

研究简报

8-芳基亚胺-5,6,7-三氢喹啉钯配合物的合成表征 及其催化丙烯酸甲酯聚合的研究

朱冬芝, 郭立伟, 王 锐, 张文娟*

(北京服装学院材料学院, 北京市服装材料研究开发与评价重点实验室暨北京市
纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要:合成了一系列空气稳定的 8-二苯并环庚烷取代的芳基亚胺-5,6,7-三氢喹啉氯化钯配合物(LPdCl₂, Pd1-Pd3)和甲基氯化钯配合物(LPdMeCl, Pd4-Pd6);并利用核磁、红外和元素分析等对钯配合物进行了全面表征。钯配合物 Pd1 的晶体结构表明,其配位结构为扭曲的平面四边形结构。在硼盐作用下,钯配合物 Pd4-Pd6 能较高效的催化丙烯酸甲酯聚合,制备出高分子量的聚丙烯酸甲酯,得到的聚丙烯酸甲酯为无规结构。钯配合物催化丙烯酸甲酯聚合的性能与聚合温度、溶剂和时间等有关。

关键词:N-N 二齿;氯化钯;甲基氯化钯;丙烯酸甲酯聚合

引言

后过渡金属配合物由于其亲氧性较弱,对极性功能单体的耐受性更强^[1],因此可以催化极性单体的均聚以及烯烃与极性单体的共聚等。文献报道了后过渡金属铁、钴、镍等配合物在甲基铝氧烷(MAO)作用下高效催化甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合^[2]。与镍配合物相比,后过渡金属钯配合物由于其具有较强的极性基团耐受性,并且可以通过核磁来表征,在催化乙烯与极性单体共聚受到了较多关注,尤其是关于其催化共聚机理的研究^[3~9]。Budzelaar 等^[10]报道了钯配合物催化烯烃和 CO 的交替共聚,Reinmuth 等报道钯配合物可催化降冰片烯衍生物的乙烯加成型聚合^[11~13],然而这两类聚合物在普通溶剂中的溶解性较差,聚合物不能进行详细的表征,导致相关研究逐渐较少。1998 年,Brookhart 报道了二亚胺阳离子钯配合物催化乙烯和丙烯酸酯的共聚,并证明了其催化机理为配位插入聚合^[1]。此后,关于该类阳离子钯配合物催化极性单体与乙烯共聚的研究报道逐渐增多。然而,该类离子型钯配合物不能催化丙烯酸酯(MA)的均聚,主要原因是在丙烯酸甲酯存在下该类钯配合物很容易分解^[1,14]。Novak 等^[15]发现,吡咯亚胺中性钯配合物可以高效催化 MA 均聚以及 MA 与降冰片烯或 1-己烯的共聚,研究数据表明该聚合遵循自由基聚合机理,而不是配位插入聚合。Sen 等研究发现,他们合成的系列中性钯配合物可以催化 MA 的均聚以及 MA 与降冰片烯的共聚,并发现即使在自由基抑制剂的作用下,聚合仍可进行。他们由此推测,中性钯配合物催化丙烯酸甲酯(MA)等极性单体聚合的机理可能为双重聚合机理^[16]。伍青等报道了 β -酮亚胺-钯(II)配合物在 MAO 作用下高活性催化甲基丙烯酸甲酯(MMA)的聚合,推测其反应机理为金属参与的配位插入反应^[17]。但是,截止目前关于钯配合物催化丙烯酸酯类单体均聚的研究仍相对较少。我们课题组最近报道了一系列氢化喹啉亚胺氯化钯配合物,能较高效催化丙烯酸甲酯的均聚以及其与降冰片烯的共聚,配合物的结构对其催化活性影响较大^[18,19]。还报道了一系列 8-(二苯并环庚

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.07.003

收稿:2018-12-06;修回:2019-05-20;

基金项目:国家自然科学基金(51473170, 51273202);

作者简介:朱冬芝(1992-),女,硕士研究生在读,研究方向为金属有机化学及催化;

* 通讯联系人, E-mail: zhangwj@bift.edu.cn.

烷取代的芳基亚胺)-5,6,7-三氢喹啉镍(II)配合物,发现其不仅可以高效催化乙烯聚合^[20],而且二苯并环庚基团的引入极大调控乙烯聚合性能和所得聚合物的微观结构。为了进一步研究含有该类配体的钯配合物的催化性能,本工作合成了一系列钯配合物并采用核磁、红外、元素分析等对其进行了全面表征,研究了其催化丙烯酸酯(MA)聚合的性能,推测了相关聚合机理。

1 实验部分

1.1 实验仪器

所有空气敏感化合物均采用标准 Schlenk 技术在氮气氛围下操作。化学试剂均从 Aldrich、Acros 或本地供应商购买,无需进一步纯化即可使用。(COD)PdMeCl 和(COD)PdCl₂ 根据已报道的文献方法制备^[21~22]。核磁仪器型号为 Bruker DMX 300、400MHz,核磁均在室温下测试,以氘代氯仿为溶剂,TMS 为内标。红外光谱仪使用的是 Perkin Elmer FI-IR 2000,元素分析使用 Flash EA 1112 微量分析仪进行。GPC 测试由 PL-GPC50 测得,检测器为示差检测器,柱温箱温度为 40℃,流动相 THF,流速 1ml/min,样品浓度 2mg/mL,标准样为窄分布聚苯乙烯。X-射线单晶衍射仪为 Rigaku Saturn724+CCD。

1.2 单体丙烯酸甲酯的干燥

取 100mL 的丙烯酸甲酯加入 250mL 的单口瓶中,加入 2.9g 氢化钙(质量分数约为 3%),在氮气保护下搅拌 48h。在 40℃左右减压蒸馏,并将干燥得到的单体在氮气环境围中保存备用。

