

烯烃聚合高性能 FI 催化剂的进展

金鹰泰¹, 李 刚¹, 曹丽辉¹, 蔡洪光¹, 巴晓微², 原宇平¹, 张学全¹, 董为民^{1*},
WOO Seong-ih³, CHO Hyun-yong³, CUI Li-qiang³, HONG Dae-sik³, JEONG Dong-wook³

(1. 中国科学院长春应用化学研究所高分子工程研究室, 长春 130022;

2. 长春工业大学生物工程学院, 长春 130012

3. Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Daejeon, 305-701, Korea)

摘要: FI 催化剂系一近几年发展起来的烯烃聚合高性能催化剂。以它的极高的活性、聚合物分子结构的可控性、多重活性聚合等特性而引人注目。本评述首先进行该催化剂的化学描述, 然后分别介绍该催化剂的主要特征、活性中心结构、聚合机理和应用, 重点介绍该催化剂的五大特征。

关键词: FI 催化剂; 烯烃聚合; 苯氧基亚胺配体

在过去的十年中, 继茂催化剂发展起来的非茂催化剂急速发展。据 Gibson 等统计^[1], 发表相关论文数目如图 1。其中由(a) 可见, 发表的论文数目逐年明显增加, 尤其是在 2000 年以后。由(b)可见, 始于第 3 周期元素^[2]的该催化剂中心原子现已覆盖着由第 4 到第 12 周期元素, 还包括第 13 周期元素。其中 1998 至 2001 年间, 以第 4 周期元素为中心原子的论文数目, 要比 1994 至 1997 年间增加 2.6 倍, 以第 10 周期元素为中心原子的论文数目增加 4 倍。然而, 1998 至 2001 年间以第 4 周期元素为中心原子的论文数目仍为同年第 10 周期元素的 1.8 倍。

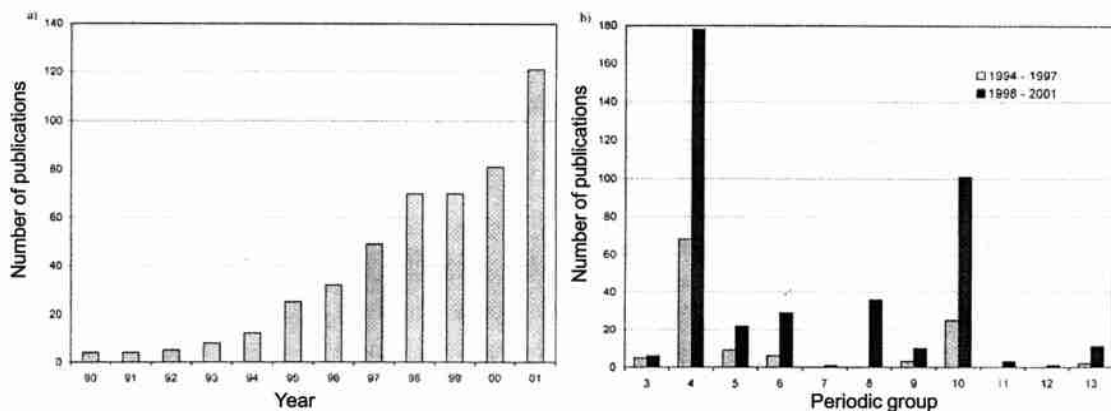


图 1 发表与非茂催化剂相关的论文数目

Figure 1 Numbers of publications on non-metallocene catalyst appearing in the academic literature

最近 6 年之间, 继以 Brookhart 类型为代表的非茂催化剂中, 又增添了一类新型非茂催化剂—FI 催化剂, 引起学术界和工业界的广泛注目^[3~14]。该催化剂由日本 Mitsui Chemicals 公司催化剂科学研究所的 Fujita 研究小组首先发现^[15]。据不完全统计, 迄今为止共发表 78 篇直接与 FI 催化剂有关的论文和专利。所谓 FI 催化剂是指用于烯烃聚合的一类催化剂体系, 由主催化剂—以苯氧基亚胺为配体的过渡金属配合物与助催化剂—甲氧基甲基铝(MAO), $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 或 $\text{MgCl}_2/2\text{-乙基-1-己氧基三异丁基铝}$ [$i\text{Bu}_m\text{Al}$

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”)项目(2003CB615601);

作者简介: 金鹰泰, 中国科学院长春应用化学研究所教授, 从事配位聚合和金属有机研究, ying6868@gmail.com.

* 通讯联系人。

(OR)_n]组成。FI 意指在日本语的发音中苯氧基亚胺配体读作“*Fenokishi-Imin Haiishi*”, 另一层意思来自“*Fujita group Invented catalyst*”, 据称是具有高性能的新型催化剂。

本文在描述该催化剂的组成和结构的基础上, 重点总结该催化剂的主要特征, 并介绍聚合机理和应用。

1 FI 催化剂的化学描述

1.1 主催化剂的组成和结构

主催化剂的通式示于图 2, 其中 R¹, R² 和 R³ 配体为烷基、芳基、硅烷基或含杂原子基团。两个苯氧基亚胺配体以双齿螯合于中心原子。M 为 Ti、Zr、Hf 或 V 等金属原子。用 X 射线衍射方法测定的一个典型的配合物 **1**(见图 3) 的结构如图 4^[16]。

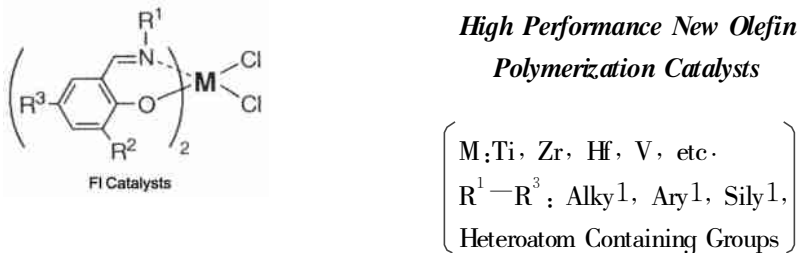


图 2 FI 主催化剂的通式

Figure 2 General formular of FI main catalysts

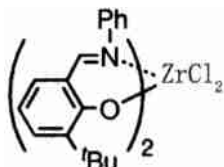
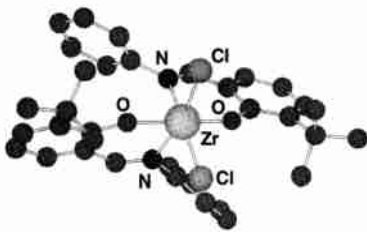


图 3 配合物 **1**

Figure 3 Complex **1**



Bond Distances(?)	
M—O	1.985(2)
M—N	2.355(2)
M—Cl	2.4234(9)
Bond Angles(°)	
O—M—O	165.5(1)
N—M—N	74.0(1)
Cl—M—Cl	100.38(5)

图 4 配合物 **1** 的晶体结构

Figure 4 Crystal structure of complex **1**

配合物 **1** 以 Zr 为中心形成扭曲的八面体结构, 具 C₂-对称。两个氧原子处于反式位置(O—Zr—O 键角为 165.5°), 而两个氮原子位于顺式位置(N—Zr—N 键角为 74.0°), 两个氯原子也位于顺式位置(Cl—Zr—Cl 键角为 100.4°)。¹H NMR 研究表明, 配合物 **1** 出现多重组, 可归属于以 A-E 五种异构体状态存在的亚胺-质子(见图 5), 并称之为潜在的异构体, 因为它们只存在于溶液这样一种特定条件下。另一方面, 基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算的相对形成能(Relative Fomation Energy, RFE)^[16]也列于图 5, 下面进一步讨论。

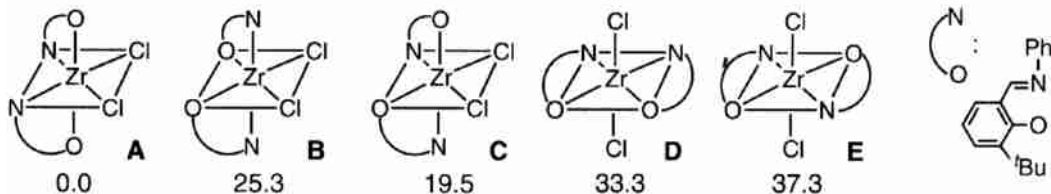


图 5 配合物 **1** 的五种异构体和它们的形成能(kJ/mol)

