

含烯丙基席夫碱ⅣB 族的金属烯烃聚合催化剂的合成、结构、高分子化及其催化乙烯聚合反应

陈正军² 金国新^{*1} 胡宁海²

(¹ 复旦大学化学系, 上海 200433)

(² 中国科学院长春应用化学研究所高分子化学与物理国家重点实验室, 长春 130022)

制备出两类含烯丙基席夫碱的ⅣB 族配合物 $[R(N=CH-C_6H_5(3-R)O)_2MCl_2]$ ($R=Allyl$; $R'=Phenyl$; $M=Ti$ (**6**), $M=Zr$ (**7**); $R=tert$ -Butyl; $R'=Allyl$; $M=Ti$ (**8**); $M=Zr$ (**9**)), 配合物(**7**)的单晶结构显示围绕中心金属的配合构型为畸变八面体, 其中 2 个氯原子处于顺式位置。配合物(**7**, **9**)中的烯丙基与苯乙烯共聚可得到高分子化烯烃聚合催化剂(**PSC1**; **PSC2**)。在助催化剂(MMAO)存在下, 配合物 **9** 和相应的高分子化催化剂(**PSC2**)显示出很高的催化乙烯聚合的活性。

关键词: 钛催化剂 锆催化剂 乙烯聚合 催化剂 高分子化催化剂
分类号: O614.41*1 O614.41*2

现代聚合催化, 起源于茂金属催化剂及对配体的结构与聚合物的性能之关联的理解。当今烯烃聚合催化剂研究的热点在于: 后过渡金属(主要是Ⅷ族元素)化合物的研究^[1], 其中西佛碱的镍化合物具有单组分催化乙烯的高活性^[2]; 前期过渡金属化合物的研究集中在ⅣB 族, 其中西佛碱ⅣB 族配合物(FI 催化剂)^[3]是迄今为止催化活性最高的催化剂, 是继齐格勒/纳塔催化剂^[3]和茂金属催化剂^[4]之后的新一代催化剂。我们致力于新型烯烃聚合催化剂及其负载化的研究已制得高分子化桥联茂金属催化剂^[5]、亚胺铁系催化剂^[6]及镍系催化剂^[7], 本文报道两种含烯丙基的ⅣB 族配合物的合成及其高分子负载化并将其用作乙烯聚合的研究。

1 实验部分

1.1 试剂

邻叔丁基酚、1.6 mol·L⁻¹ 正丁基锂的己烷溶液、四氯化锆 (ZrCl₄, 含量 98%) 为 Acros Organics 或 Aldrich 化学品。四氯化钛(TiCl₄, 含量 99.0%)来自北京益利精细化学品有限公司。2.2 mol·L⁻¹ MMAO 指改性的甲基铝氧烷的甲苯溶液, 为 Akzo Nobel 的产品。

乙醚、四氢呋喃(THF)、甲苯与正己烷为商品分析纯试剂, 经 0.4 nm 分子筛浸泡后经金属钠/二苯甲酮回流蒸出。二氯甲烷、溴乙烷经氢化钙回流蒸出。

偶氮二异丁腈(AIBN)预先用无水乙醇重结晶, 所得的白色针状物经真空干燥而得。共聚所用的苯乙烯预先经氢化钙处理, 减压蒸馏, 储藏在冰箱中备用。聚合所用乙烯为光明化工设计研究院的压缩气(纯度 99.99%), 未经处理直接导入聚合。

配体和配合物的合成在氩气保护下进行。

1.2 分析与测试

红外光谱在 Bio-Rad FT-IR 135 光谱仪上测定, 电子轰击质谱(EI-MS)在 Finigan MAT 8500 质谱仪上测定, ¹H NMR 由 Bruker 300 核磁共振谱仪测定, 元素分析由 Elementar VarioEL II CHN 测定。

高分子化催化剂中锆含量由 TJA POEMS 等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES)测定, 聚合物特征由 Waters 410 GPC 测定, 柱温 35 °C, 溶剂 THF, 流速 1.0 mL·min⁻¹。

聚乙烯特征: 特性粘度使用乌氏粘度计在十氢萘中于 135 °C 测定。粘均分子量的计算用方程^[8]: $[\eta] = 6.2 \times 10^{-4} M_v^{0.7}$ 。分子量分布是在 PL GPC-220 GPC

收稿日期: 2004-08-27。收修改稿日期: 2004-10-12。

国家自然科学基金(No.20274008, 29925101)和“973”基金(No.1999064800)资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: gxjin@fudan.edu.cn; Tel: +86-21-65643776; Fax: +86-21-65641740

第一作者: 陈正军, 男, 34 岁, 博士研究生; 研究方向: 烯烃聚合催化剂。

(PL gel 10 μm MIXED-BLS $\times 3$) 上于 150 $^{\circ}\text{C}$ 测定, 窄标准标定, 溶剂为三氯苯, 流速 1.00 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

1.3 合成部分

1.3.1 *o*-烯丙基酚(1)

