

双核水杨醛亚胺铁系催化剂的合成及对乙烯齐聚催化性能的研究

王 俊, 商益腾, 张 娜, 李翠勤, 施伟光*

(东北石油大学 化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室, 大庆 163318)

摘要:以 1.0 代(1.0G)树枝状大分子、水杨醛和 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料,依次经过希夫碱反应和络合反应合成了一种双核水杨醛亚胺铁系催化剂。FT-IR、 ^1H NMR、UV 和 MS 证实合成产物的结构与理论结构相符。以甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂,考察了溶剂种类、反应温度、反应压力、Al/Fe 摩尔比及金属活性中心种类对催化体系催化乙烯齐聚性能的影响。结果表明,当以甲苯为溶剂,聚合时间为 30min,反应温度为 15°C 、反应压力为 0.5MPa、Al/Fe 摩尔比为 1000 时,该双核水杨醛亚胺铁系催化剂的活性可达 $1.14 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol Fe} \cdot \text{h})$,齐聚产物中 C_4 及 C_6 烯烃含量高达 90% 以上。

关键词:树枝状大分子; 铁系催化剂; 乙烯齐聚; 催化活性

α -烯烃是一种非常重要的化工原料,其为双键在分子一端的线性烯烃,根据其链长度的不同被广泛用于生产高级润滑油、表面活性剂、增塑剂、洗涤剂、油田化学品和聚烯烃新材料等产品^[1~3]。 α -烯烃主要通过采用均相铁、钴、镍等后过渡金属催化剂催化乙烯齐聚制得^[4,5]。其中,镍系催化剂因其具有较好的热稳定性以及对极性基团具有很好的容忍性等特点,在乙烯齐聚领域引起了广泛的关注^[6~8]。与镍系催化剂相比,关于金属铁系催化剂催化乙烯齐聚制备线型 α -烯烃的报道较少。目前,乙烯齐聚用铁系催化剂主要包括吡啶亚胺类铁系催化剂和菲咯啉类铁系催化剂^[9~11]。铁系催化剂具有合成方法简单,成本较低,对氧和极性单体容忍性好等特点,已成为近年来研究的热点。

树枝状大分子因具有完美的三维空间立体结构以及高度有序的支化结构赋予其独特的大分子特性和物理性质,在催化领域受到了广泛的关注^[12~14]。与小分子配体的催化剂相比,树枝状大分子为配体的催化剂可以通过调整其结构、尺寸、形状、官能团种类以及溶解性来提高其催化活性、产物选择性和热稳定性。此外,树枝状大分子为配体的催化剂还具有非均相催化剂的特性,可以通过沉淀和过滤等方法将其与产物分离。在过去几年里,本课题组也合成了系列以树枝状大分子为配体的水杨醛亚胺镍系催化剂^[15~18],该类催化剂在 MAO 活化下,催化乙烯齐聚的活性可达 $10^6 \text{ g}/(\text{mol Ni} \cdot \text{h})$,产物主要为 C_4 和 C_6 的烯烃,含量高达 80% 以上。本文在对树枝状大分子为配体的镍系催化剂研究的基础上,采用树枝状大分子为骨架,设计并合成了一种新型的双核水杨醛亚胺铁系催化剂,并将其应用于催化乙烯齐聚。双核水杨醛亚胺铁系催化剂的合成路线如图 1 所示。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

双核水杨醛亚胺铁系催化剂的制备是在氮气环境下使用标准 Schlenk 技术进行操作,溶剂均经过脱水脱氧处理。1.0G 树枝状大分子,自制^[19];乙二胺,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;甲醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;水杨醛,化学纯,天津光复精细化工研究所; Na_2SO_4 ,分析纯,沈阳华东试剂厂;甲苯,分析纯,天津市东丽区东大化工厂;MAO,质量分数为 10% 甲苯溶液,Adrich 公司;

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.11.007

收稿:2017-02-23;修回:2017-08-16;

基金项目:国家自然科学基金(21576048);中国石油科技创新基金项目(2014D-5006-0503);

作者简介:王俊(1965—),男,教授,博士,从事烯烃聚合催化剂的研究。E-mail: wangjun1965@yeah.net;

* 通讯联系人:施伟光(1979—),男,副教授,主要研究方面为精细化工和油田化学。E-mail: sswwg2003@126.com.

