

# 双齿配体钒配合物的制备及催化乙烯与极性单体共聚的研究

张婷婷<sup>1</sup>, 尹存<sup>1</sup>, 袁同耀<sup>1</sup>, 孔少亮<sup>2</sup>, 侯小华<sup>1\*</sup>

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009;

2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司, 陕西 西安 710075)

**摘要:**成功合成一系列含有不同杂原子的双齿配体及相应的三价钒配合物, 并研究了其在烯烃聚合中的催化性能, 揭示了催化剂结构中双齿配体与催化性能的内在联系。结果表明, 在助催化剂的作用下, 该系列钒配合物能高效催化乙烯聚合得到线性聚乙烯, 其活性高达  $7\ 740\ \text{kg}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ 。结合大位阻基团引入的策略, 含有 S^N 两齿配体的配合物 C3 中表现出最佳的热稳定性, 该催化剂在  $80^\circ\text{C}$  的聚合条件下仍能保持较高的催化活性 [ $5\ 560\ \text{kg}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ ]。在乙烯与极性单体的共聚试验中, 该系列三价钒催化剂也表现出中等的活性并成功制备相应的共聚物。

**关键词:** 钒配合物; 催化剂; 功能化聚烯烃; 配位聚合

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)05-0112-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.05.021

## Synthesis of vanadium complexes with bidentate ligands and application in ethylene copolymerization with polar monomers

ZHANG Ting-ting<sup>1</sup>, YIN Cun<sup>1</sup>, YUAN Tong-yao<sup>1</sup>, KONG Shao-liang<sup>2</sup>, HOU Xiao-hua<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

**Abstract:** A series of bidentate ligands containing different heteroatoms and corresponding trivalent vanadium complexes are successfully synthesized, and their catalytic properties are evaluated in olefin polymerization to disclose the relationship between the catalytic performance and bidentate ligands in complex structure. It is found that under the activation of co-catalyst, all these vanadium complexes can efficiently catalyze ethylene polymerization to prepare linear polyethylene, showing an activity as high as  $7\ 740\ \text{kg}\cdot(\text{mol}\cdot\text{h})^{-1}$ . Combined with the addition of bulky ligand in the complex, vanadium complex C3 containing S^N ligand exhibits the best thermal stability. C3 remains moderate activity at  $80^\circ\text{C}$  in ethylene polymerization, showing a catalytic activity of  $5\ 560\ \text{kg}\cdot(\text{mol}\cdot\text{h})^{-1}$ . In the copolymerization reaction between ethylene and polar monomers, these trivalent vanadium catalysts also show moderate activity and help to obtain the corresponding copolymers successfully.

**Key words:** vanadium complex; catalyst; functionalized polyolefins; coordination polymerization

聚烯烃是一种使用量最大、应用最广且生产过程能耗和污染很小的高分子材料, 在汽车、包装、建筑、电器、医疗等领域应用十分广泛<sup>[1]</sup>。少量极性官能团的引入可以极大地改善非极性聚烯烃材料的性质, 因此功能化聚烯烃材料受到了学术界和工业界的一致关注。烯烃配位-插入共聚是制备功能化聚烯烃的重要方法, 其能在相对温和的聚合反应条件下, 使用过渡金属催化剂直接催化烯烃与极性单体共聚。烯烃聚合催化剂一直是聚烯烃领域发展的核心驱动力<sup>[2-3]</sup>。目前, 大多数极性单体共聚研究

都集中在后过渡金属配合物上, 如镍和钌催化体系。1995 年 Brookhart 课题组<sup>[4]</sup>报道了一类含有  $\alpha$ -二亚胺配体的镍或钌后过渡金属催化剂, 其催化体系可以高效进行乙烯与  $\alpha$ -烯烃共聚。由于后过渡金属镍钌具有较弱的亲氧性, 随后各种具有新型结构的镍钌催化剂被开发并用于乙烯与各种极性乙烯基单体的插入聚合, 这些配合物表现出很好的杂原子耐受性, 但后过渡金属在烯烃聚合时易发生链行走等副反应得到高支化度低分子质量聚合物<sup>[5-8]</sup>。

在使用前过渡金属催化剂体系的配位聚合中,

收稿日期: 2023-07-27; 修回日期: 2024-03-07

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21901057); 中央高校基本科研业务费专项资金(JZ2022HGTB0255); 安徽省重点研究与开发计划(202304a05020080)

作者简介: 张婷婷(1999-), 女, 硕士生, 研究方向为钒配合物催化剂的设计与催化烯烃聚合, 2506347112@qq.com; 侯小华(1986-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为烯烃聚合催化剂研制与功能高分子合成, 通讯联系人, houxiaohua@hfut.edu.cn。

