新型后过渡金属铁系催化剂用于乙烯齐聚的研究

王 航[①②] 宋巨伟[①] 阎卫东[③] 姜 涛[①④] 刘彬彬[⑤] 徐文清[⑤] 马建江[⑤] 胡友良[①*]

(①中国科学院化学研究所分子科学中心, 工程塑料国家重点实验室, 北京 100080; ②中国科学院研究生院, 北京 100039; ③河北工业大学高分子科学与工程研究所, 天津 300130; ④大庆石油学院石化工程系, 安达 151400; ⑤中国石油新疆独山子石化公司研究院, 独山子 833600. * 联系人, E-mail: huyl@infoc3.icas.ac.cn)

摘要 合成了两种新型后过渡金属铁系催化剂, 并在助催化剂甲基铝氧烷(MAO)的作用下, 对它们的乙烯齐聚行为进行了研究. 发现该类催化剂具有高活性和对α-烯烃高选择性等特点, 而且取代基、反应温度和 Al/Fe 摩尔比等因素对催化活性和产物分布有较大影响.

关键词 后过渡金属催化剂 乙烯齐聚 α-烯烃

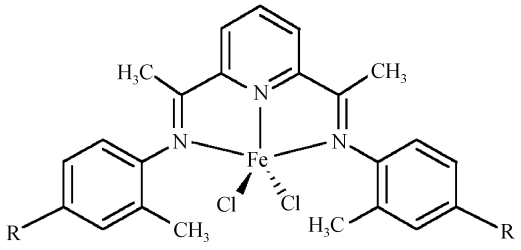
线性α-烯烃作为一种重要的化工原料, 在线性低密度聚乙烯、表面活性剂、聚α-烯烃润滑油等领域有着广泛的应用. 近几年来, 含有两齿或三齿配体的后过渡金属络合物用于乙烯聚合和齐聚成为研究的热点[1~5]. 与传统的 Ziegler-Natta 和前过渡金属催化剂相比, 新型后过渡金属催化剂不仅具有高活性、高选择性的特点, 而且具有可用于乙烯与极性单体共聚的潜在能力. 1998 年, Brookhart 和 Gibson 等人发现了高活性的 2,6-二亚胺吡啶型铁、钴系烯烃聚合催化剂[6~10], 用于乙烯聚合取得了良好的结果. 不仅如此, 他们还发现减小配体芳胺邻位取代基的位阻可以使此类催化剂应用于乙烯齐聚, 并且具有超高活性和对α-烯烃的高选择性(> 99%)等优良特点[7].

基于 Brookhart 和 Gibson 等人的研究, 我们在配体的苯环对位上引入了甲基和甲氧基取代基, 得到了两种新型的铁系络合物 **2**, **3**{[(2-ArN = C(Me))$_2$-C_5H_3N]$FeCl_2$}(Ar = 2,4-$C_6H_4(CH_3)_2$, Ar = 2-CH_3-4-$OCH_3(C_6H_4)$), 并将它们与先前发现的络合物 **1**[7] {[(2-ArN = C(Me))$_2$-C_5H_3N]$FeCl_2$} (Ar = 2-$C_6H_5CH_3$) 一起对其乙烯齐聚行为进行了对比研究. 在助催化剂 MAO 的作用下, 两种铁系络合物同样显示出非常高的活性和对α-烯烃的高选择性. 我们重点研究了取代基、反应温度和 Al/Fe 摩尔比等因素对催化活性和产物分布的影响.

1 实验方法

(ⅰ) 原料. 2,6-二乙酰基吡啶、2,4-二甲基苯胺和2-甲基-4-甲氧基苯胺购于Aldrich公司; 乙烯(聚合级)由北京燕山石化公司提供; 甲基铝氧烷(MAO)(1.4 mol/L 的甲苯溶液)为Albemarle公司产品; 甲苯和四氢呋喃经金属钠脱水处理.

(ⅱ) 催化剂的制备. 络合物 **1**, **2**, **3** 的结构式如图 1 所示, 配体参照文献的类似方法合成[7]. 将配体(略微过量)和等摩尔的四水合氯化亚铁加入两口瓶中, 电磁搅拌下加入 10 mL 四氢呋喃. 反应 1 h 后, 用无水乙醚反复洗涤, 得到蓝黑色的络合物.



