

## 研究简报

邻位大位阻取代基胺双酚钛(IV)配合物的合成、  
表征和催化乙烯(共)聚合研究

李 丰, 何江浩, 母 瀛\*

(吉林大学, 超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要:**合成了一系列邻位大取代基四齿胺双酚配体钛配合物  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2-2-(3\text{-R-5-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4)_2\text{O}]_2\text{TiCl}_2$  (**2a**, R=CPhMe<sub>2</sub>; **3a**, R=CMePh<sub>2</sub>; **4a**, R=CPh<sub>3</sub>), 对其结构进行了表征, 研究了其催化乙烯均聚、乙烯/丙烯共聚及乙烯/1-己烯共聚性能, 考察了配体结构及聚合反应条件对聚合行为的影响。与 R=<sup>t</sup>Bu 的已知配合物 **1a** 相比, 这些新配合物在催化乙烯均聚和共聚时表现出较高的催化活性和良好的稳定性。在 MAO 活化下, 催化乙烯聚合活性最高达 1170 kg PE/(mol Ti·h); 在  $\text{Al}^i\text{Bu}_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  活化下, 用配合物 **2a**~**4a** 得到的聚乙烯分子量最高可达  $113 \times 10^4$  g/mol。在 MAO 活化下, **1a**~**4a** 催化乙烯/丙烯共聚及乙烯/1-己烯共聚活性分别达到 640 kg polymer/(mol Ti·h) 和 1220 kg polymer/(mol Ti·h); 乙烯-丙烯共聚物分子量为  $3.1 \times 10^4$ ~ $17.4 \times 10^4$  g/mol、乙烯-1-己烯共聚物分子量为  $4.9 \times 10^4$ ~ $15.5 \times 10^4$  g/mol; 所得乙烯-丙烯共聚物中丙烯单元含量最高可达 36.9% (mol), 乙烯-1-己烯共聚物中 1-己烯单元含量最高为 12.5% (mol)。催化剂配体空间位阻对共单体插入率有明显影响, 随配体空间位阻增大, 共单体插入率降低。

**关键词:** 聚烯烃; 钛配合物; 烯烃聚合; 乙烯聚合

开发新型高效烯烃聚合反应催化剂一直是学术界和产业界的一个研究热点<sup>[1~4]</sup>。从大量已知的可催化烯烃聚合反应的各种过渡金属催化剂中, 可以看出第四副族过渡金属催化剂占有重要地位, 其中钛系催化剂性能尤其突出。在烯烃聚合反应催化剂研究进入茂金属和非茂金属单中心催化剂时代后, 限制几何构型单茂钛类催化剂更是以其独特的优良催化烯烃共聚性能受到广泛关注和研究。到目前为止, 已有很多种类型单茂钛类烯烃聚合催化剂<sup>[5~12]</sup>被报道。相对于茂金属催化剂, 非茂金属催化剂具有配体种类更加多样化、合成更加容易、稳定性好、成本低和使用方便等优点<sup>[13]</sup>。非茂金属烯烃聚合催化剂主要包括二齿<sup>[14~19]</sup>、三齿<sup>[20~25]</sup>和四齿<sup>[26~31]</sup>配体配合物, 由于配体结构和齿数不同, 导致催化剂的催化性能和稳定性不同。Kol 课题组对胺双酚类四齿配体的 IVB 族金属苯基化合物进行了大量研究, 发现此类催化剂对丙烯<sup>[32]</sup>和 1-己烯<sup>[33~41]</sup>聚合显示高催化活性。Białek 等<sup>[42,43]</sup>报道用叔丁基取代胺双酚配体钛和锆氯化物做催化剂可以较低活性催化 1-辛烯聚合得到高等规度聚合物。Waymouth 等<sup>[44]</sup>报道二苯基取代胺双酚配体锆苯基化合物可以中等活性催化乙烯/1-己烯共聚反应, 通过改变聚合条件可以得到高共单体含量的共聚物。Martins<sup>[45]</sup>和 Białek 等<sup>[46]</sup>研究了此类催化剂对乙烯均聚的催化性质, 发现活性较低。Białek 等<sup>[46,47]</sup>用叔丁基取代胺双酚配体钛和锆氯化物做催化剂催化乙烯/1-辛烯共聚反应, 发现催化活性较低。在已见报道的四齿胺双酚配体钛、锆催化剂中, 酚羟基邻位取代基多数限于 H、Cl、Br、Me、Ph 和<sup>t</sup>Bu, 未见含其它大空阻取代基胺双酚配体钛、锆催化剂的报道。烯烃聚合催化剂配体的电子和空间效应对调控催化剂性能起重要作用。大空阻配体可以有效阻止助催化剂对活性催化剂的进攻, 防止其失活; 同时可以使阳离子活性中心和对阴离子相互远离, 使活性中心的配位空间更加开放而有利于烯烃分子的配位和插入<sup>[48~50]</sup>; 大空阻配体也能抑制 β-H 消除反应的发生, 使聚合物分子量升高。配体中的供

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.009

收稿: 2020-11-30; 修回: 2021-02-20; 庆祝胡友良研究员 80 华诞专辑;

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673078);

\* 通讯联系人: 母瀛, E-mail: ymu@jlu.edu.cn.

