

· 研究简报 ·

## Nd-Al 双金属活性体的活性部位及其对共轭双烯烃聚合机理的研究\*

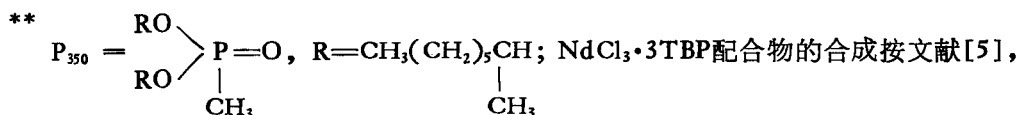
孙涛 逢束芬 嵇显忠 杨继华

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

**关键词** Nd-Al 双金属活性体、活性部位、共轭双烯烃、聚合机理

稀土催化剂活性体对双烯烃配位聚合的研究已有很多报道<sup>[1-3]</sup>, 使用催化剂活性体对双烯烃聚合机理的研究比以前所用的多组分混合物的催化体系显然具有很大的优越性。本文利用  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}^*$  和  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{P}_{350}^{**}$  配合物与  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  体系所得活性体合成了共轭双烯烃低聚物, 用 IR、 $^{13}\text{C-NMR}$  光谱研究了这些低聚物分子的链端结构, 从而推测活性体的活性部位组成和聚合机理。

单体、溶剂的精制,  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  的来源,  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{P}_{350}$  配合物的合成如文献[4]所述,



$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}$  和  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{P}_{350}$  配合物与  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  体系活性体的合成按文献[4]。合成双烯烃低聚物所用的己烷、苯、甲醇、乙醇、氘代乙醇和盐酸均为化学纯产品。

**低分子量聚丁二烯的合成** 将  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP-Al}(\text{i-Bu})_3$  ( $\text{Al}/\text{Nd} = 30$ ) 体系活性体称重后于氩气氛下转移至处理过的聚合瓶里, 加入一定量的丁二烯气体, 于  $0^\circ\text{C}$  下聚合四小时, 用 2 ml 氘代乙醇加 8 ml 己烷终止, 室温放置二小时, 4% 盐酸水溶液洗涤三次, 再用蒸馏水洗至中性, 减压除去溶剂即得低分子量聚丁二烯。该低聚物溶于  $\text{CS}_2$ , 在 DIGLAB FTS-IMX-20E 型红外光谱仪上测定其红外谱图。

**低分子量聚异戊二烯的合成** 将  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{P}_{350}-\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  ( $\text{Al}/\text{Nd} = 30$ ) 体系活性体称重后于氩气氛下转移至处理过的聚合瓶里, 加入一定量的异戊二烯己烷溶液, 于  $50^\circ\text{C}$  下聚合五分钟, 用 4% 盐酸乙醇溶液洗涤三次, 再用蒸馏水洗至中性, 减压除去溶剂, 所得聚异戊二烯用苯溶解, 甲醇沉淀分级, 最后的级分即为低分子量聚异戊二烯, 将该低聚物溶于  $\text{CDCl}_3$ , 用 JEOT-FX-100FT NMR 谱仪记录  $^{13}\text{C-NMR}$  完全去偶谱。

从  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP}$  和  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{P}_{350}$  配合物与  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  反应体系中分离出的 Nd-Al

\* 1990年9月3日收到; 国家自然科学基金重大资助项目。

双金属活性体对双烯烃聚合均具有较高活性和高定向性,其组成和定向聚合结果如文献[2,4]所述。为了检测双烯烃聚合物的链端结构,从而推测活性体的活性部位组成,必须获得分子量相当低的聚双烯烃。这在一般情况下是难以做到的,因为稀土催化剂对双烯烃配位聚合反应一般为快引发快增长型,合成低聚物的条件不易控制。我们采用前述方法合成了双烯烃低聚物。

确定稀土催化剂活性部位的组成是研究其聚合机理的关键步骤,以前文献上一般认为稀土-碳键是引发双烯烃聚合的活性部位,但缺少直接证据。我们在文献[4]里用激光拉曼光谱检测出 Nd-Al 双金属活性体中存在稀土-碳键,提供了稀土催化体系里存在稀土烷基化反应的直接证据。本文利用 Nd-Al 双金属活性体合成了低分子量的聚丁二烯和聚异戊二烯,通过该低聚物的 IR、 $^{13}\text{C-NMR}$  结果证实稀土-碳键确为稀土催化剂的活性部位。

用  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP-Al}(\text{i-Bu})_3$  ( $\text{Al/Nd} = 30$ ) 体系活性体合成的低分子量聚丁二烯的红外谱图如图 1 所示。用粘度法测得该聚丁二烯的分子量  $\bar{M}_n = 9000$ 。

