(更广泛些就是金属配合物催化剂)的研制, 直至最近才有计算机辅助催化剂分子设计软件开发的报道<sup>[1]</sup>. 与此对比, 药物合成已初步开发出不少的计算机辅助分子设计软件, 并取得一定的应用效果<sup>[2]</sup>. 药物合成的分子设计主要建立在药理和药物分子与蛋白质等生物高分子受体的结构契合基础之上; 蛋白质结构测定的精度(分辨率一般低于0.1~0.2 nm)比过渡金属配合物催化剂的低得多, 而且生物高分子还有塑性和诱导变构等问题. 因此, 蛋白质受体与药物分子的结构契合(所谓的锁-钥契合), 比起化学反应物种与过渡金属配合物催化剂的定向配位络合要复杂得多. 可见过渡金属配合物定向络合催化剂的分子设计早发展计算机辅助设计(CAD)的专家系统.

本文讨论了3种类型的过渡金属配合物定向络合催化剂的发展与催化剂分子设计构思发展的相互促进作用, 并藉以说明过渡金属配合物定向络合催化剂的分子设计早已具备向计算机辅助设计发展的基础. 这3种典型的过渡金属配合物定向络合催化剂为: 某些类型的不对称合成催化剂, 多次更新换代的 $\alpha$ -烯烃定向配位聚合催化剂和 $\alpha$ -烯烃氢甲酰化催化剂. 前两类催化剂的定向络合催化选择性是对映体选择性和等规/间规配位聚合选择性, 皆属于立体异构选择性范畴, 而后一类催化剂的定向选择性是正构/异构( $n/i$ )选择性, 属于区位选择性

收稿日期: 1997-02-14. 联系人及第一作者: 万惠霖, 男, 58岁, 教授, 博士生导师.

\* 国家自然科学基金和中国石油化工总公司联合资助课题.

范畴. 这些反应相对于涉及反应分子中其它官能团的副反应则属于化学选择性范畴. 后两类反应有时也可采用特殊设计的手性催化剂, 并获得同时具有对映体选择性的产物.

## 1 某些反应类型的不对称合成催化剂的发展

不对称催化是手性增殖过程, 即用少量催化剂(其手性源为不对称催化剂的手性配体)为模板, 控制反应物的对映体选择性, 通过催化循环产生大量的光学活性物质, 因而是实现不对称合成最有效的手段. 近 20 年来, 不对称催化在不对称加氢、不对称环氧化、不对称环丙烷化、不对称异构化、不对称氢氰化等反应中已取得了重要成果, 其对映体过量百分数已超过 90%, 有的甚至接近 100%; 包括左旋-多巴、薄荷醇和拟除虫菊酯等近十个不对称催化合成反应已实现工业化. 不对称催化在药物、农药、香料合成等方面的用途正日益扩大. 迄今, 所研究的不对称催化反应绝大多数为均相催化反应, 所用催化剂为过渡金属手性配合物.

不对称催化是“四维化学”. 高效的不对称催化过程要求催化体系有理想的三维结构及与之适应的反应动力学特征, 包括对催化剂(中心金属和配体)、底物分子和反应条件的合适选择. 其中, 手性配体的设计和合成至关重要, 必须使之具有恰当的功能、构型及构型的刚性与柔韧性. 在适宜的反应条件下, 通过催化剂的分子识别过程能够对反应物基态和过渡态结构的稳定性及反应活性进行巧妙的控制, 即对反应物分子及其过渡态的空间取向和反应通道进行控制, 从而达到提高立体选择性并有足够活性的目的.

Noyori 等<sup>[3]</sup>合成了被誉为超手性配体的联萘膦 BINAP, 这是一种旋转受阻异构体, 且能与中心金属形成环状结构, 因此具有一定的刚性; 但其 C(1)—C(1')轴可适当旋转和调整, 双膦与中心金属原子螯合生成的是七元环, 故而又有一定的柔韧性和结构可调整性. 此外, 与 CHIRAPHOS 和 DIPAMP 等手性配体一样, BINAP 具有低阶次的  $C_2$  对称轴, 能减少反应中非对映异构体过渡态可能出现的数目, 使活性物种比较单纯, 产物较易提纯.

Halpern 及 Brown 等<sup>[4,5]</sup>基于对反应中间体的 NMR、X 射线结晶学研究及对反应动力学的详细分析, 阐明了 Rh-膦配合物催化的 (*Z*)- $\alpha$ -乙酰胺基肉桂酸酯不对称加氢的反应机理, 即底物分子以其烯键和酰胺基中羰基与  $Rh^I$  配位形成螯形配合物;  $H_2$  对金属的氧化加成及  $Rh^{III}$  二氢化合物中间体的形成, 2 个氢基配体对底物烯键的连续邻位转移(还原消去)从而完成这种催化循环(图 1). 如二膦手性配体具有  $C_2$  对称性, 一方面由于烯键能以其 *re* 面或 *si* 面与  $Rh^I$  配位络合, 故可形成两种烯酰胺配合物的非对映异构体; 另一方面, 动力学研究结果表明, 室温下涉及金属中心和非对映异构体配键的  $H_2$  的氧化加成, 是诸基元反应中第一个不可逆的立体控制步骤. 因而两种非对映体配合物的相对浓度(即相对热力学稳定性)和反应活性决定了产物的对映体选择性.