电子基团能够增强配位原子和金属中心的作用,明显提高催化剂的稳定性<sup>[50]</sup>。

我们在配体中酚羟基邻位引入大空阻取代基,设计合成了一系列四齿胺双酚钛配合物(2a~4a 见图 1),并研究了其催化乙烯均聚、乙烯/丙烯和乙烯/1-己烯共聚。与 R 为<sup>t</sup>Bu 的已知配合物 1a 相比,这些新配合物对乙烯均聚和共聚均表现出更高催化活性并得到更高分子量聚合物,本文将对研究结果做详细报道。

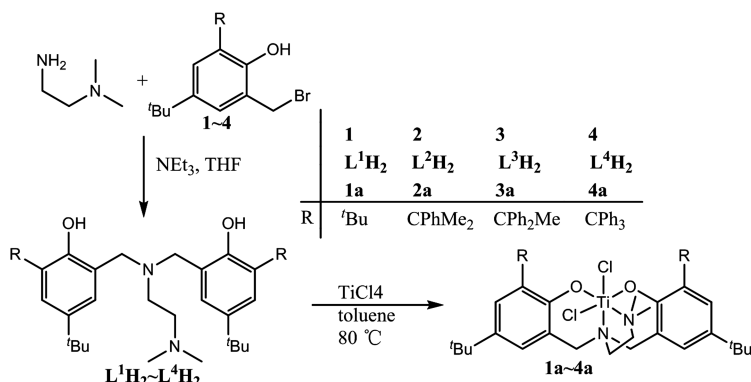


图 1 配体和配合物的合成路线

Figure 1 Synthesis of ligands and complexes

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

对叔丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚、CaH<sub>2</sub>、正丁基锂、三苯基氯甲烷、四氯化钛、*N,N*-二甲基乙二胺、多聚甲醛、溴化氢醋酸溶液等试剂均购于百灵威科技有限公司,使用前未经进一步纯化。正己烷、甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯、石油醚、四氢呋喃购于北京化工厂。正己烷、甲苯、四氢呋喃使用前在氮气氛下加入钠和二苯甲酮加热回流至溶液变蓝紫色后蒸馏至含分子筛的溶剂瓶中备用。二氯甲烷使用前在氮气氛下加入氯化钙回流 10 小时后蒸馏至含分子筛的溶剂瓶中备用。乙酸乙酯、石油醚、四氢呋喃直接使用。1-己烯购于阿拉丁公司,使用前在氮气氛下加入氯化钙室温搅拌 3 天后过滤除去氯化钙备用。乙烯、丙烯通过 4A 分子筛和 MnO 净化柱纯化后使用。2-溴甲基-4-叔丁基-6-R<sup>2</sup>-苯酚(1c~4c)<sup>[51]</sup>参照文献方法制备。其它未进行特殊说明的化学试剂均为商品化试剂,使用前未经进一步纯化。所有涉及对水和空气敏感的操作均利用标准 Schlenk 技术,在高纯氮气氛下进行。

### 1.2 测试与表征

化合物的核磁共振谱和碳谱均在 Bruker Avance III-400 NMR spectrometer 型核磁共振谱仪上获得;聚合物的高温碳谱在 Bruker Avance III-400 NMR spectrometer 上以 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> 为溶剂在 125°C 获得;聚合物的分子量及分子量分布利用 PL-GPC220 型高温凝胶渗透色谱仪测得,测试温度为 150°C,流动相为 1,3,5-三氯苯,流速为 1.0 mL/min,标样为聚苯乙烯;聚合物的熔点在 NETZSCH DSC 204 型差热分析仪上获得,程序升温速率为 10°C/min,采用第二次升温数据。配合物 3a 的单晶二氯甲烷/己烷混合溶液中获得,X 射线衍射数据在 Bruker SMART 1000CCD 衍射仪上于 273(2)K 获得,采用石墨单色器,MoK<sub>α</sub> 射线(λ=0.71037 Å)。用直接法对结构进行解析,采用最小二乘法精修,对所有非氢原子进行各向异性精修,所有氢原子均为理论加氢。3a 晶体结构用 SHELXTL 程序包进行解析计算。CCDC 2042526 (3a)包含了本文中其它晶体学数据,这些数据可免费从剑桥晶体学数据中心 [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) 获取。

### 1.3 配体 L<sup>2</sup>H<sub>2</sub>~L<sup>4</sup>H<sub>2</sub> 的合成

室温下向 *N,N*-二甲基乙二胺(0.26 g, 4 mmol)的 20 mL THF 溶液中缓慢滴加 2(2.16 g, 8 mmol)的

40 mL THF 溶液, 搅拌 10 min 后, 向反应体系中缓慢加入三乙胺 (16 mmol, 2.24 mL)。过滤除去白色沉淀, 滤液经减压蒸馏除去溶剂得到黄色粗产物, 用甲醇超声洗涤后干燥得到 1.88 g 白色固体  $L^2H_2$ , 产率为 72.4%;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.44 (s, 2H, OH), 7.32~6.80 (m, 14H, ArH), 3.46 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>), 2.33 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.11 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.67 (s, 12H, ArC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.63 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)。  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  152.78, 151.58, 139.86, 135.83, 127.35, 126.01, 125.02, 124.48, 123.61, 121.69, 56.76, 55.96, 48.78, 44.26, 42.13, 34.09, 31.75, 29.28。

配体  $L^3H_2 \sim L^4H_2$  的合成方法与  $L^2H_2$  相同, 具体结果如下:  $L^3H_2$ : 2.32 g, 产率 75.0%;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.72 (s, 2H, OH), 6.88 (d,  $J = 289.9$  Hz, 24H, ArH), 3.59 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>), 2.48 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.30 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.24 (s, 6H, ArCCH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.08 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)。  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  153.05, 149.14, 139.70, 135.31, 129.38~129.24, 128.58, 127.72 (d,  $J = 54.3$  Hz), 125.31, 121.93, 57.05, 56.43, 52.17, 49.01, 44.51, 33.90, 31.49, 27.59。  $L^4H_2$ : 2.79 g, 产率 77.7%;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  9.50 (s, 2H, OH), 7.36~6.93 (m,  $J = 174.6$  Hz, 34H, ArH), 3.52 (s, 4H, ArCH<sub>2</sub>), 2.30 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 1.99 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 1.66 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.14 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)。  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  153.23, 146.05, 139.80, 133.52, 131.14, 128.32, 126.92, 125.68, 125.17, 121.88, 63.56, 57.55, 57.02, 48.60, 44.70, 34.05, 31.60。

