

2-亚胺吡啶镍配合物的合成、晶体结构及催化乙烯聚合

黄增芳* 瞿晓岳 陈 正

(电子科技大学中山学院化学与生物工程学院, 中山 528402)

摘要: 经过一系列化学反应, 在吡啶环上引入特丁基及甲醛基, 再与 2,6-二异丙基苯胺反应生成 2-(N-2,6-二异丙基苯亚氨基)亚甲基-6-特丁基吡啶(**g**)配体, 并合成了相应的配合物 $[\text{NiBr}_2(\text{g})](\text{h})$ 。配合物 **h** 的单晶结构表明其为单配体单金属结构, 属于正交晶系, $a=1.527\ 76(14)\ \text{nm}$, $b=1.608\ 46(15)\ \text{nm}$, $c=1.837\ 77(17)\ \text{nm}$, 晶胞体积 $4.516\ 0(7)\ \text{nm}^3$, $Z=8$ 。在助催化剂 MAO 的作用下, 考察了催化乙烯聚合特性, 在 $0\ ^\circ\text{C}$ 时, 所得聚合产物中包括支化聚合物和齐聚物, 其中支化聚合物的分子量 $M_w=1.09\times 10^4$, 其支链大部分为甲基、丁基和长支链, 支链密度为 58.5。

关键词: 2-亚胺吡啶镍; 晶体结构; 聚乙烯(PE)

中图分类号: O614.81+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)05-1051-05

DOI: 10.11862/CJIC.2014.113

Synthesis, Crystalline Structure and Catalytic Properties Toward Ethylene Polymerization of the 2-Iminopyridine Nickel(II) Complex

HUANG Zeng-Fang* QU Xiao-Yue CHEN Zheng

(College of Chemistry and Biology, Zhongshan Institute, University of Electronic Science & Technology of China, Zhongshan, Guangdong 528402, China)

Abstract: Based on a series of chemical reaction, the bulk substituent group 'Bu and the formyl group are introduced to the pyridine ring, which reacts with 2,6-diisopropylaniline to form the 2-(N-2,6-diisopropylphenylimino) methylene-6-tert-butylpyridine (**g**) ligand, and then the corresponding $[\text{NiBr}_2(\text{g})](\text{h})$ complex is synthesized. From the single-crystal X-ray diffraction analysis, the structure of complex **h** is the single ligand for the single metal. The **h** complex crystallizes in orthorhombic with $a=1.527\ 76\ (14)\ \text{nm}$, $b=1.608\ 46(15)\ \text{nm}$, $c=1.837\ 77(17)\ \text{nm}$, $V=4.516\ 0(7)\ \text{nm}^3$ and $Z=8$. In the presence of methylaluminoxane (MAO), the catalytic properties as precatalysts for ethylene polymerization is investigated. At 0°C polymerization temperature, branched polymers as well as short oligomers was simultaneously produced, the M_w of the obtained branched polyethylene is about 1.09×10^4 , in which the branching chains are mainly methyl, butyl and long branching chains with 58.5 branching density (branches/1000C). CCDC: 979069.

Key words: 2-iminopyridine nickel(II); crystal structure; polyethylene(PE)

由于具有低的亲电性和低的亲氧性, 后过渡金属催化烯烃聚合吸引了人们的广泛关注^[1-3]。最近, 一类新型的 N-N 氨基亚胺型金属配合物引起了人们的研究兴趣^[4-8]。义建军等报导了用 2-亚胺吡啶镍化

合物催化乙烯聚合的结果, 聚合产物为 $\text{C}_4\sim\text{C}_{10}$ 的低聚物, 其中 45% 为 α -烯烃^[9]。Gao 等也报导了一系列苯氨基亚胺镍配合物^[10], 在 MAO 的作用下, 用其催化乙烯聚合, 除了少量的低聚物外, 没有固体的聚合

收稿日期: 2013-06-24。收修改稿日期: 2013-11-13。

广东省自然科学基金(S2013010013580)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: hzf105@163.com