1: R = H
2: R = OCH_3
3: R = CH_3

图 1 铁系络合物 **1**, **2** 和 **3** 的结构示意图

配体 **1** ($C_{23}H_{23}N_3$) ^{1}H NMR($CDCl_3$): δ = 8.42(d, Py-*m*-H), 7.91(t, Py-*p*-H), 7.24(m, Aryl), 7.07(t, Aryl), 6.70(d, Aryl), 2.36(s, N = C—CH_3), 2.14(s, Aryl-CH_3). 元素分析结果: 理论值(%, 下同): C 80.90, H 6.79, N 12.31, 测定值(%, 下同): C 80.75, H 6.73, N 12.42. 配体 **2**($C_{25}H_{27}N_3O_2$) ^{1}H NMR($CDCl_3$): δ = 8.26(d, Py-*m*-H), 8.02(t, Py-*p*-H), 6.99(d, Aryl), 6.72(m, Aryl), 3.79(s, Aryl-OCH_3), 2.83(s, N = C—CH_3), 2.34(s, Aryl-CH_3). 元素分析结果: 理论值: C 74.8, H 6.73, N 10.47, O 7.98; 测定值: C 74.25, H 6.72, N 10.20, O 7.69. 配体 **3** ($C_{25}H_{27}N_3$) ^{1}H NMR($CDCl_3$): δ = 8.40(d, Py-*m*-H), 7.87(t, Py-*p*-H), 7.03(m, Aryl), 6.60(d, Aryl), 2.34(s, N = C—CH_3), 2.33(s, Aryl-*p*-CH_3), 2.10(s, Aryl-*o*-CH_3). 元素分析结果: 理论值: C 81.30, H 7.32,

N 11.38; 测定值: C 80.92, H 7.38, N 11.28.

(ⅲ)乙烯常压齐聚实验. 将装有磁力搅拌子且干燥的 250 mL 三口烧瓶趁热抽真空, 氮气置换数次后充入乙烯, 依次加入定量的甲苯、助催化剂 MAO 和催化剂, 在规定的温度下进行齐聚反应, 反应体系的压力由电磁阀自动调节保持恒定. 反应一定时间后, 用质量分数为 10%的酸化乙醇终止反应. 乙烯齐聚产物用 GC-MS 法进行分析, 催化剂的活性由缓冲罐的压力降求出.

(ⅳ)分析测试. ^{1}H NMR: Bruke 公司 DMX300; 元素分析: Carlo Erba 公司 1106/ST02. GC/MS: 惠普公司的 HP-5890/HP-5971 型, HP-1 型色谱柱, 柱长 25 m, 内径 0.22 mm, 载气为氦气, FID 检测器. 色谱的升温程序如下: 起始温度为 35℃, 停留 10 min, 然后以 10℃/min 升温至 220℃, 停留 10 min.

2 结果与讨论

2.1 取代基对催化活性和产物分布的影响

这些铁系催化剂表现出与 Brookhart 和 Gibson 等人发现的铁、钴系催化剂相近的动力学特征, 齐聚过程中几乎没有诱导期, 一般几分钟就达到最高活性, 然后很快衰减. 所得到的产物为 $C_4 \sim C_{28}$ 的α-烯烃, α-烯烃选择性大于 99%, 图 2 为齐聚产物α-烯烃的 GC-MS 图. 表 1 中列出了这三种铁系催化剂的聚合数据及聚合产物α-烯烃的分布情况. 由表 1 的数据可以看出, 在同样的反应条件下, 催化剂 **2** 和 **3** 显示出比催化剂 **1** 更高、更持续的催化活性. 这有可能是由于催化剂 **2** 和 **3** 配体的苯环对位上取代了甲基和甲氧基. 我们认为由于甲基或甲氧基为苯环提供了合适的给电子效应, 使之成为更稳定的大共轭体系. 而这个更稳定的大共轭体系有利于齐聚过程中催化活性中心的形成和稳定, 从而导致催化活性的提高.

