

亚乙基桥联-(4-取代茚)(茱)锆金属络合物的合成及其催化 α -烯烃聚合反应

黄文忠, 马海燕^a, 黄吉玲^b

华东理工大学金属有机研究室, 上海 200237

摘要: 首次合成了3个C₁-对称亚乙基桥联型-(4-取代茚)(茱)锆络合物 **2a~2c**. 并以甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂用于催化丙烯聚合反应, 所得聚丙烯具有较高的等规立构规整度, 且随聚合温度的降低而升高. 0 °C 时茚环 2-位有甲基取代的络合物 **2a** 表现出最高的等规选择性, 为 93.6%; 而 60 °C 时络合物 **2a~2c** 都表现出最高的催化活性, 其中络合物 **2a** 的为 7.80×10^6 g PP/(mol-Zr·h). 该类络合物也表现出很高的催化乙烯聚合活性, 得到线性宽分布聚乙烯, 其中以茚环 4-异丙基取代的络合物 **2c** 活性最高, 在 Al/Zr 比低至 500 时仍可达 3.45×10^6 g PE/(mol-Zr·h).

关键词: 桥联茂金属络合物; 锆; 聚合; 等规聚丙烯; 聚乙烯

中图分类号: O643/O631.3

文献标识码: A

收稿日期: 2010-12-16. 接受日期: 2011-02-06.

^a 通讯联系人. Tel/Fax: (021)64253519; E-mail: haiyanma@ecust.edu.cn

^b 通讯联系人. Tel/Fax: (021)64253519; E-mail: jlhuang@ecust.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB623801); 国家自然科学基金(20774027); 教育部科学技术研究重点项目(109064).

Ethylene-bridged (4-Substituted Indenyl) (Fluorenyl) Zirconium Complexes: Synthesis and Catalytic Behavior for α -Olefins Polymerization

HUANG Wenzhong, MA Haiyan^a, HUANG Jiling^b

Laboratory of Organometallic Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract: Three new ethylene-bridged (4-substituted indenyl) (fluorenyl) zirconium complexes (**2a~2c**) were successfully synthesized. They exhibited high isotactic selectivity, which increased with the decrease of polymerization temperature for the polymerization of propylene upon the activation of MAO (methylaluminoxane). Complex **2a** with 2-methyl group on indenyl displayed the highest isotactic selectivity of 93.6 % at 0 °C. At 60 °C, complexes **2a~2c** reached their optimum catalytic activity, and complex **2a** displayed the highest activity of 7.80×10^6 g PP/(mol-Zr·h). Meanwhile, complexes **2a~2c** were also studied for ethylene homopolymerization and linear polyethylenes with broad molecular weight distributions were obtained. Complex **2c** with 4-isopropyl substituent on indenyl showed high activity of 3.45×10^6 g PE/(mol-Zr·h) even at a low Al/Zr molar ratio of 500.

Key words: ansa-metallocene; zirconium; polymerization; isotactic polypropylene; polyethylene

Received 16 December 2010. Accepted 6 February 2011.

^aCorresponding author. Tel/Fax: +86-21-64253519; E-mail: haiyanma@ecust.edu.cn

^bCorresponding author. Tel/Fax: +86-21-64253519; E-mail: jlhuang@ecust.edu.cn

This work was supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, 2005CB623801), the National Natural Science Foundation of China (20774027), and the Key Project of Chinese Ministry of Education (109064).

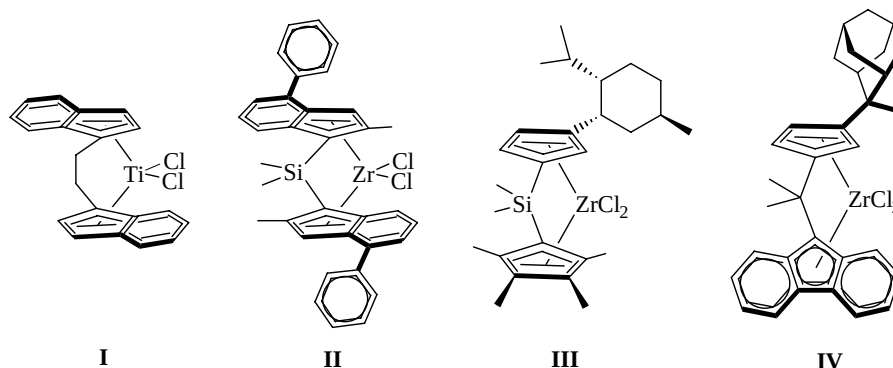
催化剂的发现开创了高分子立体化学的先河, 至此, 高等规度聚丙烯因其优良的加工性能而广泛应用于工业生产^[1]. 随着茂金属催化剂的开发, 使得

窄分子量分布、不同分子量大小和各类规整度的聚丙烯的生产成为可能, 但其等规选择性仍远不及多相 Ziegler-Natta 催化剂. 基于茂金属催化剂对聚合

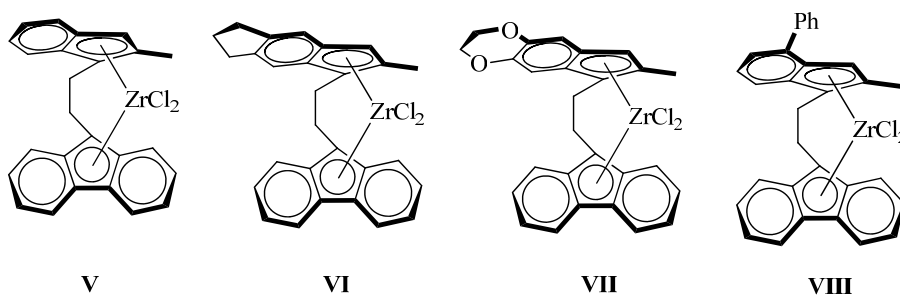
过程和聚合产物的高度可控性,设计合成新型茂金属络合物催化剂,催化丙烯聚合以获得高规整度等规聚丙烯一直是学术界和工业界的研究热点^[2,3].