物。

一直以来,对于后过渡金属催化乙烯聚合,聚合条件和其催化剂结构是如何影响聚合活性和产物分子量已广泛吸引了人们的研究兴趣。金属镍属于第八族元素,易形成六配位八面体的配位模式,镍配合物在催化、DNA 识别、发光、电化学等方面得到了广泛研究^[11-12]。最近,一些含有不同取代基的中性和离子配体的 2-氨基吡啶镍配合物被合成出来并用于催化乙烯聚合^[13-15]。本论文在传统的亚胺吡啶配合物的基础上,在吡啶环的 6 位引入醛基和大的取代基特丁基^tBu,合成了一新的 2-亚胺吡啶镍配合物 [NiBr₂(g)](h),配合物 h 的单晶结构分析表明为单配体单金属结构,属于正交晶系。最后,在 MAO 作用下,研究了其催化乙烯聚合特性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲苯,分析纯,广州化学试剂厂,在氮气的保护下,加钠和二苯甲酮回流至蓝紫色,使用前蒸出;正己烷,分析纯,二氯甲烷,分析纯,广州化学试剂厂,在氮气的保护下,用五氧化二磷回流 8 h 蒸出,存放在 4A 分子筛的棕色瓶中,通高纯氮气脱氧处理保存备用;异丙基胺,99%,Aldrich 公司;三甲基乙酰氯,98%,Aldrich 公司;六甲基磷酰三胺(HMPA),98%,北京偶合科技有限公司;三氟乙酸酐,99%,Aldrich 公司;2,6-二异丙基苯胺,97%,Aldrich 公司。

元素分析(EA)采用德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪测定;核磁共振(¹H NMR)分析采用 INOVA 300 型核磁共振仪测定,TMS 作为内标,用 CDCl₃ 作溶剂;聚乙烯核磁共振(¹³C NMR)分析在 120 °C 用 INOVA 500 型核磁共振仪测定,用邻二氯苯/氘代邻二氯苯(3/1)混合溶剂作溶剂;单晶 X-射线测定采用 Bruker SMART CCD 衍射仪测定;聚乙烯

分子量及分子量分布的测定采用 Waters Alliance GPC 2000 型凝胶色谱仪,溶剂为 1, 2, 4-三氯苯,测试温度为 135 °C,流速为 1.0 mL·min⁻¹,并用标准的聚苯乙烯样品校正。

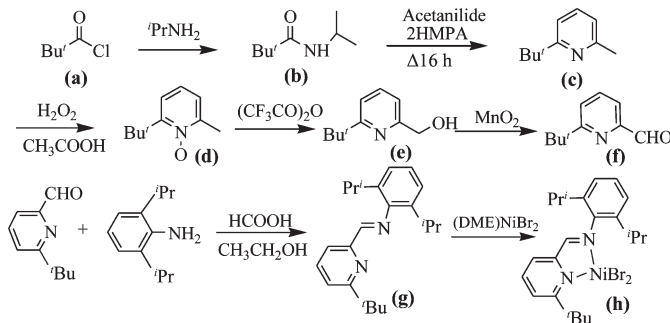
1.2 配体(g)和配合物(h)的合成

1.2.1 6-特丁基-2-醛基吡啶的制备

N-异丙基-2, 2-二甲基丙酰胺 (b): 量取 84 mL (0.99 mol) 异丙基胺和 150 mL 三异胺于 1 000 mL 三口烧瓶中, 然后加入 300 mL 四氢呋喃 THF。120 mL(0.89 mol)三甲基乙酰氯(a)和 100 mL 四氢呋喃 THF 于 250 mL 滴液漏斗中。在强烈磁力搅拌下于 0 °C 将三甲基乙酰氯慢慢滴加到 1 000 mL 烧瓶中, 然后缓慢升温到室温并在室温下反应 4 h。过滤, 得到 *N*-异丙基-2, 2-二甲基丙酰胺, 产率: 101.3 g (80%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.11~1.13 (d, *J*=6.0 Hz, 6H, CHMe₂), 1.16 (s, 9H, CMe₃), 3.99~4.06 (m, 1H, CHMe₂), 5.40 (s, 1H, NH)。

2-特丁基-6-甲基吡啶 (c): 称取 74.52 g *N*-异丙基-2, 2-二甲基丙酰胺 (0.52 mol), 70 g 乙酰苯胺 Acetanilide (0.52 mol), 195 g HMPA (1.05 mol) 于 500 mL 圆底烧瓶中回流 20 h。将混合液冷却后倒入 H₂O 中, 并用无水乙醚萃取。减压蒸馏得到 2-特丁基-6-甲基吡啶, 产率: 23.2g (30%)。¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.36 (s, 9H, CMe₃), 2.53 (s, 3H, CH₃), 6.90~6.92 (d, *J*=6.0 Hz, 1H, Py-H), 7.09~7.12 (d, *J*=9.0 Hz, 1H, Py-H), 7.43~7.49 (t, *J*=9.0 Hz, 1H, Py-H)。