1.3 钯配合物的合成与表征

相关配体参照文献制备^[20]。钯配合物的合成步骤具体如下:室温下将 PdCl₂(COD)(0.5mmol, 0.12g)或者(COD)PdClMe(0.5mmol, 0.11g)和等当量的配体(0.5mmol)溶解在 CH₂Cl₂(10mL)中,室温下搅拌 12h,然后将乙醚倒入混合物中沉淀出配合物。过滤收集沉淀物,用乙醚(3×15mL)洗涤,真空干燥得到相应的配合物。

钯配合物 **Pd1**: 得到黄色固体粉末 0.10g,产率 40%。¹H NMR (300MHz, CDCl₃, TMS): δ 9.30 (d, *J*=5.1Hz, 1H), 7.91 (d, *J*=7.5Hz, 1H), 7.67~7.62 (m, 1H), 7.31~7.28 (m, 2H), 7.24~7.19 (m, 4H), 7.18~7.16 (m, 2H), 6.56 (s, 2H), 5.12 (s, 1H), 3.13~3.00 (m, 4H), 2.78~2.67 (m, 2H), 2.42 (t, *J*=6.2Hz, 2H), 2.13 (s, 2H), 1.98 (t, *J*=5.9Hz, 2H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): 178.3, 152.2, 149.7, 145.1, 142.5, 140.7, 140.5, 140.1, 139.8, 131.6, 130.9, 129.3, 127.4, 127.1, 126.1, 116.9, 57.8, 32.2, 31.1, 30.7, 28.3, 22.1, 18.9. Anal. Calcd for C₃₂H₃₀Cl₂N₂Pd: C, 62.00; H, 4.88; N, 4.52. Found: C, 62.34; H, 5.13; N, 4.52. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3014 (w), 2876 (w), 1605 (m) (*ν*_{C=N}), 1579 (s), 1480 (m), 1451 (s), 1355 (m), 1287 (m), 1254 (w), 1217 (m), 1189 (w), 1134 (m), 1100 (m), 1047 (w), 930 (w), 882 (w), 853 (w), 829 (m), 792 (m), 762 (s) 728 (w)。

钯配合物 **Pd2**: 得到黄色固体粉末 0.07g,产率 52%。¹H NMR (300MHz, CDCl₃, TMS): δ 9.30 (d, *J*=4.5Hz, 1H), 7.92 (d, *J*=7.2Hz, 1H), 7.68~7.68 (m, 1H), 7.32~7.30 (m, 2H), 7.23~7.18 (m, 4H), 7.16~7.12 (m, 2H), 6.63 (s, 2H), 5.17 (s, 1H), 3.09~2.99 (m, 4H), 2.78~2.58 (m, 4H), 2.45~2.32 (m, 4H), 2.00~1.92 (m, 2H), 1.08 (t, *J*=7.5Hz, 6H)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): 178.3, 152.2, 149.9, 145.3, 142.2, 140.3, 139.8, 139.5, 134.6, 131.5, 130.9, 129.0, 127.4, 126.1, 124.9, 58.0, 32.2, 31.2, 28.3, 24.6, 22.0, 13.7. FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3013 (w), 2964 (m), 2932 (m), 2874 (m), 1600 (m) (*ν*_{C=N}), 1578 (s), 1490 (m), 1338 (m), 1287 (m), 1252 (w), 1218 (w), 1190 (w), 1134 (m), 1102 (m), 1050 (w), 937 (w), 889 (w), 853 (w), 831 (m), 795 (m), 759 (s), 700 (w). Anal. Calcd for C₃₄H₃₄Cl₂N₂Pd: C, 63.02; H, 5.29; N, 4.32. Found: C, 63.27; H, 5.06; N, 4.51。

钯配合物 **Pd3**: 得到黄色固体粉末 0.11 g, 产率 82%。 ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , TMS): δ 9.34 (d, $J=4.2\text{Hz}$, 1H), 7.91 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 1H), 7.68~7.63 (m, 1H), 7.33~7.31 (m, 2H), 7.21~7.18 (m, 4H), 7.12 (t, $J=4.4\text{Hz}$, 2H), 5.17 (s, H), 3.05~2.92 (m, 6H), 2.77~2.66 (m, 2H), 2.47 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 2H), 2.00~1.94 (m, 2H), 1.19 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 6H), 0.93 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 6H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): 178.4, 152.2, 149.8, 145.7, 142.3, 140.5, 140.4, 139.7, 139.5, 137.6, 131.3, 130.9, 129.2, 127.3, 126.1, 122.8, 58.1, 32.0, 31.6, 28.8, 28.3, 23.9, 23.6, 21.9. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3015 (w), 2961 (s), 2927 (w), 2871 (m), 1609 (s) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1584 (s), 1490 (w), 1462 (s), 1384 (w), 1360 (m), 1335 (m), 1290 (m), 1254 (w), 1221 (m), 1194 (w), 1132 (m), 1100 (w), 1076 (w), 1048 (w), 950 (w), 895 (m), 831 (m), 795 (s), 765 (s), 694 (w). Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$: C, 63.96; H, 5.67; N, 4.14. Found: C, 64.15; H, 5.42; N, 4.32.

