

二价稀土有机配合物催化苯乙烯聚合研究*

——茂环取代基对催化活性的影响

江涛 沈琪**

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室, 长春 130022)

关键词 二价稀土有机配合物、苯乙烯聚合、配体对催化活性影响

二价钐、铈有机配合物是一类强还原剂,它们不仅可以作为单电子转移试剂与 R—X 如卤代烃、醛、酮、不饱和烃及伯氢化物等富电子试剂反应^[1],而且还可以催化炔烃氢化^[2]、乙烯聚合^[3]及甲基丙烯酸甲酯聚合^[4]。二价稀土有机配合物的合成、结构及催化性能的研究在近几年已越来越多地引起人们的重视,但二价稀土有机配合物催化苯乙烯聚合以及不同配体对催化活性的影响等方面的工作报道甚少。我们在研究叔丁基环戊二烯基钐、铈配合物催化苯乙烯聚合活性^[5]之后,又发现配体环戊二烯基茂环上的取代基的性质对催化活性有很大影响,本文将报道这一结果。

一、实验部分

所有操作均在严格脱水、脱氧、氩气保护下进行。

1. 试剂处理 苯乙烯经减压蒸馏后使用。溶剂 DME、THF 均经 Na 回流,用前蒸馏。

2. 催化剂的合成 按文献[6]制得的无水 SmCl_3 及含 $(\text{CH}_3\text{Cp})\text{Na}$ (或 $t\text{-BuCpNa}$ 或 Me_3CpNa $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) 2N 的 THF 溶液于反应瓶中, 50℃ 搅拌反应三天,离心除去沉淀,所得黄色溶液中加入 1 当量金属钠于 60℃ 还原反应三天,得到紫色悬浮液,离心除去沉淀,紫红色溶液抽干 THF,加 DME 过夜,抽干 DME,得粉末状 $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ [或 $(t\text{-BuCp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ 或 $(\text{Me}_3\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$]。

3. 聚合 反应瓶中先后加入一定量的催化剂和苯乙烯,搅拌均匀,在指定温度下聚合一定时间,用含防老剂 1wt% 的酒精终止。水-酒精洗涤数遍,凉干,真空干燥至恒重,计算转化率。

4. 分析 稀土含量用 EDTA 络合滴定法测定。用乌氏粘度计测聚合物的粘度,并在 25℃ 下以公式 $[\eta] = 3.75 \times 10^{-4} [\text{M}]^{0.62} \cdot \text{g}^{-1}$ 计算其分子量。

二、结果与讨论

按文献[5]方法合成了三种二价钐有机配合物,配合物的元素分析结果见表 1。

1991-10-10 收稿, 1992-05-10 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人

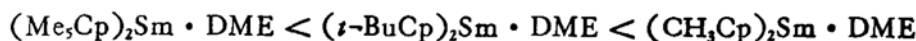
表 1 钐有机配合物钐的含量

	$(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$	$(t\text{-BuCp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$	$(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$
Sm %	37.72 (38.66) ^{a)}	31.9 (31.2)	30.01 (30.63)
颜色	紫红	紫红	绿

a) 括号内数字为理论值

文献[1]报道 $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Sm}$ 是不溶的,但我们发现用金属钠在 THF 中还原 $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ 可得到紫红色能溶于 THF 及 DME 的 $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$.

我们以合成的三种钐有机配合物为催化剂研究了其催化苯乙烯聚合活性.图 1 为催化剂 $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ 及 $(t\text{-BuCp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ 于 70°C 聚合 4h 时,催化剂用量与聚苯乙烯转化率关系图及催化剂用量与催化效率关系图.由图知,催化剂活性随催化剂用量的增加而增加,然而,在相同聚合条件下即使 $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ 用量提高到 $4 \times 10^{-4}\text{mol/gst}$,其对苯乙烯聚合仍不显任何催化活性,这表明环戊二烯环上取代基影响着催化活性.就研究的三种催化剂而言,其活性次序是:



此结果表明,环戊二烯环上取代基的电子效应和空间效应同时作用决定其催化活性,由于取代基的给电子作用使催化效率增强,但同时取代基的体积阻碍其催化活性.所以,虽然五甲基取代的环戊二烯电子云密度大,但其空间位阻效应强,催化活性低于取代的环戊二烯二价化合物.这与 Kaminsky 催化体系即金属茂——MAO (Methylaluminoxane) 体系茂环取代基对催化剂活性影响规律一致^[7].

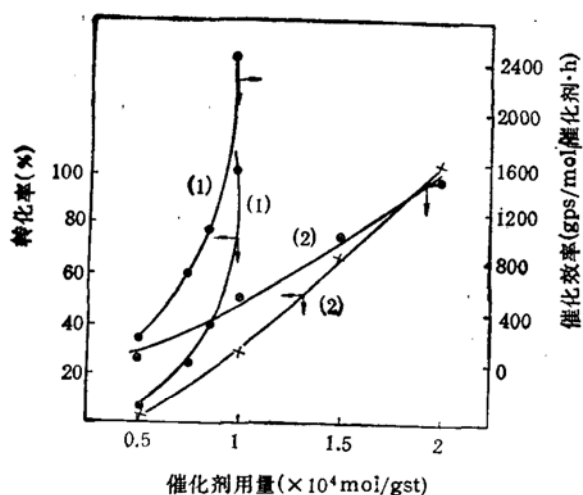


图 1 催化剂用量与转化率及催化效率关系
(1) $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$; (2) $(t\text{-BuCp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$.
4h, 70°C