#### 1.4 配合物 2a~4a 的合成

在氮气氛下, 向  $L^2H_2$  (0.29 g, 0.45 mmol) 的 30 mL 干燥甲苯溶液中滴加 1.1 当量的四氯化钛的甲苯溶液。滴加完毕后, 反应体系在 80°C 的油浴中反应 5 h, 抽干溶剂, 在 140°C 条件下真空抽 3 h 得到深红色固体物质, 将所得粗产物用无水己烷和无水二氯重结晶, 得到 0.30 g 红色配合物 2a, 产率 87.2%。  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.53~7.01 (m,  $J = 174.6$  Hz, 14H, ArH), 4.37 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 3.45 (d, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2.71 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 1.98 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.15 [s, 6H, ArCPh(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.67 [s, 6H, ArCPh(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.35 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.08 [s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]。  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  157.84, 150.33, 143.13, 134.94, 127.84, 126.99, 126.49, 125.06, 124.22, 66.65, 59.74, 54.09, 48.74, 42.31, 34.48, 33.96, 31.70, 26.10。

配体 3a~4a 的合成方法与 2a 相同, 具体结果如下: 3a: 0.36 g, 产率 90.0%;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.40~6.87 (m,  $J = 174.6$  Hz, 24H, ArH), 4.58 (d,  $J = 14.0$  Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 3.45 (d,  $J = 14.0$  Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2.72 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>, 6H, ArCPh<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.90 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 1.13 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.99 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  158.13, 151.50, 146.62, 142.29, 134.66, 130.80, 129.33, 128.58, 127.82, 127.50, 126.66, 125.88, 125.66, 124.24, 67.21, 59.70, 53.63, 52.59, 48.85, 34.14, 31.31, 28.56。 4a: 0.37 g, 产率 81.2%;  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.28 (m, 10H, ArH), 7.17 (t,  $J = 7.7$  Hz, 16H, ArH), 7.06 (dd,  $J = 13.8, 4.9$  Hz, 8H, ArH), 4.78 (d,  $J = 13.8$  Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 3.41 (d,  $J = 13.8$  Hz, 2H, ArCH<sub>2</sub>), 2.66 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 1.65 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 1.16 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.52 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta$  158.88, 142.64, 132.45, 132.03, 131.25, 131.09, 127.51, 126.83, 125.66, 125.26, 67.83, 64.12, 60.28, 54.53, 48.65, 34.54, 31.69。

#### 1.5 烯烃聚合反应

乙烯聚合实验如下: 向 250 mL 高压反应釜中加入含有一定量 MAO 的甲苯溶液 70 mL, 在所需温度下通入乙烯气。向反应釜中加入含有催化剂的 10 mL 甲苯溶液, 聚合反应开始。聚合反应在所需压力和温度下进行一定时间后, 向反应釜中加入乙醇 (5 mL) 终止聚合反应。将反应液倒入至含 10% 盐酸的乙

醇溶液中沉淀聚合物,过滤收集聚合物并用乙醇和丙酮各洗涤 3 次,60℃下真空干燥至恒重。乙烯/丙烯共聚实验与乙烯聚合实验步骤相同,将乙烯气体换为乙烯和丙烯混合气即可。乙烯/1-己烯共聚实验与乙烯聚合实验步骤相同,将适当用量的 1-己烯加入到甲苯溶液中即可。

## 2 结果与讨论

### 2.1 配体及配合物的合成及表征

$L^1H_2$  参照文献方法制备<sup>[38]</sup>,而相同的方法只能以较低的产率得到  $L^2H_2 \sim L^4H_2$ 。另一种方法是以 **1~4** 为原料,THF 为溶剂,室温下以  $NEt_3$  为碱脱 HBr 完成上述反应,高产率(72.4%~77.7%)得到配体  $L^1H_2 \sim L^4H_2$ 。所有配体结构都通过核磁共振氢谱和碳谱进行了表征。参照文献方法<sup>[42]</sup>, $L^1H_2$  的双钠盐与  $TiCl_4$  在 THF 溶液中反应得到 **1a**。与 **1a** 不同的是,**2a~4a** 是通过  $TiCl_4$  与相应配体在甲苯中直接进行氯化氢消除反应高产率合成,如图 1 所示。

观察配体的核磁氢谱可以发现配体中酚羟基氢的信号都出现在 9.75~9.50ppm 范围内,而在配合物中,酚羟基氢信号完全消失,这说明酚羟基中氧与金属中心形成了  $\sigma$  键。在配体中酚羟基邻位亚甲基上两个氢给出一个单峰信号(3.60~3.46ppm),而在配合物中甲基上两个氢的核磁氢谱信号裂分成两组二重峰并分别向低场(4.72~4.37ppm)和高场(3.45~3.41ppm)移动。配体中两个氮原子间的亚乙基上氢显示两组信号(2.50~1.99ppm),在配合物中化学位移范围变宽(2.71~1.65ppm)。在配体中  $NMe_2$  上氢的核磁氢谱信号为化学位移处于 1.79~1.63ppm 范围内的单峰,而在配合物中  $NMe_2$  上氢的化学位移向高场移动(1.08~0.52ppm)。配体  $L^2H_2$  中枯基取代基中两个甲基在化学位移 1.67ppm 处给出一个单峰,在配合物 **2a** 两个甲基化学位移范围变宽,给出两个单峰(2.15,1.67ppm)。配体  $L^3H_2$  中  $CPh_2Me$  取代基中甲基在化学位移 2.25ppm 处给出一个单峰,在配合物 **3a** 中甲基信号向低场移动,在 2.72ppm 处给出一个单峰。这些结果充分表明配合物 **2a~4a** 已被成功合成。

