

π -烯丙基稀土配合物的合成、结构及其 催化烯烃聚合反应机理的研究

III. $\text{LiLn}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4 \cdot n\text{D}$ 催化异戊二烯和 苯乙烯均聚合反应的研究*

李凤富 金鹰泰** 裴奉奎 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

本文研究了 $\text{LiLn}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4 \cdot n\text{D}$ ($\text{Ln}=\text{La, Tb}, n=3$; $\text{Ln}=\text{Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er}, n=2$; $\text{Ln}=\text{Y, Dy}, n=2.5$; D 为二氧六环) 催化异戊二烯和苯乙烯的均聚合反应. 其中, 钪配合物的催化活性为最高. 聚异戊二烯顺式-1,4链节含量在43—81%. 聚合体系内少量给电子体的加入使聚合物中3,4-链节含量高达84%. 所得聚苯乙烯为无规结构.

关键词 π -烯丙基稀土配合物、异戊二烯、苯乙烯、均聚合反应

为研究稀土配位催化共轭双烯烃聚合反应机理, 我们曾合成一系列 π -烯丙基稀土配合物 $\text{LiLn}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4 \cdot n\text{D}$ ($\text{Ln}=\text{La}, n=3$; $\text{Ln}=\text{Ce, Pr, Nd, Sm, Gd}, n=2$; $\text{Ln}=\text{Y}, n=2.5$; D 为二氧六环) 并测定了 $\text{LiCe}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4 \cdot 4\text{D}$ 的晶体结构^[1]. 以钪配合物为模型研究了其催化异戊二烯聚合反应机理^[2]. 本文合成 Tb, Dy 和 Er 的相应 π -烯丙基稀土配合物, 研究了该系列配合物催化异戊二烯(Ip) 和苯乙烯(St) 均聚合反应.

实 验 部 分

所有操作在氩气下进行, 反应瓶多次烘烤并充氩. 溶剂甲苯、四氢呋喃(THF)、乙二醇二甲醚(DME)均经用钠钾合金在二苯甲酮中回流蒸馏. N, N, N, N -四甲基乙二胺(TMED), 用前经活性氧化铝干燥后蒸馏使用. Ip , 聚合级, 用前蒸馏除去阻聚剂经活性氧化铝干燥数日. St , 分析纯, 除去阻聚剂经干燥后氩气下减压蒸馏. 聚异戊二烯(PIP)的微观结构按文献[3]方法用 ^{13}C -NMR测定. 聚苯乙烯(PSt)的微观结构用涂膜法在580B型红外光谱仪上测定. Ip 聚合体系中含有少量甲苯(催化剂浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{mol/ml}$ 甲苯), 接近于本体聚合. St 聚合是以甲苯为溶剂的溶液聚合.

* 1992年1月28日收到; ** 通讯联系人

结 果 与 讨 论

1. $\text{LiLn}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4 \cdot n\text{D}$ ($\text{Ln}=\text{Tb}$, $n=3$; $\text{Ln}=\text{Dy}$, $n=2.5$; $\text{Ln}=\text{Er}$, $n=2$; D 为二氧六环)的合成和表征

按文献 [1] 方法合成和表征 Tb、Dy 和 Er 配合物. 元素分析结果实验值和理论值基本相符 (Table 1). 烯丙基与稀土的摩尔比近似为 4 :1. 红外光谱 (图略) 在 1535cm^{-1} 附近出现 π -烯丙基的特征吸收峰^[4]. 在 865 和 1108cm^{-1} 附近出现的吸收峰分别为二氧六环 C—O—C 的对称和不对称伸缩振动吸收峰. 其它稀土配合物的合成和表征见文献 [1].

