

均相铬催化剂在烯烃聚合中的应用

徐铁齐*

(大连理工大学化学学院, 大连 116023)

摘要: 非均相铬催化剂广泛应用于乙烯聚合的工业生产中。人们通过模型化非均相铬催化体系, 对聚合过程有了更加清晰的认识, 从而加速了均相铬催化剂的发展。虽然这些铬类均相催化剂具有巨大的应用价值, 然而, 这类催化剂由于本省具有顺磁性, 很难进行结构表征, 因而发展缓慢。随着测试技术的发展, 顺磁性铬化合物的表征手段也丰富起来。单晶 X 射线衍射方法降低了铬化合物测试的难度, 成为顺磁性化合物常规测试手段。近年来, 由于对高性能聚烯烃产品的需求, 使得很多研究小组不断研究出结构新颖的均相铬催化剂, 本文综述了近年来铬烯烃聚合催化剂的研究结果。

关键词: 铬化合物; 烯烃聚合; 均相催化

聚烯烃作为世界上使用最广泛的合成原材料广泛应用于我们日常的生产和生活中。近几十年来, 由于对高性能聚烯烃产品需求量的增加使得更多的研究机构去设计、开发新型的烯烃聚合催化剂。金属铬化合物是众多烯烃催化剂中的重要一类, 广泛应用于乙烯聚合、齐聚等。目前, 全球大约有 1/3 的聚乙烯是由 Phillips 催化剂 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ ^[1] 和 Unipol 催化剂 $\text{Cp}_2\text{Cr}/\text{SiO}_2$ ^[2] 制得。这种非均相催化剂的突出的优点是不需要任何助催化剂(如 AlR_3 和 MAO“甲基铝氧烷”等)就能实现高的聚合活性。但是, 该类催化剂的催化机理和活性中心至今还不太清楚, 为了解决这一问题, 进而改进催化剂的性能, 许多研究小组进行了均相铬金属催化剂的设计、合成和性能研究。但是, 相对于 Ziegler-Natta 催化剂, 铬类均相催化剂报道的还是相对较少, 主要原因是由于 Cr(III) 的顺磁性带来的表征困难。本文就目前均相铬催化剂的研究进展作一介绍。

1 茂铬金属系列配合物

1.1 MAO 作为助催化剂

Theopold 课题组^[3]把铬引入到经典的限制几何构型配体 $\eta^5-(\text{Me}_4\text{C}_5)\text{SiMe}_2^t\text{Bu}$ 中, 得到的催化剂 **1** 对乙烯聚合具有一定的活性, 然而, 当用 1-己烯取代甲苯做溶剂时, 得到的仍然是聚乙烯而不是乙烯和 1-己烯共聚物, 显示出这个催化剂对乙烯的选择性比其它的烯烃要高。Jolly 课题组^[4]报道了一系列含悬垂杂原子的茂铬催化剂 **2** 和 **3**, 其中化合物 **3** ($\text{R}_1 = \text{Me}$, $\text{X} = \text{Cl}$) 在 MAO 存在条件下, 对丙烯均聚、丙烯和降冰片烯共聚都有活性, 并且仅需要相对较低的 MAO 作为助催化剂。该类催化剂在室温和 2bar 的乙烯压力下对乙烯也有高的活性 [$10500 \text{ g PE (mmol Cr)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$], 得到的聚乙烯具有高分子量、窄分子量分布的特点。通过结构和活性之间关系的比较发现茂环与氮原子之间链的长度对催化活性影响很小, 而杂原子是否与铬金属中心配位对活性有很大影响, 该类化合物也可以催化乙烯与 1-己烯共聚, 得到低分子量共聚物, 活性 $40000 \text{ g (mmol Cr)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 同时, 也可以催化丙烯与 1-己烯共聚, 活性约为 $300 \text{ g (mmol Cr)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。Enders 课题组^[5]把 *N,N*-二甲基苯胺和喹啉引入到配体中, 进而得到一系列茂铬催化剂 **4** 和 **5**, 其中化合物 **5** 在 MAO 存在条件下对乙烯聚合的活性达到 $3640 \text{ g PE (mmol Cr)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 并且对丙烯均聚也有一定的活性。钱延龙课题组^[6]利用富烯与吡啶或者 *N,N*-二甲基苯胺相连得到的配体进一步合成得到茂铬催化剂 **6-8**, 并进行了乙烯均聚、乙烯与 1-己烯共聚的实验, 其中化合物 **8** 表