1984年,Ewen^[4]采用C₂-对称的桥联型二茚钛络合物 *rac*-Et(Ind)₂TiCl₂ (图式 1, **I**) 催化丙烯聚合,得到一定规整度的等规聚丙烯,并首次证实茂金属络合物手性与等规选择性之间关系. 随后,大量C₂-对称的茂金属催化剂被用于合成等规聚丙烯^[5,6]. 研究表明,在柄状二茚基金属络合物茚基的2,4-位引入适当取代基,所得络合物是一类最成功的等规立体专

一性丙烯聚合催化剂. 如 Kashiwa 等^[7]报道的含稠环芳烃的二甲基桥锆金属络合物 *rac*-Me₂Si[2-Me-4-(1-Np)-Ind]₂ZrCl₂ 和 Resconi 等^[8]合成的苯基取代的络合物 *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂ (**II**), 在 MAO (甲基铝氧烷) 助催化作用下催化丙烯聚合,都可得到规整度[*mmmm*] > 99% 的等规聚丙烯. 但对于柄状C₂-对称的茂金属络合物来说,在合成时却几乎不可避免的产生内消旋异构体,而后者通常在聚合时生成一些低分子量的无规聚丙烯,严重影响聚合反应的专一性,且必须以拆分等方式予以分离除去.



图式 1 络合物 I~IV
Scheme 1. Complexes I~IV.



图式 2 络合物 V~VIII
Scheme 2. Complexes V~VIII.

C₁-对称的茂金属络合物不存在内消旋结构的副产物,因此比C₂-对称金属络合物更易合成,能选择性催化合成等规聚丙烯^[9~11]. 1993年,Giardello等^[12]用桥联二环戊二烯基络合物 Me₂Si-Cp'[(+)-neomenthylCp]ZrCl₂ (**III**)/MAO 催化丙烯聚合,得到立构规整度[*mmmm*] = 93% 的等规聚丙烯. 而 Miller 等^[13]则用有大位阻取代基的桥联茚茂金属络合物 Me₂C-[3-(2-Me-2-Ada)-Cp](Flu)ZrCl₂ (**IV**)/MAO 催化丙烯聚合,得到规整度[*mmmm*] > 98% 的等规聚丙烯. 类似地,桥联茚茚络合物也能催化丙烯选择性聚合,

得到等规立构聚丙烯,如 Thomas 等^[14]用 {Et-1-(9-Flu)-2-[1-(2-Me-Ind)]}ZrCl₂ (图式 2, **V**), 在 70 °C 下催化丙烯聚合,得到 47.1% 的等规聚丙烯,其催化活性为 3.0 × 10⁷ g PP/(mol·Zr·h). 对桥联茚茚金属络合物而言,在茚的5,6-位引入取代基对丙烯等规选择性的影响不大. 如 {Et-1-(9-Flu)-2-(5,6-(CH₂)₃-2-Me-1-Ind)}ZrCl₂ (**VI**)/MAO^[15] 和 {Et-1-[5,6-(OCH₂-CH₂O)-2-Me-1-Ind]-2-(9-Flu)}ZrCl₂ (**VII**)/MAO^[16] 用于催化丙烯聚合,其等规选择性分别为 54% 和 53%, 与络合物 **V** 相当; 而 Thomas 等^[17]在桥联茚茚金属

属络合物中茈的 7-位引入取代基后,得到的锆金属络合物 $\text{SiMe}_2\{(9\text{-Flu})[(2,4,7\text{-Me}_3)\text{Ind}]\}\text{ZrCl}_2$, 用于催化丙烯聚合, 与 7-位无取代甲基的类似络合物相比, 其丙烯等规选择性并没有提高. Heuer 等^[18]还研究了茈上取代基对络合物催化性能的影响, 合成了一系列茈环上带大位阻取代基的锆金属络合物, 用于催化丙烯聚合, 虽具有较高催化活性, 但其等规选择性还不如茈环上不带取代基的类似物.

在茈环 2,4-位引入适当取代基后, 其催化丙烯聚合的等规选择性变化较大. Thomas 等^[17]报道了锆络合物 $\{\text{Et-1-(9-Flu)-2-[1-(2-Me-4-Ph-Ind)]}\}\text{ZrCl}_2$ (VIII) 在 20 °C 催化丙烯聚合, 能获得规整度为 $[mmmm] = 93.5\%$ 的等规聚丙烯, 与二甲硅基^[17]及二苯硅基^[19]桥联结构的类似物比较, 亚乙基桥联的催化体系具有更高的等规选择性. 考虑到在茈环 4-位引入取代基对络合物的催化性能影响较大, 因此, 本文首次合成了 3 个茈环 4-位有不同取代基的 C_1 -对称亚乙基桥联茈茈锆金属络合物, 用于催化丙烯聚合, 以获得高立构规整度的等规聚丙烯.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

实验采用标准 Schlenk 技术、在干燥的 Ar 气氛进行. 所用四氢呋喃、乙醚和石油醚等溶剂均为 AR 试剂, 用钠丝干燥 24 h 后, 在 Ar 保护下, 经钠丝/二苯甲酮回流变蓝或紫色后收集使用. 二氯甲烷则经 CaH_2 干燥 24 h 后, 再与 CaH_2 回流数小时收集使用. 根据文献^[20~22]合成 7-(1-萘基)-2-甲基茈、7-(1-萘基)茈和 7-异丙基茈; 根据文献^[23]合成 9-(2-溴-乙基)-茈. 聚合用乙烯和丙烯购自上海石油化工股份公司. MAO/甲苯溶液购于 Witco GmbH (1.53 mol/L).

1.2 化合物和聚合物的表征

各化合物和聚合物的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱用 Bruker AVANCE-400 型核磁共振仪测定, 以 CDCl_3 , $\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ 或 C_6D_6 为溶剂, TMS 为内标. 络合物的高分辨质谱 (HRMS) 分析在 HP 5989A 型质谱仪上进行. 采用 Alliance GPCV 2000 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定聚合物的分子量及其分布, 流动相为邻二氯苯, 测定温度为 135 °C. 粘均分子量 (M_n) 以十氢萘为溶剂, 于 135 °C 测定. 计算公式, 聚乙烯^[24]: $[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_n^{0.67}$; 聚丙烯^[25]: $[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} M_n^{0.80}$.