Figure 5 Five isomers of complex **1** and they RFE(kJ/mol)

1.2 主催化剂的合成

合成苯氧基亚胺配合物的路线通常按三步进行。取代苯酚和多聚甲醛在碱性条件下缩合生成取代

水杨醛^[17,18], 然后与一级胺反应得到取代苯氧基亚胺化合物, 最后与烷基锂和锆^[19]、钛^[20,21]、铪^[22]的氯化物反应生成相应的苯氧基亚胺配合物。一个代表性的锆配合物的合成路线见示意图 1。

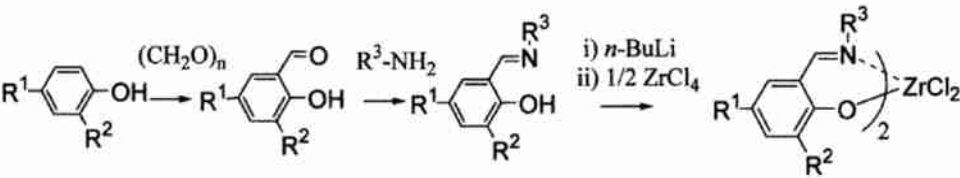


示意图 1 2-(取代苯氧基亚胺基)二氯化锆配合物的合成路线

Scheme 1 Synthesis route of zirconium complexes having two phenoxy-imine ligands

1.3 助催化剂与单体及聚合

主要采用 MAO, ⁱBu₃Al/Ph₃CB(C₆F₅)₄ (ⁱBu₃Al 可用 Et₃Al、Et₂AlCl 等烷基铝代替) 或 MgCl₂/ⁱBumAl(OR)_n 三种助催化剂。通常先将 MAO 加入到单体和溶剂的混合溶液中, 然后加入主催化剂进行聚合。第二种助催化剂条件下, 一般先将ⁱBu₃Al 分别加入到单体和溶剂及 Ph₃CB(C₆F₅)₄ 的混合溶液与主催化剂溶液中, 然后把后者加入到前者中进行聚合。第三种条件下, 首先通过无水 MgCl₂ 和 2-乙基-1-己醇反应合成 MgCl₂ 加合物。在单体和溶剂的混合溶液中, 加入ⁱBu₃Al 和加合物, 使其产生 MgCl₂/ⁱBumAl(OR)_n, 然后加入主催化剂进行聚合^[23]。

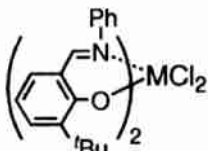
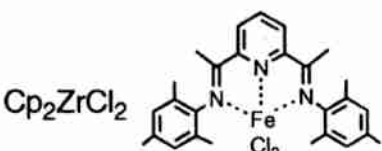
到目前研究的单体除乙烯和丙烯之外还有: 4-甲基-1-戊烯、1-癸烯、1-辛烯和 1-己烯等, 并研究了这些单体的均聚和共聚反应。

2 FI 催化剂的主要特征

2.1 极高的聚合活性

表 1 列出 Zr、Ti、Hf 三种 FI 催化剂与典型的茂和非茂催化剂聚合乙烯的活性数据。在相同的聚合条件下, 配合物 1-二[N-(3-特丁基邻羟苯亚甲基) 苯胺基]二氯化锆的聚合活性(519 kgPE •mmol 催化剂⁻¹ •h⁻¹)为 Cp₂ZrCl₂(20 kgPE •mmol 催化剂⁻¹ •h⁻¹)的 25 倍, 被认为在乙烯均聚中活性最高的催化剂之一。钛和铪配合物 2 和 3 也有相当高的聚合活性。

表 1 配合物 1~3 对乙烯聚合的活性^{a, b, [24, 25]}
Table 1 Polymerization activities of ethylene with complex 1, 2 and 3^{a, b, [24, 25]}

complex						
	M	1: Zr	2: Ti	3: Hf		
Activity ^b		519	3	26	20	41
<i>M_v</i> (×10 ³)		8	510	17	950	30

^a Conditions: cocat. MAO, 25 °C, 5 min, P(C₂H₄) 0.1 MPa. ^b kg-PE/mmol-cat/h

通过改变配体的结构, 可以提高 Zr-FI 催化剂进行乙烯聚合的催化活性。修饰 R² 取代基对聚合活性的影响示于图 6。按取代基大小顺序, 特丁基<三环癸烷基(金刚烷基)<异丙苯基<1, 1-二苯乙基, R² 取代基的体积越大聚合活性越高。当 R¹=苯基时, 聚合活性由 331(R²=特丁基, R³=甲基)提高到 2383。

$\text{kgPE} \cdot \text{mmol 催化剂}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($R^2=1$, 1-二苯乙基、 $R^3=\text{H}$)。当 $R^1=\text{环己基}$ 时, 聚合活性由 82 ($R^2=\text{特丁基}$ 、 $R^3=\text{甲基}$) 提高到 $6552 \text{ kgPE} \cdot \text{mmol 催化剂}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($R^2=1$, 1-二苯乙基、 $R^3=\text{H}$)。这一令人惊奇的聚合活性相当于 $64,900/\text{秒} \cdot \text{大气压}$ 转换频率 (TOF), 大于在相同条件下的 Cp_2ZrCl_2 的两个数量级, 并声称这一 TOF 值可能为常压下实现的最高记录, 包括烯烃聚合和其它所有催化剂反应^[24,25]。

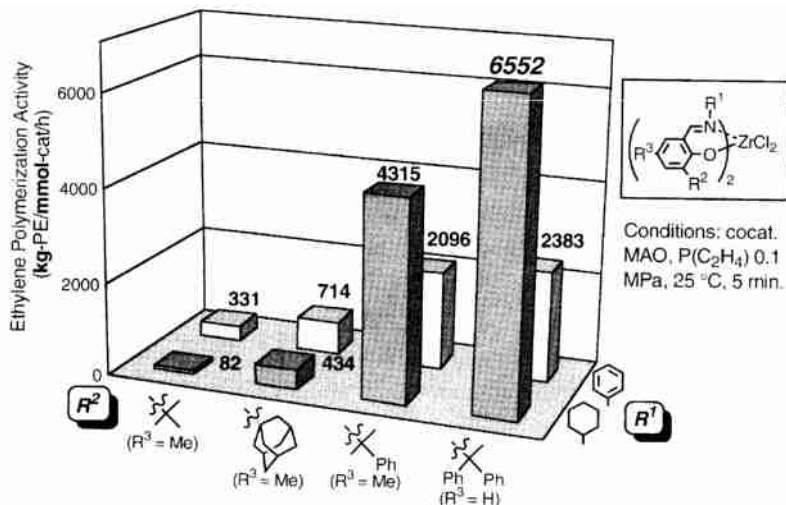


图 6 配体的结构与乙烯聚合活性关系

Figure 6 Increase of ethylene polymerization activities

对 R^2 取代基的影响, 认为有以下两个作用: R^2 取代基以其空间位阻, 可保护与中心原子直接连接的氧给予体, 要么阻止如 MAO 等 Lewis 酸的进攻, 要么保护与 Lewis 酸反应生成的阳离子活性中心。另一个作用是, 大的 R^2 取代基可促进阳离子活性中心和阴离子助催化剂的分离, 有利于单体向金属-碳之间插入^[24,25]。

2.2 可控性聚合物分子结构

2.2.1 聚合物分子量控制 由表 2 可见, R^1 取代基的体积越大, 相应的所得聚乙烯分子量越大, 其顺序为: 邻甲苯基 < 邻异丙苯基, 甲基 < 乙基及环丁基 < 环戊基。在所有的七个试验中, 改变配体 R^1 , 聚合物分子量由 1,400 至 2,200,000 范围内可控制。解释其原因是大的 R^1 取代基对阻止 $\beta\text{-H}$ 消除反应起到了关键作用。

