

2-氨基吡啶镍配合物/MAO 高活性催化 β -蒎烯聚合研究*

黄增芳^{1,2} 成 山¹ 高海洋¹ 伍 青^{1**}

(¹中山大学化学与化学工程学院高分子研究所 广州 510275)

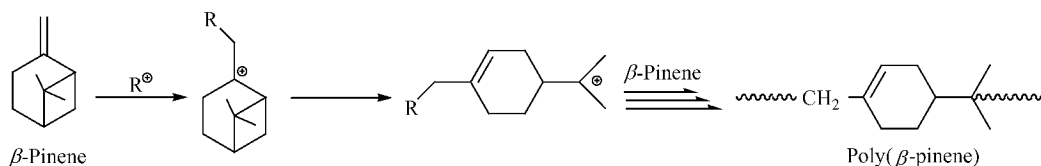
(²电子科技大学中山学院 中山 528402)

摘 要 合成了一系列 2-氨基吡啶镍配合物 ($2\text{-PyCH}_2\text{NAr}$) NiBr, Ar = 2,6-二甲基苯基 (a), 2,6-二异丙基苯基 (b), 2,6-二氟苯基 (c). 在助催化剂甲基铝氧烷 (MAO) 存在下, 该系列配合物能高活性催化 β -蒎烯聚合, 得到的聚 β -蒎烯分子量明显比传统正离子聚合所得到的聚合物高. 对配合物配体结构以及聚合条件对该聚合的催化活性以及聚合物分子量的影响进行了研究. 所得聚合物经 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 分析表明, β -蒎烯聚合是通过正离子方式进行的, 聚合中产生开环异构化, 得到由环己烯和异丁烷结构单元交替组成的聚 β -蒎烯.

关键词 2-氨基吡啶, 镍配合物, β -蒎烯聚合, 催化剂

β -蒎烯源自最丰富的再生性天然资源之一松节油, 由其所制备的蒎烯树脂具有广泛的用途, 尤其大量应用于压敏胶、热熔涂料和密封胶中^[1-3]. β -蒎烯的双键位于环外, 聚合活性较 α -蒎烯高, 在 Lewis 酸 (如 AlCl_3 、 SnCl_4 、 ZnCl_2 等) 引发下, 很容易聚合生成较低分子量的聚合物^[4,5]. β -蒎烯聚合被普遍认为是通过正离子引发、正离子中心转移和开环异构化的机理进行, 得到由环己烯与异丁烷单元交替组成的聚合物, 如示意图 1 所示. Modena 等尝试用 Ziegler-Natta 催化剂进行 β -蒎烯聚合^[6], 结果表明聚合过程为阳离子机理. Martinez 等研究了不同催化剂 (SnCl_4 、 TiCl_4 、 $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 和 Et_2AlCl)、不同溶剂 (二氯甲烷、氯

苯、甲苯和正己烷)、反应温度和单体与溶剂比等聚合条件对聚合结果的影响^[7]. 结果表明, 在相同的条件下, 催化剂 TiCl_4 的催化活性最高, 所得到的聚合物的熔点也最高; 以介电常数较高的二氯甲烷作溶剂催化活性最高, 进一步表明了 β -蒎烯是通过离子引发的本质. 1997 年出现对 β -蒎烯活性阳离子聚合的报道^[8], 该活性聚合体系以苯乙炔或乙烯基醚与 HCl 的加成物为引发剂、 $\text{TiCl}_3(\text{O}^i\text{Pr})$ 作为 Lewis 酸活化剂, 在 $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 存在下, 实现了对 β -蒎烯聚合物相对分子质量和结构的控制. 然而, 传统阳离子引发 β -蒎烯聚合的活性低, 所得到的产物分子量也很低 (约 1000), 极大地限制了这种聚合物材料的用途^[9].



Scheme 1 Mechanism of β -pinene polymerization initiated by cation

随着后过渡金属催化剂的发现, 不但推进了烯烃配位聚合的发展, 同时也应用在自由基可控聚合和正离子聚合. 最近 Lu 以水杨醛亚胺镍/MAO 为催化剂进行 β -蒎烯聚合研究, 发现该后过渡金属催化体系能高活性地使 β -蒎烯聚合, 得到

较高分子量的聚 β -蒎烯 (M_n 可达 1.09×10^4)^[10]. 所得聚合物结构与传统正离子聚合产物相似.

