

后过渡金属催化降冰片烯加成聚合

高海洋, 张 玲, 伍 青

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要:综述了后过渡金属催化剂催化降冰片烯加成聚合的研究进展。主要介绍了 Ni、Pd、Co 三种金属催化剂各自的结构以及其催化降冰片烯聚合的特点, 同时也阐述了 Ni、Pd 催化剂催化降冰片烯聚合的机理。

关键词:降冰片烯; 后过渡金属; 催化剂; 聚合

引言

降冰片烯(NBE)是一种重要的环烯烃聚合单体, 由于其结构的关系, 它能够按三种不同的方式进行聚合反应, 所得到的聚合产物性质也不同^[14,15] (见图 1)。20 世纪 50 年代, Anderson 和 Meckling^[1]用 $\text{TiCl}_4\text{-LiAlR}_4$ 体系催化 NBE 聚合 n 得到开环聚合物, 随后对降冰片烯研究^[2] 大都是用过渡金属 Ti、V、W、Mo 等催化剂开环聚合得到弹性高聚物。Sartori 等^[3] 首先报道了 NBE 的加成聚合研究, 但有关加成聚合研究远远不如开环聚合研究深入。自从 Kaminsky^[4] 发现茂金属/甲基铝氧烷(MAO)催化体系以来, 采用茂金属催化 NBE 加成聚合取得了很大的进展。20 世纪末开发出来的后过渡金属催化剂则进一步促进了 NBE 聚合的发展。

目前用于 NBE 加成聚合的催化剂主要分成三类: 钛、钒等 Ziegler-Natter 催化体系, 茂金属/MAO 体系以及后过渡金属体系, 本文主要综述后过渡金属 Ni、Pd、Co 催化剂在 NBE 加成聚合方面的研究进展。

1 Pd 催化剂

PdCl_2 催化剂早在 1966 年就用于 NBE 的聚合, 但聚合物的分子量一般不超过 10000^[5~7]。到了 80 年代初期, Sen 等^[8] 报道了使用 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ 做催化剂, 随后又报道了一系列的 $[\text{Pd}(\text{RCN})_4](\text{BF}_4)_2$ 催化剂^[9]。这些阳离子 Pd 催化剂 1 催化聚合所得到的聚合物 PNBE 能够溶于三氯

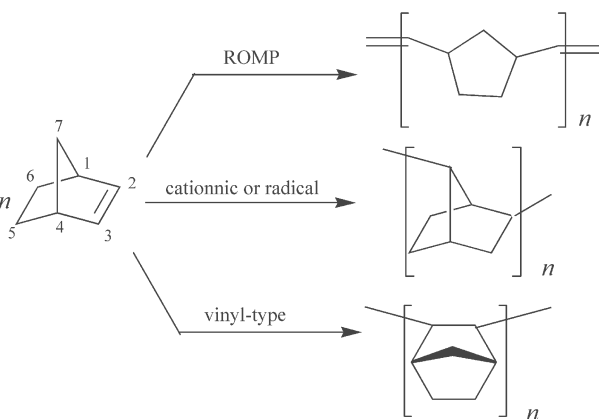


图 1 NBE 的三种聚合方式

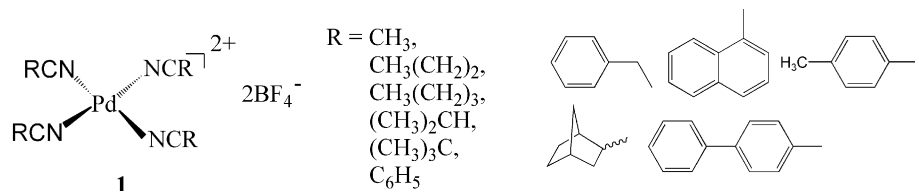
Figure 1 Schematic representation of the three different types of polymerization for norbornene

基金项目:国家自然科学基金(29974039)和广东省自然科学基金(013173)资助项目;

