

综 述

新一代单活性中心聚烯烃催化剂
——水杨醛亚胺基过渡金属化合物张明革, 洪 瀚, 阎卫东, 贺大为, 胡友良^{*}

(中国科学院化学所, 分子科学中心, 工程塑料国家重点实验室, 北京 100080)

摘要:对新型的单活性中心聚烯烃催化剂——以水杨醛亚胺基配体稳定的后过渡金属络合物和前过渡金属络合物催化的结构性能特点、设计合成方法等做了较详尽的评述。

关键词:烯烃聚合催化剂; 水杨醛亚胺基过渡金属; 络合物

引言

Ziegler-Natta 多相聚合催化剂的发现使聚烯烃材料走向生产和应用, 但高性能催化剂的设计与合成一直是该领域的一大课题^[1]。20 世纪 80 年代以来, 以茂金属催化剂为代表的结构明确的过渡金属络合物作为烯烃聚合催化剂的研究取得重大突破, 为进一步设计合成新催化剂和新聚合物提供了可靠依据^[2~3]。实验证明由于配体结构直接影响着活性中心的空间几何结构和电子结构, 从而决定了催化剂的性能, 所以催化剂的设计合成很大意义上归结为配体分子结构的设计合成。近年来, 用含电负性杂原子的配体代替茂基来稳定过渡金属离子活性中心的研究取得极大进展, 其中含 N 原子配体的后过渡金属催化剂的研究已成为聚烯烃领域的一大热点^[4~9]。另外, 不仅限于后过渡金属络合物, 用含 N 原子的配体来稳定前过渡金属离子活性中心的研究也方兴未艾^[10, 12], 目前国际上将所有用于烯烃聚合的含电负性杂原子配体的过渡金属络合物催化剂统称为茂后催化剂(post-metallocenes)。配体中可用于配位的杂原子可以不只一种, 如 SHOP 催化剂是同时含 P、O 原子的配体的中性 Ni 原子络合物, 在高温高压下, 可溶于极性溶剂(乙醇、丙酮)中催化乙烯齐聚生成 C₄~C₂₀的 α -烯烃, 在有助催化剂的情况下, 可生成聚乙烯^[13, 14]。

最近, 同时含有 N、O 原子的配体的过渡金属络合物用作茂后催化剂的研究崭露头角, 其配体结构是以水杨醛亚胺为基本构架, 中心原子可以是后过渡金属如 Ni, 也可以是前过渡金属如 Ti、Zr、Hf; 这类催化剂的催化性能受配体上的取代基结构和中心原子的影响, 具有很宽可调变范围, 下面对这类催化剂的结构性能进行评述。

基金项目:国家基金委重点基金(No29734141); CNPC、SINOPEC 资助项目;

作者简介:张明革(1966—), 男, 中科院化学研究所工程塑料国家重点实验室工程师, 主要从事烯烃催化及复合材料研究;

^{*} 通讯联系人。

1 含水杨醛亚胺基过渡金属络合物烯烃聚合催化剂的结构和性能

1.1 含水杨醛亚胺基后过渡金属络合物烯烃聚合催化剂

Grubbs 最早提出用水杨醛亚胺基为配位体构架合成过渡金属络合物催化乙烯聚合^[15]。他们成功地制备了一系列含 2,6-二异丙基苯亚胺的配体与金属 Ni 的络合物,其中 Ni 原子上带有一个烷基和一个辅助配体^[16](图 1)。研究结果表明这类催化剂在催化乙烯聚合时为电中性络合物,并且在无助催化剂时可高活性地催化乙烯聚合得支化聚乙烯;这类催化剂对极性杂原子有极好的耐受力,可催化乙烯与含羟基或酯基的单体直接共聚合。配体的结构特别是水杨醛基上邻位取代基的位阻、Ni 原子上辅助配体等对催化性能有着决定性的影响。

