

sp^3 C1 桥联 CGC 的合成以及催化乙烯与 1-辛烯共聚应用

米普科, 孔晓娟, 许胜¹⁾, 朱玉玲, 任迎春

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要: 以富烯为原料, 与胺基锂进行加成反应后与第四族金属氯化物反应, 采用连续化法制备了 sp^3 C1-桥联限制构型茂金属, 用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、EA 以及 MASS 进行了表征, 对 6,6-二烷基富烯与胺锂的反应机理进行了研究. 该系列化合物以甲基铝氧烷 (MAO) 为助催化剂, 0.1 MPa 压力下高活性催化乙烯/1-辛烯共聚, 活性为 $1.196 \times 10^6 \text{ g Polymer/mol Metal h}$, 聚合物中 1-辛烯含量达到 5.71%. 为合成 sp^3 C 桥联限制构型茂金属提供了一种新方法, 与经典 CGC 相比, 我们的方法具有原料价格低廉、合成方法相对简单、共聚能力强等优点.

关键词: C 桥联; CGC; 共聚催化剂

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

自从 Z—N 催化剂成功应用于烯烃聚合工业后, 大量的第四族金属化合物被合成出来, 其中, 乙烯与 1-辛烯共聚物因为优异的性能而备受关注^[1]. 上世纪 90 年代, DOW 公司开发了构型限制的 CGC 型催化剂, 具有优越的共聚性能, 得到了具有高含量 α -烯烃以及宽分子量分布的聚烯烃材料^[2-3]. 第四族金属与侧链上具有可配位基团的茂配体络合得到的 CGC 化合物, 比柄状茂金属具有更小的咬合角, 更适于大体积的 α -烯烃共聚单体分子插入, 同时由于杂原子与金属成键, 提高了催化剂在聚合过程中对温度的稳定性^[4-5]. 使用 CGC 催化剂得到的聚合物具有长支链、分子量宽分布的优点, 是一种性能优良的线性低密度聚乙烯 (mLLDPE), 甚至可以作为热塑性弹性体材料. 因此 CGC 的开发吸引了学术界、工业界越来越多的研发兴趣. 1996 年, Dias^[6] 报道了茝配体 CGC 合成, 不久茝配体 CGC 化合物也被合成出来^[7]. 2001 年, Klosin 等^[8] 研究了茝配体上不同的取代基的影响, 发现 1-Oxa-4-azacyclohexanyl 显示了最大聚合活性. Marks 小组^[9-10] 合成了双核 CGC 并应用于乙烯与 1-辛烯共聚, 使用 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 作为助催化剂, 活性最高为 $3.0 \times 10^6 \text{ g Polymer/mol} \cdot \text{Metal} \cdot \text{h}$, 聚合物中 1-辛烯含量 7% mol. 2008 年, Kang 等^[11] 合

成新型的 Si-桥联的 CGC, 以 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 为助催化剂, 这些 CGC 显示了极高的催化活性 ($20.9 \text{ kg PE/mmolTi}$, 乙烯聚合温度 140°C). 然而大多数 CGC 化合物是 Si 桥联的 CpSiNMx_2 类型, 而 sp^3 C1-桥联的 CpCNMx_2 类型很少有报道. 2001 年 Erker^[12-16] 开发出一条合成 sp^3 -C1 桥联 CGC 的新路线, 研究了该类化合物催化乙烯与 1-辛烯共聚行为. 但是, 该方法仅能用于 6 位没有 β -H 的富烯, 对于通常的含有 β -H 的 6, 6-二烷基富烯, 由于强碱条件下的消除反应, 不能用于制备 sp^3 -C1 桥联 CGC; 而且, 大多数 CGC 化合物不能在工业上推广, 现有 CGC 型催化剂的成本主要来自催化剂合成、聚合时加入的大量助催化剂两个方面, 在没有找到更为合适的助催化剂以前, 降低 CGC 型催化剂合成成本就显得很有必要. 经典的 DOW 公司的 Cp^*SiN 型 CGC 催化剂, 以四甲基环戊二烯为原料, 价格非常昂贵, 而且每一步都需要进行分离提纯, 极大增加了合成的成本. 因此开发合成工艺简便、成本低廉的高效 CGC 催化剂势在必行, 我们以价格低廉的环戊二烯为原料, 采用连续法合成一系列 sp^3 C1-桥联 CGC 催化剂, 降低了催化剂成本, 该类催化剂应用于催化乙烯与 1-辛烯共聚, 聚合结果表明, 该类催化体系能具有高活性催化乙烯与 1-辛

收稿日期: 2012-09-04; 修回日期: 2012-10-28.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目: 双中心单组份催化剂合成热塑性弹性体研究 (批准号 U1162111).

作者简介: 米普科, 男, 1964 生, 研究生学历, 教授级高工, 从事高分子合成工作.

1) 通讯联系人, 许胜, 男, 博士, 华东理工大学副教授, E-mail: xusheng@ecust.edu.cn.

烯共聚,关于催化剂结构与性能的深入的研究还在继续.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有操作均使用标准的 Schlenk 技术. THF, 甲苯, 正己烷用钠丝-二苯甲酮在氩气氛围下回流至变色使用, 卤代烃用 P_2O_5 回流处理, 乙烯使用前用 0.4 nm 分子筛处理, 1-辛烯用 Na 回流并用 0.4 nm 分子筛浸泡, MAO 购自 AZO 公司, 6, 6-二烷基富烯、*n*-BuLi 依据文献方法合成^[17]. 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 使用 Bruker ADVANCE DMX 500 测试, 化合物使用 d_6 - C_6H_6 为溶剂, 聚合物用 o - $C_6D_4Cl_2$ 为溶剂, 质谱测试使用直接插入法进样, 70 eV, 仪器为 Micromass GCT. 元素分析仪器为 EA-1106. 聚合物的 GPC 表征仪器为 PL-GPC210, 条件为 135 $^{\circ}C$.