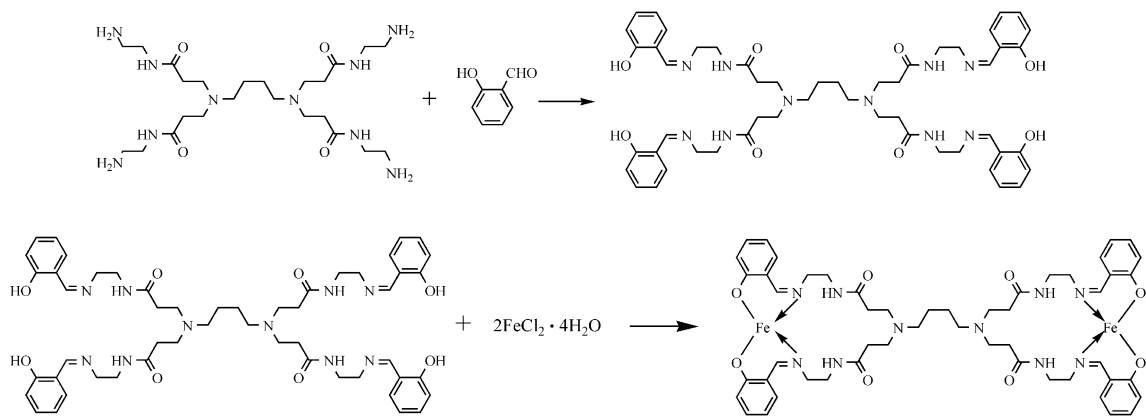


图 1 双核水杨醛亚胺铁系催化剂合成路线

Figure 1 Synthetic route of the dual core salicylaldehyde iron catalyst

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市基准化学试剂有限公司。

瑞士 Bruker 公司 Vector22 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片; 美国 Varian 公司 INOV-400MHz 型核磁共振仪; 深圳市科美嘉仪器设备有限公司 UV-1700 PharmaSpec 型紫外-可见分光光度计; 美国 Bruker 公司 micrOTOF-Q II 型电喷雾电离质谱仪 (ESI-MS); 美国 Varian 公司 INOV-400MHz 型核磁共振仪; 浙江福立分析仪器有限公司 GC-9720 型气相色谱仪。

1.2 双核水杨醛亚胺铁系催化剂的合成

1.2.1 水杨醛亚胺配体的合成 根据课题组前期的研究工作^[15], 对水杨醛亚胺配体的合成方法进行了改进, 具体方法为: 氮气环境下, 在干燥的 50mL 三口烧瓶中加入 1.64g (3mmol) 1.0G 树枝状大分子和 3g Na_2SO_4 , 然后加入 30mL 无水甲醇, 65℃ 条件下回流搅拌 10min。然后缓慢滴加 4.30mL (0.04mol) 水杨醛, 加热回流 12h。反应混合物趁热负压过滤除去 Na_2SO_4 固体, 将收集到的黄色透明液体于 -30℃ 下静置 48h, 析出淡黄色固体。分离除去溶剂甲醇, 得到的黄色固体用无水乙醚洗涤 3 次后, 在 40℃ 真空烘箱中干燥 12h, 即水杨醛亚胺配体 1.73g, 产率 60%。

1.2.2 双核水杨醛亚胺铁系催化剂的合成 氮气环境下, 在干燥的 50mL 三口烧瓶中加入 4.99g (5mmol) 水杨醛亚胺配体和 15mL 甲醇, 25℃ 条件下搅拌 10min。然后缓慢滴加 15mL 浓度为 1.33mmol/mL 的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液, 25℃ 条件下反应 24h。反应结束后, 加入乙醚反析, 将所得沉淀物过滤, 用乙醚洗涤数次, 得到双核水杨醛亚胺铁系催化剂 4.28g, 产率 80%。

