

·研究简报·

双水杨醛亚胺双核镍(Ⅱ)配合物降冰片烯加成聚合的研究*

张东恒¹ 介素云¹ 张天柱¹ 侯俊先¹ 李 伟² 赵东风² 孙文华^{1**}

(¹ 中国科学院化学研究所 高分子科学与材料联合实验室 工程塑料重点实验室 北京 100080)

(² 向阳科化集团高分子研究所 营口 115005)

关键词 镍配合物, 降冰片烯, 加成聚合

降冰片烯加成均聚产物具有好的热稳定性好和光学透明性, 表现了优异的各向同性电性能, 对金属具有很好的粘连附着性^[1], 可用于微电子器件的封装材料和液晶显示屏的保护涂层等领域, 亦可作为耐高温工程材料使用^[2], 因而其制备和材料性能的研究备受学术界和企业界的青睐. 降冰片烯加成聚合与传统的烯烃聚合具有许多相似之处, 其研究始于 20 世纪 60 年代, Sartori 等首先用 $\text{TiCl}_4/\text{Al}^i\text{Bu}_3$ 为催化体系得到了降冰片烯的加成聚合物^[3]. 在大量关于降冰片烯加成聚合的报道中, 镍配合物催化降冰片烯聚合的研究尤其引人注目^[4~12]. 在我们课题组进行后过渡金属烯烃聚合催化研究的同时, 开展了对降冰片烯的加成聚合的研究^[13~17]. 本文简单报道新近合成的一类双水杨醛亚胺双核镍配合物, 研究了这类配合物对降冰片烯加成聚合的催化性能与聚合物的特性

粘数.

1 试剂与仪器

所用 2-羟基苯甲醛和芳香基胺购自 Aldrich, 其它常规试剂购自北京化工厂, 使用前采用常规纯化方法干燥处理; 甲基铝氧烷 (MAO, 1.4 mol/L) 甲苯溶液, Albemarle 公司. 红外光谱使用 Perkin Elmer 2000 FI-IR 红外光谱仪; 核磁共振仪使用 Bruker dm300 (300 MHz), TMS 为内标; 元素分析仪使用 Flash-EA 1112 型; 聚合物的特性粘数用乌氏粘度计测量, 溶剂为 1, 2, 4-三氯苯, 温度为 135℃.

2 配体与配合物的合成

将相应的胺和水杨醛在适当比例下混合在无乙醇中, 采用冰醋酸或对甲苯磺酸催化缩合制得配体, 所得配体与镍盐反应制得双镍配合物 (图 1).