钯配合物 **Pd4**: 得到黄色固体粉末 0.040 g, 产率为 32%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , TMS): δ 9.02 (d, $J=4.0\text{Hz}$, 1H), 7.76 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 7.58 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 1H), 7.31 (d, $J=6.4\text{Hz}$, 2H), 7.21 (s, 4H), 7.15 (d, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 6.60 (s, 2H), 5.15 (s, 1H), 3.12~3.06 (m, 2H), 2.96 (s, 2H), 2.76~2.71 (m, 2H), 2.33 (t, $J=5.6\text{Hz}$, 2H), 2.02 (s, 6H), 1.95 (d, $J=5.6\text{Hz}$, 2H), 0.33 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS): 174.9, 148.9, 147.7, 144.0, 141.4, 140.3, 139.9, 139.7, 138.7, 131.6, 131.0, 128.6, 128.3, 127.5, 127.2, 126.2, 66.0, 57.9, 53.6, 32.3, 30.8, 28.5, 22.2, 18.3, 15.4. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2958 (w), 2876 (m), 1673 (w), 1604 (m) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1573 (s), 1452 (s), 1382 (w), 1356 (w), 1334 (m), 1286 (m), 1256 (w), 1217 (m), 1156 (m), 1125 (m), 1100 (w), 1047 (m), 924 (w), 883 (w), 827 (m), 792 (m), 754 (s) 727 (w). Anal. Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{ClN}_2\text{Pd}$: C, 66.11; H, 5.55; N, 4.67. Found: C, 66.34; H, 5.37; N, 4.82.

钯配合物 **Pd5**: 得到黄色固体粉末 0.08 g, 产率 61%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , TMS): δ 9.05 (d, $J=4.8\text{Hz}$, 1H), 7.75 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 1H), 7.58 (t, $J=6.2\text{Hz}$, 1H), 7.32 (d, $J=6.4\text{Hz}$, 2H), 7.24~7.20 (m, 4H), 7.15 (d, $J=6.4\text{Hz}$, 2H), 6.67 (s, 2H), 5.20 (s, 1H), 3.09~3.13 (m, 2H), 2.96 (t, $J=5.4\text{Hz}$, 2H), 2.78~2.71 (m, 2H), 2.57~2.48 (m, 2H), 2.36~2.27 (m, 4H), 1.93 (t, $J=5.8\text{Hz}$, 2H), 1.03 (t, $J=7.2\text{Hz}$, 6H), 0.36 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS): 175.1, 148.9, 147.8, 144.2, 140.4, 140.3, 139.9, 139.6, 138.7, 133.7, 131.5, 131.0, 128.5, 127.4, 126.2, 125.1, 58.1, 53.5, 32.2, 31.3, 28.5, 24.1, 22.1, 13.5. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2960 (m), 2875 (m), 1672 (w), 1602 (m) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1573 (s), 1491 (m), 1455 (s), 1383 (w), 1357 (w), 1333 (m), 1285 (m), 1257 (w), 1216 (m), 1102 (w), 1048 (m), 950 (w), 926 (w), 891 (m), 829 (m), 795 (m), 754 (s) 692 (w). Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{Pd}$: C, 66.99; H, 5.94; N, 4.46. Found: C, 70.28; H, 5.73; N, 4.62.

钯配合物 **Pd6**: 得到黄色固体粉末 0.11 g, 产率为 40%。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , TMS): δ 9.07 (d, $J=4.0\text{Hz}$, 1H), 7.77 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 7.59 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 1H), 7.32 (s, 2H), 7.20 (s, 4H), 7.15 (s, 2H), 6.71 (s, 2H), 5.20 (s, 1H), 3.02~3.95 (m, 6H), 2.76~2.70 (m, 2H), 2.41 (t, $J=5.4\text{Hz}$, 2H), 1.94 (d, $J=5.6\text{Hz}$, 2H), 1.03 (d, $J=6.4\text{Hz}$, 6H), 0.92 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 6H), 0.44 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , TMS): 175.3, 148.9, 147.8, 144.7, 140.5, 139.8, 139.7, 138.8, 138.7, 131.4, 131.0, 128.5, 127.4, 126.6, 123.0, 58.2, 53.6, 32.1, 31.8, 28.6, 28.0, 23.9, 23.4, 22.1. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2960 (s), 2873 (s), 2286 (w), 1606 (m) ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1576 (s), 1491 (w), 1455 (s), 1384 (w), 1358 (m), 1333 (m), 1288 (w), 1257 (w), 1217 (m), 1156 (m), 1125 (s), 1075 (w), 1047 (w), 951 (w), 926 (w), 894 (w), 829 (m), 795 (w),

763 (s). Anal. Calcd for $C_{37}H_{41}ClN_2Pd$: C, 67.78; H, 6.30; N, 4.27. Found: C, 67.59; H, 6.58; N, 4.42.

1.4 丙烯酸甲酯聚合

氮气氛围下,向 50 mL Schlenk 管中加入钯配合物 **Pd4** (6mg, $10\mu\text{mol}$)、1.2 倍的硼盐 $(C_6F_5)_4BC_6H_5NH(CH_3)_2$ (9.6mg, $12\mu\text{mol}$)和 10mL 甲苯,然后加入丙烯酸甲酯(4.79g,55.1mmol),在 100°C 油浴锅中反应 4h。反应结束后取微量的反应混合液,用 ^1H NMR 核磁共振测单体转化率。用无水甲醇淬灭后,过滤,在 45°C 真空干燥箱中干燥 12h。

