

3-烯丙基-5-氯水杨醛亚胺镍系催化剂催化乙烯聚合研究*

徐永进 孙俊全** 单玉华 王临才

(浙江大学材料化学学院 化工系 杭州 310027)

摘 要 合成了 3-烯丙基-5-氯水杨醛亚胺配体, 并与 $trans-[NiCl(Ph)(PPh_3)_2]$ 反应合成了配合物(7) $\{[O-(3-Allyl)(5-Cl)C_6H_2-ortho-C(H)=N-2,6-C_6H_3(i-Pr)_2]Ni(Ph_3P)(Ph)]\}$, 以质谱, ^1H-NMR 和元素分析对配体及配合物进行了表征. 在 $Ni(COD)_2$ 作助催化剂下能有效地催化乙烯聚合. 在 8.08×10^5 Pa 的压力下, 其最高活性可达 6.31×10^5 g PE/(mol $Ni \cdot h$), 所得聚乙烯粘均分子量在 $1.57 \times 10^4 \sim 4.34 \times 10^4$ 之间. 添加 THF、乙酸乙酯、乙醚对催化聚合性能影响不显著, 然而添加 MMA 则不仅没有共聚, 相反严重降低了催化活性.

关键词 后过渡金属, 烯烃聚合, 催化剂, 水杨醛亚胺, 烯丙基取代

1998 年, Grubbs 等^[1,2] 首先报道了水杨醛亚胺中性镍配合物, 在化学计量比的助催化剂环辛二烯镍($Ni(COD)_2$)或无助催化剂存在下, 均可有效地催化乙烯聚合得到支化聚乙烯, 还能催化乙烯与含羟基和酯基的降冰片烯共聚, 显示出对极性杂原子有很好的耐受能力. 研究^[1-3] 显示, 在氧镍键邻位引入大位阻基团, 既对活性中心的轴面有屏蔽作用, 避免双分子歧化失活, 又能促进 Ph_3P 的离去作用, 从而大大提高催化活性和聚合物的分子量. 在氧镍键对位引入吸电基团, 可以增进中性镍的 Lewis 酸性, 加强乙烯与之配位能力, 有效地提高聚合活性, 但同时由于其 Lewis 酸性的增强, 使得 Ph_3P 的离去更加困难, 存在着较长的诱导期.

金国新等^[4-9] 将烯丙基引入茂金属、Brookhart 类型催化剂和 Grubbs 型催化剂, 并将之与苯乙烯共聚, 实现其高分子化. 我们在研究水杨醛亚胺镍催化剂时, 一方面在氧镍键邻位引入不饱和基团, 另一方面在氧镍键对位引入吸电性的氯原子, 以考察它们对催化乙烯聚合特性的影响. 本文初步报道一种新型 Grubbs 型催化剂(如图 1)的合成及在 $Ni(COD)_2$ 为助催化剂时其催化乙烯聚合的行为.

1 实验部分

1.1 原料和试剂纯化

所用原料均为试剂级产品, 烯丙基氯、2,6-二

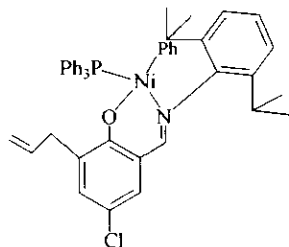


Fig. 1 3-Allyl 5-chloro salicylaldehyde nickel(II)

异丙基苯胺从江苏武进市第二农药厂购得, 2,6-二甲苯吡啶从 Aldrich 公司购得. THF、甲苯和石油醚等溶剂首先经氯化钙干燥数天, 后经二苯甲酮、钠回流至蓝色, 于氩气保护下蒸出备用.

1.2 分析表征

配体和配合物的核磁共振谱采用 Bruker Avance DMX500 核磁共振仪, TMS 作为内标, $CDCl_3$ 作溶剂. 配体的质谱采用 HP 6890/5973 气质联用仪(GC/MS), 电子撞击法(EI), 70 eV 的电子束, 温度范围为 $50 \sim 270^\circ C$. 元素分析在 Perkin Elmer 240 元素分析仪上进行, 定量氧燃烧, 以热导池作检测器.