该类反应所用的催化剂是 (*S,S*)-CHIRAPHOS-Rh 或 (*R,R*)-DIPAMP-Rh, 底物为 (*Z*)- $\alpha$ -乙酰胺基肉桂酸甲酯(MAC)或乙酯(EAC). 研究结果表明, 过量的主要非对映体 MAC-Rh 配合物并未转化成相应的主要对映体产物, 而较不

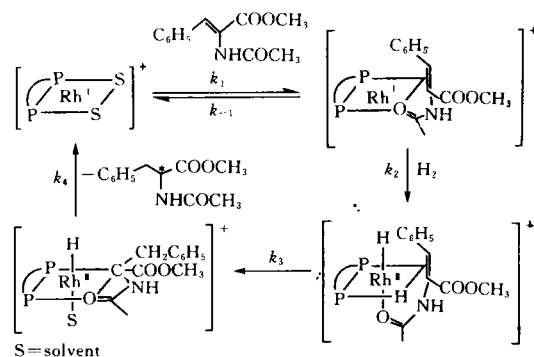


Fig. 1 Mechanism of Rh-based asymmetric hydrogenation

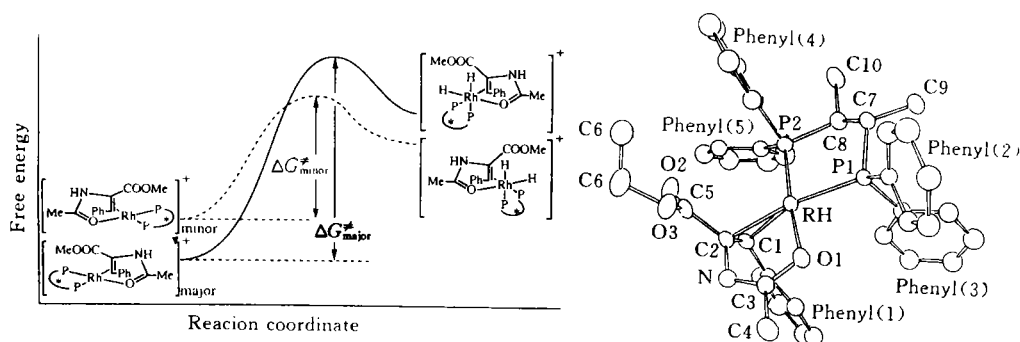


Fig. 2 Reactivity of diastereometric substrate-Rh complexes and crystal structure of the major  $[\text{Rh}(\text{S},\text{S})\text{-chiraphos}(\text{EAC})]^+\text{ClO}_4^-$  complex

稳定的次要 $[\text{MAC-Rh}-(\text{CHIRAPHOS})]_{\text{minor}}^+$ 配合物却导致了主要对映体(*R*)-苯丙氨酸酯的生成。这是因为 $[\text{MAC-Rh}-(\text{CHIRAPHOS})]_{\text{minor}}^+$ 与 $\text{H}_2$ 反应的过渡态能垒比其主要异构体的过渡态能垒要低,生成的 $\text{Rh}^{\text{III}}$ 二氢基络合物也比较稳定。此外, Halpern 等<sup>[6]</sup>用 XRD 测定了主要非对映体配合物 $[(\text{S},\text{S})\text{-}(\text{CHIRAPHOS})\text{-Rh}-(\text{EAC})]_{\text{major}}^+$ 的结构(图 2),由此加氢应产生 *S*-对映体,但由于次要的非对映体配合物与 $\text{H}_2$ 反应的活性至少比前者高上百倍(催化剂较有效地结合反应过渡态),所以得到的主要产物是 *R*-异构体。类似的例子还有(*R,R*)-DIPAMP-Rh 催化的上述反应及 $[(\text{R})\text{-BINAP-Rh}]^+$ 催化的(*Z*)- $\alpha$ -苯酰胺基肉桂酸加氢等。这表明在不对称催化中,用谱学(XRD、NMR 等)方法能够检测到的热力学稳定的始态或中间体配合物很可能不直接与主要的催化循环有关(或很少参与);为获得高的立体选择性,手性金属配合物催化剂不仅要加速反应的进程,还要能以大约 10 kJ/mol 活化自由能差异的精确性区别非对映体过渡态。