在 0 $^{\circ}\text{C}$ 向搅拌的 12.650 g (0.550 mol) 钠的反应瓶中滴入 150 mL 乙醇, 全溶后加入 47.000 g (0.500 mol) 苯酚及 1 g 碘化钾, 然后在 40 $^{\circ}\text{C}$ 滴加 38.250 g (0.500 mol) 烯丙基氯, 再回流 4 h。过滤, 减压分馏得烯丙基苯醚 78.630 g, 产率 72.88%。FT-IR(cm^{-1}): 3 073、3 001($\nu_{\text{CH}}、\nu_{\text{CH}_2}$), 2 916(ν_{asCH_2}), 2 867(ν_{sCH_2}), 1 650($\nu_{\text{C=C}}$), 1 599、1 587、1 496、1 458 ($\nu_{\text{ringC=C}}$), 1 410 (β_{CH_2}), 1 301(β_{CH}), 1 291、1 243 ($\nu_{\text{Ar-O}}$), 1 173、1 154、1 114、1 101、1 079 ($\beta_{\text{ring=CH}}$), 1 033 ($\nu_{\text{-O-CH}_2\text{R}}$), 992 ($\gamma_{\text{=CHR}}$), 927 ($\gamma_{\text{=CH}_2}$), 754(γ_{ringCH}), 691(δ_{ring})。烯丙基苯醚在氩气氛下于 215 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 4 h, 减压分馏得邻烯丙基酚, 产率 88%。FT-IR(cm^{-1}): 3 460(ν_{OH}), 3 078、3 036、3 007($\nu_{\text{CH}}、\nu_{\text{CH}_2}$), 2 978、2 906、2 837(ν_{CH_2}), 1 638($\nu_{\text{C=C}}$), 1 608、1 591、1 501、1 489、1 456(ν_{ring}), 1 330(β_{OH}), 1 218($\nu_{\text{C=O}}$), 1 171、1 115、1 096、1 039(β_{ringCH}), 997($\gamma_{\text{=CHR}}$), 917($\gamma_{\text{=CH}_2}$), 753(γ_{ringCH})。 ^1H NMR(CDCl_3, δ): 3.477(d, 2H, CH_2), 5.185(dd, 2H, CH_2), 6.067 (m, 1H, CH), 6.917 (d, 2H, aromatic-H), 7.181(d, 2H, aromatic-H)。

1.3.2 3-烯丙基水杨醛(2)

在搅拌下向盛有 1.848 g (0.077 mol) 的镁屑及 30 mL 无水乙醚的三口烧瓶中滴加 7.630 g (0.070 mol) 无水溴乙烷的 20 mL 无水乙醚溶液^[11], 滴完后维持 30 min。8.040 g (0.060 mol) 邻烯丙基酚用 40 mL 无水 THF 溶解, 然后滴入所制备的格氏试剂, 约 45 min 加完, 产生白色浑浊, 再维持搅拌 2 h。加入 100 mL 无水甲苯, 真空除去 THF、乙醚等物质。再加入 4.700 g (95%, 0.150 mol) 多聚甲醛、9.090 g (0.090 mol) 三乙胺及 50 mL 甲苯, 在 100~110 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 8 h。在 0 $^{\circ}\text{C}$ 下把所得的混合物缓慢倾入至 1N 的盐酸 (300 mL) 中, 充分搅拌。收集有机层, 用乙醚萃取。合并的有机相经无水硫酸钠干燥、过滤、蒸发得粗品, 用 SiO_2 柱/石油醚洗脱, 得黄绿色 3-烯丙基水杨醛 6.217 g (0.038 mol), 产率 64%。FT-IR(cm^{-1}): 3 079、3 035、3 005($\nu_{\text{CH}}、\nu_{\text{CH}_2}$), 2 980、2 909、2 843(ν_{CH_2}), 2 749(ν_{CHO}), 1 658($\nu_{\text{C=C}}$), 1 651($\nu_{\text{C=O}}$), 1 616、1 482、1 447、1 387、1 357($\nu_{\text{ringC=C}}$), 1 326(β_{OH}), 1 272($\nu_{\text{Ar-C}}$), 1 219($\nu_{\text{Ar-O}}$), 1 163、

1 103、1 080(β_{ringCH}), 989($\gamma_{\text{=CHR}}$), 917($\gamma_{\text{=CH}_2}$), 755($\gamma_{\text{ring=CH}}$), 664(δ_{ring})。 ^1H NMR(CDCl_3, δ): 3.453(d, 2H, CH_2), 5.147(dd, 2H, CH_2), 6.012(m, 1H, CH), 6.997(t, 1H, aromatic-H), 7.450 (m, 2H, aromatic-H), 9.910(s, 1H, CHO), 11.333(s, 1H, OH)。

1.3.3 3-叔丁基水杨醛(3)

合成类似于(2), 为橙红色液体, 产率 85%。FT-IR(cm^{-1}): 3 081、3 036、2 999($\nu_{\text{CH}}、\nu_{\text{CH}_2}$), 2 960(ν_{asBu}), 2 912、2 872(ν_{sBu}), 2 743(ν_{CHO}), 1 651($\nu_{\text{C=O}}$), 1 613、1 483、1 454、1 432($\nu_{\text{ringC=C}}$), 1 388、1 363(δ_{tBu}), 1 312(β_{OH}), 1 266($\nu_{\text{Ar-C=O}}$), 1 224 ($\nu_{\text{Ar-O}}$), 1 197($\nu_{\text{Ar-C-C}}$), 1 143、1 091、1 024 (β_{ringCH}), 948、930、854、797、753 ($\gamma_{\text{ring=CH}}$), 679 (δ_{ring})。 ^1H NMR(CDCl_3, δ): 1.419(s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.962(q, 1H, aromatic-H), 7.370 (d, 1H, aromatic-H), 7.534 (d, 1H, aromatic-H), 9.887(s, 1H, CH), 11.788(s, 1H, OH)。