令人注目的是, 在 50°C 常压条件下, 当配合物 **1** 以 MAO 为助催化剂时, 只能获得分子量为 8,000 的聚乙烯。然而 $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 为助催化剂时, 可获得分子量为 5,050,000 的聚乙烯, 是到目前合成的最高分子量的聚乙烯之一, 且聚合活性也较高 (示意图 2)^[16,21,26]。更为注目的是, 在 25°C 、常压条件下, 当配合物 **4** (甲氧基、三乙基硅烷基和甲基取代) 以 $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 为助催化剂时, 聚合物的分子量很高, 以至无法测定聚乙烯的分子量及其分布。如果在 70°C 、 0.9MPa 压力条件下, 配合物 **4** 以 $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 为助催化剂, 进行乙烯和丙烯的共聚, 则可获得含有 $20\text{mol}\%$ 聚丙烯, 重均分子量为 10,200,000 的共聚物 (分子量分布指数 $\text{Mw}/\text{Mn}=2.52$), 并聚合活性高达 $36 \text{ kg 共聚物} \cdot \text{mmol 催化剂}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (示意图 2)。据称在线形乙烯-丙烯共聚物中分子量最高。

用 $^1\text{H NMR}$ 研究配合物 **1** 和 $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 反应产物的结果表明, 在异丁基中的 $\beta\text{-H}$ 消除反应使亚胺基还原为氨基, 生成异丁烯和氨基配合物 (示意图 3)。进一步与 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 反应, 生成何种产物尚不清楚, 但至少可以肯定是在反应初期生成含铝的胺配合物^[16,22,26]。作者考虑到 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 不含 $\beta\text{-H}$, 可能是由于形成活性中心之前生成较为稳定的胺基配合物, 避免了进一步 $\beta\text{-H}$ 消除等副反应的发生, 因而提高了聚合物分子量。

表 2 聚乙烯分子量控制^[16, 25]
Table 2 Control of molecular weight of polyethylene^[16, 25]

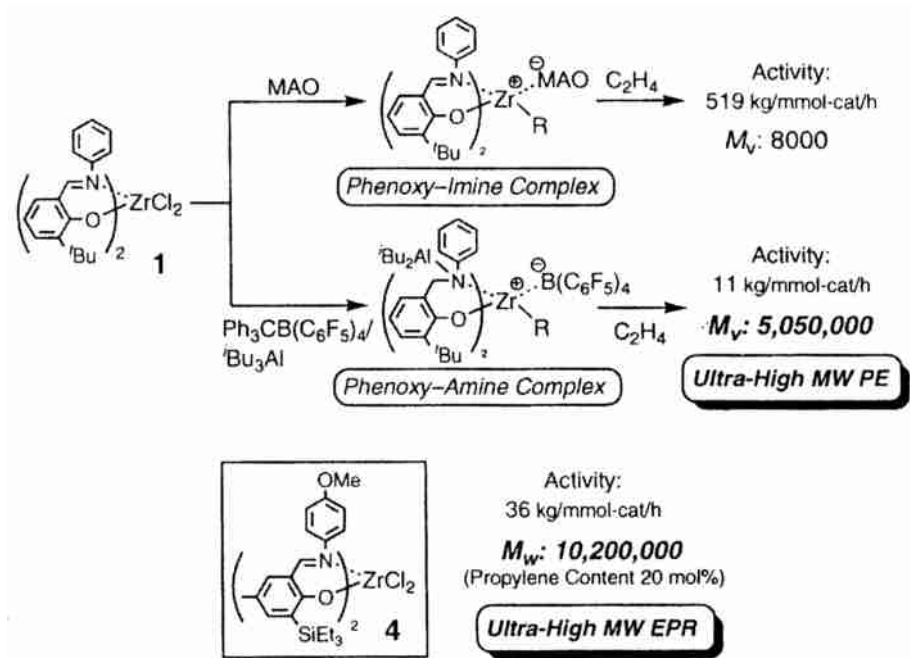
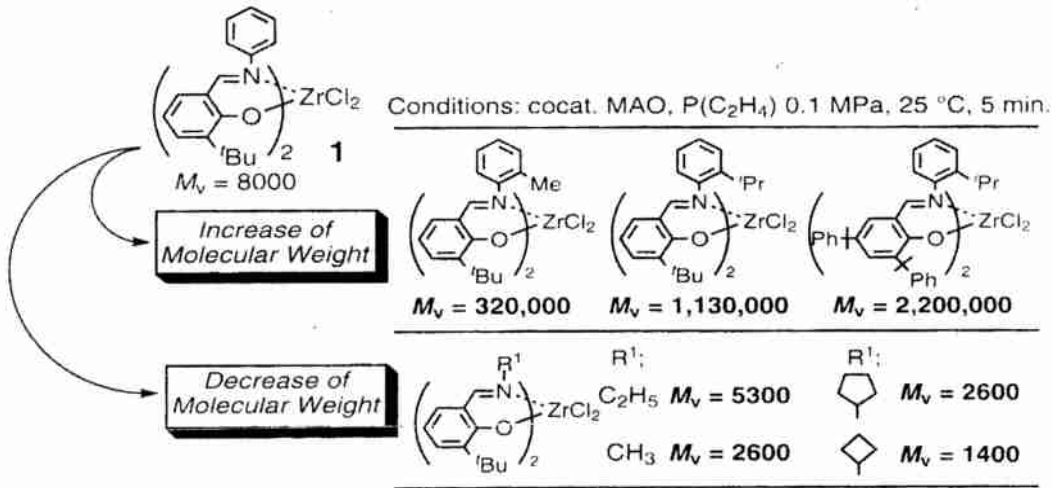


示意图 2 以ⁱBu₃Al/Ph₃CB(C₆F₅)₄为助催化剂的乙烯均聚与乙烯-丙烯共聚结果

Scheme 2 Ethylene or ethylene/propylene (co)polymerization with borate cocatalyst system

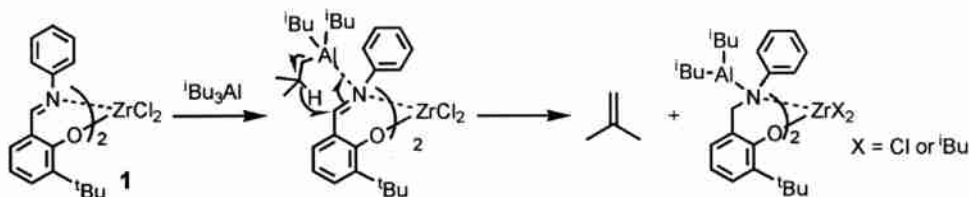


示意图 3 生成苯氧基胺配合物的反应式

Scheme 3 Reaction scheme for the formation of a phenoxy-amine complex

2.2.2 聚合物分子量分布控制 FI 催化剂在一定的条件下制备的聚乙烯具单、双或三峰分布^[27, 28]。配合物 **5** 以 MAO 为助催化剂聚合乙烯时,聚合物的分子量分布和聚合温度的关系如图 7 所示。在 0°C 下聚

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

合获得单峰聚合物,而在 25℃ 和 75℃ 下聚合分别获得双峰和三峰聚合物。只要改变温度就可以控制聚合物的分散类型,这是文献上报道的第一个例子。

如前所述,Zr-FI 配合物在溶液状态下存在五种潜在的异构体,且它们之间的 RFE 相差不大。因此它们之间的相互转换对温度的改变较敏感,同时存在几种活性中心在所难免。

2.2.3 聚合反应立体选择性控制 通过改变主催化剂的中心原子、配体或改变助催化剂等方法,用 FI 催化剂可以合成出无规^[22]、等规^[22]或间规^[29-33]聚丙烯。以氮原子上取代五氟苯基配合物 **6** 为例(见图 8),本节介绍其中 R² 取代基对聚合物间规度的影响。结果表明,邻位取代配体 R² 的体积对间规度(*rr*)有显著影响;R²=H 时 *rr*=43%;R²=Me 时 *rr*=50%;R²=ⁱPr 时 *rr*=75%;R²=^tBu 时 *rr*=87%;R²=Me₃Si 时 *rr*=93%。如果将这两者关系作图,发现有直线关系(见图 9)。

对茂系催化剂而言,一般公认具有 C₂-对称性的催化剂生成等规聚丙烯,而具有 C_s-对称性的则生成间规聚丙烯。然而,具有 C₂-对称性的 Ti-FI 配合物^[21]生成间规聚丙烯,表明对称性和聚合物立体规整性之间并不存在可预测的关系。鉴于邻位取代基空间位阻对聚合物立体规整性有如此明显的作用,无疑是配体结构支配立体规整性,并定名为“配体导向链端控制聚合(Ligand-directed chain-end control polymerization)”。这些配体如何进一步控制聚合物的立体规整性,尚待研究。