Tab.1 Elemental analyses and physical properties of complexes

Complexes	Colour	Yield (%)	Elemental analyses (%)		$\text{C}_3\text{H}_5/\text{Ln}$ (molar ratio)	ν (cm^{-1})
			Li	Ln		
$\text{LiTb}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot 3\text{D}$	yellow	90	1.08	26.76	4.04 : 1	1536
			(1.17)*	(26.52)	(4 : 1)	1108
						861
$\text{LiDy}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot 2.5\text{D}$	yellow	80	1.33	29.36	3.87 : 1	1536
			(1.25)	(28.79)	(4 : 1)	1105
						865
$\text{LiEr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot 2\text{D}$	brown	43	1.42	32.53	4.02 : 1	1535
			(1.35)	(32.03)	(4 : 1)	1108
						858

*Those in parentheses are calculated

2. $\text{LiLn}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4 \cdot n\text{D}$ 催化 Ip 聚合

从 Table 3 可知, 不同稀土配合物的活性差别十分明显. 其活性顺序为 $\text{Y} \gg \text{Dy} > \text{Tb} \gg \text{La} > \text{Ce} > \text{Nd} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Pr} \gg \text{Er}$. 该活性顺序与多元组分催化剂中不同稀土配合物活性顺序^[5]全然不同. 其原因有待进一步研究.

Tab.2 The polymerization of Ip with $\text{LiLn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot n\text{D}$

Complexes	$\text{LiLn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot n\text{D} \times 10^5$ (mol)		
	5.0 ^a	2.5 ^b	2.5 ^c
Y*	100**	100	100
La	47.0	22.3	0
Ce	30.0	20.0	0
Pr	2.0	0	0
Nd	29.0	0	0
Sm	27.5	0	0
Gd	26.0	0	0
Tb	97.3	81.3	0
Dy	100	100	2.5
Er	0	0	0

* Stands for the corresponding complex

** Yield (%)

Conditions: Ip, 4g, a: 50 °C, 1h b: 50 °C, 1h c: 50 °C, 0.5h

不同 π -烯丙基稀土配合物所得 PIp 顺式 -1.4 含量为 43—64%，反式 -1.4 含量为 23—47%，还有 7—25% 的 3.4- 结构链节 (Table 3)。

Tab.3 The microstructure of PIp

Complexes	Microstructure (%)		
	Cis-1.4	Trans-1.4	3.4
Y	55.9	23.7	20.4
La	55.8	23.5	20.7
Ce	42.5	39.1	18.4
Pr	47.0	46.5	6.5
Nd	47.9	28.7	13.5
Sm	62.3	23.9	13.8
Gd	63.9	24.1	12.0
Tb	51.9	26.4	21.7
Dy	52.5	22.8	24.7
Er	—	—	—
Li ^[6]	94.2	0	5.8
n-BaLi ^[6]	92.6	0	7.4

Conditions: $\text{LiLn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot n\text{D}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$; Ip, 4g, 50 °C, 1h

一般, 含锂催化剂如 Li 和 LiR 催化 Ip 聚合得高顺式 -1.4 聚合物 (Table 3)。从本文所得 PIp 微观结构看, 尤其是从钪配合物无活性的结果看, 这些配合物中锂没有参与活性中心。进一步证实前文^[2]中单体 Ip 在稀土和 π -烯丙基间的插入反应, 也即证明了稀土催化 Ip 聚合按 π -烯丙基机理进行^[7]。

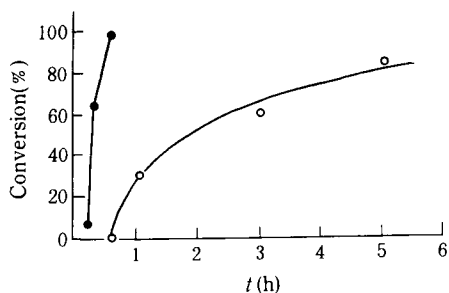


Fig.1 The rate of Ip polymerization. Conditions:
Ip, 4g, 50 °C
(●) $\text{LiY}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot 2.5\text{D}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$
(○) $\text{LiNd}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot 2\text{D}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

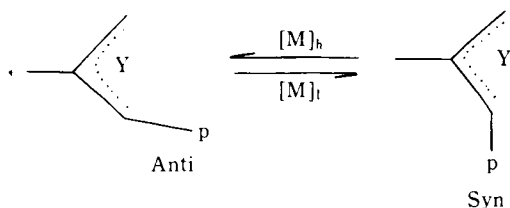


Fig.2 The influence of $[M]$ on active centres
 $[M]$: The concentration of monomer
P: Polymer chain