最近本课题组合成了一系列不同取代配体的 2-氨基吡啶镍配合物, 这些配合物在助催化剂 MAO 存在下能较高活性地使乙烯聚合, 聚合产物由低

* 2008-09-28 收稿, 2008-11-22 修稿. 国家自然科学基金 (基金号 20674097, 20734004)、广东省自然科学基金 (基金号 8251027501000018) 和电子科技大学中山学院科研启动基金 (基金号 408YKQ04) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: ceswuq@mail.sysu.edu.cn

聚物长链烯烃和高分子量支化聚乙烯组成^[11,12]。当选择其中一些配合物与 MAO 结合,在甲苯溶液中能使 β -蒎烯很快速地聚合,得到较高分子量的聚合物。本文报道了这些 2-氨基吡啶镍配合物进行 β -蒎烯聚合的研究以及对聚合物结构进行的表征分析。

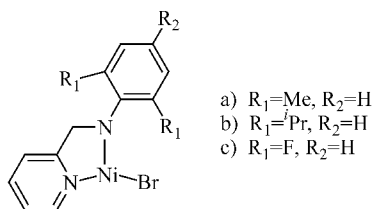
1 实验部分

1.1 原料与试剂

β -蒎烯,99%,Aldrich 公司产品,使用前在 60℃ 下经 CaH_2 干燥并回流 8 h 后,进行蒸馏提纯,将纯化后的 β -蒎烯保存到试剂瓶中,然后充 N_2 气至正压并密封保存待用。甲苯,分析纯,广州化学试剂厂产品,使用前用金属钠/二甲苯酮回流至紫色,蒸出使用。十八水硫酸铝,分析纯,广州化学试剂厂产品。三甲基铝,95% 甲苯溶液,兰州化学研究院产品。

1.2 镍配合物和甲基铝氧烷(MAO)的合成

2-氨基吡啶镍配合物 a、b 和 c 按本课题组所报道的方法合成^[11],结构如下。



在装有磁力搅拌子的 1 L 三口反应瓶中加入 81 g 已经磨细的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 200 mL 甲苯,保持冰水浴 0℃, N_2 保护下缓慢滴加含 121 g 三甲基铝(TMA)的甲苯溶液,4 h 滴加完毕。然后缓慢升温到 60℃,恒温搅拌反应 12 h,到反应体系几乎无气体放出。静置,过滤,将所得滤液在 40℃ 下减压蒸馏出溶剂,再在 60℃ 下继续抽真空干燥 2 h,得到白色粉末状固体 MAO,35 g。投料比 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}=1.3$,产率为 35.9%。

1.3 β -蒎烯聚合反应

所有聚合实验均在严格无水、无氧的条件下进行的,所用玻璃仪器和搅拌用磁子均在烘箱(120℃)中干燥。将 50 mL 装有搅拌磁子的两口聚合瓶在红外灯烘烤下抽真空 1 h,除尽水分和空气,冷却时用氮气置换 3 次后再充氮气至瓶内有稍许正压。加入计量的 MAO,再依次用针筒注入干燥处理过的新蒸的甲苯溶剂、计量的 β -蒎烯,

保持总体积为 20 mL。将反应瓶移入预定温度的油浴中恒温 1~2 min,再用针筒注入计量的催化剂 CH_2Cl_2 溶液。恒温下搅拌聚合反应一定的时间后,向反应瓶中加入 10% 的盐酸-乙醇溶液终止反应并沉淀。所得聚合物用工业酒精洗涤 3 次,于 80℃ 下红外真空干燥至恒重并密封保存,称量并计算产率和催化活性。

1.4 β -蒎烯聚合物的表征

核磁共振($^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$)分析采用美国 Varian 公司 Varian INOVA 500NB NMR 核磁共振谱仪,溶剂为氯仿, TMS 作内标, $^{13}\text{C-NMR}$ 扫描次数 20000,谱宽 27000 Hz,双精度去偶,室温测试。广角 X-射线衍射(WAXD)分析采用 Rigaku Geigeflex 公司 D8 ADVANCE 型单色 X-射线衍射仪测定, 2θ 角扫描范围从 5°到 90°。聚合物分子量及分子量分布($\text{PDI} = M_w/M_n$)采用 Waters-ultrastayragel 凝胶色谱仪, Waters 410 示差检测器,溶剂为 THF,温度 40℃,流速 1.0 mL/min,以标准聚苯乙烯作为分子量校正。

