

·研究简报·

含氮杂茂配体的类茂配合物 NpCpTiCl_2 催化乙烯聚合研究*

许学翔** 义建军 景振华**

(石油化工科学研究院 北京 100083)

关键词 氮杂茂, 类茂配合物, 钛配合物, 烯烃聚合, 催化剂

茂金属催化烯烃聚合时不仅须大量甲基铝氧烷(MAO)作助催化剂,而且其稳定性较差,结构修饰困难,这都一定程度上限制了茂金属催化剂的发展.近几年来,将非环戊二烯类配体与 IVB 族金属作用形成的配合物应用于催化烯烃聚合的研究大量出现^[1],其中非环戊二烯配体有脒化物^[2,3]、酰胺基^[4,5]、噁唑啉^[6]、卟啉^[7]、烷氧基^[8]、芳氧基^[9-11]和 β -二酮^[12,13]、8-羟基喹啉^[14-16]等.这些非茂配合物均可催化乙烯或丙烯聚合,但活性都较低.我们曾制备了含配位原子为氧或氮的非环戊二烯基配体的半茂配合物,即茂金属中一个环戊二烯基配体被非环戊二烯基配体取代,使金属中心与一个茂和一个非茂配体配位而形成的桥连或非桥连型的配合物^[17,18].这类配合物不仅稳定性好,而且消耗的助催化剂量较少,活性高,对所得聚合物的结构有一定的控制作用.桥连型半茂配合物以“限制几何构型”催化剂为代表^[16,19-20],非桥连型半茂配合物的报道较少,如 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})\text{Me}_2$ 和 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAr})\text{X}_2$ ^[21,22].我们选择氮杂茂类配体为非环戊二烯阴离子配体,氮杂茂环以一价阴离子的形式与金属中心钛配位,与另一个环戊二烯阴离子形成类茂型配合物.这种类茂配合物易于制备,稳定性好,而且消耗的助催化剂量较小.

1 原料与分析表征

使用 Schlenk 仪器在高纯氮气保护下进行操作,所用有机溶剂均为新干燥过的.实验所用环戊二烯三氯化钛(CpTiCl_3)、吡咯($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)、咪唑($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$)、7-氮杂吡啶($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$)、吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2$)、苯并咪唑($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$)均为试剂级,由瑞典 ACROS 公司生产,实验时直接使用.氢化

钠(NaH)为分析纯,纯度大于 99.5%,由北京中联试剂厂生产.三乙胺($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)为分析纯,由北京化工厂生产,用分子筛干燥两次后使用.甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液(含 $\text{MAO } 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$)由美国 Albemarle 公司生产,浓度为 10 wt%.

分析与表征:配合物的 C、H 含量用 EA-1108 型元素分析仪测定, Ti 含量用吸光光度法测定.聚乙烯分子量 M_n 及分子量分布 M_w/M_n 用凝胶渗透色谱法(GPC)测定,所用仪器是(英国 Polymer laboratories 生产)的 PL-GPC200 仪,并以邻二氯苯为溶剂,在 30℃ 下测定.

2 类茂型钛配合物 NpCpTiCl_2 的合成

2.1 制备(吡咯基)(环戊二烯基)二氯化钛(PrCpTiCl_2)(1) 取氢化钠 2 mmol,在氮气保护下用少量干燥的石油醚洗一次,真空干燥后,加入 10 mL 四氢呋喃,搅拌,冷却至 0℃.滴入 2 mmol 吡咯与 5 mL 四氢呋喃形成的溶液.室温下搅拌 4 h,减压除去溶剂,得到吡咯钠盐($\text{C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Na}$.

在上述得到的($\text{C}_4\text{H}_4\text{N})\text{Na}$ 中加入 10 mL 二氯甲烷,搅拌均匀,滴入 CpTiCl_3 与 10 mL 二氯甲烷形成的黄色溶液,混合物变为黄绿色,40℃ 下回流 48 h.过滤,浓缩滤液至约 5 mL,再过滤,将固体用己烷洗两次,可得 PrCpTiCl_2 0.36g,产率为 72%.元素分析实测值(理论值):C 44.00(43.24); H 4.11(3.64); N 6.15(5.60); Ti 18.75(19.15).

2.2 制备(咪唑基)(环戊二烯基)二氯化钛(IdCpTiCl_2)(2) 合成方法同上,不同的是溶剂用乙醚代替四氢呋喃,室温反应 6 h;在二氯甲烷中室温反应 24 h,最终得 IdCpTiCl_2 0.36g,产率为 60%.元素分析实测值(理论值):C 53.04(52.04); H 4.12(3.70); N 4.98(4.67); Ti 15.28(15.96).

