

镍配合物催化乙烯齐聚和聚合的进展

师奇松, 于建香, 刘太奇*

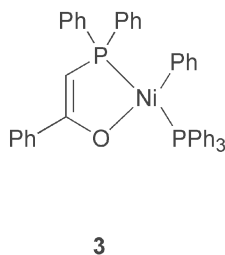
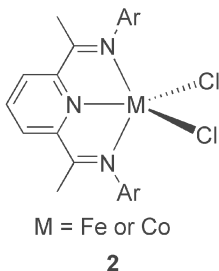
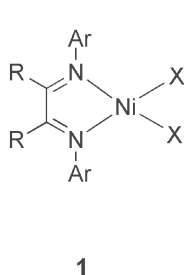
(北京石油化工学院环境材料研究中心, 北京 102600)

摘要: 继 SHOP 催化体系采用镍配合物催化乙烯齐聚制备端烯烃在研究和应用中获得成功以来, 由于后过渡金属上容易产生 β -氢消除反应, 镍配合物催化乙烯的研究搁置了近二十年。然而, 近十年里, 镍配合物催化乙烯齐聚和聚合研究再次受到催化剂研究者的重视, 进入了飞速发展的新时期。本文综述近三年间这个领域的发展, 特别是我国学者在这个领域的贡献, 展示了镍配合物在乙烯齐聚和乙烯聚合制备支化聚烯烃中的巨大潜力, 促进该领域研究的发展。

关键词: 镍配合物; 乙烯齐聚; 乙烯聚合

引言

镍配合物容易合成, 经过对配体的修饰可以调节配合物中镍的催化活性, 因而, 镍配合物广泛用于催化反应。在烯烃聚合催化剂中, 齐格勒-纳塔催化剂、菲利普斯催化剂和茂金属催化剂在工业催化中得到了应用, 所生产的聚烯烃树脂占据了高分子材料应用市场的二分之一。正是由于聚烯烃树脂巨大的商业价值和广泛的应用范围, 使得各国在聚烯烃研发中投入了大量的经费, 而这个研究的核心在于新型催化剂的研究和开发。以上列举的催化剂都是前过渡金属催化剂, 只有镍配合物在 SHOP 催化乙烯齐聚中占一定的工业份额^[1]。后过渡金属催化剂容易产生 β -氢消除而发生链终止只生产二聚体或低分子量的齐聚^[2], 阻碍了后过渡金属配合物催化乙烯聚合和齐聚的研究和应用。直到阳离子双亚胺催化剂 **1**^[3] 和 2,6-二亚胺基吡啶催化剂 **2**^[4] 的发现, 后过渡金属配合物催化乙烯聚合的重要性再次为人们所认识^[1]。近年来, 后过渡金属配合物烯烃聚合催化剂极大地吸引了各国科学家的注意, 研究表明, 改变配体的结构极大地影响了催化剂的活性和性能, 展示了配位催化乙烯齐聚和聚合的理论价值和现实意义。许多科研及工业研究机构都在进行包括 $[O-P]$ ^[4], $[O-N]$ ^[5], $[N-N]$ ^[6], $[N-P]$ ^[7], $[N-N-N]$ ^[8] 等不同母体的金属有机配体的研究, 加速了解母体及催化中间体结构的特点, 以及致力于设计与合成性能优良的催化剂, 在这些研究中, 我国学者也开展了较好的研究。尽管已有许多很好的综述论文^[9], 有必要就不同金属的专题进行分别探讨, 为了避免与已有的综述重复, 作者集中综述近期发表的镍配合物催化乙烯聚合和齐聚的结果。镍配合物在催化乙烯齐聚或聚合时, 往往需要甲基铝氧烷(MAO) 作为助催化剂, 如果没有特别说明, 这些镍配合物催化剂是在 MAO 存在下才有活性。



基金项目: 北京市教委重点学科建设专项基金;