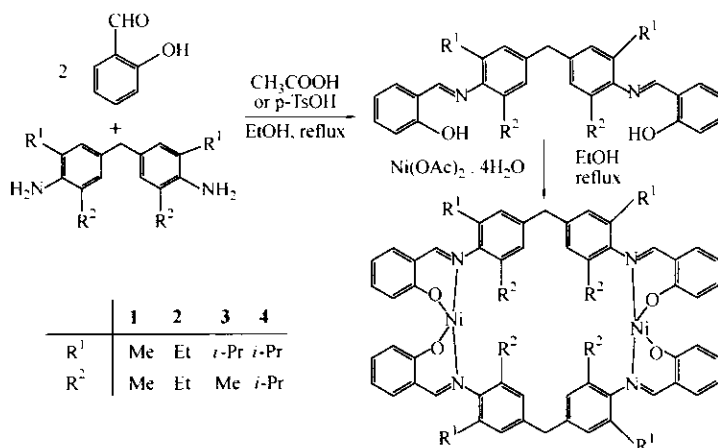


Fig. 1 Synthesis of the ligands and their nickel complexes

2.1 4,4'-亚甲基双[2,6-二甲基-N-(2-羟基苯基亚甲基)-苯胺](L1) 将4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)(0.2545 g, 1.0 mmol)溶解在20 mL的无水乙醇中,然后将2-羟基苯甲醛(0.2879 g, 2.4 mmol)的10 mL无水乙醇溶液的加到上面胺的乙醇溶液中,采用数滴冰醋酸作催化剂,搅拌回流48 h,冷却到室温后析出黄色固体,过滤并用乙醇重结晶得到0.3886 g纯产品,产率90%.熔点为111~112℃. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 13.172 (s, 2H, OH), 8.342 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.367~7.316 (m, 4H, H_{phenyl}), 7.065~6.958 (m, 8H, H_{phenyl}), 3.848 (s, 2H, $H_{\text{methylene}}$), 2.185 (s, 12H, $\text{Ar}-\text{CH}_3$). 元素分析($\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$)理论值(%): C 80.49, H 6.54, N 6.06; 测定值(%): C 80.12, H 6.60, N 5.73.

2.2 4,4'-亚甲基双[2,6-二乙基-N-(2-羟基苯基亚甲基)-苯胺](L2) 将4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)(0.9776 g, 8.0 mmol)和2-羟基苯甲醛(1.0403 g, 3.4 mmol)溶解在30 mL无水乙醇中,采用对甲苯磺酸作催化剂,搅拌回流35 h,冷却到室温后析出黄色固体,过滤得到1.5656 g粗产品,产率为91%,并用无水乙醇重结晶得到纯产品,熔点为132~134℃. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 13.171 (s, 2H, OH), 8.348 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.428~7.352 (m, 4H, H_{phenyl}), 7.066~6.940 (m, 8H, H_{phenyl}), 3.937 (s, 2H, $H_{\text{methylene}}$), 2.526 (m, 8H, CH_2Me), 1.139 (t, 12H, CH_3). 元素分析($\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$)理论值(%): C 81.05, H 7.38, N 5.40; 测定值(%): C 80.60, H 7.38, N 5.35.

2.3 4,4'-亚甲基双[2-甲基-6-异丙基-N-(2-羟基苯基亚甲基)-苯胺](L3) 合成步骤同L1. 黄色固体,产率为54%.熔点为104~106℃. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 8.339 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.414~7.338 (m, 4H, H_{phenyl}), 7.075~6.939 (m, 8H, H_{phenyl}), 3.934 (s, 2H, $H_{\text{methylene}}$), 3.062 (m, 2H, CHMe_2), 2.166 (s, 6H, $\text{Ar}-\text{CH}_3$), 1.185 (d, 12H, HMe). 元素分析($\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$)理论值(%): C 81.05, H 7.38, N 5.40; 测定值(%): C 80.91, H 7.64, N 5.15.

2.4 4,4'-亚甲基双[2,6-二异丙基-N-(2-羟基苯基亚甲基)-苯胺](L4) 合成步骤同L1. 淡黄色固体,产率为87%.熔点为169~170℃. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 13.189 (s, 2H, OH), 8.311 (s, 2H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.380~7.332 (m, 4H, H_{phenyl}), 7.082~

6.965 (m, 8H, H_{phenyl}), 4.009 (s, 2H, $H_{\text{methylene}}$), 2.991 (m, 2H, CHMe_2), 1.159 (d, 24H, HMe). 元素分析($\text{C}_{39}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2$)理论值(%): C 81.49, H 8.07, N 4.87; 测定值(%): C 81.73, 8.07, N 4.74.

2.5 配合物1 将配体L1(0.0642 g, 0.14 mmol)和 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0336 g, 0.135 mmol)分别溶解在10 mL无水乙醇中,然后混合,立即出现黄绿色悬浮物,升温回流2 h,冷却后过滤,并用乙醚洗涤,得到黄绿色粉末,真空干燥后得0.0497 g,产率为71%.元素分析($\text{C}_{62}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_4 \cdot \text{EtOH}$)理论值(%): C 70.87, H 5.76, N 5.17; 测定值(%): C 70.44, H 5.44, N 5.09.