N-氧-2-特丁基-6-甲基吡啶(d): 称取 21.5 g(0.14 mol)2-特丁基-6-甲基吡啶, 85 mL 冰醋酸, 14 mL 30%的 H₂O₂, 在 85 °C 下加热 6 h。再加入 14 mL 30%双氧水, 并在 85 °C 下加热反应 16 h。反应完毕后将温度冷却并在减压下将溶液体积浓缩到 160 mL。再加入 110 mL 水并将体积浓缩到 110 mL, 再加入 60 mL 水, 然后将体积浓缩到 90 mL。在黄色溶液中



Scheme 1 Synthesis route of ligand (g) and complex (h)

加入 70 mL 氯仿和 35 mL K_2CO_3 的饱和溶液, 分离溶液无机相, 用氯仿萃取, 有机相用 $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 溶液在减压下浓缩得到 *N*-氧-2-特丁基-6-甲基吡啶产率: 19.0 g (80%)。 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 1.53 (s, 9H, CMe_3), 2.51 (s, 3H, CH_3), 7.08~7.10 (d, $J=6.0$ Hz, 1H, Py-H), 7.13~7.14 (d, $J=3.0$ Hz, H, Py-H), 7.21~7.22 (d, $J=3.0$ Hz, 1H, Py-H)。

2-(羟甲基)-6-特丁基吡啶(e): 在配有冷凝管和恒压漏斗的 250 mL 三口瓶中加入 15 g (0.09 mol) *N*-氧-2-特丁基-6-甲基吡啶。在恒压漏斗中加入 16 mL 三氟乙酸酐 (0.09 mol), 并在 1 h 内滴加到三口瓶中。在滴加完毕后, 混合物搅拌 10 min 并慢慢将温度升到室温, 搅拌 35 h。在反应混合物中, 加入 42 mL 水并用 NaOH 将 pH 值调节到 13。溶液用氯仿进行萃取, 有机相用 $MgSO_4$ 进行干燥。过滤并减压除去溶剂得到 2-(羟甲基)-6-特丁基吡啶, 产率: 10.5 g (70%)。 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 1.38 (s, 9H, CMe_3), 4.72 (s, 2H, CH_2OH), 7.09~7.11 (d, $J=6.0$ Hz, 1H, Py-H), 7.43~7.48 (t, $J=7.5$ Hz, 1H, Py-H), 7.56~7.61 (d, $J=7.5$ Hz, 1H, Py-H)。

6-特丁基-2-醛基吡啶(f): 称取 10 g (0.06 mol) 2-(羟甲基)-6-特丁基吡啶于 60 mL 无水乙醚中, 加入 32 g MnO_2 , 在室温下搅拌 20 h。将混合溶液过滤并用无水乙醚洗涤 3 次, 滤液用无水 $MgSO_4$ 进行干燥, 过滤后在减压下除去溶剂, 然后用石油醚和乙酸乙酯的混合液进行过柱得到 6-特丁基-2-醛基吡啶, 产率: 8.39 g (85%)。 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 1.43 (s, 9H, CMe_3), 6.90~6.92 (d, $J=6.0$ Hz, 1H, Py-H), 7.09~7.11 (d, $J=6.0$ Hz, 1H, Py-H), 7.43~7.49 (t, $J=9.0$ Hz, 1H, Py-H), 10.04 (s, 1H, CHO)。Anal. Calcd. for $C_{10}H_{13}NO$ (%): C 73.62, H 7.98, N 8.59; Found (%): C 73.82, H 7.93, N 8.33。

1.2.2 配体 2-(*N*-2,6-二异丙基苯亚氨基)亚甲基-6-特丁基吡啶(g)的制备

在 100 mL 带支管的烧瓶中, 将 3.22 g (18.2 mmol) 2,6-二异丙基苯胺溶于 60 mL 无水乙醇中, 加入 3.02 g (18.5 mmol) 6-特丁基-2-醛基吡啶和 0.4 mL 甲酸, 搅拌下于 65 $^{\circ}C$ 回流 3 h, 冷却至室温, 减压抽去部分乙醇后进行重结晶, 得到固体 4.40 g, 产率: 75.0%。 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ : 1.28~1.30 (d, $J=6.0$ Hz, 12H, $4CH_3$), 1.44 (s, 9H, $3CH_3$), 3.49~3.60 (m, 2H, 2CH), 4.18 (s, 1H, CH), 7.00~7.02 (d, $J=6.0$ Hz, 1H, Py-H), 7.09~7.15 (m, 3H, benzyl), 7.22~7.25 (d,