收稿: 2011-07-15; 修回: 2011-07-29;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (Nos. 20804006);

作者简介: 徐铁齐, 男, 31 岁, 讲师, 从事烯烃聚合研究。Email: tqxu@dlut.edu.cn, 0411-84986257;

现出最好的活性,同时系统研究了茂环的化学环境变化以及茂环与吡啶(苯胺)之间的桥基变化对聚合活性的影响。结果显示,这些因素对聚合行为都有较大影响。最近,Tamm 课题组^[7]报道了化合物 **9** 对乙烯聚合显示出高的催化活性,达到 $2125 \text{ g PE (mmol Cr)}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。

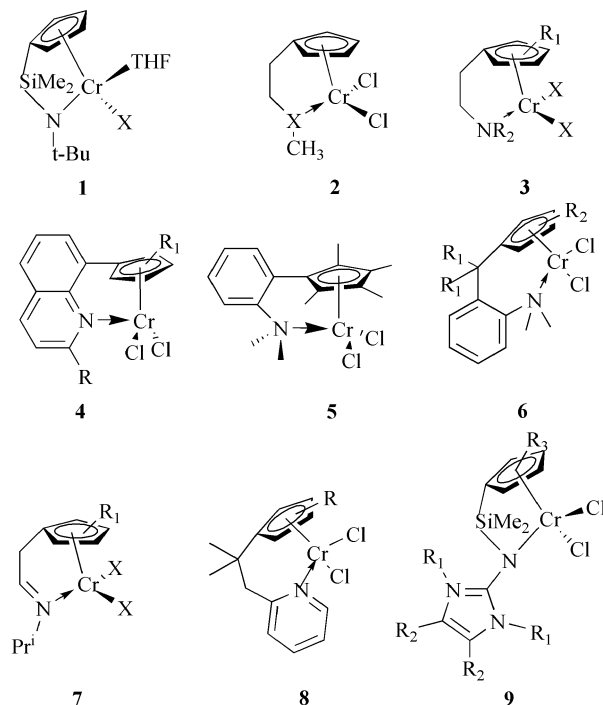


图 1 MAO 活化的茂金属铬催化剂

Figure 1 MAO activated metallocene chromium catalysts

1.2 烷基铝作为助催化剂

茂金属催化剂为了实现高的催化活性必须使用大量的甲基铝氧烷(MAO)或者昂贵的氟硼酸盐 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 作为助催化剂,这必然会增加这类催化体系的价格,同时也增加了聚烯烃产品的灰(Al_2O_3)含量。因此,这就需要发展新的催化体系,在这个体系中不需要大量助催化剂就可以实现高的催化活性。最近,利用少量烷基铝活化的茂金属铬催化剂得到了关注。

Jolly 课题组^[8]报道了催化剂 **10**,在 50 atm 乙烯压力下对乙烯聚合的活性为 $42 \text{ g PE (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1}$,Gabbai 课题组^[9]报道了催化剂 **11**,在 1 atm 下对乙烯齐聚的活性为 $210 \text{ g PE (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。最近,母瀛课题组^[10,11]报道了非桥联环戊二烯水杨醛亚胺铬化合物 **12**,在以少量烷基铝($\text{Al}:\text{Cr} = 25$)为助催化剂时能以较高的催化活性 ($4044 \text{ g PE (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1}$)得到高分子量线性聚乙烯。并发现,亚胺氮原子上取代基体积减小,活性增高,烷基铝中烷基体积减小,活性增高,烷基铝用量增大,活性降低。基于这些发现,他们认为是烷基铝与金属铬中心形成的双中心金属化合物与金属乙烯配合物之间存在着一个平衡,随着烷基铝的加入平衡向左移动,阻碍乙烯插入,活性降低。较低的烷基铝用量和活性对烷基铝较低的依赖性证明了此种催化体系中活性中心可能是一种中性化合物,即起催化作用的是活化后产生的配合物 **12** 的烷基化合物。随后,他们又报道了非桥联环戊二烯苯酚铬化合物 **13**,该化合物对乙烯聚合具有高的催化活性,达到 $1068 \text{ PE (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1}$,而化合物 **14** 表现出活性高达 $9120 \text{ g PE (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1}$,更有意思的是当加入和催化剂等当量的 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,催化活性进一步提高,达到 $15600 \text{ g PE (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。金国新课题组^[12]也报道了一系列非桥联 β 单酮亚胺(**15**)、 β 双酮亚胺(**16**)及羟基茚满酮(**17**)亚胺环戊二烯铬配合物,在三乙基铝作助催化剂($\text{Al}:\text{Cr} = 25$),表现出高的催化活性($1.68 \times 10^5 \text{ PE (mol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1}$)。

