

## 一种吡啶二亚胺类铁催化剂的合成及乙烯低聚研究\*

张志成<sup>1,2</sup> 柯毓才<sup>1</sup> 吕英莹<sup>1</sup> 崔楠楠<sup>1,2</sup> 胡友良<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院化学研究所工程塑料实验室 北京 100080) (<sup>2</sup>中国科学院研究生院 北京 100039)

**摘要** 设计并合成了一种新型吡啶二亚胺类铁配合物,该配合物配体中将氟取代基和甲基取代基结合在一起,用于乙烯齐聚活性可以达到  $10^7$  g/molFe·h,产物中90%以上是1-丁烯,1-己烯和1-辛烯等低碳数 $\alpha$ -烯烃.低聚反应温度对低聚活性和低聚物分布有很大影响,随着反应温度的提高,齐聚活性降低,低聚物明显向低碳数分布移动.随着Al/Fe的增加,低聚活性先迅速增加,在Al/Fe为1000时达到最大,然后又迅速降低;低聚物的分布基本不受Al/Fe的影响.比较了几种具有相似结构的化合物及其低聚性能与新合成的催化剂,讨论了配合物结构与低聚活性和低聚物性能之间的关系.合适的邻位取代基位阻和取代基电子效应是决定催化剂活性和低聚物分布的主要因素.

**关键词** 低聚催化剂,  $\alpha$ -烯烃, 电子效应

乙烯低聚方法用于制备 $\alpha$ -烯烃的研究受到广泛重视.线性 $\alpha$ -烯烃主要用于合成线性低密度聚乙烯(LLDPE)的共单体,增塑剂以及合成润滑油等.自从Ziegler用烷基铝进行乙烯低聚研究以来,在新型低聚催化剂的合成开发中进行了大量的研究工作.1998年,Brookhart<sup>[1-3]</sup>和Gibson<sup>[4,5]</sup>几乎同时报道了一类新型铁低聚催化剂,该催化剂在甲基铝氧烷(MAO)的助催化作用下,对乙烯低聚具有很高的催化活性( $10^7$  g/molFe·h)和 $\alpha$ -烯烃的选择性(>95%).此后,该类催化剂的研究成为一个亮点.但是,研究工作一直局限于烷基取代基的合成,而烷基取代基位阻比较大,所得到的低聚物的分布比较宽,高碳数 $\alpha$ -烯烃部分比较多<sup>[6]</sup>,因此限制了其应用,特别是在LLDPE中的应用.

因此,设计并合成能制备高含量低碳数 $\alpha$ -烯烃的低聚催化剂成了众多科研工作者的兴趣所在.2003年Qian<sup>[7,8]</sup>等采用一种新颖的催化剂进行Schiff缩合反应,合成了一系列以卤素为邻位取代基的新型低聚催化剂,与原来的烷基取代基相比,卤素取代基具有位阻小,强吸电子性等特点,催化乙烯低聚得到低聚物的分布更靠近低碳数部分, $C_4 \sim C_{10}$ 的百分含量甚至达到80%,催化剂的活性比较高,在60℃,1 MPa乙烯压力下,低聚活性可以达到 $11.1 \times 10^7$  g/molFe·h,是一类很好的低聚催化剂.Gibson<sup>[4,5]</sup>的研究结果表明,如果在苯环的对位和间位有推电子基团,催化剂活

性会有所提高.因此,我们设计并合成了一种新的低聚催化剂,在苯环的邻位上引入氟取代基,使之得到的低聚物低碳数部分具有较高的含量;在对位上引入甲基取代基,带来更高的活性,将两者的优点结合在同一个催化剂中,希望能够得到一种性能更好的低聚催化剂.同时,也合成了另外3种具有类似结构的催化剂,将它们催化乙烯低聚情况以及所得低聚物的性能进行对比,详细讨论了不同条件下催化剂结构对聚合活性和低聚物性能的影响.