1.3.4 *N*-苯基-3-烯丙基水杨醛亚胺(4)

3.240 g (0.020 mol) 3-烯丙基水杨醛、3.077 g 干燥的 0.4 nm 分子筛、2.046 g (0.022 mol) 苯胺及 40 mL 无水乙醇室温搅拌 15 h, 过滤, 用乙酸乙酯洗涤, 蒸发溶剂得粗品, 用 SiO_2 柱、石油醚/乙酸乙酯 (15:1) 洗脱, 得红色液体 3-烯丙基水杨醛缩苯胺 4.162 g, 产率 87.77%。FT-IR(cm^{-1}): 3 062、3 024、3 001($\nu_{\text{CH}}、\nu_{\text{CH}_2}$), 2 980、2 897(ν_{CH_2}), 2 778(ν_{OH}), 1 639($\nu_{\text{C=C}}$), 1 615 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1 580、1 492、1 448、1 413 ($\nu_{\text{ringC=C}}$), 1 366(β_{OH}), 1 328($\nu_{\text{Ar-N}}$), 1 276($\nu_{\text{Ar-C}}$), 1 196($\nu_{\text{Ar-O}}$), 1 172、1 103、1 076、1 008 (β_{ringCH}), 997($\gamma_{\text{=CHR}}$), 913($\gamma_{\text{=CH}_2}$), 752($\gamma_{\text{ring=CH}}$), 692 (δ_{ring})。 ^1H NMR (CDCl_3, δ): 3.536(d, 2H, CH_2), 5.170(dd, 2H, CH_2), 6.112 (m, 1H, CH), 6.945 (t, 1H, aromatic-H), 7.308~7.491 (m, 7H, aromatic-H), 8.665 (s, 1H, CH), 13.650(s, 1H, OH)。

1.3.5 *N*-烯丙基-3-叔丁基水杨醛亚胺(5)

制备同(4), 为橙红色油, 产率 90%。FT-IR(cm^{-1}): 3 083、3 047、3 000($\nu_{\text{CH}}、\nu_{\text{CH}_2}$), 2 957 (ν_{asCH_3}), 2 911(ν_{asCH_2}), 2 874(ν_{sCH_3}), 2 733(ν_{OH}), 1 633($\nu_{\text{C=C}}$), 1 614($\nu_{\text{C=N}}$), 1 496、1 484、1 457、1 436 ($\nu_{\text{ringC=C}}$), 1 391、1 361(δ_{tBu}), 1 309、1 309(β_{OH}), 1 268($\nu_{\text{Ar-C}}$), 1 200($\nu_{\text{Ar-O}}$), 1 146、1 089、1 035、986 (β_{ringCH}), 921 ($\gamma_{\text{=CH}_2}$), 795、751 ($\gamma_{\text{ring=CH}}$), 680 (δ_{ring})。 ^1H NMR(CDCl_3, δ): 1.438(s, 9H, *t*-Bu), 4.241(d, 2H, CH_2), 5.220 (q, 2H, CH_2), 6.000(m, 1H, CH), 6.809 (q, 1H, aromatic-H), 7.102(d, 1H, aromatic-H), 7.309(d, 1H, aromatic-H), 8.360(s, 1H, CH), 14.015(s, 1H, OH)。

1.3.6 二氯化[N-苯基-3-烯丙基水杨醛亚胺]

钛(IV) (6)

N-苯基-3-烯丙基水杨醛亚胺 1.422 g (6.00 mmol)用 20 mL 乙醚搅拌溶解,用乙醇/干冰浴冷却至 $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$, 缓慢加入 $1.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 正丁基锂溶液 3.83 mL(6.12 mmol),再室温搅拌约 2.5 h。然后在 $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,将此锂盐溶液滴加至 0.571 g (3.00 mmol) TiCl_4 的 20 mL 乙醚的黄色悬浊液中,再室温搅拌 15 h。然后真空除溶剂,用二氯甲烷(20 mL $\times$ 3)萃取及离心,萃取液浓缩后用正己烷层析得深红色晶体,产率 83.63%。EI-MS:555(M-Cl),520。FT-IR(cm^{-1}):3 055、3 003(ν_{CH} 、 ν_{CH_2}),2 974、2 915(ν_{CH_2}),1 637($\nu_{\text{C}=\text{C}}$),1 603($\nu_{\text{C}=\text{N}}$),1 590、1 561、1 488、1 438 ($\nu_{\text{ringC}=\text{C}}$),1 384、1 299 ($\nu_{\text{Ar-N}}$),1 265、1 239($\nu_{\text{Ar-C}(\text{N})}$),1 185、1 177($\nu_{\text{Ar-O}}$),1 100、1 078、1 027、1 000(β_{ringCH}),987(γ_{CHR}),912(γ_{CH_2}),798、775、753、744 ($\gamma_{\text{ring=CH}}$),697 (δ_{ring})。 ^1H NMR(CDCl_3 , δ):2.977 (q,2H, CH_2),3.446 (q,2H, CH_2),5.099 (q,4H, CH_2),5.889(m,2H,CH),6.784(t,4H,aromatic-H),7.033 (m,10H,aromatic-H),7.260 (t,2H,aromatic-H),8.050 (s,2H,CH)。元素分析 ($\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Ti}$ 理论计算值,%):C 65.35(64.97),H 4.18(4.74),N 5.27(4.74)。