实现极性烯烃单体插入聚合物链的最大难题是极性单体的官能团与 Lewis 酸性金属中心的强配位作用使得活性物种与烯烃单体的反应活性降低甚至失活<sup>[9]</sup>。为促进共聚反应的顺利发生, Lewis 酸性“掩蔽剂”通常用于防止在共聚过程中催化剂中毒<sup>[10]</sup>。此外,近年来也报道了在不使用掩蔽剂的情况下,官能化聚烯烃的研究进展<sup>[11]</sup>。钒配合物是最早的均相 Ziegler-Natta 催化剂之一,在非极性烯烃聚合中应用广泛<sup>[12-15]</sup>。在用于烯烃聚合的过渡金属催化剂中,钒催化剂在生产具有窄分子量分布的高分子量聚乙烯和具有高共聚单体掺入的乙烯/ $\alpha$ -烯烃或  $\alpha$ -烯烃共聚物方面发挥了至关重要的作用。钒催化体系的主要缺陷是钒金属容易由高价还原为低价或无活性的二价物种,最终导致催化剂失效。因此,引入辅助配体稳定活性金属中心是提高钒催化剂性能的有效途径<sup>[16]</sup>。另外在催化剂的结构设计中,含有双齿、三齿或多齿配体的金属配合在催化活性和热稳定性方面取得了令人印象深刻的进展。唐勇教授课题组<sup>[17]</sup>设计并合成了一类含 [ONX] 三齿配体的钛配合物,在三正丁基铝对羟基的掩蔽作用下,可实现乙烯和 9-癸烯-1-醇的共聚,其中含 P 和 S 配位原子的钛配合物表现出较高的共聚活性;此类钛配合物在催化乙烯和其他极性单体的共聚中也表现出良好的共聚能力。李悦生教授课题组也报道一系列含有不同配体的钒配合物催化剂,该类催化剂在乙烯与极性共聚单体 10-十一烯-1-醇和 10-十一烯酸甲酯共聚反应中表现良好<sup>[18-19]</sup>。

为进一步研究钒配合物结构与烯烃聚合中催化性能之间的内在规律,笔者设计并合成含有大位阻基团的两齿配体的钒(III)配合物,重点研究了该催化剂在乙烯与极性单体的共聚反应的应用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

三氯化钒、2-吡啶甲醛、糠醛、2-噻吩甲醛、2,4-二甲基苯胺、二苯甲醇、氯化二乙基铝( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ )、十一烯醇(UOH)、十一烯酸甲酯(UA)、6-氯-1-己烯(Cl-Hex)以及三氯乙酸乙酯(ETA)等试剂均采购自阿拉丁试剂平台。2-二苯基甲基-4,6-二甲基苯胺为实验室自制。甲苯、正己烷、二氯甲烷及四氢呋喃等溶剂均为分析纯(AR),国药试剂公司生产。溶剂甲苯和正己烷经钠干燥处理后,保存在装有活化分子筛的溶剂瓶中;二氯甲烷经

氯化钙干燥处理后同样保存在装有活化分子筛的溶剂瓶中。所有共聚单体使用前均通过分子筛干燥处理。乙烯(99.999%),南京上元工业气体厂生产。

### 1.2 仪器

手套箱(2 000 mm×2 000 mm×750 mm),苏州 Vigor 生产;超导核磁共振波谱 VNMR(600 MHz),美国 Agilent 生产;高温凝胶渗透色谱仪 GPC(140℃),美国 Waters 生产;傅里叶红外光谱仪 FT-IR(67 型),美国 Thermo Nicolet 生产;差示扫描量热仪 DSC,Q2000 型,美国 Waters 生产;元素分析仪,EAICE-440 型,德国 elementar 生产。

### 1.3 双齿配体及钒配合物的制备

双齿配体及钒配合物的制备如图 1 所示。

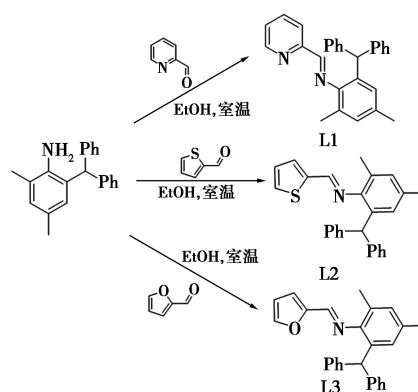


图 1 席夫碱配体的合成

#### 1.3.1 N^N 双齿配体 L1 的制备

氮气氛围下,将 2-二苯基甲基-4,6-二甲基苯胺(1.10 g, 3.48 mmol)和吡啶-2-甲醛(0.39 g, 3.48 mmol)分别溶于 5 mL 无水乙醇,转移至 50 mL 双口瓶中室温搅拌 12 h,反应体系一直为深紫色溶液,TLC 监测完全反应后减压除去溶剂,粗产品经硅胶柱色谱纯化后得到黄色黏稠液体(1.13 g,产率 86.3%)。<sup>1</sup>HNMR(600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25℃),  $\delta$ : 8.63(d,  $J=4.5$  Hz, 1H, Py-H); 8.02(d,  $J=7.5$  Hz, 1H, Py-H); 7.78(t,  $J=3.1$  Hz, 1H, Py-H); 7.77(s, 1H, —CH=N); 7.34(t,  $J=6.5$  Hz, 1H, Py-H); 7.18(t,  $J=7.4$  Hz, 4H, Ar-H); 7.13(t,  $J=6.9$  Hz, 2H, Ar-H); 7.04(d,  $J=7.0$  Hz, 4H, Ar-H); 6.96(s, 1H, Ar-H); 6.59(s, 1H, Ar-H); 5.57(s, 1H, —CHPh<sub>2</sub>); 2.23(s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.11(s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm。