作者简介: 师奇松(1977-), 女, 讲师, 研究方向高分子化学, E-mail: shiqisong@bupt.edu.cn

* 通讯联系人

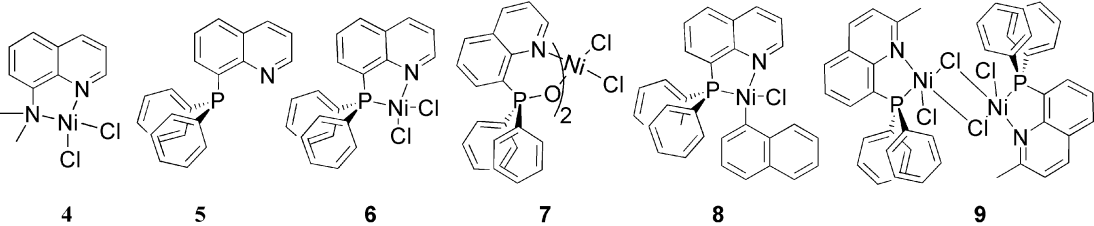
1 二齿配体的镍配合物

Brookhart 研究组报道的对称的吡啶二亚胺镍配合物 **1**, 是后过渡金属配合物催化乙烯聚合中的一个重要里程碑^[3]。随之而来的问题是, 不对称的双亚胺镍配合物能否进行催化以及活性如何? 微结构不对称的配合物在催化体系中是否更有意义? 基于这个考虑, 8-氨基喹啉为骨架的配体及其衍生物被合成和用于与镍形成配合物, 这类镍催化剂展示了良好的乙烯齐聚催化活性(见表 1)^[19]。

表 1 8-氨基喹啉类镍配合物催化乙烯齐聚的活性
Table 1 Ethylene oligomerization by nickel complexes containing 8-iminoquinoline

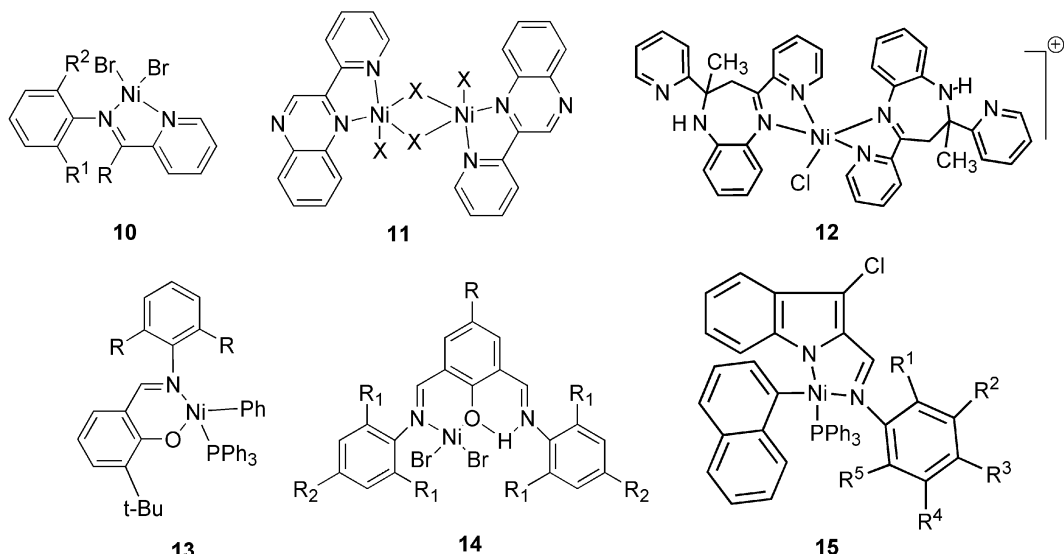
Complex					
Activity gC ₂ H ₄ /(molNi·h)	1.2×10 ⁷	5.0×10 ⁵	1.0×10 ⁵	6.5×10 ⁵	3.0×10 ⁴
General conditions: 5μm, Al/Ni molar ratio=1200, 20 °C, 20minutes, 50mL toluene.					