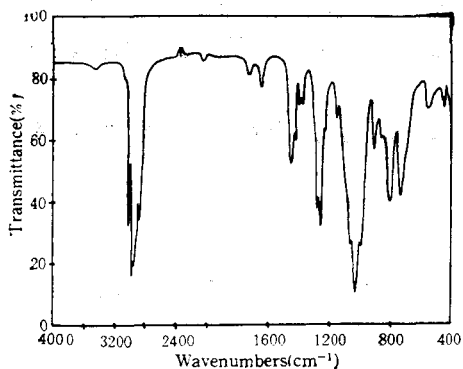


图 1 低分子量聚丁二烯的红外光谱

合成条件:  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TBP-Al}(\text{i-Bu})_3$  体系活性体 ( $\text{Al/Nd} = 30$ ),  $\text{Nd/Bd} = 5.70\text{mol/mol}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 4h.

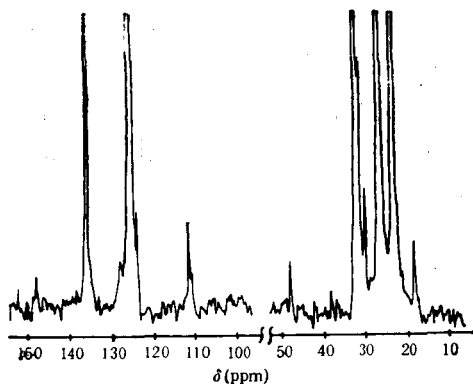


图 2 低分子量聚异戊二烯的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图

合成条件:  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{P}_{350}\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$  体系活性体 ( $\text{Al/Nd} = 30$ ),  $\text{Nd/Ip} = 0.10\text{mol/mol}$ ,  $[\text{M}] = 0.30\text{mol/l}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 5min, 己烷为溶剂。

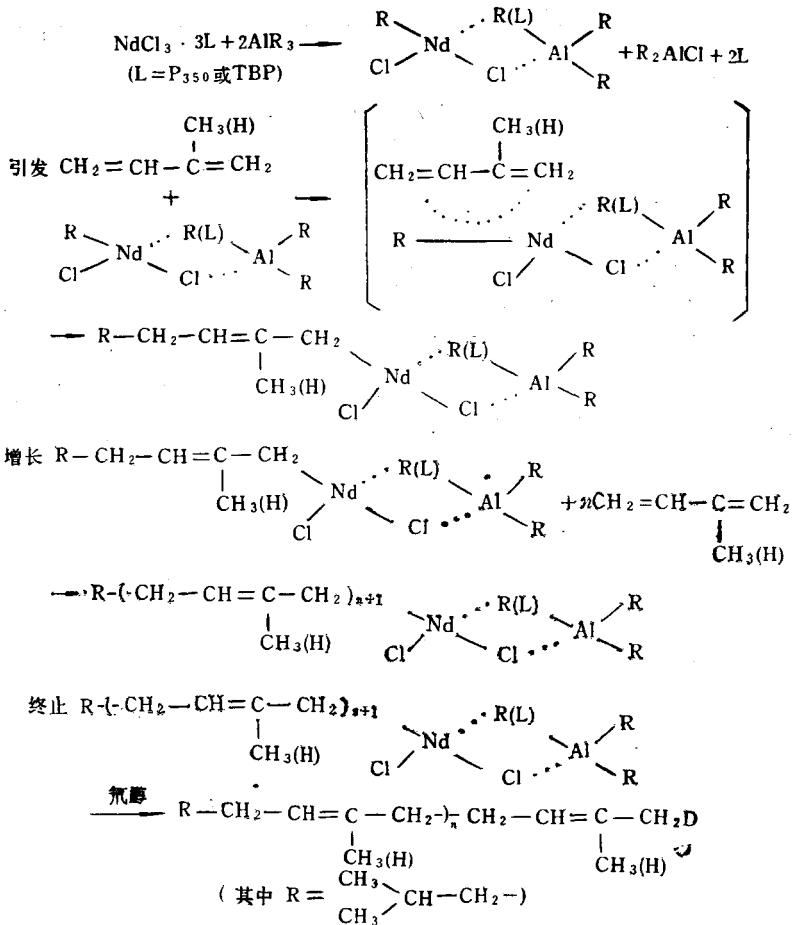
由图 1 可见,在  $1389\text{ cm}^{-1}$  和  $1372\text{ cm}^{-1}$  处出现一个分裂谱带,这两条谱带恰好是连在同一个碳上两个甲基相互作用引起甲基对称变形振动分裂造成的,是异丙基的特征吸收谱带,如文献[6]所述; $1160\text{ cm}^{-1}$  谱带是异丙基中 C—C 键伸缩振动和甲基变形振动的偶合。因此可以断定,低分子量聚丁二烯分子带有一  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  端基。 $2040\text{ cm}^{-1}$  处谱带是聚丁二烯终止端 C—D 的特征谱带, $1650\text{ cm}^{-1}$  处谱带是聚丁二烯分子链上 C=C 键的特征吸收谱带, $1260\text{ cm}^{-1}$  处谱带是活性体中脱落下来的 TBP 中 P=O 键的特征谱带, $1055\text{—}950\text{ cm}^{-1}$  和  $800\text{ cm}^{-1}$  处谱带是 TBP 中 P—O—C 基团的特征吸收谱带,上述谱带的归属参见文献[7]。图 1 中  $740\text{ cm}^{-1}$  和  $910\text{ cm}^{-1}$  处的谱带分别为聚丁二烯的顺-1,4 和 1,2 链节的特征谱带。