1.3.7 二氯化[N-苯基-3-烯丙基水杨醛亚胺]

锆(IV) (7)

制备参照(6)并用 THF 取代乙醚,得黄色晶体,产率 66.57%。EI-MS:634(M),598。FT-IR(cm^{-1}):3 072、3 002(ν_{CH} 、 ν_{CH_2}),2 977、2 912(ν_{CH_2}),1 639($\nu_{\text{C}=\text{C}}$),1 602($\nu_{\text{C}=\text{N}}$),1 591、1 561、1 488、1 444 ($\nu_{\text{ringC}=\text{C}}$),1 302 ($\nu_{\text{Ar-N}}$),1 242($\nu_{\text{Ar-C}(\text{N})}$),1 186($\nu_{\text{Ar-O}}$),1 082、1 026(β_{ringCH}),999($\beta_{\text{ringCH}}+\gamma_{\text{CHR}}$),908 (γ_{CH_2}),754 ($\gamma_{\text{ring=CH}}$),698 (δ_{ring})。 ^1H NMR(CDCl_3 , δ):2.955(q,2H, CH_2),3.472(q,2H, CH_2),5.117 (q,4H, CH_2),5.985 (m,2H,CH),6.878 (t,4H,aromatic-H),7.118 (m,10H,aromatic-H),7.359(t,2H,aromatic-H),8.147(s,2H,CH)。元素分析($\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Zr}$,%):C 60.73(60.57),H 4.268(4.416),N 5.058(4.416)。

1.3.8 二氯化[N-烯丙基-3-叔丁基水杨醛亚胺]

钛(IV) (8)

参照(6)制备,为深红色针状晶体,产率 87.07%。EI-MS:515(M-Cl),480。FT-IR(cm^{-1}):3 077、3 001(ν_{CH} 、 ν_{CH_2}),2 960(ν_{asBu}),2 909(ν_{asCH_2}),2 868(ν_{sCH_3}),1 610($\nu_{\text{C}=\text{N}}$),1 588、1 481、1 451、1 436 ($\nu_{\text{ringC}=\text{C}}$),1 405、1 363 (δ_{tBu}),1 327($\nu_{\text{C-N}}$),1 285、1 263($\nu_{\text{Ar-C}}$),1 235、1 196($\nu_{\text{Ar-O}}$),1 151、

1 112、1 089 (β_{ringCH}),992 ($\beta_{\text{ringCH}}+\gamma_{\text{CH}_2}$),929 (γ_{CH_2}),755 ($\gamma_{\text{ring=CH}}$),707(δ_{ring})。 ^1H NMR(CDCl_3 , δ):1.441(s,18H,2C(CH_3)₃),4.162 (s,4H,2 CH_2),5.238(q,4H,2 CH_2),5.985 (s,2H,2CH),6.839 (t,2H,2aromatic-H),7.297(d,2H,2aromatic-H),7.378(d,2H,2aromatic-H),8.457(s,2H,2CH=N)。元素分析 ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Ti}$,%):C 61.27(60.98),H 6.002(6.534),N 5.655(5.082)。

1.3.9 二氯化[N-烯丙基-3-叔丁基水杨醛亚胺]
络锆(IV) (9)

参照(7)合成,产率 50.44%。EI-MS:594(M),558,543,515,499。FT-IR(cm^{-1}):3 078(ν_{CH}),2 962(ν_{asBu}),2 910(ν_{asCH_2}),2 870(ν_{sCH_3}),1 608($\nu_{\text{C}=\text{N}}$),1 587、1 561、1 463、1 451、1 431($\nu_{\text{ringC}=\text{C}}$),1 407、1 360(δ_{tBu}),1 325($\nu_{\text{C-N}}$),1 284、1 267($\nu_{\text{Ar-C}}$),1 237、1 203($\nu_{\text{Ar-O}}$),1 151、1 091、1 017、976 (β_{ringCH}),990(γ_{CH}),926(γ_{CH_2}),800、756($\gamma_{\text{ring=CH}}$),709(δ_{ring})。 ^1H NMR(CDCl_3 , δ):1.523 (s,18H,2C(CH_3)₃),4.246 (s,4H,2 CH_2),5.057(q,4H,2 CH_2),5.694(s,2H,2CH),6.903 (q,2H,2aromatic-H),7.109(d,2H,2aromatic-H),7.558 (d,2H,2aromatic-H),8.193 (s,2H,2CH)。元素分析 ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Zr}$,%):C 55.32(56.57),H 6.270(6.061),N 4.220(4.714)。

1.3.10 高分子化席夫碱均配型 IVB 族过渡

金属烯烃聚合催化剂的制备

上述含有烯烃基团的锆配合物 0.2~0.4 mmol、苯乙烯 4~6 mL、0.1~0.2 g AIBN 溶于 30 mL 甲苯,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的油浴中搅拌 18 h。冷却至室温,真空除溶剂,用甲苯溶解、正己烷沉淀、离心、除上层清液,重复此过程至上层清液无色。所得的固体真空干燥得浅黄色固体粉末。

聚苯乙烯负载二氯化 [N-苯基-3-烯丙基水杨醛亚胺]络锆(IV)(PSC1):ICP-AES:Zr $5.34\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。GPC(第一峰): $M_n=11\,000$, $M_w/M_n=1.350\,5$ 。