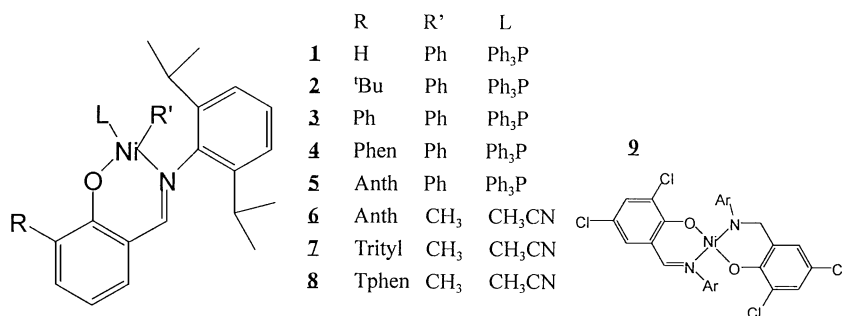


图 1 水杨醛亚胺 Ni 络合物结构

^tBu:叔丁基; Ph:苯基; Phen:9-菲基; Anth:9-蒽基; Trityl:三苯甲基; Tphen:间-三联苯

1.1.1 水杨醛基上氧邻位取代基的位阻对催化性能的影响

1.1.1.1 助催化剂为 Al 物种 在烷基铝或 MAO 为助催化剂时,当该位置为 H 原子时,络合物1 无聚合活性;H 原子被位阻大的叔丁基或苯基取代时,络合物2、3 对乙烯聚合均有活性,所得聚乙烯的分子量超过 2×10^4 ,进一步研究表明,络合物1 在反应体系存在着双配体络合失活现象,即形成双水杨醛亚胺基 Ni 络合物。Grubbs 等还合成了一种双水杨醛亚胺基 Ni 络合物的模型化合物9,在相同条件下确实无聚合活性,这与 SHOP 催化剂的失活机理类似^[17],而当该位置有大位阻的取代基时,双水杨醛亚胺基 Ni 络合物则很难形成。位阻大的取代基的存在,还有助于络合物辅助配体的解离和防止络合物的配体歧化,络合物3 的活性中心寿命是络合物2 的 3 倍。

1.1.1.2 助催化剂为 Ni 物种 在助催化剂为双环辛二烯基 Ni 时,络合物1、2、3 均有催化活性,但随取代基位阻的增大,聚合活性增高,产物分子量增大。络合物1 的催化活性为 1.6×10^5 gPE/(molNi · h),所得聚乙烯的分子量为 3400;当氧邻位的 H 被叔丁基取代后,络合物2 的催化活性提高了近一倍,所得聚乙烯的分子量提高了 3 倍;将取代基换为苯基后,络合物3 的催化活性进一步提高至 5.7×10^5 gPE/(molNi · h),是原来的近 4 倍;所得聚乙烯分子量也进一步提高。从产物的链结构看,所得 PE 支化度都很高,每 1000 个 C 原子含支化点 50 左右。

1.1.1.3 无助催化剂 无需助催化剂,这类电中性的络合物也可作为单一组分的催化剂催化乙烯聚合。然而配体中氧邻位取代基位阻小的络合物1、2 几乎无催化活性,取代基为苯的络合物3 的催化活性也较低,仅为 1.0×10^5 gPE/(molNi · h),当取代基位阻增大,催化剂活性提高,络合物3、4、5 所得的聚乙烯的分子量约为 $20 \times 10^4 \sim 25 \times 10^4$,支化度小于每 1000 个 C 原子含 10 个支化点。Grubbs

认为这是由于空间位阻足够大的取代基起到了促进辅助配体的解离,有利于乙烯单体的配位插入反应,同时可抑制活性链的 β -H 转移和消除反应^[16]

这类催化剂的活性随聚合温度的升高而增大,但 80℃ 以上就失活。最佳的温度范围在 45℃~50℃ 之间,取代基为蒽的络合物**5** 的催化活性可达 $3.7 \times 10^6 \text{ gPE}/(\text{molNi} \cdot \text{h})$ 。聚合温度的升高同时导致产物分子量的下降和支化度的增大,这表明 β -H 转移和消除反应的速率随温度的升高而增大。

表 1 水杨醛亚胺基 Ni 络合物催化乙烯聚合的性能^[16]

Cat.	$M_w/\times 10^3$	M_w/M_n	支化度*	$T_m/^\circ\text{C}$	活性**
3	207	2.2	10	132.9	0.1
4	207	2.4	8	129.5	0.31
5	236	2.2	5	133.2	0.94
6	11.3	3.0	55	105.5	2.1
7	6.1	1.6	50	87.3	0.58
8	532	2.1	7	121.6	0.95