1.2 化合物合成

1. 2. 1 $[(\eta^5-C_5H_4)C(Me)_2(N-t-Bu)]TiCl_2$ 和 $[(\eta^5-H_2C=(CH_3)(C_5H_4))_2TiCl_2]$ 的合成 0.80 g 的 *t*-BuNH₂ (11 mmol) 溶解于 30 mL THF 中, 缓缓加入 6.5 mL *n*-BuLi (1.70 mol/L, 11.50 mmol), 溶液逐渐有白色浑浊出现, 搅拌反应 3 d 后加入 (1.17 g, 11 mmol) 的 6, 6-二甲基富烯, 搅拌反应过夜, 再加入 6.5 mL 的 *n*-BuLi (1.7 mol/L, 11.5 mmol) 并搅拌反应 50 h, 然后加入 2.816 g 的 $TiCl_4 \cdot 2THF$ (10 mmol), 搅拌 50 h 得到橄榄绿色物质, 减压除去溶剂, 以己烷萃取 (30 mL $\times$ 2), 减压除去己烷, 用 15 mL 己烷混合得到的固体, 小心滤去褐色溶液, 滤渣干燥得到橙色固体 2.19 g, 即为化合物 1. M. p. 103 ~ 105 $^{\circ}C$. 1H NMR (500 MHz, d_6 - C_6H_6 , 298 K, δ): 6.40 (s, 1H, CpH), 6.25 (s, 1H, CpH), 6.07 (s, 1H, CpH), 5.81 (s, 1H, CpH), 1.47 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.01 (s, 6H, CpC(CH₃)₂); ^{13}C NMR { 1H }: ^{13}C NMR { 1H }: 138.0 (C_5H_4), 129.0 (C_5H_4), 120.4 (C_5H_4), 118.9 (C_5H_4), 116.2 (C_5H_4), 71.9 (NC(CH₃)₃), 66.2 (NC(CH₃)₂), 29.1 (NC(CH₃)₃), 21.8 (C(CH₃)₂); EI-MS (m/e): 295 (43, M⁺), 256 (66, M⁺), 223 (100, [M⁺-HCl]⁺), 187 (46, [Me₂C(C_5H_4)Ti]⁺). 元素分析 C₁₂H₁₉Cl₂NTi: C 48.68%, H 6.47%; 发现 C 48.32%, H 6.51%. 褐色滤液干燥后得到 0.61 g 褐色粉末, 经 1H NMR 及 MASS 表

征为二配体副产物 $[(\eta^5-H_2C=(CH_3)C_5H_4)_2TiCl_2]$, 1H NMR (500 MHz, DCCl₃, δ): 6.71 (m, 4H, CpH), 6.40 (m, 4H, CpH), 5.45 (s, 2H, C=CH₂), 5.20 (s, 2H, C=CH₂), 2.03 (s, 6H, C=CCH₃); EI-MS (m/e): 223 (100, [$\gg$ -CpTiCl₂]⁺), 187 (46, [$\gg$ -CpTiCl]⁺).

1. 2. 2 $[(\eta^5-C_5H_4)C(Me)_2(N-t-Bu)]ZrCl_2$ 和 $[(\eta^5-H_2C=(CH_3)(C_5H_4))_2ZrCl_2]$ 的合成 化合物 2 的合成方法同上, *t*-BuNH₂ (1.46 g, 20.0 mmol); 6, 6-二甲基富烯 (2.14 g, 20 mmol); ZrCl₄ (4.66 g, 17.0 mmol), 产量 4.81 g, 淡黄色粉末, M. p. 111 ~ 114 $^{\circ}C$. 1H NMR (500 MHz, d_6 - C_6H_6 , 298K, δ): 6.41 (s, 1H, CpH), 6.36 (s, 1H, CpH), 6.21 (s, 1H, CpH), 6.09 (s, 1H, CpH), 1.42 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 0.98 (s, 6H, CpC(CH₃)₂); ^{13}C { 1H } NMR: 137.2 (C_5H_4), 131.5 (C_5H_4), 115.5 (C_5H_4), 115.2 (C_5H_4), 114.2 (C_5H_4), 62.5 (NC(CH₃)₂), 54.7 (NC(CH₃)₂), 28.5 (NC(CH₃)₃), 18.1 (C(CH₃)₂). EI-MS (m/e): 342 (8, M⁺), 106 (12, [Me₂C(C_5H_4)]⁺), 元素分析 C₁₂H₁₉Cl₂NZr: C 42.46%, H 5.64%; 发现 C 42.32%, H 6.51%. 白色滤渣用 H₂CCl₂ 萃取 (15 mL $\times$ 2), 干燥后得到 0.79 g 的二配体副产物 $[(\eta^5-H_2C=(CH_3)C_5H_4)_2ZrCl_2]$, 1H NMR (500 MHz, DCCl₃, δ): 6.58 (t, 4.0H, J = 2.8 Hz, CpH), 6.24 (t, 4H, J = 2.8 Hz, CpH), 5.38 (s, 4H, C=CH₂), 5.15 (s, 2.0H, CH₂=CH), 2.05 (s, 6.0H, C=CCH₃); EI-MS (m/e): 372 (13, M⁺), 265 (100, [H₂C=C(CH₃)CpZrCl₂]⁺), 106 (12, [H₂C=C(CH₃)Cp]⁺).