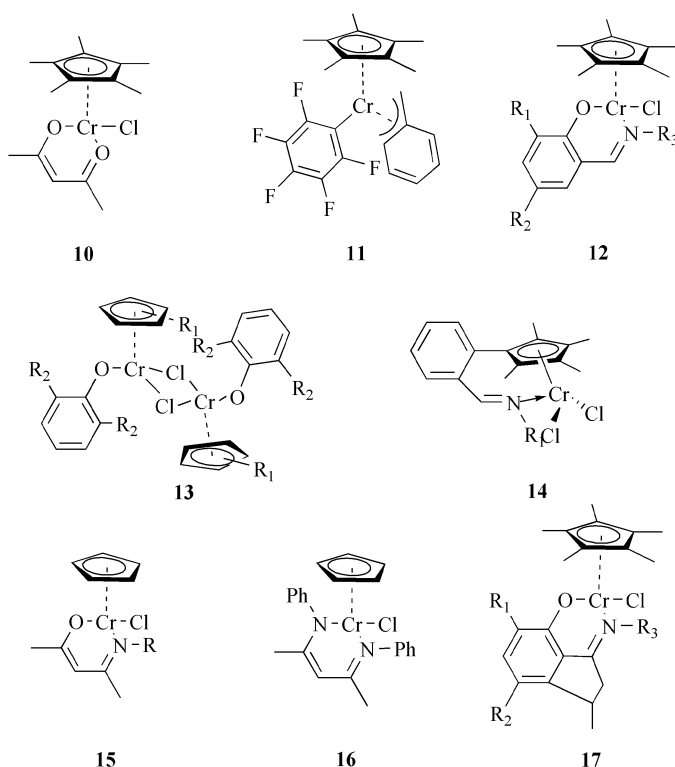


图 2 烷基铝活化的茂金属铬催化剂

Figure 2 Alkylaluminum activated metallocene chromium catalysts

2 非茂铬金属系列催化剂

近年来,报道的铬金属烯烃催化剂主要是以西佛碱配体、 β -二亚胺配体及含有氧、氮、硫及磷等原子的三齿配体。所制得的催化剂主要用于乙烯齐聚及线性聚乙烯的制备。1998 年 Gibson 课题组^[13]报道了用 β -二亚胺和吡咯亚胺类铬催化剂 **18** 和 **19** 在 Et_2AlCl 做助催化剂催化聚乙烯时,活性高于 MAO,最高活性可达到 $118 \text{ g PE (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$,并得到高分子量聚乙烯 ($M_w = 925000$)。Theopold 课题组^[14]利用化合物 **20** 模拟 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ 的结构,发现该催化剂不仅可以进行乙烯均聚,还可以催化乙烯与丙烯共聚,但得到很宽分子量分布的乙丙共聚物 ($M_w/M_n = 53.9$, $M_n = 2050$)。随后他们报道了化合物 **21** ($\text{BARF} = \text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2-3,5\}_4$) 在室温条件下可以催化乙烯活性聚合。Gibson 课题组报道了含有 N, O 螯合配体的催化剂 **22**^[16],在 Et_2AlCl 作助催化剂的条件下催化活性为 $96 \text{ g PE (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$,明显高于以还原西佛碱为配体的化合物 **23**^[17]。随后,他们报道了^[18]催化剂 **24**,当氧原子邻位是大体积的取代基,氮原子上是小体积取代基时,该催化剂活性最高。更有意思的是,当在配体中增加一个中性的吡啶基时,得到催化剂 **25**,其活性可以达到 $6970 \text{ PE (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 。K⁺ hn 课题组^[19]报道了催化剂 **26**,该催化剂对乙烯聚合显示高的催化活性,其中氮原子上取代基对活性影响很大,最高活性可达 $717 \text{ PE (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$,而当 $\text{R} = 3\text{-丙基-庚基}$ 时,只能得到乙烯三聚产物。Cavell 课题组^[20]利用二桥连或三桥连的咪唑配体,得到化合物 **27**,用该催化剂同 MMAO 可选择性地将乙烯齐聚为链状的烯烃,选择性为 79%。我们也报道了胺-亚胺铬化合物 **28**,该催化剂对乙烯聚合表现出高的催化活性^[21]。催化剂 **29**^[22]对乙烯聚合不仅具有高的催化活性 $1000 \text{ g 齐聚物 (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$,而且具有高的选择性,三聚产物 1-己烯在齐聚物中占 90% 以上,通过对芳基氮原子上取代基的改变,也可以得到乙烯四聚的产物,活性达到 $272 \text{ g 齐聚物 (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, C_8 组分达到 68.3%,1-辛烯达到 98.8%。Gibson 课题组^[23]报道了催化剂 **30** ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$) 对乙烯齐聚具有非常高的活性,达到 $40440 \text{ g 齐聚物 (mmol Cr)}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$,并且 α -烯烃的含量达到 93%。孙文华课题组^[24]也进行了烯烃

