

含 N-萘基中性镍催化剂的合成及催化降冰片烯聚合反应

汪伟华 金国新*

(复旦大学化学系分子催化及创新材料实验室, 上海 200433)

本文合成了两个新的催化剂, 苯基-三苯基膦-[N-萘基-3-甲基水杨醛亚胺]合镍(**4a**)与苯基-三苯基膦-[N-萘基-5-硝基水杨醛亚胺]合镍(**4b**), 并研究了它们催化降冰片烯的聚合。发现两种催化剂在助催化剂甲基铝氧烷(MAO)存在下都具有良好的催化降冰片烯聚合物活性。在 50 °C 时, 催化剂 **4b** 表现出最高催化活性。

关键词: 镍催化剂 降冰片烯 加成聚合 水杨醛亚胺
分类号: O614.81+3 O643.36+1

0 引言

后过渡金属催化剂可将烯烃转变为具有更高价值的高聚物或齐聚物, 因而引起了学术界和工业界越来越多的关注^[1,2]。相对于前过渡金属而言, 后过渡金属亲氧性低, 因而催化剂的合成要求条件不太苛刻。更为重要的是, 后过渡金属催化剂在催化烯烃聚合时, 对烯烃单体中杂质的容忍性比较高, 因而免去或减少了繁琐而昂贵的原料处理过程, 更有希望实现大规模的工业化生产。

降冰片烯已知可通过几种不同的方式聚合^[3,4]。值得注意的是不同的聚合方式所得聚合物的结构和性质均有显著差异。其中加成聚合方式只打开降冰片烯碳碳双键的 π 键成分, 而加入聚合链的双环骨架未被破坏(如图 1 所示)。所得聚降冰片烯为饱和聚合物, 因而具有独特的物理性质, 比如: 玻璃化转变温度较高, 透明度好以及双折射率较低^[5], 显示出广泛的工业应用前景。2000 年 Grubbs 研究组在 Sciences 上撰文称含有水杨醛亚胺配体的中性镍催

化剂可以催化乙烯和降冰片烯共聚^[6]。自此以后世界各国的研究组先后就该类催化剂催化降冰片烯聚合发表了一系列研究成果^[7-12]。

从 Ziegler-Natta 催化剂到茂金属催化剂, 从 SHOP 催化剂到 Grubbs 催化剂等烯烃聚合催化剂的发展历史表明, 催化剂所采用的配体结构上的微小改变都可能导致催化剂催化性能的深刻变化。有鉴于此, 我们对 Grubbs 中性镍催化剂进行了修饰, 在亚胺基团的氮原子上引入具有更大共轭体系的萘基, 并且在苯环上分别引入甲基和硝基以考察电子效应可能对该类型催化剂带来的影响(图 2)。

1 实验部分

所有涉及到金属配合物的操作均采用标准 Schlenk 技术和手套箱进行。

1.1 主要试剂与仪器

实验所用试剂均为市售产品。各种溶剂用适宜的干燥剂回流干燥并在氮气保护下蒸出备用。降冰片烯在氮气保护下以钠为干燥剂回流 24 h 后蒸出备用。*trans*-[Ni(PPh₃)₂(Ph)Cl] 按照文献方法制备^[13]。

Bruker-DMX 500 核磁共振仪, Varian Unity-400 核磁共振仪, Nicolet-FT-IR-50X 红外光谱仪, Elementar Vario EL III 元素分析仪。