2 结果与讨论

2.1 钯配合物 Pd1-Pd6 的合成与表征

二苯并环庚烷取代的氢化喹啉亚胺配体 **L1-L3** 根据文献方法制备^[20]。配体 **L1-L3** 与等当量的 $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ 在二氯甲烷溶液中反应后可制备出相应的氯化钯配合物 **Pd1-Pd3**; 与等量的 $(\text{COD})\text{PdMeCl}$ 反应则制备出甲基氯化钯配合物 **Pd4-Pd6** (如图 1 所示)。这些钯配合物均采用 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR、红外光谱和元素分析进行了分析表征。与配体 **L1-L3** 的红外谱图相比较^[20],配合物 **Pd1-Pd6** 的红外吸收光谱中 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 伸缩振动的吸收峰在 $1600\sim1609\text{cm}^{-1}$ 附近,比对应配体的特征峰 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (1641cm^{-1} 附近)红移了约 40cm^{-1} ,表明配体与金属钯中心发生了配位。同时与配体 **L1-L3** 的核磁氢谱相比,**Pd1-Pd3** 的氢谱均发生了位移,进一步表明配体与金属中心产生配位。其中甲基氯化钯配合物 **Pd4-Pd6** 的 ^1H NMR 核磁数据表明 $\text{Pd}-\text{CH}_3$ 的位移在 $0.32\sim0.43\text{ppm}$ 之间 (见图 2~4),而其 ^{13}C NMR 碳谱表明钯-碳键 $\text{C}(\text{Pd})$ 位移在 $-0.96\sim-0.90\text{ppm}$,这些都是典型的 $\text{Pd}-\text{CH}_3$ 的信号峰。同时,与配体 **L1-L3** 总存在烯胺转化不同,配合物 **Pd1-Pd6** 的 ^1H NMR 均未出现 NH 质子峰,表明与钯金属配位后,亚胺-烯胺互变异构平衡完全向亚胺方向移动,生成了喹啉亚胺类型的配位结构。文献中报道的含有金属烷基的化合物都比较敏感,但是本工作中甲基氯化钯配合物 **Pd4-Pd6** 在空气中很稳定。

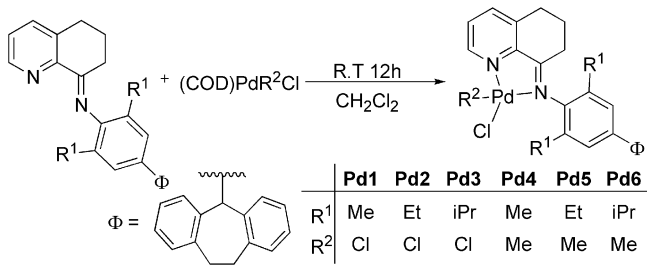


图 1 钯配合物 **Pd1-Pd6** 的合成路线
Figure 1 Synthetic procedure of the palladium complexes **Pd1-Pd6**

此外,室温下将配合物 **Pd1** 溶于二氯甲烷得到饱和溶液,然后将乙醚缓慢铺到配合物溶液表面,放于暗处静置,使乙醚逐渐扩散到配合物溶液中,得到 **Pd1** 的单晶。用 X 射线衍射对 **Pd1** 的结构进行了表征,单晶衍射数据测试条件在 $173(2)\text{K}$ 下,采用 Rigaku Saturn724+CCD 衍射仪进行收集。用石墨单色器单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) 辐射,采用 $\omega-2\theta$ 扫描方式收集衍射数据。强度数据经 L_p 因子校正,经验校正采用 ABSCOR 程序。非氢原子坐标采用直接法(SHELXTL-97 程序)解出^[23,24],用最小二乘法对非氢原子进行各向异性温度修正,氢原子由理论计算得到。其晶体结构如图 5 所示,表 1 中列出了配合物 **Pd1** 的部分键长和键角,表 2 列出了晶体结构的部分数据和精修参数。

钯配合物 **Pd1** 的晶体结构表明钯中心由两个氮原子和两个氯原子配位,其配位构型为扭曲的平面四边形结构,与文献中报道的大部分氮氮二齿钯配合物结构一致^[25]。**Pd1** 中 Pd1-N2 的键长 ($2.030\text{\AA}$) 比相应的 Pd-N1 的键长 ($2.024\text{\AA}$) 长,表明亚胺氮原子与钯的配位作用比吡啶氮原子与钯的配位作用稍

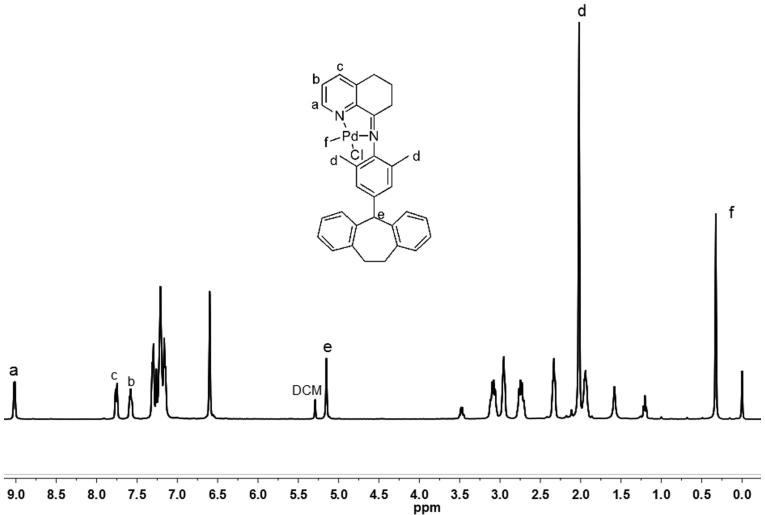


图 2 钯配合物 **Pd4** 的核磁共振氢谱
Figure 2 ¹H NMR spectra of the palladium complex **Pd4**

