

后过渡金属催化剂催化烯烃/极性单体共聚的研究进展

暴峰 张玲 桂国球 伍青

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘要:综述了以后过渡金属配合物为主催化剂的烯烃与极性单体共聚催化剂的新研究进展,涉及 Ni、Pd 的 α -二亚胺阳离子配合物、Ni、Pd 的水杨醛亚胺型配合物以及其他 Ni、Pd、Fe 和 Co 结构的配合物催化剂的合成、结构、对烯烃与极性单体共聚的性能和机理等。指出后过渡金属催化方法与其他活性聚合方法连用的新方法是烯烃与极性单体共聚的新热点。

关键词:催化剂;后过渡金属;共聚;烯烃;极性单体

中图分类号:TQ426.8

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)04-0020-04

Recent development in late-metal catalysts for copolymerization of olefins with polar monomers

BAO Feng, ZHANG Ling, GUI Guo-qiu, WU Qing

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Recent progress in research on catalysts for the copolymerization of olefin with polar monomer based on late transition metal complexes, involving cationic Ni(II), Pd(II) α -diimine complexes, salicylaldehyde Ni(II), Pd(II) complexes and other late-metal catalysts of Ni, Pd, Fe, Co, is reviewed. The preparation methods, structures of catalysts and the properties and mechanism of catalytic olefin copolymerization with polar monomer are highlighted. It is pointed out that the research of the cooperation of late transition metal catalyzing method with other living polymerization method is a new hotspot.

Key words: catalyst; late transition metal; copolymerization; olefin; polar monomer

1995年由杜邦公司资助的 Brookhart 研究小组发现含 α -二亚胺配体的 Ni(II)和 Pd(II)络合物可在常压下使乙烯聚合成高分子量聚合物^[1],由此开发出新一代的后过渡金属催化剂。这种金属催化剂不仅活性很高,而且其最突出的特点是亲氧性较弱,因而可以通过分子设计从而实现极性单体与烯烃的共聚,生产出性能优异的功能化聚烯烃材料。目前,利用后过渡金属催化剂制备烯烃和极性单体共聚物的研究成为高分子材料领域的一个新热点^[2],所使用的后过渡金属主要有 Ni、Pd、Fe 和 Co 等。

1 镍、钯的 α -二亚胺阳离子配合物催化剂

Brookhart 研究小组的 Johnson 和 Mecking 等人首

次报道了使用二亚胺 Pd(II)络合物催化乙烯(或丙烯)与丙烯酸甲酯的共聚^[3-4],得到窄分布(重均相对分子质量/数均相对分子质量 = 1.6)的高分子量共聚物。在所得共聚物中丙烯酸酯单元在共聚物中的比例不会因配体的空间位阻变化而变化,且酯基主要分布在链端,同用该催化剂得到的乙烯均聚物一样,乙烯-丙烯酸酯共聚物也是高支化结构的并呈无规分布,但共聚合的活性要低得多。共聚物收率主要受丙烯酸酯浓度以及取代基的影响。丙烯酸酯浓度升高,收率下降。当共聚的烯烃单体为长链的 α -烯烃时,产物的支化度反而下降。由低温核磁共振研究其反应机理,发现丙烯酸酯是以 2,1-插入的方式插入 Pd-C 键的,得到的产物进行重排后

收稿日期:2002-12-27; 修回日期:2003-02-07

基金项目:国家自然科学基金(29974039)和广东省自然科学基金(013173)资助项目

作者简介:暴峰(1977-),男,博士生;伍青(1954-),男,博士,教授,博导,主要从事高分子优质材料与功能高分子、新型高分子材料合成与性能研究,通讯联系人,020-84037263, ceswuq@zsu.edu.cn。

再反应得到高聚物^[4]。

乙烯和甲基丙烯酸酯(MA)结合进入共聚物中的相对速率既取决于烷基乙烯配位的平衡速率以及烷基甲基丙烯酸酯形成配合物的平衡速率以及它们的相对迁移插入速率(按 Curtin-Hammett 动力学规律)^[5]。虽然在低温下,MA 的迁移插入速率在一定程度上比乙烯的快,但是起决定性作用的是乙烯结合到亲电的 Pd(II)中心的速率比缺电子的烯烃如 MA 要快。为了达到有意义的 MA 结合进入共聚物,MA 与乙烯的比例就必须相当大。增加 MA 的比例随之而来的是全部的聚合反应速率的下降,这主要是由于螯合物浓度的增加。减少二亚胺配体的空间大体积,或者在二亚胺上结合带有更多供电性的取代物会增加丙烯酸酯的结合率,可能是由于改善了 MA 对催化剂中心的结合。虽然在 Pd 的 α -二亚胺催化下,有范围较大的单体可以与乙烯结合从而共聚,但仍有一些种类的单体(那些会减缓均聚的)不能结合进入聚合物链,其他的一些甚至会阻滞所有的聚合反应。现在有一种普遍的趋势认为:从邻近的双键上去除极性功能团会减少阻碍速率(应用在共聚上)。一个较好的解决办法是在烯基团和希望得到的功能基团之间安置一个功能团阻滞双键异构化。机制研究表明:如果 α -二亚胺 M(II)催化剂的芳基环的邻位上有空间体积较大的取代基,则会降低链转移相对速率,从而得到分子质量较高的聚合物^[6]。