从单体转化率和时间关系 (Fig.1) 可知, 钇配合物的引发速率远大于钕配合物。在实验条件下, 钇配合物所催化的聚合反应在 0.5 小时内即完成, 而钕体系此时尚未引发。即使聚合 5 小时转化率仅有 83%。

值得提出的是随钇配合物用量的降低 PIp 中顺式 -1.4 含量迅速增加 (Table 4)。当其用量在 $0.6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 时, PIp 中顺式 -1.4 含量高达 81%。一般认为稀土配位催

Tab.4 The microstructure of PIp with $\text{LiY}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot 2.5\text{D}$

$\text{LiY}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot 2.5\text{D} \times 10^5 (\text{mol})$	Yield (%)	Microstructure (%)		
		Cis-1.4	trans-1.4	3.4
5	100	55.9	23.7	20.4
2.5	100	53.4	24.7	21.9
1.3	57.5	70.9	21.6	7.5
0.6	43.5	80.7	12.3	7.0
0.3	0	0	0	0

Conditions: Ip, 4g, 50℃, 0.5h

化共轭双烯烃聚合体系中，活性中心为 π -烯丙基稀土配合物，其存在着对式 (Anti) 和同式 (Syn) 两种构型的平衡^[8] (Fig.2). 对式构型得顺式-1.4 聚合物，同式构型得反式-1.4 聚合物. 高的单体浓度 $[\text{M}]_0$ 有利于对式构型的存在，低的单体浓度 $[\text{M}]_t$ 有利于同式构型的存在. 上述催化剂用量的减少相当于单体浓度的增加，因而顺式-1.4 含量增加. 上述结果如同 яБз-я ^[9] 报道的结果一样，在无卤素^[10] 存在下也可获得高顺式-1.4 聚合物.

如果向体系内加入一定量的 Lewis 碱，聚合物的微观结构就会突变 (Table 5), 3,4- 链节含量高达 84%. 可能是由于加入的给电子体与活心中心稀土离子配位，产生空阻并使稀土离子电荷密度增高，从而不利于单体与稀土离子的双座配位所致.

Tab.5 The influence of Lewis bases on the microstruture of PIp

Lewis bases (B)	B/Y (molar ratio)	Time (h)	Yield (%)	Microstructure (%)		
				Cis-1.4	trans-1.4	3.4
TMED	6	0.2	84.5	70.2	16.7	13.1
TMED	1200	1.5	100	79.7	13.8	6.5
THF	1200	1.5	76.3	84.2	13.1	2.8
DME	6	1.5	32.5	73.6	16.8	9.5

Conditions: $\text{LiY}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot 2.5\text{D}$, $5 \times 10^{-5} \text{mol}$; Ip, 4g, 50℃

3. $\text{LiLn}(\pi-\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot n\text{D}$ 催化 St 聚合

不同稀土配合物催化 St 聚合活性也有明显差别 (Table 6), 仍以钇配合物活性为最高.

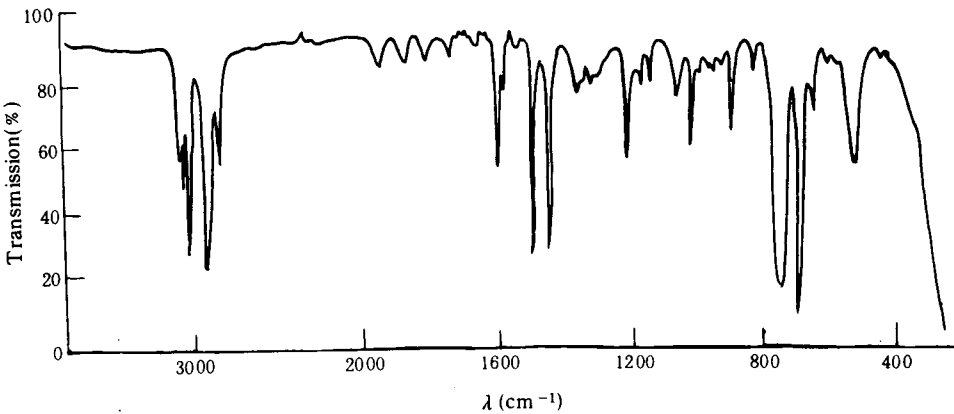


Fig.3 The IR spectrum of PSt with $\text{LiY}(\text{C}_3\text{H}_5)_4 \cdot 2.5\text{D}$