1.3 2-烯丙基对氯苯酚的合成

1.3.1 烯丙基对氯苯基醚的合成 将 23 g 钠, 溶于 100 mL 甲醇中, 制备甲醇钠溶液, 在 $50^\circ C$ 左右加入 1 mol 对氯苯酚, 反应 0.5 h 后, 降温至 $40^\circ C$, 加入 0.5 g NaI, 滴加 86 mL 烯丙基氯, 滴加完毕, 升温至 $60^\circ C$ 回流反应 4 h, 冷却, 过滤, 减压脱去甲醇, 有少量固体析出, 以去离子水洗涤, 再

* 2003-08-05 收稿, 2003-08-29 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20074028)和 SINOPEC(X500030)资助项目; ** 通讯联系人

以 10% NaOH 洗涤 2 次,除去未反应完全的苯酚。有机相以无水 Na_2SO_4 干燥,减压蒸馏,收集 65 ~ 67℃/266.6 Pa 的馏分 112 g,产率 66.7%。

1.3.2 2-烯丙基对氯苯酚的合成 将 84 g 烯丙基对氯苯基醚加热沸腾回流 1.5 h,在氩气保护下冷却,将之溶于 10% NaOH 溶液,加入乙醚洗涤、分相,水相以浓 HCl 中和至显酸性,以乙醚萃取,有机相以无水 Na_2SO_4 干燥。脱去乙醚,减压蒸馏,收集 75 ~ 77℃/133.3 Pa 馏分 64 g,产率为 76.2%。色质检验其纯度为 97.5%,其质谱主要碎片, m/z : 168 (100, M^+), 153 (33, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 133 (75, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 115 (29), 105 (44), 77 (39), 51 (17)。

1.4 3-烯丙基对氯水杨醛的合成^[10]

氩气保护下,在装有电磁搅拌和冷凝管的三口烧瓶中依次加入 200 mL 干燥甲苯, 0.4 mol 2-烯丙基对氯苯酚, 0.04 mol 无水 SnCl_4 和 0.16 mol 2, 6-二甲吡啶,室温下搅拌 20 min,添加 0.9 mol 多聚甲醛,温度升至 100℃,反应 10 h。冷却,加入 500 mL 2 mol/L HCl 酸化处理,以乙醚萃取两次,合并有机相,无水 Na_2SO_4 干燥。脱去乙醚,减压蒸馏得到黄绿色的液体 57.1 g。色质检验产物含量为 36.1%,还含有 58.9% 的未转化的酚,和少量的水杨酸。通过硅胶柱层析分离,以 9:1 (正己烷:乙酸乙酯)的混合溶剂洗脱,得到产物为黄色油状物。其质谱主要碎片, m/z : 196 (100, M^+), 181 (10, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 161 (40, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 150, 133, 115, 105, 89, 77, 63, 51, 39。

1.5 3-烯丙基对氯水杨醛(2,6-二异丙基苯基)亚胺的合成^[11]

以 30 mL 甲醇为溶剂,加入 3-烯丙基对氯水杨醛 9.8 克, 2,6-二异丙基苯胺 8.9 克, 0.5 mL 甲酸,搅拌 10 h,生成大量的黄色粉末,冷却过滤,将黄色粉末在无水乙醇中重结晶,得到黄色的针状晶体 14.9 g,收率为 83.9%。色质检验其纯度为 99.7%,其质谱主要碎片为: 355 (100, M^+), 340 (82, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 298 (77), 283, 263, 188, 174, 160, 146, 132, 115, 91, 77。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 13.35 (s, 1H, OH⁻), 8.23 (s, 1H, Ar-CH⁺=N-), 7.19 ~ 7.26 (m, 5H, Ar), 6.04 (d, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}^+-\text{CH}_2$), 5.18 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$), 3.49 (d, 2H, $\text{CH}_2^+ \text{CH}-\text{CH}_2$), 2.95 (m, 2H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$), 1.18 (d, 12H, 4CH₃)。

1.6 *trans*-[NiCl(Ph)(PPh₃)₂]及 Ni(COD)₂ 的合成

trans-[NiCl(Ph)(PPh₃)₂]合成见文献[12]。测得其熔点(破坏)为 123℃ ~ 124℃, (文献值 122℃ ~ 123℃)。Ni(COD)₂ 的合成见文献[13]。

1.7 苯基[三苯基膦][3-烯丙基对氯水杨醛(2,6-二异丙基苯基)亚胺]镍的合成^[11]