也许受 SHOP 型催化剂中含磷配体 **3** 的启示, 8-氨基喹啉为骨架的镍配合物催化剂转化成了 8-膦基喹啉 **5**, 然而没有形成所需的四配位镍配合物 **6**, 而是分离获得了六配位的配合物 **7**^[11]。然而配合物 **7** 中的两个卤素处于配合物镍的两侧, 在助催化剂活化使两个卤素离去后, 对位上配位和键联的乙烯不能形成新的碳碳键, 因而配合物 **7** 对乙烯没有催化活性。需要设计和合成两个离去基团为顺式的镍配合物, 便把合成目标锁定为配合物 **8**^[12], 事实表明, 配合物 **8** 能催化乙烯齐聚, 产物主要为 C₄、C₆。在催化剂适用性研究中发现, 配合物 **8** 在 80 °C 反应时, 就失去了催化活性, 认为是镍活性中心的失活造成的。为了验证镍失活的假定, 研究者在喹啉中氮的邻位上引入一个甲基取代基团, 以便增加配体的稳定性。改良的配合物在晶体结构测试后发现, 得到了双核镍配合物 **9**^[13], 分子一半正好类似与配合物 **8**。试验结果表明, 镍配合物 **9** 的确展示了比配合物 **8** 更良好的催化活性, 而且, 温度增加时镍配合物 **9** 的乙烯聚合活性在逐渐提高。同时, 获得的齐聚物发现了 C₈, 即链延伸的产物, 验证了增加配体的位阻, 可以稳定活性中心, 亦帮助乙烯加成聚合链的延伸。回到配合物 **7**, 又可以看到配合物中并非是磷与金属镍直接配位, 而是还键联了一个氧, 亦表明三价磷易氧化成五价磷的特点。



然而, 这些含磷镍配合物的乙烯齐聚催化活性通常在 10⁵至 10⁶ g mol⁻¹ h⁻¹ 之间, 证明含磷配合物并没能提高镍配合物的催化活性。这与相关的理论预测相符, 理论计算表明, 对后过渡金属催化乙烯来讲, 中心金属的亲电性越强, 乙烯的插入率也越高^[13], 因此, 双氮配体要比氮磷配体更能提高催化剂的活性。Laine 课题组研究了不对称的镍催化剂 **10**^[14]。配合物 **10** 与配合物 **4** 中配位氮原子的连接体系是不同的, 对双齿氮配位镍催化剂的延伸和深入, 发现镍配合物 **11** 有良好的乙烯齐聚活性^[15], 配合物 **12** 能够实现乙烯聚合获得双峰的聚乙烯^[16]。含有 N—O 配体的镍配合物在乙烯齐聚和聚合中表现出很好的前景, 中性镍配合物 **13** 不需要助催化剂就能够催化乙烯聚合^[17]。然而, 镍配合物 **14** 需要助催化剂 MAO 的帮助才能显示对乙烯的催化作用下^[18], 实现催化乙烯聚合。配合物 **15** 为中性镍的配合物, 在无助催化剂时, 可以催化乙烯的齐聚, 只是催化活性较低^[9]。

为了通过简化配体的制备过程简化催化剂的制备, N-(2-吡啶)-苯甲酰胺用于与镍盐反应获得一系



列简单的镍配合物 **16**^[20], 该镍配合物在催化乙烯齐聚过程中显示出较好的活性。有报道称, PR_3 存在是 SHOP 型催化剂催化齐聚中获得稳定的催化中心的关键^[21], 以及对乙烯齐聚有较大的影响^[22]。因为, 对镍配合物 **16** 的催化体系中加入 PPh_3 , 研究发现, 这有助于催化活性的提高。进一步的研究及 NMR 的结果都证实了, 中间体 **17** 是这类中性镍配合物的催化中心, 并有文献的例证^[23]。为此, 提出了以下的镍配合物中间体的催化原理, 而能否合成和验证活性中间体 **17**, 对本研究将是至关重要的。