#### 1.3.2 O^N 双齿配体 L2 的制备

O^N 双齿配体 L2 的合成方法与配体 L1 类似。<sup>1</sup>HNMR(600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25℃),  $\delta$ : 7.57(s, 1H,

—CH=N); 7.20 (t,  $J = 5.8$  Hz, 4H, Ar—H); 7.20 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H, FF—H); 7.15 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H, Ar—H); 7.04 (d,  $J = 7.9$  Hz, 4H, Ar—H); 6.92 (s, 1H, FF—H); 6.57 (s, 1H, Ar—H); 6.48 (s, 1H, Ar—H); 5.55 (s, 1H, —CHPh<sub>2</sub>); 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm。 <sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, 25°C),  $\delta$ : 152.0, 151.5, 148.3, 145.4, 143.9, 134.1, 132.7, 129.7, 129.5, 129.5, 128.5, 128.0, 127.9, 126.6, 125.9, 51.9, 21.0, 18.2。

### 1.3.3 S<sup>∧</sup>N 双齿配体 L3 的制备

S<sup>∧</sup>N 双齿配体 L3 合成方法与配体 L1 类似。<sup>1</sup>HNMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C),  $\delta$ : 7.55 (s, 1H, —CH=N); 7.46 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H, Th—H); 7.20 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4H, Ar—H); 7.15 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, Ar—H); 7.05 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H, Ar—H); 7.05 (t,  $J = 6.5$  Hz, 1H, Th—H); 7.03 (d,  $J = 4.1$  Hz, 1H, Th—H); 6.88 (s, 1H, Ar—H); 6.58 (s, 1H, Ar—H); 5.55 (s, 1H, —CHPh<sub>2</sub>); 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.09 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm。 <sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, 25°C),  $\delta$ : 156.9, 147.9, 143.9, 142.4, 134.4, 132.7, 131.6, 129.8, 129.5, 128.0, 127.8, 127.4, 126.8, 125.9, 52.0, 21.1, 18.2。

### 1.3.4 钒配合物的制备

VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> 是根据文献[20]报道方法合成。氮气氛围下,将 5.00 mmol 配体和等当量的 VCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> 分别溶于 5 mL 二氯甲烷,转移至 20 mL 螺口瓶中室温搅拌,反应体系一直为深紫色溶液,24 h 后将反应液通过覆有硅藻土的砂芯漏斗过滤,并用二氯甲烷洗涤滤饼直至滤液无色,合并褐色滤液并在减压下浓缩,加入己烷重结晶,收集下层晶状固体,干燥后得到配合物 C1、C2、C3。钒配合物合成路线如图 2 所示。表征数据如下: C1 配合物, C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>V, IR (KBr, cm<sup>-1</sup>),  $\nu$ : 2 918, 1 589, 1 490, 1 448, 1 192, 1 132, 1 028, 847, 767, 740, 700, 653, 628, 583。元素分析的计算值: C 60.75, H 4.53, N 5.25; 实验值: C 61.24, H 4.91, N 5.30。 C2 配合物, C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>3</sub>NOV, IR (KBr, cm<sup>-1</sup>),  $\nu$ : 3 054, 1 589, 1 491, 1 359, 1 311, 1 194, 1 020, 848, 777, 741, 693, 585。元素分析的计算值: C 59.02, H 4.16, N 2.75, O 3.14; 实验值: C 59.48, H 4.48, N 2.65, O 3.07。 C3 配合物, C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>3</sub>NSV, IR (KBr, cm<sup>-1</sup>),  $\nu$ : 2 930, 1 620, 1 492, 1 438, 1 404, 1 317, 1 226, 740, 699, 626, 557。元素分析的计算