1.3 乙烯齐聚实验

齐聚实验在严格的无水无氧条件下操作。将 250mL 反应釜抽真空并用乙烯置换三次后, 在乙烯气体保护下加入 40mL 溶剂 (环己烷、甲苯或正己烷) 和一定量的助催化剂 MAO, 搅拌 2min 后迅速加入 10mL 浓度为 0.5 $\mu\text{mol/mL}$ 的双核水杨醛亚胺铁系催化剂溶液, 在设定的反应温度和压力下进行齐聚反应; 反应 30min 后, 放空乙烯至常压; 用气相色谱对齐聚混合液进行分析, 并计算催化活性。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

水杨醛亚胺配体及双核水杨醛亚胺铁系催化剂的红外光谱如图 2 所示。由图 2 可以看出, 3425 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰; 2930 cm^{-1} 处为配体骨架中 CH_2 的特征吸收峰; 1752 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰; 1453 cm^{-1} 处为苯环骨架上 C=C 的特征吸收峰。1634 cm^{-1} 处为 C=N 的伸缩振动吸收峰, 表明 1.0G 树枝状大分子与水杨醛发生了席夫碱反应。与配体红外光谱中 C=N 吸收峰相比, 催化剂的 C=N 吸收峰向低波数方向发生了移动, 出现在红外光谱中的 1616 cm^{-1} 处, 且强度减弱, 表明金

属与配体发生了配位作用。

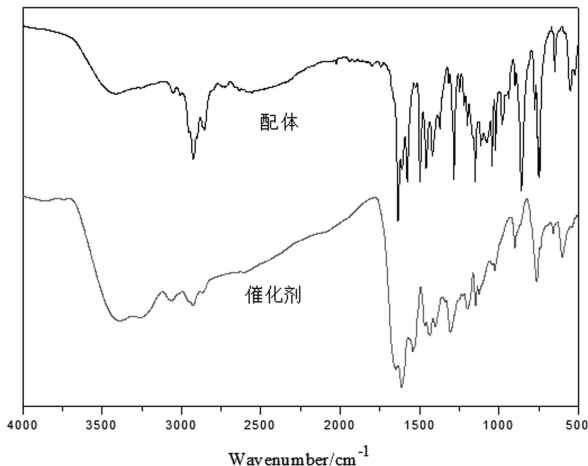


图 2 水杨醛亚胺配体及双核水杨醛亚胺铁系催化剂的红外光谱

Figure 2 FT-IR spectra of the salicylaldehyde ligand and dual core salicylaldehyde iron catalyst

2.2 核磁氢谱分析

水杨醛亚胺配体的核磁谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,在化学位移 1.25 处出现了分子中长链烷基的系列亚甲基的特征质子峰;在化学位移 2.08 处出现与羰基键相连的亚甲基上氢质子的特征吸收峰;在化学位移 3.51 处出现仲胺相连的亚甲基上氢质子的特征吸收峰;在化学位移 2.30 和 2.89 处分别出现与叔胺相连的亚甲基上氢质子的特征吸收峰;在化学位移 3.93 处出现与 C=N 相连的亚甲基上氢质子的特征吸收峰。在化学位移 5.29 处出现羟基上氢质子的特征吸收峰;苯环上氢质子的特征吸收峰出现在 6.80~7.30 处;仲胺上氢质子的特征吸收峰出现在 8.26 处;此外,在 8.57 处出现水杨醛与 1.0G 树枝状大分子发生反应后生成的次甲基上氢质子的特征吸收峰,表明树枝状大分子与水杨醛之间发生了席夫碱反应。

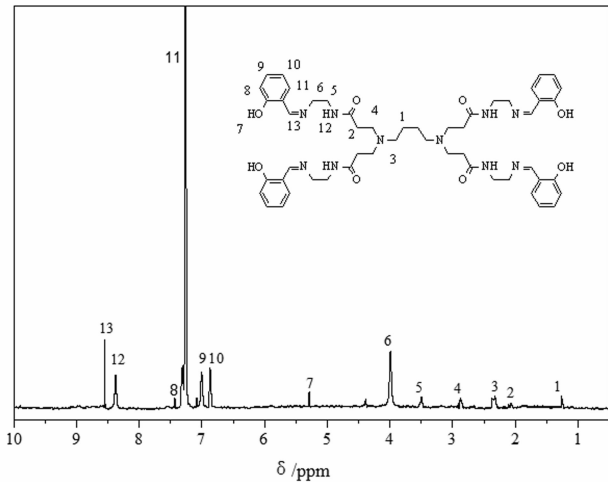


图 3 水杨醛亚胺配体的核磁谱图

Figure 3 ¹H NMR spectrum of the salicylaldehyde ligand

2.3 紫外分析

树枝状大分子、水杨醛亚胺配体及其催化剂的紫外谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出,1.0G 树枝状大分子在 209 nm 处出现了 C=O 的 n→π* 跃迁的 R 带;水杨醛亚胺配体分别在 221nm 处出现—C=O