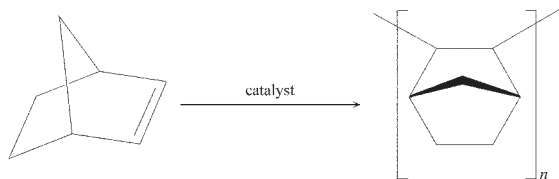


图 1 降冰片烯的加成聚合

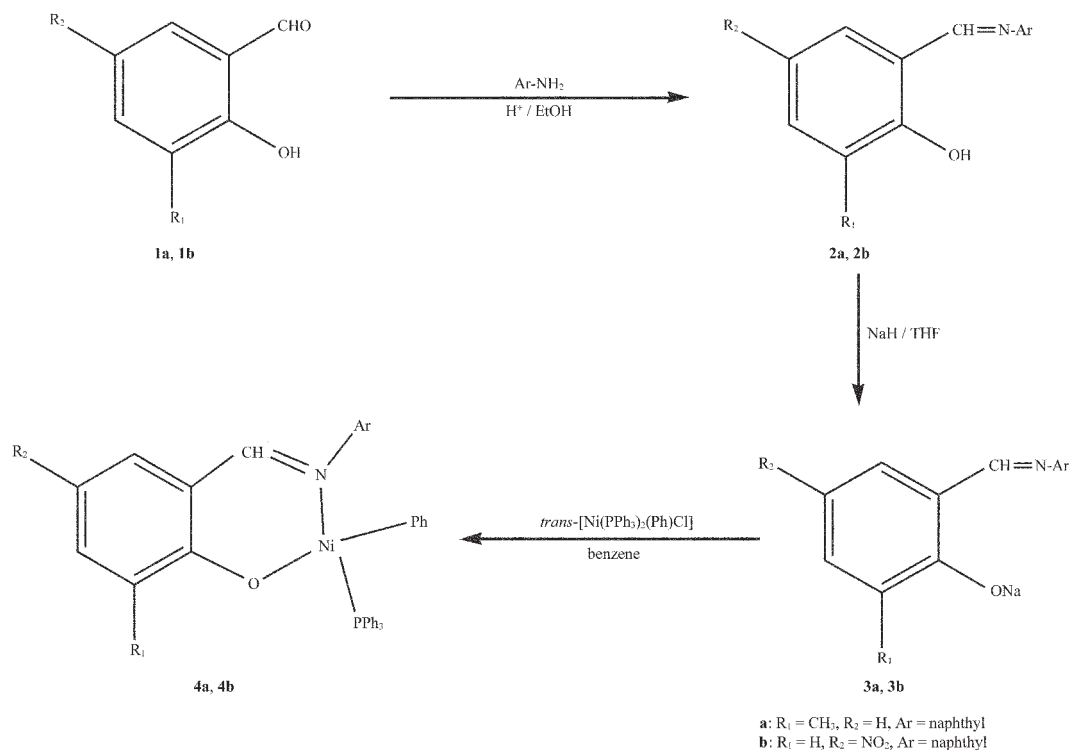
Fig.1 Addition polymerization of norbornene

收稿日期:2004-08-10。收修改稿日期:2004-08-30。

国家杰出青年基金(No.29925101,20274008)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail:gxjin@fudan.edu.cn, Tel: 021-65643776

第一作者:汪伟华,男,31 岁,博士研究生;研究方向:有机金属化学。

图 2 配合物的 **4a** 和 **4b** 的合成路线Fig.2 Syntheses of complexes **4a**, **4b**

1.2 配体的制备

1.2.1 配体 **2a** 的制备

用 1.36 g (56 mmol) 镁屑与 4.18 mL (56 mmol) 溴乙烷制备格氏试剂, 搅拌下将其滴加至 5.16 mL (50 mmol) 2-甲酚的 40 mL THF 溶液中, 室温搅拌 2 h。加入 100 mL 甲苯, 将乙醚和四氢呋喃减压蒸去。将 10.54 mL (75 mmol) 三乙胺, 3.95 g 多聚甲醛和 50 mL 甲苯加入, 在 95 °C 搅拌 2.5 h, 倒入 250 mL 0 °C 1 mol·L⁻¹ 的 HCl, 搅拌后分液, 水相用 100 mL × 2 乙醚萃取, 合并有机相, 硫酸钠干燥后浓缩, 然后柱层析, 得黄色油状液体 **1a**。产率: 22.0%。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 2.31(s, 3H, CH₃); 6.91 (t, 1H, aromatic-H); 7.38(d, 2H, aromatic-H); 9.86 (s, 1H, CHO); 11.26(s, 1H, OH)。

向 2.38 g (17.55 mmol) **1a** 的 40 mL 乙醇溶液中加入 2.83 g (19.76 mmol) 1-萘胺和 1 滴甲酸, 室温下搅拌 24 h。然后将反应溶液浓缩, 将棕色固体过滤出来, 用硅胶柱层析, 得棕黄色固体 **2a**。产率: 67.2%。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, δ): 2.38(s, 3H, CH₃); 6.90~8.28 (m, 10H, aromatic-H); 8.71 (s, 1H, CH=N); 13.60(s, 1H, OH)。IR (KBr pellet, ν(cm⁻¹)): 3 422.4(m),