* 支化度指每 1000C 原子所含甲基,乙基,丙基和丁基的总和; ** $10^6 \text{ gPE}/(\text{molNi} \cdot \text{h})$;

聚合条件:65 μ l 络合物**5**,10ml 杂质,90ml 甲苯,乙烯 0.69MPa,10℃,3h。

1.1.2 辅助配体对催化性能的影响

辅助配体的性质直接影响其与金属中心络合能力的强弱及络合物的稳定性,在水杨醛亚胺基 Ni 络合物中,辅助配体用 CH₃CN 比辅助配体为 Ph₃P 的络合物的稳定性的大大下降。用于催化乙烯聚合时,其催化活性可成倍提高。从表 1 看出,辅助配体用 CH₃CN 的络合物**7** 的活性为 $2.1 \times 10^6 \text{ gPE}/(\text{molNi} \cdot \text{h})$;而水杨醛亚胺基结构相同的辅助配体为 Ph₃P 的络合物**5** 的活性为 $9.4 \times 10^5 \text{ gPE}/(\text{molNi} \cdot \text{h})$ 。但所得聚乙烯的分子量小,只有 1.1×10^4 ,且支化度高达每 1000 个 C 原子含 55 个支化点。这表明易解离的辅助配体有利与乙烯的配位插入反应,同时也有利于活性链的 β -H 转移和消除反应。但当配体中氧邻位取代基位阻为 Tphen 时的络合物**8** 的催化活性和产物分子量又大大提高。

1.1.3 极性杂质对催化剂性能的影响

醚、酯、酮、水、醇、胺等杂质对 Z-N 催化剂、茂金属催化剂等都具有毒化作用, 10×10^{-6} 以上就足以使催化剂性能大大下降甚至完全失活。而含水杨醛亚胺基 Ni 络合物催化剂则对含杂原子极性基团有很好的耐受性^[16]。可在含醚、酯、酮、水、醇、胺等 10% 体积分数的甲苯介质中催化乙烯聚合(表 2)。

当加入醚类杂质时,产物 PE 的分子量提高,活性与纯甲苯介质时的活性在同一数量级;并且所得 PE 的支化度也相近,为 1000 个 C 原子含 3~4 个支化点。加入酯或酮时,催化活性却下降了一个数量级,所得 PE 的分子量略有下降。

当加入 10% 体积分数的水后,这时体系中 H₂O 含量已是催化剂的 1500 倍,催化活性仍可达到 $5.4 \times 10^4 \text{ gPE}/(\text{molNi} \cdot \text{h})$;产物分子量为 9×10^4 ;加入配位能力强的杂质如醇和胺时,催化剂的活性下降了 2 个数量级;产物分子量大大降低,且支化度增大。这表明聚合体系中的杂原子的配位能力越强,其与活性中心的作用越大,对乙烯聚合反应的影响也越大。这一点被如下实验的结果所证实:

当在聚合体系中加入与催化剂等当量的 Ph₃P 时,络合物**5** 催化乙烯聚合的活性下降一半;当加入的是配位能力更强的三环己基 P 时,络合物**5** 催化乙烯聚合的活性下降到 1/4。加入几个当量

的 Ph_3P 时,就可以完全抑制聚合反应的发生^[16]。

表 2 络合物5 在外加极性杂质时催化乙烯聚合结果

杂质	$M_w/\times 10^3$	M_w/M_n	支化度*	$T_m/^\circ\text{C}$	活性**
乙二醇二甲醚	270	2.4	3	135.5	0.49
乙醚	241	2.0	3	135.2	0.31
丙酮	131	3.7	13	127.8	0.08
乙酸乙酯	188	2.0	3	136.6	0.07
水	90	2.0	4	129.6	0.05
乙醇	46.6	3.0	17	129.2	0.02
三乙胺	38.2	2.6	22	129.3	0.01

* 支化度指每 1000C 原子所含甲基,乙基,丙基和丁基的总和; ** $10^6 \text{gPE}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$;