* 2000-11-13 收稿,2001-01-31 修稿;国家科技部 973 项目(G1999064801);** 通讯联系人

2.3 制备(7-氮杂吡啶基)(环戊二烯基)二氯化钛(AiCpTiCl_2)(3) 取 10 mL 新蒸二氯甲烷于 100 mL 三口瓶中,加入 1 mmol 的 7-氮杂吡啶和 1 mmol 的三乙胺,搅拌均匀,冷却到 0°C . 滴加 1 mmol CpTiCl_3 与 10 mL 二氯甲烷形成的溶液,室温下反应 48 h. 过滤,浓缩滤液至约 5 mL,再过滤,将固体用己烷洗两次,可得 AiCpTiCl_2 0.23 g,产率为 77%. 元素分析实测值(理论值): C 47.26(47.88); H 3.23(3.36); N 9.37(9.31); Ti 15.21(15.91).

2.4 制备(吡啶基)(环戊二烯基)二氯化钛(IzCpTiCl_2)(4) 取 20 mL 新蒸二氯甲烷于 100 mL 三口瓶中,加入 1 mmol 的吡啶和 1 mmol CpTiCl_3 , 搅拌使溶解,冷却到 0°C . 滴加 1 mmol 的三乙胺,室温下反应 48 h. 过滤,浓缩滤液至约 5 mL,再过滤,将固体用己烷洗两次,可得 IzCpTiCl_2 0.24 g,产率为 80%. 元素分析实测值(理论值): C 48.88(47.88); H 4.25(3.36); N 9.78(9.31); Ti 15.72(15.91).

2.5 制备(苯并咪唑基)(环戊二烯基)二氯化钛(BiCpTiCl_2)(5) 制法同 2.4,最终可得 BiCpTiCl_2 0.22 g,产率为 72%. 元素分析实测值(理论值): C 46.85(47.88); H 4.19(3.36); N 8.73(9.31); Ti 16.03(15.91).

3 催化乙烯聚合反应

催化剂 1~5 的聚合反应是在 N_2 气氛下 250 mL 反应瓶中进行,加料顺序为乙烯-甲苯-MAO-催化剂,乙烯压力为 9.8×10^4 Pa,催化剂用量为 1.0×10^{-5} mol 左右,Al/Ti 为 500,恒温 30°C ,反应 0.5 h. 停止反应后,用含有盐酸的乙醇(10%)终止反应. 将反应物依次用乙醇、水、乙醇洗涤, 60°C 下真空干燥 4 h,得聚合物. 聚乙烯分子量及分子量分布 M_w/M_n 采用凝胶渗透色谱法(GPC)测定.

4 结果

类茂型钛配合物 NpCpTiCl_2 的结构式如下所示. 表 1 列出了 NpCpTiCl_2 /MAO 体系催化乙烯聚合反应的催化活性和聚合物分子量及分子量分布的数据,可见,随类茂配体 Np 的不同,催化活性有所变化. 其中含一个氮原子的类茂配体吡咯和吡啶形成的半茂配合物(1 和 2)有较高的催化活性(10^5 gPE/molTi·h),所得聚乙烯分子量在 35×10^4 左右,且分子量分布窄($M_w/M_n = 2.19$ 或 2.39). 含有两个氮原子的类茂配体形成的半茂配合物(4 和 5)具有

中等的聚合活性(10^4 gPE/molTi·h),所得聚乙烯分子量也在 35×10^4 左右,分子量分布亦较窄($M_w/M_n = 2.56$ 或 2.31),说明这类配合物在 MAO 作用下形成的催化活性中心是单一的. 然而两个氮原子分别位于五元环和六元环上的半茂配合物(3)却没有活性,这可能是因为六元环上 N 原子的孤对电子毒化活性中心的缘故.

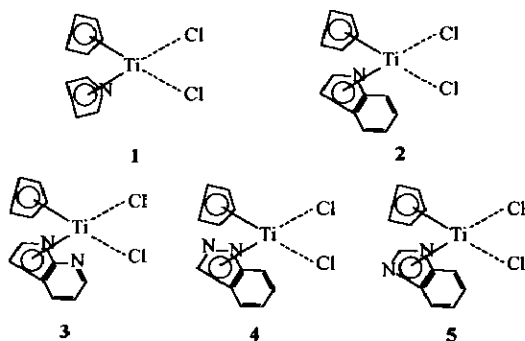


Table 1 Polymerization of ethylene using the NpCpTiCl_2 /MAO system^a

Catalyst	Formula ^a	Activity ^b	$M_w (\times 10^4)$	M_w/M_n
1	PrCpTiCl_2	1.4×10^5	34.0	2.19
2	IdCpTiCl_2	1.8×10^5	36.3	2.39
3	AiCpTiCl_2	—	—	—
4	IzCpTiCl_2	4.1×10^4	30.0	2.56
5	BiCpTiCl_2	6.0×10^4	35.8	2.31