值: C 57.22, H 4.03, N 2.67, S 6.11; 实验值: C 57.71, H 4.49, N 2.54, S 6.15。

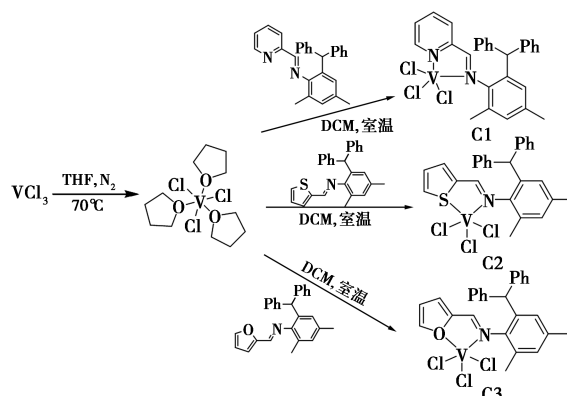


图 2 钒配合物的合成

### 1.4 烯烃聚合过程

将 100 mL 高压反应釜釜体置于 110°C 烘箱中烘干后,趁热搭建聚合反应装置并连通双排管抽真空直至釜体温度降到室温。随后用氮气置换聚合装置中气体 3 次。在氮气保护下,依次通过注射器向反应釜内加入所需用量的助催化剂、预先配置的催化剂溶液和适量甲苯溶剂,反应溶液总体积为 10 mL。通入乙烯气体至指定压力,开启搅拌后聚合反应开始。聚合期间持续通入乙烯气体维持所需压力。反应至指定时间后关闭搅拌和乙烯气,泄压后打开聚合釜釜盖。将聚合物溶液倒入含 10% HCl 的乙醇中沉出聚合物,室温搅拌 3 h,过滤收集固体,70°C 下真空干燥后称重。共聚实验与乙烯聚合实验步骤相同,将适当用量的极性单体加入到甲苯溶液中即可。

### 1.5 表征与测试

通过核磁共振谱图、高温凝胶渗透色谱、差示扫描量热法、傅里叶红外光谱等对所制备的配体、配合物以及聚合物进行表征。通过筛选反应温度、助催化剂用量等最佳反应条件实现催化剂活性的最优化;评估催化剂的催化性能,分析对比聚合反应条件及催化剂配体骨架结构变化对催化活性、聚合物分子质量、分子质量分布以及共聚极性单体插入率的影响;探究不同类型的极性官能团对催化体系金属中心的毒化程度和配位插入率的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂 C1、C2、C3 的表征

配体 L1~L3 和催化剂 C1~C3 的红外谱图如图 3 所示,采用 KBr 压片,温度为 25°C。

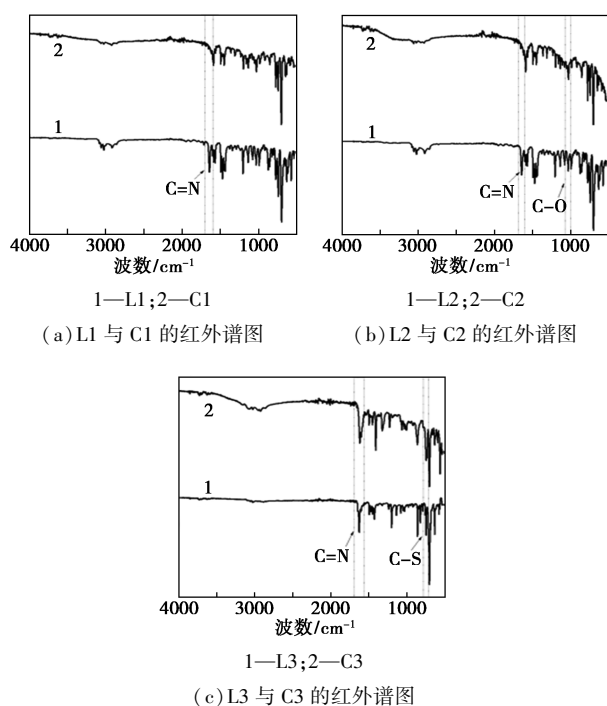


图3 配体L1~L3和催化剂C1~C3的红外谱图

从图3(a)中可以看出,L1配体中的C=N的伸缩振动峰出现在 $1640\text{ cm}^{-1}$ 处,与金属配位后发生蓝移,催化剂中的C=N的伸缩振动峰出现 $1590\text{ cm}^{-1}$ 。从图3(b)中可以看出,L2配体中的C=N的伸缩振动峰出现在 $1640\text{ cm}^{-1}$ 处,C—O的伸缩振动峰出现在 $1082\text{ cm}^{-1}$ 处,与金属配位后均发生蓝移,催化剂中的C=N的伸缩振动峰出现 $1590\text{ cm}^{-1}$ ,C—O的伸缩振动峰出现 $1020\text{ cm}^{-1}$ 。从图3(c)中可以看出,L3配体中的C=N的伸缩振

动峰出现在 $1623\text{ cm}^{-1}$ 处,C—S的伸缩振动峰出现在 $750\text{ cm}^{-1}$ 处,与金属配位后均发生蓝移,催化剂中C=N的伸缩振动峰出现 $1603\text{ cm}^{-1}$ ,C=N的伸缩振动峰出现 $740\text{ cm}^{-1}$ 。以上红外特征峰的变化说明了配体上杂原子与金属之间的配位作用。