的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 R 带, 255nm 处出现苯环的 B 带, 317nm 处出现 $-C \equiv N-$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 R 带。与水杨醛亚胺配体的紫外谱图相比, 催化剂的 $-C \equiv O$ 键 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 R 带和苯环的 B 带分别红移至 234nm 和 261nm 处, 配体与金属铁配位后, $-C \equiv N-$ 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 R 带消失。

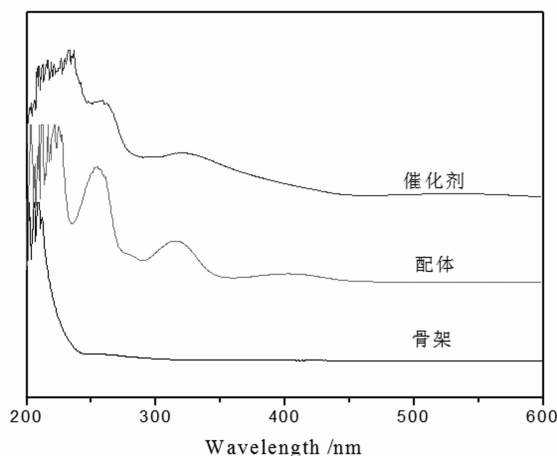


图 4 树枝状分子骨架、水杨醛亚胺配体及其催化剂的紫外谱图

Figure 4 UV spectra of the dendritic molecule, salicylaldimine ligand and catalyst

2.4 质谱分析

水杨醛亚胺配体及双核水杨醛亚胺铁系催化剂的质谱如图 5 所示。从水杨醛亚胺配体的质谱可以看出, m/z 961 为配体的准分子离子峰 $[L]^+$, m/z 857、753 和 487 分别为配体分子的碎片离子峰 $[L-C_7H_6O]^+$ 、 $[L-2C_7H_6O]^+$ 以及 $[L-4C_7H_6NO]^+$ 。从双核水杨醛亚胺铁系催化剂的质谱可以看出, m/z 1069 为催化剂的准分子离子峰 $[M]^+$, m/z 961 为双核水杨醛亚胺铁系催化剂分子裂解时失去金属 Fe 的碎片离子峰 $[M-2Fe]^+$, 表明双核水杨醛亚胺铁系催化剂中具有水杨醛亚胺配体结构。

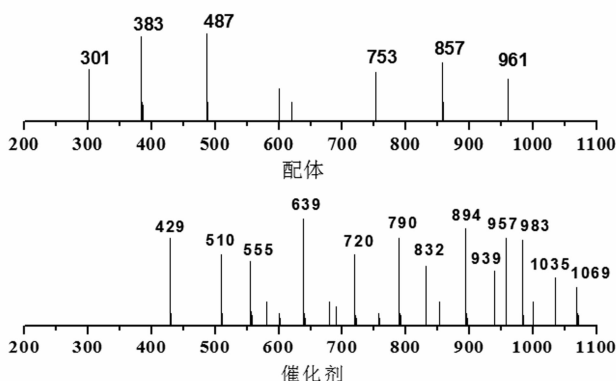


图 5 水杨醛配体及双核水杨醛亚胺铁系催化剂的质谱

Figure 5 EMS-MS spectra of the salicylaldimine ligand and dual core salicylaldimine iron catalyst

