

·研究简报·

酞腈钛配合物的合成及其催化乙烯聚合研究*

侯俊先 陈立谊 唐秀波 孙文华**

(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)

关键词 酞腈钛配合物, 乙烯聚合, 均相催化

受飞速发展的烯烃聚合工业推动, 90年代中后期至今文献报道了大量配合物型烯烃聚合催化剂^[1], 其中配位钛、锆配合物展示了较好的应用潜力. 如, 三齿双胺型钛^[2], β -酮亚胺型锆^[3], 8-羟基喹啉-茂型钛^[4]和乙酰基萘酚钛^[5]等一系列高效烯烃聚合催化剂, 而且, Fujita的基于水杨醛亚胺锆催化体系达到了文献上所报道的最高乙烯聚合活性^[6~8]. 我们在开展4,5-二氯杂芴-9-酮芳香酞腈镍配合物催化乙烯低聚研究^[9]的同时, 利用所合成的酞腈化合物与氯化钛反应形成钛配合物, 发现这类钛配合物对乙烯聚合有较好的催化聚合能力. 本文简要报道酞腈钛配合物的制备、催化乙烯聚合及对所得聚乙烯的初步分析测试结果.

苯甲醛、2-甲氧基苯甲醛、2,4-二甲氧基苯甲醛、苯甲酰肼、对甲基苯磺酸和三乙胺均为商业试剂级, 未经处理直接使用. 所用甲基铝氧烷(MAO)是美国 Albemarle 公司商品级浓度为 1.4 mol/L 的甲苯溶液. 乙烯为北京燕化公司产品, 聚合级, 购置后直接使用. 二氯甲烷和三氯甲烷为北京化工厂产品, 加入氢化钙回流 24 h, 蒸出使用. C、H、N 元素分析采用 Flash EA-1112 型元素分析仪测定, 聚乙烯分子量及分子量分布用凝胶渗透色谱法(GPC)在 Waters Alliance GPCV 2000 仪器上测定, 利用 Perkin-Elmer DSC-7A 热分析仪在 N₂ 气氛下实现 DSC 测定(升温速率为 10 K/min), 红外测试使用 Perkin Elmer 2000, X 射线粉末衍射采用 Rigaku RAXIS D/max2500 衍射仪, 在 $2\theta = 1^\circ \sim 40^\circ$ 进行扫描, 扫描速度为 10 °/min.

所有操作都是采用标准的 Schlenk 玻璃操作系统在高纯氮气保护下进行. 酞腈配体的合成采

用如下操作, 以苯甲醛苯甲酰腈为例, 将苯甲酰肼(2.72 g, 20 mmol)、对甲基苯磺酸(0.6 mmol)和 40 mL 无水乙醇放入一个 250 mL 的两颈瓶中, 加热至回流温度后, 滴加溶于 20 mL 无水乙醇中的 2.12 g 苯甲醛溶液. 滴加完毕后, 可以观察到白色固体产物, 继续回流 4 h 使反应充分完成, 然后慢慢冷却, 析出大量白色晶体. 抽滤收集固体产物, 冰乙醇洗涤, 干燥后得白色晶体产物, 苯甲醛苯甲酰腈(A) 3.77 g, 产率 84%, 熔点 187 ~ 187.5 °C. 元素分析结果(%): C: 75.04 (74.98), H: 5.42 (5.39), N: 12.67 (12.49). ¹H-NMR (CD₃SOCD₃, δ): 7.44 ~ 7.61 (m, 6H), 7.72 (d, $J = 6$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 8.46 (s, CH=N), 11.85 (NH).

利用相同的制备方法将 2-甲氧基苯甲醛与苯甲酰肼反应制备了 2-甲氧基苯甲醛苯甲酰腈(B), 产率 80%, 熔点 194.5 ~ 195.5 °C. 元素分析结果(%): C 70.90 (70.85), H 5.60 (5.55), N 10.99 (11.02). ¹H-NMR (CD₃SOCD₃, δ): 3.77 (s, 3H), 6.82 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 6.90 (t, $J = 4$ Hz, 1H), 7.26 ~ 7.47 (m, 4H), 7.82 (d, $J = 6$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 8.59 (s, 1H), 9.41 (NH).