1. 2. 3 $[(\eta^5-C_5H_4)C(CH_2)_5(N-t-Bu)]ZrCl_2$ 和 $[(\eta^5-cyclohexyl)(C_5H_4))_2ZrCl_2]$ 的合成 化合物 3 合成方法同上, *t*-BuNH₂ (1.26 g, 17 mmol); 6, 6-五亚甲基富烯 (2.48 g, 17 mmol); ZrCl₄ (3.72 g, 16 mmol), 3.44 g 淡黄色粉末产品, M. p. 121 ~ 124 $^{\circ}C$. 1H NMR (500 MHz, d_6 - C_6H_6 , 298 K, δ): 6.27 (s, 2H, CpH), 6.08 (s, 2H, CpH), 1.73 (br, 5H, (CH₂)₅), 1.65 (br, 5H, (CH₂)₅), 1.46 (s, 9H, NC(CH₃)₃). ^{13}C { 1H } NMR: 136.1 (C_5H_4), 133.1 (C_5H_4), 132.7 (C_5H_4), 114.9 (C_5H_4), 113.0 (C_5H_4), 68.7 (CpCN), 55.5 (NC(CH₃)₃), 51.0 (C₆H₁₁), 46.8 (C₆H₁₁), 45.8 (C₆H₁₁), 41.9

(C_6H_{11}), 35.3(C_6H_{11}), 29.2(C_6H_{11}), 21.9($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$). EI-MS(m/e): 378(12, $\text{M}^+ + \text{H}$), 146(61, $[(\text{CH}_2)_5(\text{C}_5\text{H}_4)]^+$); 元素分析 $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{NZr}$: C46.85%, H 7.34%; 发现 C 46.32%, H 7.51%. 白色的二配体副产物 $[(\eta^5\text{-cyclohexyl}(\text{C}_5\text{H}_4))_2\text{ZrCl}_2]$ 的量为 2.06 g, ^1H NMR(500 MHz, DCCl_3 , 298 K, δ): 6.41(m, 4H, CpH), 6.23(m, 4H, CpH), 6.02(s, 2H, $-\text{C}=\text{CH}$), 5.56(s, 2H, $-\text{C}=\text{CH}$), 2.27(br, 4H, Cp-C=CH- CH_2), 1.65(br, 12H). EI-MS(m/e): 452(10, M^+), 414(57, $[\text{M}^+ - \text{HCl}]^+$), 267(38, $[(\text{C}_5\text{H}_7)\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}]^+$).

1.2.4 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N-}t\text{-Bu})]\text{ZrCl}_2$ 的合成 化合物 4 的制备方法同上, $t\text{-BuNH}_2$ (0.52 mL, 5 mmol), $n\text{-BuLi}$ (15 mL, 1.7 mol/L, 11 mmol), 6, 6-二苯基富烯(1.152 g, 5 mmol), $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (1.887 g, 5.0 mmol), 得到 1.32 g 灰色粉末装产品, 收率为 57%, M. p. 173 ~ 175 $^\circ\text{C}$, ^1H NMR(δ , ppm, CDCl_3 , 400 MHz): 7.31 ~ 7.12(s, 10H, PhH), 6.42(s, 1.0 H, CpH), 6.19-6.38(s, 1.0 H, CpH), 6.03(s, 2.0H, CpH), 1.55(s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$). MS(E. I. m/e): 462.2(15, $[\text{M}]^+$), 287.2(56, $[\text{CpZr}-(\text{NHC}(\text{CH}_3)_3)\text{-Cl}_2]^+$), 231.1(100, $[\text{CpCH}(\text{Ph})_2]^+$). I. R. (KBr, cm^{-1}): 3107(w), 3034(s), 2982(w), 2957(m), 2869(w), 1634(m), 1492(w), 1447(w), 1379(w), 1180(w), 1053(m), 1029(w), 837(w), 701(m), 589(m), 546(w); 元素分析 $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{NZr}$: C 57.00%, H 5.00%; 发现 C 56.82%, H 4.51%.

1.2.5 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{Me})_2(\text{N-C}_6\text{H}_5)]\text{TiCl}_2$ 的合成 化合物 5 合成方法同上, $n\text{-BuLi}$ (15 mL, 11 mmol), 苯胺(0.46 mL, 5 mmol), 6, 6-二甲基富烯(0.53 g, 5 mmol), $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (1.669 g, 5 mmol), 得到 0.78 g 红色粉末产物, M. P. 147 ~ 152 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR(400 MHz, $\text{d}_6\text{-C}_6\text{H}_6$, 298 K, δ): 7.29 ~ 7.08(s, 4H, PhH), 6.88(s, 1H, PhH), 6.29(s, 2.0H, CpH), 6.03(s, 2.0H, Cp-H), 1.02(s, 6H, CpC-(CH_3)). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 147.8(C_6H_5), 128.1(C_6H_5), 129.3(C_6H_5), 118.8(C_6H_5), 120.6(C_5H_4), 107.2(C_6H_5), 66.5($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 21.7($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 28.7(ipso-ph), 125.7(C_5H_4), 123.1(C_5H_4), 114.6(C_5H_4). MS

(E. I. m/e): 315.0(5, $[\text{M}]^+$), 280.0(6, $[\text{M-Cl}]^+$), 106.1(100, $[\text{CpC}(\text{CH}_3)_2]^+$). I. R. (KBr, cm^{-1}): 3105(w), 3037(m), 2976(w), 2961(s), 2927(w), 1637(m), 1517(w), 1493(w), 1461(w), 1382(m), 1259(w), 1111(w), 1028(w), 741(m), 591(s), 476(w). 元素分析 $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NTi}$: C52.87%, H 5.39%; 发现 C 52.52%, H 5.51%. 褐色副产物 $[(\eta^5\text{-H}_2\text{C}=(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2]$ 量为 0.11g.