上述重要研究结果将为有关不对称催化剂设计构思的形成和发展及其在结构、机理和动力学信息的运用方面提供重要参考。

## 2 $\alpha$ -烯烃配位聚合 Ziegler-Natta 型催化剂的多次更新换代

用 Ziegler-Natta 型配位聚合方法生产的世界三大合成材料(合成塑料、合成纤维、合成橡胶,它们的产量吨位比约为 8 : 1.2 : 0.8),近年来已占 40%左右。Ziegler-Natta 型催化剂已开始发展到了第三代<sup>[7]</sup>。这三代催化剂体系的“主催化剂”是 IVB—VIII 族过渡金属卤化物、烷氧化合物或金属茂氯化物,“共催化剂”是 IIIA—IA 族金属烷基化合物,或含卤素、氧的 IIIA 金属烷基化合物。第一代催化剂体系用于  $\alpha$ -烯烃聚合时,典型的体系是由 Ti、V 或 Cr 等的过渡金属卤化物(或烷氧基化合物等)和烷基铝(或烷基铝氯化物)组成,均不用载体。Natta<sup>[8]</sup>从夹层型  $\text{TiCl}_3$  的晶体结构出发,指出  $\alpha$ -烯烃的螺旋性等规定向聚合与夹层状  $\text{TiCl}_3$  晶体活性中心具有不对称结构有关(60 年代初我们发现,不对称性结构也从  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  晶体中钛离子相邻氯离子的诱导偶极矩及其取向的计算结果得到反映)。关于  $\alpha$ -烯烃定向聚合机理,60 年代初 Cossee<sup>[9]</sup>曾提出了著名的单金属活性中心模型,它是夹层型  $\alpha$ - $\text{TiCl}_3$  晶体的侧面上含 1 个空配位(单个  $\text{Ti}^{\text{III}}$ 上)和 1 个烷基配体 R 的八面体结构的中心  $\text{Ti}^{\text{III}}$ 离子,其它 4 个配体是氯离子。Cossee 机理的要点是:烯烃分子在空位上与活性中心的过渡金属配位络合, R 基配体按邻位转移插入机理,通过 1 个四中心过渡态转移到  $\alpha$ -烯烃配位的  $\beta$ -碳上,形成增长 2 个碳链节(并多一个  $\text{CH}_3$  侧基)的链( $\text{R}'$ 或  $\text{P}$ ),并与空配位互换了位置,接着 P 再转移到原来

的位置上腾出空配位,恢复原来的活性中心构型以进行下一轮的催化循环. 60年代中期, Arlman、Cossee(基于单金属活性中心模型)及 Boor(基于双金属活性中心模型)<sup>[9~19]</sup>在深入分析已知的  $\text{TiCl}_3$  夹层状晶体侧面结构特点的基础上,较好地说明了  $\alpha$ -烯烃等规配位聚合活性中心微环境的立体化学控制因素. Boor<sup>[13~19]</sup>对 Lewis 碱添加剂的作用也进行了较系统的考察,说明了其主要作用是堵塞那些空间位阻太小、定向配位功能不够好的活性位,如边角的一些较大的空位;但 Lewis 碱添加剂也起着一定的电子因素作用. Natta、Cossee、Arlman 和 Boor 等工作<sup>[8~19]</sup>都隐含着催化剂体系的分子设计构思. Cossee 机理虽被广泛引用,但还有些问题不容易用其来说明<sup>[7]</sup>. 最近, Ystenes<sup>[20]</sup>提出了所谓的“扳机机理”,其设想大意可理解为:1个候补的单体分子紧跟在配位络合着的单体旁边,有随时乘机挤进配位界之势,当配位单体的  $\pi$ -键刚开键准备插入到  $\text{M}-\text{R}$  键之间时,旁边的候补单体分子  $\pi$ -键就开始与金属中心部分络合,及时补偿键能的损失,以降低过渡态能垒、协助促进配位单体分子的邻位插入. 值得注意的是,这里并未明显提出是邻位转移插入.

70年代中期,以  $\text{MgCl}_2$  为载体的 Lewis 碱-金属烷基物- $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2$  负载型催化剂在  $\alpha$ -烯烃聚合方面取得了很大成功. 这类负载型催化剂体系被称为第二代 Ziegler-Natta 催化剂<sup>[7]</sup>. 它能大幅度地提高钛的利用率和定向聚合效率,并可防止暴聚;对丙烯定向聚合,由于载体  $\text{MgCl}_2$  与  $\alpha$ - $(\delta)$ - $\text{TiCl}_3$  同属夹层状晶型,晶胞大小相近,所以有利于活性组份  $\text{TiCl}_3$  被诱导形成夹层状同晶薄层并均匀地负载在载体晶体表面,与金属烷基物和 Lewis 碱紧密接触,使得这类催化剂不但具有很高的比活性,而且有很高的等规选择性. 可见第二代 Ziegler-Natta 催化剂的研制成功,包括载体及 Lewis 碱添加剂的合理选择,主要是建立在上述丙烯聚合立体选择性控制因素与催化剂晶体结构、夹层晶体侧面活性中心的形成及作用模式的关系等分子催化研究基础上的. 但这种多相催化剂表面很不均匀,存在着多种微环境不同、反应动力学参数也不同的活性位,因此,聚合物分子量分布很宽,动力学分析困难.