同样制得 2,4-二甲氧基苯甲醛苯甲酰腈(C), 白色晶体. 产率 81%, 熔点 187.5 ~ 188.5 °C. 元素分析结果(%): C 67.51 (67.59), H 5.88 (5.67), N 9.82 (9.85). ¹H-NMR (CD₃SOCD₃, δ): 3.83 (t, $J = 10$ Hz, 6H), 6.41 (s, 1H), 6.52 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 7.43 ~ 7.55 (m, 3H), 7.87 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 8.07 (d, $J = 9$ Hz, 1H),

* 2003-12-22 收稿, 2004-02-06 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20272062)和中国科学院与中国石油化工股份有限公司联合实验室资助项目; ** 通讯联系人

8.54 (s, CH=N), 9.33 (NH).

钛配合物 $[N,O]_2TiCl_2$ 的制备以二(苯甲醛苯甲酰肼)二氯化钛(A_2TiCl_2)为例,在室温下,将制得的苯甲醛苯甲酰肼配体(0.448 g,0.002 mol)、 $TiCl_4 \cdot 2THF$ (0.334 g,0.001 mol)与三乙胺(0.28 mL,0.002 mol)按摩尔比 2:1:2 混合在 40 毫升四氢呋喃中反应 12 h,溶液变为暗红色.在氮气保护下,用 G4 砂芯抽滤得暗红色滤液,减压抽干后得到红色固体粉末,溶于二氯甲烷和正戊烷进行纯化,得到红色固体 0.3505 g,收率 62%.元素分析 $C_{28}H_{22}N_4O_2Cl_2Ti$ (%): C 60.27(59.49), H 4.01(3.92), N 9.89(9.91). ^1H-NMR ($CDCl_3, \delta$): 7.36 ~ 7.59 (m, 6H), 7.87 (s, 2H), 8.12 (d, $J = 4Hz, 2H$), 8.25 (d, $J = 7Hz, CH=N$).

相同的配位方法制备了二(2-甲氧基苯甲醛苯甲酰肼)二氯化钛(B_2TiCl_2).将 2-甲氧基苯甲醛苯甲酰肼(0.508 g,0.002 mol)与 $TiCl_4 \cdot 2THF$ (0.334 g,0.001 mol)在三乙胺(0.28 mL,0.002 mol)存在下在四氢呋喃中反应,制得所需酰肼钛配合物 0.3752 g,收率 60%.元素分析 $C_{30}H_{26}N_4O_4Cl_2Ti$

(%): C 57.60(57.62), H 4.53(4.19), N 8.72(8.96). ^1H-NMR ($CDCl_3, \delta$): 3.89 (s, 3H), 6.92 (d, $J = 8Hz, 1H$), 7.00 (t, $J = 4Hz, 1H$), 7.20 ~ 7.57 (m, 5H), 7.88 (d, $J = 7Hz, 1H$), 8.16 (s, 1H), 8.65 (s, 1H).

1 (二 2,4-二甲氧基苯甲醛苯甲酰肼)二氯化钛(C_2TiCl_2)的制备

将 2,4-二甲氧基苯 1 甲醛苯甲酰肼配体(0.568 g,0.002 mol)溶解于 25 mL $CHCl_3$,加入 0.001 mol $TiCl_4$ 后开始加热回流,溶液变为紫色,继续回流反应 2 h.冷却后加入 20 mL 乙醚,产生大量的固体沉淀.在氮气保护下,用 G4 砂芯抽滤,乙醚洗涤数次,抽干溶剂,得到棕色固体粉末 0.5150 g,收率 72%.元素分析 $C_{32}H_{30}N_4O_6Cl_2Ti \cdot 1/4CHCl_3$ (%): C 54.16(54.39), H 4.34(4.26), N 7.77(7.83). ^1H-NMR ($CDCl_3, \delta$): 3.79 ~ 3.94 (m, 6H), 6.23 (d, $J = 2Hz, 1H$), 6.55 ~ 6.58 (m, 1H), 7.49 ~ 7.58 (m, 3H), 8.20 ~ 8.21 (t, $J = 4Hz, 2H$), 8.38 (s, 1H), 8.91 ~ 8.94 (d, $J = 9Hz, 1H$).