2 结果与讨论

2.1 催化剂和聚合条件对 β -蒎烯聚合的影响

具有不同配体位阻和电子效应的 2-氨基吡啶镍配合物 a、b 和 c 分别与 MAO 结合进行 β -蒎烯聚合,结果见表 1。在 30℃ 下,这 3 个催化体系对 β -蒎烯聚合均呈高的催化活性,约为 10^6 g 聚合物/(molNi·h)。所得聚合产物的分子量较高, M_w 在 6000~10000 范围,明显高于传统阳离子聚合产物的分子量。聚合产物的分子量分布 PDI 在 1.6~2 范围。配体苯环邻位为大位阻 $i\text{-Pr}$ 基的 b 其催化活性比配体苯环邻位为较小位阻 Me 基的 a 要低些,但所得聚合物的分子量更高。而配体苯环邻位为拉电子 F 取代基的 c 的催化活性最高,所得聚合物的分子量居中。这些聚合结果表明催化剂的配体立体位阻和推拉电子效应均对聚合链增长速度和链转移速度有一定程度的影响。对于催化剂 c,随着聚合时间的延长,单体转化率增加,在所定聚合条件下聚合 60 min 单体几乎全部转化为聚合物。而按时间平均计算的催化活性则随时间延长有所下降,说明该聚合反应是衰减型的。

表 2 列出了催化剂 b 和 c 在不同聚合条件下催化 β -蒎烯聚合的结果。对于催化剂 b,聚合温度从 30℃ 升高到 60℃,催化活性先升高后降低,当聚合温度为 50℃ 时,催化活性最高,达到 $1.51 \times$

$10^6 \text{ g}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$. c 催化剂进行聚合也有类似的规律,只是最佳聚合温度为 40°C ,催化活性达到 $1.53\times 10^6 \text{ g}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$. 聚合温度对所得聚合物分子量 M_w 的影响总体上是随聚合温度升高而聚合物分子量降低,这符合一般链式增长聚合的规律. 以 c 为催化剂,在 30°C 下聚合的产物分子量 M_w 为 7.71×10^3 ,当聚合温度达到 80°C 时,聚合产物的分子量 M_w 降低到 4.22×10^3 . 对于催化剂 c,在

40°C 下已达到很高的单体转化率(96%),进一步将催化剂 c 的浓度从 $[\text{Ni}] = 2.50\times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 降低到 $5.0\times 10^{-5} \text{ mol/L}$,单体加入量也从 4 g 增加到 8 g ,其催化活性随之增加约一个数量级,达到 $1.23\times 10^7 \text{ g}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$,而所得聚合物的分子量 M_w 没有明显改变. 把 Al/Ni 比从 800 提高到 1600,催化剂 c 的活性以及产物分子量都有一定程度的增加.

Table 1 Results of β -pinene polymerizations catalyzed by a ~ c/MAO^a

Entry	Catalyst	t_p (min)	Yield(g)	Conv(%)	Activity ^b	$M_w\times 10^{-3}$	PDI
1	a	30	2.53	63.3	1.01	6.87	1.70
2	b	30	2.18	54.5	0.89	9.86	1.93
3	c	30	2.99	74.8	1.20	7.71	1.75
4	c	15	2.47	61.8	1.98	6.26	1.63
5	c	60	3.80	95.0	0.76	7.82	1.71

^a Polymerization conditions :polymerization temperature 30°C , $[\text{Ni}] = 2.50\times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $n(\text{Al})/n(\text{Ni}) = 800$, β -pinene 4 g , solvent toluene, total volume 20 mL ; ^b In unit of $10^6 \text{ g}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$