其活性顺序为 $Y \gg Dy > Tb > Ce > La \approx Pr \approx Nd \approx Sm \approx Gd \gg Er$. 该顺序与催化 Ip 活性顺序相似. 红外光谱分析结果表明所得 PSt 为无规结构聚合物 (Fig. 3).

Tab.6 The polymerization of St with $LiLn(C_3H_5)_4 \cdot nD$

Complexes	$LiLn(C_3H_5)_4 \cdot nD \times 10^5 \text{ (mol / l)}$		
	5.0 ^a	2.5 ^b	2.5 ^c
Y	100*	100	100
La	100	0	0
Ce	100	37.5	0
Pr	98.7	0	0
Nd	99.0	0	0
Sm	100	0	0
Gd	100	0	0
Tb	100	98.0	5.1
Dy	100	100	11.3
Er	0	0	0

* Yield (%)
Conditions: Ip, 4g, toluene as solvent; total volume, 20 ml
a: 50℃, 30min b: 50℃, 25min c: 50℃, 10min

当催化剂用量为 $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol / l}$, 聚合 1 小时 (其它条件同 Table 6), 配合物中钇的催化效率达 3.6kg PSt/gYh, 该结果是高活性稀土钛系催化剂^[11] 催化效率的 3 倍.

参 考 文 献

[1] 李凤富、金鹰泰、裴奉奎、王佛松, 应用化学, **1991**, 5, 81
[2] 李凤富、金鹰泰、张喜田、裴奉奎、王佛松, 高分子学报, **1991**, 5, 631
[3] 谢德民、孙 菁, 高分子学报, **1989**, 1, 1
[4] Tustsui, M., Ely, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3551
[5] Shen zhiquan, Ouyan Jun, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Elsevier Science Publishers B. V., **1987**, 404
[6] Stearns, R. S., Forman, Z. E., *J. Polym. Sci.*, **1959**, 41, 331
[7] Jin Yingtai, Zhang Xitian, Pei Fengkui, Wu Yue, Chin., *J. Polym. Sci.*, **1990**, 8, 121
[8] Долгонлоск, В. А. Высокомол. соед., **1974**, 16, 1171
[9] МАРИНА, Н. Г., ГАДЕЛЕВА, Х. К., *ДАН*, **1985**, 284, 173
[10] 金鹰泰、张喜田、裴奉奎、吴 越, 中国稀土学报, **1990**, 1, 79
[11] 周新华、赵振河、陆 耘、林尚安, 高分子学报, **1987**, 4, 265

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF THE π -ALLYL-RARE EARTH COMPLEXES AND STUDIES ON THE MECHANISM OF OLEFIN POLYMERIZATION

III. STUDIES ON THE POLYMERIZATION OF ISOPRENE AND STYRENE WITH $\text{LiLn}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4 \cdot n\text{D}$ COMPLEXES

LI Fengfu, JIN Yingtai, ** PEI Fengkui, WANG Fosong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

$\text{LiLn}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4 \cdot n\text{D}$ ($\text{Ln} = \text{La, Tb, } n = 3$; $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, } n = 2$; $\text{Ln} = \text{Y, Dy, } n = 2.5$; $\text{D} = \text{dioxane}$) can polymerize isoprene and styrene except Erium complexes, in which Yttrium complex is with the highest activity. About 43—81% *cis*-1,4 chains are contained in the polyisoprene with different complexes. The insertion reaction of isoprene between π -allyl and rare earth in the previous paper was confirmed. High 3,4-polyisoprene was obtained by adding some Lewis bases to the polymerization system. Polystyrene was identified as atactic polymer by IR spectrum.

Key words π -Allyl rare earth complex, Isoprene, Styrene, Polymerization

** To whom correspondence should be addressed