$J=9.0$ Hz, 1H, Py-H), 7.54~7.59 (t, $J=7.5$ Hz, 1H, Py-H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): 24.6, 28.1, 30.5, 56.7, 119.1, 123.7, 136.2, 142.5, 144.3, 156.7, 168.8。Anal. Calcd. for $C_{22}H_{30}N_2$ (%): C 81.99, H 9.31, N 8.70; Found (%): C 81.73, H 9.44, N 8.63。

1.2.3 二溴 2-(*N*-2,6-二异丙基苯亚氨基)亚甲基-6-特丁基吡啶合镍(h)的制备

称取 0.47 g (1.45 mmol) 配体 2-(*N*-2,6-二异丙基苯亚氨基)亚甲基-6-特丁基吡啶溶于 30 mL 甲苯中, 将 0.47 g (DME) $NiBr_2$ 加入到上述溶液中并缓慢加热到 60 $^{\circ}C$, 搅拌 12 h。真空下将甲苯抽干然后注射入 40 mL 的 CH_2Cl_2 。在 N_2 保护下将上述混合物进行过滤, 然后浓缩。加入正己烷用 Cannda 漏斗进行过滤并用正己烷洗涤 3 次 (5 mL $\times$ 3), 将上述沉淀物溶于二氯甲烷和正己烷的混合溶液中进行重结晶, 得到红色晶体 0.45 g, 产率: 57.3%。Anal. Calcd. for $C_{22}H_{30}N_2NiBr_2$ (%): C 48.89, H 5.55, N 5.18; Found (%): C 48.72, H 5.65, N 5.08。

1.3 晶体结构测定

选取尺寸为 0.50 $\times$ 0.40 $\times$ 0.20 mm 单晶置于 Bruker SMART CCD 衍射仪上, 用石墨单色化的 Mo $K\alpha$ ($\lambda=0.071\ 073$ nm) 射线在 $2.15^{\circ}\leq\theta\leq26.00^{\circ}$ 范围内, 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 于 173(2) K 下共收集到 26 825 个衍射点, 独立衍射点 4 438 个 ($R_{int}=0.036\ 5$), 其中 3 567 个可观测点 [$I>2\sigma(I)$] 用于晶体结构解析。晶体结构采用 SHELX-97 软件由直接法解出^[10], 非氢原子座标及其各向异性温度因子经全矩阵最小二乘法精修, 氢原子由理论计算确定。有关晶体学数据详见表 1。

1.4 乙烯聚合反应

将带有气体导入管和磁力搅拌子的 50 mL 聚合反应瓶经红外灯烘烤和连续抽真空干燥 1 h 以上。通入氮气, 加入计量的 MAO 固体, 通入乙烯置换 2 次后充乙烯至常压; 加入甲苯至总体积为 20 mL, 搅拌, 恒温, 然后加入用 CH_2Cl_2 溶解的主催化剂溶液, 维持反应瓶中的压力至一定压力, 记录此时乙烯气体的起始压力。聚合一段时间后用 HCl-乙醇饱和溶液终止, 记录乙烯气体的压力, 并计算乙烯聚合前后的压力变化, 根据聚合前后乙烯被吸收的量计算催化活性。再加入一定量的乙醇使乙烯聚合物沉淀出来。过滤并用乙醇洗涤 3 次, 然后把得到乙烯聚合物在真空干燥箱里烘干至恒重, 并根据乙烯吸收和称重计算聚合物的催化活性。