在 Schlenk 瓶中加入 50 mL THF, 3-烯丙基对氯水杨醛(2,6-二异丙基苯基)亚胺 1.78 g 和 0.35 g 含量为 60% 的 NaH。反应 1 h,过滤除去多余的 NaH,将滤液抽干,得到疏松的配体钠盐。加入 50 mL 干燥甲苯,和 *trans*-[NiCl(Ph)(PPh₃)₂] 3.46 g,反应 15 h,过滤,浓缩滤液至 10 mL 左右,搅拌下加入 30 mL 石油醚,放置于冰箱中冷冻,得到棕色晶体 1.76 g。产率为 46.8%。 $^1\text{H-NMR}$, δ : 7.86 (d, 1H, Ar-CH⁺=N-), 6.06 ~ 7.48 (m, 25H, Ar), 5.31 (m, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}^+-\text{CH}_2$), 4.69 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$), 3.77 (s, 2H, 2(CH₃)₂CH⁺), 2.14 (s, 2H, $\text{CH}_2^+ \text{CH}-\text{CH}_2$), 1.07 (d, 6H, 2CH₃), 1.15 (d, 6H, 2CH₃)。元素分析: Found: C (73.23%), H (6.03%), N (1.84%); Calculated: C (73.38%), H (5.98%), N (1.86%)。

1.8 乙烯聚合反应

在装有搅拌器、加料管、底部通气的不锈钢聚合釜中进行,由恒温水浴槽控制反应温度。聚合前将反应釜烘干,抽空并用乙烯置换,在乙烯气体保护下一次性加入混合好的甲苯、催化剂和 Ni(COD)₂。反应期间连续通入乙烯气体,通过针型阀控制反应釜内的压力。反应完毕,用含 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应,将所得聚合物过滤,无水乙醇洗涤,并于 60℃ 真空干燥至恒重。

1.9 聚乙烯分子量的测定

采用粘度法,以十氢萘为溶剂,在 135℃ 使用乌氏粘度计测定,用一点法公式计算特性粘数,根据特性粘数-分子量经验公式^[14] $[\eta] = KM_\eta^\alpha$ ($K = 6.77 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.67$) 计算聚合物的粘均分子量。

2 结果与讨论

2.1 合成与谱学性质

催化剂的合成路线如图 2 所示。

由于卤素的吸电作用,使苯环钝化,甲酰化反应的转化率为 30% ~ 40%。色质检验发现还有少量的取代水杨酸生成,采用 NaHCO_3 溶液多次洗

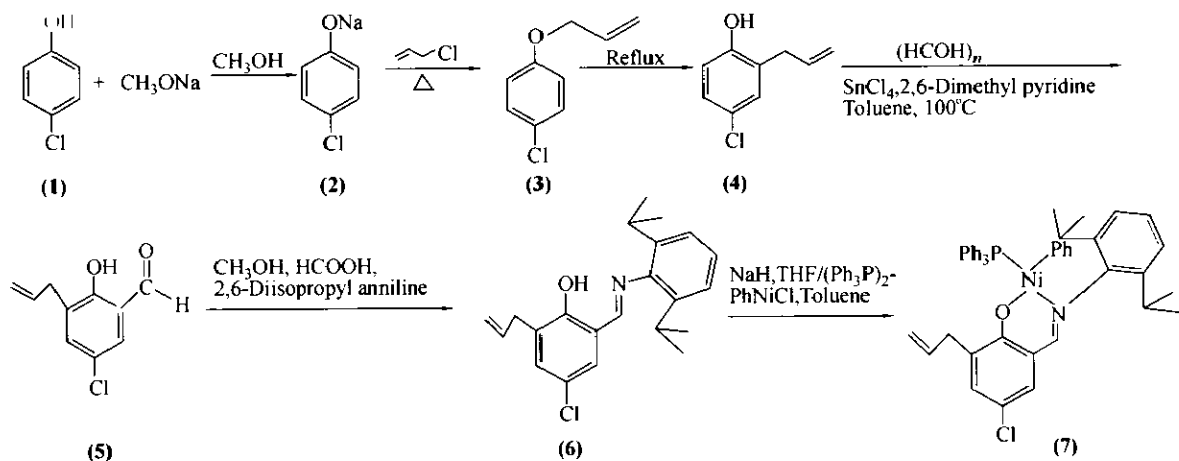


Fig. 2 The synthesis route of compound (7)