2.3 可实现多重活性聚合

许多 FI 催化剂可使乙烯^[33-35]和丙烯^[4,31,32,36]进行活性聚合,成功地合成出乙烯-丙烯嵌段共聚物,首次发现“多重活性聚合(Multiple living polymerization)”催化剂和对丙烯活性聚合的同时具高立体选择性催化剂^[4,31,32,36]。一个令人信服的结果是,配合物 **6**(见图 8)中 R²=^tBu 以 MAO 为助催化剂,在 50℃、0.1MPa 压力下,聚合乙烯的结果表明,聚合物的数均分子量(*M_n*)随聚合时间增加直线增加,且聚合物的 *M_w*/*M_n* 不随聚合时间而改变(见图 10)。

要获得活性聚合起因的信息,改变苯基(R¹)上的不同位置被氟取代的七种配合物 **8~14**,然后研究了乙烯的活性聚合行为(见图 11)。由图可见,所有邻位上氟取代配合物 **8~11** 可使聚乙烯产物的分子量分布非常窄(*M_w*/*M_n*=1.05~1.13),而在所有邻位上无氟取代的配合物 **12~14** 则 *M_w*/*M_n* 值约为 2,说明邻位取代氟是活性聚合所必须的。另一方面,用邻位上无氟取代的配合物所得聚合物以¹³C NMR 进行端基分析。结果发现在端基中甲基和乙烯基数目几乎相同。显然,在邻位无氟取代非活性聚合中,由于 β-H 转移作用而链转移反应占优势。

为进一步证实邻位取代氟的作用,对聚合活性种(图 12 左面)进行 DFT 计算。结果发现邻位上取代的氟原子和聚合物链末端中 β-H 之间的距离只有 0.2276nm,处于非成键相互吸引范围,并 C 和 β-H 之间距离变长(0.113nm)。由此邻位取代氟原子的可能的作用机理可描述如下(图 12 右面)。邻位取代氟原

Conditions: cocat. MAO, P(C₂H₄) 0.1 MPa, 5 min.

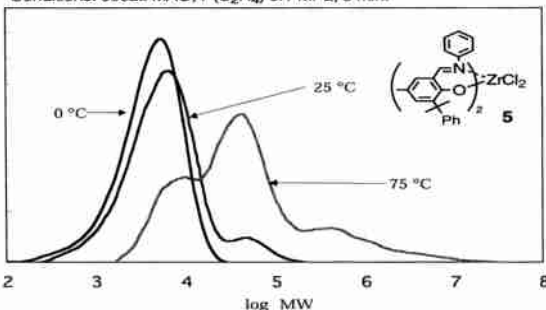


图 7 配合物 **5**/MAO 催化体系聚合的聚乙烯 GPC 曲线

Figure 7 GPC profile of polyethylene formed with complex **5**/MAO

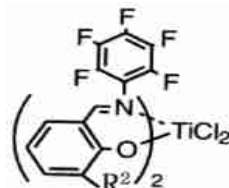


图 8 配合物 **6**

Figure 8 Complex **6**

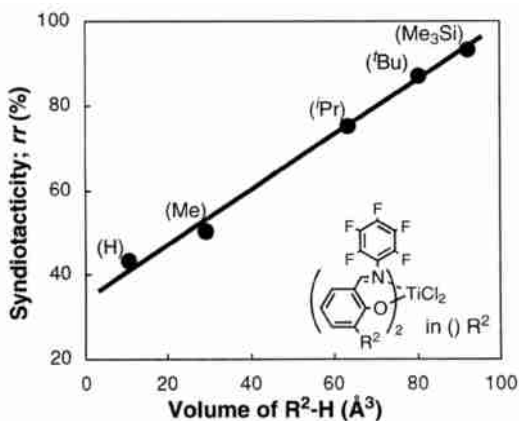


图 9 R²-H 体积和 *rr* 三元组关系

Figure 9 Plots of *rr* triad values as a function of calculated R²-H volume

子的配合物(a)在 MAO 的作用下生成阳离子催化剂活性中心(b), 乙烯插入于 Ti-CH₃ 键之间并形成八元环聚合活性中心(c)。这一 F—H 之间的相互作用, 很可能起阻止 β-H 转移作用。

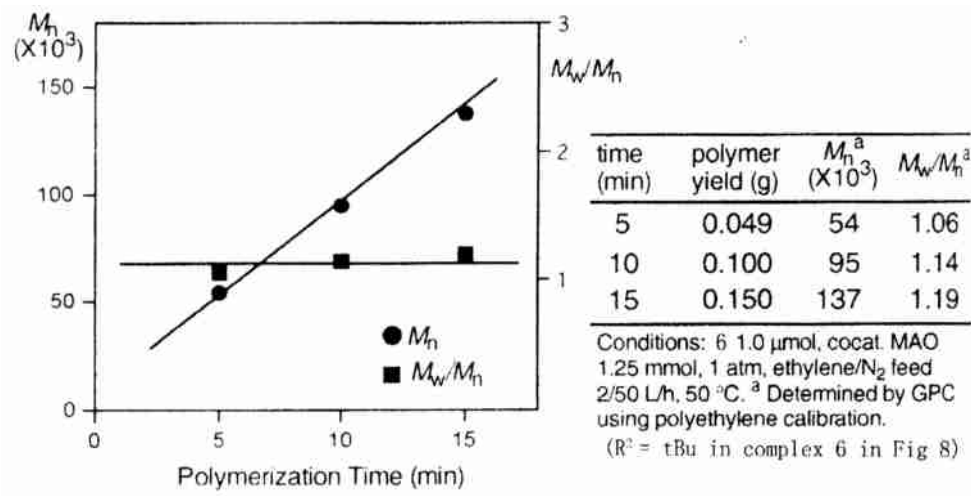


图 10 聚合时间与 M_n 和 M_w/M_n 关系

Figure 10 Plots of M_w and M_w/M_n as a function of polymerization time

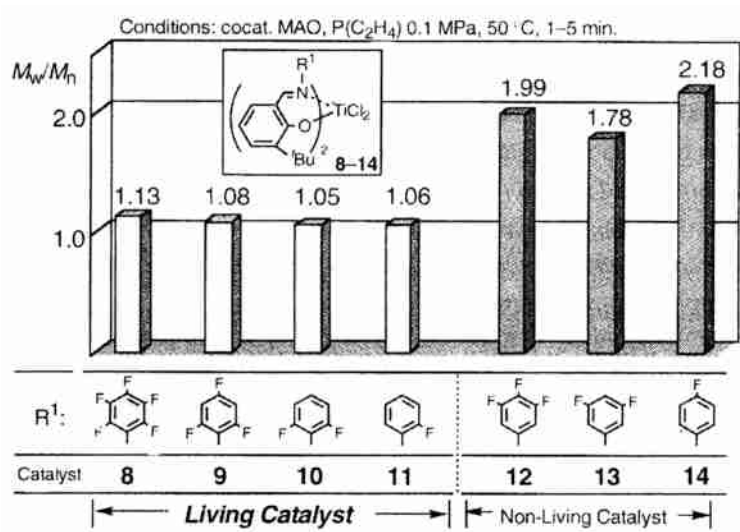


图 11 配合物 8~14 催化乙烯聚合

Figure 11 Ethylene polymerization catalyzed by complex 8~14

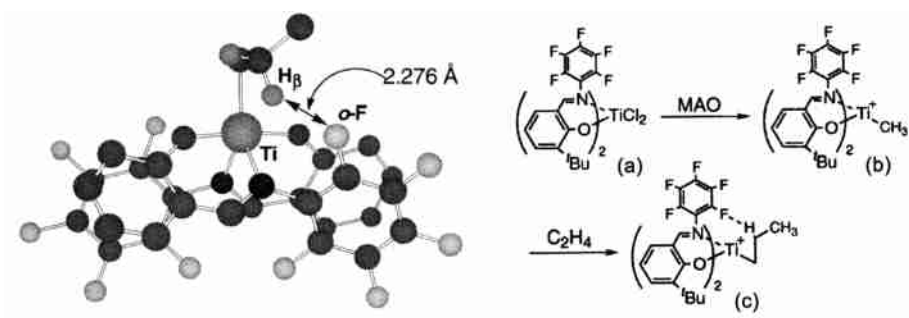


图 12 用 DFT 计算的配合物 8 衍生的活性种结构和生成聚合活性种机理

Figure 12 Structure of an active species derived from complex 8 calculated by DFT and formation mechanism of the active species