聚苯乙烯负载二氯化 [N-烯丙基-3-叔丁基水杨醛亚胺] 络锆(IV) (PSC2):ICP-AES:Zr $12.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。GPC: $M_n=11\,164$, $M_w/M_n=1.339\,2$ 。

1.4 乙烯聚合

乙烯常压聚合在 100 mL 玻璃瓶里进行,高压聚合在 400 mL 高压釜里进行,聚合瓶预先在真空中烘烤约 1.5 h,然后冷却至指定温度后充入常压乙烯气,再依次加入甲苯、MMAO 及催化剂溶液,再调节乙烯输入气压到设定压强,一定时间后终止乙烯

气的输入,把聚合混合物倾倒进含 1% 盐酸的乙醇(200 mL)中,过滤,用乙醇洗涤,在 40 °C 真空干燥 24 h 得聚乙烯。

1.5 单晶结构

配合物(7)的单晶在二氯甲烷/己烷体系中生成,挑选的晶体用锂玻璃毛细管在氩气氛下熔封,由 Siemens P4 四圆衍射仪在室温下收集衍射强度数据,Mo $K\alpha$ 射线,石墨单色器, ω - 2θ 扫描方式,强度数据经 Lp 因子和经验吸收校正,结构解析使用 Siemens SHELXTL PLUS 程序包。

Complex 7: Empirical formula: $C_{32}H_{28}Cl_2N_2O_2Zr$; Formula weight: 634.68; Temperature: 293(2) K; Wavelength: 0.071 073 nm; Crystal system: Monoclinic; Space group: $P2_1/n$; Unit cell dimensions: $a=1.72\ 05(5)$ nm, $\alpha=90^\circ$; $b=0.769\ 6(3)$ nm, $\beta=95.38(2)^\circ$; $c=2.312\ 8(6)$ nm, $\gamma=90^\circ$; Volume: $3\ 049.2(16)$ nm³; Z, Calculated density: $4.1383\ Mg\cdot m^{-3}$; Absorption coefficient: $0.566\ mm^{-1}$; $F(000)$: 1 296; Crystal size: $0.52 \times 0.42 \times 0.40$ mm; θ range for data collection: 1.55° to 25.01° ; Limiting indices: $-1 \leq h \leq 20$, $-1 \leq k \leq 9$, $-27 \leq l \leq 27$; Reflections collected / unique: 6 995 / 5 341 [$R(int)$ =

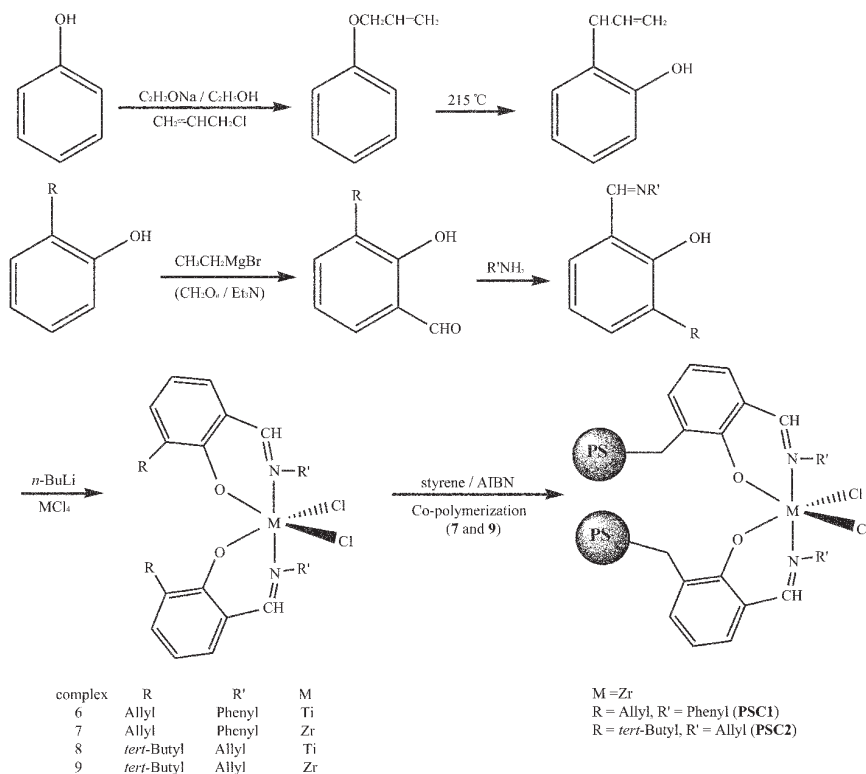
0.020 8]; Completeness to $\theta=25.01^\circ$, 99.4%; Absorption correction: Psi-scan; Max. and min. transmission: 0.483 7 and 0.431 9; Refinement method: Full-matrix least-squares on F^2 ; Data / restraints / parameters: 5 341 / 0 / 352; Goodness-of-fit on F^2 : 1.011; Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1=0.034\ 1$, $wR_2=0.080\ 2$; R indices (all data): $R_1=0.051\ 1$, $wR_2=0.083\ 7$; Largest diff. peak and hole: 472 and $-363\ e\cdot nm^{-3}$ 。