2.5 双核水杨醛亚胺铁系催化剂催化乙烯齐聚性能研究

2.5.1 溶剂种类对催化性能的影响 溶剂种类对双核水杨醛亚胺铁系催化剂催化乙烯齐聚性能的影响结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 催化乙烯齐聚活性从大到小的溶剂依次为甲苯、环己烷、正己烷。其中, 甲苯的极性较大, 有利于双核水杨醛亚胺铁系催化剂在催化体系中的溶解, 使得该体系催化乙烯齐聚的活性较大。从表中还可以看出, 以甲苯为溶剂时, 乙烯齐聚产物中高碳烯烃的含量最高, 以环己烷和正己烷为溶剂时, 齐聚产物中低碳烯烃含量较高。

表 1 溶剂种类对齐聚性能的影响

Table 1 Effect of solvent on the oligomerization performance

序号	溶剂	活性 ($\times 10^4$ g/mol Fe·h)	选择性/%				
			C ₄	C ₆	≤C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈
1	环己烷	5.73	30.54	68.93	99.47	0.16	0.37
2	甲苯	6.12	60.82	21.45	82.27	8.56	9.17
3	正己烷	1.02	17.26	82.02	99.28	0.09	0.63

注: 催化剂 5μmol、溶剂 50mL、反应压力 0.5MPa、Al/Fe 摩尔比 300、反应温度 15℃、反应时间 30min。

2.5.2 反应温度对催化性能的影响 反应温度对双核水杨醛亚胺铁系催化剂催化乙烯齐聚性能的影响结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,反应温度对催化剂的活性有着显著的影响。催化剂的活性随反应温度的升高而降低。产生这一现象的原因是,一方面随着反应温度的升高,乙烯分子在溶剂中的浓度降低,进而导致催化活性降低;另一方面,齐聚反应温度升高,催化剂的失活速率加快,这也是造成催化剂活性降低的原因之一。由表 2 还可以看出,随着反应温度升高,齐聚产物中高碳烯烃的含量有所增加。这可能是因为随着反应温度增加,链转移增加速率小于链增长增加速率,因此,产生较多的长链烯烃。

表 2 反应温度对齐聚性能的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the oligomerization performance

序号	温度/℃	活性 ($\times 10^4$ g/mol Fe·h)	选择性/%				
			C ₄	C ₆	≤C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈
1	15	6.12	60.82	21.45	82.27	8.56	9.17
2	25	3.36	49.14	30.88	80.02	16.29	3.69
3	35	2.98	39.06	37.12	76.18	14.80	9.02
4	45	1.40	18.18	44.56	62.74	24.37	12.89

注: 催化剂 5μmol、溶剂甲苯 50mL、反应压力 0.5MPa、Al/Fe 摩尔比 300、反应时间 30min。

2.5.3 Al/Fe 摩尔比对催化性能的影响 Al/Fe 摩尔比对双核水杨醛亚胺铁系催化剂催化乙烯齐聚性能的影响结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,随着 Al/Fe 摩尔比的升高,催化剂活性增加。这主要是因为,一方面助催化剂 MAO 在齐聚反应中起着消除聚合体系中有毒杂质、使金属配合物烷基化,起到由氢转移反应所生成的不活泼金属络合物重新活化的作用;另一方面,随着 MAO 含量的增加,能够活化催化剂生成更多的活性中心,使得乙烯单体与催化剂更容易发生反应,催化活性升高。由表 2 还可以看出,随着 Al/Fe 摩尔比的增加,齐聚产物无明显变化规律。产生这一现象的原因可能是,随着 Al/Fe 摩尔比的增加,齐聚反应的链增长速率与链转移速率无线性关系。

表 3 Al/Fe 摩尔比对齐聚性能的影响

Table 3 Effect of Al/Fe molar ratio on the oligomerization performance

序号	Al/Fe	活性 ($\times 10^4$ g/mol Fe·h)	选择性/%				
			C ₄	C ₆	≤C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈
1	300	4.13	67.35	18.05	85.40	3.94	10.66
2	500	6.12	60.82	21.45	82.27	8.56	9.17
3	700	10.47	82.78	8.88	91.66	5.68	2.66
4	1000	11.43	84.02	8.33	92.35	7.08	0.57