Table 1 The relevant infrared bands (cm^{-1}) of the ligands and their titanium complexes

Comp.	$\nu(C=O)$	$\nu(NH)$	$\nu(C=N)$	$\nu(NCO)$	$\nu(C-O)$	$\nu(N-N)$	Shift of $\nu(N-N)$	$\nu(Ti-O)$ or $\nu(Ti-N)$
A(H)	1643	3183	1603			914		
A_2TiCl_2			1592	1462	1285	930	+ 16	584
B(H)	1645	3191	1604			918		
B_2TiCl_2			1597	1488	1250	928	+ 10	589,526
C(H)	1643	3198	1606			909		
C_2TiCl_2			1589	1463	1271	933	+ 24	579

2 $[O,N]2TiCl_2$ 的结构特征

有机配体酰肼的红外光谱显示,羰基的特征吸收峰在 1700 ~ 1560 cm^{-1} ; 亚甲胺($-CH=N-$)则在 1620 ~ 1598 cm^{-1} [10,11].表 1 列出了酰肼配体与其钛配合物在红外光谱中的几个特征振动吸收峰.以苯甲醛与苯甲酰肼(A)及其钛配合物(A_2TiCl_2)为例,3183 cm^{-1} 处吸收峰为 N—H 的振动峰,在其配合物中消失,亚甲胺($-CH=N-$)在配体中的吸收 1603 cm^{-1} 位移到其钛配合物的 1592 cm^{-1} ,表明氮原子与钛发生了直接配位.配体的 1643 cm^{-1} 为羰基的伸缩振动吸收峰($\nu_{C=O}$),在生成配合物后消失,在指纹区新的峰 584 cm^{-1} ,为 ν_{Ti-O} .这与文献上类似配合物

的红外吸收相似[10,11],由此推断配体中肼基氢($-NHN-$)是经过烯醇化后和去质子化与钛形成六配位扭曲八面体螯合环化合物体系.以 $CDCl_3$ 为溶剂,做 A_2TiCl_2 的氢核磁共振研究表明,核磁共振数据除芳环的质子峰外,亚甲胺基($-CH=N-$)质子的化学位移因配位作用向低场位移了 0.21,说明氮对金属钛配位而导致氢的去屏蔽作用增强.在核磁谱中 10 左右无信号吸收,表明配体经烯醇化失去肼基氢原子,然后与钛配位形成推测的配合物(图 1).需要补充说明的是,利用 A_2TiCl_2 与 B_2TiCl_2 的合成方法,不能获得 C_2TiCl_2 化合物,因而,在实验中制备 C_2TiCl_2 的方法进行了调整.