^a Polymerization condition: concentration of titanium complexes: 1.0×10^{-5} mol, Al/Timolar ratio: 500, polymerization temperature: 30°C , pre-reaction time: 15 min, polymerization time: 0.5 h, toluene: 50 mL;

^b Activity: gPE/mol Ti·h;

^c Pr = Pyrrolyl ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$); Id = Indolyl ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$), Ai = 7-Azaindolyl ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2$), Iz = Indazolyl ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2$), Bi = Benzimidazolyl ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2$), Cp = Cyclopentadienyl (C_5H_5)

表 2 和表 3 分别给出了类茂配合物 PrCpTiCl_2 和 BiCpTiCl_2 在 MAO 助催化作用下催化乙烯聚合的活性随体系 Al/Ti 摩尔比的变化而变化的情况. 可以看出,它们具有相同的变化规律,随着 Al/Ti 摩尔比的增加活性先上升然后再下降,当 Al/Ti 为 500 左右时活性达到最大,并且较低 Al/Ti 比(如 200)时的活性比高 Al/Ti 比(如 1000 以上)时的活性还要高(见图 1). 这说明类茂型钛配合物 NpCpTiCl_2 /MAO 催化体系只需要较少量的助催化剂 MAO 就可以达到较高的催化活性,过多的 MAO 将导致 Ti^{4+} 被过渡为 Ti^{2+} 使得催化活性下降. 这也说明类茂钛配合物 NpCpTiCl_2 有较好的

稳定性,尤其是与助催化剂作用形成的活性中心的稳定性,因此,类茂催化体系可以降低 MAO 用量,有较好的稳定性,是一种具有开发潜力的新型烯烃聚合催化剂。

Table 2 Ethylene polymerization data for the complex PrCpTiCl_2 with MAO activation^a

Entry	Al/Ti (molar ratio)	Activity (gPE/molTi·h)
1	200	82×10^4
2	500	1.4×10^5
3	1000	7.7×10^4
4	2000	4.6×10^4
5	5000	1.6×10^4

^a Polymerization condition: concentration of titanium complexes: 1.0×10^{-5} mol, polymerization temperature: 30℃, pre-reaction time: 15 min, polymerization time: 0.5 h toluene 50 mL

Table 3 Ethylene polymerization data for the complex BiCpTiCl_2 with MAO activation^a

Entry	Al/Ti (molar ratio)	Activity (gPE/molTi·h)
1	200	3.4×10^4
2	500	6.0×10^5
3	1000	3.5×10^4
4	2000	3.2×10^4
5	5000	9.5×10^3

^a Polymerization condition: concentration of titanium complexes: 1.0×10^{-5} mol, polymerization temperature 30℃, pre-reaction time: 15 min; polymerization time: 0.5 h, Toluene: 50 mL

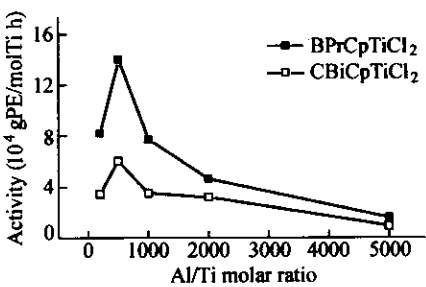


Fig. 1 Effect of Al/Ti molar ratio on activity for $\text{NpCpTiCl}_2/\text{MAO}$ system

综上所述,制备了含氮杂茂配体 Np 的类茂型钛配合物 NpCpTiCl_2 , 其中 Np = 吡咯基 Pr(1), 吡啶基 Id(2), 7-氮杂吡啶基 Ai(3), 吡嗪基 Iz(4), 苯并咪唑基 Bi(5). 这类配合物在助催化剂甲基铝氧烷 MAO 作用下, 在 30℃、 9.8×10^4 Pa 乙烯压力下即可催化乙烯聚合, 且 1 和 2 的活性 (10^5 gPE/molTi·h) 高于 4 和 5 (10^4 gPE/molTi·h), 而 3 几乎没有活性. $\text{NpCpTiCl}_2/\text{MAO}$ 体系催化活性随铝/钛比的增加呈上升而后衰减型, 当铝/钛比为 500 左右时活性最高, 所得聚乙烯的重均分子量 M_w 为 35×10^4 左右, 分子量分布较窄 ($M_w/M_n < 3$).