以上报道的 α -二亚胺 Pd(II)催化剂的共聚催化活性较低 $[10^2 \sim 10^4 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})]$,而近几年比较受关注的是如图 1 所示的 α -二亚胺 Ni(II)催化剂,其共聚活性就要高得多^[7-8]。用于共聚的极性单体主要有 MA、丙烯酰胺(AA)、 ϵ -己内酰胺(CL)和四氢呋喃(THF)等。

α -二亚胺 Ni(II)催化剂主要是带有二溴或二甲基的二亚胺 Ni 配合物,助催化剂是甲基铝氧烷(MAO)或者离子化的硼化合物 $\text{H}^+[(\text{OEt}_2)_2\text{BAR}'_4]^-$,其中 Ar' 为 3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ 。二溴化配合物以 MAO 原位活化形成阳离子活性中心,而二甲基镍络合物由离子型硼化合物来活化,放出甲烷后形成阳离子活性中心(乙醚加合物)。Pd(II)系主催化剂是带有 2 个甲基的二亚胺 Pd 络合物,经 $\text{H}^+[(\text{OEt}_2)_2\text{BAR}'_4]^-$ 活化成乙醚加合物离子对,不加 MAO 就可催化乙烯(或 α 烯烃)聚合。也可通过与丙烯酸酯和 NaBAR'_4 反应或通过 $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ 与 α -二亚胺配体反应得到更稳定的正离子型络合物^[9]。

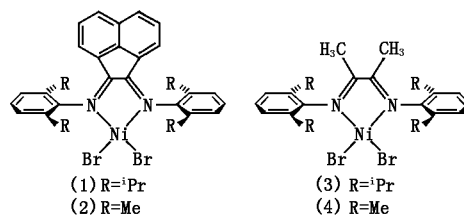


图 1 α -二亚胺 Ni(II)催化剂的主要结构

美国马萨诸塞大学 James C. W. Chien 小组研究了 α -二亚胺 Ni(II)催化剂^[8,10-13],取得了许多有价值的研究成果。研究发现使用不同的助催化剂合成的聚乙烯(PE),用 ^{13}C NMR 检测发现具有不同的支化分布。对乙烯和丙烯聚合而言,用图 1 所示 α -二亚胺 Ni(II)配合物作主催化剂,用二乙基氯化铝(DEAC)和 1,3-二氯-1,3-二异丁基铝氧烷(DC-DAO)作助催化剂的活性比用 MAO 的活性要大。发现该催化剂和 DEAC 组成的催化体系对极性单体没有活性。而引入二丁基镁(DBM)后,这一催化体系可以使乙烯和极性单体共聚,在某些情况下比传统的 MAO 催化体系要活泼 3 倍。用这种新颖的催化体系可以得到一些新颖的共聚化合物。研究还发现,极性单体中的功能基团如果在三甲基铝的保护下,其催化活性会大大提高,而且第一次合成了丙烯酰胺的共聚物。

2 镍、钯的水杨醛亚胺型配合物催化剂

美国加州理工学院 Grubbs 等^[14]开发的 N,O-配位的镍催化剂如图 2 所示,其活性可达 $3\ 000 \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 。尤为重要的是,它们不需任何活化剂或助催化剂,此外这类催化剂的另一个特点是电中性的,而茂金属催化剂或铁钴催化剂则均是阳离子型的。中性的 Ni 后过渡金属催化剂能容忍氧或其他杂原子的存在,例如聚合反应可在醚、酯、酮类溶剂中进行,且活性仍然很高,甚至当存在有 $1\ 500 \text{ mol}$ 的水时,影响也不大,仍然有较高的活性。初步工作表明,该催化剂适用于乙烯和有羟基或羧酸基的降冰片烯的共聚,这是乙烯与极性单体共聚的重要实例。该催化剂在合成功能化聚烯烃领域有很好的应用前景。

由于水作聚合反应的分散介质可使产物具有一系列独特的性质,所以水乳液和悬浮聚合方法一直广为应用。至今,水相聚合主要采用自由基聚合机理,而很少有人关注配位聚合。这是由于通常用于烯烃配位聚合的前过渡金属催化剂对水非常敏感,