作者简介:高海洋(1975—),男,湖北汉川人,中山大学博士,主要研究方向是聚烯烃优质材料与功能高分子。

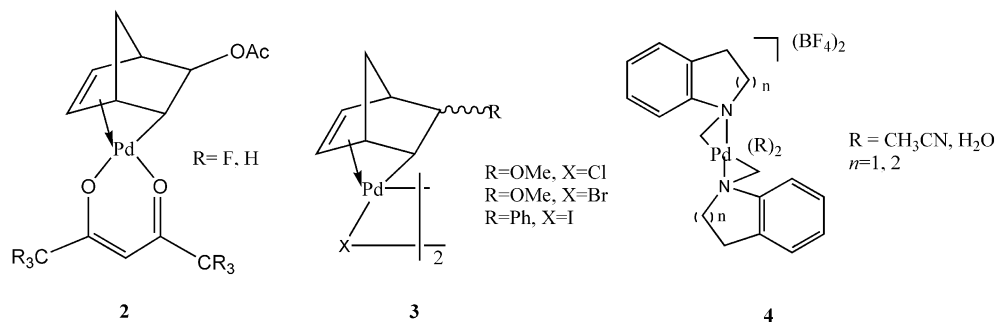
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

乙烯、四氯乙烯、氯苯等溶剂中,但是很难溶解于常见的有机溶剂,如甲苯、甲醇、氯仿和二氯甲烷中。



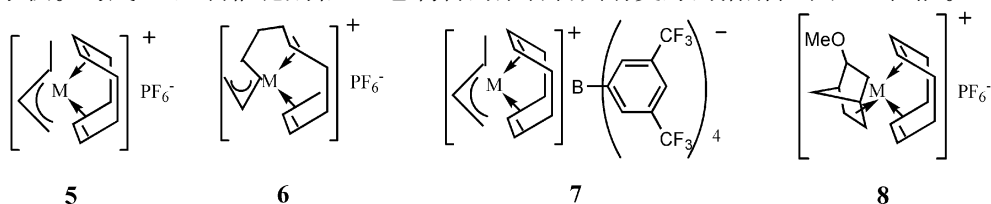
Haselwander 等^[10]对催化剂 **1** 做了详细的研究,结果发现,聚合单体与催化剂的摩尔比对聚合物的分子量有一定的影响。随着摩尔比的增大,聚合物的分子量呈现增大的趋势;并且加成聚合反应具有活性聚合的特征,聚合物的分子量分布窄(PDI=1.3~1.5)。

1995 年, Safir 和 Novak^[11]报道了一种新的 Pd 催化剂 **2** 和 **3**,这种催化剂短时间内(少于 15min)在普通的湿溶剂中(如 THF)高活性的聚合 NBE。随后, Heitz 等^[12]深入研究了此类催化剂,得到了高产率、高分子量的降冰片烯取代物的聚合物。



Pd 催化剂的配体除了弱配体 RCN 外,还有乙烯桥连的二氢吡啶和四氢喹啉^[13]。这类催化剂 **4** 的配体由乙烯桥连的二氢吡啶或四氢喹啉和二乙腈或水两部分组成。它对水、空气稳定,是 C₂ 对称配合物。在常温下能够催化 NBE 聚合生成无定形、透明的聚合物。但是这类催化剂 **4** 对 α -烯烃没有活性,将 α -烯烃和 NBE 一起加入共聚仅能得到 NBE 的均聚物。

Goodall 于 1997 年开发出一类新的“裸露”金属 Ni、Pd 催化剂 **5**、**6**、**7** 和 **8**^[16]。早期的这种催化剂仅由一个 η^3 -烯丙基配体和抗衡阴离子 BF₄⁻、SbF₆⁻ 以及金属原子 Pd 或 Ni 组成,其活性虽然优于 Pd 的腈配合物,但聚合物分子量偏低。当引入另一配体和更弱的抗衡阴离子 PF₆⁻、B[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄⁻,该催化剂活性有了很大的提高,聚合物的分子量也可以达到几百万。这主要是由于烯烃配体与金属原子通过弱的 π 键配位,很容易被 NBE 单体所取代生成具有高活性的“裸露”金属阳离子核。与茂 Zr 金属催化剂相比,它制备的聚合物具有更好的溶解性和加工性能。