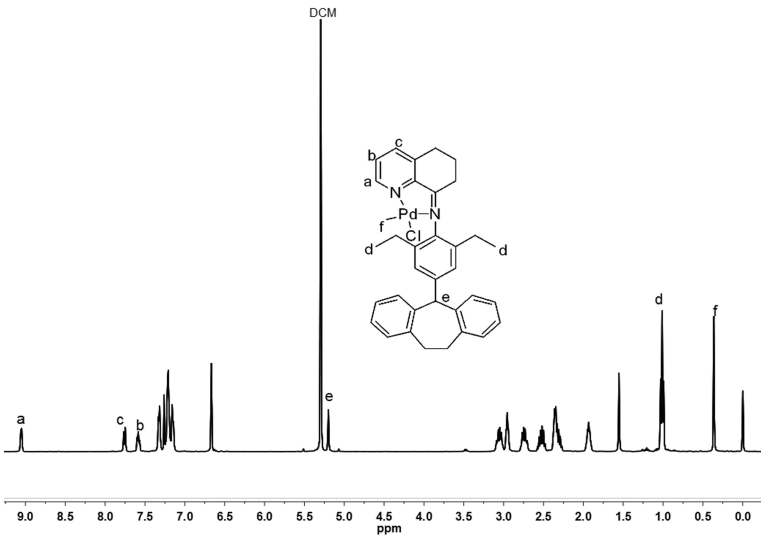
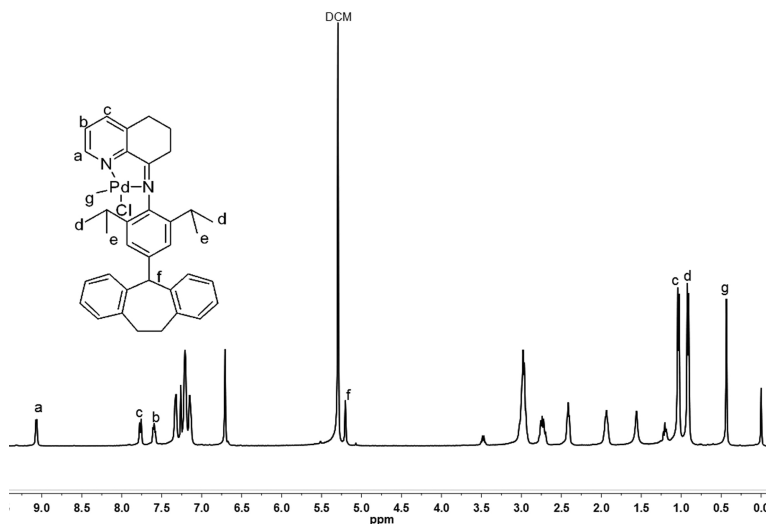
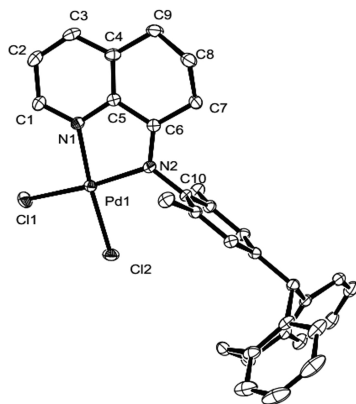


图 3 钯配合物 **Pd5** 的核磁共振氢谱
Figure 3 ¹H NMR spectra of the palladium complex **Pd5**

表 1 Pd1 的部分键长(Å)和键角(°)
Table 1 Selected bond lengths (Å) and angles (°) for complexes Pd1

键长/Å			
Pd1-Cl2	2.2760(10)	N1-C5	1.360(4)
Pd1-Cl1	2.2971(11)	N1-C1	1.330(4)
Pd1-N1	2.024(3)	N1-C6	1.291(4)
Pd1-N2	2.030(3)	N1-C10	1.433(4)
键角/°			
Cl2-Pd1-Cl1	91.30(4)	N2-Pd1-Cl2	93.75(8)
N1-Pd1-Cl2	173.28(8)	N2-Pd1-Cl1	173.16(8)
N1-Pd1-Cl1	95.19(8)	C5-N1-Pd1	113.4(2)
N1-Pd1-N2	79.93(11)	C1-N1-Pd1	127.8(2)

图 4 钯配合物 **Pd6** 的核磁共振氢谱Figure 4 ^1H NMR spectra of the palladium complex **Pd6**图 5 配合物 **Pd1** 的单晶结构Figure 5 ORTEP drawing of complex **Pd1**

弱,这与相同配体骨架的镍配合物^[20]中观察到的结果一致。芳亚胺基上的苯基所在的平面与配位平面 N1-Pd1-N2 的二面角为 80.68° ,接近于垂直。这种配位方式使金属中心的轴向空位被屏蔽,可能有效抑制丙烯酸甲酯聚合中增长链在轴向位的链转移,从而保证催化剂具有良好的热稳定性^[26~32]。

2.2 钯配合物 **Pd1-Pd6** 催化丙烯酸甲酯的聚合

我们组之前报道了钯配合物催化 MA 的聚合^[18,19],在其最佳条件:聚合温度 100°C ,聚合时间 4h,钯配合物和硼盐比例为 1 : 1.2,我们研究了钯配合物 LPdCl_2 (**Pd1-Pd3**)催化 MA 的均聚反应,然而均无聚合物产生。当采用甲基氯化钯配合物 LPdMeCl (**Pd4**)作为催化剂进行聚合反应,结果表明只用硼盐 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{BC}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$ 或只用配合物 **Pd4** 催化 MA 聚合时,其单体转化率较低,仅为 6.4% 或 3.2% (见表 3,反应 1 和 2)。然而,在同等条件下,**Pd4**/硼盐组成的复合体系催化 MA 聚合的效率大大提高,其单体转化率可提高至 65%,该聚合条件下所得聚丙烯酸甲酯的分子量达 $2.87 \times 10^5 \text{ g/mol}$,分子量分布相对较窄 ($\text{PDI}=1.64$)。还发现聚合温度对其转化率也有较大影响,当温度降至 80°C 或 60°C 时,其单体转化率急剧下降至 1.5%,推测该温度下活性中心的浓度较低,从而导致了聚合活性较低 (见表 3,反应 3~5)。我们还考察了不同聚合时间对转化率的影响,结果表明聚合时间由 4h 减少为 2h,丙烯酸甲酯单体的转化率由 65% 降低到 18%,与文献报道的一致^[19]。聚合溶剂用量、种类对丙烯酸甲酯的聚合均