1 610.7(s), 1 248.6(m), 1 035.2(m), 799.5(s), 761.9(s), 743.8 (s)。元素分析: 按 C₁₈H₁₅NO 计算值 (%): C, 82.74; H, 5.79; N, 5.35; 实验值(%): C, 82.72; H, 5.81; N, 5.41。

1.2.2 配体 **2b** 的制备

10.52 mL (100 mmol) 水杨醛溶于 28.8 mL 冰醋酸, 冰水浴冷却, 缓慢滴加 6.5 mL (160 mmol) 发烟硝酸, 控制温度低于 10 °C。自然升至室温, 搅拌过夜。倒入 250 mL 冰水, 析出大量黄色固体, 滤出, 80 °C 下将其溶于 0.8 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中, 过滤, 滤液静置过夜, 析出黄色沉淀, 滤出, 用水重结晶后, 用盐酸处理变为灰白色, 用乙酸重结晶, 得黄色固体 5-硝基-2-羟基苯甲醛(**1b**)。产率: 7.75%; 熔点 126~130 °C。

¹H NMR(500 MHz, CDCl₃, δ): 7.14(s, 1H, aromatic-H); 8.42 (s, 1H, aromatic-H); 8.57 (s, 1H, aromatic-H); 10.01(s, 1H, CHO); 11.61(s, 1H, OH)。

将 0.501 g (3 mmol) **1b** 与 0.430 g (3 mmol) 1-萘胺溶于 95 mL 乙醇, 加入 1 滴甲酸, 回流 4 h, 冷却, 得棕黄色固体 **2b**。产率: 68.9%。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, δ): 7.17~8.46(m, 10H, aromatic-H); 8.81(s, 1H, CH=N); 14.54(s, 1H, OH)。IR

(KBr pellet, $\nu(\text{cm}^{-1})$): 1 615.3(s), 1 346.2(s)。元素分析: 按 $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ 计算值 (%) : C, 69.86; H, 4.14; N, 9.57; 实验值 (%) : C, 69.55; H, 4.14; N, 9.21。

1.3 配合物的制备

1.3.1 配合物 **4a** 的制备

将 0.261 g (1 mmol) **2a** 溶于 15 mL THF 中, 滴入到过量预先洗净的 NaH 中, 搅拌 1 h, 过滤, 滤液减压除去大部分溶剂, 加入 20 mL 正己烷, 出现沉淀, 冰浴冷却, 然后滤去溶剂, 固体用 20 mL 正己烷洗涤后抽干, 得钠盐 **3a**。将 0.315 g (0.888 mmol) **3a** 与 0.594 g (0.854 mmol) *trans*-[Ni(PPh₃)₂(Ph)Cl] 在 Schlenk 瓶中合并, 加入 20 mL 苯, 得深红色溶液, 搅拌过夜。过滤, 滤液浓缩至约 5 mL, 加入 20 mL 正己烷, 析出棕黄色固体, 过滤, 固体再用正己烷洗涤二次后减压抽干, 得配合物 **4a**。产率: 71.4%。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 1.16(s, 3H, CH₃); 5.42~8.15(m, 30H, aromatic-H); 8.61(s, 1H, CH=N)。IR(KBr pellet, $\nu(\text{cm}^{-1})$): 1 604.1(s), 1 541.9(s), 1 432.3(s)。元素分析: 按 $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{NOPNi}$ 计算值 (%) : C, 76.62; H, 5.21; N, 2.12; 实验值 (%) : C, 76.27; H, 5.08; N, 1.99。

1.3.2 配合物 **4b** 的制备

实验步骤类似于配合物 **4a** 的制备。**4b** 产率: 61.3%。

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, δ): 5.50~8.21(m, 30H, aromatic-H); 8.57(d, 1H, CH=N)。IR(KBr pellet, $\nu(\text{cm}^{-1})$): 1 605.3(s), 1 542.4(m), 1 483.0(m)。元素分析: 按 $\text{C}_{41}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{PNi}$ 计算值 (%) : C, 71.44; H, 4.53; N, 4.06; 实验值 (%) : C, 71.22; H, 4.69; N, 3.62。