通过 X 射线单晶衍射手段获得了配合物 **3a** 的分子结构数据。X 射线单晶衍射结果表明 **3a** 属于三斜晶系  $P2(1)/c$  空间群。这些配合物在固态下的分子结构呈扭曲八面体构型,两个氮原子与金属中心形成配位键,两个 O 原子与金属中心形成  $\sigma$  键。在 **3a** 中, $Ti1-O$  键长分别为(1.8404(18)和 1.8424(17)Å), $Ti1-N2$  键长为 2.273(2)Å,比 **1a** 中相应键长(分别为 1.833(2)、1.842(2)和 2.254(2)Å)<sup>[52]</sup> 略长, $Ti1-N1$  键长变化规律相反(分别为 2.291(3)<sup>[52]</sup> 和 2.259(2)Å)。配合物 **3a** 结构中  $O1-Ti1-O2$  键角为 167.49(8)°,与已有胺双酚配体钛配合物中  $O1-Ti-O2$  键角(161.40°~167.74°)<sup>[33~35,45,52,53]</sup> 接近。配合物 **3a** 中  $Cl2-Ti1-Cl1$  和  $N2-Ti1-N1$  键角分别为 101.28(3)°和 78.84(7)°与文献报道的已知类似配合物中相关键角(101.25 和 78.75°)相近<sup>[52]</sup>。

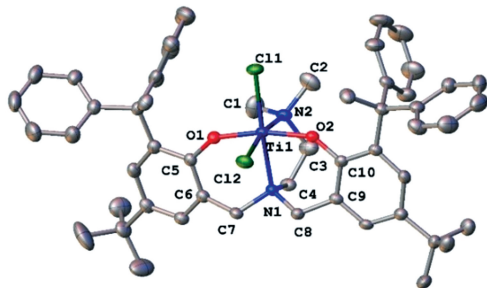


图 2 配合物 **3a** 的晶体结构图

Figure 2 Crystal structure of complex **3a**

Perspective view of **3a** with thermal ellipsoids drawn at 50% probability level. Hydrogens are omitted for clarity.

### 2.2 乙烯均聚

以 MAO 为助催化剂,研究了在不同反应条件下,配合物 **2a~4a** 对乙烯聚合反应的催化作用,典型

表 1 配合物 3a 的部分键长(Å)和键角(°)  
Table 1 The selected bond lengths (Å) and angles (°) for 3a

键长(Å)			
Ti1-Cl1	2.2881(8)	Ti1-O2	1.8424(17)
Ti1-Cl2	2.3389(8)	Ti1-N1	2.273(2)
Ti1-O1	1.8404(18)	Ti1-N2	2.259(2)
键角(°)			
Cl2-Ti1-Cl1	101.28(3)	N2-Ti1-N1	78.84(7)
Cl2-Ti1-N	189.96(6)	O1-Ti1-N1	83.80(8)
O1-Ti1-Cl	195.04(6)	O2-Ti1-N1	83.73(7)
O2-Ti1-Cl	197.00(6)	O2-Ti1-O1	167.49(8)
O1-Ti1-Cl	291.57(6)	C10-O2-Ti1	144.22(16)
O2-Ti1-Cl	289.38(6)	C5-O1-Ti1	146.04(16)

的聚合反应数据见表 2。聚合结果表明:在 MAO 活化下催化剂 **2a**~**4a** 对乙烯聚合的催化活性明显高于 **1a**<sup>[46,47]</sup> 和其它已知类似结构钛配合物催化剂的活性<sup>[45]</sup>。相同条件下,催化剂配体空阻对催化剂的催化活性有重要影响。随着取代基从<sup>t</sup>Bu 变为枯基(CPhMe<sub>2</sub>)、二苯乙基(CPh<sub>2</sub>Me)和三苯甲基(CPh<sub>3</sub>),空阻逐渐增大,催化剂 **1a**、**2a**、**3a** 和 **4a** 的催化活性逐渐增大(见表 2,反应 3 和 6~7)。取代基空间位阻增大可以有效抑制烷基铝试剂对催化剂活性中心的进攻,延长催化剂寿命,进而提高催化剂活性。这些钛配合物催化剂体系的催化活性与 MAO 用量高度相关,催化活性随着 Al/Ti 摩尔比的增加逐渐升高,在 Al/Ti=200(见表 2,反应 1~3)时达到最大值,继续增加 Al/Ti 摩尔比活性开始下降。通过考察不同温度下的聚合实验结果可以发现:当聚合温度从 40℃ 升高至 80℃ 时,催化活性有所升高,继续升高聚合温度至 120℃ 时,催化剂仍保持较高活性(见表 2,反应 3~5),表明此类催化剂有良好的热稳定性。

表 2 配合物 2a~4a 催化乙烯聚合结果<sup>①</sup>  
Table 2 Ethylene polymerization results catalyzed by 2a~4a<sup>①</sup>

Entry	Cat (umol)	Cocat.	Al/M	T (°C)	Yield (g)	Activity [kg/(mol Ti×h)]	M <sub>w</sub> ×10 <sup>-4</sup> <sup>②</sup> (g/mol)	PDI <sup>③</sup>	T <sub>m</sub> <sup>④</sup> (°C)
1	<b>4a</b>	MAO	175	40	0.79	790	25.2	2.37	139.3
2	<b>4a</b>	MAO	225	40	0.87	870	19.5	2.06	138.5
3	<b>4a</b>	MAO	200	40	1.01	1010	23.4	2.40	138.8
4	<b>4a</b>	MAO	200	80	1.17	1170	16.4	2.53	137.1
5 <sup>④</sup>	<b>4a</b>	MAO	200	120	0.81	810	—	—	—
6	<b>3a</b>	MAO	200	40	0.69	690	21.7	2.01	136.7
7	<b>2a</b>	MAO	200	40	0.45	450	17.9	2.53	137.2
8	<b>2a</b>	Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub> /Ph <sub>3</sub> CB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	100	40	0.20	200	33.3	2.96	142.3
9	<b>3a</b>	Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub> /Ph <sub>3</sub> CB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	100	40	0.67	670	92.2	2.18	143.3
10	<b>4a</b>	Al <sup>i</sup> Bu <sub>3</sub> /Ph <sub>3</sub> CB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	100	40	0.73	730	113.0	2.25	142.7

