

取代茚基的茂金属 Ti Zr 化合物的 合成及其催化乙烯聚合活性

周光远 程大军 金国新*

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 合成了 4 种取代茚基均配及混配型的茂金属化合物 ($1\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Ind})_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (1), Zr (2)), ($1\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Ind})\text{CpMCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (3), Zr (4)). 通过 IR $^1\text{H NMR}$ EI-MS 和元素分析对化合物进行了表征. 用所合成的茂金属化合物与 MAO 所组成的催化体系, 研究了乙烯的聚合. 发现金属为 Ti 的催化剂没有聚合活性或活性极低. 金属为 Zr 的催化剂有一定的催化活性, 不同的催化剂得到的聚合物性质有一定的差异.

关键词 茂金属化合物, 合成, 烯烃聚合

中图分类号: O614.4

文献标识码 A

文章编号 1000-0518(2001)02-0128-03

二氯二茂锆 甲基铝氧烷组成的可溶性催化体系催化乙烯聚合具有极高的催化活性^[1]. 同传统的 Ziegler-Natta 催化剂相比, 立体选择性强和可控产物分子量分布, 由于这类催化剂具有单一的活性中心, 可以真正地从分子设计的角度得到所需要的聚合物^[2~5], 双(2-苯基茚)二氯化锆在 MAO 的作用下, 催化丙烯聚合可以产生全同立构和无规聚丙烯链段交替出现的嵌段聚丙烯^[6], 这说明苯基的存在限制了茚基的旋转速度, 使苯基交替地呈反式和顺式, 催化剂也在具有手性和无手性之间变换, 因此得到的聚合物为无规和全同立构链段交替的嵌段聚丙烯. 不含桥基的取代茚基的均配及混配型化合物是一类很有特色的茂金属化合物, 由于具有 C_2 对称性, 催化剂分子在沿配体-金属键轴旋转的过程中, 几何形状在类 *rac* 和类 *meso* 之间异构化, 因此茚基上取代基的不同将影响旋转速度, 使形成聚合物的结构有所不同. 在含取代基茚的化合物方面报道较多^[7,8], 主要集中在 Me, Et, *t*-Bu, 和 SiMe₃, 但还没有苄基取代的报道. 本文合成了苄基取代的茚基的均配及混配型化合物, 研究了它们的聚合性能.

1 实验部分

所有反应操作和处理都在氩气气氛下, 采用标准 Schlenk 技术进行, 氩气经过去水去氧分子筛之后使用. 溶剂 (THF, CH₂Cl₂, 甲苯, 己烷等) 按标准方法去水去氧后蒸出使用. IR 测试采用

KBr 压片后用 BIO-RAD-7 型红外光谱仪测定; $^1\text{H NMR}$ 以 CDCl₃ 为溶剂, 室温下用美国 Varian 公司生产的 Unity-400 型核磁共振仪测定; EI-MS 测试采用英国 VG 公司生产的 VG-Quattro 质谱仪测试, 电离电压 70 eV, 质量范围 0~4000; Zr⁴⁺ 含量的分析参照文献 [9] 采用 EDTA 法滴定. Cl⁻ 含量的分析采用 AgNO₃ 溶液和 NH₄SCN 滴定. 化合物 CpTiCl₃, CpZrCl₃ 按文献 [10, 11] 方法合成, 茚, 化学纯, Aldrich 公司.

1-苯基茚 (PhCH₂Ind) 的合成: 取 5.0 mL (43.0 mmol) Indene 放入烘过的 50 mL 安培瓶中, 加入 10 mL 四氢呋喃, 再加入 1.2 mol/L 的 36.0 mL (43.0 mmol) *n*-BuLi 己烷溶液, 溶液颜色变成金红色, 放热. 另取一烘过的 100 mL 安培瓶, 加入 5.5 mL (43.0 mmol) PhCH₂Cl, 再滴加刚制得的茚基 Li 盐. 溶液呈黄色并出现浑浊, 封管, 室温反应 4 h, 静置则出现白色沉淀. 将全部反应物置于分液漏斗中, 加水洗涤 2 次, 取出有机层, 用无水 Na₂SO₄ 干燥 24 h, 减压蒸馏, 在 700 Pa 压力下, 取 160~170 °C 的馏分, 得到 6.3 g (30.0 mmol) 产物. 产率为 70%.

1-苯基茚基锂盐的制备: 在用煤气灯烘干后的安培瓶中加入 6.22 g (30.20 mmol) 的 PhCH₂Ind 和 30 mL 的四氢呋喃, 在搅拌下滴加 2.54 mol/L 的 11.90 mL (30.20 mmol) *n*-BuLi 的己烷溶液, 溶液逐渐显暗红色, 有气泡放出. 加

入四氢呋喃,使溶液为 100 mL,测定苺基茚的锂盐浓度为 0.30 mol/L.