1.3 配体的合成

1.3.1 1-(9-茈基)-2-{3-[2-甲基-7-(1-萘基)]茈基}乙烷 (1a) 的合成

在 Ar 中将 2.02 g (7.88 mmol) 2-甲基-7-(1-萘基)茈加到 100 ml Schlenk 瓶中, 用 30 ml THF 溶解后在冰水浴中冷却, 滴加 4.4 ml (1.79 mol/L, 7.88 mmol) 正丁基锂的正己烷溶液后在室温下搅拌 24 h. 冰水浴冷却下加入 1.96 g (7.18 mmol) 9-(2-溴-乙基)-茈, 室温搅拌过夜后用 3 mol/L 盐酸酸化至 pH = 1, 再用 100 ml 乙醚萃取三次, 所得有机相洗至中性, 用无水硫酸镁干燥. 过滤, 滤液用硅胶吸附, 以石油醚为洗脱剂进行柱层析, 得黄色粘稠物 2.05 g, 产率 63.7%. ^1H NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ 7.92 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.88 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.82 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68–7.61 (m, 3H, Ar-H), 7.57–7.49 (m, 2H, Ar-H), 7.46–7.37 (m, 7H, Ar-H), 7.18 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.12 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 4.17 (t, $J = 4.8$ Hz, 1H, 9-Flu-H), 2.92 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 22.8$ Hz, 1H, 1-Ind-H), 2.86 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 22.8$ Hz, 1H, 1-Ind-H), 2.48–2.42 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ind}$), 2.26–2.24 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Flu}$), 1.75 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ 146.9, 146.5, 141.8, 141.4, 139.2, 138.9, 136.7, 135.8, 133.8, 133.6, 131.6, 128.2, 127.4, 127.0, 126.9, 126.4, 126.2, 125.7, 125.7, 125.5, 125.3, 124.1, 119.9 (Ar-C), 47.5 (9-Flu-CH), 42.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Flu}$), 31.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ind}$), 20.5 (1-Ind- CH_2), 13.6 (CH_3).

1.3.2 1-(9-茈基)-2-{3-[7-(1-萘基)]茈基}乙烷 (1b) 的合成

按照与化合物 1a 类似的方法, 将 2.06 g (8.52 mmol) 7-(1-萘基)茈与 4.9 ml (1.77 mol/L, 8.52 mmol) 正丁基锂的正己烷溶液反应后, 加入 2.09 g (7.67 mmol) 9-(2-溴-乙基)-茈, 搅拌过夜后用 3 mol/L 盐酸酸化至 pH = 1, 乙醚萃取后用硅胶进行柱层析, 以石油醚为洗脱剂, 得 1.55 g 无色粘稠物, 产率 46.6%. ^1H NMR (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ 7.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.91 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.84 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.68–7.60 (m, 3H, Ar-H), 7.56 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.54–7.37 (m, 8H, Ar-H), 7.33 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.23 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, Ar-H), 6.13 (s, 1H, 2-Ind-H), 4.21 (t, $J = 5.0$ Hz, 1H, 9-Flu-H), 3.05 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 23.4$ Hz, 1H, 1-Ind-H), 3.01 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 23.4$ Hz, 1H, 1-Ind-H), 2.58–2.53 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ind}$), 2.45–2.43 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Flu}$). ^{13}C NMR (100 MHz, 25

$^{\circ}\text{C}$, CDCl_3): δ 147.0, 145.3, 144.1, 143.7, 141.3, 139.0, 136.4, 133.7, 131.6, 128.2, 128.2, 127.6, 127.1, 126.9, 126.5, 126.4, 126.2, 126.1, 125.8, 125.7, 125.3, 124.3, 119.9, 119.6, 118.2 (Ar-C), 47.2 (9-Flu-CH), 37.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Flu}$), 31.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ind}$), 23.4 (1-Ind- CH_2).

1.3.3 1-(9-茛基)-2-[3-(7-异丙基)茛基]乙烷 (1c) 的合成

按照与化合物 **1a** 类似的方法, 在 2.13 g (13.5 mmol) 7-异丙基茛与 7.6 ml (1.77 mol/L, 13.5 mmol) 正丁基锂的正己烷溶液反应后, 再加入 3.06 g (11.2 mmol) 9-(2-溴-乙基)-茛, 室温搅拌 1 d 后用 3 mol/L 盐酸酸化至 pH = 1, 乙醚萃取, 用硅胶进行柱层析, 以石油醚为洗脱剂, 得黄色粘稠物 2.15 g, 产率 54.8%. ^1H NMR (400 MHz, 25°C , CDCl_3): δ 7.83 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, Flu- H), 7.61 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, Flu- H), 7.43 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, Flu- H), 7.37 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, Flu- H), 7.29 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ind- H), 7.15 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ind- H), 7.12 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ind- H), 6.19 (s, 1H, 2-Ind- H), 4.17 (t, $J = 4.8$ Hz, 1H, 9-Flu- H), 3.29 (s, 2H, 1-Ind- H), 3.20–3.10 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.52–2.46 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ind}$), 2.40–2.36 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Flu}$), 1.32 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (100 MHz, 25°C , CDCl_3): δ 147.0, 145.0, 144.6, 143.7, 141.6, 141.3, 127.2, 127.0, 126.9, 126.6, 124.3, 121.1, 119.9, 116.6 (Ar-C), 47.2 (9-Flu-CH), 36.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.2 (CH_2CH_2), 30.9 (CH_2CH_2), 23.5 (1-Ind- CH_2), 23.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

1.4 锆金属络合物的合成

1.4.1 [亚乙基-1-(9-茛基)-2-{1-[2-甲基-4-(1-茛基)]}二氯化锆 (2a) 的合成

将 1.30 g (2.90 mmol) **1a** 加入 100 ml Schlenk 瓶中, 用 30 ml 无水乙醚溶解后在冰水浴冷却下, 滴加 3.28 ml (1.77 mol/L, 5.80 mmol) 正丁基锂的正己烷溶液, 室温搅拌过夜. 再加入 0.70 g (3.00 mmol) ZrCl_4 , 继续搅拌过夜, 渐渐有橙黄色沉淀产生. 静置, 过滤, 用 10 ml 无水乙醚分两次洗涤后加入 40 ml 二氯甲烷溶解, 离心, 所得溶液在 -20°C 冰箱中静置结晶, 析出黄色晶状固体 0.192 g, 产率 10.9%. ^1H NMR (400 MHz, 25°C , CDCl_3): δ 7.95 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ar- H), 7.91 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, Ar- H), 7.85–7.78 (m, 4H, Ar- H), 7.73–7.70 (m, 2H, Ar- H), 7.58–7.54 (m, 1H, Ar- H), 7.44 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, Ar- H), 7.41–7.33 (m, 4H, Ar- H), 7.26–7.20 (m, 2H, Ar- H), 7.16–7.12 (m, 2H, Ar- H), 5.84