## 1 实验部分

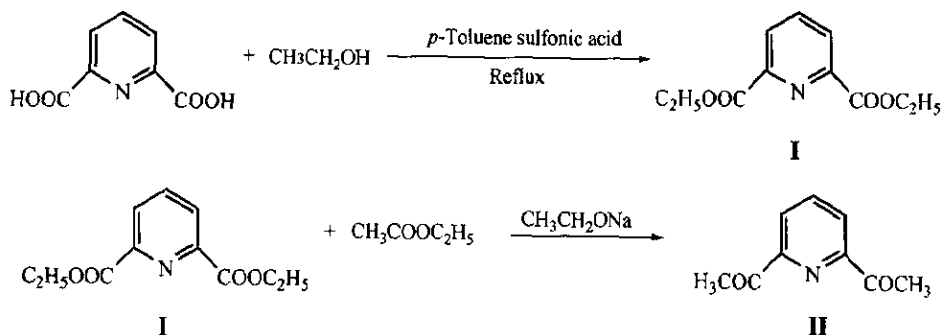
### 1.1 试剂

2,6-二乙酰基吡啶实验室合成;2-氟-4-甲基苯胺,2,4-二甲基苯胺,2,6-二氟苯胺均购自Acros公司;乙烯为聚合级,购自中国石化公司燕山石化分公司;甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液(1.4 mol/L)从Albemarle公司购得;甲苯、四氢呋喃(THF)和乙醚为市售分析纯试剂,用金属钠回流重蒸后使用.其余试剂为市售分析纯试剂,用时未做处理.

2,6-二乙酰基吡啶按照Scheme 1中的路线合成,I和II的<sup>1</sup>H-NMR的数据分别为:(I)<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>/TMS, 300 MHz,  $\delta$ ): 1.4(t,  $J = 7.5$  Hz, 6 H); 4.5(q,  $J = 7.5$  Hz, 4 H); 8.0(t,  $J = 7.8$  Hz, 1 H); 8.3(d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H);(II)<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>/TMS, 300 MHz,  $\delta$ ): 2.8(s, 6H); 8.0(t,  $J = 7.8$

\* 2003-12-29 收稿, 2004-02-05 修稿; 国家 863 计划(项目号 2002AA333050), 国家自然科学基金(基金号 20334030)和 SINOPEC(中国石油化工股份有限公司)联合资助项目; \*\* 通讯联系人

Hz, 1 H); 8.2(d,  $J = 7.8$  Hz, 2 H); 与文献[5,6] 吻合很好.



Scheme 1 Synthesis of 2,6-diacetylpyridine ligand

## 1.2 催化剂的合成与表征

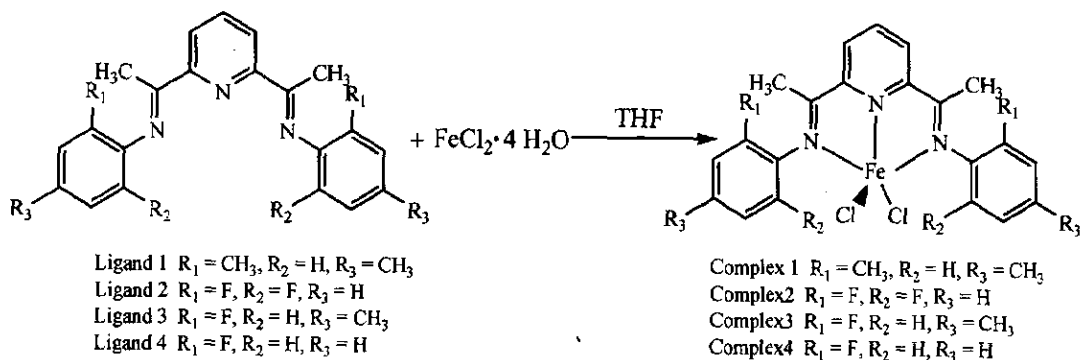
配体和催化剂的结构如 Scheme 2 所示.