2.6 配合物2 将 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0513 g, 0.21 mmol)的30 mL乙醇溶液滴加到配体L2(0.1087 g, 0.21 mmol)的30 mL乙醇溶液中,立即出现黄绿色悬浮物,升温回流反应2 h,趁热过滤并用温热的无水乙醇洗涤,得到黄绿色粉末,真空干燥得产物0.1010 g,产率为84%.元素分析($\text{C}_{70}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)理论值(%): C 70.84, H 6.45, N 4.72; 测定值(%): C 70.76, H 6.40, N 4.66.

2.7 配合物3 合成方法同配合物2,利用配体L3代替L2制得配合物3,黄绿色粉末,产率为65%.元素分析($\text{C}_{70}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_4$)理论值(%): C 73.06, H 6.31, N 4.87; 测定值(%): C 72.59, H 6.36, N 4.71.

2.8 配合物4 如制备配合物2,利用配体L4代替L2合成黄绿色粉末,配合物4,产率为75%.元素分析($\text{C}_{70}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{EtOH}$)理论值(%): C 72.38, H 7.44, N 4.13; 测定值(%): C 72.75, H 7.11, N 4.27.

3 降冰片烯的聚合

先将反应瓶充分干燥,然后在氮气保护下分别加入催化剂、处理的溶剂和降冰片烯单体,搅拌使催化剂充分溶解;恒定反应温度后,用注射器注入一定量的助催化剂MAO,反应开始计时;反应结束后加入HCl/EtOH溶液(5%)终止反应,过滤收集聚合物,用EtOH洗涤,然后在真空烘箱中干燥至恒重.代表性的实例为在氮气保护下,向干燥、换气好的250 mL三颈反应瓶中加入催化剂(配合物1, 2.5 μmol)、7.8 mL甲苯和3.6 mL降冰片烯单体的甲苯溶液(7 mol/L, 降冰片烯的量0.025 mol, 2.386 g),在冰-水浴条件下搅拌5 min,

然后用注射器加入 3.6 mL MAO 的甲苯溶液,电磁搅拌反应 30 min 后,向反应瓶中加入 100 mL 5% 的 HCl/EtOH 溶液,过滤所得聚合物,用 EtOH 洗涤两遍,在 60℃ 下真空干燥 24 h,聚合物重 2.38g,产率为 100%。用 1,2,4-三氯苯为溶剂在 135℃ 温度下,用乌氏粘度计测定聚合物的特性粘数为 1.14 dL/g。

4 配合物的结构特征

表 1 列出了双水杨醛亚胺配体及其相应镍配合物的 KBr 压片的红外光谱中几个特征伸缩振动吸收峰。对比配体和配合物的特征吸收峰可以发现,配位前后 C=N 的振动吸收峰出现了位移,配体中 C=N 的吸收峰在 1621 ~ 1625 cm⁻¹ 处,与镍配位后移至 1610 ~ 1611 cm⁻¹ 处,而且配位后强度均有所下降。在 1279 ~ 1280 cm⁻¹ 处对应于 C—O 的振动吸收峰,配体中 C—O 的振动吸收很强,与镍配位后位置基本没有变化,但是强度明显变弱。配合物合成所用的原料为 Ni(OAc)₂·4H₂O,而配合物的红外光谱中没有出现 CH₃COO⁻ 的特征吸收峰。

Table 1 IR bands of the ligands and their nickel complexes

Ligand or complex	IR bands (cm ⁻¹)			
	C=N		C—O	
	Ligand	Complex	Ligand	Complex
1	1621	1610	1279	1280
2	1625	1611	1280	1280
3	1623	1611	1279	1281
4	1624	1611	1279	1280

由以上分析可以推测,双水杨醛亚胺配体在与乙酸镍反应后,酚羟基同镍形成了稳定的 Ni—O 键,亚胺氮原子也与镍形成了配位键。因此,配合物结构应为图 1 所示,元素分析研究的结果支持该配合物结构的推测。