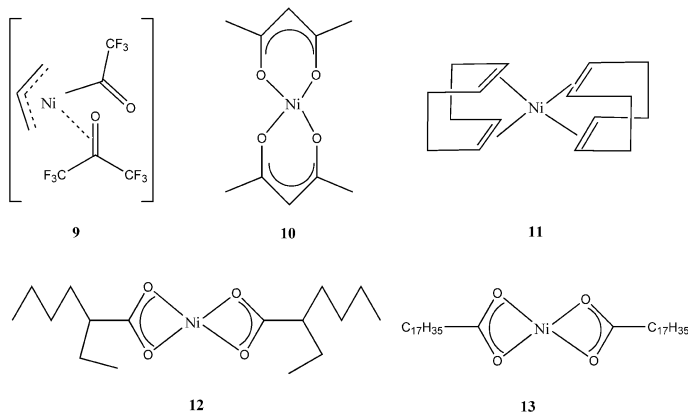


M= Ni, Pd

2 Ni 催化剂

镍金属催化剂用于 NBE 的聚合只是近些年的事情。1993 年, Deming 和 Novak^[17] 提出了镍金属催化剂 **11** 用于 NBE 的聚合。实验结果表明在有助催化剂的作用下能够高活性地聚合 NBE。

随后又有硬脂酸镍配合物 **13** 和乙酰丙酮镍配合物 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ **10**、环辛二烯镍配合物 **11** 以及 2-乙基己酸镍配合物 **12** 的文献报道^[24,26]。这些催化剂在 MAO 的助催化下, 都能够高活性地聚合 NBE^[18]。中山大学高分子所也证实乙酰丙酮镍配合物在 MAO 催化下, 聚合活性达到 $10^6 \text{ gPNBE}/(\text{Mol Ni} \cdot \text{h})$, 聚合物分子量也达到几百万^[19,28]。研究表明, $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{MAO}$ 催化 NBE 是按加成聚合的方式进行, 所得到的均聚物 PNBE 以内消旋(48.8%)和内外消旋(42%)为主, 外消旋占 9.2%, 并且 PNBE 具有很好的热稳定性。但是, 此催化体系对 α -烯烃(如乙烯, 丙烯)几乎没有活性^[19]。



Grubbs 研究小组的 Wang 于 1998 年报道了以水杨醛亚胺为中性配体的 Ni 催化剂 **14**^[20], 接着于 2000 年又报道了此类催化剂能够忍受杂原子, 并且能够进行极性单体(如降冰片烯的取代物)的均聚和共聚^[21], 从而引起人们的极大的兴趣和重视。

李悦生对水杨醛亚胺 Ni 催化聚合 NBE 进行了进一步的研究^[27], 给出了详细的聚合数据。这里值得注意的是, 邻位的取代基 R_1 和芳胺 2,6 位取代基 R_2 对聚合活性的影响(见表 1)。芳胺 2,6 位取代基 R_2 的位阻越大, 对乙烯和 NBE 聚合活性都会增加, 而邻位的取代基 R_1 位阻越大, 催化剂对乙烯的聚合活性越大, 而对 NBE 的活性反之则越小。可能的原因是大位阻的邻位取代基 R_1 催化剂邻位空间阻碍了大空间位阻的 NBE 向活性中心的插入, 同时降冰片烯的空间结构决定了 β -H 难以消除, 所以位阻小活性反而高。而乙烯则相反, 位阻小容易插入, 但位阻太小容易发生 β -H 消除反应聚合, 活性降低。