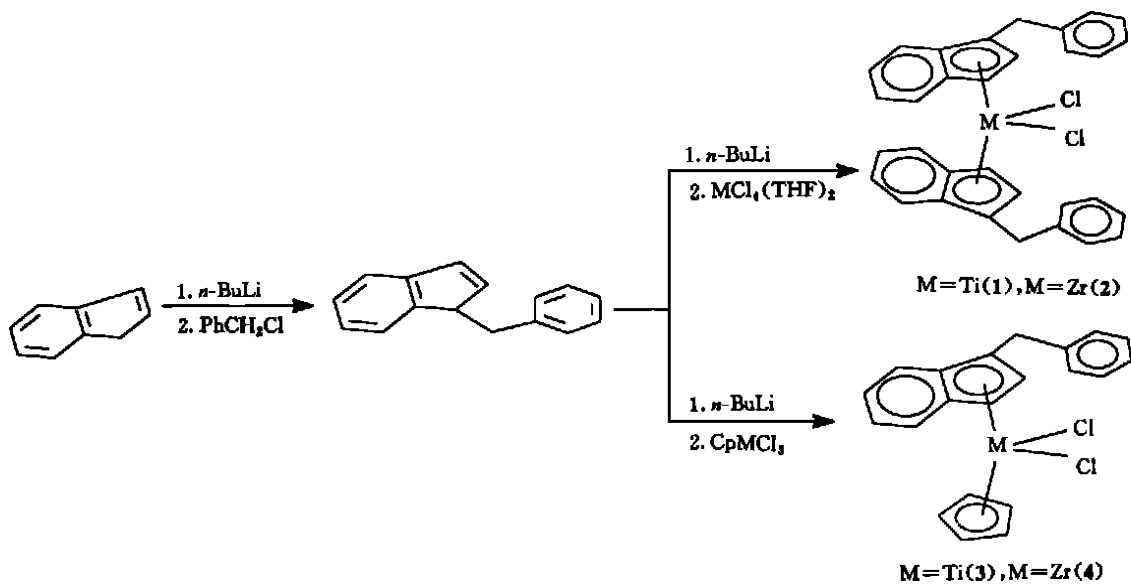
二 (1-苺基茚基) 二氯化锆 (2) 的合成: 向安培瓶中加入 1.59 g (6.80 mmol) ZrCl_4 . 搅拌下缓慢加入 10 mL 四氢呋喃,反应比较剧烈,滴加完毕后,继续搅拌 2 h,得到紫色的 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 的四氢呋喃溶液. 向瓶中滴加刚制备的苺基茚的锂盐,溶液逐渐变成黄色,封管,把安培瓶置于 60°C 的油浴中,反应 48 h. 抽干,加入 30 mL 的甲苯,搅拌,离心,取出清液,浓缩到一定程度后,加入己烷结晶,得到黄色固体. IR (KBr), $\nu_{\text{C-H}}$ 3090, 3025, 2932, 2860 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C}}$ 813 cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ 7.27 (m, 18H), 6.05 (d, 2H), 5.12 (d, 2H), 0.51 (s, 4H). 元素分析实测值 (理论值) %: Zr 22.8 (23.0), Cl 18.3 (18.2).

二 (1-苺基茚基) 二氯化钛 (1) 的合成: 化合物 1 的制备过程与化合物 2 相似. 化合物 1 为紫黑色固体,产率为 65%. IR (KBr), $\nu_{\text{C-H}}$ 3103, 3030, 2953, 2854 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C}}$ 1655, 1440 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-H}}$ 822 cm^{-1} .

(1-苺基茚基) 环戊二烯基二氯化钛 (3) 的合成: 向安培瓶中加入 1.05 g (5.00 mmol) CpTiCl_2 和 10 mL 四氢呋喃. 滴加苺基茚的锂盐,溶液颜色逐渐变成黑紫色,封管,把安培瓶置于 60°C 的油浴中,反应 24 h,抽干溶剂,加入 30 mL 的甲苯,搅拌,离心,取出清液,浓缩到一定程度后,加入己烷结晶,得到紫黑色固体,产率 80%. IR (KBr), $\nu_{\text{C-H}}$ 3103, 3030, 2953, 2854 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C}}$ 1655, 1440 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-H}}$ 822 cm^{-1} . EI-MS (70 eV), m/z : 383 (M^+), 91 (PhCH_2^+), 77 (C_6H_5^+), 65 (C_5H_5^+).

(1-苺基茚基) 环戊二烯基二氯化锆 (4) 的合成: 化合物 4 的制备过程与化合物 3 相似. 化合物 4 为黄色固体,产率为 70%. IR (KBr), $\nu_{\text{C-H}}$ 3094, 3028, 2952, 2868 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C}}$ 1560, 1458 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-H}}$ 832 cm^{-1} . EI-MS (70 eV), m/z : 430 (M^+), 115 (C_9H_7^+), 91 (PhCH_2^+), 77 (C_6H_5^+), 65 (C_5H_5^+). 元素分析实测值 (理论值) %: Zr 24.7 (24.9), Cl 19.2 (19.7).