聚合条件:65 μl 络合物5,10ml 杂质,90ml 甲苯,乙烯 0.69MPa,10 $^\circ\text{C}$,3hr。

1.1.4 催化乙烯与含极性基团的单体的共聚合

含水杨醛亚胺基 Ni 络合物催化剂对含杂原子极性基团的很好的耐受性为这类催化剂在催化含功能基团单体的聚合及共聚合中的应用提供了基础。如络合物5 可催化乙烯和含羟基的降冰片烯(降冰片烯-4-醇)的共聚合;络合物6 可催化乙烯与含酯基的降冰片烯(降冰片烯-4-甲酸甲酯)的共聚合^[16](见图 2)。

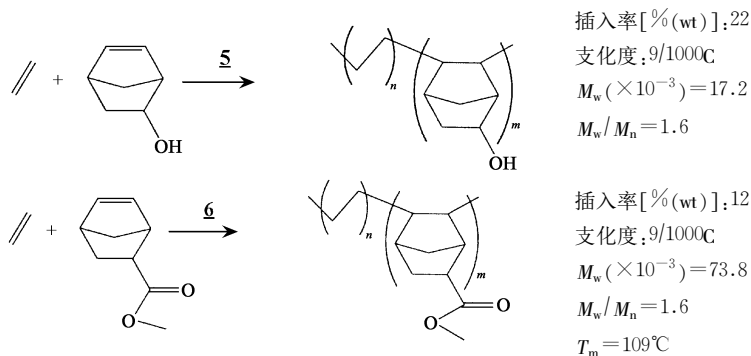


图 2 催化乙烯与取代降冰片烯的共聚合

1.2 含水杨醛亚胺基前过渡金属络合物烯烃聚合催化剂

Mitsui 公司的 Fujita 和 Mitani 等提出了配体组装催化剂设计方案^[18],并选定以水杨醛亚胺类分子做为配体构架,与前过渡金属原子络合制备烯烃聚合催化剂。他们成功地合成了一系列水杨醛亚胺基前过渡金属络合物,用于催化乙烯聚合。

1.2.1 中心原子对催化性能的影响

Fujita 等首先合成了含不同金属原子的水杨醛亚胺基络合物(图 3),并考察了它们在温和条件(MAO 为助催化剂时,聚合温度为 25 $^\circ\text{C}$,乙烯压力为 1 大气压)下,催化乙烯聚合的性能。

按中心原子为 $\text{Ti} > \text{Hf} > \text{Zr}$ 的顺序,络合物的催化活性增大,当中心原子为 Zr 时,络合物12 的催化活性为 $5.19 \times 10^8 \text{gPE}/(\text{molZr}\cdot\text{h})$,这一活性指标是 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系($2.0 \times 10^7 \text{gPE}/(\text{molTi}\cdot\text{h})$)的 20 多倍^[19]。这一结果极其令人鼓舞,因为人们曾一度认为茂金属催化剂的催化活性是难以超越的。