5 配合物结构与催化剂活性和聚合物性能的关系

4 个双水杨醛亚胺镍配合物在温和条件下,对降冰片烯的聚合都显示出好的催化活性(表 2),产物聚合物的特性粘数较大,表明得到了高分子量的降冰片烯聚合物。对比不同结构的配合物可以看出,水杨醛双亚胺配体中苯环上的取代基的体积效应对催化剂活性和聚合物性质有较大的影响。当亚胺所在苯环上的取代基全为体积较小的甲基时(配合物 1),催化剂的活性最高,但聚合物的特性粘数最低;当亚胺所在苯环上的取代

基为体积较大的异丙基时(配合物 4),催化剂的活性小,但聚合物的特性粘数最高;而当取代基的体积处于二者之间(如乙基,配合物 2)或取代基由甲基和异丙基两种基团组成(配合物 3)时,催化剂活性和所得到聚合物的特性粘数介于两种情况之间。

Table 2 Norbornene polymerization by nickel complexes

Complex	Activity (10 ⁶ gPNB/molCat·h)	Yield (%)	[η] (dL/g)
1	1.92	100	1.14
2	1.56	81.6	1.28
3	1.57	82.2	1.25
4	1.28	66.8	1.88

Conditions: toluene, 30 min, 0℃, nickel complexes 1.7 × 10⁻³ mol/L, Al/Ni ratio 1000; Monomer/Ni ratio 5000

6 聚合反应参数的影响

以配合物 3 做催化剂为例详细研究了各种聚合反应参数对催化剂活性和所得聚合物性质的影响。

双水杨醛亚胺镍配合物催化剂具有很好的温度适应性(表 3),当温度从 0℃ 升高到 80℃ 时,催化剂的活性先略有上升,在室温左右时催化剂的活性存在极大值,然后开始小幅度下降。聚合反应的转化率较高,在整个温度范围内(反应时间为 30 min)均保持在 80% 左右,所得聚合物的特性粘数随温度升高而下降。

Table 3 Norbornene polymerization at various temperature

Temperature (℃)	Activity (10 ⁶ gPNB/molCat·h)	Yield (%)	[η] (dL/g)
0	1.57	82.2	1.25
20	1.76	85.0	1.12
50	1.60	83.3	0.85
80	1.46	76.7	0.65

Conditions: toluene, 30 min, nickel complexes 1.7 × 10⁻³ mol/L, Al/Ni ratio 1000; Monomer/Ni ratio 5000

6.1 助催化剂 MAO 用量、单体浓度的影响

单独使用双水杨醛亚胺镍配合物或 MAO 时都不能对降冰片烯进行聚合催化,必须同时使用。研究发现,调节催化剂与助催化剂的比例影响了催化活性和聚合物性能。随着 Al/Ni 比增大,催化剂活性呈上升趋势,而聚合物特性粘数却呈下降趋势(图 2)。单体浓度对催化剂活性有显著影响,当单体/Ni 摩尔比从 2500 增大到 10000 时,催化剂活性约增加了 5 倍,再增大单体浓度时,反应体系的粘度会在短时间内迅速增加,以致给反应的搅拌

和控温都带来很大的困难;所得聚合物的特性粘数也随单体浓度的增大而提高.保持其它条件不变时,提高降冰片烯单体的浓度与催化剂的摩尔比,得到的结果如图 3 所示.