按照活性聚合定义,通常一个活性中心只能生成一个分子聚合物。这样势必导致催化剂效率恒定。配合物 **15** 以 MAO 为助催化剂并以 ZnEt_2 或 H_2 为链转移剂,首次实现“多重活性聚合”,是指每一个活性中心生成多个聚合物分子的活性聚合反应。下面以 ZnEt_2 为例说明。(A) 催化剂中加入乙烯进行活性聚合。(B) 在(A)中加入 ZnEt_2 实施链转移反应。(C) 接着进行聚合(示意图 4)。经(A)步骤得到聚合物 X 的 $M_n=36,700$, $M_w/M_n=1.20$, 经(A)至(C)步骤得到聚合物 Y 的 $M_n=37,100$, $M_w/M_n=1.31$ (见图 13)。这一惊喜的发现,提供一种简便而有效的制备单分散 Zn 端基聚乙烯的方法,开拓无数个功能性聚烯烃或包括聚烯烃在内的各种共聚物的合成途径。

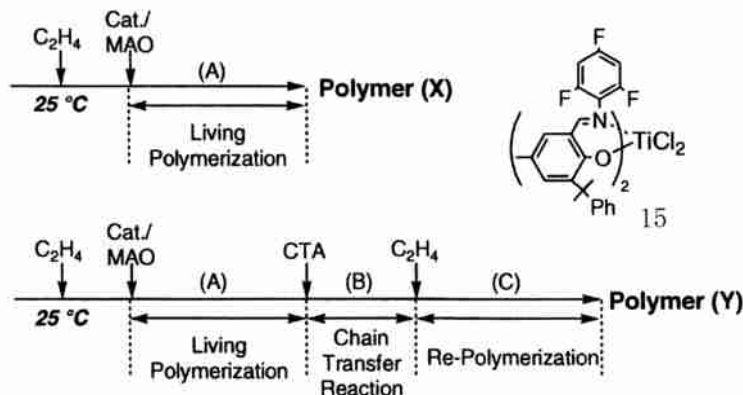


示意图 4 多重活性聚合

Scheme 4 Multiple living polymerization

2.4 可合成高乙基端基的聚乙烯^[26, 37, 38]

比较 R^1 被 3-、4-、5-、6-环烷基取代的配合物 **16~19** 实验 1~4 和试验 5 数据可见(见表 3),前者聚合物的分子量分布较窄,聚合活性较高,且乙基末端含量也较高,在 IV 族过渡金属催化烯烃聚合中为首例。如要合成高碳 α -烯烃为主要研究目的的话,最有意义的结果是由配合物 **16~18** 合成的聚乙烯。这意味着开拓一种较高纯度,高活性高碳 α -烯烃大单体的合成方法。这些环烷基和聚合物分子量关系目前还不清楚。

2.5 独特的助催化剂— $\text{MgCl}_2/i\text{Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ ^[23, 39~41]

2.5.1 无需特别合成 无论茂催化剂还是非茂催化剂, MAO 或硼化物作为助催化剂,是不可缺少的。然而它们的价格昂贵,一直在研究改进的方法。如 1.3 部分所述, $\text{MgCl}_2/i\text{Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ 助催化剂,不含 MAO 或硼化物,无需特别的合成,各组分只是按一定的比例混合即可。

2.5.2 高活性、高分子量和单一活性中心 配合物 **2**、**20** 和 **21** 以 $\text{MgCl}_2/i\text{Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ 为助催化剂聚合乙烯的结果表明,无论对聚合物分子量和及其分布还是聚合活性与 MAO 为助催化剂的相差无几(见表 4)。如果配合物 **22**(表 4 右下图)为主催化剂聚合乙烯,发现其聚合活性可达 $1,820 \text{ kgPE} \cdot \text{mmol 催化剂}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($M_v=5,090,000$ 粘均分子量),而以 MAO 为助催化剂聚合活性为 $1,640$ ($M_v=3,990,000$)。

2.5.3 高堆积密度粒状聚合物 聚乙烯的形态结构研究表明,多种 FI 主催化剂以 $\text{MgCl}_2/i\text{Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ 助催化剂可获得较均匀的颗粒状聚乙烯(图 14a,以配合物 **2** 为主催化剂),堆积密度达到 0.47 g/mL ,而以 MAO 为助催化剂则获得无序的块状聚乙烯(图 14b,以配合物 **2** 为主催化剂)。表明聚合反应发生在催化剂表面上, MgCl_2 起载体作用。但仍可获得窄分布 ($M_w/M_n=2.40\sim2.67$, MAO: $M_w/M_n=2.07\sim2.74$) 聚合物,属于单一活性中心催化剂。用载体催化剂获得如此窄的分子量分布结果尚未见文献报道。

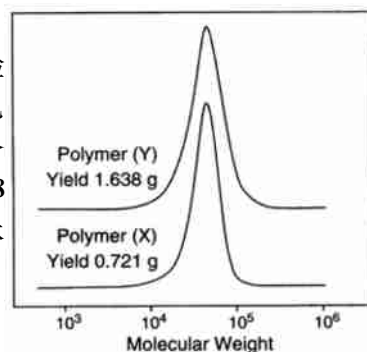


图 13 多重活性聚合聚乙烯的 GPC 曲线

Figure 13 GPC profile of polyethylene by multiple living polymerization

表 3 配合物 16~19 和 Cp₂ZrCl₂ 催化乙烯聚合结果^{a)}
Table 3 Results of ethylene polymerization with complexes 16~19 and Cp₂ZrCl₂^{a)}

Entry	1	2	3	4	5
Complex R ¹					Cp ₂ ZrCl ₂
M _w /10 ³ b)	4.7	2.1	3.8	13.8	636.0
M _w /M _n ^{b)}	1.81	1.52	1.82	1.75	2.61
Activity ^{c)}	38	30	116	204	27
Vinyl-terminated chain end/mol % ^{d)}	90	90	90	78	(52) ^{a)}

a) Polymerization conditions: 25℃; atmospheric ethylene(0.1MPa); MAO (1.25mmol);Toluene(250mL); Polymerization time, 5 min.
b) Determind by GPC using polyethylene calibration.
c) In kg-PE/mmol-Zr·h
d) Determined by ¹H NMR.
e) Calculated based on IR analysis.

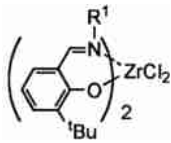


表 4 配合物 2、20 和 21 以 MgCl₂/ⁱBu_mAl(OR)_n 为助催化剂聚合乙烯的结果
Table 4 Ethylene polymerization with complexes 2, 20 and 21 using MgCl₂/ⁱBu_mAl(OR)_n as cocatalyst

Comple	Cocatalyst ^b	Activity ^c	M _w ^d (×10 ³)	M _w /M _n ^d
2	MgCl ₂ / ⁱ Bu _m Al(OR) _n	36	509	2.66
20	MgCl ₂ / ⁱ Bu _m Al(OR) _n	21	596	2.67
21	MgCl ₂ / ⁱ Bu _m Al(OR) _n	36	231	2.40
2	MAO	45	464	2.38
20	MAO	21	625	2.74
21	MAO	99	229	2.07

^a Conditions: 50℃, P(C₂H₄)0.9 MPa, 30min, complex 0.5μmol.
^b MgCl₂/ⁱBu_mAl(OR)_n: MgCl₂(0.4mmol), EHA(2.40mmol), ⁱBu₃Al(2.40mmol), MAO:1.25mmol. ^ckg-PE/mmol-cat/h. ^d Determined by GPC using polyethylene calibration.