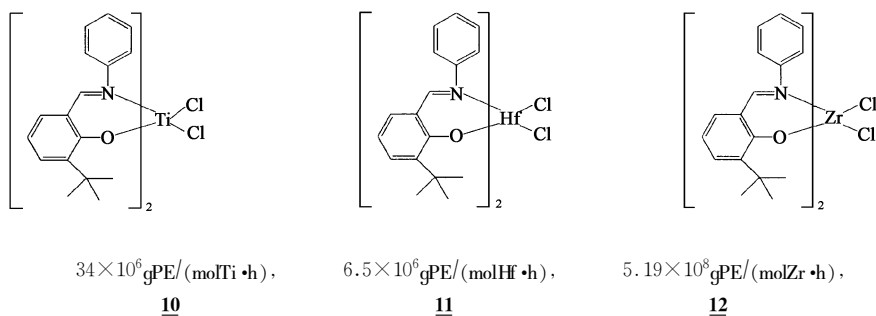


图3 不同金属的水杨醛亚胺基络合物催化乙烯聚合性能

1.2.2 配体结构对催化活性的影响

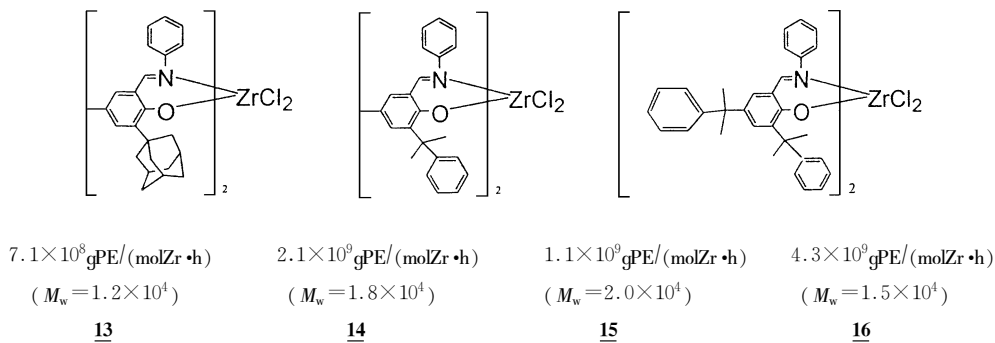


图4 不同配体水杨醛亚胺基络合物催化乙烯聚合性能

Mitani 等通过改变水杨醛亚胺基上的取代基,研究了这类催化剂的活性受配体结构的影响。发现配体的氧邻位上存在位阻大的基团有助于提高催化剂的活性,出人意料的是,当 N 原子上的 R₁ 用环己基取代苯基时,络合物**16**的活性猛增至 $4.3 \times 10^9 \text{ gPE}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$,比络合物**14**的活性提高一倍多,是 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系($2.0 \times 10^7 \text{ gPE}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$)的 200 多倍。这时活性中心 Zr 原子上乙烯的转化频率已超过 $40000/\text{s} \cdot \text{原子}$,这是目前所知道的烯烃聚合以及其它催化剂中转化频率的最高值^[19]。这可能是由于环己基对 N 原子上的电子云的影响比苯基弱的缘故。

1.2.3 配体结构对产物分子量的影响

上述络合物催化剂催化乙烯聚合的活性很高,但所得 PE 的分子量却很低,这表明这类催化剂催化以下聚合过程中的 $\beta\text{-H}$ 消除反应速率非常大,且受水杨醛亚胺基配体上氧邻位取代基的位阻的影响不大。实验结果表明在 N 原子的苯基上引入烷基取代基,可导致所得聚合产物的分子量明显的提高,而且 N 原子的苯基上引入烷基取代基与羟基邻位基团的位阻的协同作用可使所得 PE 分子量进一步提高^[20](见图 5)。

这表明中心原子的周围空间阻碍的增加,可有效抑制聚合过程中的 $\beta\text{-H}$ 消除反应和链转移反应。同时这种空间阻碍也使催化活性大大下降。

1.2.4 配体结构对催化剂耐温性的影响

尽管水杨醛亚胺基前过渡金属络合物对聚合温度的适应范围较宽,在 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 的范围内,络合物**12**都表现出超高活性($>1.8 \times 10^8 \text{ gPE}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$),在 50°C 表现出最佳活性 $1.2 \times 10^9 \text{ gPE}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$,但在 75°C 活性降至 $2.1 \times 10^8 \text{ gPE}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$,下降了近 80%。

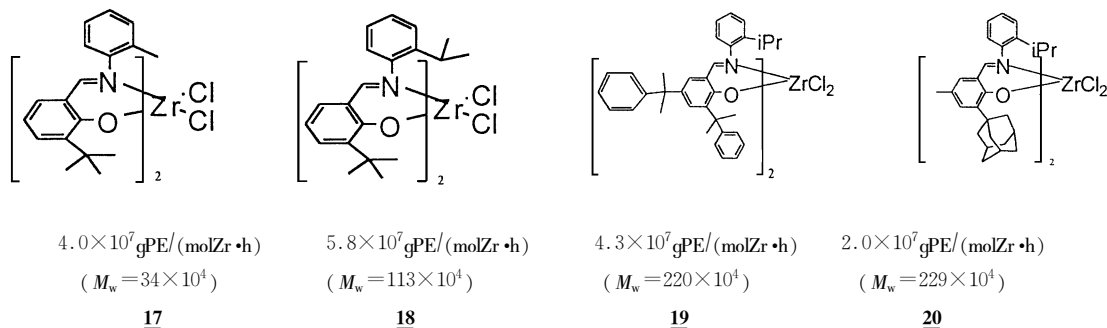


图 5 不同配体结构下的分子量

Mitani 等认为这可能是由于高聚合温度易造成催化剂的分解失活,对于水杨醛亚胺基 Zr 络合物,可通过在配体上引入给电子的取代基,以增加 Zr 原子与配体间的配位键的强度,从而抑制络合物在高聚合温度下的分解^[21]。以络合物12为基础,合成了一系列含给电子取代基的水杨醛亚胺基 Zr 的络合物(图 6)。