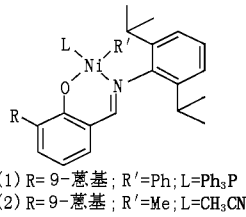


图 2 典型水杨醛亚胺配合物催化剂结构

无法进行水相聚合。然而,在水乳液或悬浮液中进行配位聚合一直是一个具有很高吸引力的研究目标。因为许多聚合物微结构是其他聚合方式难以得到的,只能通过配位聚合得到。后过渡金属催化剂因其亲氧性弱,使得在极性介质(如水)中进行配位聚合成为可能。最近报道了这种反应, Bauers 和 Mecking^[15]使用水杨醛亚胺型配合物催化剂(如图 3 所示)进行了乙烯基单体的配位聚合。通过设计络合物的配体结构调节其水溶性,以降冰片烯等作共聚单体研究了如何控制共聚物的结晶性。研究表明,与 N,N-双齿配位镍、钯络合物催化剂体系一样,配体上取代基的空间体积对聚合物的分子质量等性质具有很大的影响。Grubbs 等^[14]发现,随着水杨醛亚胺配体苯环上 3 位取代基的体积增大时,聚合物的分子质量会升高,而支化度却会降低。Brookhart 等认为,这主要是因为大体积的取代基遮蔽了金属活性中心的轴向配位能力,降低了单体缔合取代的能力,从而延长了链终止时间使分子质量增加^[6];同时由于大取代基空间位阻的作用,阻止了催化剂的二聚作用,延长了金属活性中心的寿命^[16]。

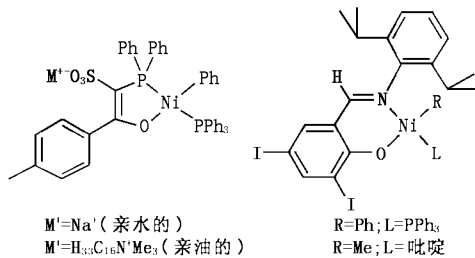


图 3 用于水相聚合的水杨醛亚胺型配合物催化剂

3 其他结构的配合物催化剂

利用后过渡金属催化剂进行乳液聚合的研究也开展了起来。Soula 等相继报道了中性的 P,O-螯合配位镍化合物在水溶液中的乳液聚合行为^[17-18]。为了得到更高活性的聚合行为和实现烯烃与极性单体的共聚,他们合成并研究了含有膦内 ■ 盐配体的

中性镍催化剂的均聚和共聚行为。同时,他们在配体中引入了具有高电负性的氟官能团来降低金属镍活性中心的亲电性。用这种乳液聚合方法可以得到较高的共单体结合率和稳定的 30% 固含量的胶乳。而且与纯粹的聚乙烯胶乳相比,共聚物胶乳具有更长期和更好的稳定性。因此这种方法有很好的应用前景^[19]。

Novak 及其合作者提出了一种新型结构的 Pd 配合物催化剂,如图 4 所示^[20]。在该催化剂催化下,MA 可以与降冰片烯或者 1-己烯共聚,可以得到富含丙烯酸酯基团的无规分布结构的共聚物。使用该催化剂催化 MA 和 1-己烯共聚,MA 在共聚物中所占比例相当大,可以达到 84% ~ 95%。对烯烃和极性单体共聚而言,这些金属烯醇化合物是很有潜力的。令人惊奇的是,这些配合物经证实对丙烯酸酯或烯烃的聚合是没有活性的。磷的转移对合成高分子量聚合物或增加催化活性至关重要。就如预期的那样,这些配合物具有强的结合配体,对乙烯或 1-己烯是不活泼的。进一步的动力学研究显示,使用这些配合物催化,更多的是自由基机理而非预想的金属介质机理。比较而言, Brookhart 的阳离子 Pd 催化剂对 MA 均聚没有活性,而且在没有其他烯烃的情况下,它们会分解。MA 和烯烃通过阳离子 Pd 催化剂催化共聚是通过配位插入机理。

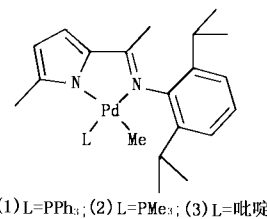


图 4 新型中性 Pd 催化剂

美国杜邦公司与英国石油公司开发出以双亚胺为配体的铁、钴催化剂^[21],并且发布了专利^[22-23]。该催化剂与 Ni(II)、Pd(II)催化剂相似,随着芳烃邻位取代基的空间位阻增大,聚合物的分子质量提高。且聚合活性和聚合物的分子质量随配体、主催化剂和助催化剂浓度的改变而变化很大。最大的差别是二亚胺基吡啶 Fe(II)、Co(II)配合物均能使乙烯聚合成高分子量线型高密度聚乙烯。即使在高温或低乙烯压力下,也无分支链产生。这类催化剂的活性与贵金属催化剂相当或更高。一般说来,Fe 催化剂的活性比 Co 催化剂高,约相差 1 个数量级。