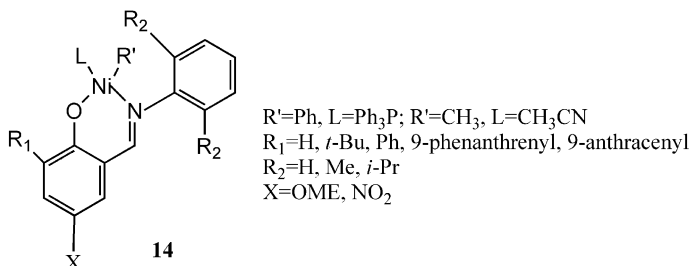


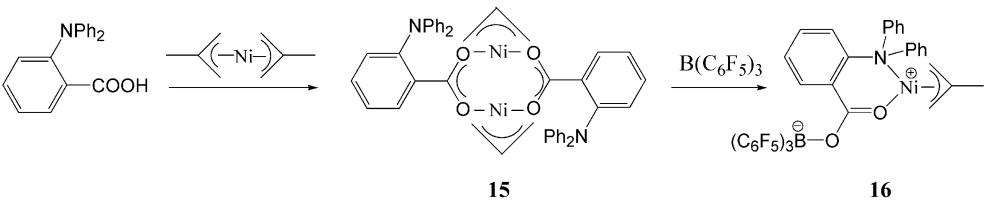
表 1 取代基对乙烯和 NBE 聚合活性的影响

Table 1 Influence of polymerization activity for ethylene and norbornene on various substituents

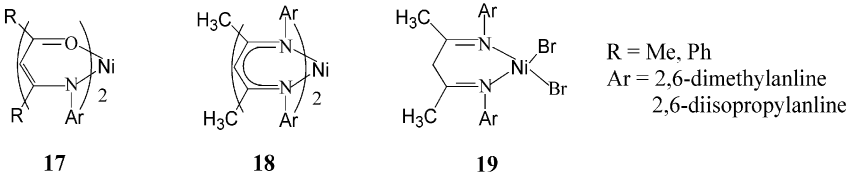
R ₁	R ₂	原料	活性/($\times 10^6$ g PNBE/Mol Ni · h)	分子量/($\times 10^3$ g/mol)
H	<i>i</i> -Pr	乙烯	0.16	3.4
		NBE	33.0	1310
<i>t</i> -Bu	<i>i</i> -Pr	乙烯	0.29	11.4
		NBE	34.4	1310
Ph	<i>i</i> -Pr	乙烯	0.57	23.5
		NBE	33.0	1050

乙烯在 1.74MPa 下以 MAO 为助催化剂反应, 聚合物分子量为重均分子量(GPC 测量); NBE 在常压下以 MMAO 为助催化剂反应, 聚合物分子量为粘均分子量。

韩国的 Ajou 大学 Lee Bun Yeoul 在 LG 公司的资助下, 研究了 2-双苯基胺苯甲酸甲代烯丙基的 Ni 配合物 **16** 催化聚合 NBE^[29]。催化剂 **16** 能够由配合物 **15** 与 B(C₆F₅)₃ 作用得到。配合物 **15** 对 NBE 没有催化活性, 而配合物 **16** 则显示出很高的催化活性[10⁶ gPNBE/(Mol Ni · h)]。这种催化剂最大的特点是不需要 MAO 就能够高活性聚合, 所得到的聚合物分子量为几十万, 并且分布较窄(PDI = 1.9~2.2)。