第三代 Ziegler-Natta 催化剂是均相催化剂体系. Breslow<sup>[21]</sup>和 Natta<sup>[22]</sup>发现金属茂类均相 Ziegler-Natta 催化剂体系( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-AlR}_2\text{Cl}$ )乙烯聚合活性低,对丙烯聚合无活性. 1980年, Kaminsky 等<sup>[23]</sup>用甲基铝氧齐聚物(MAO)与 IVB 族金属茂制成活性极高的乙烯聚合催化剂,如  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$  催化剂在 20 °C 时乙烯生产能力高达  $9 \times 10^2 \text{ g PE}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ ,但这种催化剂活性中心对称性不够低,只能生产无规聚丙烯. 可以设想,若在均相配位催化剂的活性中心周围构建一种类似于层状  $\text{TiCl}_3$  活性中心那样的具有空间位阻的不对称微环境,则有可能用于丙烯的定向聚合. 80年代初, Brintzinger 等<sup>[24,25]</sup>合成了属于金属二茂基配合物类型的外消旋乙烯桥连(本文以斜体 *Et* 表示)二茛基锆二氯化物  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 、四氯化物  $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  及内、外消旋的钛同系物,并与 MAO 配成均相 Ziegler-Natta 催化剂. 其中,外消旋的  $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$  和  $\text{rac-Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$  均相体系能高活性地催化丙烯的等规定向聚合,这是首次成功地采用均相 Ziegler-Natta 催化剂聚合得到的等规聚丙烯;反之,内消旋的钛同系物  $\text{meso-Et}(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2\text{-MAO}$  只能产生全无规聚丙烯. 根据 Pino<sup>[26]</sup>提出的立体选择性控制模型(此外还有其它模型),外消旋的 2 个金属茂催化剂的茛基呈柄型排列(图 3),六元环(环己烯)向上的茛基配体像个柄,能迫使( $\sigma\pi$ -配位络合的)丙烯单体的甲基指向空间位阻小的一边,即指向六元环朝下的茛基配体(柄朝下)的一侧[图 3(A)],而不是指向六元环朝上的茛基配体[图 3(B)]. 对于内消旋型同系物体系,与钛配位的 2 个茛基配体都是六元环朝下(上面两侧皆无柄), $\sigma\pi$ -配位络合的丙烯单体的甲基可指向任何一侧[图 3(C)、(D)],因而这类内消旋型同系物体系对  $\alpha$ -烯烃的配位聚合无定向配位控制功能,

这犹如线型的  $\beta$ -TiCl<sub>3</sub> 晶体与烷基铝所构成的催化剂体系, 只能生产无规聚丙烯。

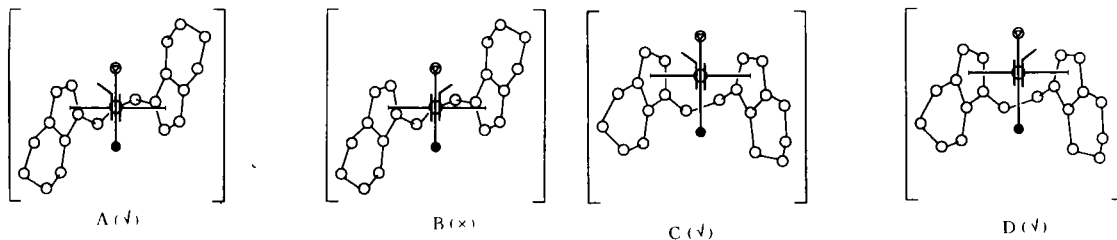


Fig. 3 Possible states in the polymerization of propylene with  $Et(H_4Ind)_2TiCl_2$ -MAO (Pino's model)

⊙: Isotactic(or atactic) growing chain; —: Propene( $\sigma\pi$ -ligand); ●:  $O-Al(CH_3)[O-Al(CH_3)]_n-CH_3$ .

上述外消旋金属茂均相催化剂体系还有两种非常特殊的定向催化功能: (1) 都能使环烯烃(如环戊烯、降冰片烯或二亚甲基桥八氢萘)定向聚合成不溶于普通烃类溶剂且耐 400 °C 以上高温的结晶态等规高聚物(不像多相 Ziegler-Natta 催化剂那样导致开环聚合), 并能使环烯与乙烯共聚生成机械物理性能优越的高度透明高聚物(有可能用作光盘和光纤材料); (2) 将外消旋混合物中的一种旋光异构体分离, 可用于催化丙烯高等规度地聚合为具有旋光活性的纯左旋或纯右旋的高聚物或齐聚物。

烷基金属茂催化剂体系的活性物种本质也许都是含有 1 个空配位的烷基金属茂阳离子(金属中心为  $d^0$  组态, 配合物中心有 14 个价电子), 一种金属茂催化剂体系也许只含一种阳离子活性物种, 所以聚合产物分子量分布很窄( $M_w/M_n \approx 2$ ), 因而有“单一活性位”催化剂之称。但在 MAO 大量存在下, 即使只有一种阳离子活性物种, 也很可能被 MAO 溶媒化并与 MAO 形成多种松散的缔合物。MAO 齐聚物的本身结构尚不清楚, 使得聚合反应动力学分析十分困难。虽然已提出了多种动力学模型, 有的还使用计算机拟定出动力学参数<sup>[27,28]</sup>, 但所验证的都是表观动力学模型。Chien 等<sup>[29,30]</sup>巧妙地利用  $Ph_3C^+B(C_6F_5)_4^-$  与  $Et(Ind)_2Zr^+ \cdot (CH_3)_2$  反应制得不含 MAO 的  $Et(Ind)_2Zr^+(CH_3) + B(C_6F_5)_4^- - TEA$  (后加) 催化剂体系, 在 -20 °C 时丙烯定向聚合活性高达  $2 \times 10^9$  g PP/(mol Zr · mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> · h), PP 等规度为 93.8%。在 -55 °C 时活性降到  $3 \times 10^8$  g PP/(mol Zr · mol C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> · h); PP 等规度上升到 99.4%。可见  $T_p$  很低时, 缔合物解离度很小, 而且这种金属茂均相催化剂体系对聚合物的立体选择性随  $T_p$  上升迅速下降, 说明这种均相配合物催化剂活性中心结构显得较“软”, 较易变形, 不象固体催化剂活性中心结构那样坚实。