1.2.6 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{C}(\text{Me})_2(\text{N-C}_6\text{H}_{11})]\text{TiCl}_2$ 的合成 化合物 6 合成方法如上, $n\text{-BuLi}$ (15 mL, 11 mmol), 环己基胺(0.57 mL, 5 mmol), 6, 6-二甲基富烯(0.53 g, 5 mmol), $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (1.669 g, 5 mmol), 得到 0.56 g 黄褐色的产品, M. P. 135 ~ 139 $^\circ\text{C}$. ^1H NMR($\text{d}_6\text{-C}_6\text{H}_6$, 400 MHz, 298 K, δ): 6.42(s, 1.0H, Cp-H), 6.39(s, 1.0H, Cp-H), 6.33(s, 1.0H, Cp-H), 6.21(s, 1.0H, Cp-H), 1.01(s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 5.01(m, 1H, NCH), 1.68-1.30(br, 10H, C_5H_{10}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 116.8(C_5H_4), 136.2(C_5H_4), 129.5(C_5H_4), 118.1(C_5H_4), 120.4(C_5H_4), 65.0($\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 20.8(C_6H_{11}), 72.7(ipso- C_6H_{11}), 45.7(C_6H_{11}), 47.2(C_6H_{11}), 32.3(C_6H_{11}), 24.5(C_6H_{11}), 21.1($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). MS(E. I. m/e): 321.1(10, $[\text{M}]^+$), 285.1(11, $[\text{M-HCl}]^+$), 91.1(100, $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$). I. R. (KBr, cm^{-1}): 3108(w), 2962(m), 2925(w), 2862(m), 1635(m), 1453(w), 1383(w), 1371(w), 1090(m), 926(w), 843(m), 829(m), 580(m), 556(w). 元素分析 $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NTi}$: C52.20%, H 6.57%; 发现 C 52.32%, H 6.41%; 二配体副产物 $[(\eta^5\text{-H}_2\text{C}=(\text{CH}_3)\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ 的量为 0.28 g.

1.3 均相催化烯烃聚合

均相聚合法: 采用鼓泡式间歇合成装置. 含有磁力搅拌子的 250 mL 三口瓶放入手套箱中, 乙烯气体置换 3 次, 100 $^\circ\text{C}$ 恒温槽中恒温 0.5 h, 冷却到需要的温度, 加入甲苯, 通入乙烯气体饱和 15 min, 依次加入 1-辛烯 2.0 mL、MAO 的甲苯溶液、催化剂的甲苯溶液, 控制总体积为 100 mL, 搅拌下通入乙烯气体鼓泡, 反应一定时间后关闭乙烯气瓶, 用 10% 的盐酸乙醇溶液终止反应, 聚合物转移到烧杯中, 静置过夜, 过滤, 滤饼用无水乙醇洗涤至中性, 80 $^\circ\text{C}$ 恒温真空干燥过夜, 称量聚合物质量, 换算活

性,以氘代邻二氯苯为溶剂 135 °C 测聚合物¹³C NMR, 计算得知 1-辛烯插入率. 以邻二氯苯为溶剂, 135 °C 测凝胶渗透色谱. 其他化合物应用评价同上.

2 结果与讨论

2.1 化合物合成与表征

化合物 **1** ~ **4** 采用连续化合成方法, 合成路线见图式 1.

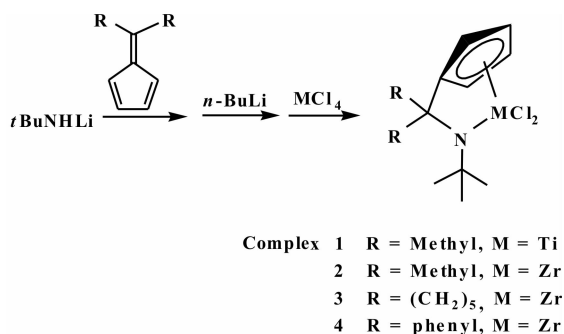


图 1 化合物 **1** ~ **4** 的合成

Fig. 1 Synthesis of Complexes **1** ~ **4**

化合物 **5** 和 **6** 用相似方法合成, 见图式 2.

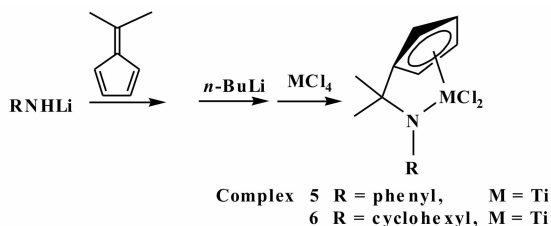


图 2 化合物 **5** 和 **6** 的合成

Fig. 2 Synthesis of Complexes **5** and **6**

实验结果表明, 上述连续法合成反应得到 sp³-C 桥联的构型限制的单配体半三明治结构的化合物 CGC, 所得到的产物对水、空气敏感, 经过¹H-NMR, ¹³C NMR, MS 以及 EA 表征确认了结构. 近几十年来, 通过富烯与烷基锂或者芳香基锂进行亲核加成反应制备茂环侧链含有取代基的茂金属已有大量报道^[17-32], 事实上, 富烯分子中 6 位烷基如果含有酸性的 β-H, 在强碱条件下非常容易发生 β-H 消除反应得到烯基取代茂^[27,33-34] (见图式 3)

早在 1982 年, Marvin^[35] 发现 6, 6-二甲基富烯以及 6-甲基富烯在 THF 中与二异丙基胺锂 (LDA) 反应得到消除产物. 因此, 以富烯为原料, 通过与

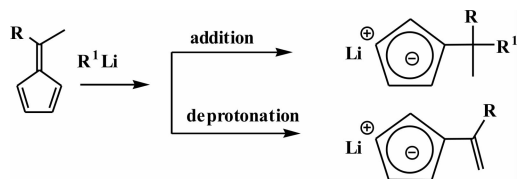


图 3 富烯与胺锂的加成、消除反应

Fig. 3 Addition and deprotonation reaction of fulvene with alkyl lithium

胺锂亲核加成反应获得“CpCN”MX₂类型 CGC 一直少有报道, 现有的 CGC 主要以“CpSiN”MX₂类型化合物为主, 从 2000 年开始, Erker 小组^[36-37] 以富烯为原料合成了一系列的单/双烷基取代的 sp³C1-桥联的“CpCN(P)”MX₂化合物, 然而上述反应涉及到的富烯的 6 位烷基都不含酸性 β-H, 因此与胺锂只发生亲核加成反应得到加成产物. 近年来黄吉玲等^[30d]、徐善生等^[30b] 的研究结果表明, 含酸性 β-H 的烷基富烯与强碱性有机锂 (如烷基锂、芳基锂) 反应是可以得到加成产物的. 我们的实验结果也表明, 通过选择反应溶剂以及控制反应温度可以得到更多的加成产物, 进一步与金属络合得到 CGC 型化合物, 而消除产物进一步反应则得到烯基取代茂的二配体配合物 bisCpMCl₂, 见图式 4.