涤可以除去.通过减压蒸馏得到的粗产物呈黄绿色,化合物 5 的含量在 36% 左右,其余的为未转化的酚,由于二者存在着共沸现象,故通过分馏的方法不能有效的分离.采用柱层析分离,以 9:1 (正己烷:乙酸乙酯)的混合溶剂洗脱,化合物 5 由于分子内氢键的作用,极性较小,最先被洗脱.浓缩洗脱液得到黄色的油状物 5,通过色谱检验纯度在 96% 以上.化合物 5 在少量甲酸的催化下与 2,6-二异丙基苯胺进行 Schiff 碱反应,生成的黄色晶状物 6,在乙醇中重结晶,此步收率在 90% 以上.配体 6 与 NaH 在 THF 中反应,得到配体的钠盐,此步反应完全,为定量反应.配体的钠盐与 $trans-[NiCl(Ph)(PPh_3)_2]$ 在甲苯中反应生成最终配合物 7.由配体和配合物的 ^1H-NMR 可以有效地证明配合物的结构.谱图中,配体的 OH 的 δ : 13.35(S, 1H, OH),而配合物中这个 H 消失.由于 Schiff 碱与 Ni 的配位作用,使得 $Ar-CH=N-$ 从低场往高场移动(由 8.23-移至 7.86).异丙基上的 H 由 2.95 移到 3.77,4 个甲基上的 H 也由 1.18 移动到 1.07 和 1.15,其余的 H 也均有移动.这些现象与文献^[11]吻合.

2.2 催化乙烯聚合

由图 3 可以看出此催化体系对温度比较敏感,在常温下活性很低,可能是因为助催化剂在较低温度下不能有效地攫取三苯基膦而形成活性中心,45℃ 左右活性和分子量均达到最大值,在 60℃ 以后,催化剂失活严重,助催化剂也会分解,催化剂活性大大降低,且链转移速率增加,得到的分子量较低的腊状物^[1,2].图 4 中,随着时间的延长,部分活性中心失活或被包埋,催化剂的活性逐

渐降低,但分子量有递增趋势,表明此催化剂有较长的寿命.图 5 表明随着压力的升高,乙烯单体在甲苯溶液中的浓度增加,提高了单体的配位插入速率,故催化体系的活性和聚合物的分子量均呈递增趋势.图 6 表明催化剂的浓度越高,催化活性和聚合物分子量均降低,这是因为催化剂的浓度升高,双分子歧化生成无活性的双配体络合物倾向加剧^[1],此外催化体系的粘度升高,活性中心被包埋,也会影响到聚合活性.

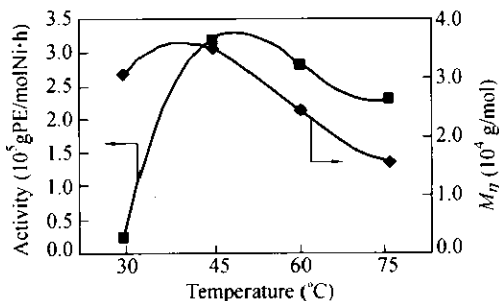


Fig. 3 The activity and molecular weight under different temperature
Polymerization condition: 30 mL toluene, 23 μ mol Cat. 7, 8.08×10^5 Pa, 40 min, $n(Ni(COD)_2)/n(Cat.) = 4$

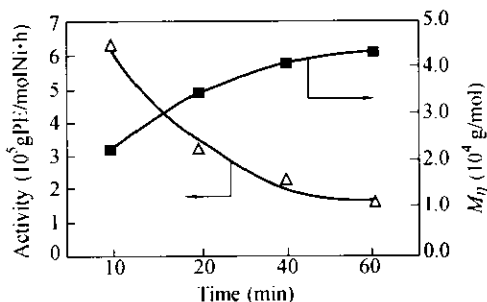


Fig. 4 The activity and molecular weight under different time
Polymerization condition: 30 mL toluene, 23 μ mol Cat. 7, 45℃ bath, 8.08×10^5 Pa, $n(Ni(COD)_2)/n(Cat.) = 4$

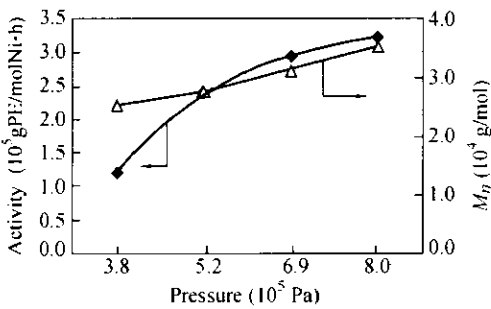


Fig. 5 The activity and molecular weight under different pressure
Polymerization condition: 30 mL toluene, 23 μmol Cat. 7, 40 min, 45 $^{\circ}\text{C}$ bath, $n(\text{Ni}(\text{COD})_2)/n(\text{Cat.}) = 4$