有关金属茂二氯化物与 MAO 通过氯离子与烷基交换和转移并形成阳离子活性物种与 MAO 的缔合物的机理比较容易理解。Kaminsky<sup>[31]</sup>提出了含金属中心的四元环中间态模型和配位丙烯直接插入 M—P 键的机理。有关含金属四元环中间态在烯烃催化歧化和歧化聚合机理方面已有不少先例, Corradini<sup>[32]</sup>则提出了含金属中心和烷基上的 1 个 H 基的五元环中间态模型和转移插入机理。可见烯烃单体究竟是直接插入, 还是邻位转移插入尚需进一步研究。设法推断丙烯定向聚合时活性中心的配位结构(如有无弱配位 MAO 协助结合 R 链)及单体邻位插入的可能模式, 对于这类螯形配体和催化剂的分子设计将会有重要的导向作用。

用金属茂均相催化剂体系进行烯烃配位聚合时, 链转移机理包括  $\beta$ -氢转移给金属中心、 $\beta$ -甲基转移给金属中心、 $\beta$ -氢转移给单体分子及  $\beta$ -氢转移给 MAO 等反应方式。在温度不很低时, 前 2 个反应进行得相当快, 聚合物的分子量一般偏低。提高茂基配体的电子给予能力可削弱金属中心夺取 P 的  $\beta$ -氢或  $\beta$ -甲基的能力, 从而提高分子量, 并可提高活性, 降低聚合

温度也能提高分子量,但活性也降低.通过配体分子设计和试验,已研制出几种即将进行工业化试验的金属茂催化剂<sup>[33]</sup>;其中有以甲基硅烯桥联的2个带有甲基和异丙基的茚基配体,每个茂芳环的3-位上各带1个甲基,每个苯环的2-位上各带1个异丙基(图4).这些推电子基团的位置安排恰到好处,不致造成太大的空间位阻而影响活性.用此配体制得的甲基锆茂-MAO 催化剂体系丙烯定向聚合活性达到105 kg PP/(mol Zr · h), $M_w$ 为46万, $t_m$ 为152 °C,等规度为98%(用<sup>13</sup>C NMR 测定).

金属茂配合物已被纳入有机金属化合物的数据库,通过选择和研制,并借助于催化剂分子设计构思,已获得具有多种催化聚合功能的金属茂催化剂. Ewen<sup>[34,35]</sup>研制出(Cp-*i*-Pr-fluorenyl)ZrCl<sub>2</sub>-MAO 和(3-MeCp-*i*-Pr-fluorenyl)ZrCl<sub>2</sub>-MAO 催化剂体系[图4(B)、(C)],分别能使丙烯定向聚合为熔点达185 °C、透明度比iPP好的间规聚丙烯(sPP)和所谓半等规(hemiisotactic)聚丙烯,实际上可能是一种等规聚丙烯与少量无规聚丙烯的镶嵌聚合物,如同使用非键联的2个苯-茚配体的金属茂催化剂时得到的等规、无规镶嵌聚丙烯<sup>[36]</sup>.最近,有人研制出一种不对称的外消旋的锆茂-MAO 催化剂(能使丙烯聚合为聚丙烯弹性体<sup>[37]</sup>)及一种能催化1,5-己二烯类单体进行对映体选择性环化聚合的手性金属茂-MAO 催化剂<sup>[38]</sup>.

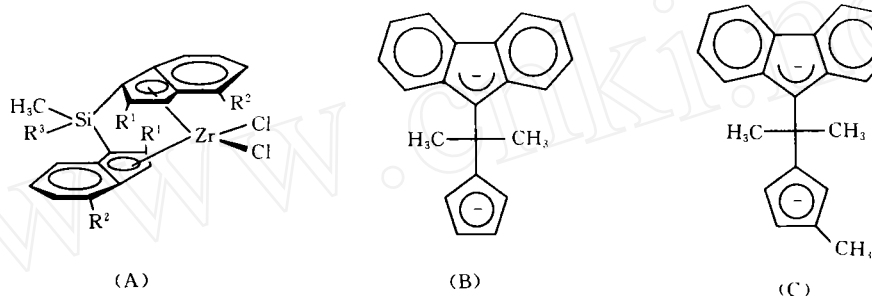


Fig. 4 Metalocene catalysts, or chelate-ligands (planar projection) for metalocene catalysts with different stereo-selectivities

(A) Isotactic catalyst; (B) Chelate-ligand for syndiotactic PP; (C) Chelate-ligand for hemiisotactic PP.