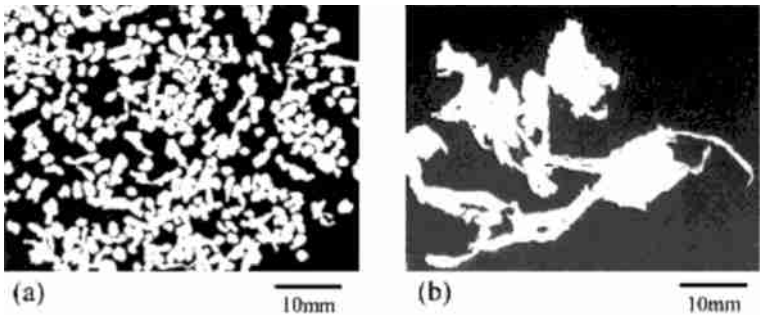
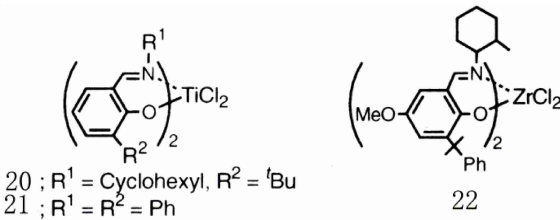


图 14 用(a) MgCl₂/ⁱBu_mAl(OR)_n 或 (b)MAO 为助催化剂的聚乙烯照片

Figure 14 Photographs of the polyethylenes using (a) MgCl₂/ⁱBu_mAl(OR)_n or (b) MAO as cocatalyst

2.5.4 高间同聚丙烯 这一类催化剂体系可进行丙烯的活性聚合,还可进行乙烯和丙烯共聚获得高丙烯含量、窄分布共聚物。有意思的是,配合物 **23**(见图 15)以 $\text{MgCl}_2/{}^i\text{Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ 助催化剂聚合丙烯得到很高间同度的聚丙烯,其熔点也相当高($[rr]$ 97%, T_m 155℃),而以 MAO 助催化剂 $[rr]$ 93%, T_m 152℃。 $\text{MgCl}_2/{}^i\text{Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ 系一聚合烯烃十分有效的助催化剂。

2.5.5 高活性、长寿命、热稳定钒催化剂 钒催化剂的严重的缺点是热稳定性差,容易还原成二价钒伴随着配体迁移而失活。由图 17 可见,配合物 **24**(见图 16)- $\text{MgCl}_2/\text{Et}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ 催化剂体系随聚合温度的提高显著增加聚合活性,相反 $\text{VOCl}_3\text{-MgCl}_2/\text{Et}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ 体系的活性明显下降,显然出配体作用的重要性。该催化体系不仅在较高温度下有很高的聚合活性,还具以下三种特征:(1) 实验结果表明,在 75℃ 条件下,配合物 **24**- $\text{MgCl}_2/\text{Et}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ 催化剂体系经 60min 聚合仍不失活,而 VOCl_3 催化体系 15min 失活;(2) 用前者体系合成的聚乙烯分子量如此之高($M_v = 50,000,000$),以至用通常方法无法测定 M_n 。如果在链转移剂 H_2 存在下进行聚合,聚合物的 $M_w/M_n \approx 2.5$,仍属单一活性中心催化剂;(3) 聚合物的形态结构为较均匀的颗粒状, MgCl_2 起载体作用。

总之,不能不说这一 V-FI 催化剂是高性能 FI 催化剂中的典型例子。正如 Fujita 所述“在烯烃聚合钒系催化剂研究中,达到决定性目标”。

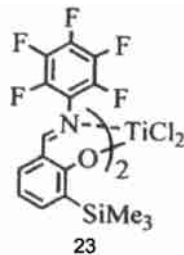


图 15 配合物 **23**
Figure 15 Complex **23**

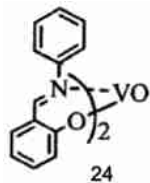


图 16 配合物 **24**
Figure 16 Complex **24**

3 FI 催化剂活性中心结构和聚合机理^[16, 32, 36, 44~46]

如 1.1 部分所述,证明主催化剂在溶液中以五种潜在的异构体存在。它们之间的异构化作用受配体、温度等条件的影响,进而支配聚合反应,如改变配体,要么异构体 A,要么异构体 B 占主导地位,进而要么进行活性聚合,要么进行非活性聚合。

以配合物 **1** 中的异构体 a(因为 RFE 看,异构体 a 占主要)基础(见图 5),并采用乙烯配位的甲基 Zr 阳离子配合物为活性中心的模型进行 DFT 计算。结果表明,X-射线测得的键角和计算的结果完全一致: $\angle\text{O-Zr-O}' = 165.5^\circ(168.8^\circ)$, $\angle\text{N-Zr-N}' = 74.0^\circ(77.0^\circ)$, $\angle\text{Cl-Zr-Cl}' = 100.4^\circ(103.2^\circ)$,扭角 $\text{Zr-N-C-C}' = 59.8^\circ(60.7^\circ)$,说明 DFT 计算是分析结构的有效的手段。X 射线分析结果两个 Cl 原子都以顺式构型存在,DFT 计算结果在阳离子催化剂活性中心上存在两个可用的顺式位置,乙烯-Zr-甲基键角为 74.6° (图 18 下面图),并与 Zr-N 同处一个平面,支持潜在的活性中心模型。另一个值得注意的结果是,乙烯插入后的 Zr-N 键键长和起始配合物的键长在 $0.2232 \sim 0.234\text{nm}$ 之间改变,而 Zr-O 键长不改变(图 18 上面图)。正是这一所谓“柔性电子互换”性质,可能满足电子和空间需要,有利于乙烯单体的配位和插入,引起高活性聚合,是一苯氧基亚胺配体的重要特性。作者认为一种可能的解释为:因为乙烯插入后的 Zr-N 键键长小于乙烯配位之后键长,增加乙烯进攻的有效空间,有利于乙烯单体的配位;单体配位后空间拥挤,在柔性电子的影响下,完成单体的插入;单体的插入又导致增加有效空间(乙烯插入后的 Zr-N 键键长等于乙烯配位之前的键长),照次循环进行聚合。

表 5 列出由 ^{13}C NMR 获得的配合物 **1~3**/MAO 催化聚合聚丙烯微观结构。

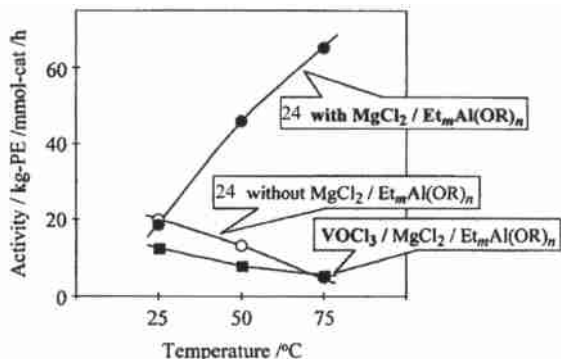


图 17 三种钒催化剂体系聚合乙烯时聚合温度和催化剂活性关系

Figure 17 Relationship between the polymerization temperature and the polymerization activity obtained with three kinds of vanadium catalyst

表 5 列出由 ^{13}C NMR 获得的配合物 **1~3**/MAO 催化聚合聚丙烯微观结构。

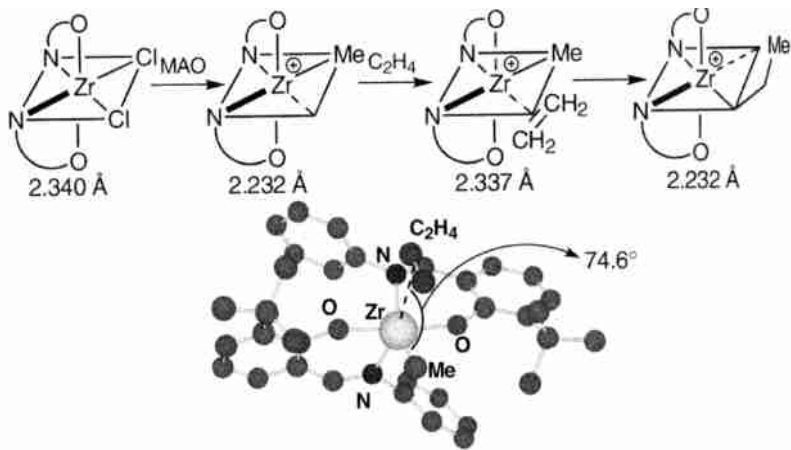


图 18 活性中心结构的计算
Figure 18 Calculated structure of active species

表 5 示意图 5 中配合物 1-3/MAO 催化聚合聚丙烯微观结构
Table 5 Macrostructures of the polypropylenes obtained with complexes 1-3/MAO in Scheme 5

Entry	Complex	Chain-end structures						Regio structures in diad sequence		
		<i>n</i> -Propyl ¹	Isobutyl ¹	Allyl ¹	Butenyls ^{a)}	Vinylidene Sat.	/Unsat. ^{b)}	HT	HH	TT
1	1	100	0	5	26/55/2	12	1.0	n·q. ^{e)}	n·q. ^{e)}	none
2	1	100	0	7	27/54/3	9	1.0	n·q. ^{e)}	n·q. ^{e)}	none
3	1	100	0	13	31/46/5	6	1.0	n·q. ^{e)}	n·q. ^{e)}	none
4	2	100	0	41	27/21/8	3	1.0	1.5	1	n·q. ^{e)}
5	2	100	0	47	23/30/0	0	1.0	5	1	n·q. ^{e)}
6	2	100	0	50	23/18/7	3	1.0	1.3	1	n·q. ^{e)}
7	3	78	22	13	27/53/7	0	1~1.2	5	1	n·q. ^{e)}
8	3	65	35	20	23/43/5	9	1~1.4	4~5	1	n·q. ^{e)}
9	3	50	50	29	18/23/5	25	2~2.2	2~3	1	n·q. ^{e)}

a) Ratio of 1-butenyl/*cis*-butenyl/*trans*-butenyl.
b) Ratio of saturated/unsaturated chain-ends.
c) Detected but could not be quantified.