1.4 催化降冰片烯聚合

氮气保护下, 向 Schlenk 瓶中用注射器加入 0.20 μmol 催化剂的氯苯溶液, 3.76 mL 降冰片烯的氯苯溶液(含降冰片烯 1.883 g, 20 mmol)以及相应量的氯苯, 搅拌均匀, 控温。最后加入计算量的甲基铝氧烷(MAO)引发反应, 通过改变氯苯的量来保持反应体系的总体积为 15 mL。搅拌聚合 10 min 后, 将反应混合物倒入 50 mL 酸化的乙醇中终止反应。将聚合物过滤, 用乙醇洗涤三次, 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h。

IR(KBr pellet, $\nu(\text{cm}^{-1})$): 2 947.1(s), 2 869.0(s), 1 474.8(m), 1 452.5(s), 1 295.0(m), 1 257.9(w), 1 222.1(w), 1 147.3(w), 1 108.2(m), 939.5(w), 891.9(w)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的合成与表征

1a 按照文献^[14], 由 2-甲基苯酚经多聚甲醛甲酰化制得。试图利用四氯化锡代替格氏试剂的方法来简化实验步骤, 效果却不如现在采用的方法。

配体 **2a** 的制备采用 Schiff 碱缩合反应, 按照类似于文献^[15]的步骤进行。该反应可用甲酸催化, 必要时可加入分子筛除水以利于反应正向进行。核磁共振 8.71 处为亚胺氢的峰。反映在红外谱图上 1 610.7 cm^{-1} 处的峰为 C=N 双键振动吸收。

在 **1b** 的制备过程中遇到的问题是水杨醛硝化可在 3-位和 5-位同时进行, 所幸在制备过程中可以有效地将二者分离。析出黄色沉淀后的滤液继续放置较长时间后可析出红色沉淀, 经类似后处理过程可得到 3-硝基-2-羟基苯甲醛, 产率 2.06%, 熔点 105~108 $^{\circ}\text{C}$, 与文献值相符。

配体 **2b** 的羟基氢化学位移为 14.54, 较之 **2a** 的 13.60 高, 另外红外光谱图中 C=N 振动为 1 615.3 cm^{-1} , 这些都反映出硝基官能团的拉电子作用。

新的配合物 **4a** 和 **4b** 的合成按照文献^[15]的步骤进行, 产率都比较高。从核磁共振谱图来看, 与金属配位后亚胺上氢的化学位移较配位前移向高场。从红外谱图来看, 与金属配位后, C=N 双键振动产生了红移。

2.2 催化降冰片烯聚合的结果

本文研究了上述两种催化剂对于降冰片烯聚合的催化作用。

对于所得聚降冰片烯进行了红外表征, 发现两种催化剂各次聚合尽管活性各不相同, 但所得聚合物的红外光谱却是一致的, 在 1 600~2 000 cm^{-1} 之间没有吸收峰, 表明聚合物中没有 C=C 键, 聚合方式为加成聚合。

对于所得聚降冰片烯用乌氏粘度计测定了粘均分子量, 以氯苯为溶剂, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温测定, 采用的 Mark-Houwink 算符为: $\alpha=0.56$, $K=7.78 \times 10^{-4} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[16]。

聚合实验结果如表 1 所示。

从 Run 1-4 可以看出, 助催化剂 MAO 的用量对于降冰片烯的聚合非常关键。对催化剂 **4a**, 在铝镍比为 1 333:1 时, 未观察到聚合物的产生; 铝镍比提高到 2 665:1 时, 仅有微量聚合物产生; 当铝镍比从

表 1 降冰片烯的聚合结果

Table 1 Results of the Polymerization of Norbornene

run	catalyst	$c_{\text{Al}} / c_{\text{Ni}}$	$T / ^\circ\text{C}$	yield / %	activity / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$M_v / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	4a	1 333:1	30	0	—	—
2	4a	2 665:1	30	trace	—	—
3	4a	3 998:1	30	30.2	1.71×10^7	7.61×10^4
4	4a	5 330:1	30	44.5	2.51×10^7	6.50×10^4
5*	4b	3 998:1	10	35.5	2.00×10^7	—
6	4b	3 998:1	30	37.0	2.09×10^7	2.62×10^5
7	4b	3 998:1	50	48.5	2.74×10^7	2.43×10^5
8	4b	3 998:1	70	41.3	2.33×10^7	3.32×10^5

*The solubility of the polynorbornene in chlorobenzene is quite poor.