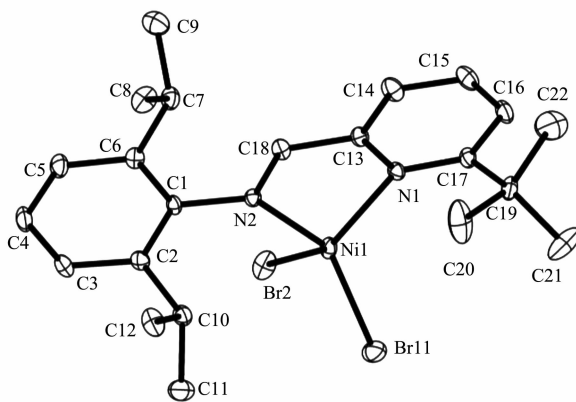
2 结果与讨论

2.1 2-亚胺吡啶镍配合物及晶体结构分析

为了在吡啶环 6 位引入取代基 'Bu 以制备新的镍配合物,我们采取了 Wild 等报导的方法合成了 6-特丁基-2-醛基吡啶^[17-18]。利用 6-特丁基-2-醛基吡啶和相应的 2,6-二异丙基苯胺作原料,在甲酸催化下,65 °C 下反应 3 h,合成相应的配体苯亚胺吡啶。配合物 **h** 通过(DME)NiBr₂ 和相应的配体合成得到,单晶在 CH₂Cl₂/正己烷的混合溶剂中培养得到。单晶衍射分析结果表明,配合物在固态下为单配体单金属结构,其单晶结构如图 1 所示,属于正交晶系。 $a=1.527\ 76(14)\ \text{nm}$, $b=1.608\ 46(15)\ \text{nm}$, $c=1.837\ 77(17)$

nm , $V=4.516\ 0(7)\ \text{nm}^3$, $Z=8$, $D_c=1.591\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=2\ 192$, $R_1=0.034\ 8$, $wR_2=0.081\ 1$ 。N1-Ni 的键长 $0.205\ 0(3)\ \text{nm}$ 比 N2-Ni 的键长 $0.200\ 6(3)\ \text{nm}$ 要长,受邻位特丁基的影响,金属镍 Ni 原子与吡啶环上 N 原子的配位能力要比与芳香胺上的 N 原子的配位能力弱。C18-N2 的键长为 $0.127\ 8(4)\ \text{nm}$, N2-C18-C13 的键角为 $119.5(3)^\circ$, N2-C18-C13 面与线 Ni1-N1 的夹角为 6.02° ,五元环(N1-C13-C18-N2-Ni1)不是完全的平面结构,这样,金属镍原子周围有足够多的配位空间将有助于金属 Ni 的配位。芳香环与 Ni(1)-N(2)-C(18)面近似垂直排列,其夹角为 84.564° 。

CCDC: 979069.



Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected bond distance (nm) and angles ($^\circ$): Br(1)-Ni(1), $0.236\ 60(7)$, Br(2)-Ni(1), $0.232\ 56(6)$, Ni(1)-N(2), $0.200\ 6(3)$, Ni(1)-N(1), $0.205\ 0(3)$, N(1)-C(13), $0.136\ 1(5)$, C(13)-C(18), $0.145\ 9(5)$, N(2)-C(18), $0.127\ 8(4)$, Br(2)-Ni(1)-Br(1), $118.94(2)$, C(13)-N(1)-Ni(1), $108.5(2)$, N(1)-C(13)-C(18), $115.8(3)$, N(2)-C(18)-C(13), $119.5(3)$, C(18)-N(2)-Ni(1), $111.5(2)$

图 1 配合物 **h** 分子结构图

Fig.1 Molecular structure of complex **h**

表 1 配合物(**h**)的结晶学数据

Table 1 Crystallographic data for complex(**h**)

Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ Br ₂ N ₂ Ni	Reflections collections	26 825
Formula weight	541.01	Independent reflections	4 438
Size / mm	0.50×0.40×0.20	Goodness-of-fit on F^2	1.027
θ range for dat collection	2.15° to 26.00°	R_1 , wR_2 ($I>2\sigma(I)$)	0.034 8; 0.081 1
Crystal system	Orthorhombic	R_1 , wR_2 (all data)	0.049 8; 0.091 5
Space group	$Pbca$	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	1 969 and -1 265

2.2 2-亚胺吡啶镍配合物催化乙烯聚合

在助催化剂 MAO 的作用下,所制备的 2-亚胺吡啶镍配合物 **h** 能够催化乙烯聚合,6 位 'Bu 的引入,增加了其空间位阻,催化乙烯聚合时能够降低 β -H 转移,与传统的 2-亚胺吡啶镍配合物仅仅能得到乙烯低聚物相比^[9],配合物 **h** 能够得到支化聚合