## 2.2 乙烯均聚反应

钒配合物催化乙烯均聚反应以及与极性单体的共聚反应如图4所示。

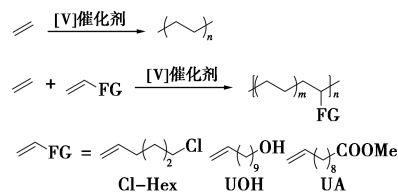


图4 钒配合物催化乙烯均聚反应以及极性单体的共聚反应

具有代表性的乙烯聚合结果如表1所示。首先筛选出最佳的乙烯聚合条件,根据之前的研究报道<sup>[21]</sup>,对于钒系催化剂最有效的助催化剂是 $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 。另外在所有聚合实验中,需要加入一定量的三氯乙酸乙酯(ETA)用以活化聚合过程中可能产生的低价态的钒配合物。乙烯聚合反应是在恒定的 $4\times 10^5\text{ Pa}$ 压力下进行,结果表明三价钒配合物在乙烯均聚反应中表现出较高的活性。对 $[\text{Al}]/[\text{V}]$ 的比例进行了筛选,确定了最佳比例为1000:1(表1的条目1~5),必要的助催化剂的加入能清除反应体系内残留的水氧杂质并促进活性物种的生成,而过多的添加量未对催化活性产生较大的影响。随后

表1 钒配合物催化乙烯聚合结果

条目 <sup>①</sup>	催化剂/ $\mu\text{mol}$	$[\text{Al}]/[\text{V}]$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	聚合物质量/ $\text{mg}$	催化活性 <sup>②</sup>	$M_n$ <sup>②</sup> / $10^4$	$M_w/M_n$ <sup>③</sup>	$T_m$ <sup>④</sup> / $^{\circ}\text{C}$
1	C1(1.0)	500	25	658	3950	n. d.	n. d.	135~136
2	C1(1.0)	1000	25	829	4970	n. d.	n. d.	135~136
3	C1(1.0)	1500	25	816	4900	n. d.	n. d.	135~136
4	C1(1.0)	2000	25	803	4820	n. d.	n. d.	135~136
5	C1(1.0)	3000	25	810	4860	n. d.	n. d.	135~136
6	C1(1.0)	1000	80	369	4430	n. d.	n. d.	135~136
7	C2(1.0)	1000	80	307	3680	n. d.	n. d.	135~136
8	C3(1.0)	1000	80	463	5560	n. d.	n. d.	135~136
9	C3(1.0)	1000	50	510	6120	n. d.	n. d.	135~136
10	C3(1.0)	1000	25	647	7760	135	2.3	135~136
11	C3(1.0)	1000	0	645	7740	n. d.	n. d.	135~136
12	C3(1.0)	1000	100	263	3160	n. d.	n. d.	135~136

注:①反应条件:乙烯压力为 $4\times 10^5\text{ Pa}$ , $[\text{Al}]/[\text{V}]=1000$ , $[\text{ETA}]/[\text{V}]=50$ ,甲苯总量为 $10\text{ mL}$ ,聚合时间为 $5\text{ min}$ ;② $\text{kg}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ ;③基于聚苯乙烯标准样品的GPC测定,使用三氯苯作为流动相,在 $140^{\circ}\text{C}$ 下测定;④通过DSC测定。

对不同配合物在较高温度 80℃ 下的催化活性进行对比(表 1 的条目 6~8),结果表明所制备的三价钒配合物均具有较好的热稳定性。而五价钒配合物往往需要较低的聚合温度(0℃)。原因是配合物中大位阻的二苯基甲基基团会保护金属中心,抑制高温下的副反应。值得注意的是,3 种不同两齿配体中,含有 S-N 两齿配体的 C3 配合物在反应温度为 80℃ 时表现出最高的催化活性[高达 5 560 kg/(mol·h)]。这是因为硫原子为较软供体原子,更有利于金属中心的稳定。聚乙烯的熔点( $T_m$ )在 136℃ 左右,这是高密度聚乙烯的典型特征。

### 2.3 乙烯与极性单体的共聚

在乙烯的共聚实验中,首先研究的是在烯键(C=C)和官能团之间带有几个亚甲基间隔的共聚单体,如 10-十一烯-1-醇(UOH)和 10-十一烯酸甲酯(UA)为常用的共聚单体。当极性单体存在下,催化剂的金属活性中心与功能基团之间形成稳定的络合物会使活性中心失活。在此采用预先向共聚单体中加入助催化剂 AlEt<sub>2</sub>Cl 对极性基团进行掩蔽。然后向反应溶液中注入钒配合物溶液并通入乙烯气,反应可在 10 min 内顺利地获得较多的聚合物。乙烯和极性单体共聚结果如表 2 所示。随着 UOH 共聚单体浓度的增加(表 2 的条目 1~3),C3 催化剂

活性降低,但聚合物中共聚单体的插入率增加。催化活性的下降归因于极性单体插入速度较慢或杂原子与金属中心的长时间相互作用阻碍了乙烯或 10-十一烯-1-醇的插入。乙烯和极性单体共聚物的核磁共振氢谱如图 5 所示。从图 5 中可以看出,聚合物的核磁共振氢谱证明成功制备相应的共聚物,其中 UOH 的插入率为 4.1%。在与 10-十一烯酸甲酯(UA)的共聚反应中,UA 中的酯基极易使活性物种失活,只收集到少量聚合物。同样随着 UA 浓度的增加,催化剂活性显著降低。根据核磁共振氢谱计算出 UA 的插入率为 1.8%。上述共聚单体(UOH 和 UA)的聚合中,所制备的钒配合物的催化活性保持在较高的水平,表明所设计的钒配合物对极性基团耐受性较好,其原因是双齿配体的配位作用以及大位阻基团引入后对金属中心的保护作用。在催化乙烯与氯己烯共聚时,即使在较高的共聚单体浓度下,钒配合物在共聚中的活性也并没有降低并且插入率随之增加(表 2 的条目 11~15)。相应聚合物的核磁共振氢谱也证明聚乙烯链中成功插入了氯己烯,插入率可达 2.2%。从表 2 中可以看出,不同配体结构对催化活性和共聚单体的插入有很大影响,C3 在共聚反应中表现出最高催化活性和共聚单体的插入率。