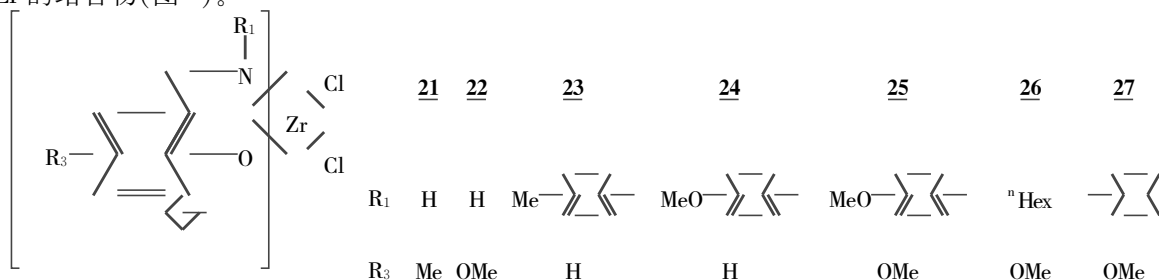


图 6 不同取代基水杨醛亚胺 Zr 络合物

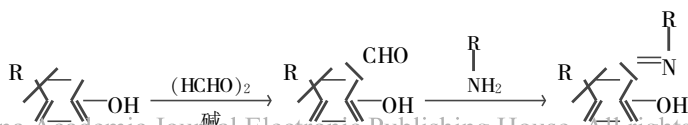
只在 R₃ 引入甲基和甲氧基,合成络合物21、22 在 75℃时的活性比 50℃时分别下降了 76%和 24%。而只在 R₁ 的 N 对位引入甲基和甲氧基的络合物23、24 在 75℃时的活性比 50℃时分别下降了 91%和 38%。这说明甲氧基的给电子性对提高催化剂的耐温性有很好的作用而甲基的作用不大。在 N 对位和 R₃ 同时引入甲氧基时,络合物25 在 50℃和 75℃的催化活性分别为 5.5 × 10⁷ gPE/(molZr · h)和 5.3 × 10⁷ gPE/(molZr · h),下降率为 3.4%。虽然该络合物的耐温性很好,但催化活性较低。

实验发现,当 R₃ 为甲氧基,R₁ 由芳基变为正己基和环己基时,络合物26、27 的聚合活性随聚合温度的升高而增大。聚合温度为 50℃、75℃和 90℃时,络合物27 的催化活性分别为 8.2 × 10⁸ gPE/(molZr · h)、1.5 × 10⁹ gPE/(molZr · h)和 1.7 × 10⁹ gPE/(molZr · h),催化活性随聚合温度升高明显提高;这表明水杨醛亚胺基结构对催化剂的耐温性有非常大的控制作用。

2 催化剂的合成

2.1 水杨醛亚胺配体的合成

水杨醛亚胺配体的合成比较简单^[18],如式 1 所示:



从含取代基的酚出发,在碱存在下与多聚甲醛反应生成含取代基的水杨醛,收率在80%左右;所得的水杨醛再与伯胺进行Schiff碱缩合反应生成水杨醛亚胺配体,收率在90%左右。而含取代基酚的合成相对复杂一些,且根据不同需要选择不同的方法。

2.2 水杨醛亚胺基 Ni 的合成

水杨醛亚胺先与NaH在THF中反应形成酚氧Na盐,在苯中与一当量的 $trans-[NiCl(Ph)(PPh_3)]$ 进行配体交换,分离提纯的催化剂前体络合物,总收率约80%^[15]。

2.3 水杨醛亚胺基 Zr 的合成

两倍的水杨醛亚胺先与适当的碱反应形成酚氧负离子,在与一当量的 $ZrCl_4$ 络合配位,分离提纯的催化剂前体络合物,总收率约70%^[18]。Deng等通过DFT计算模拟了这类催化剂前提络合物 $\mathbf{12}$ 的几何结构,认为固态时,络合物 $\mathbf{12}$ 采取Zr原子为中心的变形八面体结构(图7),两个氧原子在反式位,两个N原子和两个Cl原子分别占两个顺式位。因为这种结构被MAO活化时,能产生供乙烯聚合的顺式活性位^[22]。