CCDC: 251659。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的合成

根据文献^[13]报道,在席夫碱的锆配合物的结构中处于羟基邻位的取代基对催化活性影响显著,该取代基的位阻越大则配合物的催化活性越高。为此我们设计合成了二氯化 3-烯丙基水杨醛缩苯胺络锆(IV)及二氯化 3-叔丁基水杨醛缩烯丙基胺络锆(IV)化合物,借助烯丙基与苯乙烯共聚而形成高分子化的催化剂,希望能同时具有负载化及高催化活性。合成路线见方案 1。其中邻烯丙基酚^[9,10]由烯丙基苯醚在惰气保护下 Claisen 热重排制备。取代水杨醛的合



方案 1 配合物的合成路线

Scheme 1 Synthesis Route of Complexes

成采用文献方法^[12],席夫碱及配合物的合成参考文献^[13],制备产率较高。

均相催化剂的优点在于活性中心均一,所以其重现性好,而催化性能可通过改变配体的电子及空间效应而调整,这涉及到催化活性及控制所得聚合物的微结构。但由于均相聚聚合易造成粘釜及局部过热,且工业上主要为流化床及悬浮聚合工艺,因而均相催化剂的负载化具有特殊的意义。研究^[6,7]表明含烯烷基的催化剂与烯烃单体可自由基共聚而形成高分子化的催化剂,平行凝胶渗透色谱(GPC)分析^[7a]表明,痕量的未高分子化的催化剂可以被溶剂洗除。在此基础上,含烯烷基的配合物 **7**、**9** 与苯乙烯在甲苯中共聚而制得高分子化的催化剂 (**PSC1**、**PSC2**),并由 GPC 及原子发射光谱检定。其中 **PSC1** 的 GPC 流出曲线为单峰,而 **PSC2** 的 GPC 分析呈现双峰(图 1,第三个为溶剂流出峰),这可能是由于存在烯丙基氮的自阻聚效应^[19]。

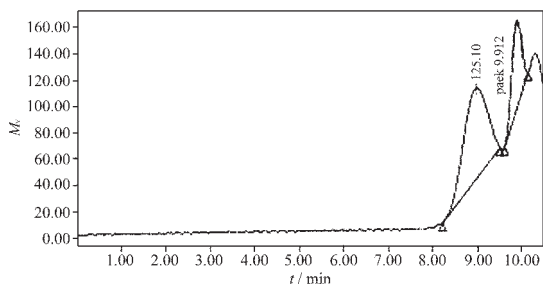


图 1 **PSC2** 的凝胶渗透色谱分析曲线

Fig.1 Gel Permeation Chromatograph trace for **PSC2**

2.2 配合物的分子结构

配合物 **7** 单晶结构(图 2)分析表明,中心金属的配位几何近于八面体,2 个氧原子 ($\angle \text{O1-Zr-O2} = 153.35^\circ$)处于反式位置,而 2 个氮原子 ($\angle \text{N1-Zr-N2} = 83.60^\circ$)及 2 个氯原子 ($\angle \text{Cl1-Zr-Cl2} = 93.25^\circ$)都处于顺式位置。从键型角度看,Zr-O 的键长为 0.196 5 和 0.197 3 nm,这仅在 Zr^{4+} (0.079 nm)和 O^{2-} (0.140 nm)^[17]才较为接近,具有更多的离子键属性;而 Zr-N 的键长为 0.234 2 nm 和 0.237 8 nm,这仅在锆采用中性金属原子半径 0.160 nm,氮采用共价单键半径 0.070 nm^[17]时键型才合理。同样 Zr-Cl(0.244 30 nm 和 0.242 50 nm)体现更多的离子键性质。较短的两个 Zr-O 键处于反式可以最大限度地减少分子内的偶极斥力,最大限度地利用氧的孤电子对与中心金属的未占据 *d* 轨道之间作用,并可减少配位体在空间的立体位阻,是热力学稳定的状态。

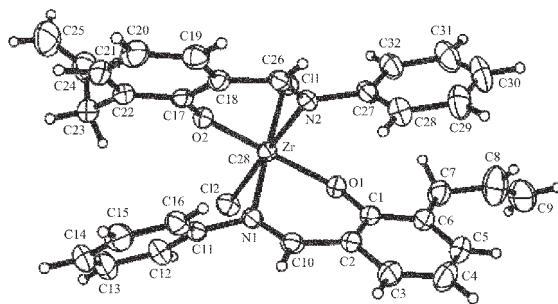


图 2 配合物 **7** 的 X-射线晶体结构

Fig.2 X-ray structure of complex **7**

Selected bond distances (nm) and bond angles ($^\circ$):

Zr-O1=0.196 5(2),	Zr-O2=0.197 3(2),
Zr-N1=0.234 2(3),	Zr-N2=0.237 8(2),
Zr-Cl1=0.244 30(11),	Zr-Cl2=0.242 50(10);
O1-Zr-O2=153.35(9),	N1-Zr-N2=83.60(8),
Cl1-Zr-Cl2=93.25(4),	Cl1-Zr-O1=100.22(6),
Cl1-Zr-O2=97.13(6),	Cl1-Zr-N1=175.17(6),
Cl1-Zr-N2=91.61(7),	Cl2-Zr-O1=97.24(6),
Cl2-Zr-O2=101.82(6),	Cl2-Zr-N1=91.54(6),
Cl2-Zr-N2=175.14(6),	N1-Zr-O1=78.48(8).