表 2 乙烯和极性单体共聚结果

条目 <sup>①</sup>	$n$ (催化剂)/ $\mu\text{mol}$	$n$ (共聚单体)/mmol	$m$ (聚合物)/mg	催化活性 <sup>②</sup>	$M_n$ <sup>③</sup> /10 <sup>4</sup>	$M_w/M_n$ <sup>③</sup>	$T_m$ <sup>④</sup> /℃	插入率 <sup>⑤</sup> /%
1	C1(2.0)	UOH(2.0)	733	2200	n. d.	n. d.	119.3	n. d.
2	C2(2.0)	UOH(2.0)	807	2420	n. d.	n. d.	118.5	n. d.
3	C3(2.0)	UOH(2.0)	1080	3240	11.2	1.8	120.3	4.1
4	C3(2.0)	UOH(1.0)	1326	3980	n. d.	n. d.	123.1	n. d.
5	C3(2.0)	UOH(3.0)	386	1160	n. d.	n. d.	118.7	n. d.
6	C1(2.0)	UA(2.0)	256	768	n. d.	n. d.	124.6	n. d.
7	C2(2.0)	UA(2.0)	338	1010	n. d.	n. d.	123.7	n. d.
8	C3(2.0)	UA(2.0)	365	1110	17.7	3.1	122.4	1.8
9	C3(2.0)	UA(1.0)	1020	3060	n. d.	n. d.	125.1	n. d.
10	C3(2.0)	UA(3.0)	214	642	n. d.	n. d.	121.7	n. d.
11	C1(2.0)	Cl-Hex(2.0)	534	1600	n. d.	n. d.	122.1	n. d.
12	C2(2.0)	Cl-Hex(2.0)	1040	3120	n. d.	n. d.	121.1	n. d.
13	C3(2.0)	Cl-Hex(1.0)	1450	4350	n. d.	n. d.	122.9	n. d.
14	C3(2.0)	Cl-Hex(2.0)	2060	6180	n. d.	n. d.	120.6	2.2
15	C3(2.0)	Cl-Hex(5.0)	2720	8160	n. d.	n. d.	120.5	n. d.

注“①反应条件:用 AlEt<sub>2</sub>Cl 预处理极性单体,乙烯压力为  $4 \times 10^5$  Pa, [Al/V] = 1 000, [ETA]/[V] = 50, 甲苯总量为 10 mL, 聚合温度为 25℃, 聚合时间为 5 min; ②kg/(mol·h); ③由基于聚苯乙烯标准品的 GPC 测定,使用三氯苯作为淋洗液,在 140℃ 下测定; ④由 DSC 确定; ⑤共聚单体插入率是根据聚合物的核磁共振谱计算。

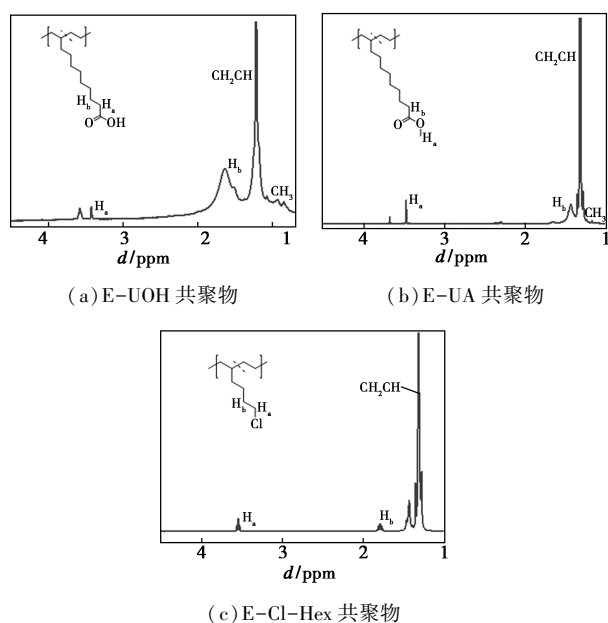


图5 乙烯和极性单体共聚物的核磁共振氢谱  
(600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $120^\circ\text{C}$ )