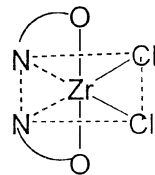


图7 Zr原子为中心的八面体结构

3 结束语

这类新型催化剂的特点是配体适应性广,使前过渡金属和后过渡金属络合物都可催化乙烯聚合。结构可调变性宽,使催化剂活性及产物分子量、链结构等参数可调。后过渡金属络合物催化剂对极性杂原子的独特耐受性和前过渡金属络合物对聚合温度的独特适应性都极具工业价值。该类催化剂的研究正处于起步阶段,如何获得综合性能优异的催化剂为人们提出了一个新挑战,同时该类催化剂在丙烯及其它单体聚合反应的应用也值得深入研究。

参考文献:

- [1] Levowitz I L. in Modern Plastics Encyclopedia '99 (McGraw-Hill, New York, 1999), Vol. 75; B3-B6.
- [2] Ewen J A. J Am Chem Soc, 1984, 106, 6355.
- [3] Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F et al. Angew Chem Int Engl, 1999, 38, 428.
- [4] 张血珍, 石油化工, 2000, 29(11), 869.
- [5] 陈金辉, 阎卫东, 胡友良 等. 化学通报, 2000, (4), 1.
- [6] Johnson L, Killian C K, Brookhard M, et al. J Am Chem Soc, 1995, 117, 6461.
- [7] Johnson L, Mecking S, Brookhard M, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118, 267.
- [8] Small L, Brookhard M, Bennet A M A. J Am Chem Soc, 1998, 120, 4049.
- [9] Mecking S, Johnson L K, Wang L. J Am Chem Soc, 1998, 120, 888.
- [10] Scollard J D, McConville. J Am Chem Soc, 1996, 118, 10008.
- [11] Stephan D W, Guerin F, Spence R E, et al. Organometallics, 1999, 18, 2046.
- [12] Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, et al. Chem Commun, 1998, 849.
- [13] Keim W, Kowalt F H, Goddard R. Angew Chem Int Ed Engl, 1978, 25, 1989.
- [14] Klabunde U, Ittel D S. J Mol Catal, 1987, 41, 123.
- [15] Wang C, Friedrich S, Younkin T R et al. Organometallics, 1998, 17, 3149.
- [16] Younkin T R, Connor E F, Henderson J I, et al. Science, 2000, 287, 460.
- [17] Klabunde U, Tulip T H, Roe D C, et al. J Organomet Chem, 1987, 334, 141.
- [18] Fujita T, Mitani M, Tohi Y, et al. Met Con 99 Proceedings "Polymer in transition" [III], June 9-10, 1999, Houston, TX, USA.

(下转第53页)

Modification and Application of Chitosan

LU Cong-hua, LUO Chuan-qiu, CAO Wei-xiao

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Beijing University, Beijing 100871, China)

Abstract: The recent research progress on modifications of Chitosan especially in grafting copolymerization, blending and forming polyelectrolyte complex, as well as the applications of its modifiers as biomedical materials was reviewed.

Key words: Chitosan; Modification; Biomedical materials

(上接第 7 页)

- [19] Mitani M, Matsukawa N, Saiito J, et al. Met Con2000 "Polymer in transition-platforms in single-site catalysis [II], June 8—9, 2000, Houston, TX, USA.
- [20] Matsui S, Tohi Y, Mitani M, et al. Chem Lett, 1999, 1065.
- [21] Matsui S, Mitani M, Saito J, et al. Chem Lett, 1999, 1263.
- [22] Deng L, Ziegler T, Woo T K, Margl P, et al. Organometallics, 1998, 17, 3240.

Novel Single Site Catalysts for Olefin Polymerization——Salicylaldimine Transition Metal Complexes

ZHANG Ming-ge, HONG Han, YAN Wei-dong, HE Da-wei, HU You-liang

(State Key lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science,
Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The performance of the novel single site catalysts——salicylaldimine transition complexes was reviewed in detail.

Key words: Single site catalysts, Olefin polymerization, Salicylaldimine, Transition complexes