Table 2 Influences of reaction conditions on β -pinene polymerization^a

Entry	Catalyst	$n(\text{Al})/n(\text{Ni})$	T_p ($^\circ\text{C}$)	β -Pinene (g)	Yield (g)	Conv (%)	Activity ^c	$M_w\times 10^{-3}$	PDI
2	b	800	30	4.0	2.18	54.5	0.89	9.86	1.93
6	b	800	40	4.0	3.38	84.5	1.37	8.56	1.90
7	b	800	50	4.0	3.77	94.3	1.51	7.87	1.88
8	b	800	60	4.0	2.85	71.3	1.16	7.20	1.87
3	c	800	30	4.0	2.99	74.8	1.20	7.71	1.75
9	c	800	40	4.0	3.84	96.0	1.53	7.66	1.75
10	c	800	50	4.0	3.70	92.3	1.48	7.23	1.72
11	c	800	60	4.0	3.50	87.5	1.40	6.15	1.62
12	c	800	80	4.0	3.40	85.0	1.35	4.22	1.40
13 ^b	c	800	40	8.0	6.15	76.9	12.3	7.17	1.64
14 ^b	c	1600	40	8.0	7.43	92.9	14.8	7.69	1.76

^a Polymerization conditions :polymerization time 30 min , $[\text{Ni}] = 2.50\times 10^{-4} \text{ mol/L}$, solvent toluene, total volume 20 mL ; ^b $[\text{Ni}] = 5.0\times 10^{-5} \text{ mol/L}$;

^c In unit of $10^6 \text{ g}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$

2.2 聚 β -蒎烯表征分析

对 2-氨基吡啶镍/MAO 催化合成的 β -蒎烯聚合物进行结构分析表明,这些聚合物与由正离子聚合制备的聚 β -蒎烯聚合物的结构是一致的,即聚合物分子链由环己烯与异丁烷交替组成. 图 1 为配合物 b 在 60°C 聚合温度下所得 β -蒎烯聚合物样品(表 2 Entry 8)的 ^1H -NMR 图谱. 按照 Abraham^[13] 和 Offermann^[14] 对 NMR 谱图的分析,化学位移 $\delta = 0.8$ 处为偕二甲基质子 d 的共振峰. 根据与不饱和双键的相对位置,其它亚甲基质子的化学位移将有所不同, b、c、f 位置上亚甲基质子的共振峰分别出现在 $\delta = 1.9$ 、 1.6 和 1.4 附近. 化学位移 5.3 附近的共振峰归属于环己烯中双键上

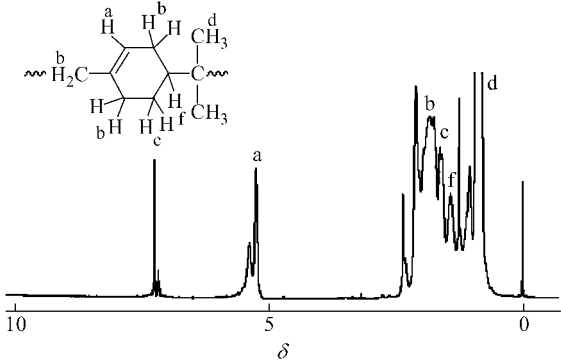


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of poly(β -pinene) obtained by b/MAO at 60°C , Al/Ni = 800

的质子 a^[15,16]. 这一结果也表明 2-氨基吡啶镍/

MAO 催化 β -蒎烯聚合是以正离子方式(见示意图 1)进行的.

β -蒎烯聚合物样品还进行了 ^{13}C -NMR 谱测试,谱图见图 2.对该谱图的结构分析结论与以上 ^1H -NMR 谱结构分析是一致的.此外,在 ^{13}C -NMR 谱图的不饱和碳区域中除了归属于环己烯中两个不饱和碳 a 和 b 在 $\delta = 128.4$ 和 135.7 峰外,在 $\delta = 125.4$ 和 129.1 处分别出现链端单元不饱和碳 i 和 j 的共振峰.这两个小共振峰应归属为正离子增长链发生 $\beta\text{-H}_\text{i}$ 转移而不是 $\beta\text{-H}_\text{d}$ 转移所产生的聚合物链末端的不饱和碳^[10].