配体 1 ( $C_{25}H_{27}N_3$ ) 按照文献[1~3]的方法合成.

$^1H-NMR$  ( $CDCl_3/TMS, \delta$ ): 8.42 (d, Py-*m*-H), 7.91 (t, Py-*p*-H), 7.24 (m, Aryl), 7.07 (t, Aryl), 6.70 (d, Aryl), 2.36 (s,  $N=C-CH_3$ ), 2.14 (s, Aryl- $CH_3$ ); 元素分析, 计算值(%): C 80.90, H 6.79, N 12.31; 实验值(%): C 80.75, H 6.73, N 12.42.

配体 2 ( $C_{21}H_{15}F_4N_3$ ) 按照文献[3]所述方法合成. 将 2,6-二乙酰基吡啶 (0.49 g, 3 mmol)、2,6-二

氟苯胺 (0.9 g, 7 mmol) 溶解在 10 mL 甲苯中, 再往溶液中加入 0.3 g 硅铝催化剂载体和 1.0 g 0.4 nm 分子筛, 将该悬浊液在 30~40°C 下搅拌 24 h. 将反应混合物中的固体部分过滤, 并用甲苯反复洗涤后, 将有机相合并后真空除去绝大部分溶剂, 得到黄色油状物, 加入无水甲醇后有大量浅黄色粉末析出, 过滤并干燥后得到 0.72 g 配体 2 (产率为 62%).  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3, \delta$ ): 8.47 (d, 2H, Py-*m*-H), 7.93 (t, 1H, Py-*p*-H), 7.07 (t, 4H, Aryl), 6.99 (d, 2H, Aryl), 2.46 (s, 6H,  $N=C-CH_3$ ).



Scheme 2 Synthesis route of tridentate ligand Fe complexes

配体 3 ( $C_{23}H_{21}F_2N_3$ ) 也采用上述方法合成. 用 2,6-二乙酰基吡啶 (0.49 g, 3 mmol)、2-氟-4-甲基苯胺 (0.84 g, 7 mmol)、硅铝催化剂载体 (0.3 g) 和 0.4 nm 分子筛 (2.0 g). 得到 0.74 g 黄色晶体配体 3 (产率为 65%).  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3/TMS, \delta$ ): 8.26 (d, 2H, Py-*m*-H), 8.05 (t, 1H, Py-*p*-H), 6.88 (d, 2H, Aryl), 6.85 (d, 2H, Aryl), 6.80 (s, 2H, Aryl), 2.82 (d, 6H, Aryl- $CH_3$ ), 2.29 (s, 6H,  $N=C-CH_3$ ).

配体 4 ( $C_{23}H_{17}F_2N_3$ ) 也采用上述方法合成. 2,6-二乙酰基吡啶 (0.49 g, 3 mmol)、2-氟苯胺

(0.92 g, 7 mmol)、硅铝催化剂载体 (0.3 g) 和 0.4 nm 分子筛 (2.0 g). 得到 0.58 g 黄色晶体配体 4 (产率为 55%).  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3, \delta$ ): 8.22 (d, 2H, Py-*m*-H), 8.03 (t, 1H, Py-*p*-H), 7.26 (t, 2H, Aryl), 6.98 (t, 2H, Aryl), 6.80 (d, 2H, Aryl), 6.67 (d, 2H, Aryl), 2.42 (s, 6H,  $N=C-CH_3$ ).

化合物 1~4 按照文献[7,8]方法合成, 表征数据如下. 化合物 1,  $\{2,6-(2,4-(CH_3)_2C_6H_3N=CCH_3)_2C_5H_3N\}FeCl_2$ . 元素分析结果: 计算值(%): C 60.51, H 5.48, N 8.47; 实验值(%): C 60.76, H 5.38, N 8.57. 化合物 2,  $\{2,6-(2,6-F_2C_6H_3N=C$

$(\text{CCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\{\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ . 元素分析结果:计算值(%):C 47.58, H 3.23, N 7.92;实验值(%):C 48.36, H 3.38, N 7.77. 化合物 3:  $\{2, 6-(2\text{-F-4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 元素分析结果:计算值(%):C 52.90, H 4.44, N 8.05;实验值(%):C 53.41, H 4.38, N 7.57. 化合物 4:  $\{2, 6-(2\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CCH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 元素分析结果:计算(%):C 51.04, H 3.88, N 8.50;实验值(%):C 51.90, H 3.87, N 8.17.