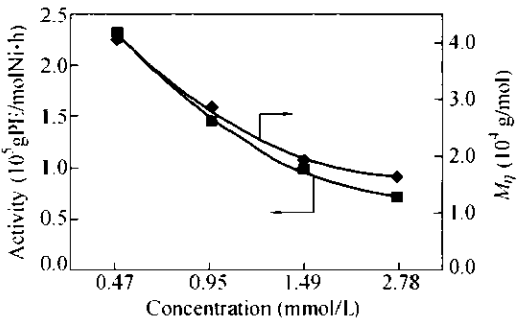


Fig. 6 The activity and molecular weight under different concentration of catalyst 7
Polymerization condition: 30 mL toluene, 45 $^{\circ}\text{C}$ bath, 8.08 $\times 10^5$ Pa, 40 min, $n(\text{Ni}(\text{COD})_2)/n(\text{Cat.}) = 4$

2.3 MAO 为助催化剂

采用 MAO 为助催化剂,当聚合釜不采用水浴控温,发现聚合体系放出大量热,聚合温度迅速升高,且乙烯吸入很快,但是仅得到痕量的高聚物。而采用 45℃ 水浴控制聚合温度,则能得到较多的

高聚物,但活性与以 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 为助催化剂比较要低得多,见表 1^c。可能是此催化体系在温度较高时,主要发生低聚反应,而在温度较低时, $\beta\text{-H}$ 转移反应可能受到抑制,有利于生成高聚物。

Table 1 The result of ethylene polymerization with 7/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ as catalyst^a

Catalyst (μmol)	<i>t</i> (min)	<i>T</i> ($^{\circ}\text{C}$)	Pressure (10^5 Pa)	Activity (10^5 gPE/(molNi·h))	<i>M_n</i> (10^4 g/mol)	Catalyst (μmol)	<i>t</i> (min)	<i>T</i> ($^{\circ}\text{C}$)	Pressure (10^5 Pa)	Activity (10^5 gPE/(molNi·h))	<i>M_n</i> (10^4 g/mol)
13.5	20	30	8.08	0.24	3.07	13.5	20	45	3.84	1.20	2.52
13.5 ^b	20	45	8.08	3.22	3.50	13.5	20	45	5.25	2.37	2.75
13.5	20	60	8.08	2.84	2.43	13.5	20	45	6.97	2.94	3.11
13.5	20	75	8.08	2.32	1.57	27.0	40	45	8.08	1.45	2.85
13.5	10	45	8.08	6.31	2.27	42.4	40	45	8.08	0.99	1.92
13.5	40	45	8.08	2.31	4.08	79.1	40	45	8.08	0.71	1.66
13.5	60	45	8.08	1.59	4.34	13.5 ^c	40	45	8.08	0.23	4.06

Polymerization condition: ^a 30 mL toluene, $n(\text{Ni}(\text{COD})_2)/n(\text{Cat.}) = 4$; ^b High temperature GPC result: $M_n = 11100$, $M_w = 20900$, PDI = 1.88; ^c 30 mL toluene, MAO as cocatalyst, $n(\text{MAO})/n(\text{Cat.}) = 250$

2.4 极性物质对聚合的影响

由表 2 可以看出加入无水乙醚、THF 和乙酸乙酯,依然有较高的催化活性,而加入 MMA 活性降低幅度较大,且所得聚合物通过红外分析,没有

发现酯基的特征吸收峰,MMA 并未共聚进入高分子链,这个结论与文献[3]一致。可能是因为 MMA 中的羰基与活性种配合,形成了稳定的中间体,而抑制了乙烯的插入反应。

Table 2 The effect of additives on ethylene polymerization with 7/ $\text{Ni}(\text{COD})_2$ as catalyst

Polar substance	Activity (10^5 gPE/(molNi·h))	<i>M_n</i> (10^4 g/mol)	Polar substance	Activity (10^5 gPE/(molNi·h))	<i>M_n</i> (10^4 g/mol)
1 mL THF	1.21	2.93	2 mL anhydrous ethyl ether	1.34	3.77
1 mL Ethyl acetate	1.13	2.73	1 mL MMA	0.54	2.95

Polymerization condition: 30 mL toluene, $n(\text{Ni}(\text{COD})_2)/n(\text{Cat.}) = 4$, 45 $^{\circ}\text{C}$, 8.08×10^5 Pa, 13.5 μmol catalysts