(s, 1H, 3-Ind- H), 4.64–4.59 (m, 1H, CH_2CH_2), 4.20–4.11 (m, 2H, CH_2CH_2), 4.06–4.01 (m, 1H, CH_2CH_2), 2.15 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (100 MHz, 25°C , CDCl_3): δ 136.5, 135.8, 133.54, 131.6, 131.5, 131.2, 128.34, 128.27, 128.1, 127.9, 127.3, 126.7, 125.8, 125.7, 125.5, 125.4, 125.3, 125.07, 125.06, 124.4, 124.1, 123.7, 123.5, 122.5, 122.4, 121.7, 121.1, 109.5, 103.4 (29/32-Ar-C), 29.9 (CH_2CH_2), 28.3 (CH_2CH_2), 15.2 (CH_3). EI/HRMS: $[\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Zr}]^+$ 计算值, 606.0459; 实测值, 606.0459.

1.4.2 [亚乙基-1-(9-茛基)-2-{1-[4-(1-茛基)]}二氯化锆 (2b) 的合成

按照与络合物 **2a** 类似的方法, 在 1.00 g (2.30 mmol) **1b** 与 2.60 ml (1.77 mol/L, 4.60 mmol) 正丁基锂的正己烷溶液反应完全后, 加入 0.56 g (2.40 mmol) ZrCl_4 , 室温搅拌过夜. 过滤后再用二氯甲烷溶解, 在 -20°C 冰箱中静置结晶, 析出橙红色晶状固体 0.257 g, 产率 17.9%. ^1H NMR (400 MHz, 25°C , CDCl_3): δ 7.94 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar- H), 7.89 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar- H), 7.83 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar- H), 7.79–7.75 (m, 4H, Ar- H), 7.58 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, Ar- H), 7.54 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ar- H), 7.45–7.26 (m, 7H, Ar- H), 7.21–7.17 (m, 2H, Ar- H), 6.16 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, 3-Ind- H), 5.92 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, 2-Ind- H), 4.40–4.33 (m, 1H, CH_2CH_2), 4.27–4.20 (m, 1H, CH_2CH_2), 4.13–4.06 (m, 1H, CH_2CH_2), 4.00–3.93 (m, 1H, CH_2CH_2). ^{13}C NMR (100 MHz, 25°C , CDCl_3): δ 136.5, 136.2, 133.5, 131.5, 129.4, 128.8, 128.6, 128.3, 128.03, 127.95, 127.7, 127.3, 126.7, 125.8, 125.7, 125.60, 125.56, 125.5, 125.4, 125.3, 125.1, 124.6, 123.7, 123.6, 123.4, 123.1, 122.5, 121.2, 121.0, 112.5, 109.2, 103.5 (32-Ar-C), 29.7 (CH_2CH_2), 29.4 (CH_2CH_2). EI/HRMS: $[\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Zr}]^+$ 计算值, 592.0302; 实测值, 592.0301.

1.4.3 [亚乙基-1-(9-茛基)-2-{1-[4-(7-异丙基)茛基]}二氯化锆 (2c) 的合成

按照与络合物 **2a** 类似的方法, 在 0.57 g (1.63 mmol) **1c** 与 1.33 ml (2.45 mol/L, 3.26 mmol) 正丁基锂的正己烷溶液反应完全后, 加入 0.391 g (1.68 mmol) ZrCl_4 , 室温搅拌过夜. 过滤后再用二氯甲烷溶解, 在 -20°C 冰箱中静置结晶, 析出红色颗粒状晶体 0.205 g, 产率 24.7%. ^1H NMR (400 MHz, 25°C , CDCl_3): δ 7.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ind- H), 7.83 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Flu- H), 7.64–7.57 (m, 3H, Flu- H), 7.41 (m, 1H, Flu- H), 7.33 (m, 1H, Flu- H), 7.21 (m, 1H, Flu- H), 7.06 (d, $J =$

8.4, 7.2 Hz, 1H, Ind-H), 6.96 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, Ind-H), 6.37 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, 2-Ind-H), 6.17 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H, 3-Ind-H), 4.42–4.37 (m, 1H, CH_2CH_2), 4.09–3.97 (m, 3H, CH_2CH_2), 3.02–2.95 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.23 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (100 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ 145.4, 129.3, 128.6, 128.6, 127.9, 127.0, 125.6, 125.5, 125.1, 125.0, 124.4 (2C), 124.1, 123.3, 122.9, 122.7, 121.4, 121.2, 119.2, 112.9, 106.491, 103.3 (22-Ar-C), 30.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.9 (CH_2CH_2), 29.6 (CH_2CH_2), 23.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). EI/HRMS: $[\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Zr}]^+$ 计算值, 508.0302; 实测值, 508.0301.

1.5 烯烃聚合反应

准确称取一定量的催化剂于聚合瓶中, 加入适量甲苯配制成 1.25 $\mu\text{mol}/\text{ml}$ 的催化剂溶液备用.

反应在装有磁力搅拌装置的 100 ml 高压釜中进行. 先在 100 °C 下真空干燥 30 min, 然后冷至所需温度, 在丙烯气体保护下, 从加料口加入甲苯, 通入丙烯气体使之饱和, 再搅拌 15 min 使之稳定. 然后加入 MAO 及配好的催化剂溶液. 调至所需丙烯压力、开始聚合反应. 反应一定时间后, 缓慢卸至常压. 加入 3% 盐酸-乙醇溶液中止聚合反应, 搅拌均匀后过滤, 用少量乙醇洗涤沉淀后, 在 60 °C 真空烘箱中干燥 12 h 至恒重, 冷至室温后称重, 计算活性.

乙烯加压聚合反应基本同上, 只是将丙烯换成乙烯即可.