上述烯烃聚合物多数是新型的,有的很可能开发成为有重要用途的新材料,如环烯-乙烯共聚物.分子量分布窄且大小适当的iPP及PE可用于制备超细旦纤维,sPP可能也有重要用途,全无规聚丙烯有可能大量用作充油橡胶的油料,而乙烯、丙烯等共聚体可能代替有环保问题的聚氯乙烯及某些含苯乙烯的共聚体品种,乃至某些高附加值的工程塑料等.其中最重要的显然是已工业化的所谓“单一活性位”烯烃聚合催化剂,用其生产的低压低密度聚乙烯(乙烯加少量长链 $\alpha$ -烯的均匀共聚体,*L*-LDPE)的性能比使用第二代Ziegler-Natta 催化剂生产的优越得多(如高光洁度、高抗撕裂强度及易加工、低热封温度和低灰分等),*L*-LDPE无疑将成为产量最大的塑料品种.最近,国外大力宣传的“单一活性位”烯烃聚合催化剂大概已通过分子设计构思和研制,实现了烯烃单体分子只能在单一活性物种的单一活性位插入到生长中的高分子链,不容它有第二个活性位的选择.如果这个设计目标已经达到,也可减少均相催化聚合iPP的结构位错缺陷,从而可进一步改进iPP及EP共聚物的性能.我国的丙烯主要来源为:石油烃催化裂化深加工新技术及碳一化学路线[尤其是合成气-甲醇(或二甲醚)-乙烯(丙烯,丁烯)路线副产丙烯].因此,必须多方面开辟丙烯的新用途.

### 3 $\alpha$ -烯类氢甲酰化配位催化剂的发展

最近, Beller 等<sup>[39]</sup>详尽综述了15年来 $\alpha$ -烯类氢甲酰化配位催化剂的发展.典型的催化剂

是含氢基、羰基及(或)其它配体(L)的Ⅷ族过渡金属(M)单核或双核配合物 $H_xM_y(CO)_zL_n$ 。除非使用多核配体, 否则多核及双金属原子簇羰基配合物在氢甲酰化反应条件下都析出单核活性物种(起主要催化作用的是单核配合物)。所以近年来这类单核配合物成为研究重点, 尤其是含单P的单齿配体及含双P的双齿配体的合成和配位化学的研究。大量筛选结果表明, 中心原子M的活性次序为:  $Rh \gg Co \gg Ir$ ,  $Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Ni$ , 催化活性与这些金属原子 $M^0$ 对 $\sigma\pi$ -型配体反馈电子的能力大致成反平行关系。与配体L的碱性成平行关系, 即 $Ph_3P \gg Ph_3N \gg Ph_3As$ (磷也可用亚磷酸酯代替)。在区位选择性方面, 直链产物选择性也是以Rh-P系最佳, 但与配体结构在金属配位上产生的空间位阻大小密切相关(Tolman的锥角规律<sup>[40]</sup>); 锥角相近时, 带亚磷酸酯配体的铑催化剂的产物直链选择性( $n/i$ )与带磷配体的铑催化剂的 $n/i$ 也相近, 但前者催化活性略高。如果是双磷配体, 它与M中心原子的结合力与配体结构也有密切关系(Casey<sup>[41]</sup>根据分子力学计算结果提出了“自然咬角”概念)。使用某些恰当空间位阻的庞大单亚磷酸酯配体(邻-叔丁基对-甲基苯酚亚磷酸酯)的铑催化剂时,  $n/i$ 值可达96/4; 使用更复杂的双磷或双亚磷酸酯配体,  $n/i$ 值可高达98/2及99.6/0.4。工业上用得最多的是铑-磷系催化剂[如 $HRh(CO)(PR_3)_3$ , 约占80%, 主要用于低压法制正丁醛、丁辛醇]及钴系催化剂[如 $HCo(CO)_3PR_3$ 等约占20%, 主要用于制长链醛等]。

近十多年来, 氢甲酰化催化剂的突破性发展是水溶性高效催化剂, 主要是含磺酸化(钠盐)三苯基膦类单齿配体(如TPPTS)的铑-磷系催化剂, 并于1984年实现工业化<sup>[42]</sup>。使用二相连续搅拌高塔反应器, 陆续清倾油相以蒸馏分离出丁醛, 其丙烯转化率为95%,  $n/i=95/5$ , 丁醛选择性高达99%, 铑损失少于 $10^{-9}$  g Rh/kg-正丁醛(RCH公司现已发展到年产30万吨以上正丁醛)。近来也在发展效率更高的水溶性(磺酸盐化的)双齿磷配体。其它公司则使用了油溶性的Rh-TPP系催化剂,  $n/i$ 值仅约84/16, 丙烯转化率84%~86%, 时空产率和化学选择性都较低, 催化剂分离等工艺也较复杂。带水溶性单磷或双磷配体的氢甲酰化铑系催化剂的发展可认为是催化剂分子设计构思与工程设计构思相结合的成功例子。

进一步发展出的担载水相(液膜)催化(SAPC)<sup>[43]</sup>和更广泛的担载液相催化剂(SLPC)<sup>[44]</sup>使二相分离工艺趋近简化, 更便于连续操作。这主要应归功于催化剂的工程设计。介质情况不同引起的区位选择性( $n/i$ 值)差异可由R基配体构象的差异所引起的界面能的不同来解析, 但SAPC也存在着如何控制水相中水的最佳含量及使用简单配体(如TPPTS)时SAPC对短链的 $\alpha$ -烯(丙烯)产物丁醛 $n/i$ 值偏低等问题。这些问题看来都不是不能解决的。因此, 现在来判断SAPC和SLPC是否有工业化前景还为时尚早。对于乙烯的氢甲酰化, 可使用担载的油溶性铑-磷催化剂, 且不存在区位选择性及铑流失的问题, 但丙醛年产量仅为长链醛的1/16, 丁醛的1/45(正丁醛约70%用于制丁、辛醇)。