注: 催化剂 5μmol、溶剂甲苯 50mL、反应压力 0.5MPa、反应温度 15℃、反应时间 30min。

2.5.4 反应压力对催化性能的影响 反应压力对双核水杨醛亚胺铁系催化剂催化乙烯齐聚性能的影响

结果如表 4 所示。由表 4 可以看出,催化活性随着反应压力的增加而增大。这是由于随着反应压力的增加,反应体系中乙烯单体的浓度增大,链增长反应速率增大,催化剂活性增加。从表 4 还可以看出,齐聚产物碳数分布随着反应压力的增大向高碳方向移动。这种现象可能是由于随着反应压力的增大,反应体系中乙烯单体浓度增大,链增长速率增大,同时链转移程度降低,导致齐聚产物的碳数分布向高碳方向移动。

表 4 反应压力对齐聚性能的影响
Table 4 Effect of reaction pressure on the oligomerization performance

序号	压力/ MPa	活性 ($\times 10^4$ g/mol Fe·h)	选择性/%				
			C ₄	C ₆	≤C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈
1	0.1	2.13	83.22	10.36	93.58	4.12	2.30
2	0.5	10.47	82.78	8.88	91.66	5.68	2.66
3	0.7	10.95	76.59	9.87	86.46	8.62	4.92
4	1.0	12.08	70.13	10.99	81.12	10.16	8.72

注:催化剂 5μmol、溶剂甲苯 50mL、反应温度 15℃、Al/Fe 摩尔比 700、反应时间 30min。

2.5.5 活性中心种类对催化性能的影响 在上述研究工作的基础上,采用相同的合成方法制备出另一种与本文合成的催化剂结构相似但活性中心不同的双核水杨醛亚胺镍系催化剂^[20],结构如图 6 所示。并对两种催化剂催化乙烯齐聚性能进行了比较,结果如表 5 所示。由表 5 可以看出,双核水杨醛亚胺镍系催化剂催化乙烯齐聚的活性及齐聚产物中高碳烯烃的含量均高于树枝状铁系催化剂。产生这一现象的原因为,与铁原子相比,镍原子上的电子密度较大,在助催化剂 MAO 的活化下,易于形成活性中心,且活性中心具有较好的稳定性,从而使得催化剂的活性提高,齐聚产物中高碳烯烃的含量增大。

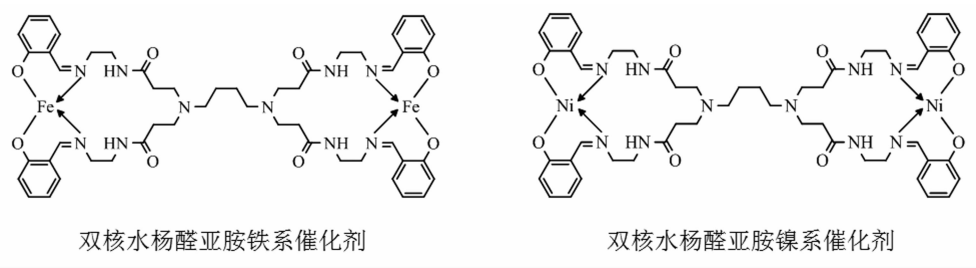


图 6 双核水杨醛亚胺金属催化剂的结构
Figure 6 The structures of the dual core salicylaldimine metal catalysts

表 5 活性中心种类对齐聚性能的影响
Table 5 Effect of active center on the oligomerization performance

催化剂	活性 ($\times 10^4$ g/mol Fe·h)	选择性/%				
		C ₄	C ₆	≤C ₆	C ₈	C ₁₀ -C ₁₈
双核水杨醛亚胺镍系催化剂	12.24	73.16	7.15	80.31	6.75	12.94
双核水杨醛亚胺铁系催化剂	10.47	82.78	8.88	91.66	5.68	2.66

注:催化剂 5μmol、溶剂甲苯 50mL、温度 15℃、反应压力 0.5MPa、Al/Fe 摩尔比 700、反应时间 30min。

3 结论

(1)以 1.0G 树枝状大分子,水杨醛和 FeCl₂·4H₂O 为原料,合成了一种水杨醛亚胺配体及其相应的

双核水杨醛亚胺铁系配合物, FT-IR、 ^1H NMR、UV 和 MS 证实其合成产物的结构与理论结构相符。

(2) 双核水杨醛亚胺铁系催化剂在 MAO 活化下, 具有良好催化乙烯齐聚性能。当以甲苯为溶剂, MAO 为助催化剂时, 随着反应压力和 Al/Fe 摩尔比增加, 催化剂催化乙烯齐聚的活性增加; 而随反应温度增加, 催化活性降低。