在配合物 **7** 的晶胞堆积图中,同一分子中邻近的两个苯环之间存在某种相互作用,这可从相近两苯环的对应的原子之间距鉴定。以 N2(见图 2 及图 3)原子上的苯基碳原子与氧原子上的苯环碳原子之间的距离为例: $\text{C27-C1}=0.305 2 \text{ nm}$; $\text{C28-C3}=0.329 6$

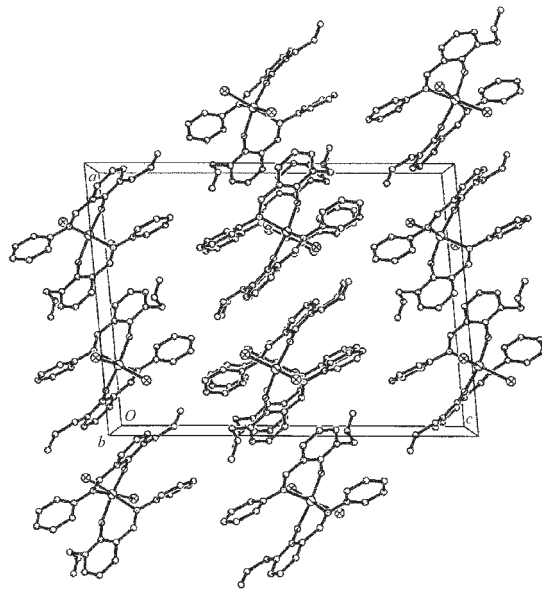


图 3 配合物 **7** 的含 π - π 堆砌作用的晶胞堆积图

Fig.3 Packing diagram of complex **7** including π - π stacking

nm; C29-C4=0.377 8 nm; C30-C5=0.401 1 nm; C31-C6=0.376 4 nm; C32-C1=0.325 6 nm。而碳元素的半径为^[17]:-4 价为 0.260 nm, 共价单键为 0.077 nm, 共价双键为 0.067 nm, 共价三键为 0.060 nm, 范德华半径 0.185 nm, 因此这两个苯环之间的作用是在范德华半径以内的, 文献^[18]把这归结为 π - π 堆砌作用

(π - π stacking interaction)。分子内的这种苯环之间的 π - π 堆砌作用对配合物的顺式构型可能也起到重要作用, 而顺式构型是配合物具有催化活性所必需的。

2.3 聚合结果

这些配合物在用作乙烯聚合催化剂时, 我们得到表 1 的结果。

表 1 IVB 族配合物/MMAO 用于乙烯聚合

Table 1 Ethylene Polymerization using Catalysts (6-9 and PSC1~2) in the Presence of MMAO as a co-catalyst

cat. / (n / μ mol)	P_p / MPa ^a	T_p / °C ^b	n_{Al} / n_{Zr}	activity ^c	M_v ^d
6 (1.336)	0.10	12	823.4	0	
6 (1.336)	0.10	12	1 647	0	
7 (0.804)	0.10	12	1 368	trace	
7 (0.804)	0.10	12	4 104	trace	
8 (1.455)	0.10	12	756	trace	
8 (1.455)	0.10	12	1 512	trace	
9 (1.111)	0.10	12	990	10.75	36 836
9 (1.111)	0.10	12	5 940	31.12	36 610
PSC1 (1.973)	0.45	75	2 230	trace	
PSC1 (1.973)	0.45	45	3 345	trace	
PSC2 (1.114)	0.45	75	3 950	6.97	41 684
PSC2 (1.114)	0.45	45	3 950	37.10	43 424

^a Ethylene pressure; ^b Polymerization temperature; ^c $\times 10^5$ g PE $\cdot$ mol⁻¹ $\cdot$ h⁻¹; ^d One-point intrinsic viscosity [η] were measured in Decalin at 135 °C.

乙烯聚合实验表明:(1) 席夫碱的IVB 族配合物在配位体不变时, 锆配合物的催化活性大于相应的钛配合物;(2) 配合物 **6**、**7** 没有催化活性, 表明席夫碱的羟基氧邻位的烯丙基缺乏具有催化活性的立体位阻。按照文献^[13]的观点, 催化活性物种是呈离子对形式的阳离子锆中心及源于助催化剂的负离子, 该效应可归结为该位阻能引起这种离子对更大程度的分离, 这种分离造成烯烃与中心金属有更大的配位空间并且有利于烯烃向金属碳键之间的插入增长^[15], 另外这种分离也造成中心金属的缺电子性因而对烯烃的反应性能增高^[16]。从晶体结构图可见烯丙基的三个碳原子是向远离中心金属而偏出在外的, 而且烯丙基的双键与锆中心没有任何成键作用。烯丙基由于位阻低于叔丁基, 或者甚至用烯丙基的末端双键与源于助催化剂的负离子起配位作用, 造成活性中心的离子对形式更为紧密, 使配合物 **6**、**7** 无催化活性。(3) 烯丙基与苯乙烯共聚所形成的负载化催化剂仅仅具有低活性, 表明一维线型高分子链段由于其链段的柔顺性将远离锆中心而向外偏出, 不具有使配合物发挥高催化活性的立体位阻。(4) 在

席夫碱结构中位于氮上的烃基取代基对于催化活性的影响相对较小, 这一点可从配合物 **9** 与催化剂 **PSC2** 的催化结果得出。

3 结 论

席夫碱的IVB 族配合物在用作乙烯聚合催化剂时, 在席夫碱结构中处于羟基邻位的取代基对配合物的催化活性有显著影响, 而位于氮上的烃基取代基对催化活性的影响较小。通过配合物中的烯丙基与苯乙烯共聚可形成非均相高分子化烯烃聚合催化剂。