综上所述,3-烯丙基-5-氯水杨醛亚胺镍系催化剂在 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 共催化下,能有效地催化乙烯的聚合,在 8.08×10^5 Pa, 45℃ 下,反应时间为 10 min 时,其聚合活性可达到 6.31×10^5 g PE/

(molNi·h)。所得聚乙烯粘均分子量在 $1.57 \times 10^4 \sim 4.34 \times 10^4$ 之间。在 MAO 作助催化剂时,其活性要低得多,温度较高时主要发生低聚反应。添加 THF、乙酸乙酯、乙醚对催化聚合性能影响不显

著,然而添加 MMA 则不仅未参与共聚,相反严重 降低了催化活性.

REFERENCES

- 1 Wang C M, Friedrich S K, Younkin T R, Li R T, Grubbs R H. *Organometallics*, 1998, 17: 3149 ~ 51
- 2 Younkin T R, Connor E F, Henderson J I, Friedrich S K, Grubbs R H. *Science*, 2000, 287: 460 ~ 462
- 3 Connor E F, Younkin T R, Hwang S, Grubbs R H. *J Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40: 2842 ~ 2854
- 4 Zhang D, Jin G X, Hu N H. *Chem Commun*, 2002, 574 ~ 575
- 5 Jin Guoxin(金国新), Zhou Guangyuan(周光远), Liu Changkun(刘长坤). *Chinese J Appl Chem(应用化学)*, 1999, 16(1): 1 ~ 5
- 6 Liu Changkun(刘长坤), Jin Guoxin(金国新). CN Pat, CN patent, 00121820.4. 2000-07-13
- 7 Jin Guoxin(金国新), Zhang Dao(张道). CN Pat, CN patent, 01129548.1. 2001-06-26
- 8 Liu Changkun(刘长坤), Jin Guoxin(金国新). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2002, 60(1): 157 ~ 161
- 9 Liu Changkun(刘长坤), Jin Guoxin(金国新). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(7): 1233 ~ 1236
- 10 Casireghi G, Casnati G, Puglia G. *J C S Perkin I*, 1980, 1862 ~ 1865
- 11 Bansleben D A, Friedrich S K, Younkin T R, Grubbs R H, Wang C M. WO Pat, WO patent, 9842665, 1997-03-24
- 12 Hidai M, Kashiwagi T, Ikeuchi T, Uchida Y. *J Organo Metal Chem*, 1971, 30: 279 ~ 282
- 13 Chen Shoushan(陈寿山), Zhang Zhengzhi(张正之), Wang Xukun(王序昆), Liu Yiyi(刘以寅). *Handbook of Organometallic Chemistry Synthesis(金属有机化学合成手册)*. Beijing(北京): Chemical Engineering Press(化学工业出版社), 1986. 30
- 14 Francis J R, Cooke J R, Elliott J H. *J Polym Sci*, 1958, 31: 453 ~ 455

STUDY ON ETHYLENE POLYMERIZATION CATALYZED BY 3-ALLYL-5-CHLORO SUBSTITUTED SALICYLALDIMINATO NICKEL(II) COMPLEX

XU Yongjin, SUN Junquan, SHAN Yuhua, WANG Lincai

(Department of Chemical Engineering , College of Material Science and Chemical Engineering ,
Zhejiang University , Hang-zhou 310027)

Abstract 3-Allyl -5-chloro substituted salicylaldehyde(6) was prepared and then reacted with *trans*-[NiCl(Ph)-(PPh₃)₂] to give the salicylaldehyde nickel(II) complex(7) { [*O*-(3-Allyl)(5-Cl)C₆H₂-*ortho*-C(H)=N-2,6-C₆H₃(*i*-Pr)₂]Ni(Ph₃P)(Ph) } . These compounds (6), (7) were characterized well by MS, ¹H-NMR and element analysis. The complex (7) activated by Ni(COD)₂ can catalyze ethylene polymerization effectively. At 8.08 × 10⁵ Pa pressure, the polymerization activity can reach 6.31 × 10⁵ g PE/(mol Ni·h), the polymer product's *M_n* ranged from 1.57 × 10⁴ to 4.34 × 10⁴. However, addition of THF, ethyl acetate and ethyl ether, the activity does not decrease evidently. Addition of MMA, the polar monomer is not incorporated into polymer, and the polymerization activity decreases markedly.

Key words Late transition metal, Ethylene polymerization, Salicylaldehyde, Allyl substituted