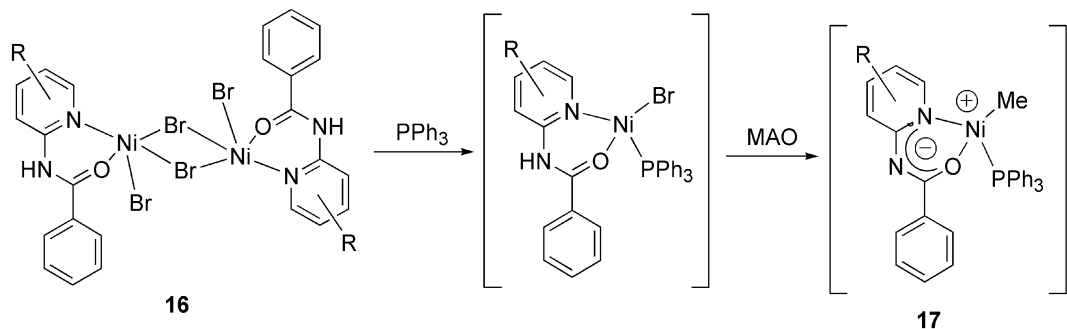


图 1 中性镍中间体的形成

Figure 1 The formation of neutral nickel intermediate

为了进一步证实活性中间体 **17**, 配体首先与 NaH 反应, 然后与反 $[\text{NiCl}(\text{Naph})(\text{PPh}_3)_2]$ 反应, 得到了中性镍配合物 **18**(图 2)^[20]。的确, 所合成的中性镍配合物 **18** 活性提高了一个数量级, 在配合物 **18** 的催化体系中再加入助剂 PPh_3 , 催化活性不仅没有增加, 而且活性在下降。这就是均相催化体系研究催化剂中心的优势, 与非均相催化剂相比, 均相催化剂通过设计催化剂的模型证实活性中心。

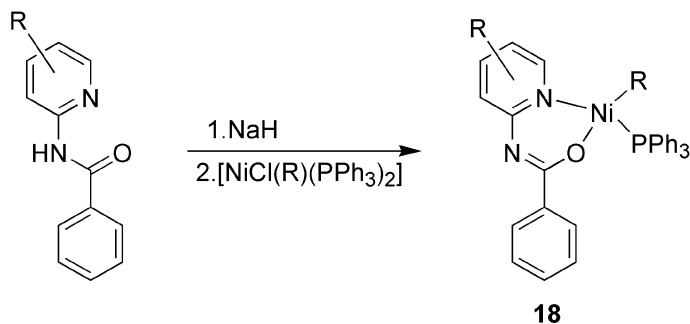


图 2 中性镍中间体的形成

Figure 2 The formation of neutral nickel complex

较好的应用前景。配体上基团的位阻和电子效应的不同,影响着配合物的活性与稳定性,亦影响着产物结构,可以通过对配体的设计实现催化剂的定向研究和产物控制。正是由于运用了大位阻的芳环基团,配合物 **1** 是镍催化乙烯聚合中活性最高的催化剂。在助催化剂的活化下,在催化体系中可以形成不同的活性中心,从而产生双峰或多峰聚乙烯。

2 三齿配体的镍配合物

除了高效的二齿配体的镍催化剂,三齿配体的镍催化剂的研究较少,但仍具有较大的研究潜力。在三齿配体的铁配合物催化乙烯聚合之后^[4],三齿配体的镍配合物催化乙烯聚合和齐聚引起了人们的注意。首次报道的是 2,9-二氨基-1,10-菲咯啉镍配合物 **19** 催化乙烯齐聚和聚合的工作^[24],这些配合物在 1 大气压下,催化乙烯聚合表现出很好的活性。这可能会对三齿配位镍催化乙烯聚合和齐聚研究产生推动作用。

3 结论

乙烯齐聚和聚合的镍配合物催化剂显示出独特的性能。除了 SHOP 催化体系在生产齐聚物方面的应用,将会有更多的含有亚胺配位镍催化剂被合成出来,并进行研究和工艺条件试验。这对于我国聚烯烃催化剂研究人员无疑是一次难得的机遇,在我国研究人员所做的研究工作被世界认知的同时,必将推动我国聚烯烃产业的发展。

参考文献:

- [1] (a) Keim W, Kowaldt F H, Goddard R. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1978, 17: 466~467; (b) Keim W. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1990, 29: 235~244.
- [2] (a) Rix F, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 1137~1138; (b) Peuckert M, Keim W. *Organometallics*, 1983, 2: 594~597; (c) Wilke G. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1988, 27: 185~206.
- [3] (a) Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 6414~6415; (b) Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 267~268; (c) Mecking S, Johnson L K, Wang L, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 888~899; (d) Killian C M, Tempel D J, Johnson L K, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 11664~11665; (e) Fekelman J, McLain S J, Parthasarathy A, et al. *Organometallics*, 1997, 16: 1514~1516.
- [4] (a) Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 4049~4050; (b) Britovsek G P J, Gibson V C, Kimberley B S, et al. *J Chem Commun*, 1998: 849~850.
- [5] (a) Komon Z J A, Bu X, Bazan G C. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 1830~1831; (b) Komon Z J A, Bu X, Bazan G C. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 12379~12380; (c) Kalamirides H A, Iyer S, Lipian J. *Organometallics*, 2000, 19: 3983~3990; (d) Malinoski J M, Brookhart M. *Organometallics*, 2003, 22: 5324~5335; (e) 韩玲芹, 孙文华, 王乐勇, 等. *中国化学*, 2002, 20: 1523~1528; (f) Du J L, Han L Q, Cui Y, et al. *Austr J Chem*, 2003, 56: 703~706.
- [6] (a) Younkin T R, Connor E F, Henderson J I, et al. *Science*, 2000, 287: 460~462; (b) Hicks F A, Brookhart M. *Organometallics*, 2001, 20: 3217~3219; (c) Bauers F M, Mecking S. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2001, 40: 3020~3022; (d) Shim C B, Kim Y H, Lee B Y, et al. *Organometallics*, 2003, 22: 4272~4280; (e) Sun W H, Yang H, Li Z, et al. *Organometallics*, 2003, 22: 3678~3683; (f) Sun W H, Zhang W, Gao T, et al. *J Organomet Chem*, 2004, 689: 917~929; (g) Chen L, Hou J X, Sun W H. *Appl Cat A*, 2003, 246: 11~16; (h) Shim C B, Kim Y H, Lee B Y, et al. *Organometallics*, 2003, 22: 4272~4280; (i) Hicks F A, Jenkins J C, Brookhart M. *Organometallics*, 2003, 22: 3533~3545; (j) 陈鸢, 朱宁, 李子龙, 等. *中国化学*, 2003, 21: 491~493; (k) Zhu N, Cui Y, Li Z L, et al. *Chin J Polym Sci*, 2003, 21: 453~457.
- [7] (a) Lee B Y, Bazan G C, Vela J, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 5352~5353; (b) Domhove B, Klau W, Kemmer-Aach A, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1998, 37: 3050~3052; (c) Diamanti S J, Ghosh P, Shimizu F, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 9731~9735; (d) Sun W H, Shao C, Chen Y, et al. *Organometallics*, 2002, 21: 4350~4355; (e) Foley S R, Stockand R A Jr, Shen H, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 4350~4361; (f) Salo E V, Guan Z. *Organometallics*, 2003, 22: 5033~5046.
- [8] (a) Chen H P, Liu Y H, Peng S M, et al. *Organometallics*, 2003, 22: 4893~4899; (b) Speiser F, Braunstein P, Saussine L, et al. *Inorg Chem*, 2004, 43: 1649~1658; (c) Sun W H, Li Z L, Hu H, et al. *New J Chem*, 2002, 26: 1474~1478; (d) Shi P Y, Liu Y H, Peng S M, et al. *Organometallics*, 2002, 21: 3203~3207; (e) Daugulis O, Brookhart M. *Organometallics*, 2002, 21: 5926~5934; (f) Daugulis O, Brookhart M.