### 1.3 乙烯常压低聚实验方法

将装有磁力搅拌子且干燥的 250 mL 三口烧瓶趁热抽真空、氮气置换数次后充入乙烯,依次加入定量的甲苯、助催化剂 MAO 和催化剂,在预定的温度下进行低聚反应,反应体系的压力由电磁阀自动调节保持恒定,记录缓冲罐中压力随时间的变化,聚合时间为 30 min,最后用质量分数为 10% 的酸化乙醇终止反应. 乙烯低聚产物用 GC-MS 法进行分析,催化剂的活性由缓冲罐的压力降求出.

### 1.4 测试方法

$^1\text{H-NMR}$  用 Bruker 公司的 DMX (300 MHz) 测得. 元素分析由 Carlo Erba 1106 和 ST02 测得. 低聚物的碳数分布用 GC-MS 测得,采用装有 HP-1 毛细管柱的 HP-5890 色谱仪和 HP-5971 质谱仪, 35℃ 时保持 10 min,接着以 10 K/min 的速度加热直到 220℃ (保留 10 min).

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合反应温度对低聚反应及其产物性能的影响

用 MAO 作为助催化剂,催化剂 1~4 在不同反应温度下进行低聚反应的实验结果如表 1 和图 1 所示.除了化合物 4 外,化合物 1~3 都表现出很高的低聚反应活性( $10^7$  g/molFe·h)和对  $\alpha$ -烯烃的选择性(>94%). 化合物 3 对乙烯低聚具有很高的反应活性,而当配体苯环的对位上少一个甲基(化合物 4)后,就没有任何活性,这是很有趣的现象, Qian<sup>[7,8]</sup> 等认为这可能是由于化合物 4 的铁原子与配体形成独特的结构造成的.另外,在不同反应温度下,化合物 3 的活性比化合物 2 的活性高一半,这可能是由于化合物 3 中对位的甲基为苯环提供了合适的供电子效应,而由此引起的大共轭体系对催化剂金属中心的稳定起到很大作用,使得催化活性得到提高.这表明苯环上合适的电

子效应对该类催化剂的活性影响很大.

Table 1 Effect of temperature on oligomerization result of complexes 1~4

Run	Complex	Fe ( $\mu\text{mol}$ )	Temp ( $^\circ\text{C}$ )	Time (min)	Yield (g)	Activity	
						$10^6$ g Oligomer (molFe·h)	$\alpha$ -olefin (%)
1	1	1.0	20	30	8.15	16.3	97
2	1	1.0	30	30	7.75	15.5	98
3	1	1.0	40	30	6.55	13.1	99
4	1	1.0	50	30	5.25	10.5	99
5	1	1.0	60	30	4.93	9.85	99
6	2	1.0	40	30	5.20	10.4	96
7	2	1.0	50	30	3.29	6.57	97
8	2	1.0	60	30	2.46	4.93	98
9	2	1.0	70	30	0.89	1.78	99
10	3	1.0	30	30	9.15	18.3	95
11	3	1.0	40	30	7.55	15.1	95
12	3	1.0	50	30	5.90	11.8	96
13	3	1.0	60	30	3.08	6.15	98
14	3	1.0	70	30	1.17	2.33	98
15	4	1.0	30	30	inactive		

Reaction conditions: Ethylene pressure = 0.1 MPa; 50 mL toluene as solvent; MAO as cocatalyst, Al/Fe = 1500