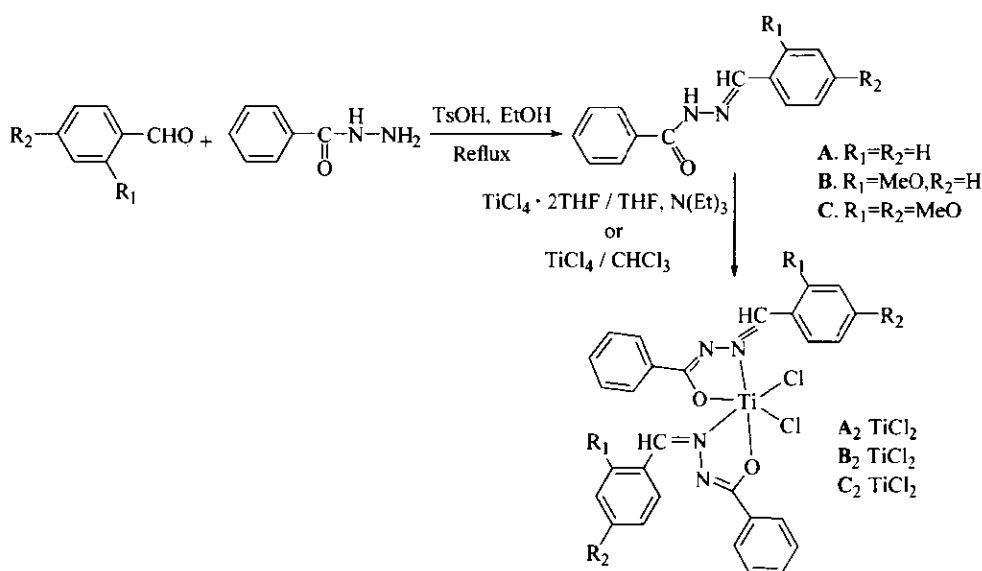


Fig. 1 Synthesis of aroylhydrazones and their titanium complexes

3 乙烯催化聚合

在常压下,将干燥过的 250 mL 三口瓶抽空充氮气置换 3 次,加入钛配合物催化剂 (10 μmol),再用乙烯置换 3 次.顺次加入二氯甲烷 50 mL 和助催化剂甲基铝氧烷(MAO),采用自动补气装置保持乙烯恒压.反应 2 h 后,加入 5% 酸化乙醇终止反应.然后大量无水乙醇后振荡,沉淀出聚乙烯产物,反应液静置 24 h 后过滤,用无水乙醇充分洗涤白色固体聚乙烯产物后,60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 48 h 称量.

4 聚合条件的影响

由表 2 数据对比 3 种钛配合物,发现在相同的铝钛比下(B_2TiCl_2)的催化活性最高, (C_2TiCl_2)

的催化活性次之,它们的活性都不是很高,在 10^4 gPE/(molTi $\cdot$ h)左右.得到的聚乙烯重均分子量在 $10^4 \sim 6 \times 10^5$ 之间,分子量分布很宽, M_w/M_n 都在 6 以上,对 C_2TiCl_2 所得聚乙烯的分子量分布达到 61,表明该催化体系中存在多种活性中心存在.助催化剂的用量(MAO 与钛配合物的摩尔比变化)极大地影响到乙烯聚合的活性.对于 $\text{A}_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ 催化体系,当铝钛比较小时,其催化活性随 Al/Ti 摩尔比的增加而增加;当 Al/Ti 摩尔比达到 500 以上时,活性趋于稳定;当 Al/Ti 摩尔比过大时,活性开始下降. DSC 测试结果表明,对于 $\text{A}_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ 催化体系,随着 Al/Ti 比的增加,聚合物熔点降低.

Table 2 Ethylene polymerization catalyzed by titanium complexes

Entry	Catalyst	Cat. (μmol)	$X_{\text{Al/Ti}}$	Activity	$M_n (10^4)$	$M_w (10^5)$	M_w/M_n	$T_m (^{\circ}\text{C})$	$\Delta H (\text{J/g})$
1	A_2TiCl_2	10	150	0.63				134.1	204.4
2	A_2TiCl_2	10	300	3.36	2.69	5.13	19.03	133.1	197.3
3	A_2TiCl_2	10	500	3.57	3.07	2.06	6.73	131.9	186.1
4	A_2TiCl_2	10	1000	1.94	1.81	4.46	24.61	131.6	239.3
5	A_2TiCl_2	10	1500	1.08	0.85	4.40	51.89	129.7	203.6
6 ^a	A_2TiCl_2	10	500	2.20	1.64	6.19	37.65	131.5	225.9
7 ^b	A_2TiCl_2	10	500	1.26	1.18	1.02	8.68	130.3	206.3
8	B_2TiCl_2	10	500	8.34	1.19	3.98	33.55	130.3	201.5
9	C_2TiCl_2	10	500	4.37	0.80	4.90	61.44	130.8	258.8

Condition: solvent, 50 mL dichloromethane; Time, 2 h; ΔH , fuse enthalpy; Activity, 10^4 g/molTi $\cdot$ h; polymerization temperature, 10 $^{\circ}\text{C}$ with the excepts for Entry 6^a at 0 $^{\circ}\text{C}$ and Entry 7^b at 25 $^{\circ}\text{C}$

图 2 分别是 Entry 4、8 和 9 所得聚乙烯的红外图谱.从图谱上看,在 1369 cm^{-1} (晶态)的甲基吸收峰非常小,甚至难以区分,说明得到的聚合物支

化度很小,属于线形聚乙烯^[12].聚乙烯一般在 720 cm^{-1} 和 730 cm^{-1} 处有两个分裂的谱带^[13],我们的样品只观察到在 720 cm^{-1} 处有吸收.3 种不同的