参 考 文 献

- [1] Ittel S. D., Johnson L. K. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**, 1169.
- [2] Younkin T. R., Connor E. F., Henderson J. L., Friedrich S. K., Grubbs R. H., Bansleben D. A. *Science*, **2000**, **287**, 460.
- [3] (a) Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin. H. *Angew. Chem.*, **1955**, **67**, 541;
(b) Natta G., Pasquon I., Giachetti E. *Angew. Chem.*, **1957**, **69**, 213;

- (c)Natta G., Pino P., Corradini P., Mantica E., Mazzanti G., Moraglio G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, **77**, 1708.
- [4] (a)Wilkinson G., Birmingham I. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, **76**, 4281;
(b)Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H. J., Woldt R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1980**, **19**, 390.
- [5] (a)Matsui S., Mitani M., Saito J., Tohi Y., Makio H., Tanaka H., Fujita T. *Chem. Lett.*, **1999**, 1263;
(b)Matsui S., Fujita T. *Catal. Today*, **2001**, **66**, 63.
- [6] Zhu H. B., Jin G. X., Hu N. H. *J. Organometal. Chem.*, **2002**, **655**, 167.
- [7] (a)Liu C. K., Jin G. X. *New. J. Chem.*, **2002**, **26**, 1485;
(b)LIU Chang-Kun(刘长坤), JIN Guo-Xin(金国新) *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2002**, **60**(1), 157;
(c)LIU Chang-Kun(刘长坤), JIN Guo-Xin(金国新) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chin. Uni.)*, **2001**, **22**(7), 1233;
(d)Zhang D., Jin G. X. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, **262**, 13; *Applied Catalysis A: General*, **2004**, **262**, 85.
- [8] (a)Zhang D., Jin G. X., Hu N. H. *Chem. Commun.*, **2002**, 574;
(b)Zhang D., Jin G. X., Hu N. H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1570;
(c)Zhang D., Jin G. X. *Organometallics*, **2003**, **22**, 2851.
- [9] FAN Neng-Ting(樊能廷) *The Literary Quotation of Organic Synthesis* (有机合成事典), Beijing: Beijing Institute of Technology Press, **1992**, p274~275.
- [10] Bruce J. M., Roshan-Ali Y. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1981**, (10), 2677.
- [11] HAN Guang-Dian(韩广甸), ZHAO Shu-Wei(赵树伟), LI Shu-Wen(李述文) *The Handbook of Organic Chemicals Preparation, Vol.2* (有机制备化学手册)(中册), Beijing: Petroleum Chemical Industrial Press, **1977**, p168~170.
- [12] Wang R. X., You X. Z., Meng Q. J., Mintz E. A., Bu X. R. *Synth. Commun.*, **1994**, **24**(12), 1757.
- [13] Matsui S., Mitani M., Saito J., Tohi Y., Makio H., Matsukawa N., Takagi Y., Tsuru K., Nitabaru M., Nakano T., Tanaka H., Kashiwa N., Fujita T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**, 6847.
- [14] Chiang R. *J. Polymer. Sci.*, **1959**, **36**, 91.
- [15] (a)Mack H., Eisen M. S. *J. Organomet. Chem.*, **1996**, **525**, 81;
(b)Horton A. D., de Width J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1375.
- [16] Deck P. A., Beswick C. L., Marks T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, **120**, 1772.
- [17] Dean J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th., McGraw-Hill, Inc. **1978**, 3-120--3-125.
- [18] (a)Constable E. C., Ward M. D., Tocher D. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**, 1256;
(b)Petoud S., Bünzli J. C. G., Renaud F., Piguet C., Schenk K. J., Hopfgartner G. *Inorg. Chem.*, **1997**, **36**, 5750;
(c)Wietzke R., Mazzanti M., Latour J. M., Pécaut J. *Chem. Commun.*, **1999**, 209.
- [19] PAN Cai-Yuan(潘才元) *Polymer Chemistry* (高分子化学), Hefei: University of Science and Technology of China Press, **1997**, p114~115.

Synthesis, Structure and Polymer-incorporation of Zirconium Schiff Base Catalysts Bearing allyl Substituent for Ethylene Polymerization

CHEN Zheng-Jun² JIN Guo-Xin^{*1} HU Ning-Hai²

(¹Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

(²State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

Group IV complexes of Schiff base bearing allyl substituent [R(N=CH-C₆H₃(3-R)O)₂Cl₂ (R=Allyl, R=Phenyl, M=Ti(**6**), M=Zr(**7**); R=*tert*-Butyl, R=Allyl, M=Ti(**8**), M=Zr(**9**)) were prepared and characterized. Molecular structure of complex **7** shows that **7** is in a distorted octahedral coordination geometry around the Zr atom and two oxygen atoms are situated in trans position while two nitrogen atoms and two chlorine atoms are situated in cis position. Allyl groups in **7** and **9** can be co-polymerized with styrene to form polymerized catalysts (**PSC1** and **PSC2**). The complex **9** and corresponding polymerized catalyst (**PSC2**) exhibited high activities for ethylene polymerization in the presence of MMAO as co-catalyst. CCDC: 251659.

Keywords: titanium zirconium ethylene polymerization catalyst polymerized catalyst