另一个新发展是氢甲酰化不对称合成。对于 $\alpha$ -烯烃, 要求甲酰基加在链端第二位才能形成不对称中心, 所以 $n/i$ 值要小。因此, 这里同时存在着对映体选择性和区位选择性问题, 使用油溶性的铑-磷催化剂,  $n/i$ 值可能趋小。

有关该类反应的催化剂作用机理比较简单, 大致如Heck和Breslow<sup>[45]</sup>于1961年提出的。在工业反应条件下, 产物RCHO生成的最后一步是通过酰基-金属( $M=Co, Rh$ )键的加氢, 如 $R(O)C\text{---}Co(H-H)(CO)_3$ 氢解生成, 其中 $Co(H-H)$ 表示 $H_2$ 配位过渡态(Kubas complex, 见图5虚框左边)。无论是氧化加成还是直接插入, 大概都要经过这个过渡态。这一步往往是氢甲酰化反应的速率控制步骤(rds), 即催化活性高低的决定性步骤。氢解成醛快慢既涉及电子因素, 也涉及空间因素, 问题较复杂, 虽有大量的实验知识积累, 但规律性不够明

显. 如果对过渡态结构有较深入的了解, 应该利用计算机软件来协助解决问题.

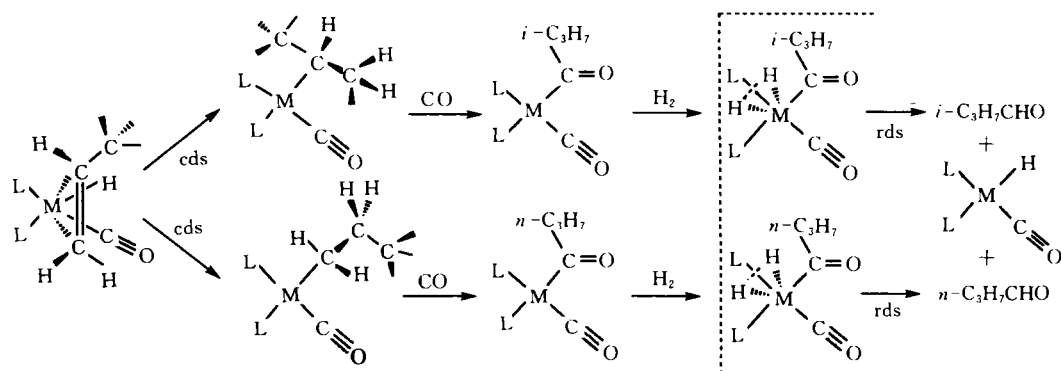


Fig. 5 Configuration-determining step(cds) and rate-determining step(rds) in hydroformylation of propene to *n*- and *i*-butaldehydes

产物 *n*/*i* 选择性却并不决定于最后一步(图 5), 而主要决定于 R 基配体的形成, 即 H 配体对  $\alpha$ -烯键配体的邻位转移插入步骤. 其区位选择性是 H 配体插在链端第一个 C 上(端位)与第二个 C 上(侧位)之比; 接下去的一步是 CO 插入 M—C  $\sigma$ -键, 形成酰基配体, 它不能改变已经形成的 R 基 *n*/*i* 比. 由于对决定 R 基 *n*/*i* 比这一步的中间态物种与催化剂结合的结构模式已有一定程度的了解, 高区位选择性的配体选择和合成应该可仿照药物合成的计算机辅助设计软件, 以开发 CAD 专家系统. 区位选择性的专家系统可成为催化活性专家系统的一个子系统, 催化剂分子设计必须能适当兼顾催化活性与选择性, 才有实际意义.

### 参 考 文 献

- 1 Kranenburg M., van der Burgt Y. E. M., Kamer C. P. J. *et al.*. *Organometallics*, 1995, **14**: 3 081
- 2 Kuntz I. D., Meng E. C., Shoichet B. K.. *Acc. Chem. Res.*, 1994, **27**: 117
- 3 Noyori R.. *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994: Chapter 1 and 2
- 4 Halpern J.. *Acc. Chem. Res.*, 1982, **15**: 332
- 5 Brown J. M., Maddox P. J.. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987: 1 276
- 6 Takaya H., Ohta T., Noyori R., Ojima I. Ed.. *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, 1993: Chapter 1
- 7 Huang J., Rempel G. L.. *Prog. Polym. Sci.*, 1995, **20**: 459
- 8 Natta G.. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **8**: 589
- 9 Arlman E. J., Cossee P.. *J. Catal.*, 1964, **3**: 99
- 10 Arlman E. J.. *J. Catal.*, 1964, **3**: 89
- 11 Arlman E. J.. *J. Catal.*, 1966, **5**: 178
- 12 Arlman E. J.. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1968, **87**: 1 217
- 13 Boor J.. *J. Polym. Sci.*, 1962, **625**: 45
- 14 Boor J.. *J. Polym. Sci. Part C*, 1963, **1**: 237
- 15 Boor J., Youngman E. A.. *J. Polym. Sci., Part B*, 1964, **2**: 265
- 16 Boor J.. *J. Polym. Sci., Part B*, 1965, **3**: 7
- 17 Boor J.. *J. Polym. Sci., Part A*, 1965, **3**: 995
- 18 Youngman E. A., Boor J.. *J. Polym. Sci., Part B*, 1965, **3**: 577
- 19 Boor J.. *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1971, **9**: 617
- 20 Ystenes M.. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1993, **66**: 71
- 21 Breslow D. S., Newburg N. R.. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**: 5 072