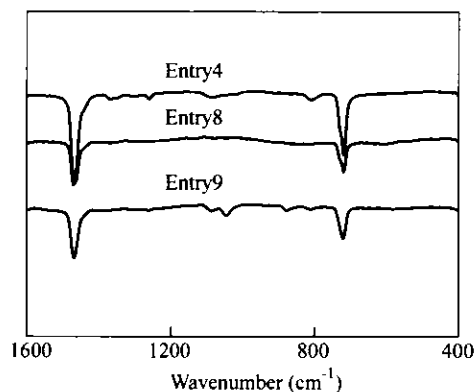


Fig. 2 FT-IR Spectrum of polyethylene

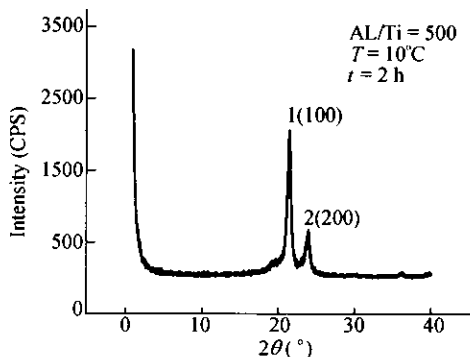


Fig. 3 XRD spectrum of polyethylene(Entry 9)

酰肼钛配合物/MAO 催化体系所得聚乙烯试样红外曲线特征差别不明显,这表明配位基团在催化过程中对聚合产物链结构影响不大.

对 Entry 9 进行的 X 射线粉末衍射(图 3)表

明,产物在 $2\theta = 21.44^\circ$ 和 23.86° 处有正交晶系的(110)和(200)两个晶面的特征衍射峰,说明聚合物链中除了结晶性的乙烯链段外没有其它可结晶的结构单元.

REFERENCES

- Gibson V C, Spitzmesser S K. *Chem Rev*, 2003, 103: 283 ~ 315
- Baumann R, Stump R, Schrock R R. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 7822 ~ 7836
- Kim J, Hwang J W, Do Y. *J Organomet Chem*, 2001, (620): 1 ~ 7
- Yi Jianjun (义建军), Xu Xuexiang (许学翔), Jing Zhenhua (景振华). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001, (5): 678 ~ 682
- Xu Xuexiang (许学翔), Zhao Wei (赵伟), Zhang Dongping (张东平), Jing Zhenhua (景振华), Duan Qiwei (段启伟). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2003, (3): 330 ~ 335
- Bando H, Nakayama Y, Sonobe Y, Fujita T. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24: 732 ~ 736
- Saito J, Fujita T. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2918 ~ 2920
- Yoshida Y, Fujita T. *Chem Commun*, 2002, (12): 1298 ~ 1299
- Chen Liyi, Hou Junxian, Sun Wen-Hua. *Appl Cat A*, 2003, 246: 11 ~ 16
- Tossidis I A, Bolos C A. *Inorg Chim Acta*, 1986, 112: 93 ~ 97
- Wang Jitao (王积涛), Gao Shenghua (高生华), Liao Xiangmin (廖湘民), Liu Fengquan (刘凤全). *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 1993, 14(5): 646 ~ 650
- Wu Renjie (吴人洁). *Modern Analytical Technology-Application in the Polymer (现代分析技术在高分子材料中的应用)*. Shanghai (上海): Shanghai Scientific and Technical Publishers (上海科技出版社), 1987. 179 ~ 180
- Liu Lixing (刘立行). *Instrument Analysis (仪器分析)*. Beijing (北京): China Petrochemical Press (中国石化出版社), 1990. 221 ~ 222

PREPARATION OF TITANIUM COMPLEXES WITH AROYLHYDRAZONES AND THEIR ETHYLENE POLYMERIZATION

HOU Junxian, CHEN Liyi, TANG Xiubo, SUN Wen-Hua

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

Abstract Aroylhydrazones, formed by condensation of benzoylhydrazine with benzoylaldehyde, 2-methoxybenzoylaldehyde and 2, 4-dimethoxybenzoylaldehyde, reacted with TiCl_4 to form their corresponding complexes. The titanium complexes were characterized by elementary analysis, IR, and $^1\text{H-NMR}$. Their catalytic properties for ethylene polymerization performed up to $10^4 \text{ gPE}/(\text{molTi} \cdot \text{h})$. The resultant PE was studied by DSC, GPC, WAXD, FT-IR analyses. The results reveal that the product obtained is a typical linear polyethylene.

Key words Aroylhydrazone titanium complexes, Ethylene polymerization, Homogeneous catalysis