注:①聚合条件:催化剂 2μmol,甲苯(80mL),Ph<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>/Ti=1.2,乙烯压力为 0.5MPa,聚合时间为 30min;②由 GPC 测得;③由 DSC 测得;④二甲苯(80mL)。

图 3 给出了不同聚合时间的实验结果,随着聚合时间从 30min 延长至 240min,所得聚合物产量持续增加,表明催化剂具有良好的稳定性和较长的寿命。在 Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>/Ph<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 活化下,**2a**~**4a** 对乙烯聚合反应表现出相对较低的催化活性。凝胶渗透色谱(GPC)分析表明用上述钛催化剂在 Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>/Ph<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 活化下得到高分子量聚乙烯(见表 2,反应 11~13),M<sub>w</sub> 最高可达 113×10<sup>4</sup>g/mol,明显高于助

催化剂为 MAO 时所得聚乙烯重均分子量 ( $16.4 \times 10^4 \sim 25.2 \times 10^4$  g/mol)。具体样品的分子量受以下因素影响:随着取代基 R 的空间位阻增加,聚合物分子量逐渐增加,可能是大空阻取代基使得  $\beta$ -H 消除和向助催化剂的链转移过程变慢所致;随着助催化剂用量增加,聚合物分子量逐渐降低,说明随着 MAO 用量增加,链转移反应加快;温度升高使聚合物分子量逐渐降低。GPC 分析表明在  $40 \sim 120^\circ\text{C}$  范围内所制备的聚乙烯分子量分布较窄, PDI 处于  $2.01 \sim 2.96$  范围内,且呈单峰分布,进一步表明催化剂具有良好的稳定性,即便在较高的聚合温度或较长聚合时间条件下,催化体系仍保持单一活性中心状态。DSC 分析表明所得聚乙烯样品的熔点为  $136.7 \sim 143.3^\circ\text{C}$ , 处于线性聚乙烯熔点范围。

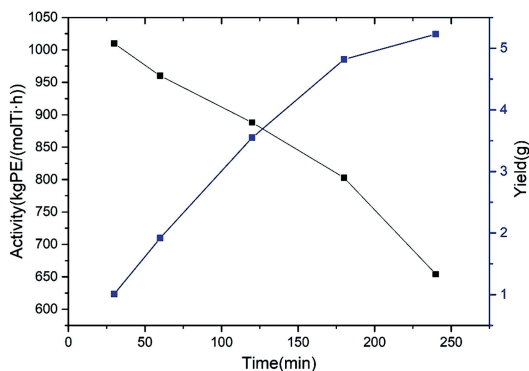


图 3 对催化剂 **3a** 催化寿命的评价

Figure 3 Evaluation of the lifetime of catalyst **3a**.

聚合条件: 甲苯 80 mL, **3a**  $2 \mu\text{mol}$ , MAO  $1000 \mu\text{mol}$ , 聚合温度  $40^\circ\text{C}$ , 乙烯压力 0.5 MPa。

## 2.3 乙烯共聚

2.3.1 乙烯/丙烯共聚 以 MAO 为助催化剂,研究了配合物 **1a**~**4a** 在不同聚合条件下催化乙烯/丙烯共聚反应,聚合数据见表 3。在 MAO 的活化下,这些催化剂催化乙烯/丙烯共聚反应表现出中等催化活性。催化活性随催化剂结构呈现规律性变化,随着取代基 R 的空间位阻增大,催化活性逐渐升高。乙烯/丙烯压力比对催化反应活性有显著影响,随着混合气体中丙烯含量逐渐升高,催化活性升高,当乙烯/丙烯压力比为 3/2 时,催化活性到达最高,随后开始降低(见表 3,反应 1~4),催化剂对乙烯/丙烯共聚反应表现出了明显的共单体效应。共聚物中碳原子类型的命名和  $^{13}\text{C}$  NMR 中各峰的归属<sup>[54]</sup>如图 4 所示。结果表明该类催化剂的丙烯插入能力与催化剂中取代基 R 的空间位阻大小直接相关,随着 R 的空间位阻降低,聚合物中丙烯单元含量逐渐升高。另外,共聚物中丙烯单元含量随混合气中丙烯含量提高而增高,丙烯含量最高为 36.9% (mol)。GPC 分析表明共聚物的分子量在  $3.1 \times 10^4 \sim 17.4 \times 10^4$  g/mol 之间,呈单峰分布。

表 3 配合物 **1a**~**4a** 催化乙烯/丙烯共聚反应<sup>①</sup>

Table 3 Copolymerization results for ethylene/propylene catalyzed by **1a**~**4a**<sup>①</sup>

Entry	Cat. ( $\mu\text{mol}$ )	$P_E/P_P$	Yield (g)	Activity [(kg/(mol Ti·h))]	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>②</sup> (g/mol)	PDI <sup>②</sup>	Propylene content <sup>③</sup> (%, mol)
1	<b>1a</b>	0.1/0.4	0.15	150	3.1	3.32	36.9
2	<b>1a</b>	0.2/0.3	0.30	300	3.2	2.58	22.6
3	<b>1a</b>	0.3/0.2	0.41	410	4.0	2.38	15.1
4	<b>1a</b>	0.4/0.1	0.23	230	5.5	2.36	10.7
5	<b>2a</b>	0.1/0.4	0.44	440	4.9	2.47	12.7
6	<b>3a</b>	0.1/0.4	0.48	480	6.4	2.80	3.2
7	<b>4a</b>	0.1/0.4	0.64	640	17.4	2.42	Trace