齐聚的研究,开发得到了催化剂 **30—32**, 它们对乙烯齐聚显示高的催化活性。化合物 **33** 对乙烯聚合也显示出的催化活性^[25]。

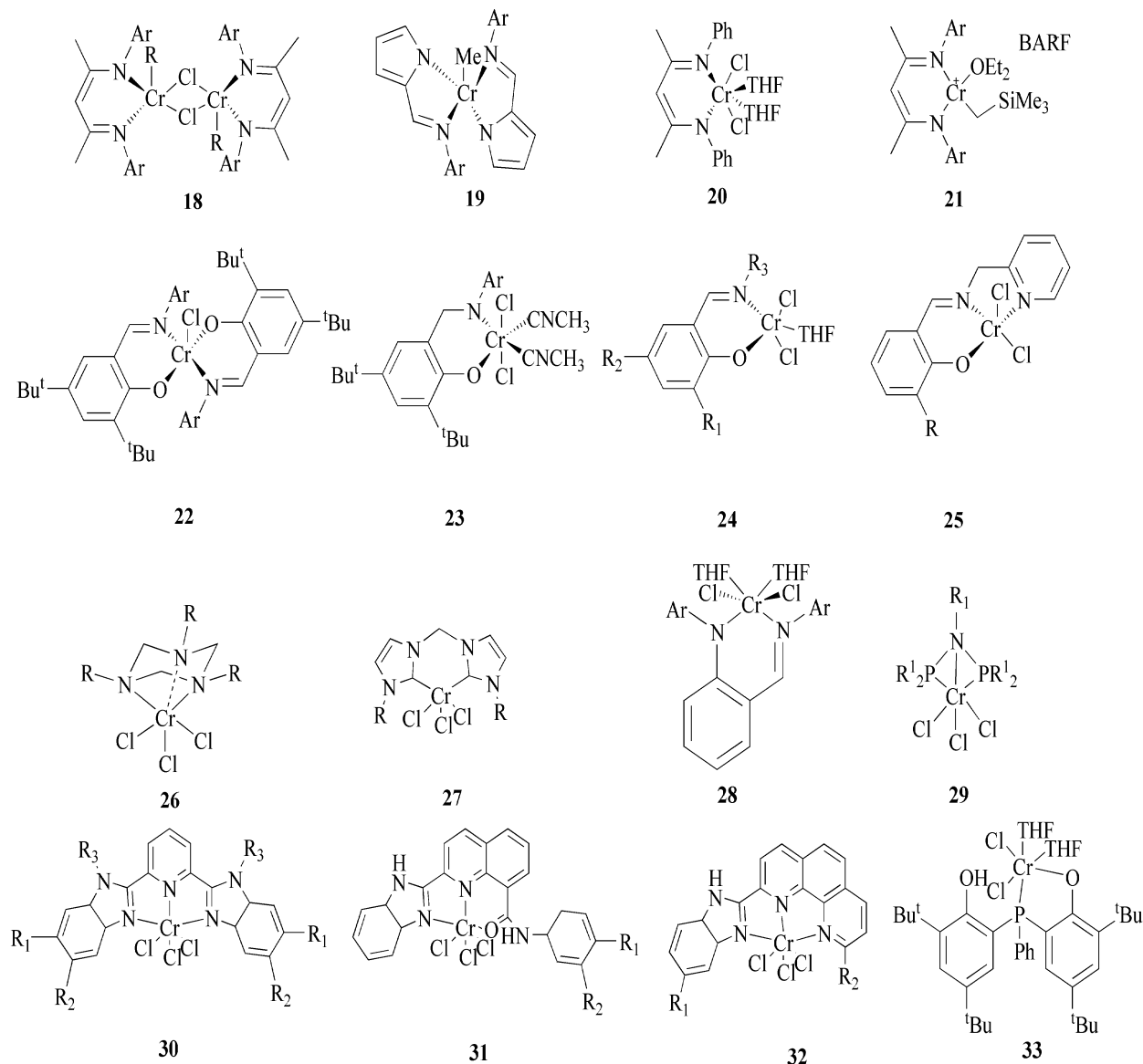


图 3 非茂铬金属铬催化剂

Figure 3 Nonmetallocene chromium catalysts

3 展望

在过去的几十年中,铬金属烯烃聚合催化剂得到了巨大的发展,从最初的非均相铬催化剂发展到茂金属铬催化剂、非茂金属铬催化剂。在这样的发展过程中,人们对铬金属烯烃聚合催化剂的催化机理、活性中间体有了一定的了解,并可以通过催化剂结构调整对催化性质进行调控。目前,已经发现了一些高活性的金属铬乙烯聚合催化剂,并可以通过结构调整得到不同分子量的聚乙烯。但是,和报道最多的金属钛(锆)催化剂相似,大部分金属铬催化剂也需要大量的 MAO 作为助催化剂,这必然会提到聚合成本、降低聚合物的质量(灰分含量高),极大地限制了其发展。为此,一些研究小组开发出了一些以少量烷基铝为助催化剂的催化体系,他们在只用少量烷基铝做助催化剂时就可以使催化剂实现高的催化活性,最高的活性已经接近 MAO 做助催化剂的茂金属铬体系。虽然,上述这类催化体系实现了低成本、高活性

聚合,但是这仅限于乙烯聚合,而对于其它 α -烯烃的均聚及与乙烯共聚还没有报道。另一方面,非茂金属催化剂在催化乙烯齐聚方面具有很好的效果,是目前主要制备乙烯齐聚的催化剂,目前,已经可以高活性的实现乙烯齐聚反应,但是在产物的选择性上还是有很大的提升空间。因此,在未来的研究中,用于 α -烯烃的均聚及与乙烯共聚的烷基铝活化茂金属铬催化体系和用于高选择性乙烯齐聚非茂铬催化体系将成为科研小组的研究热点。

参考文献:

- [1] (a) Karol F J, Karapinka G L, Wu C, Dow A W, Johnson R N, Carriek W L. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1972, 10, 2621~2624. (b) Karapinka G L. *USP* 3,709,853.
- [2] Karol F J, Wu C, Reichle W T, Maraschin N J. *J Catal*, 1979, 60, 68~72.
- [3] Liang Y, Yap G P A, Rheingold A L. *Organometallics*, 1996, 15, 5284~5286.
- [4] (a) Emrich R, Heinemann O, Jolly P W, Krüger C, Verhovnik G P J. *Organometallics*, 1997, 16, 1511~1513. (b) Döhring A, Grehre J, Jolly P W, Kryger B, Rust J, Verhovnik G P J. *Organometallics*, 2000, 19, 388~402. (c) Döhring A, Jensen V R, Jolly P W, Thiel W, Weber J C. *Organometallics*, 2001, 20, 2234~2245.
- [5] Enders M, Fernández P, Ludwig G, Pritzkow H. *Organometallics*, 2001, 20, 5005~5007.
- [6] Zhang H, Ma J, Qian Y, Huang J. *Organometallics*, 2004, 23, 5681~5688.
- [7] Randall S, Jones P G, Tamm M. *Organometallics*, 2008, 27, 3232~3239.
- [8] Heinemann O, Jolly P W, Krüger C, Verhovnik G P J. *J Organomet Chem*, 1998, 553, 477.
- [9] Mani G, Gabbai F P. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43, 2263.
- [10] (a) Xu T, Mu Y, Gao W, Ni J, Ye L, Tao Y. *J Am Chem Soc*, 2007, 129, 2236~2237; (b) Sun M, Mu Y, Wu Q, Gao W, Ye L. *New J Chem*, 2010, 34, 2979~2987.
- [11] Sun M, Mu Y, Liu Y, Wu Q, Ye L. *Organometallics*, 2011, 30, 669~675.
- [12] (a) Huang Y, Jin G. *Dalton Trans*, 2009, 767~769; (b) Huang Y, Yu W, Jin G. *Organometallics*, 2009, 28, 4170~4174.
- [13] (a) Gibson V C, Maddox P J, Newton C, Redshaw C, Solan G A, White A J P, Williams D. *Chem Commun*, 1998, 1651~1652; (b) Gibson V C, Newton C, Redshaw C, Solan G A, White A J P, Williams D. *Eur J Inorg Chem*, 2001, 1895~1903.
- [14] Kim W, Fevola M J, Liable-Sands L M. *Organometallics* 1998, 17, 4541~4543.
- [15] MacAdams L A, Buffone G P, Incarvito C D, Rheingold A L, Theopold K H. *J Am Chem Soc*, 2005, 127, 1082~1083.
- [16] Gibson V C, Mastroianni S, Newton C, Redshaw C, Solan G A, White A J P, Williams D. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2000, 1969~1971.
- [17] Gibson V C, Newton C, Redshaw C. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1999, 827~829.
- [18] Jones D J, Gibson V C, Green S, Maddox P J. *Chem Commun*, 2002, 1038~1039.
- [19] Kohn R D, Haufe M, Mihan S, Lilge D. *Chem Commun*, 2000, 1927~1928.
- [20] Ruther T, Braussaud N, Cavell K J. *Organometallics*, 2001, 20, 1247~1250.
- [21] Xu T, An H, Gao W, Mu Y. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 3360~3364.
- [22] Carter A, Cohen S A, Cooley N A. *Chem Commun*, 2002, 858~859.
- [23] McGuinness D S, Gibson V C, Wass D F. *J Am Chem Soc*, 2003, 125, 12716~12717.
- [24] (a) Zhang M, Wang K, Sun W. *Dalton Trans*, 2009, 6354~6363; (b) Zhang W, Sun W, Zhang S, Hou J, Wedeking K, Schultz S, Fröhlich R, Song H. *Organometallics*, 2006, 25, 1961~1969; (c) D Wang, S Liu, Y. Zeng, Sun W, Redshaw C. *Organometallics*, 2011, 30, 3001~3009.
- [25] Hanaoka H, Imamoto Y, Hino T, Kohno T, Yanagi K, Oda Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45, 3668.

Application of Homogeneous Chromium Catalysts in Olefin Polymerization

XU Tie-qi *

(College of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Heterogeneous chromium catalysts are widely used for the ethylene polymerization. The discovery of homogeneous model systems has substantially improved our understanding of the underlying organometallic chemistry and is fueling the current round of innovation hailed as “metallocene technology”. Despite their commercial importance, chromium catalysts have inspired less modeling activity, owing possibly to the paramagnetism of relevant organometallic complexes. The potential for paramagnetic organochromium synthesis has brightened in recent years, in part due to technological advancements. The use of single-crystal X-ray diffraction method has dramatically decreased the measure difficulty of chromium complexes, to the point where X-ray structural determination has become almost mandatory for confirming the identity of all new paramagnetic products. The growing demand for high performance polyolefin products in recent years has inspired extensive industrial and academic interest to develop high performance novel homogeneous chromium catalysts. This paper summarizes the latest progresses in chromium based homogeneous catalysts and their application in olefin polymerization.

Key words: Chromium complex; Olefin polymerization; Homogeneous catalysis