配合物 1~3 在不同反应温度下的活性和催化剂 3 在不同温度下的低聚物分布分别如图 1 和图 2 所示.从图中可知,聚合反应温度显著影响催化剂的活性和产物分布.随着低聚反应温度的提高,催化剂 3 的活性从 30℃ 时的  $1.83 \times 10^7$  g/mol Fe·h 降低到 70℃ 时的  $2.33 \times 10^6$  g/mol Fe·h,低聚物的分布也向低碳数部分移动.同时,如同文献<sup>[1,4-8]</sup>报道的一样化合物 1 和 2 也表现出同样的对温度的依赖性.这表明升高低聚反应温度可以提高低聚反应的链增长和链转移速率,由于链转移速率的提高大于链增长速率的增大,因此所得到的低聚物的分布向低碳数移动.而同时,由于升高反应温度降低了乙烯在溶剂中的溶解度以及加快了催化剂的失活,这些因素导致了催化剂的低聚活性显著降低.

### 2.2 Al/Fe 对低聚活性及其产物分布的影响

图 3 和图 4 中分别给出了 Al/Fe 对低聚催化剂(2 和 3)的活性以及催化剂 3 得到低聚物的碳数分布情况的影响.化合物 2 的活性随着 Al/Fe 的增大迅速达到最大(Al/Fe = 500),接着又很快降低并逐渐平稳.与化合物 2 不同,化合物 3 的活性在 Al/Fe = 1000 达到最大,接着迅速减小;但是所得到的低聚物的分布基本上没有变化(如图 4 所示).当 MAO 的用量增加时,将形成更多的活性中心,这有利于整体活性的提高;但是太多的

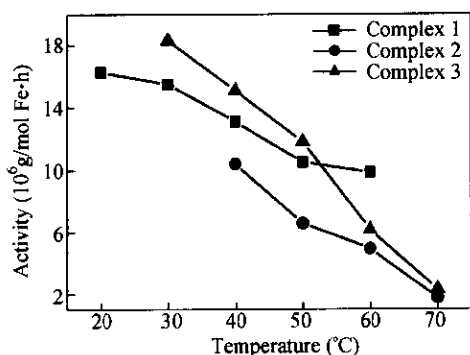


Fig. 1 Effect of temperature on activity of complexes 1 ~ 3

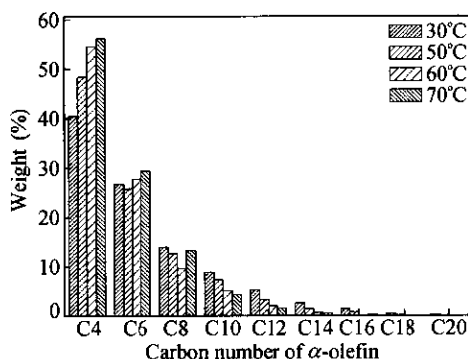


Fig. 2 Effect of temperature on distribution of oligomers obtained from complex 3

Reaction conditions: Ethylene pressure = 0.1 MPa; 50 mL toluene as solvent; MAO as cocatalyst, Al/Fe = 1500;  $t$  = 30 min

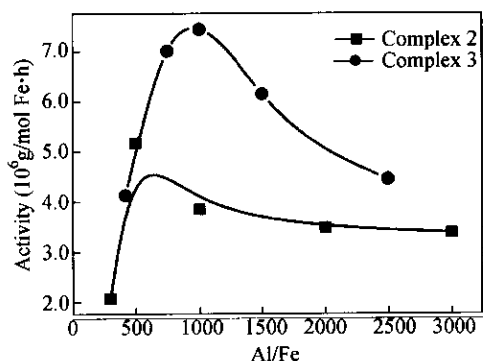


Fig. 3 Effect of Al/Fe molar ratio on catalytic activity of complexes (2 and 3)