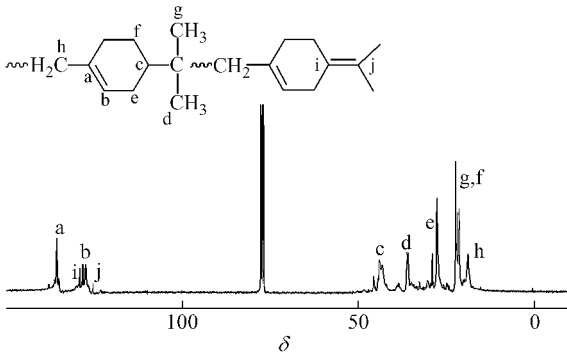


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectrum of poly(β -pinene) obtained by b/MAO at 60°C , Al/Ni = 800

β -蒎烯单体由于其立体位阻大,进行配位插入聚合是很困难的,一般只能进行正离子聚合.在一些后过渡金属催化体系和茂金属催化体系中,在助催化剂作用下可产生多种活性中心,其中也存在正离子活性中心^[15-18].所产生的正离子活性中心可使适宜正离子聚合的单体(如 β -蒎烯)按正离子聚合方式发生聚合. Brookhart 等研究指出,包含大位阻的二亚胺溴化镍催化在 MAO 的作用下,产生甲基化镍正离子中间体,并催化烯烃聚合^[19,20]. 2-氨基吡啶镍/MAO 催化体系也产生多种不同性质的活性中心^[11],在催化乙烯聚合中同时得到乙烯低聚物和高分子量聚合物,其中产生乙烯低聚物的活性中心更倾向正离子型的.在助催化剂 MAO 的作用下,2-氨基吡啶镍配合物首先被正离子化,生成烷基化的金属镍正离子并与 β -蒎

烯反应,使 β -蒎烯开环异构化生成更加稳定的叔碳正离子,然后,这种叔碳正离子引发 β -蒎烯单体按示意图 1 的方式进行正离子聚合.因此,当以适宜正离子聚合的 β -蒎烯为单体时,这种正离子活性中心起催化聚合的作用,从而得到以上所述结构的 β -蒎烯聚合物.

对所制备的 β -蒎烯聚合物样品进行广角 X-光衍射(WAXD)分析,衍射谱图见图 3.该聚合物在 $2\theta = 15.8^\circ$ 附近出现宽衍射,说明该聚合物是非结晶性的,处于无定形状态.尝试用 DSC 仪测定 β -蒎烯聚合物的玻璃化转变(T_g),但从得到的 DSC 曲线中难以判断 T_g 转变的位置.

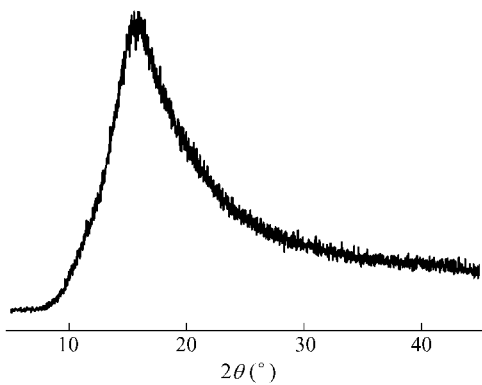


Fig. 3 WAXD curve of poly(β -pinene) obtained by b/MAO at 30°C

3 结论

2-氨基吡啶镍配合物在助催化剂 MAO 存在下能高活性地催化 β -蒎烯聚合,所得聚 β -蒎烯具有比传统正离子聚合制备的聚 β -蒎烯高数倍的分子量.催化剂配体的立体位阻和电子效应以及聚合条件对聚合催化活性和聚合产物分子量都有一定程度的影响.通过对聚合产物结构表征分析,证明该催化聚合是以正离子聚合方式进行的,由于正离子在 β -蒎烯中迁移并使四元环开环而产生单体链节异构化,得到由环己烯与异丁烷交替结构组成聚 β -蒎烯.