表 1 取代基对催化活性和产物分布的影响 a)

催化剂 /μmol	活性×10^{-6}/g·(mol·h)$^{-1}$	产物分布/%		
		$C_4 \sim C_{10}$	$C_{12} \sim C_{20}$	$> C_{20}$
1 (**1**)	8.62	53.0	40.5	6.46
1 (**2**)	11.2	48.2	43.5	8.29
1 (**3**)	15.5	41.2	46.7	12.1

a) 反应条件: 乙烯压力 0.1 MPa, 反应温度 30℃, 甲苯 50 mL, n(Al)/n(Fe) = 1500, 反应时间 30 min

不仅如此, 聚合产物α-烯烃的分布也受到苯环对位上不同取代基的影响. 当苯环对位上取代了给电子基团甲基或甲氧基时, 低碳数部分的α-烯烃明显地向高碳数部分移动. 这个趋势可能与中心金属铁的电子云密度有关. 详细地说, 当苯环对位上取代了给电子基团时, 活性中心的金属铁原子的电子云密度就会随之升高, 从而导致铁诱导的β-氢转移反应受到阻碍, 那么高碳数的α-烯烃就容易产生, 因此成为主要的产物.

2.2 反应温度对催化活性和产物分布的影响

如图 3 和表 2 所示, 催化剂 **1**, **2** 和 **3** 的催化活性和产物分布受反应温度影响很大. 随着温度由 20℃升到 60℃, 3 个催化剂的活性明显地下降. 同时, 齐聚产物的分布也向低碳数方向移动. 上述结果说明尽管升高温度能提高链增长和链转移的速率, 但链转移速率的增长比链增长更快, 所以低碳数的α-

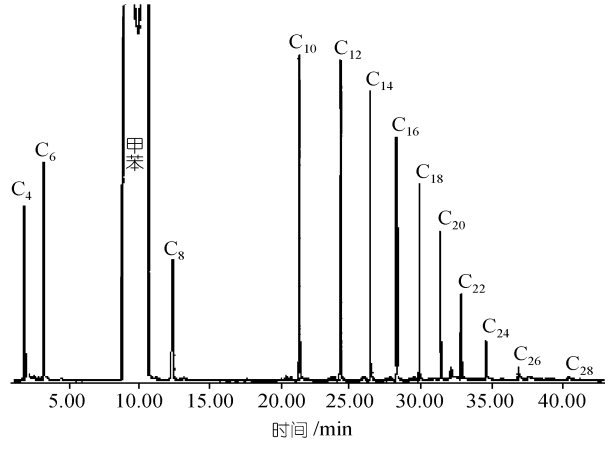


图 2 络合物 **2** 催化齐聚产物的 GC-MS 图

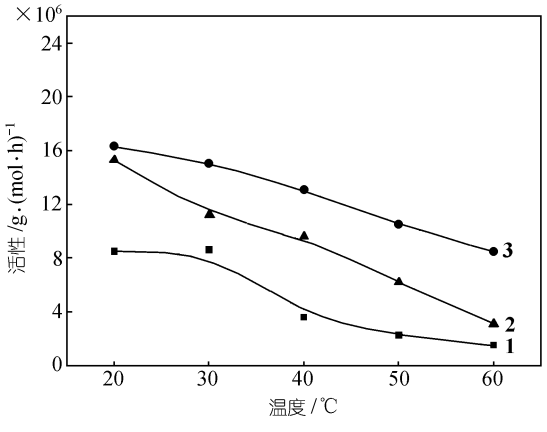


图 3 反应温度对催化剂活性的影响

表 2 反应温度对产物α-烯烃分布的影响 a)

温度/℃	产物分布/%								
	$C_4 \sim C_{10}$			$C_{12} \sim C_{20}$			$> C_{20}$		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
20	51.5	46.3	40.2	41.5	44.7	46.5	7.01	9.01	13.3
30	53.0	48.2	41.2	40.5	43.5	46.7	6.46	8.29	12.1
40	56.6	49.1	42.8	37.1	42.9	46.1	6.38	8.05	11.1
50	59.1	50.4	43.6	35.1	41.6	45.5	5.77	8.00	10.8
60	61.2	51.5	44.4	33.8	40.9	45.6	5.01	7.62	10.0

a) 反应条件: 甲苯 50 mL, n(Al)/n(Fe) = 1500, 反应时间 30 min

烯烃成为主要的产物. 另一方面, 提高反应温度还会导致乙烯的单体浓度(在甲苯中的溶解度)下降和活性中心失活速率升高, 从而引起催化活性的下降. 因此催化剂的活性和产物分布随温度的变化表现出观察到的现象.