2 结果与讨论

2.1 络合物的合成与表征

亚乙基桥联茈茈锆络合物 **2a~2c** 的合成路线见图式 3. 所得络合物经 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 HRMS 确认结构. ^1H NMR 结果表明, 4-异丙基取代的络合物

2c 中不存在异构体, 这与 Thomas 等^[17]报道的 2-甲基-4-苯基取代茈的络合物 Et-1-(9-Flu)-2-[1-(2-Me-4-Ph)Ind]ZrCl₂ 的结果类似. 而在络合物 **2a~2b** 中, 由于 4-位萘环与茈环之间相对旋转受阻, 而产生萘基的旋转异构体, 两种异构体比例约为 85:15.

2.2 丙烯聚合反应结果

在 MAO 的助催化作用下, 络合物 **2a~2c** 都能以较高活性催化丙烯聚合得到立构规整的等规聚丙烯. 在 Al/Zr = 4000, 0.3 MPa 丙烯, 30 °C 反应时, 络合物 **2c** 的催化活性最高, 达到 4.33×10^6 g PP/(mol-Zr·h). 而 Thomas 等^[17]报道的 2-甲基-4-苯基取代茈的络合物 **VIII** 在 20 °C, Al/Zr = 4000 下催化丙烯聚合活性为 2.50×10^6 g PP/(mol-Zr·h).

由图 1 可以看出, 随着丙烯压力的增加, 聚合活性先升高后降低, 在 0.3 MPa 时活性最高. 对络合物 **2a** 和 **2b** 而言, 丙烯压力为 0.3~0.6 MPa 时, 反应活性变化不大, 且这两个络合物的催化活性相近, 即在茈

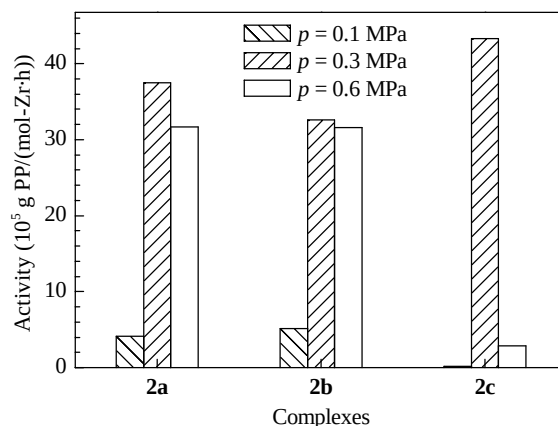
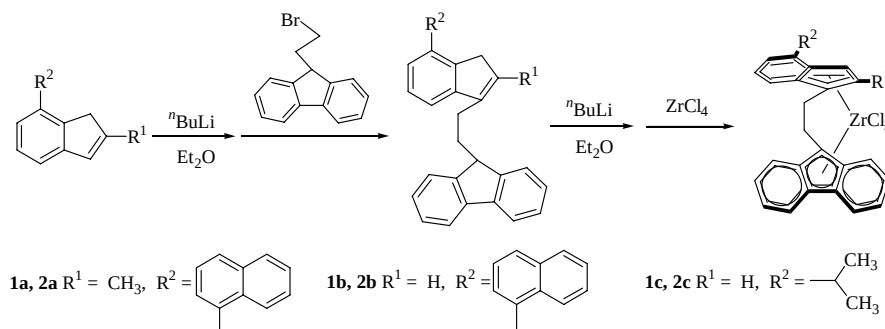


图 1 丙烯压力对丙烯聚合活性的影响

Fig. 1. Influence of propylene pressure on activity of polymerization. Conditions: $[\text{Zr}] = 50 \mu\text{mol}/\text{L}$, Al/Zr = 4000, toluene 25 ml, 30 °C, 30 min.



图式 3 络合物 **2a~2c** 的合成路线

Scheme 3. Synthetic route of complexes **2a-2c**.

表 1 络合物 **2a~2c**/MAO 体系催化的丙烯聚合Table 1 The polymerization of propylene with **2a~2c**/MAO catalyst systems

Run	Catalyst	Al/Zr	$p_{\text{propylene}}/(\text{MPa})$	$T_p/^\circ\text{C}$	Activity ($10^6 \text{ gPP/molZr}\cdot\text{h}$)	M_w^* (10^4 g/mol)	M_w/M_n^*
1	2a	4000	0.1	30	0.414	1.07	2.09
2	2a	4000	0.6	30	3.17	1.41	2.26
3	2a	4000	0.6	90	2.38	0.40	2.39
4	2a	8000	0.6	0	0.773	2.27	3.17
5	2a	8000	0.6	30	5.45	1.37	2.36
6	2a	12000	0.6	30	7.81	1.49	2.27
7	2b	4000	0.1	30	0.512	0.64	1.95
8	2b	4000	0.6	30	3.16	1.04	2.00
9	2b	4000	0.6	0	0.030	—	—
10	2b	8000	0.6	0	0.866	—	—
11	2c	4000	0.3	30	4.33	1.10	2.47
12	2c	4000	0.3	60	3.96	0.47	2.82

Conditions: toluene 25 ml, [Zr] 50 $\mu\text{mol/L}$, 0.5 h. *Determined by GPC.

环 2-位引入甲基对催化剂活性影响不大. 而茚环 4-位为异丙基取代的络合物 **2c**, 丙烯压力对聚合活性的影响很大, 在 0.1 或 0.6 MPa 时催化剂活性都显著低于 0.3 MPa 时的, 即使聚合温度升至 60 $^\circ\text{C}$, 络合物 **2c** 仍是在 0.3 MPa 压力时的活性更高, 只是压力的影响不如 30 $^\circ\text{C}$ 时的大. 造成这种现象的原因还有待进一步研究.

Thomas 等^[17]考察了温度对 2-甲基-4-苯基取代茚的络合物 **VIII** 催化丙烯聚合活性的影响, 发现 70 $^\circ\text{C}$ 时的活性高于 20 $^\circ\text{C}$. 图 2 为聚合温度对络合物 **2a~2c** 催化活性的影响, 可以看出, 在 30~90 $^\circ\text{C}$ 时, 这三个络合物都具有较高的催化丙烯聚合活性, 且均在 60 $^\circ\text{C}$ 时最高, 其中络合物 **2a** 在 60 $^\circ\text{C}$ 时活性达

$4.40 \times 10^6 \text{ g PP}/(\text{mol}\cdot\text{Zr}\cdot\text{h})$, 表明该系列络合物的热稳定性较高. 但在 0 $^\circ\text{C}$ 反应时, 即使 Al/Zr = 4000, 除络合物 **2b** 获得了少量聚合物以外, 其余两个络合物都没有活性, 可见聚合温度对其活性的影响较大. 继续增加 Al/Zr 比至 8000, 0 $^\circ\text{C}$ 时络合物 **2a**, **2b** 都能以中等活性催化丙烯聚合 (见表 1).