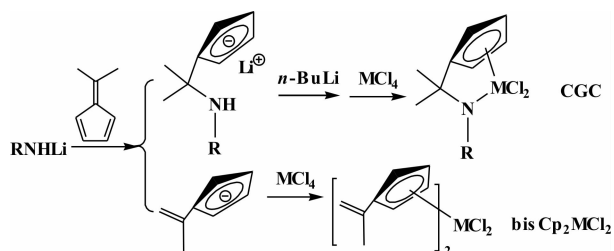


图 4 CGC 与二配体化合物生成机理

Fig. 4 The mechanism of two components formation

我们从 CGC 的重结晶的母液中提取到了消除产物的衍生物 bisCp₂MCl₂ 化合物, 通过¹H NMR 以及 MASS 进行了鉴定. 通常条件下, 消除反应的活化能要高于加成反应, 因此低温下加成反应速度大于消除反应, 该反应属于动力学控制, 随着 6 位烷基位阻增大, 加成反应的活化能升高导致加成反应速率变慢, 而消除产物逐渐增多, 关于该反应机理的进一步的深入研究还在继续.

2.2 均相催化烯烃聚合

对常压、均相条件下化合物 **1** ~ **6**/MAO 体系催化乙烯聚合进行了初步研究, 实验结果见表 1.

表 1 化合物/MAO 催化乙烯聚合结果

Table1 The result of polymerization of ethylene with Complex/MAO system

Entry	Complexes	Ratio of Al/mol · L ⁻¹	Time /min	Act. (×10 ⁶ g/mol-M · h)	Mn (×10 ⁵ g/mol)
1	1	500	60	0.97	5.3
2	1	1000	30	1.30	4.7
3	5	1000	30	3.66	3.7
4	6	1000	60	1.39	4.9
5	2	500	60	0.83	4.6
6	2	1000	30	1.59	4.1
7	3	1000	30	3.85	5.8
8	4	3000	60	0.37	6.1
9	Ref	1000	30	9.25	8.5
10	Cp ₂ ZrCl ₂	1000	15	9.86	10.7

Condition:homogeneous polymerization was carried out at 1.0 bar ethylene pressure, [Metal] = 5 μmol, solvent =Toluene, V =150 mL, T = 50 ℃

从表 1 看出,随着助催化剂 MAO 的增加,催化剂的活性逐渐提高(见表 1 中 Entry1-2,5-6),原因在于助催化剂 MAO 除了能够清除聚合体系中有 害杂质,还能够再生活性中心,MAO 量的增加,有助于提高活性中心的数量;与文献相比^[14,16],上述 sp³C1 桥联的 (“CpCN-”)MCl₂体系的催化活性稍 微低于作为参考的 DOW 公司的经典结构的同类型 (“Cp*SiN-”)MCl₂(Cp* 为四甲基环戊二烯基负离 子)体系,我们认为其原因在于,与 Si 原子相比,C 原子半径小,供电子能力弱,降低了中心金属原子 上的电子密度,导致活性下降;与四甲基环戊二烯 基负离子相比,无取代基的茂环供电子能力弱,同 样导致中心金属原子上的电子密度降低,两方面 的因素共同导致活化中心金属的电子云密度降低,表 现为催化活性降低;钛的化合物 1,5,6 中,N 原子 上所连基团对催化活性有很显著地影响,化合物 5 (苯基)的活性是化合物 1(叔丁基)的近似 3 倍,由 于苯与 N 存在 p-π 共轭作用,当 N 与 Ti 成键时, 苯环作为供电子基团提供电子,这说明取代基的供 电子效应有益于提高催化剂活性.桥原子上取代基 效应同样明显,锆的化合物 2,3,4 中 4 的活性最 低,我们推测是两个苯基对作为桥原子的 sp³ 杂化 的碳的吸电子诱导效应导致茂环电子云密度大幅下 降,引起催化活性下降,而作为供电子基团的 (CH₂)₅(化合物 3),活性显著提高,是化合物 4 的

近 10 倍.常压下化合物 1~6 与 MAO 组成的催化 体系催化乙烯与 1-辛烯共聚反应的结果见表 2, 聚合物中 1-辛烯含量通过¹³C NMR 数据计算,M_w 和 PDI 通过 CPC 计算,化合物 1 得到的聚合 物的¹³C NMR 图谱见图 5.

从实验结果可以看出,化合物 1~6 适合应用 于催化乙烯与大位阻 α-烯烃共聚,最高活性达到 11.96×10⁵g Polymer/mol-Zr · h,共聚物中 1-辛烯插 入率最高达到 5.46%,与经典结构 Si 桥联 CGC 相 比,我们制备的 sp³C1 桥联的 CGC 的催化活性、1- 辛烯的插入率以及分子量都较低,活性降低的原因 是中心金属的电子云密度降低导致,另一方面,由 于碳原子半径小,使得 CGC 中的咬合角变大,活性 中心的“open”程度降低,导致大位阻 α-烯烃插入率 有所降低.钛的化合物 1,5,6 中,化合物 5 的催化 活性最高,达到 10.95×10⁵g Polymer/mol-Ti · h,这 表明,N 原子上取代基的电子效应同样影响共聚活 性,另一方面,N 原子取代基的立体效应影响着 1- 辛烯插入率,由于苯环立体效应大于叔丁基(化合 物 1)和环己基(化合物 6),因此,化合物 5 所得的 聚合物中 1-辛烯含量最低.锆的化合物中化合物 2 的活性最高,达到 11.96×10⁵g/mol-M · h,而化合 物 4 的活性最低,仅为 0.68×10⁵g/mol-M · h,两者 相差近 20 倍,这表明桥原子上取代基对中心金属 催化行为影响显著,取代基的供电子效应(甲基,

五亚甲基) 导致其活性远远大于吸电子取代基(苯基), 另一方面, 由于位阻原因, 化合物 **3** (五亚甲基) 的活性小于化合物 **2** (甲基). 结合表 1 结果可以看出, 桥原子上取代基对共聚行为的影响程度要

大于均聚. 从聚合物的¹³C NMR 结果以及 GPC 结果可知, 聚合物是典型的无规共聚物, 聚合物中没有发现聚 1-辛烯片段结构. 关于化合物结构与催化性能的关系研究, 课题组还在继续.