注:①聚合条件:催化剂  $2 \mu\text{mol}$ , 甲苯 80 mL, 助催化剂为 MAO ( $1000 \mu\text{mol}$ ), 气体总压为 0.5 MPa, 聚合温度为  $40^\circ\text{C}$ , 聚合时间为 30 min; ②由 GPC 测得; ③由  $^{13}\text{C}$ -NMR 测得。

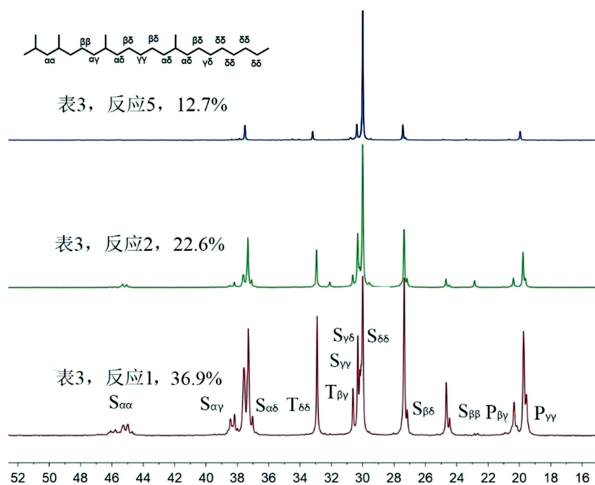


图 4 乙烯-丙烯共聚物的<sup>13</sup>C NMR 谱图

Figure 4 <sup>13</sup>C NMR spectra of the ethylene-co-propylenes

2.3.2 乙烯/1-己烯共聚 以 MAO 为助催化剂,研究了配合物 **1a**~**4a** 在不同聚合条件下催化乙烯/1-己烯共聚反应,结果列在表 4 中。与乙烯均聚和乙烯/丙烯共聚相比,这些催化剂催化乙烯/1-己烯共聚的催化活性更高。如前所述,催化剂活性随取代基 R 的空间位阻不同而变化,其变化规律与乙烯/丙烯共聚反应体系相同。乙烯/1-己烯共聚反应显示出明显的共单体效应,1-己烯浓度为 0.50mol/L 时聚合反应活性最高(见表 4,反应 3~5)。共聚物中碳原子类型的命名和<sup>13</sup>C NMR 中各峰的归属<sup>[55]</sup>如图 5 所示。共聚物的<sup>13</sup>C NMR 分析表明,催化剂的共单体插入能力与催化剂中取代基 R 的空间位阻大小直接相关。随着取代基空间位阻减小,共聚物中 1-己烯单元含量逐渐增大,最高可达 12.5%(见表 4,反应 1 和 5~7)。乙烯-1-己烯共聚物分子量随共单体含量不同在  $4.9 \times 10^4 \sim 15.5 \times 10^4$ g/mol 之间变化,分子量分布相对较窄,呈单峰分布。

表 4 配合物 **1a**~**4a** 催化乙烯/1-己烯共聚反应<sup>①</sup>

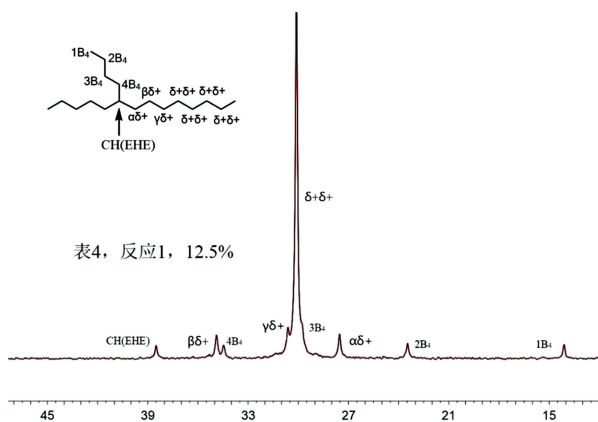
Table 4 Copolymerization results for ethylene/1-hexene catalyzed by **1a**~**4a**<sup>①</sup>

Entry	Cat ( $\mu$ mol)	Hexene (mol/L)	Yield (g)	Activity [kg/(mol Ti×h)]	1-Hexene content <sup>②</sup> (%, mol)	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>③</sup> (g/mol)	PDI <sup>③</sup>	$T_m$ <sup>④</sup> ( $^{\circ}$ C)
1	<b>1a</b>	1.00	0.17	340	12.5	4.9	2.47	101.3
2	<b>1a</b>	1.50	Trace	—	—	—	—	—
3	<b>2a</b>	0.50	0.61	1220	4.1	13.8	2.35	123.6
4	<b>2a</b>	1.00	0.52	1040	5.2	10.4	2.33	123.0
5	<b>2a</b>	1.50	0.49	980	7.8	7.1	2.55	115.9
6	<b>3a</b>	1.50	0.52	1040	1.1	15.1	2.69	129.6
7	<b>4a</b>	1.50	0.55	1100	Trace	15.5	2.26	134.0

注:①聚合条件:催化剂  $2\mu$ mol,甲苯 80mL,助催化剂为 MAO(1000 $\mu$ mol),乙烯压力为 0.5MPa,聚合温度为  $40^{\circ}$ C,聚合时间为 15min;  
②由<sup>13</sup>C NMR 测得;③由 GPC 测得;④由 DSC 测得。