st——苯乙烯, ps——聚苯乙烯

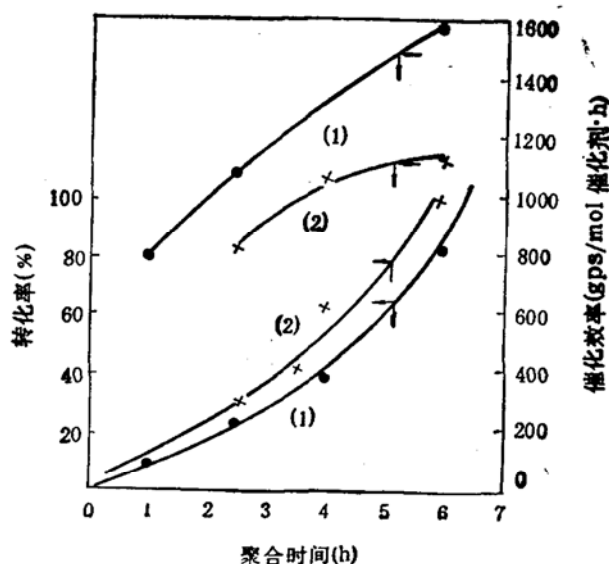


图 2 聚合时间与转化率及催化效率关系
(1) $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ ($8.5 \times 10^{-3}\text{mol/gst}$, 70°C);
(2) $(t\text{-BuCp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ ($1.5 \times 10^{-3}\text{mol/gst}$, 70°C)

聚合时间对催化活性的影响如图 2。固定催化剂用量及聚合温度 70℃, 比较不同时间的转化率, 随着聚合时间延长, 转化率随之增高, 而且后期的聚合速度明显高于初期速度。

温度对催化活性的影响如图 3, 因是催化剂用量及聚合时间 2.5h, 温度升高使转化率迅速提高, 两种催化剂变化规律一致。

聚苯乙烯分子量: 选择 $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ 催化聚合苯乙烯为例, 25℃ 时测聚苯乙烯粘度, 并以公式 $[\eta] = 3.75 \times 10^{-4} [\text{M}]^{0.62} \text{ l} \cdot \text{g}^{-1}$ 计算其分子量, 结果如表 2。

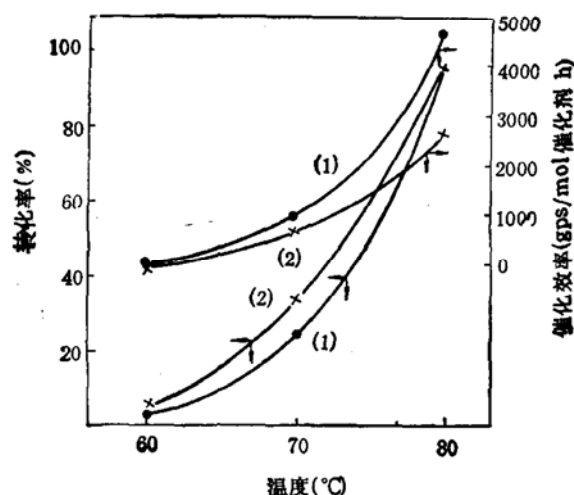


图 3 聚合温度与转化率及催化效率关系

(1) $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ ($8.5 \times 10^{-3} \text{ mol/gst}, 2.5 \text{ h}$);
(2) $(t\text{-BuCp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ ($1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/gst}, 2.5 \text{ h}$)

表 2 $(\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{Sm} \cdot \text{DME}$ 催化聚苯乙烯分子量

催化剂用量 ($\times 10^{-3} \text{ mol/gst}$)		聚合温度(°C)	聚合时间(h)	粘度(l/g)	$M_w \times 10^{-4}$
1	5	70	4	2.95	155
2	7.5	70	4	1.42	60.7
3	8.5	70	4	0.90	28.9
4	1	70	4	0.72	20.2
5	8.5	70	2.5	0.83	25.38
6	8.5	80	2.5	0.63	16.27

聚合物的分子量随温度的升高而降低(比较 5 与 6); 随聚合时间的增长而升高(比较 3 与 5); 且随催化剂用量的增大而降低, 这是由于催化剂用量增加反应活性中心浓度增加所致。

参 考 文 献

- [1] Evans, W. J., *Polynedron*, 6(1987), 2: 803—835.
- [2] Evans, W. J., Bloom, T., Hunter, W. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 103(1982), 6507—6508.
- [3] Watson, P. L., Herskovitz, T., *ACS Symp. Ser.*, 212(1983), 459—479.
- [4] Hajime Yasuda, Kiyohiko Yokota, Hitoshi Yamamoto, *Proceedings of 2nd International Conference on Rare Earth Development and Application*, Beijing, China, 1991, 831—832.
- [5] 江海、沈 琪, 自然科学进展, 1991, 5: 423—426.
- [6] Taylor, M. D., Carter, C. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24(1962), 387.
- [7] Chien, J. C. W., Razavi, B., *J. Poly. Sci., Part A: Poly. Chem.*, 26(1988), 2363—2380.