表 2 化合物/MAO 催化乙烯与 1-癸烯共聚结果
Table 2 Ethene/1-Octene Copolymerization with the Complex /MAO System

Complex	Time/min	Act. (×10 ⁵ g/mol·M·h)	1-octene content/%	M _w g/(g·mol ⁻¹)	PD
1	30	8.77	5.22	17 150	3.13
5	15	10.95	4.97	18 140	3.39
6	30	8.80	5.13	16 870	3.01
2	30	11.96	5.07	16 730	4.35
3	30	3.04	5.46	16 350	3.58
4	60	0.68	5.71	16 080	3.64
Ref	5	95.24	8.50	51 500	3.49

Conditions: [Metal] = 10 μmol, Solvent = Toluene, Ratio of Al/M = 1 000, 1-octene = 2 mL, V = 150 mL, T = 50 °C, Ref. = [*t*-BuNSi(Me)₂(η⁵-Me₄C₅)]TiCl₂, Molar monomer ratio in the copolymer determined by ¹³CNMR spectroscopy. PD = M_w/M_n, determined by GPC.

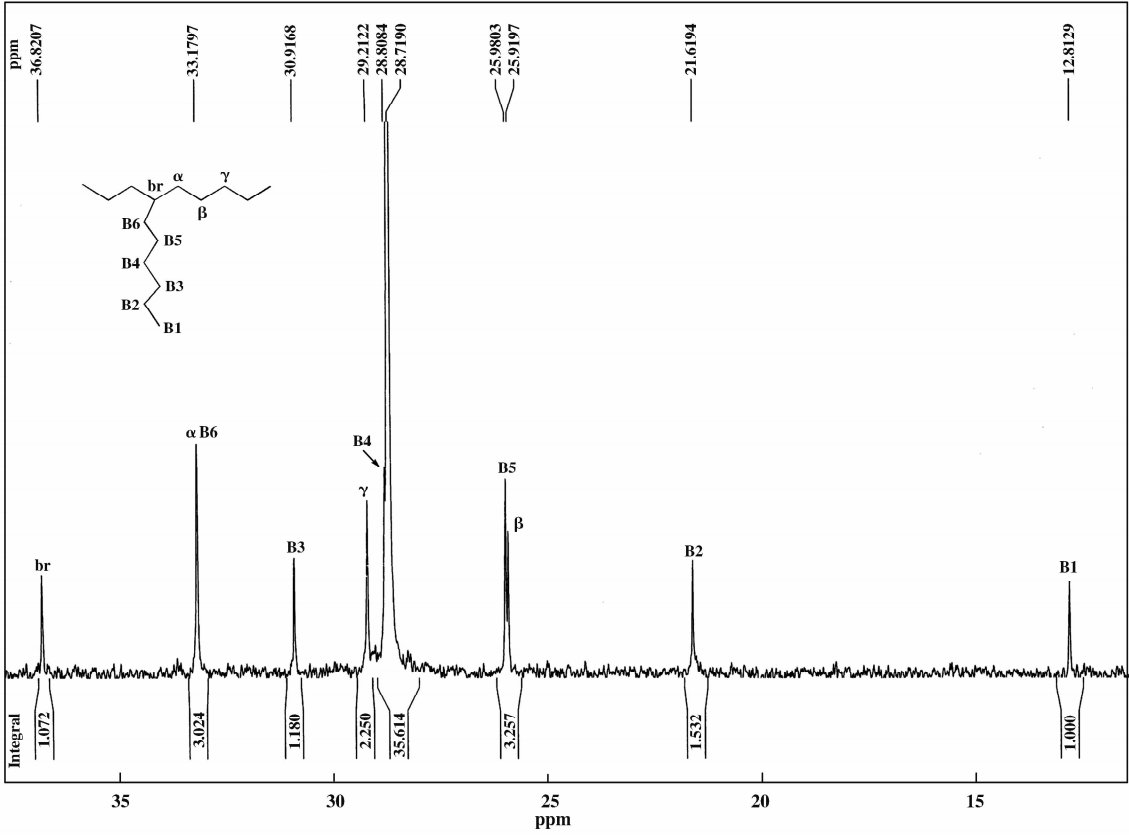


图 5 化合物催化得到的聚合物的¹³C NMR 谱图
Fig. 5 Result of ¹³C NMR of polymer with Complex **1**

3 结 论

通过连续化方法制备了 $\text{sp}^3\text{-C1}$ -桥联的“CpCN”型第四族茂金属 CGC, 并用 ^1H NMR、 $^{13}\text{CNMR}$ 、MASS、EA 进行了表征, 对富烯与胺锂的反应机理进行了研究. 聚合实验结果表明, 该类型化合物/MAO 体系可以有效催化乙烯与大位阻的 1-辛烯进行共聚反应, 其活性与 1-辛烯插入率接近经典 CGC 水平. 为制备乙烯辛烯共聚弹性体材料提供了一种潜在催化剂.