表中由实验 1~6 数据可见：(1)端基中只含有正丙基-而不含有异丁基-和正丁基-，聚合反应始于第一个单体以 1,2-方式插入 M—H 键之间，接着第二个单体也以 1,2-方式插入；(2)饱和的和不饱和的端基数目相同，后者为 π -烯丙基-、1-丁烯基-、顺式-2-丁烯基-、反式-2-丁烯基-和亚乙烯基-的混合物，聚合物链全部都通过 β -H 转移而终止。所有聚合反应机理综合于示意图 5，其中每一个不饱和链的结构代表最终插入的两个单体的配向性。单体以 1,2-方式相继插入，然后经 β -H 转移生成亚乙烯基-末端；以 1,2-方式插入后接着 2,1-方式插入，经 β -H 转移生成各丁烯基-末端；以 2,1-方式相继插入，生成 π -烯丙基-末端；(3) 在饱和端基中，绝大部分为 π -烯丙基-和丁烯基-，2,1-方式插入使增长反应迟缓；(4) 配合物 2 所得丁烯基-含量小于配合物 1，配合物 2 即使 2,1-方式插入后仍允许 1,2-方式插入，可使增长反应继续进行获得分子量比后者大的聚合物。在相同的条件下 M_n 分别为 1,460 和 210；(5)正是由于配合物 2 允许 2,1-方式插入后仍允许 1,2-方式插入，产生头-头键并定量地测出其含量，而配合物 1 则不能。其它数据的解释，不在此赘述，总的聚合反应机理描述为示意图 5。

总之，对上述 Zr 催化体系而言，链增长反应主要按 1,2-插入方式进行。与此相反，相应的 Ti 催化体系则主要按 2,1-方式进行^[32,36,44,46]。

4 应用和结论

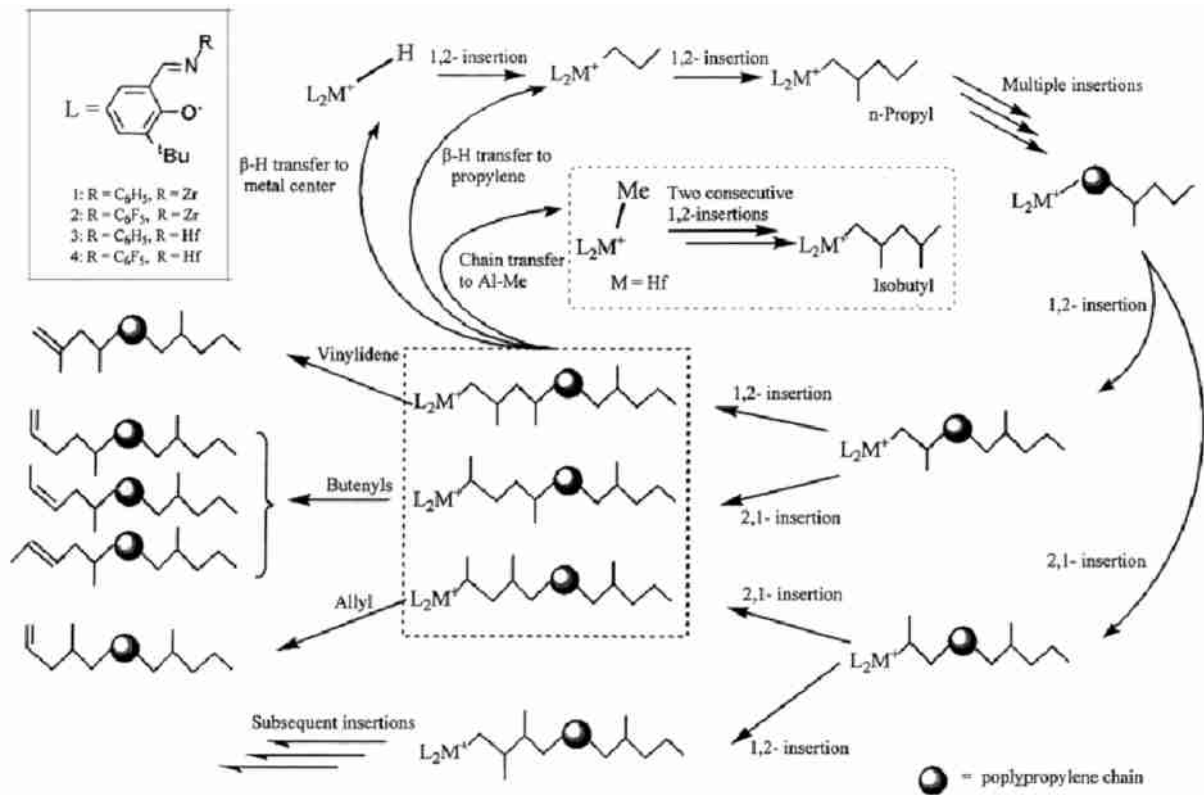


示意图 5 Zr-和 Hf-配合物/MAO 催化聚合聚丙烯链端结构

Scheme 5 Chain-end structures of the polypropylene s obtained with Zr- and Hf-FI catalysts activated by MAO

共聚物、高乙烯基聚乙烯、多分散聚乙烯、各种立构聚丙烯和超无规 α -烯烃聚合物等。它们在高性能材料,如人造骨骼、人造背斜两翼骨、防弹内衣、相容剂、添加剂、粘合剂、功能材料有潜在的应用前景^[47]。据报道,Mitsui Chemicals 公司把 FI 催化剂转交到该公司的生产技术研究所“正在开发生产聚乙烯工程”。

在此,从合成角度看,最为显著的成就与其说是合成出这些聚合物,倒不如说是设计并控制这些聚合物的合成过程,如,如何控制聚合活性、如何控制聚合物的分子结构等等。假如用配合物 **5** FI-Zr 催化剂进行聚乙烯工业化生产,在一套装置中,只要改变聚合温度即可生产三种不同产品。假如用配合物 **15** Ti-FI 催化剂进行聚乙烯工业化生产,可按预计的性能,生产出各种功能聚乙烯。假如用配合物 **24** V-FI 催化剂进行聚乙烯工业化生产,可生产出低成本、窄分布、高堆积密度产品。

FI 催化剂无疑是一类烯烃聚合高性能催化剂,无论对学术还是生产研究都有现实和潜在的意义。应当指出的是,以上所有成就来自计算机科学应用于催化剂设计中,尤其 DFT 计算。只有可靠的理论基础才能准确的设计出预计的催化剂结构,建议从事量子化学的人士积极参与。

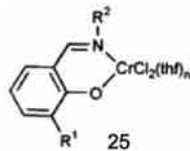


图 19 配合物 **25**
Figure 19 Complex **25**

还要不得不提出的是,在完成催化剂设计后,如何实施每一个试验? 近几年创建所谓“高效筛选(High Throughput Screening, HTS)工艺(methodology)”,成功地用于香料、药品等产品的生产。Jones 和他的同事^[48]在 Cr-FI 配合物 **25**(见图 19)中改变配体 $R^1 = A, B, C, D$ 和 $R^2 = 55$ 种不同氨基(计 220 个试验)研究对乙烯聚合的影响时,用 HTS 工艺一次进行 220 个实验,筛选出最佳配体条件(示意图 6)。据作者所见,现有称为组合催化剂装置(Combinatorial Catalysis Device, CCD)出售,包括色谱、红外、核磁分析装置。据介绍,将三位博士经一年才完成的实验,用这一套装置可在七天内完成。