- 22 Natta G. , Pino P. , Mazzanti G. *et al.* . *Chim. Ind. (Milan)*, 1957, **39**: 1 032
- 23 Sinn H. , Kaminsky W. . *Ad. Organomet. Chem.* , 1980, **18**: 99
- 24 Wild F. R. W. P. , Wasincioneck M. , Huttner G. *et al.* . *J. Organomet. Chem.* , 1985, **288**: 63
- 25 Wild F. R. W. P. , Zsolnai L. , Huttner G. *et al.* . *J. Organomet. Chem.* , 1982, **232**: 233
- 26 Pino P. , Rotzinger B. , von Achenbach E. ; Keii T. , Soga K. Eds. . *Catalytic Ploymerization of Olefins*, Elsevier, Tokyo, 1986; 461
- 27 Jordan R. F. , Bajger C. S. , Willet R. *et al.* . *J. Am. Chem. Soc.* , 1986, **108**: 7 410
- 28 Herfert N. , Fink G. . *Makromol. Chem.* , *Rapid Commun.* , 1993, **14**: 91
- 29 Chien J. C. W. , Tsai W. -M. , Rausch M. D. . *J. Am. Chem. Soc.* , 1991, **113**: 8 570
- 30 Chien J. C. W. , Tsai W. -M. . *Makromol. Chem.* , *Macromol Symp.* , 1993, **66**: 141
- 31 Kaminsky W. , Steiger R. . *Polyhedron*, 1988, **7(22/23)**: 2 375
- 32 Corradini P. , Guerra G. . *Prog. Polym. Sci.* , 1991, **16**: 239
- 33 Spaleck W. , Antberg M. , Rohrman J. *et al.* . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , 1992, **31(10)**: 1 347
- 34 Ewen J. A. , Elder M. J. , Jones R. I. *et al.* ; Keii T. , Soga K. Eds. . *Catalytic Olefin Polymerization*, Elsevier, Tokyo, 1990; 439
- 35 Ewen J. A. , Elder M. J. , Jones R. I. *et al.* . *Makromol. Chem.* , *Macromol. Symp.* , 1991, **48/49**: 253
- 36 Stevens J. E. . *Stud. Surf. Sci. Catal. (Proc. 11th Int. Congr. Catal. , Baltimore)*. 1996, **101**: 10
- 37 Babu G. N. , Newmark R. A. , Cheng H. N. *et al.* . *Macromolecules*, 1992, **25**: 7 400
- 38 Coates G. W. , Waymouth R. M. . *J. Am. Chem. Soc.* , 1993, **115**: 91
- 39 Beller M. , Cornils B. , Frohning C. D. *et al.* . *J. Mol. Catal. A*, 1995, **104**: 17
- 40 Tolman C. A. . *J. Am. Chem. Soc.* , 1970, **92**: 2 956
- 41 Casey C. P. , Whiteker G. T. , Melville M. G. *et al.* . *J. Am. Chem. Soc.* , 1992, **114**: 5 535
- 42 Wiebus E. , Cornils B. . *Chem. Ing. Techn.* , 1994, **66**: 916
- 43 Arhancet J. P. , Davis M. E. , Merola J. S. *et al.* . *Nature*, 1989, **339**: 454
- 44 Hjortkjaer J. , Scurrrell M. S. , Simonsen P. *et al.* . *J. Mol. Catal.* , 1981, **12**: 179
- 45 Heck R. F. , Breslow D. S. . *J. Am. Chem. Soc.* , 1961, **38**: 4 023

## Evolution and Significance of Molecular Design Conception in the Development of Stereo-selective Transition-metal Complex Catalysts

WAN Hui-Lin\* , YUAN You-Zhu, GAO Jing-Xing, ZHANG Hong-Bin, TSAI Khirui

*(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen, 361005)*

**Abstract** The mutual promotion of the development of stereo-selective coordination catalysts involving transition-metal coordination compounds and the development of the conception of molecular design of such catalysts was discussed, as illustrated by three typical types of stereo-selective coordination catalysis, namely, asymmetric synthesis, stereo-selective coordination polymerization of  $\alpha$ -olefins, and hydroformylation of  $\alpha$ -olefins. With this discussion, it is shown that for the molecular design of certain types of stereo-selective coordination catalysts, there has already been sound scientific basis for the development of computer-aided design (CAD).

**Keywords** Asymmetric synthesis, Stereo-selective coordination polymerization, Hydroformylation, Catalyst molecule design (Ed. : Y, A)