参考文献:

- [1] James C S, Francis J T, David R W, *et al.* Method for spraying plastic paint on surface of safe[P]. CN 1 049 849. 1993
- [2] Wilson J R, Knight G W, Stevens J C, Chum P W S. Elastic substantially linear olefin polymers[P]. US 5 272 236. 1993
- [3] a) Shapiro P J, Schaefer W P, Labinger J A, *et al.* Model ziegler-natta α -olefin polymerization catalysts derived from $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NCMe}_3)\}(\text{PMe}_3)\text{Sc}(\mu^2\text{-H})_2$ and $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NCMe}_3)\}\text{Sc}(\mu^2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$. Synthesis, structures, and kinetic and equilibrium investigations of the catalytically active species in solution [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**: 4623-4640
b) Huang Wen-Zhong (黄文忠), Ma Hai-Yan (马海燕), Huang Ji-Ling (黄吉玲). 亚乙基桥联-(4-取代茚)(芴)锆金属络合物的合成及其催化 α -烯烃聚合反应.[J]. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2011, **32**(4): 657-665
c) Huang Ji-Ling (黄吉玲), Xu Sheng (许胜), Wang Hong (王红), *et al.* 芳基亚胺桥联双核茂钛络合物催化乙烯聚合[J]. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2005, **26**(3): 203-208
- [4] Canich J A M. Exxon Chemical Patents Inc. Process for producing crystalline poly-. α . -olefins with a monocyclopentadienyl transition metal catalyst system [P]. US 5 026 798. 1991
- [5] Shan C L P, Soares J B P, Penlidis A. Ethylene/1-octene copolymerization studies with *in situ* supported metallocene catalysts: Effect of polymerization parameters on the catalyst activity and polymer microstructure [J]. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2002, **40**: 4426-4451
- [6] Dias H V R, Wang Z Y, Bott S G. Preparation of group 4 metal complexes of a bulky amido-fluorenyl ligand [J]. *J. Organomet. Chem.*, 1996, **508**: 91-99
- [7] Xu G X, Ruckenstein E. Ethylene copolymerization with 1-octene using a 2-methylbenz[e]indenyl-based ansa-monocyclopentadienylamido complex and methylaluminoxanes catalyst [J]. *Macromolecules*, 1998, **31**: 4724-4729
- [8] Klosin J, Kruper W J, Nickias J P N, *et al.* Heteroatom-substituted constrained-geometry complexes. dramatic substituent effect on catalyst efficiency and polymer molecular weight [J]. *Organometallics*, 2001, **20**: 2663-2665
- [9] Li H B, Li L T, Marks T J, *et al.* Catalyst/cocatalyst nuclearity effects in single-site olefin polymerization. significantly enhanced 1-octene and isobutene comonomer enchainment in ethylene polymerizations mediated by binuclear catalysts and cocatalysts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**: 10788-10789.
- [10] Li L T, Metz M V, Li H B, *et al.* Catalyst/cocatalyst nuclearity effects in single-site polymerization enhanced polyethylene branching and α -olefin comonomer enchainment in polymerizations mediated by binuclear catalysts and cocatalysts via a new enchainment pathway [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 12725-12741
- [11] Kang E, Kim S-K, Kim T-J, *et al.* Structure-catalytic activity relationship in bridging silacycloalkyl ring conformations of constrained geometry titanium complexes [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **13**: 2214-2224
- [12] Kunz K, Erker G, Dring S, *et al.* Generation of homogeneous ($\text{sp}^3\text{-c1}$)-bridged cp/amido and cp/phosphido group 4 metal ziegler-natta catalyst systems [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**: 6181-6182
- [13] Duda L, Erker G, Frohlich R. Formation of a constrained-geometry ziegler catalyst system containing a C_1 instead of the usual Si_1 connection between the cyclopentadienyl and amido ligand components [J], *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, **3**: 1153-1162
- [14] Kunz M, Erker G, Doring S, *et al.* Formation of $\text{sp}^3\text{-C1}$ -bridged Cp/amido titanium and zirconium "CpCN" constrained-geometry ziegler natta catalyst systems [J], *Organometallics*, 2002, **21**: 1031-1041.
- [15] Bredeau S, Altenhoff G, Kunz K, *et al.* Synthesis of alkylidene-bridged Cp/phosphido group 4 metal complexes precursors of the "(CpCPR)M constrained-geometry" catalyst family [J], *Organometallics*, 2004, **23**: 1836-1844.
- [16] Wang C, Erker G, Kehr G, Frohlich R. Synthesis,