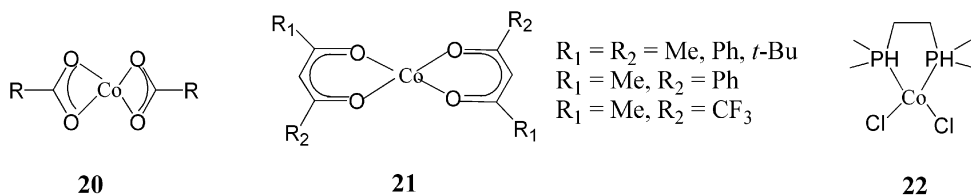


近些年, 中山大学高分子所一直在进行后过渡金属催化环烯烃的聚合研究。现在主要研究了 β -酮胺 Ni **17** 和 β -二亚胺 Ni 催化剂 **18**、**19** 对 NBE 的均聚和共聚^[22, 23]。研究的结果表明, β -酮胺 Ni 催化剂对 NBE 的聚合活性中等[10⁴ gPNBE/(Mol Ni · h)], 对乙烯基本无活性, 对甲基丙烯酸甲酯(MMA)也有中等活性, 用此催化剂催化聚合 NBE 和 MMA 得到嵌段共聚物。 β -二亚胺 Ni 催化剂对 NBE 的聚合有很高的活性[10⁷ gPNBE/(Mol Ni · h)], 分子量几十万; 对乙烯均聚活性为[10⁴ gPE/(Mol Ni · h)], 得到线形聚乙烯; 而对 MMA 活性较低。



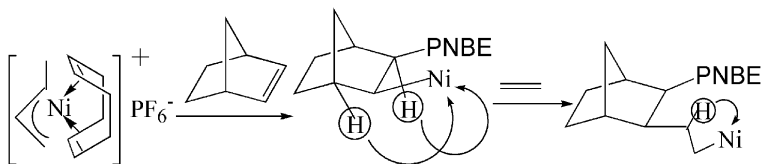
3 Co 催化剂

关于 Co 催化 NBE 的研究报道不多, 目前已经有报道的催化剂有三种类型 **20**、**21** 和 **22**, 它们都能够在甲苯和氯苯溶剂中在 MAO 的助催化作用下, 高活性地聚合出高分子量的聚合物, 并且所得到的聚合物是无定形的, 能够溶解于氯苯和环己烷中^[30]。



4 Ni、Pd 催化剂催化降冰片烯的聚合机理

Ni、Pd 催化剂催化降冰片烯加成聚合机理是先有一引发过程, 催化剂的配体被 NBE 取代, NBE 的链增长是通过 NBE 单体的面外加成而实现的(见图 2)。在聚合过程中, 尽管增长链中与金属中心相连的 NBE 单元含有两个 $\beta\text{-H}$ 原子, 但是由于 NBE 特殊的空间几何结构, 不能发生 $\beta\text{-H}$ 消除反应。因此, NBE 的均聚实质上是一种没有链转移的活性聚合, 所以聚合物分子量很高。一旦有 α -烯烃的插入, $\beta\text{-H}$ 消除反应发生, 链增长终止, 接着镍氢插入另一个 NBE 单体, 催化循环继续进行^[16, 25]。



链终止无法进行无 $\beta\text{-H}$ 消除反应

图 2 Ni、Pd 催化剂催化降冰片烯的聚合机理

Figure 2 mechanism of norbornene polymerization catalyzed Nickel and palladium catalysts

5 小结与展望

后过渡金属催化剂是继茂金属催化剂之后出现的新的催化体系。在催化加成聚合 NBE 方面, 后过渡金属具有比茂金属更高的活性, 聚合物更易溶解和加工的特点。但是目前用后过渡金属催化剂催化降冰片烯和 α -烯烃(如乙烯、丙烯)、乙烯和丙烯还只能够得到嵌段共聚物, 还没有得到完全无规的共聚物, 只有降冰片烯和苯乙烯能够得到无规共聚物的报道^[24, 26], 但是苯乙烯的插入率不高, 对聚合物的性能改善不大。相信随着后过渡金属催化剂的研究深入, 能够对 NBE 的均聚和共聚实现控制, 这将大大拓宽环烯烃聚合物(COC)结构和性能范围, 有利于开发出更多性能优良, 品种齐全的环境友好型聚合物。

参考文献:

- [1] Anderson A W, Merckling N C. US Pat. 2721189, 1954.
- [2] Ivin K J. Olefin Metathesis. New York: Academic Press, 1983.
- [3] Sartori G, Ciampelli F, Cameli N. Chim Ind, 1963, 45, 1479~1482.
- [4] Kaminsky W, Kupler W, Brintzinger H H, et al. Angew Chem Int Ed 24, 1985, 507~508.
- [5] Chultz R G. Polym Lett, 1966, 4, 541~546.
- [6] McKeon J E, Starcher P S. US Pat. 3330815, 1967.
- [7] Tanielian C, Kiennemann A, Ospariucu T, Can J Chem, 1979, 57, 2022~2027.

- [8] Sen A, Lai T-W. J Am Chem Soc, 1981, 103, 4627~4629.
- [9] Sen A, Lai T-W. Organometallics, 1982, 1, 415~417.
- [10] Haselwander T F A, Heita W, Krugel S A, et al. Makromol Chem Phys, 1996, 197, 3435~3453.
- [11] Salfir A L, Novak B M. Macromolecules, 1995, 28, 5396~5398.
- [12] Heinz B S, Heitz W, Krugel S A, et al. Acta Polym, 1997, 48, 385~391.
- [13] Abu-Suttah A S, Rieger B. J Mole Catal A:Chem, 1998, 128, 239~243.
- [14] Janiak C, Lassahn P G. J Mol Catal A:Chem, 2001, 166(2), 193~209.
- [15] Janiak C, Lassahn P G. Macromol Rapid Commun, 2001, 22(7), 479~492.
- [16] Goodall B L, Barnes D A, Benedikt G M, et al. Polym Mater Sci, 1997, 76, 56~57.
- [17] Deming T J, Novak B M. Macromolecules, 1993, 26, 7089~7093.
- [18] Arndt M, Gosmann M. Polym Bull, 1998, 41, 433~440.
- [19] 罗祥. 镍催化剂进行环烯烃和极性单体聚合的研究, 中山大学硕士学位论文, 2002, 16~34.
- [20] Wang C, Friedrich S, Younkin T R, et al. Organometallics, 1998, 17, 3149~3151.
- [21] Younkin T R, Connor E F, Henderson J I, et al. Science, 2000, 287, 460~462.
- [22] He X H, Yao Y Z, Wu Q. Polym Mater Sci Eng, 2003, 89~.
- [23] 张军凯, 龙杰明, 柯卓峰, 伍青. 2003 年全国高分子学术论文报告会论文集, 杭州, 2003. 第一册: A1.
- [24] Peruch F, Cramail H, Deffieux A. Macromol Chem Phys, 1998, 199(10), 2221~2227.
- [25] Schulz R G. Polym Lett, 1966, 4, 541~543.
- [26] Zhao C T, Ribeiro M D, Portela M F, et al. Eur Polym J, 2001, 37(1), 45~54.
- [27] Li X F, Li Y S. J Polym Sci, Part A:Polym Chem, 2002, 40, 2680~2685.
- [28] Luo X, Zhang J K, Wu Q. Polym Prepr, 2002, 43(2), 1161~1163.
- [29] Lee B Y, Kim Y H, Shin H J, et al. Organometallics, 2002, 21, 3481~3484.
- [30] Alt E P, Heitz W. J Chem Phys, 1998, 109, 1951~1956.

The Vinyl Polymerization of Norbornene with Late Transition Metal Catalysts

GAO Hai-yang, ZHANG Ling, WU Qing

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Advance in the vinyl polymerization of norbornene with late transition metal catalysts has been reviewed. In this paper, the structures of three kinds of late transition metal catalysts including Ni, Pd, Co and their characters of vinyl polymerization of norbornene have been introduced, and mechanism of vinyl polymerization of norbornene with Ni and Pd catalysts has been discussed.

Key words: Norbornene; Late transition metal; Catalysts; Polymerization