表 2 Pd1 的晶体结构数据和精修参数

Table 2 Crystal data and structure refinement for complexes Pd1

Identification code	Pd1
Empirical formula	C ₃₃ H ₃₂ Cl ₄ N ₂ Pd
Formula weight	704. 80
Crystal color	Colorless
Temperature/K	173. 1500
Wavelength/Å	0. 71073
Crystal system	Monoclinic
space group	P2 ₁ /c
<i>a</i> /Å	13. 368(3)
<i>b</i> /Å	17. 040(3)
<i>c</i> /Å	13. 414(3)
Alpha/°	90. 00
Beta/°	96. 56(3)
Gamma/°	90. 00
Volume/Å ³	3035. 6(11)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calcd} /(g cm ⁻³)	1. 542
μ /mm ⁻¹	0. 990
<i>F</i> (000)	1432. 0
Crystal size/mm	0. 089×0. 029×0. 027
2 θ range/°	3. 066 to 55. 156
Limiting indices	-17≤ <i>h</i> ≤17, -22≤ <i>k</i> ≤22, -17≤ <i>l</i> ≤17
No. of rflns collected	32985
No. unique rflns [<i>R</i> (int)]	6948 [<i>R</i> _{int} =0. 0422]
Completeness to θ	0. 987
Data/restraints/parameters	6948/0/363
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1. 242
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0. 0466, <i>wR</i> ₂ =0. 1132
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0. 0495, <i>wR</i> ₂ =0. 1148
Largest diff. peak andhole (e Å ⁻³)	0. 42/-0. 79

有较大影响。当甲苯用量由 10mL 减少至 5mL 时,单体转化率由 65%降低至 14%,当用四氢呋喃作溶剂时,其转化率可达到 67%,而在二氯甲烷溶液中单体转化率则很低(15%),在正己烷中,单体转化率几乎为 0(见表 3,反应 9~11),推测原因可能是活性中心在溶剂中分散不好,聚合反应易终止。然而,在二氯甲烷中所得聚合物的分子量能达到 4. 33×10⁶ g/mol,远高于在四氢呋喃和甲苯中得到聚合物的分子量(10. 0~38. 1×10⁴ g/mol),并且分子量分布很窄(PDI=1. 50)。

钯配合物结构中芳基邻位上的取代基位阻也极大地影响丙烯酸甲酯(MA)的聚合性能。在同等条件下,芳基邻位的位阻越大,钯配合物的催化效率越低,其单体转化率按照以下顺序降低: **Pd4**(*R*¹=Me, 65%)>**Pd5**(*R*¹=Et, 48%)>**Pd6**(*R*¹=*i*Pr, 26%)。我们组以前的研究工作表明钯配合物催化丙烯酸甲酯的聚合有自由基聚合机理和配位-插入聚合机理。为了研究这个催化体系的聚合机理,我们进行了空

表 3 钯配合物 Pd1-Pd6 催化丙烯酸甲酯聚合反应^a
Table 3 MA polymerization results by Pd1-Pd6^a

run	Pd	<i>t</i> /h	B/Pd	溶剂	<i>T</i> /℃	^b Conv.(%)	^c <i>M_w</i> (×10 ⁴ g/mol)	^c PDI	TOF ^d /h
1 ^e	0	4	1.2	甲苯	100	6.4			88
2	Pd4	4	0	甲苯	100	3.2			44
3	Pd4	4	1.2	甲苯	100	65	28.7	1.64	895
4	Pd4	4	1.2	甲苯	60	3.6			50
5	Pd4	4	1.2	甲苯	80	1.5			21
6	Pd4	2	1.2	甲苯	100	18	38.1	1.45	496
7	Pd4	4	1.2	0	100	16			220
8 ^f	Pd4	4	1.2	甲苯	100	14			193
9	Pd4	4	1.2	四氢呋喃	60	67	10.0	1.30	923
10	Pd4	4	1.2	二氯甲烷	35	15	433	1.50	207
11	Pd4	4	1.2	正己烷	60	Trace			
12	Pd5	4	1.2	甲苯	100	48	35.3	1.43	661
13	Pd6	4	1.2	甲苯	100	26	32.9	1.44	358
14 ^g	Pd4	4	1.2	甲苯	100	0			
15 ^h	Pd4	4	1.2	甲苯	100	0			

^a聚合条件:10μmol Pd,10mL 甲苯,5mL 丙烯酸甲酯;^b由¹H NMR 测得;^c由 GPC 测得;^d代表每摩尔钯配合物每小时所消耗的丙烯酸甲酯单体的摩尔量;^e 硼盐 μmol;^f溶剂甲苯为 5mL;^g 聚合反应在避光条件下进行;^h聚合反应中 BHT/Pd=5。

白对照实验。在避光条件下,我们采用 **Pd4**/硼盐催化 MA 聚合,反应 4h 后没有聚合物产生(见表 3,反应 14),这个结果表明可见光是聚合反应进行的必要条件,侧面证明了本工作中的丙烯酸甲酯聚合可能不是配位-插入聚合机理。为了进一步验证聚合是否是自由基聚合机理,我们向不避光的聚合体系中加入自由基捕捉剂 BHT(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚),发现无聚合物产生,进一步证实了该聚合具有自由基聚合的特征(见表 3,反应 15)。由此我们推测甲基钯配合物催化 MA 聚合机理为自由基机理^[19,33]:首先,钯配合物在(C₆F₅)₄BC₆H₅NH(CH₃)₂ 硼盐作用下离子化,形成有空位的钯阳离子;然后丙烯酸甲酯单体与阳离子钯进行配位,继而发生分子内重排,生成新的钯活性中心;在可见光照射下该类不稳定的钯中心分解形成两类自由基,一类自由基可以引发丙烯酸甲酯聚合,由于丙烯酸甲酯自由基长链发生单链的歧化终止较少,另一类可能在双基终止中发挥作用。