- structural features, and formation of organometallic derivatives of C1-bridged Cp/amido titanium and zirconium "CpCN-constrained geometry" systems [J]. *Organometallics*, 2005, **24**: 4760–4773
- [17] Nifant'ev I E, Ivchenko P V, Kuz'mina L G, *et al.* ChemInform abstract: general synthetic route to substituted bis(cyclopentadienyl)- and bis(indenyl) methanes [J], *Synthesis*, 1997, 469–474
- [18] Peifer B, Welch M B, Alt H G. Synthese und charakterisierung von C1- und C2-verbrückten bis(fluorenyl) komplexen des zirkoniums und hafniums und deren anwendung bei der katalytischen olefin polymerisation [J], *J. Organomet. Chem.*, 1997, **544**: 115–119
- [19] Dang V A, Yu L C, Balboni D, *et al.* Simple route to bis(3-indenyl) methanes and the synthesis, characterization, and polymerization performance of selected racemic-dichloro [methylene bis(Rn-1-indenyl)] zirconium complexes [J]. *Organometallics*, 1999, **18**: 3781–3791
- [20] Rogers J S, Lachiotte R J, Bazan G C. Fulvene to cyclopentadienyl conversion with homoleptic complexes of zirconium and hafnium [J]. *Organometallics*, 1999, **18**: 3976–3980
- [21] Eisch J J, Ownor F A, Shi X. Novel synthesis of unbridged, sterically substituted zirconocene dichlorides from fulvenes and dialkylzirconium dichlorides via zirconium(IV) hydride transfer [J]. *Organometallics*, 1999, **18**: 1583–1585
- [22] Stroot J, Beckhaus R, Saak W, *et al.* Reactions of pentafulvene complexes of titanium with carbonyl compounds diastereoselective synthesis of σ , π -chelate complexes with Cp–O ligands [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, **7**: 1729–1737
- [23] Ziegler K, Schäfer W, Liebigs. Untersuchungen über alkaliorganische verbindungen. XIV. lithiumphenyl und fulvene [J]. *J. Ann. Chem.*, 1934, **511**: 101–109
- [24] Ziegler K, Gellert H-G, Martin H, *et al.* Metallorganische verbindungen XIX: reaktionen der aluminium-wasserstoff-bindung mit olefinen [J], *J. Ann. Chem.*, 1954, **589**: 91–121
- [25] Sullivan M F, Little W F. Mono- and dialkyltitanocene dichlorides [J], *J. Organomet. Chem.*, 1967, **8**: 277–285
- [26] Renaut P, Tainturier G, Gautheron B. Composés chiraux du zirconium et du hafnium [J]. *J. Organomet. Chem.*, 1978, **148**: 43–51
- [27] Brickhouse M D, Squires R R. Gas-phase broensted versus lewis acid-base reactions of 6,6-dimethylfulvene. A sensitive probe of the electronic structures of organic anions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**: 2706–2714
- [28] Okuda J. Complexes with sterically demanding ligands, V. - synthesis of 4-tert-butyl-1,2-bis(trimethylsilyl) cyclopentadienyl complexes of iron and cobalt [J]. *Chem. Ber.*, 1989, **122**: 1075–1077
- [29] a) Erker G, Nolte R, Tsay Y-H. Double stereodifferentiation in the formation of isotactic polypropylene at chiral (C₅H₄CHMePh)₂ZrCl₂/methylalumoxane catalysts [J]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**: 628–629
b) Erker G, Nolte R, Aul R, *et al.* Cp-substituent additivity effects controlling the stereochemistry of the propene polymerization reaction at conformationally unrestricted (Cp-CHR¹R²)₂ZrCl₂/methylalumoxane catalysts [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 7594–7602
- [30] a) Ma Zhi-Hong(马志宏), Lin Jin(林进). 富烯的合成及其应用研究进展 [J]. *J. Chin. J. Org. Chem.* (有机化学), 2008, **28**(10): 1707–1714
b) Xu Shan-Sheng(徐善生), Yuan Fang(袁方), He Shang-Sheng(贺双胜), *et al.* 苯基取代的环戊二烯基锆化合物的合成及催化乙烯聚合 [J]. *Chin. J. Org. Chem.* (有机化学), 2003, **23**(2): 187–191
c) Bai Sheng-Di(白生弟), Wei Xue-Hong(魏学红), Yuan Xin-Liang(原欣亮), Liu Dian-Sheng(刘滇生). 由富烯配体合成茂金属化合物的研究 [J]. *Chin. J. Org. Chem.* (有机化学), 2001, **21**(11): 1040
d) Xu Sheng(许胜), Huang Ji-Ling(黄吉玲). 大取代茂锆配合物合成及分子内消除反应研究 [J]. *Acta. Chimica Sinica.* (化学学报), 2005, **63**(14): 1318–1322
- [31] Squires R R. Gas-phase carbanion chemistry [J]. *Acc. Chem. Res.*, 1992, **25**: 461–467
- [32] Clark T J, Killian C M, Luthra S, Nile T A. Synthesis and properties of sterically congested cyclopentadienes and their transition metal complexes [J]. *J. Organomet. Chem.*, 1993, **462**: 247–257
- [33] Erker G, Wilker S, Krüger C, Goddard R. Intramolecular [2+2] cycloaddition of bis(alkenylcyclopentadienyl) zirconium dihalides: a novel way of synthesizing ansa-metalloocene complexes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10983–10984
- [34] Erker G, Wilker S, Krüger C, Nolte M. Synthesis of ansa-Metalloenes by Intramolecular Photochemical [2+2] Cycloaddition of Bis(alkenyl cyclopentadienyl) zirconium Complexes [J]. *Organometallics*, 1993, **12**: 2140–2151
- [35] David W M, William P H, Marvin D R, *et al.* A new, general route to η^5 -vinylcyclopentadienyl organometallic

- monomers [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**:884–886
- [36] Bredeau S, Erker G, Kehr G, *et al.* Structural features of Me_2Si -bridged Cp/phosphido group 4 metal complexes, CpSiP constrained-geometry ziegler natta catalyst precursors[J]. *Organometallics*, 2002, **21**: 4084–4089
- [37] Erker G. Syntheses and reactions of fulvene-derived substituted aminoalkyl-Cp and phosphinoalkyl-Cp-Group 4 metal complexes [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2006, **250**:1056–1070

Synthesis of $\text{sp}^3\text{C1}$ -bridged Constrained Geometry Complexes and Their Application for Copolymerization of Ethylene and 1-Octene

MI Pu-ke, KONG Xiao-juan, XU Sheng¹⁾, ZHU Yu-ling, REN Ying-chun
(*School of Chemistry & Molecular Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China*)

Abstract: The novel $\text{sp}^3\text{C1}$ -bridged constrained geometry complexes (CGC) for ethylene copolymerization with 1-octene were synthesized by fulvene reacting with lithium amine and MCl_4 sequentially. All complexes were well characterized by ^1H -NMR, ^{13}C NMR, MS and EA. The CGC/methylaluminoxane (MAO) catalytic system indicate high activation for copolymerization of ethylene and 1-octene under 1.0 atmospheric pressure. Among them, Complex **2**/MAO shows higher activation 1.196×10^6 g-Polymer /mol-Zr · h (Pethylene = 0.1 MPa, Al/Zr = 1 000, time = 30 min) and the 1-Octene content in polymer = 5.46%). Compared with classical CGC, this article offer a novel method for preparation of sp^3C -bridged CGC with many advantages such as lower cost stuff, simple synthesis process and high catalytic activation

Key words: $\text{sp}^3\text{C1}$ -bridged; CGC; copolymerization