### 3 总结

本文合报道了一系列酚羟基邻位含有大空间位阻取代基的四齿胺双酚配体金属钛(IV)配合物的合

图 5 乙烯-1-己烯共聚物的 $^{13}\text{C}$  NMR 谱图Figure 5  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the ethylene-co-1-hexene

成、结构表征及催化乙烯均聚和共聚反应性能。当以  $\text{Al}^i\text{Bu}_3/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  为助催化剂时,这些新金属钛配合物催化乙烯聚合得到高分子量聚乙烯。当以 MAO 为助催化剂时,这些新金属钛配合物在乙烯均聚、乙烯/丙烯共聚及乙烯/1-己烯共聚反应中表现出较高的催化活性、高热稳定性和催化寿命,制备出了具有较高共单体含量和适当分子量的聚合物。酚羟基邻位的大空间位阻取代基可以有效抑制助催化剂中烷基铝对催化剂活性中心的进攻,提高催化剂的稳定性。

## 参考文献:

- [1] Yuan S F, Yan Y, Solan G A, Ma Y P, Sun W H. *Coord Chem Rev*, 2020, 411: 213254~213268.
- [2] Desert X, Carpentier J F, Kirillov E. *Coord Chem Rev*, 2019, 386: 50~68.
- [3] Makio H, Terao H, Iwashita A, Fujita T. *Chem Rev*, 2011, 111(3): 2363~2449.
- [4] Redshaw C, Tang Y. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(12): 4484~4510.
- [5] Trito I, Boggioni L, Ferro D R. *Coord Chem Rev*, 2006, 250(1/2): 212~241.
- [6] Liu K F, Wu Q L, Gao W, Mu Y, Ye L. *Eur J Inorg Chem*, 2011, 2011(12): 1901~1909.
- [7] Tao X, Wu Q L, Huo H, Gao W, Mu Y. *Organometallics*, 2013, 32(15): 4185~4191.
- [8] Zhang Y T, Wang J H, Mu Y, Shi Z, Lü C S, Zhang Y R, Qiao L J, Feng S H. *Organometallics*, 2003, 22(19): 3877~3883.
- [9] Maurizio G, Nicoletta M, Fabrizio P, Isabella C. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20(4): 214~218.
- [10] Grandini C, Camurati I, Guidotti S, Mascellani N, Resconi L, Nifant'ev I E, Kashulin I A, Ivchenko P V, Mercandelli P, Sironi A. *Organometallics*, 2004, 23(3): 344~360.
- [11] Dong B, Zhang H X, Li H, Liu H, Guo J, Zhang C Y, Zhang X, Hu Y M, Sun G P, Zhang X Q. *Polymer*, 2016, 100: 188~193.
- [12] Zhang Y T, Mu Y. *Organometallics*, 2006, 25(3): 631~634.
- [13] Gibson V C, Sitzmeyer S K. *Chem Rev*, 2003, 103(1): 283~316.
- [14] Mitani M, Furuyama R, Mohri J, Saito J, Ishii S, Terao H, Kashiwa N, Fujita T. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(27): 7888~7889.
- [15] Ishii S, Saito J, Mitani M, Mohri J, Matsukawa N, Tohi Y, Matsui S, Kashiwa N, Fujita T. *J Mol Cat A: Chem*, 2002, 179(1/2): 11~16.
- [16] Mitani M, Mohri J, Yoshida Y, Saito J, Ishii S, Tsuru K, Matsui S, Furuyama R, Nakano T, Tanaka H, Kojoh S, Matsugi T, Kashiwa N, Fujita T. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(13): 3327~3336.
- [17] Pennington D A, Coles S J, Hursthouse M B, Bochmann M, Lancaster S J. *Chem Commun*, 2005, 2005(25): 3150~3152.
- [18] Yoshida Y, Matsui S, Takagi Y, Mitani M, Nitabarum M, Nakano T, Tanaka H, Fujita T. *Chem Lett*, 2000, 29(11): 1270~1271.
- [19] Long Y Y, Wang Y X, Li B X, Li Y G, Li Y S. *Polym Chem*, 2014, 5(22): 6510~6522.
- [20] Ji L, Liu J S, Wang X Y, Li J F, Chen Z, Liao S H, Sun X L, Tang Y. *Polym Chem*, 2019, 10(26): 3604~3609.
- [21] Hu P, Qiao Y L, Wang J Q, Jin G X. *Organometallics*, 2012, 31(8): 3241~3247.
- [22] Huang W, Zhang W, Liu S F, Liang T L, Sun W H. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2011, 49(8): 1887~1894.