催化剂的合成路线如下:



2 结果与讨论

2.1 催化剂的合成路线

茚基上的不同取代基可以影响配体绕金属-配体键轴的旋转速度,也将影响活性中心的位阻效应和电子效应. 从位阻效应上讲,大的取代基将降低催化剂的催化效率,但可以提高催化剂的选择性;电子效应的影响一般认为给电子基团可以提高催化效率. 吸电子基团会降低催化效率.

我们选择了苺基作为茚基的取代基,考虑到苺基是较大的取代基,苺基的存在,一方面可以提高催化剂的选择性,另一方面可以降低配体绕键轴的旋转速度. 以考查苺基取代对 C_2 对称型催化剂催化性能的影响.

2.2 茂金属化合物用于乙烯聚合的研究

化合物 1~4 催化乙烯聚合活性研究的结果表明,中心金属为 Zr 的化合物催化活性较好,中心金属为 Ti 的化合物活性较低或没有活性.

表 1 乙烯聚合结果
Tab. 1 Results of ethylene polymerization

Catalyst	$n(\text{Al})/n(\text{M})$	10^{-5} Activity/($\text{g}^{\circ}\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1}$)
2/M AO	667	3.9
2/M AO	1000	4.7
2/M AO	1333	6.0
2/M AO	1667	6.9
2/M AO	2000	5.8
4/M AO	1182	2.0
4/M AO	1477	6.3
4/M AO	1783	8.1
4/M AO	2068	8.5
4/M AO	2955	10.1
4/M AO	3200	10.0

$t=40^{\circ}\text{C}$, time 1 h, press 1.013×10^5 Pa, solvent toluene.

由表 1可知,茂金属催化体系 2/M AO 催化乙烯的最佳铝锆摩尔比为 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})=1667$, 4/M AO 的最佳铝锆摩尔比为 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})=2955$. 混配催化剂的催化活性明显高于均配催化剂,这是由于混配催化剂具有较小的空间位阻,乙烯与中心金属配位相对比较容易.

对不同的催化体系,聚乙烯的 DSC 结果如下,对于 2/M AO 催化体系, $T_{\text{m}}133.3^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{c}}117.8^{\circ}\text{C}$, $i_{\text{c}}57.3\%$; 对于 4/M AO 催化体系, $T_{\text{m}}134.7$, $T_{\text{c}}117.4$, $i_{\text{c}}61.0$. 由以上数据可知,两种催化体系得到的聚乙烯结晶度都较高.

通过粘度法测得催化体系 2/M AO 得到聚乙烯的粘均分子量为 $[M]_{\text{v}}=39.5$ 万,催化体系 4/M AO 得到聚乙烯的粘均分子量为 $[M]_{\text{v}}=31.4$ 万. 可见两种催化体系下得到的聚合物分子量都较高,这符合大取代基的存在往往可以提高聚合物的分子量这一规律.

总之,苄基取代的茂金属化合物的催化活性

不如简单的茂锆,这是由于空间位阻的影响,但苄基取代的催化剂可以提高聚合物的分子量.

参 考 文 献

1 Sinn H, Kaminsky W, Voller H J, *et al.* *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1980, **19** 330

2 Kaminsky W. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1998 1413

3 a. Brintzinger H H, Fisher D, Mulhaupt R, *et al.* *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1995 1143

3 b. Waymouth R M. *Chem Rev*, 1998 2587

4 JIN Guo-Xin(金国新), LIU Yu(刘宇) Chief-eds (主 编). *Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization*(茂金属催化剂及其催化聚合物). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2000

5 Ewen J A. *J Am Chem Soc*, 1984, **106** 6355

6 Coates G W, Waymouth M. *Science*, 1995, **267** 217

7 a. Erker G, Aulbach M, Knickmeier M. *J Am Chem Soc*, 1993, **115** 4590

7 b. Erker G, Korek U, Petrenz R, *et al.* *J Organomet Chem*, 1991, **421** 215.

7 c. Erker G, Temme A. *J Am Chem Soc*, 1992, **114** 4004

8 Ready T E, Chien J C W, Rausch M D. *J Organomet Chem*, 1996, **519** 21

9 ZHOU Tong-Hui(周同蕙). *The Handbook of Analytical Chemistry*(分析化学手册). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997 623

10 Gorsich R D. *J Am Chem Soc*, 1960, **82** 4211

11 Laund E C, Livinghouse T. *Organometallics*, 1990, **9** 2426

Synthesis of Metallocenes Containing Substituted Indenyl Ligand and Their Activity in Ethylene Polymerization

ZHO U Guang-Yuan, CHENG Da-Jun, JIN Guo-Xin*
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The substituted indenyl metallocene complexes ($1\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Ind}$)₂MCl₂ (M= Ti(1), Zr(2)) and ($1\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Ind}$)CpMCl₂ (M= Ti(3), Zr(4)) were synthesized and characterizd by IR ¹H NM R, EI-MS and elemental analysis. It is found that the compounds(2) and (4) could be used for catalytic polymerization of ethylene in the presence of MAO with products of $[M]_{\text{v}}=(31.4\sim 39.5)\times 10^4$.

Keywords metallocene, synthesis, olefin polymerization