图 3 为反应温度对聚合物分子量的影响. 可以看出, 随着聚合温度的升高, 聚丙烯的分子量降低, 在 30~90 $^\circ\text{C}$ 时聚丙烯的粘均分子量为 380~12500 g/mol. 这与多数 Ziegler-Natta 催化剂性能一致. 这是由于随聚合温度升高, 链转移的速度也随之加速, 从而导致聚合物分子量降低^[26]. 在相同条件下, 三个络合物的催化活性及其所得聚丙烯分子量大小都是:

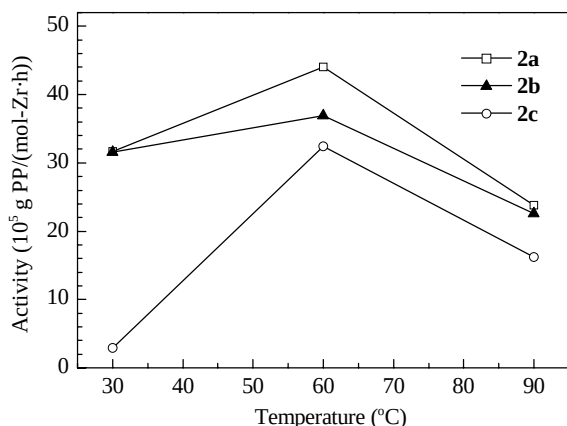


图 2 聚合温度对丙烯聚合活性的影响

Fig. 2. Influence of polymerization temperature on activity of polymerization. Conditions: [Zr] = 50 $\mu\text{mol/L}$, Al/Zr = 4000, toluene 25 ml, propylene 0.6 MPa, 30 min.

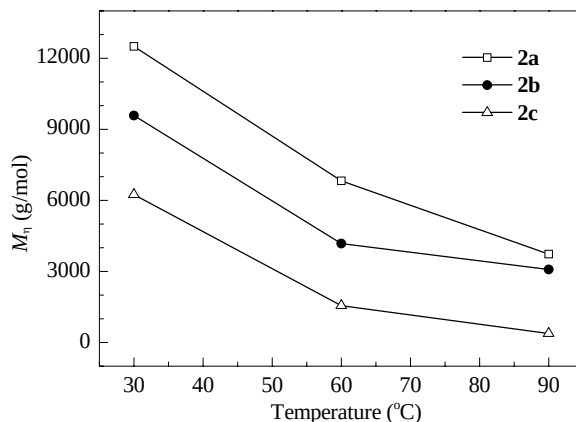


图 3 聚合温度对聚丙烯分子量的影响

Fig. 3. Influence of polymerization temperature on PP molecular weight. Polymerization conditions: [Zr] = 50 $\mu\text{mol/L}$, Al/Zr = 4000, toluene 25 ml, propylene 0.6 MPa, 30 min.

2a > **2b** > **2c**, 因此可以认为, 在茚环 2-位引入甲基对聚合物分子量和催化活性有所影响. Thomas 等^[17]报道的络合物 **VIII**/MAO 体系催化得到聚丙烯的分子量, 虽然小于茚环 2-位甲基取代的络合物 **V**/MAO 体系^[14]所得聚丙烯的, 但都大于络合物 **2a** 所得聚丙烯的. 这三个络合物的区别仅在于茚上 4-位所含取代基不同, 其位阻大小关系是: **V** (4-H) < **VIII** (4-C₆H₄) < **2a** (4-C₁₀H₇), 即位阻越小, 所得聚丙烯的分子量越大. 因此可以认为该类络合物催化丙烯聚合所得聚合物的分子量与络合物中配体的空间位阻有关.

表 1 为各络合物催化得到聚丙烯的分子量和分子量分布. 可以看出, Al/Zr 比的改变虽然对络合物

2a 催化丙烯聚合的活性影响较大, 但对所得聚丙烯的分子量及其分布的影响不大. 同时, 聚丙烯分子量随聚合时丙烯单体压力的增加而增加. 此外, 聚合温度对所得聚丙烯分子量影响较大, 但对其分子量分布 (1.95~3.17) 的影响不大, 这与其它桥联-(2,4-取代茚)-茚钪金属络合物所得的聚丙烯的分子量分布相近, 符合大多数茂金属催化所获聚合物分子量分布的特性^[17].

此外, 由所得聚丙烯的 ¹³C NMR 谱中 21.84 [mmmm], 21.52 [mmmr], 21.04 [mmrr] 和 19.69 [mrrm] ppm 处各峰的积分面积来确定聚丙烯的等规度^[4], 结果见表 2.

表 2 络合物 **2a~2c**/MAO 体系催化丙烯聚合等规选择性

Table 2 The isotactic selectivity of polypropylene with **2a~2c**/MAO catalyst systems

Catalyst	Al/Zr	<i>P</i> _{propylene} /(MPa)	<i>T</i> _p /°C	[mmmm]/%	[mmmr]/%	[mmrr]/%	[mrrm]/%
2a	8000	0.6	0	93.6	2.7	2.7	1.0
2a	4000	0.6	30	92.7	2.4	4.9	0
2a	4000	0.6	60	81.3	7.6	8.5	2.6
2a	4000	0.6	90	61.1	15.5	18.4	5.0
2b	4000	0.6	30	80.4	7.5	8.6	3.5
2c	4000	0.3*	30	70.9	12.5	13.1	3.5

Polymerization conditions: toluene 25 ml, [Zr] 50 μ mol/L, 0.5 h.

*The amount of the PP sample obtained under the same conditions was not enough for ¹³C NMR measurement, and thus the sample obtained at 0.3 MPa was used.

可以看出, 茚 2-位甲基取代的络合物 **2a** 比茚 2-位未取代的络合物 **2b** 具有更好的等规选择性. Thomas 等^[27]采用同为亚乙基桥联的 4,7-二甲基茚茚钪络合物与 2,4,7-三甲基茚茚钪络合物催化丙烯聚合反应, 发现前者所得聚丙烯的等规度[mmmm]仅为 5.0%, 而后者却达 86.0%, 这与本文结果类似.