所得共聚物的红外谱图如图6所示。从图6中可以看出,乙烯与极性单体成功共聚。从图6谱线1中可以看出,在 $3330\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的宽吸收峰对应为—OH缔合的伸缩振动,同时在 $1060\text{ cm}^{-1}$ 附近出现C—O伸缩振动峰,表明共聚物中有羟基结构的存在。从图6谱线2中可以看出,在 $1735\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰对应为C=O缔合的伸缩振动,同时在 $1160\text{ cm}^{-1}$ 附近出现C—O伸缩振动峰,表明共聚物中存有酯基。从图6谱线3中可以看出,在 $653\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的宽吸收峰对应为C—Cl缔合的伸缩振动,表明乙烯与氯己烯成功聚合。

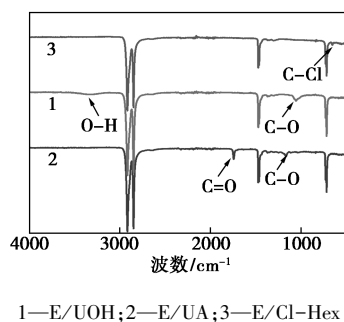


图6 C3制备的乙烯共聚物的红外谱图  
(KBr压片,  $25^\circ\text{C}$ )

C3制备的乙烯共聚物的DSC曲线如图7所示。从图7中可以看出,共聚物 $T_m$ 值都有一定程度降低。这归结于极性单元的存在干扰了聚乙烯链段的结晶过程,提供了片状晶体的分布和较低的结晶度,并且合成的聚合物只有一个熔点,说明共聚物的

组成是均一的。

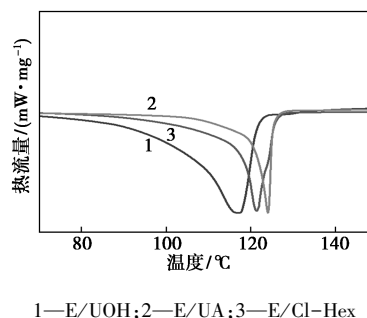


图7 C3制备的乙烯共聚物的DSC曲线

### 3 结论

(1)成功制备了3种含有不同双齿配体的钒配合物并可作为烯烃聚合的高效催化剂。

(2)乙烯聚合结果表明所得3种三价配合物具有较好的热稳定性。

(3)钒配合物在与10-十一烯-1-醇(UOH)、10-十一烯酸甲酯(UA)或6-氯己烯(Cl-Hex)的共聚反应中也表现出中等活性,极性单体插入率在0.47%~4.07%之间。

### 参考文献

- [1] Sauter D W, Taoufik M, Boisson C, *et al.* Polyolefins, a success story [J]. *Polymers*, 2017, (6): 185-198.
- [2] Ullah K W, Mazhar H, Shehzad F. Recent advances in transition metal-based catalysts for ethylene copolymerization with polar comonomer [J]. *Chem Rec*, 2023, 23(3): e202200243.
- [3] Guo L H, Liu W J, Chen C L. Late transition metal catalyzed  $\alpha$ -olefin polymerization and copolymerization with polar monomers [J]. *Mater Chem Front*, 2017, 1(12): 2487-2494.
- [4] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. New Pd(II)- and Ni(II)-Based catalysts for polymerization of ethylene and  $\alpha$ -olefins [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(23): 6414-6415.
- [5] Wang X L, Zhang Y P, Wang F, *et al.* Robust and reactive neutral nickel catalysts for ethylene polymerization and copolymerization with a challenging 1,1-disubstituted difunctional polar monomer [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(5): 2902-2911.
- [6] Wang C Q, Kang X H, Mu H L, *et al.* Positive effect of polar solvents in olefin polymerization catalysis [J]. *Macromolecules*, 2022, 55(13): 5441-5447.
- [7] Chen T, Chen C L. Emerging palladium and nickel catalysts for copolymerization of olefins with polar monomers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(22): 7192-7200.
- [8] Zhong S H, Tan, Y X, Zhong L, *et al.* Precision synthesis of ethylene and polar monomer copolymers by Palladium-catalyzed living coordination copolymerization [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(15): 5661-5669.

(下转第121页)

所得产物纯度较高无杂质峰,成功合成了3-巯基丙酸甲酯。

3-巯基丙酸甲酯的液相色谱图如图9所示。

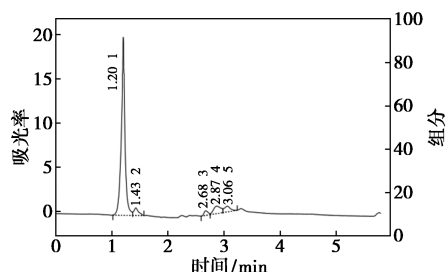


图9 3-巯基丙酸甲酯的液相色谱图

由图9可知,该产物纯度达94.6%,纯度较高。

## 5 结论

(1)采用一步法合成了离子液体 $[\text{Hnhp}]\text{HSO}_4$ ,红外光谱、核磁分析结果表明合成产物特征与目标物相吻合;液相色谱分析结果表明,该方法合成的 $[\text{Hnhp}]\text{HSO}_4$ 催化收率高、杂质少;热重分析结果表明, $[\text{Hnhp}]\text{HSO}_4$ 具有良好的耐高温性质;pH计测得酸性强,在乙酸乙酯中缓慢溶解。

(2)相较于硫酸为催化剂,采用离子液体 $[\text{Hnhp}]\text{HSO}_4$ 作催化剂合成巯基丙酸甲酯的时间短、收率高,收率相较于浓硫酸高5%左右。10次重复性试验结果表明,离子液体催化剂产品收率在85%左右,表现出较好的催化性能,具有替代浓硫酸酯化催化剂的能力。

(上接第117页)

[9] Boffa L S, Novak B M. Copolymerization of polar monomers with olefins using transition-metal complexes[J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(4): 1479-1494.