利用  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{P}_{350}\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$  ( $\text{Al/Nd} = 30$ ) 体系活性体合成的低分子量聚异戊二烯的  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图如图 2 所示。用粘度法测得该聚异戊二烯的分子量  $\bar{M}_n = 196,000$ 。

由图 2 可见,异戊二烯低聚物谱图中化学位移在 22.51、29.92 和 31.38 ppm 处有三个峰,这三个峰分别代表异丁基  $[-\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{CH}}(\overset{1}{\text{CH}_3})_2]$  中的 C-1、C-2 和 C-3,如文献 [8] 所述, C-1、C-2 和 C-3 的文献值分别为 22.0、29.9 和 31.8 ppm。由此可见,低分子量聚异戊二烯分子也带有一  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  端基。图 2 中 23.48 和 18.71 ppm 处的两个峰分别为聚异戊二烯的顺-1, 4 和 3, 4 链节的峰; 32.25 和 26.21 ppm 处的两个峰分别为聚异戊二烯顺-1, 4 序列中两个亚甲基的峰; 135.19 和 125.05 ppm 处的两个峰分别为聚异戊二烯顺-1, 4 序列中两个烯碳原子的峰, 147.40 和 111.40 ppm 处的两个峰分别为聚异戊二烯中 3, 4 序列中两个烯碳原子的峰。上述归属参见文献 [9]。

综上所述,可以推测由氯化稀土体系获得的 Nd-Al 双金属活性体的活性部位组成为  $\text{Nd}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 即稀土钕与  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  发生烷基化反应产生的  $\text{Nd}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  基团为活性部位, 共轭双烯聚合的链增长反应可能是通过单体在 Nd-C 键之间插入进行的。

根据上述结果并参照文献 [4] 可推测共轭双烯烃在 Nd-Al 双金属活性体催化作用下,其聚合机理如下:



## 参 考 文 献

- [1] 金鹰泰、李兴民、孙玉芳、欧阳均, 科学通报, 1982, 27(1), 32.
- [2] 李玉良、张斌、欧阳均, “中国化学会第四届金属有机化学讨论会论文摘要汇编”, 第二册, 成都, 1986.
- [3] Shan, C. J., Lin, Y. H., and Ouyang, J., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 629.
- [4] 孙涛、李玉良、逢束芬、单成基、嵇显忠、杨继华, 催化学报, 1989, 10(4), 416.
- [5] Муринов Ю. И., Монаков Ю. Б., Шамаева З. Г., Марина Н. Г., Колосниин В. С., Никитин Ю. Е., Рафиков С. Р., *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1977, (12), 2790.
- [6] FLETT M. ST. C., *Characteristic Frequencies of Chemical Groups in The Infra-Red*, Elsevier Publishing Company, 1963, p. 45.
- [7] C. N. R. RAO, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press New York and London, 1963.
- [8] 沈其丰, 核磁共振碳谱, 北京大学出版社, 1988, p. 70.
- [9] 谢德民、孙菁, 高分子学报, 1987, (1), 1.

## ACTIVE SPECIES COMPOSITION AND DIENE POLYMERIZATION MECHANISM OF Nd-AL BIMETALLIC COMPLEX

SUN Tao, PANG Shufen, JI Xianzhong and YANG Jihua

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

## ABSTRACT

Low molecular weight polydienes were obtained with Nd-Al bimetallic complex isolated from the  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{P}_{350}$  (or TBP)- $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  system. IR and  $^{13}\text{C-NMR}$  data show that there is  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  group at the molecular end of the polydiene. Based on the results, it was proposed that the active species composition of the Nd-Al bimetallic complex is  $\text{Nd-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . The diene polymerization may be in accordance with the process that the monomer inserts into Nd—C bond. A possible diene polymerization mechanism was proposed.

**Key words** Nd-Al bimetallic complex, Active species, Conjugated diene, Polymerization mechanism