3 998:1 提高到 5 330:1 时,聚合产率提高了将近 0.5 倍,而所得聚合物的分子量却略有降低。

从 Run 5~8 也可以看出,温度对于聚合也有很大影响。在 50 $^\circ\text{C}$ 时,催化剂 4b 活性最高,而在 30 $^\circ\text{C}$ 和 70 $^\circ\text{C}$ 时虽然活性略低一些,但所得聚合物的分子量却增高了。

对比 Run 3 与 Run 6,可以发现含有拉电子基团硝基的催化剂表现出的活性更高一些,而且所得聚合物的分子量也更高。可见硝基通过配体与中心金属的相互作用,在聚合过程中起到了提高链增长速率和抑制链转移的作用。

3 结 论

本文通过在水杨醛上引入甲基和硝基,并且与 1-萘胺进行缩合反应,制备了两种配体,进而与中性镍源反应,合成了两种中性镍催化剂。通过催化降冰片烯的聚合研究发现,这两种催化剂都表现出较高的催化活性。要实现对降冰片烯的催化聚合还必须一定量的甲基铝氧烷作助催化剂,而助催化剂过量会导致所得聚合物分子量降低。在 50 $^\circ\text{C}$ 时,催化剂 4b 表现出最高的催化活性。

参 考 文 献

- [1] Mecking S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**,**40**,534.
- [2] Ittel S. D., Johnson L. K., Brookhart M. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**,1169.
- [3] Janiak C., Lassahn P. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**,**166**, 193.
- [4] Rush S., Reinmuth A., Risse W. *Macromolecules*, **1997**,**30**, 7375.
- [5] Grove N. R., Kohl P. A., Allen S. A. B., Jayaraman S., Shick

- R. J. *Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **1999**,**37**,3003.
- [6] Younkin T. R., Connor E. F., Henderson J. I., Friedrich S. K., Grubbs R. H., Bansleben D. A. *Sciences*, **2000**,**287**,460.
- [7] (a)Zhang D., Jin G. X., Weng L. H., Wang F. S. *Organometallics*, **2004**,**23**,3270;
(b)Zhang D., Jin G. X., Weng L. H. *Organometallics*, **2003**, **22**,2851;
(c)Zhang D., Jin G. X. *Appl. Catal. A: General.*, **2004**,**262**, 13;
(d)Zhang D., Jin G. X. *Appl. Catal. A: General.*, **2004**,**262**, 85.
- [8] Li Y. S., Li Y. R., Li X. F. *J. Organomet. Chem.*, **2003**,**667**, 185.
- [9] Sun W. H., Yang H. J., Li Z. L., Li Y. *Organometallics*, **2003**,**22**,3678.
- [10] Barnes D. A., Benedikt G. M., Goodall B. L., Huang S. S., Kalamarides H. A., Lenhard S., McIntosh L. H., Selvy K. T., Shick R. A., Rhodes L. F. *Macromolecules*, **2003**,**36**,2623.
- [11] Patil A. O., Zushma S., Stibrany R. T., Rucker S. P., Wheeler L. M. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2003**,**41**,2095.
- [12] Cho H. Y., Hong D. S., Jeong D. W., Gong Y. D., Woo S. I. *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**,**25**,302.
- [13] Hidai M., Kashiwagi T., Ikeuchi T., Uchida Y. *J. Organomet. Chem.*, **1971**,**20**,279.
- [14] Wang R. X., You X. Z., Meng Q. J., Minz E. A., Bu X. R. *Synth. Commun.*, **1994**,**24**,1757.
- [15] Wang C., Friedrich S., Younkin T. R., Li R. T., Grubbs R. H., Bansleben D. A., Day M. W. *Organometallics*, **1998**,**17**, 3149.
- [16] Mast C., Krieger M., Dehnicke K., Greiner A. *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**,**20**,232.

N-naphthyl Neutral Nickel Catalysts: Synthesis and Their Catalytic Properties for Polymerization of Norbornene

WANG Wei-Hua JIN Guo-Xin*

(Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Two new catalysts, phenyl-triphenylphosphorous-[N-naphthyl-3-methylsalicylaldiminato] nickel (**4a**) and phenyl-triphenylphosphorous-[N-naphthyl-5-nitrosalicylaldiminato] nickel (**4b**) have been synthesized. Complexes **4a** and **4b** can be used as catalysts for norbornene polymerization in the presence of MAO as co-catalyst. Both of **4a** and **4b** showed high activity. At 50 °C, catalyst **4b** showed the highest activity.

Keywords: nickel catalyst norbornene addition polymerization salicylaldimine