物和相应的低聚物,在 0 °C 下,其总的活性为 $1.96\times 10^4\ \text{g}_{\text{PE}}\cdot\text{mol}_{\text{Ni}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,其中支化聚乙烯的分子量 1.09×10^4 ,分布系数(PDI)的值为 2.0 左右,表明所得分子量的大小为链转移所控制。图 2 为得到的聚乙烯的 ¹³C NMR 谱图,按 Linderman 和 Adams 方法^[19]计算并对所有吸收峰的化学位移进行归属, $\delta\ 37.59$ 、

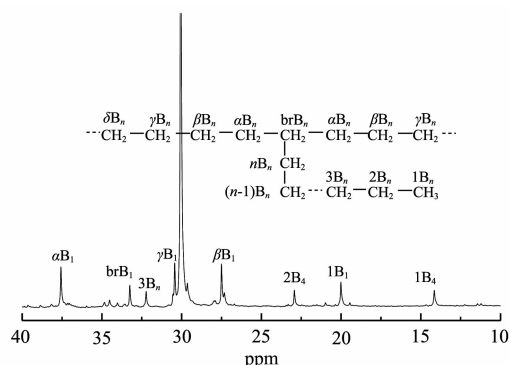


图2 配合物 **h**/MAO 得到的聚乙烯的 ^{13}C NMR 图谱
Fig.2 ^{13}C NMR spectra of polyethylenes obtained by complex **h**/MAO

33.02、27.51 和 30.44 分别是分布均匀支化聚乙烯主链结构中 α 、 β 和 γ 位碳原子的化学位移, δ 14.09、22.92 和 32.23 分别为长支链结构中 1、2 和 3 位碳原子的化学位移; δ 20.04 为分布均匀甲基支化碳原子的化学位移。其支链大部分为甲基、丁基和长支链。根据 Usami 和 Takayama 提出的公式^[20], 利用各个支链特征化学位移峰的积分强度, 其支链密度(每 1 000 个主链 C 中所包含的支链数)为 58.5。

参考文献:

- [1] Hamedani N G, Arabi H, Zohuri G H, et al. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2013**, **51**(07):1520-1532
- [2] Song D P, Ye W P, Wang Y X, et al. *Organometallics*, **2009**, **28**(19):5697-5704
- [3] Song D P, Wu J Q, Ye W P, et al. *Organometallics*, **2010**, **29**(10):2306-2314
- [4] Liu F S, Hu H B, Xu Y, et al. *Macromolecules*, **2009**, **42**(20):7789-7796
- [5] Wegner M M, Ott A K, Rieger B. *Macromolecules*, **2010**, **43**(08):3624-3633
- [6] Shi X C, Jin G X. *Organometallics*, **2012**, **31**:4748-4754
- [7] Liu H, Zhao W Z, Hao X, et al. *Organometallics*, **2011**, **30**(08):2418-2424
- [8] Antonov A A, Semikolenova N V, Zakharov V A, et al. *Organometallics*, **2012**, **31**:1143-1149
- [9] YI Jian-Jun(义建军), XU Xue-Xiang(许学翔), CHEN Wei(陈伟), et al. *Chinese J. Catalysis*.(催化学报), **2002**, **23**(01):69-71
- [10] Gao H Y, Guo W J, Wu Q. *Organometallics*, **2004**, **23**(26):6273-6280
- [11] FU Wei-Wei(付伟伟), KUANG Dai-Zhi(邝代治), ZHANG Fu-Xia(张复兴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**, **29**(03):654-658
- [12] WANG Xiang(王祥), LUO Fang(罗芳), GAO Wen-Tao(高文涛). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2009**, **25**(01):154-157
- [13] Huang Z F, Song K M, Liu F S, et al. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2008**, **46**(05):1618-1628
- [14] Huang Z F, Gao H Y, Zhang L, et al. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2008**, **26**(05):567-573
- [15] Zai S B, Liu F S, Gao H Y, et al. *Chem. Commun.*, **2010**, **46**:4321-4323
- [16] MA Wei-Xing(马卫兴), QIAN Bao-Hua(钱保华), GE Hong-Yu(葛洪玉), et al. *J. Synthetic Crystals*.(人工晶体学报), **2009**, **38**(03):633-637
- [17] Habermehl N C, Angus P M, Wild S B. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**(04):1445-1462
- [18] Frejd T, Pedersen E B, Lawesson S O. *Tetrahedron*, **1973**, **29**(24): 4215-4217
- [19] Linderman L P, Adams J Q. *Anal. Chem.*, **1971**, **43**:1245-1252
- [20] Usami T, Takayama S. *Macromolecules*, **1984**, **17**:1756-1761