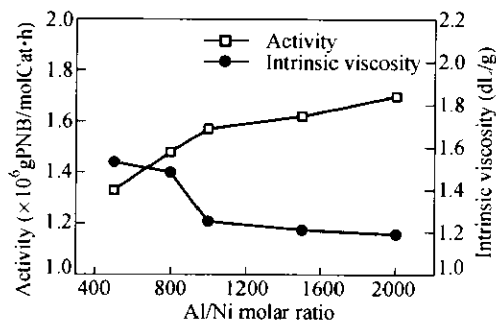


Fig. 2 Effects of Al/Ni molar ratio on norbornene polymerization
In toluene, 0°, 30 min, nickel complexes 1.7×10^{-3} mol/L, Monomer/Ni ratio 5000

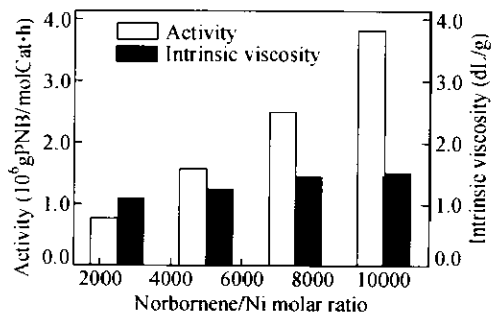


Fig. 3 Effects of monomer/Ni molar ratio on norbornene polymerization
In toluene, 0°C, 30 min, nickel complexes 1.7×10^{-3} mol/L, Al/Ni ratio 1000

6.2 反应时间与溶剂种类 随反应时间延长,聚合产率起初迅速提高,大约在 1 h 后,产率的变化开始平缓,在甲苯溶液中反应 2 h 后,聚降冰片烯的产率就可以接近或达到 100%.催化剂的活性随反应时间延长而下降,并不表示催化活性中心的失活,主要原因在于降冰片烯单体反应液中浓度降低的结果,聚合物的特性粘数随反应时间的变化不明显.表 4 列出了反应时间对聚合反应的影响.当溶剂变为极性较强的二氯甲烷时,可以大大加快聚合反应的进程,反应开始不到 5 min,体系的粘度便迅速增大,搅拌无法进行,从而导致

了催化剂活性的大幅度提高,但溶剂的改变并未引起聚合物特性粘数的显著变化.这是因为用极性较强的二氯甲烷作溶剂时,催化剂得到更好的溶解,溶剂化效应导致链增长反应加快,提高了催化活性;但同时加快的链转移反应使聚合链的长度并没有明显的增加,表现为特性粘数的变化不明显.

Table 4 Effects of reaction time on norbornene polymerization

Time (min)	Solvent	Activity (10^6 gPNB/molCat·h)	Yield (%)	$[\eta]$ (dL/g)
15	Toluene	3.02	79.2	1.23
30	Toluene	1.57	82.2	1.25
60	Toluene	0.93	95.4	1.25
120	Toluene	0.46	97.3	1.24
240	Toluene	0.24	100	1.21
5	CH ₂ Cl ₂	11.43	100	1.25

Conditions: 0°C, nickel complexes 1.7×10^{-3} mol/L, Al/Ni ratio 1000; Monomer/Ni ratio 5000

7 聚合机理思考

双水杨醛亚胺镍配合物与 MAO 组成的催化体系进行降冰片烯聚合时,配体上的取代基体积大小对催化活性有明显影响,说明降冰片烯的聚合可以按照配位插入机理进行解释.配体上取代基体积的增大影响了降冰片烯单体与镍的配位,从而导致催化活性的降低;体积效应同时阻碍或减小了活性中心链的转移和终结,导致分子量增加和表现为特性粘数的增大.单体插入实现聚合链的增长与链在活性中心间的转移与竞争,温度、单体浓度均影响竞争反应的发生,影响了催化剂的活性与聚合物特性粘数(聚合物分子量).温度升高促进链转移,导致分子量降低,体现为聚合物特性粘数变小;一定范围内的温度升高有利于单体与金属原子产生配位,但温度过高时又能破坏这种配位,所以表现为催化剂活性在温度范围内出现一个极大值;MAO 与镍配合物相互作用产生配位催化的活性中心,所以催化活性随 MAO 用量的增大而增加;聚合物分子量随 MAO 用量增大而减小,表明聚合过程中可能存在链活性中心向 MAO 或烷基铝的转移,转移后的高分子链终结或链增长缓慢致使产物分子量小.