(3) 在反应温度为 15°C 、反应压力为 0.5MPa、Al/Fe 摩尔比为 1000 时, 该催化剂催化乙烯齐聚的活性可达 $1.14 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol Fe} \cdot \text{h})$, 齐聚产物主要为 C_6 以下的低碳烯烃, 含量高达 90% 以上。

参考文献:

- [1] Finiels A, Fajula F, Hulea V. Catal Sci Technol, 2014, 4: 2412~2426.
- [2] Chen L, Hou J, Sun W. Appl Catal A: Gen, 2003, 25(1): 11~16.
- [3] Breuil P A R, Magnal L, Olivier-Bourbigou H. Catal Lett, 2015, 145 (1): 173~192.
- [4] Keim W. Angew Chem Int Ed, 2013, 52 (48): 12492~12496.
- [5] Keim W. Angew Chem Int Ed, 1990, 29(93): 235~244.
- [6] Boulens P, Lutz M, Jeanneau E, et al. Eur J Inorg Chem, 2014 (33): 3754~3762
- [7] Keim W. Angew Chem Int Ed, 2013, 52 (48): 12492~12496.
- [8] Boulens P, Pellier E, Jeanneau E, et al. Organometallics, 2015, 34 (7): 1139~1142.
- [9] Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, et al. Chem Eur J, 2006, 12: 2221~2231.
- [10] Zhang Z C, Chen S T, Zhang X F, et al. J Mol Catal A-Chem, 2005, 230 (1/2): 1~8.
- [11] Zhang M, Zhang W J, Xiao T P F, et al. J Mol Catal A-Chem, 2010, 320 (1/2): 92~96.
- [12] Astruc D, Boisselier E, Omelas C. Chemical Reviews. 2010, 110 (4): 1857~1959.
- [13] 曹明, 杨祥瑞. 功能高分子学报, 2013, 26 (4): 348~355.
- [14] 王伟, 张君, 苏屈, 等. 高等学校化学学报, 2009, 30 (8): 1674~1679.
- [15] Wang L, Zhang P, Chen S, et al. J Macromol Sci A, 2013, 50: 163~167.
- [16] Li C Q, Wand F F, Lin Z Y, et al. Inorg Chim Acta, 2016, 453: 430~438.
- [17] Wang J, Zhang N, Li C Q, et al. Adv Polym Tech, DOI: 10.1002/adv.21704.
- [18] Wang J, Zhang N, Li C Q, et al. J Organomet Chem, 2016, 822: 104~111.
- [19] Wang J, Li C Q, Zhang S Y, et al. Chinese Chem Lett, 2008, 19 (1): 43~49.
- [20] Wang J, Ma L L, Song L, et al. Chem Pap, 2016, DOI: 10.1007/s11696-016-0009-3.

Synthesis and Catalytic Performance in Ethylene Oligomerization of Dual core Salicylaldimine Iron-based Catalyst

WANG Jun, SHANG Yi-teng, ZHANG Na, LI Cui-qin, SHI Wei-guang*

(Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, School of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: A dual core salicylaldimine iron catalyst was synthesized by Schiff reaction and complex reaction with 1.0G dendritic macromolecule, salicylaldehyde and iron chloride tetrahydrate as materials. The structure of the target product was characterized by FT-IR, ^1H NMR, UV and MS. The influences of the kind of solvent, reaction temperature, reaction pressure, Al/Fe molar ratio and the types of metal active center on catalytic performance of ethylene oligomerization were researched with MAO as co-catalyst. The results showed that the catalytic activity of $1.14 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol Fe} \cdot \text{h})$ and 90% selectivity of C_4 and C_6 olefins were obtained under the conditions that the toluene was used as solvent, the reaction time was 30min, the reaction temperature was 15°C , the reaction pressure was 0.5MPa, and the Al/Fe molar ratio was 1000.

Key words: Dendritic macromolecule; Iron catalyst; Ethylene oligomerization; Catalytic activity