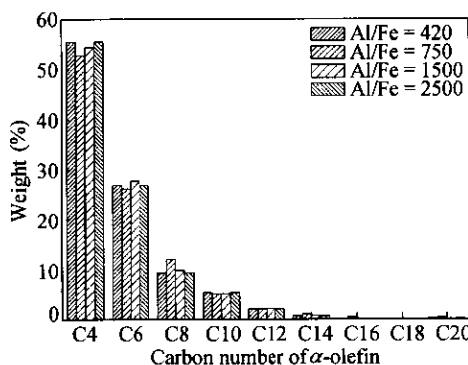


Fig. 4 Effect of Al/Fe molar ratio on product distribution obtained from complex 3

Reaction conditions: Ethylene pressure = 0.1 MPa; 50 mL toluene as solvent; MAO as cocatalyst; reaction temperature = 60°C;  $t$  = 30 min

MAO 将使催化剂由于与 MAO 中的三甲基铝 (TMA) 发生反应而使活性中心失活导致活性降低<sup>[4,5]</sup>. 这表明, 催化剂 3 比催化剂 2 更容易受 TMA 的影响而使催化剂活性降低. 这可能是由于催化剂 3 的邻位位阻比催化剂 2 小, 不能为金属中心提供足够的空间保护所致.

### 2.3 空间位阻对催化剂产物分布的影响

配合物 1~3 在不同条件下得到低聚物的分布分别如表 2 和图 5 所示. 聚合反应温度和邻位位阻的大小对低聚物的分布有很大影响. 从 30°C 到 60°C, 3 种化合物得到的低聚物中 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub> 的百分含量显著增加, 而 >C<sub>10</sub> 部分的含量则相应减少, 化合物 3 尤其如此. 配合物 3 在一个大气压的乙烯压力下进行低聚反应得到的低聚物中 90% 以上是 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>, 而相同条件下, 配合物 2 和化合物 1 得到的低聚物中 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub> 的含量就低得多, 分别为大约 40% 和大约 70%. 比较这 3 种配合物的

结构不难发现, 3 种配合物邻位位阻的大小按如下顺序排列甲基(化合物 1) > 双氟(化合物 2) > 单氟(化合物 3), 据文献[4,5]可知, 随着邻位位阻的减小, 所得到的产物的分子量降低. 这可以解释上述三种化合物所得的低聚物的分布结果.

Table 2 Distributions of oligomers obtained from complexes 1 ~ 3 at different temperatures

Temperature (°C)	Distribution of oligomers (%)								
	C <sub>4</sub> ~ C <sub>10</sub>			C <sub>12</sub> ~ C <sub>20</sub>			> C <sub>20</sub>		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
30	41.2	71.5	90.0	46.7	26.6	10.0	12.1	1.9	0.0
40	42.8	79.3	92.3	46.1	18.9	7.7	11.1	1.8	0.0
50	43.6	84.1	94.2	45.5	14.4	5.8	10.8	1.5	0.0
60	44.4	87.1	96.9	45.6	12.2	3.1	10.0	0.7	0.0

Reaction conditions: Ethylene pressure = 0.1 MPa; 50 mL toluene as solvent; MAO as cocatalyst, Al/Fe = 1500

综上所述, 合成了一种新型含有氟和甲基取代基的吡啶二亚胺类铁系配合物, 并对该配合物

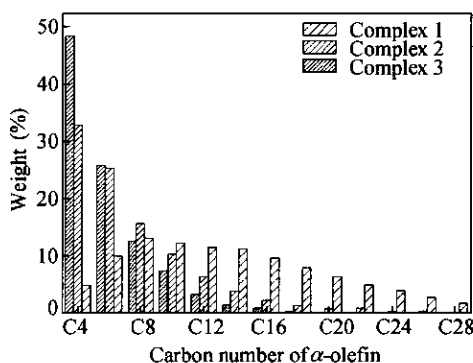


Fig. 5 Fig. 5. The product distributions from different complexes (1-3)

Reaction conditions: Ethylene pressure = 0.1 MPa; 50 mL toluene as solvent; MAO as cocatalyst; reaction temperature = 60°C;  $t = 30$  min