通常认为茂金属催化丙烯聚合形成等规聚丙烯的机理是^[5]: 丙烯单体在有定向性的位点上配位, 插入后增长链位置发生回迁, 恢复有定向性的位点, 从而使得下一单体配位时仍保持定向性. 对络合物 **2a** 而言, 聚合温度从 30 °C 增至 90 °C, 等规度从 92.7% 显著降至 61.1%. 这可能是由于聚合温度的增高使得两个茂环之间的相对运动加剧, 从而造成 PP 等规度降低; 另一方面, 络合物 **2a** 因萘基旋转产生两种异构体, 而位阻较大的异构体的活性和定向性都更差, 随着温度升高, 两个茂环之间的相对运动加剧, 使大位阻异构体的活性增加, 也会造成聚丙烯等规度降低. Thomas 等^[17]采用同类型络合物亚乙基桥

联的 2-甲基-4-苯基茚茚钪络合物催化丙烯聚合, 当温度从 20 升至 70 °C 时, 聚丙烯等规度仅从 93.5% 降到了 89.0%. 这也间接说明了络合物 **2a** 催化丙烯聚合过程中两种异构体的不同影响.

还可以看出, 当以茚 4-位为萘基取代的络合物 **2b** 为催化剂时, 等规选择性优于茚 4-位为异丙基取代的络合物 **2c**. 这可能与配体中两种不同取代基的空间位阻有关.

2.3 乙烯聚合反应结果

本文还研究了络合物 **2a~2c**/MAO 体系催化乙烯聚合反应. 结果表明, 该催化体系具有高的催化乙烯聚合活性. 即使在 Al/Zr 比为 500 的条件下, 络合物 **2c** 在 90 °C 时仍有较高的聚合活性, 达 3.45×10^6 g PE/(mol-Zr·h), 高于同样条件下 Cp₂ZrCl₂/MAO 体系测得的 2.51×10^6 g PE/(mol-Zr·h).

图 4 为 Al/Zr 比对各络合物催化乙烯聚合反应活性的影响. 可以看出, 随着 Al/Zr 比的增加, 络合物 **2a~2c** 催化活性均增加. 当 Al/Zr 比为 200 时, 络合物

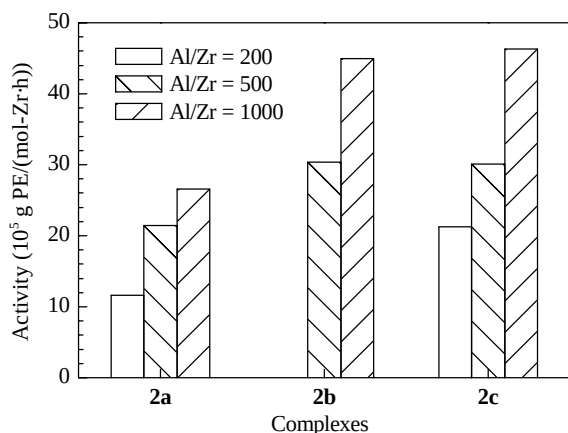


图 4 Al/Zr 比对络合物 2a~2c 催化乙烯聚合活性的影响

Fig. 4. Influence of Al/Zr on PE activity. Polymerization conditions: [Zr] 50 $\mu\text{mol/L}$, ethylene 1.0 MPa, toluene 25 ml, 30 $^{\circ}\text{C}$, 30 min.

2a 和 2c 的催化活性均较高,其中以 2c 最高,达 $2.13 \times 10^6 \text{ g PE}/(\text{mol-Zr}\cdot\text{h})$.

图 5 为聚合温度对各络合物催化活性的影响. 0 $^{\circ}\text{C}$ 时各络合物活性都不高,特别是以络合物 2b 为催化剂时,没有聚合物生成. 30 $^{\circ}\text{C}$ 时络合物 2a 和 2b 催化活性达最高,而该类络合物催化丙烯聚合时于 60 $^{\circ}\text{C}$ 活性最大. 与 Esteb 等^[19]报道的亚乙基桥联的 3-叔丁基茚芴锆金属络合物性能类似. 催化丙烯聚合活性在 50 $^{\circ}\text{C}$ 时最高;但在催化乙烯聚合时在 20 $^{\circ}\text{C}$ 即最高. 而对于烷基取代的络合物 2c 而言,在所考察的聚合温度范围内,其催化活性随温度的增加而增加,但在 30~90 $^{\circ}\text{C}$ 范围内变化不大.

图 6 为聚合温度对聚乙烯分子量的影响. 可以看出,随着反应温度的增高,各络合物所得聚乙烯分子量降低,与催化丙烯聚合反应的规律类似,其中络合物 2a 上所得 PE 分子量也稍高于其它两个络合物.

表 3 为反应所得聚乙烯的分子量及其分布. 可以看出,与丙烯聚合反应结果不同,所得聚乙烯都表现出较宽的分子量分布,特别是茚 4-位异丙基取代的络合物 2c 所得聚乙烯分子量分布宽达 13.4. 还可

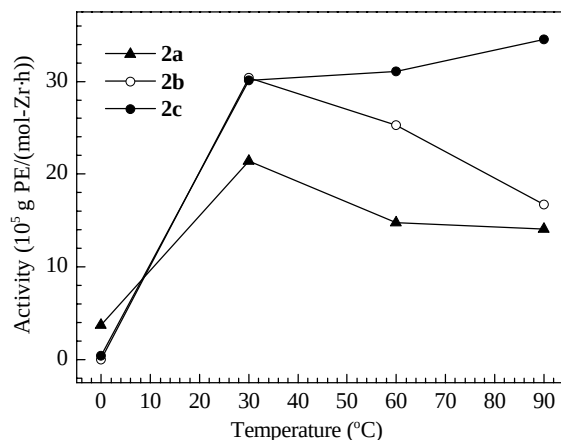


图 5 聚合温度对乙烯聚合活性的影响

Fig. 5. Influence of polymerization temperature on PE activity. Polymerization conditions: [Zr] 50 $\mu\text{mol/L}$, Al/Zr = 500, toluene 25 ml, ethylene 1.0 MPa, 30 min.