聚合物结构如聚合物的立构规整度和分子量分布,在很大程度上也能反映聚合反应中活性中心的特点。对聚合反应(见表 3,反应 3)所得到聚丙烯酸甲酯 PMA 的微观结构进行了核磁分析表征(如图 6 和 7 所示),根据文献报道^[19]归属谱峰如下:氢谱中 3.64ppm、2.29~2.34ppm 和 1.91ppm 分别对应聚合物上的甲氧基、次甲基和亚甲基^[19]。此外,从图 6 可以看出,在低场 5.56ppm 处有化学位移,表明聚合物链含有亚甲基酯端基。聚丙烯酸甲酯碳谱中的羰基(—C(O)OMe),甲氧基(—OCH₃),次甲基(—CH)和亚甲基(—CH₂—)分别出现在 175.0、51.8、40.9 和 35.0ppm,尤其是在 34.5~36.5ppm 之间的信号峰放大后与文献中无规聚丙烯酸甲酯的谱图一致,说明得到的聚丙烯酸甲酯均为无规聚合物结构^[34]。

3 总结

合成了一系列二苯并环庚烷取代的 8-芳基亚胺-5,6,7-三氢喹啉钯配合物 **Pd1-Pd6**,并用¹H NMR、¹³C NMR、FT-IR 和元素分析进行了全面表征。在硼盐作用下,氯化钯配合物 LPdCl₂(**Pd1-Pd3**)对丙烯酸甲酯无催化活性,而含有相同配体的甲基氯化钯配合物 LPdMeCl(**Pd4-Pd6**)可以较高活性催化丙烯酸

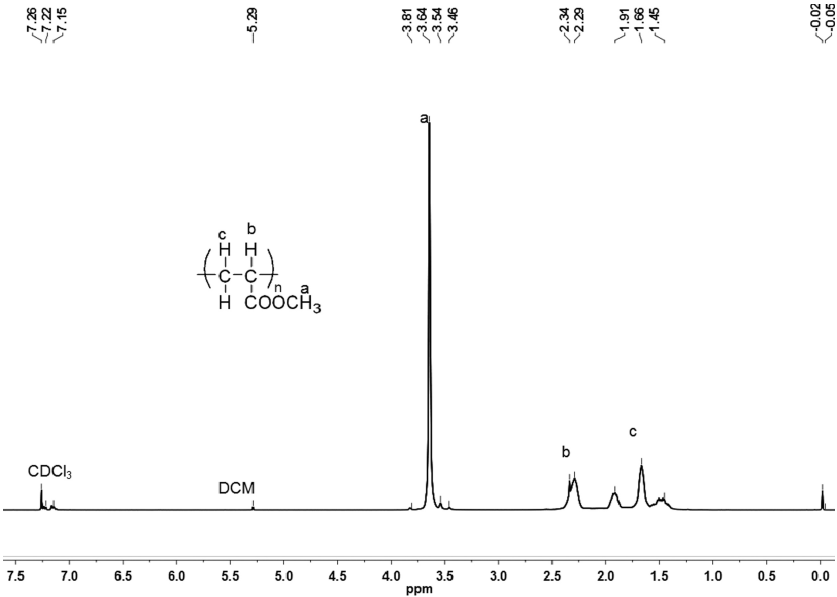


图 6 聚丙烯酸甲酯(PMA)的核磁氢谱(CDCl₃)
Figure 6 ¹H NMR spectra of the PMA

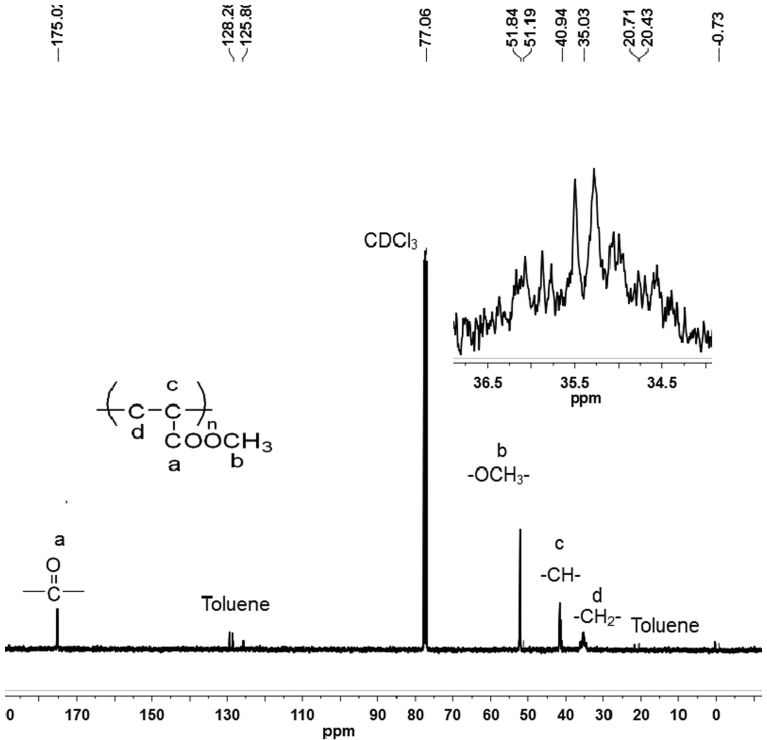


图 7 聚丙烯酸甲酯的核磁碳谱(CDCl₃)
Figure 7 ¹³C NMR spectra of the PMA(CDCl₃)

甲酯聚合,制备出高分子量聚丙烯酸酯,其聚合机理通过对比实验证实为自由基聚合。

参考文献:

[1] Mecking S, Johnson L K, Wang L, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1998, 120 (5): 888~899.