[10] Chen J Z, Gao Y S, Marks T J. Early transition metal catalysis for olefin-polar monomer copolymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(35): 14726-14735.

[11] Chen J Z, Motta A, Wang B H, et al. Significant polar comonomer enchainment in zirconium-catalyzed, masking reagent-free, ethylene copolymerizations[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(21): 7030-7034.

[12] Younkin T R, Connor E F, Henderson J I, et al. Neutral, single-component nickel(II) polyolefin catalysts that tolerate heteroatoms[J]. *Science*, 2000, 287(5452): 460-462.

[13] Bryliakov K P. Post-metallocene catalysts for olefin polymerisation[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2007, 76(3): 253-277.

[14] Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F. The search for New-Generation olefin polymerization catalysts: Life beyond metallocenes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, 38(4): 428-447.

[15] Patel K, Chikkali S H, Sivaram S. Ultrahigh molecular weight polyethylene: Catalysis, structure, properties, processing and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 109: 101290-101319.

## 参考文献

- [1] 丁朝旺,刘培鸿,王心久,等.一种辛伐他汀中间体二甲基丁酰基-S-丙酸甲酯工业化生产方法[J]. *化学工程与装备*, 2019, 18(8): 33, 7.
- [2] 尤志翔,李聪豪,郭红云.功能化离子液体在酯化反应中的应用进展[J]. *合成化学*, 2019, 27(2): 154-160.
- [3] 王丹君,郑化安,张生军,等.固体酸催化剂在酯化反应中的研究进展[J]. *山东化工*, 2016, 45(3): 41-42, 46.
- [4] 武宇. Brnsted-Lewis 酸性离子液体催化合成羧酸酐酯研究[D]. 石家庄:河北科技大学, 2019.
- [5] 冉海滢. 聚合离子液体的制备及其在 CO<sub>2</sub> 吸附中的应用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2016.
- [6] Behzad A, Nasim D, Mehran G. Esterification of a fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 2014, 45(2): 431-435.
- [7] 尹德峰,田运,郑艳霞,等.化酯化反应催化剂的研究进展[J]. *过程工程学报*, 2019, (5): 932-939.
- [8] 黄宝华,汪艳飞,张焜,等.吡咯烷酮酸性离子液体的合成及其对酯化反应的催化活性[J]. *催化学报*, 2007, (8): 743-748.
- [9] 杜松松. 吡咯烷酮类离子液体在酯化反应的应用[D]. 北京:北京化工大学, 2018.
- [10] McDonald C, Holcomb H, Kennedy K, et al. The N-iodosuccinimide-mediated conversion of aldehydes to methyl esters[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1989, 54(5): 1213-1215.
- [11] Nielsen I S, Taarning E, Egeblad K, et al. Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2007, 116(1/2): 35-40.
- [12] Diao Y Y, He R Y, Zhang S J, et al. Optimizing the structure of supported Pd catalyst for direct oxidative esterification of methacrolein with methanol[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 135(2): 128-136. ■
- [16] Huang M L, Chen J Z, Wang B H. Polar isotactic and syndiotactic polypropylenes by organozirconium-catalyzed Masking-Reagent-Free propylene and Amino-Olefin copolymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(46): 20522-20528.
- [17] Chen Z, Li J F, Tao W J, et al. Copolymerization of ethylene with functionalized olefins by [ONX] titanium complexes[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(7): 2870-2875.
- [18] Mu J S, Liu J Y, Liu S R, et al. Copolymerizations of ethylene with  $\alpha$ -olefin- $\omega$ -ols by highly active vanadium(III) catalysts bearing [N,O] bidentate chelated ligands[J]. *Polymer*, 2009, 50: 5059-5064.
- [19] Wu J Q, Li Y S. Well-defined vanadium complexes as the catalysts for olefin polymerization[J]. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 2303-2314.
- [20] Belov D S, Fenoll D A, Chakraborty I, et al. Synthesis of vanadium Oxo alkylidene complex and its reactivity in ring-closing olefin metathesis reactions[J]. *Organometallics*, 2021, 40(17): 2939-2944.
- [21] Xu B C, Hu T, Wu J Q, et al. Novel Vanadium(III) complexes with bidentate N,N-chelating iminopyrrolide ligands: Synthesis, characterization and catalytic behaviour of ethylene polymerization and copolymerization with 10-undecen-1-ol[J]. *Dalton Transactions*, 2009, (41): 8854-8863. ■