催化乙烯低聚反应进行研究. 由于将氟和甲基取

代基结合在同一配合物中,为中心金属提供了合适的位阻和电子效应,使得配合物的催化活性较高.同时,较小的邻位取代基也使得所得到的低聚物中  $C_4 \sim C_{10}$  的含量大于 90%,远远大于其余两种配合物的低聚物中的含量.随着低聚反应温度的提高,催化活性降低,产物中低分子量部分的内容提高.随着 Al/Fe 比的提高,催化活性在 Al/Fe = 1000 时达到最大,再增加则显著降低,可能是邻位取代基太小使得活性中心与 MAO 中的 TMA 更容易发生反应而失活导致的;但是所得到低聚物的分布基本不变.当苯环的对位上没有甲基取代基时,所得到的化合物 4 则没有活性,可能是由于其独特的结构造成的.总的来说,化合物 3 是一种既对乙烯低聚有高活性又对低分子量低聚物具有高选择性的优良低聚催化剂.

## REFERENCES

- Small B L, Brookhart M. *J Am Chem Soc.* 120:7143 - 7144
- Small B L, Brookhart M. US patent, C08F, 6150482. 2000-11-20
- Small B L, Brookhart M. US patent, C07C, 6103946. 2000-08-15
- Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, Maddox J, McTavish J, Solan A, White J P, Williams J. *Chem Commun*, 1998, 849 - 850
- Britovsek G J P, Mastroianni S, Solan G A, Baugh P D, Gibson V C, White J P, Williams J, Elsegood R J. *J Chem Eur J*, 2000, 6:2221 - 2231
- Wang Hang(王航), Yan Weidong(阎卫东), Jiang Tao(江涛), Liu Binbin(刘彬彬), Xu Wenqing(徐文清), Ma Jianjiang(马建江), Hu Youliang(胡友良). *Chin Sci Bull(科学通报)*, 2002, 47(19):1616 - 1618
- Chen Yaofeng, Qian Changtao, Sun Jie. *Organometallics*. 2003, 22:1231 - 1236
- Chen Yaofeng, Chen Ruifang, Qian Changtao, Dong Xicheng, Sun Jie. *Organometallics*, 2003, 22:4312 - 4321
- Barnes R A, Fales H M. *J Am Chem Soc.* 1953, 75:3830 - 3831
- Lukes R, Pergal M. *Chem Commun*, 1959, 24:36 - 38

## SYNTHESIS OF A NOVEL BIS(IMINO)PYRIDYL IRON COMPLEX AND ITS OPPLECATION IN OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE

ZHANG Zhicheng<sup>1,2</sup>, KE Yucan<sup>1</sup>, LU Yingying<sup>1</sup>, CUI Nannan<sup>1,2</sup>, HU Youliang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Lab of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(<sup>2</sup> Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract** A novel 2,6-bis(imino)pyridyl iron complex bearing fluoro and methyl substituents has been synthesized and used for ethylene oligomerization. The activity of this complex could reach  $1.8 \times 10^7$  g/mol Fe·h when used for ethylene oligomerization, and most of the resulting products (>90%) are low-molar-mass oligomers, such as 1-butene, 1-hexene and 1-octene. The catalytic activities are influenced greatly by reaction temperature. With increase of reaction temperatures, the activities decrease rapidly and more low-molecular-weight products are produced. The distribution of obtained oligomers is almost invariant with the Al/Fe molar ratio, but the catalytic activities increase rapidly at first and then decrease because of the deficient protection provided by small steric bulk of fluoro at *ortho* position of aryl rings. As a result the chain transfer to MAO occurs more easily. Another three complexes have also been synthesized for comparison. Adapted *ortho*- and *para*-substituents on aryl rings are the main effects on oligomerization activities and distributions of oligomers for 2,6-bis(imino)pyridyl iron complexes.

**Key words** Oligomerization catalyst,  $\alpha$ -Olefin, Electronic effect