REFERENCES

- 1 Goodall B L, Kroenke W J, Minchak R J, Rhodes L F. *J Appl Polym Sci*, 1993, 47: 607 ~ 617
- 2 Ahmed S, Bidstrup S A, Kohl P A, Ludovice P J. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 9783 ~ 9790
- 3 Sarttori G, Ciampelli F C, Cameli N. *Chim Ind (Milan)*, 1963, 45: 1478 ~ 1482
- 4 Li Y S, Li Y R, Li X F. *J Organomet Chem*, 2003, 667: 185 ~ 191
- 5 Li X F, Li Y S. *J Polym Chem*, 2002, 40: 2680 ~ 2685
- 6 Younkin T R, Connor E F, Henderson J I, Friedrich S K, Grubbs R H, Bansleben D A. *Science*, 2000, 287: 460 ~ 462
- 7 Benedikt G M, Elce E, Goodall B L, Kalamarides H A, McIntosh III I L H, Rhodes L F, Selvy K T, Andes C, Oyler K, Sen A. *Macromolecules*, 2002, 35: 8978 ~ 8988
- 8 Lee B Y, Kim Y H, Shin H J, Lee Ch H. *Organometallics*, 2002, 21: 3481 ~ 3484
- 9 Zhao Ch T, Ribeiro M do R, Portela M F. *J Mol Catal A: Chem*, 2002, 185: 81 ~ 85
- 10 Janiak Ch, Lassahn P G. *Polym Bull*, 2002, 47: 539 ~ 546
- 11 Luo X, Zhang J, Wu Q. *Polym Prepr (Am, Chem. Soc. Div. Polym. Chem., Spring)*, 2002, 43: 1161
- 12 Luo X, Zhang J, Cai T, Wu Q. *Poly Mater Sci & Eng*, 2001, 85: 367 ~ 368
- 13 Yang H, Li Z, Sun W-H. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 206: 23 ~ 28
- 14 Sun W-H, Yang H, Li Z, Li Y. *Organometallics*, 2003, 22: 3678 ~ 3683
- 15 Yang H, Sun W-H., Li Z, Wang L. *Syn Commun*, 2002, 32: 2395 ~ 2402
- 16 Yang H, Sun W-H., Chang F, Li Y. *Appl Catal A: General*, 2003, 252: 261 ~ 267
- 17 Chang F, Zhang D, Xu G, Yang H, Li J, Song H, Sun W-H. *J Organomet Chem*, 2004, 689: 936 ~ 946

SYNTHESIS OF BIS(SALICYLALDININATO)NICKEL COMPLEXES AND THEIR CATALYTIC BEHAVIOR FOR VINYL POLYMERIZATION OF NORBORNENE

ZHANG Dongheng¹, JIE Suyun¹, ZHANG Tianzhu¹, HOU Junxian¹,
LI Wei², ZHAO Dongfeng², SUN Wen-Hua¹

(¹ CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(² R & D Center of Polymer, Xiangyang Chemical Corporation, Yingkou 115005)

Abstract A series of bridged ligand 4, 4'-methylene-bis [2, 6-dialkyl-*N*-(2-phenylmethylene)-anil] was efficiently synthesized by the condensation reaction of 4, 4'-methylene-bis (2, 6-disubstituted aniline) and salicyl aldehyde. They easily coordinated with Ni (II) to form the title complexes, which were characterized by IR spectroscopy and elemental analysis. The complexes show good activities for vinyl polymerization of norbornene with methylalumoxane (MAO) as co-catalyst. The variations of complexes and catalytic parameters were investigated along with viscosimetric measurement of resultant polynorbornenes.

Key words Nickel complexes, Norbornene, Vinyl polymerization