REFERENCES

1 Yi Jianjun(义建军), Zhao Wei(赵伟), Xu Xuexiang(许学翔), Chen Wei(陈伟), Jing Zhenhua(景振华). Petrochemical Technology(石油化工), 2000, (6): 455 ~ 460

2 Korine D H, Eisen M S. J Organomet Chem, 1995, 503: 307 ~ 314

3 Flores J C, Chien J C W, Rausch M D. Organometallics, 1995, 14: 2106 ~ 2108

4 Horton A D, de With J, van der Linden A J, van de Weg H. Organometallics, 1995, 15: 2672 ~ 2674

5 Scollard J D, McConville D H, Payne N C, Vittal J J. Macromolecules, 1996, 29: 5241 ~ 5243

6 Cozzi P G, Gallo E, Floriani C, Chiesi-Villa A, Rizzole C. Organometallics, 1995, 14: 4994 ~ 4996

7 Brand H, Capriotti J A, Arnold J. Organometallics, 1994, 13: 4469 ~ 4475

8 Mitani M, Oouchi K, Hayakawa M, Yamada T, Mukaiyama T. Polymer Bull, 1995, 34: 199 ~ 203

9 Conti G, Arribas G, Altomare A, Ciardelli F. J Mol Catal, 1994, 89: 41 ~ 50

10 van der Linden A, Schaverien C J, Meijboom N, Ganter C, Orpen A G. J Am Chem Soc, 1995, 117: 3008 ~ 3012

11 Miyatake T, Mizunuma K, Seki Y, Kakugo M. Makromol Chem Rapid Commun, 1989, 10: 349 ~ 352

12 Oouchi K, Mitani M, Hayakawa M, Yamada T, Mukaiyama T. Makromol Chem Phys, 1996, 197: 1545 ~ 1551

13 Janiak C, Scharmann T G, Lange K C H. Macromol Rapid Commun, 1994, 15: 655 ~ 667

14 Nagy S, Krishnamurti R, Tyrell J A, Cribbs L V, Cocoman M. US patent, C08F, 5637660. 1997-06-10

15 Bei X, Swenson D C, Jordan R F. Organometallics, 1997, 16: 3282 ~ 3285

16 Youxian C, Pengfei F, Charlotte L S, Tobin J M. Organometallics, 1997, 16: 5958 ~ 5963

17 Yi Jianjun(义建军), Xu Xuexiang(许学翔), Zhao Wei(赵伟), Jing Zhenhua(景振华), Chen Wei(陈伟). CN patent, 00107483.0. 2000-05-19

- 18 Yi Jianjun(义建军), Xu Xuexiang(许学翔), Jing Zhenhua(景振华), Peng Yu(于鹏). CN patent, 00130260.4. 2000-11-02
- 19 Wakatsuru, Kenji, Kawate, Takehiko, Shiraki, Shigemi, Sagane, Toshihiro, Minami, Shuji, Okabe, Masayuki, Tomita, Ryosuke, Yamaguchi, Hideaki. US patent, C08F, 5272235. 1993-12-21
- 20 Liangyou F, Daryll H, Tom K W, Tom Z. *Organometallics*, 1995, 14: 2018 ~ 2026
- 21 Stevens J C, Neithamer D R. US patent, C08F, 5064802. 1991-11-12
- 22 Kotohiro N, Naofumi N, Misao M, Kazunori Y, Akio I. *Organometallics*, 1998, 17: 2152 ~ 2154

CATALYSIS OF THE METALLOCENE ANALOGIC COMPLEX (NpCpTiCl_2) CONTAINING THE AZOLE LIGAND (Np) FOR ETHYLENE POLYMERIZATION

XU Xuexiang, YI Jianjun, JING Zhenhua

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract Synthesis and elemental analysis of metallocene analogic complexes (NpCpTiCl_2) containing the azole ligand (Np) are described, in which Np is Pr = Pyrrolyl ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$) (1); Id = Indolyl ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$) (2); Ai = 7-Azaindolyl ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2$) (3); Iz = Indazolyl ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2$) (4); Bi = Benzimidazolyl ($\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2$) (5), respectively. It is proved by the experiments that NpCpTiCl_2 is active for ethylene polymerization at 30°C and 0.1 MPa with MAO activation, and the results show that the activity of 1 and 2 which contain one nitrogen in the azole ring is higher than 4 and 5 which contain two nitrogens, while 3 is inactive. For the $\text{NpCpTiCl}_2/\text{MAO}$ system, the activity is "up and down" type with increase in the Al/Ti molar ratio, and up to the highest when the Al/Ti molar ratio is about 500. The polyethylene obtained is characteristic of narrow distribution with molecular weight M_w around 35×10^4 and molecular weight ratio M_w/M_n less than 3.

Key words Azole, Metallocene analogues, Titanium complexes, Olefin polymerization, Catalysis