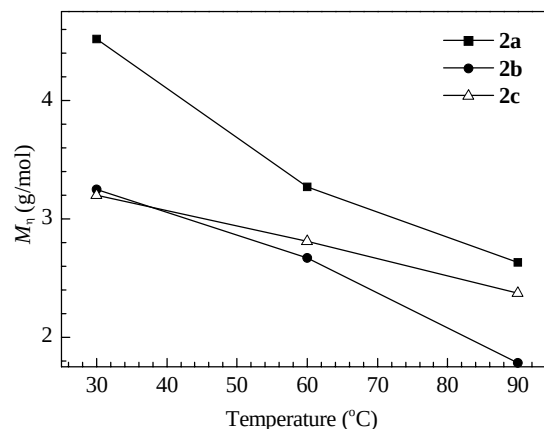


图 6 聚合温度对各络合物所得聚乙烯分子量的影响

Fig. 6. Influence of polymerization temperature on molecular weight of PE. Polymerization conditions: [Zr] 50 $\mu\text{mol/L}$, Al/Zr = 500, toluene 25 ml, ethylene 1.0 MPa, 30 min.

以看出,随着聚合温度升高,所得聚乙烯分子量降低,分子量分布变窄. 分析这些聚合物的 ^{13}C NMR 结果表明,所得聚乙烯为无支链的线性聚乙烯.

3 结论

本文合成的三个 C_1 -型亚乙基桥联-(4-取代

表 3 络合物 2a~2c/MAO 体系催化乙烯聚合所得 GPC 数据

Table 3 GPC data of polyethylene with 2a–2c/MAO catalyst systems

Run	Catalyst	$T_p/^{\circ}\text{C}$	Activity ($10^6 \text{ g PE}/(\text{mol-Zr}\cdot\text{h})$)	$M_w/(10^4 \text{ g/mol})$	M_w/M_n^a
1	2a	30	2.14	17.9/0.078	2.29/1.38 ^b
2	2b	30	3.04	9.53	4.51
3	2c	30	3.01	15.1	13.4
4	2c	90	3.45	12.1	5.05

Conditions: toluene 25 ml, [Zr] 25 $\mu\text{mol/L}$, ethylene 1.0 MPa, Al/Zr = 500, 0.5 h.

^aDetermined by GPC. ^bThe GPC trace has double distributions.

茱)(茱) 锆络合物均能高活性催化丙烯聚合生成较高规整度的等规聚丙烯, 等规度[*mmmm*]为 70.9%~93.6%。结果表明, 茱上 2-位适当取代基的引入有利于获得高等规度聚丙烯; 而茱上 4-位为异丙基时则不利于获得等规聚丙烯。随着聚合温度的升高, 聚丙烯规整度明显降低, 但在 60 °C 时, 各络合物催化活性最高, 同时, 3 个络合物的催化活性都随 Al/Zr 比的增加而增加。另外, 异丙基取代的络合物具有最高的催化乙烯聚合活性, 优于相同条件下的 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系, 所得聚合物均为线性宽分布聚乙烯。

参 考 文 献

- 1 Rosa C D, Auriemma F, de Ballesteros O R, Resconi L, Camurati I. *Chem Mater*, 2007, **19**: 5122
- 2 Baugh L S, Canich J A M. Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008
- 3 Corradini P, Guerra G, Cavallo L. *Acc Chem Res*, 2004, **37**: 231
- 4 Ewen J A. *J Am Chem Soc*, 1984, **106**: 6355
- 5 Resconi L, Cavallo L, Fait A, Piemontesi F. *Chem Rev*, 2000, **100**: 1253
- 6 Severn J R, Chadwick J C, Duchateau R, Friederichs N. *Chem Rev*, 2005, **105**: 4073
- 7 Kashiwa N, Kojoh S, Imuta J, Tsutsui T. In: Kaminsky W. Ed. *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 30
- 8 Resconi L, Balboni D, Baruzzi G, Fiori C, Guidotti S, Mercandelli P, Sironi A. *Organometallics*, 2000, **19**: 420
- 9 Alt H G, Baker R W, Dakkak M, Foulkes M A, Schilling M O, Turner P. *J Organomet Chem*, 2004, **689**: 1965
- 10 Siedle A R, Theissen K M, Stevens J. *J Mol Catal A*, 2003, **191**: 167
- 11 Wondimagegn T, Wang D Q, Razavi A, Ziegler T. *Organometallics*, 2009, **28**: 1383
- 12 Giardello M A, Eisen M S, Stern C L, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1993, **115**: 3326
- 13 Miller S A, Bercaw J E. *Organometallics*, 2006, **25**: 3576
- 14 Thomas E J, Chien J C W, Rausch M D. *Macromolecules*, 2000, **33**: 1546
- 15 Rieger B, Troll C, Preuschen J. *Macromolecules*, 2002, **35**: 5742
- 16 Kukral J, Lehmus P, Klinga M, Leskela M, Rieger B. *Eur J Inorg Chem*, 2002: 1349
- 17 Thomas E J, Rausch M D, Chien J C W. *Organometallics*, 2000, **19**: 4077
- 18 Heuer B, Kaminsky W. *Macromolecules*, 2005, **38**: 3054
- 19 Esteb J J, Chien J C W, Rausch M D. *J Organomet Chem*, 2003, **688**: 153
- 20 Izmer V V, Lebedev A Y, Nikulin M V, Ryabov A N, Asachenko A F, Lygin A V, Sorokin D A, Voskoboinikov A Z. *Organometallics*, 2006, **25**: 1217
- 21 Tao X Ch, Zhang Y P, He T X, Shen D. *Chin J Chem*, 2007, **25**: 1326
- 22 Kukinkovich O G, Tishchenko I G, Sorokin V L. *Synthesis*, 1985: 1058
- 23 Perumattam J, Shao C, Confer W L. *Synthesis*, 1994: 1181
- 24 Francis P S, Cooke R C, Elliott J H. *J Polym Sci*, 1958, **31**: 453
- 25 Kinsinger J B, Hughes R E. *J Phys Chem*, 1959, **63**: 2002
- 26 Cherian A E, Lobkovsky E B, Coates G W. *Macromolecules*, 2005, **38**: 6259
- 27 Thomas E J, Chien J C W, Rausch M D. *Organometallics*, 1999, **18**: 1439