2.3 Al/Fe 摩尔比对催化活性和产物分布的影响

图 4 为 Al/Fe 摩尔比与催化剂催化活性之间的变化曲线. 如图所示, 当 Al/Fe 摩尔比由 500 增长到 1500, 3 个催化剂的催化活性显著地提高. 但 Al/Fe 摩尔比超过 1500, 催化活性的增长趋势变得平缓甚至有所下降. 这说明当 Al/Fe 摩尔比超过 1500 时, 活性中心可能和过量的 MAO 作用导致失活, 所以催化剂的活性上升缓慢. Al/Fe 摩尔比的变化对产物分布几乎没有影响, 这说明齐聚过程中主要的链转移反应为β-氢转移反应, 向 Al 转移的反应很少.

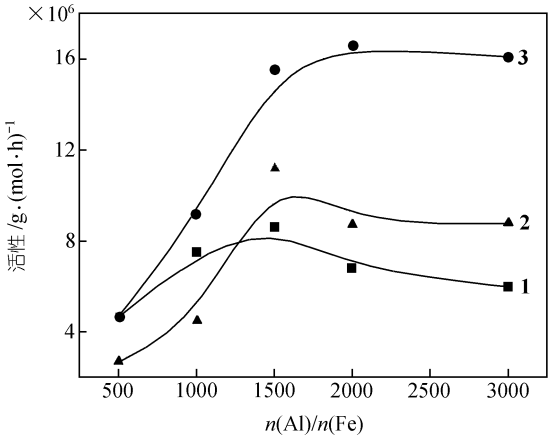


图 4 Al/Fe 摩尔比对催化活性的影响

3 结论

在助催化剂 MAO 的作用下, 两种新型后过渡铁系络合物显示出对乙烯齐聚较高的活性和对α-烯烃理想的选择性. 取代基的选择和反应温度均对催化剂的活性和产物α-烯烃分布有显著的影响, 而 Al/Fe 摩尔比只对催化活性有影响. 通过对比实验, 我们还发现在 2,6-二亚胺吡啶型铁系络合物苯环对位上取代给电子基团有利于催化中心的稳定, 从而使催化活性有大幅增加, 同时低碳数部分的α-烯烃也明显地向高碳数部分移动.

致谢 本工作为国家重点基础研究发展规划(批准号: G1999064800)、国家自然科学基金(批准号: 29734141, 50103012)和工程塑料国家重点实验室(SKLEP 0062)联合资助项目.

参 考 文 献

1 Abusurrah A S, Rieger B. Late transition metal complexes: Catalysts for a new generation of organic polymers. Angew Chem Int Ed, 1996, 35(21): 2475 ~ 2477

2 Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. New Pd(Ⅱ)- and Ni(Ⅱ)-based catalysts for polymerization of ethylene and α-olefins. J Am Chem Soc, 1995, 117(23): 6414 ~ 6415

3 Killian C M, Tempel D J, Johnson L K, et al. Living polymerization of α-olefins using Ni^{II}-α-diimine catalysts. synthesis of new block polymers based on α-olefins. J Am Chem Soc, 1996, 118(46): 11664 ~ 11665

4 Svejda S A, Brookart M. Ethylene oligomerization and propylene dimerization using cationic (α-diimine)nickel(Ⅱ) catalysts. Organometallics, 1999, 18(1): 65 ~ 74

5 Killian C M, Johnson L K, Brookhart M. Preparation of linear α-olefins using cationic nickel(Ⅱ) α-diimine catalysts. Organometallics, 1997, 16(10): 2005 ~ 2007

6 Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F. The search for new-generation olefin polymerization catalysts: Life beyond metallocenes. Angew Chem Int Ed, 1999, 38(4): 428 ~ 447

7 Small B L, Brookhart M. Iron-based catalysts with exceptionally high activities and selectivities for oligomerization of ethylene to linear α-olefins. J Am Chem Soc, 1998, 120(28): 7143 ~ 7144

8 Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. Highly active iron and cobalt catalysts for the polymerization of ethylene. J Am Chem Soc, 1998, 120(16): 4049 ~ 4050

9 Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, et al. Novel olefin polymerization catalysts based on iron and cobalt. Chem Commun, 1998, 849 ~ 850

10 Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, et al. Iron and cobalt ethylene polymerization catalysts bearing 2,6-bis(imino)pyridyl ligands: Synthesis, structures, and polymerization studies. J Am Chem Soc, 1999, 121(38): 8728 ~ 8740

(2002-01-17 收稿, 2002-04-03 收修改稿)