- [2] Huang Y B, Tang G R, Jin G Y, Jin G X. *Organometallics*, 2008, 27, 259~269.
- [3] Nakano R, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2015, 137 (34): 10934~10937.
- [4] Xiang P, Ye Z J. *Organomet Chem*, 2015, 798: 429~436.
- [5] Dai S, Zhou S, Zhang W, Chen C. *Macromolecules*, 2016, 49: 8855~8862.
- [6] Chen M, Yang B, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54 (51): 15520~15524.
- [7] Ittel, S D, Johnson L K, Brookhart M. *Chem Rev*, 2000, 100: 1169~1203.
- [8] Wu Z, Chen M, Chen C. *Organometallics*, 2016, 35 (10): 1472~1479.
- [9] Wang R, Zhao M, Chen C. *Polym Chem*, 2016, 7 (23): 3933~3938.
- [10] Drent E, Budzelaar P H. *Chem Rev*, 1996, 96: 663~681.
- [11] Reinmuth A, Mathew J P, Melia J, Risse W. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 17 (3): 173~180.
- [12] Sen A, Lai T W. *Organometallics*, 1982, 1 (2): 415~417.
- [13] Hennis A D, Polley J D, Long G S, Sen A. *Organometallics*, 2001, 20: 2802~2812.
- [14] Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 267~268.
- [15] Tian G, Boone H W, Novak B M. *Macromolecules*, 2001, 34: 7656~7663.
- [16] Nagel M, Paxton W F, Sen A. *Macromolecules*, 2004, 37: 9305~9307.
- [17] Wang L, Wu Q. *Eur Polym J*, 2009, 45 (6): 1820~1825.
- [18] Zeng Y, Mahmood Q, Liang T, Sun W-H. *Molecules*, 2016, 21: 1686.
- [19] Zeng Y, Mahmood Q, Liang T, Sun W-H. *New J Chem*, 2017, 41: 3653~3660.
- [20] Guo L, Zhu D, Zhang W, Zada M, Solan G A, Hao X, Sun W-H. *Eur Polym J*, 2018, 107: 315~328.
- [21] Rulke R E, Ernsting J M, Spek A L, Elsevier C J, Leeuwen P W N M, Vrieze K. *Inorg Chem*, 1993, 32 (25): 5769~5778.
- [22] Ladipo F T, Anderso G K. *Organometallics*, 1994, 13: 1~3.
- [23] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr Sect A: Found Adv*, 2015, 71 (1): 3~8.
- [24] Sheldrick G M. *Acta Crystallogr Sect C: Struct Chem*, 2015, 71 (1): 3~8.
- [25] Ban Q, Zhang J, Liang T, Redshaw C, Sun W-H. *J Organomet Chem*, 2012, 713 (49): 151~156.
- [26] Ye B, Wang L, Hu X, Redshaw C, Sun W-H. *Inorg Chim Acta*, 2013, 407 (7): 281~288.
- [27] Hou X, Cai Z, Chen X, Wang L, Redshaw C, Sun W-H. *Dalton Trans*, 2012, 41 (5): 16171~623.
- [28] Huang F, Sun Z, Du S, Yue E, Ba J, Hu X, Liang T, Galland G B, Sun W-H. *Dalton Trans*, 2015, 44 (32): 14281~14292.
- [29] Yue E, Zhang L, Xing Q, Cao X P, Hao X, Redshaw C, Sun W-H. *Dalton Trans*, 2014, 43 (2): 423~431.
- [30] Yue E, Xing Q, Zhang L, Shi Q, Cao X, Wang L, Redshaw C, Sun W-H. *Dalton Trans*, 2014, 43 (8): 3339~3346.
- [31] Lai Y, Zong Z, Tang Y, Mo W, Sun N, Hu B, Shen Z, Jin L, Sun W-H, Hu X. *Beilstein J Org Chem*, 2017, 13: 213~221.
- [32] Zhang L, Hao X, Sun W-H, Redshaw C. *ACS Catal*, 2011, 1 (10): 1213~1220.
- [33] Lopez-Fernandez R, Carrera N, Albeniz A C, Espinet P. *Organometallics*, 2009, 28: 4996~5001.
- [34] Kawarnura T, Toshima N, Matsuzakia K. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196: 3415~3424.

Synthesis and Characterization of 8-Arylimine-5,6,7-trihydroquinoline Palladium Complexes and Their Catalytic Properties for MA Polymerization

ZHU Dongzhi, GUO Liwei, WANG Rui, ZHANG Wenjuan*

(Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing Engineering Research Center of Textile Nanofiber, School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of air stable 8-arylimine-5,6,7-trihydroquinoline palladium complexes (LPdCl₂, **Pd1-Pd3**) and methylpalladium chloride complexes (LPdClMe, **Pd4-Pd6**) was synthesized and fully characterized by ¹H/¹³C NMR spectroscopy and FT-IR spectroscopy as well as elemental analysis. The crystal structure of the complex **Pd1** indicates that it possessed distorted square coordination geometry around the palladium. In the presence of boron salt, the complex **Pd4-Pd6** showed good efficiency for the polymerization of methacrylate with high monomer conversion, producing polymethylacrylates with high molecular weights and narrow distribution. The parameters of solvent, temperature and polymerization time greatly affected the catalytic performance.

Key words: N-N Bidentate; Dichloride palladium complexes; Methyl chloride palladium complexes; Methylacrylate polymerization