- M, White P S. *Organometallics*, 2002, 21: 5935 ~ 5943; (g) Ma Z, Sun W H, Li Z L, et al. *Polym Int*, 2002, 51: 994 ~ 997
- [9] (a) Ittel S D, Johnson L K, Brookhart M. *Chem Rev*, 2000, 100: 1169 ~ 1203; (b) Gibson V C, Spitzmesser S K. *Chem Rev*, 2003, 103: 283 ~ 315; (c) 陈立谊, 杨海健, 孙文华. *化学进展*, 2003, 15: 401 ~ 408
- [10] Li Z L, Sun W H, Ma Z, et al. *Chin Chem Lett*, 2001, 12: 691 ~ 692
- [11] Li Z L, Sun W H, Wang L, et al. *J Chem Cryst*, 2002, 32: 107 ~ 111
- [12] Sun W H, Li Z L, Hu H, et al. *New J Chem*, 2002, 26: 1474 ~ 1478
- [13] (a) Guo D, Han L, Zhang T, et al. *Macromol Theor Simul*, 2002, 11: 1006 ~ 1012; (b) Zhang T Z, Guo D W, Jie S Y, et al. *J Polym Sci A Pol Chem*, 2004, 42: 4765 ~ 4774
- [14] (a) Laine T V, Klinga M, Leskeli M. *J Inorg Chem*, 1999, 959; (b) Laine T V, Lappalainen K, Liimatta J, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 487; (c) Laine T V, Piironen U, Lappalainen K, et al. *J Organomet Chem*, 2000, 606: 112 ~ 124
- [15] Shao C, Sun W H, Li Z L, et al. *Cat Commun*, 2002, 3: 405 ~ 410
- [16] Tang X, Cui Y, Sun W H, et al. *Polym Int*, in press.
- [17] (a) Younkin T R, Connor E F, Henderson J I, et al. *Science*, 2000, 287: 460 ~ 462; (b) Wang C, Friedrich S, Younkin T R, et al. *Organometallics*, 1998, 17: 3149 ~ 3151
- [18] (a) Wang L, Sun W H, Han L, et al. *J Organomet Chem*, 2002, 650: 59 ~ 64; (b) Han L Q, Li T S, Sun W H, et al. *Trans Met Chem*, 2002, 27: 844 ~ 848; (c) 张东恒, 介素云, 张天柱, 等. *高分子学报*, 2004, 5: 758 ~ 762; (d) Zhang T Z, Guo D W, Jie S Y, et al. *J Polym Sci, A: Polym Chem*, 2004, 42: 4765 ~ 4774
- [19] Li J, Gao T, Zhang W, et al. *Inorg Chem Commun*, 2003, 6: 1372 ~ 1374
- [20] Sun W H, Zhang W, Gao T, et al. *J Organomet Chem*, 2004, 689: 917 ~ 929
- [21] Keim W. *J Mol Cat*, 1989, 52: 19 ~ 25
- [22] Pietsch J, Braunstein P, Chauvin Y. *New J Chem*, 1998, 22: 467 ~ 472
- [23] Starzewski K A O, Witte J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1985, 24: 599
- [24] (a) Wang L Y, Sun W H, Han L Q, et al. *J Organomet Chem*, 2002, 658/1-2: 62-70; (b) George J P, Britovsek S P D, Baugh, O H, et al. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 345: 279 ~ 291.

The Nickel Complexes as Catalysts for Ethylene Oligomerization and Polymerization

SHI Qi song, YU Jian xiang, LIU Tai qi

(*Research Center of Ecomaterial, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102600, China*)

Abstract: The nickel catalysts for ethylene oligomerization and polymerization are of special relevance to catalysis, because of the easy synthesis and various catalytic properties influenced by the characteristics of the attached ligands. Recent progress of late transition metal complexes as catalysts has led to a renaissance in designing novel catalysts for polyolefins beyond the famous SHOP process. The nickel catalysts are interested of the varieties of complexes containing different ligands, which are coordinated with nickel center as the bidentate and tridentate ligands. In contract to the important set of heterogeneous catalysts, the homogeneous catalyst is a small share for polyolefins, however, the well defined complexes affect the microstructure of their products. The properties of polyethylene can be affected with adaptation of ligands coordinating to nickel center, so do the oligomers obtained with nickel complexes. Attracted to chemists, auxiliary ligand can improve the catalytic activity in one order of magnitude. In addition to the fast catalytic reaction, the active center can be confirmed through isolating the intermediate which produce the reliable catalytic activity. In the chapter, the development and progress of nickel complexes as catalysts for ethylene oligomerization and polymerization are discussed, and their advantage and disadvantage are also listed with future potentials in academic research and industrial applications.

Key words: Nickel complexes; Ethylene; Oligomerization; Polymerization