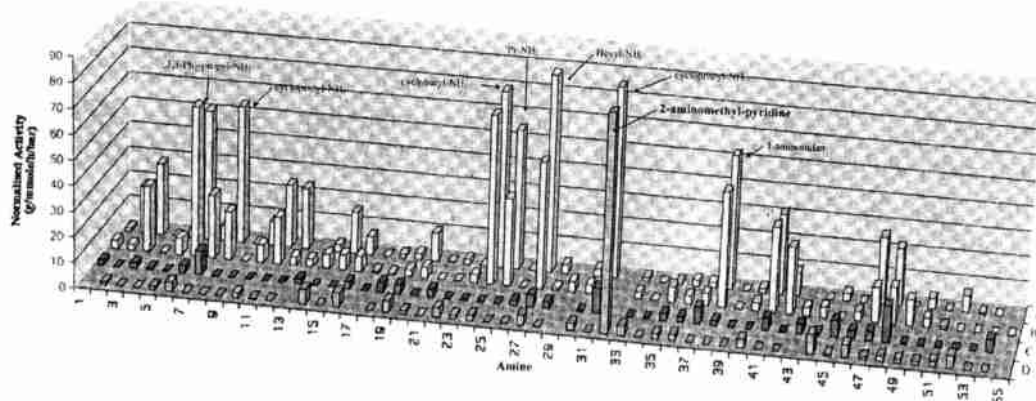


示意图 6 HTS 试验结果(MAO 为助催化剂)

Scheme 6 The results of HTS test MAO as cocatalyst

参考文献:

- [1] Gibson V C, Spitzmesser S K. Chem Rev, 2003, 103,283.
- [2] Shapiro P J, Bunel E, Schaefer W P, et al. Organometallics, 1990 ,9;867.
- [3] Strauch J, Warren T H., Erker G, et al. Inorg Chim Acta, 2000, 300~302;810.
- [4] Hustad P D, Tian J, Coates G W. J Am Chem Soc, 2001, 123, 5134.
- [5] Huang J, Lian B, Qian Y, et al. Macromolecules 2002, 35, 4871.
- [6] Corden J P, Errington W, Moore P, et al. Chem Commun 1999, 323.
- [7] Woodman P R, Munslow I J, Hitchcock P B, et al. J Chem Soc, Dalton Trans, 1999, 4069.
- [8] Woodman P R, Alcock N W, Munslow I J, et al. J Chem Soc, Dalton Trans, 2000, 3340.
- [9] Gibson V C, Mastroianni S, Newton C, et al. J Chem Soc, Dalton Trans, 2000, 1969.
- [10] Emslie D J H, Piers W E, MacDonald R. J Chem Soc, Dalton Trans 2002, 293.
- [11] Emslie D J H, Piers W E, Parvez M, et al. Organometallics, 2002, 21,4226.
- [12] Mitani M, Nakano T, and Fujita T. Chem Eur J, 2003, 9,2396.
- [13] Knight P D, Clarke A J, Kimberley B S, et al. Chem Commun, 2002, 352.
- [14] Jones D J, Gibson V C, Green S M, et al. Chem Commun, 2002, 1038.
- [15] Fujita T, Tohi Y, Mitani M, et al. EP, 0874005(1998), USP 6309997(2001).
- [16] Matsui S, Mitani M, Saito J, et al. J Am Chem Soc, 2001, 123,6847.
- [17] Wang R X., You X Z, Merg Q J, et al. Synth Commun, 1994, 24,1757.
- [18] Matsui S, Tohi Y, Mitani M, et al. Chem Lett, 1999, 1065.
- [19] Matsukawa N, Matsui S, Mitani M, et al. J Mol Cat A: Chemical, 2001,169;99.
- [20] Ishii S, Saito J, Mitani M, Mohri J, et al. J Mol Cat A: Chemical, 2002,179;11.
- [21] Saito J, Mitani M, Matsui S, et al. Macromol Chem Phys, 2002, 203;59.
- [22] Saito J, Onda M, Matsui S, et al. Macromol Rapid Commun, 2002, 23,1118.
- [23] Nakayama Y, Bando H, Sonobe Y, et al. J Cat, 2003, 215;171.
- [24] Matsui S, Fujita T. Catal Today, 2001,66;63.
- [25] Matsukawa N, Mitani M, Fujita T. Jap J Polym Sci and Tec, 2002,59;158.
- [26] Ishii S, Saito J, Matsuura S, Suzuki Y. Macromol Rapid Commun, 2002, 23,693.
- [27] Tohi Y, Nakano T, Makio H, et al. Macromol Chem Phys, 2004, 205;1179.
- [28] Tohi Y, Makio H, Matsui S, et al. Macromolecules, 2003, 36;523.
- [29] Furuyama R, Saito J, Ishii S, et al. J Mol Catal A: Chemical,2003, 200;31.
- [30] Saito J, Mitani M, Mohri J, et al. Chem Lett, 2001, 576.
- [31] Mitani M, Furuyama R, Mohri J, et al. J Am Chem Soc, 2002, 124;7888.
- [32] Mitani M, Furuyama R, Mohri J, et al. J Am Chem Soc, 2003, 125; 4293.
- [33] Saito J, Mitani M, Mohri, et al. J Angew Chem, 2001, 113,3002.

- [34] Saito J, Mitani M, Mohri J, et al. *Angew Chem, Chem Int Ed*, 2001, 40, 2918.
- [35] Mitani M, Mohri J, Yoshida Y, et al. *J Am Chem Soc*, 2002, 124, 3327.
- [36] Saito J, Mitani M, Onda M, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22, 1072.
- [37] Mitani M, Yoshida Y, Mohri J, et al. *WOP*, 55231. 2001.
- [38] Ishii S, Mitani M, Saito J, et al. *Chem Lett*, 2002, 740.
- [39] Nakayama Y, Bando H, Sonobe Y, et al. *J Mol Cat, A: Chemical*, 2004, 213, 141.
- [40] Nakayama Y, Bando H, Sonobe Y, et al. *Bull Chem Soc, Jpn*, 2004, 77, 617.
- [41] Nakayama Y, Bando H, Sonobe Y, et al. *Chem Lett*, 2003, 32, 766.
- [42] Makio H, Fujita T. *Macromol Symp*, 2004, 213, 221.
- [43] Ishii S, Furuyama R, Matsukawa N, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24, 452.
- [44] Lamberti M, Pappalardo D, Zambelli A, et al. *Macromolecules*, 2002, 35, 658.
- [45] Makio H, Tohi H, Saito J, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24, 894.
- [46] Hustad P D, Tian J, Coates G W. *J Am Chem Soc*, 2002, 124, 3614.
- [47] Nakayama Y, Mitani M, Bando H, et al. *Chem Inform*, 2004, 35, 16.
- [48] Jones D J, Gibson V C, Greenb S M, et al. *Chem Commun*, 2002, 1038.

Progress in High Performance FI Catalyst for Olefin Polymerizations

JIN Ying-Tai¹, LI Gang¹, CAO Li-Hui¹, CAI Hong-Guang¹,
BA Xiao-Wei², YUAN Yu-Ping¹, ZHANG Xue-Quan¹, DONG Wei-Min^{1*}
WOO Seong-ih³, CHO Hyun-yong³, CUI Li-qiang³, HONG Dae-sik³, JEONG Dong-wook³

- (1. *Laboratory of Polymer Engineering, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;*
2. *Changchun University of Technology, Bivemgineering Institute, Changchun 130012, China;*
3. *Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of
Science and Technology, Daejeon, 305-701, Korea)*

Abstract: FI catalyst as a high performance catalyst is developed for olefin polymerization in recent years. The catalyst has attracted much attention, because of very high polymerization activity, structural control of polyolefins with facility, multiple living polymerization and so on. Chemical description of the catalyst is recounted first, and then five main characteristics with emphasis, structure of active species of the catalyst, polymerization mechanism, and application are presented respectively in the review with 5 Tables, 6 Schemes, 19 Figures, 25 Complexes, and 48 references.

Key words: FI catalyst; Olefin polymerization; Phenoxy-imine ligand