- [23] Jia A Q, Jin G X. *Organometallics*, 2009, 28(6): 1872~1877.
- [24] Zhang J, Lin Y J, Jin G X. *Organometallics*, 2007, 26(16): 4042~4047.
- [25] Golisz S R, Bercaw J E. *Macromolecules*, 2009, 429(22): 8751~8762.
- [26] Capacchione C, Proto A, Ebeling H, Mülhaupt R, Möller K, Spaniol T P, Okuda J. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(17): 4964~4965.
- [27] Milione S, Cuomo C, Capacchione C, Zannoni C, Grassi A, Proto A. *Macromolecules*, 2007, 40(16): 5638~5643.
- [28] Zhao R G, Liu T T, Wang L Y, Ma H Y. *Dalton Trans*, 2014, 43(33): 12663~12677.
- [29] Press K, Cohen A, Goldberg I, Venditto V, Mazzeo M, Kol M. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(15): 3529~3532.
- [30] Sudhakar P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45(45): 5470~5479.
- [31] Kiesewetter E T, Randoll S, Radlauer M, Waymouth R M. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(16): 5566~5567.
- [32] Groysman S, Tshuva E Y, Reshef D, Gendler S, Goldberg I, Kol M, Goldschmidt Z, Shuster M, Lidor G. *Isr J Chem*, 2002, 42(4): 373~381.
- [33] Groysman S, Tshuva E Y, Goldberg I, Kol M, Goldschmidt Z, Shuster M. *Organometallics*, 2004, 23(22): 5291~5299.
- [34] Pletcher P D, Switzer J M, Steelman D K, Medvedev G A, Delgass W N, Caruthers J M, Abu~Omar M M. *ACS Catal*, 2016, 6(8): 5138~5145.
- [35] Tshuva E Y, Goldberg I, Kol M, Goldschmidt Z. *Chem Commun*, 2001(20): 2120~2121.
- [36] Tshuva E Y, Goldberg I, Kol M. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(43): 10706~10707.
- [37] Tshuva E Y, Goldberg I, Kol M, Weitman H, Goldschmidt Z. *Chem Commun*, 2000, (5): 379~380.
- [38] Tshuva E Y, Goldberg I, Kol M, Goldschmidt Z. *Organometallics*, 2001, 20(14): 3017~3028.
- [39] Gendler S, Groysman S, Goldschmidt Z, Shuster M, Kol M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44(3): 1136~1146.
- [40] Groysmana S, Goldberga I, Kol M, Genizi E, Goldschmidt Z. *Inorg Chim Acta*, 2003, 345: 137~144.
- [41] Tshuva E Y, Goldberg I, Kol M, Goldschmidt Z. *Inorg Chem Commun*, 2000, 3(11): 611~614.
- [42] Białek M, Bisz E. *Appl Catal A: Gen*, 2016, 525: 137~144.
- [43] Bisz E, Białek M. *Appl Catal A: Gen*, 2015, 503: 26~33.
- [44] Reybuck S E, Lincoln A L, Ma S, Waymouth R M. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2552~2558.
- [45] Barroso S, Adao P, Duarte M T, Meetsma A, Pessoa J C, Bouwkamp M W, Martins A M. *Eur J Inorg Chem*, 2011, 2011(27): 4277~4290.
- [46] Białek M, Bisz E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2017, 55(15): 2467~2476.
- [47] Fryga J, Białek M. *Polymer Journal*, 2019, 51(1): 19~29.
- [48] Matsui S, Mitani M, Saito J, Matsukawa N, Tanaka H, Nakano T, Fujita T. *Chem Lett*, 2000, 29(5): 554~555.
- [49] Matsui S, Mitani M, Saito J, Tohi Y, Makio H, Matsukawa N, Takagi Y, Tsuru K, Nitabaru M, Nakano T, Tanaka H, Kashiwa N, Fujita T. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(28): 6847~6856.
- [50] Matsui S, Tohi Y, Mitani M, Saito J, Makio H, Tanaka H, Nitabaru M, Nakano T, Fujita T. *Chem Lett*, 1999, 28(10): 1065~1066.
- [51] Song T T, He J H, Liang L W, Liu N, Li F, Tong X B, Mu X Y, Mu Y. *Dalton Trans*, 2019, 48(36): 13719~13731.
- [52] Barroso S, Madeira F, Calhorda M J, Ferreira M J, M. Duarte T, Martins A M. *Inorg Chem*, 2013, 52(16): 9427~9439.
- [53] Barroso S, Coelho A M, Gómez~Ruiz S, Calhorda M J, Žižak Ž, Kaluđerović G N, Martins A M. *Dalton Trans*, 2014, 43(46): 17422~17433.
- [54] Kakugo M, Naito Y, Mizunuma K, Miyatake T. *Macromolecules*, 1982, 15(4): 1150~1152.
- [55] Seger M R, Maciel G E. *Anal Chem*, 2004, 76(19): 5734~5747.

# *o*-Bulky Substituted Amine-bis(phenolate) Ti(IV) Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalysis on Ethylene (Co)Polymerization

LI Feng, HE Jiang-hao, MU Ying\*

(The State Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials, School of Chemistry,  
Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:** A series of *o*-bulky substituted amine-bis(phenolate) tetradentate Ti(IV) Complexes:  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2-(2\text{-OC}_6\text{H}_4-3\text{-R-5-}^t\text{Bu})_2\text{TiCl}_2$  (**2a**, R = CPhMe<sub>2</sub>; **3a**, R = CMePh<sub>2</sub>; **4a**, R = CPh<sub>3</sub>), were synthesized and characterized. The catalytic performance of these complexes for ethylene polymerization, ethylene/propylene copolymerization and ethylene/1-hexene was studied and the effects of ligand structure and polymerization conditions on polymerization behavior were investigated. Compared with **1a**(R=<sup>t</sup>Bu), these synthesized catalysts showed high catalytic activity and excellent stability in ethylene (co)polymerization. In the presences of MAO, the highest activity of these catalysts toward ethylene polymerization was 1170kg PE/(mol Ti·h). Moreover, the highest Mw of polyethylene obtained by **2a**~**4a**/Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>/Ph<sub>3</sub>CB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> was  $113 \times 10^4$  g/mol. When activated by MAO, the highest activities of **1a**~**4a** toward ethylene/propylene copolymerization and ethylene/1-hexene copolymerization were 640kg polymer/(mol Ti·h) and 1220kg polymer/(mol Ti·h), respectively; the molecular weight of obtained ethylene-co-propylene and ethylene-co-1-hexene are  $3.1 \times 10^4 \sim 17.4 \times 10^4$  and  $4.9 \times 10^4 \sim 15.5 \times 10^4$  g/mol, respectively. The highest content of propylene unit in the ethylene-propylene copolymer was 36.9mol%, and the highest content of 1-hexene unit in the ethylene-1-hexene copolymer was 12.5mol%. The content of comonomer in copolymers was dependent on steric hindrance of catalyst ligands, and it was found that the insertion of comonomer decreased with the increase of steric hindrance of catalyst ligands.

**Key words:** Polyolefin; Ti complexes; Olefine polymerization; Ethylene polymerization