REFERENCES

1 Gozenbach C T, Jordan M A, Yunic R P. *Encycl Polym Sci Tech*, 1970, 13: 575 ~ 596
2 Ruckel E R, Arlt H G, Wojcik R T. *Adhesion Science and Technology*. New York: Plenum Press, 1975. 395 ~ 400
3 Li An Long (李岸龙), Liang Hui (梁晖), Lu Jiang (卢江). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2006, (1): 151 ~ 155
4 Robert W J, Day A R. *J Am Chem Soc*, 1950, 72: 1226 ~ 1230

- 5 Pietila H, Sivola A, Sheffer H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1970, 8: 727 ~ 737
- 6 Modena M, Bates R B, Marvel C S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1965, 3: 949 ~ 960
- 7 Martinez F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1984, 22: 673 ~ 677
- 8 Lu J, Kamigaito M, Sawamoto M, Higashimura T, Deng Y X. *Macromolecules*, 1997, 30: 22 ~ 26
- 9 Martinez F, GaJardo I. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1981, 19: 1533 ~ 1538
- 10 Yu P, Li A L, Liang H, Lu J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 3739 ~ 3746
- 11 Huang Z F, Song K M, Liu F S, Long J M, Hu Hao, Gao H Y, Wu Q. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 1618 ~ 1628
- 12 Huang Z F, Gao H Y, Zhang L, Wu Q. *Chinese J Polym Sci*, 2008, 26(5): 567 ~ 573
- 13 Abraham R J, Cooper M A, Indyk H, Sivers T M, Whittaker D. *Organic Magnetic Resonance*, 1973, 5(8): 373 ~ 377
- 14 Offermann W. *Organic Magnetic Resonance*, 1982, 20(4): 203 ~ 204
- 15 Bryliakov K P, Talsi E P, Bochmann M. *Organometallics*, 2004, 23: 149 ~ 152
- 16 Zhang J K, Ke Z F, Bao F, Long J M, Gao H Y, Zhu F M, Wu Q. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 249: 31 ~ 39
- 17 Dubois M A, Wang R, Zargarian D, Tian J, Vollmerhaus R, Li Z, Collins S. *Organometallics*, 2001, 20: 663 ~ 666
- 18 Groux L F, Zargarian D, Simon L C, Soares J B P. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 193: 51 ~ 58
- 19 Ittel S D, Johnson L K, Brookhart M. *Chem Rev*, 2000, 100: 1169 ~ 1203
- 20 Mecking S. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 534 ~ 540

HIGH EFFICIENT POLYMERIZATION OF β -PINENE CATALYZED BY 2-AMINOPYRIDINE NICKEL(II) COMPLEXES/MAO

HUANG Zengfang^{1,2}, CHENG Shan¹, GAO Haiyang¹, WU Qing¹

⁽¹⁾ Institute of Polymer Science, School of Chemistry and Chemical Engineering Zhongshan University, Guangzhou 510275)

⁽²⁾ Zhongshan Institute, University of Electronic Science & Technology, Zhongshan 528402)

Abstract A series of 2-aminopyridine Ni(II) complexes bearing different substituent groups $\{[2\text{-PyCH}_2\text{NAr}]\text{NiBr}$, Ar = 2, 6-dimethylphenyl (**a**), Ar = 2, 6-diisopropylphenyl (**b**), Ar = 2, 6-difluorophenyl (**c**)\} have been synthesized. In the presence of methylaluminoxane (MAO), these Ni complexes could be highly efficient to catalyze β -pinene polymerization and afforded poly(β -pinene)s with higher molecular weight than those prepared by traditional cation polymerizations. Among these complexes, complex **c** with ortho-electroattracting-substitution exhibited the highest catalytic activity up to $1.48 \times 10^7 \text{ g}/(\text{molNi} \cdot \text{h})$, while complex **b** with bulky ortho-isopropyl-substitution gave the highest molecular weight of the polymer. The effects of polymerization conditions on the catalytic activity and the molecular weight of poly(β -pinene)s were also studied. With an increase in temperature, the catalytic activity increased and reached a maximum value at 40 ~ 50 °C, and the molecular weight of the obtained polymer decreased. Increasing in monomer concentration, molar ratio of MAO to the Ni complexes or decreasing in Ni complex concentration would increase the catalytic activity for β -pinene polymerization. The ¹H-NMR and ¹³C-NMR analyses of the obtained polymers revealed that the polymers consisted of alternating sequences of isobutylene and cyclohexene units, indicating the propagation proceeded in a manner typical for conventional carbocationic polymerization process.

Keywords 2-Aminopyridine, Nickel(II) complex, β -Pinene polymerization, Catalyst