观察二亚胺基吡啶 Fe(II)、Co(II)配合物,可

以发现等量的乙腈或者四氢呋喃不会抑制聚合反应,这表明催化剂具有很好的耐功能困性。Gibson专门研究了乙烯和MA共聚^[24],结果表明,在加入2种单体的情况下,得到的是聚乙烯和聚甲基丙烯酸酯的均聚物。如果只加入MA而不加入乙烯,则极性单体的均聚都不发生。同样地,其他极性单体如乙酸乙烯酯、丙烯醛、丙烯腈等,如果加入活化催化剂体系的顺序早于乙烯,则得不到这些极性单体均聚物。表明Fe、Co二亚胺基吡啶配合物催化剂虽然具有好的耐功能困性,但并不适合于烯烃与极性单体共聚。

4 制备烯烃、极性单体共聚物的新方法

前文所述的烯烃和极性单体共聚方法都是单体与单体共聚,后过渡金属催化方法与其他的活性聚合方法联用的研究也发展起来了,成为催化研究发展的一个新方向。Matyjaszewski的研究小组和Brookhart合作提出了利用后过渡金属催化方法和原子转移自由基聚合(ATRP)方法联用制得聚乙烯和正丁基丙烯酸酯的接枝共聚物^[25],如图5所示。

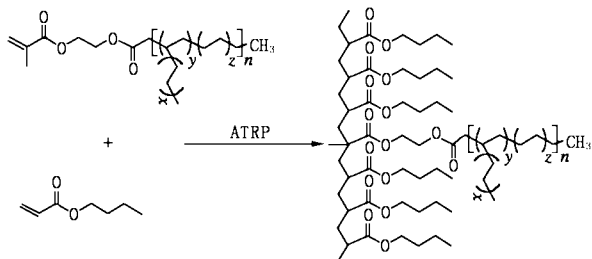


图5 后过渡金属催化方法和 ATRP 方法联用的图示

首先,通过以Pd中性催化剂的活性烯烃聚合得到以MA为末端基团的支化的聚乙烯大单体。然后,这种大单体再通过ATRP方法与正丁基丙烯酸酯共聚。对这种接枝共聚物进行凝胶色谱(GPC)痕量检测显示,在可控反应条件下可以获得较窄的分子质量分布。这种共聚方法将是烯烃与极性单体共聚的一个新热点,也带给人们许多新的启示。

后过渡金属催化剂是近年出现的新型单活性种均相催化体系。关于使用后过渡金属催化剂进行烯烃和极性有机单体共聚的研究也只是刚刚起步,但已经合成了许多性能新颖的共聚物。总的来说,关于这方面的研究还很有限,人们还不能完全按自己的实际需要合成性能优良的共聚物。随着研究的深入开展,我们相信在烯烃共聚领域会取得突破性的

进展。

参考文献

- [1] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(23): 6414 - 6415.
- [2] Boffa L S, Novak B M. [J]. *Chem Rev*, 2000, 100(4): 1479 - 1493.
- [3] Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(1): 267 - 268.
- [4] Mecking S, Johnson I. K, Wang I., *et al.* [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(5): 888 - 899.
- [5] Ittel S D, Johnson I. K, Brookhart M. [J]. *Chem Rev*, 2000, 100(4): 1169 - 1204.
- [6] Tempel D J, Johnson L K, Huff R L, *et al.* [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(28): 6686 - 6700.
- [7] Marques M M, Fernandes S, Correia S G, *et al.* [J]. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201(17): 2464 - 2468.
- [8] Fernandes S, Marques M M, Correia S G, *et al.* [J]. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201(17): 2566 - 2572.
- [9] Feldman J, McIn S J, Parthasarathy A, *et al.* [J]. *Organometallics*, 1997, 16(8): 1514 - 1516.
- [10] James C W Chien, Susete Fernandes, Sandra G Correia, *et al.* [J]. *Polym Int*, 2002, 51(8): 729 - 737.
- [11] Sandra G Correia, Marques M M, José R Ascenso, *et al.* [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37(14): 2471 - 2480.
- [12] Maldanis R J, John S Wood, Chandrasekaran A, *et al.* [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002, 645(4): 158 - 167.
- [13] Maria M Marques, Susete Fernandes, Sandra G Correia, *et al.* [J]. *Polym Int*, 2001, 50: 579 - 587.
- [14] Younkin T R, Connor E F, Henderson J I, *et al.* [J]. *Science*, 2000, 287(1): 460 - 462.
- [15] Bauers F M, Mecking S. [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(5): 1165 - 1171.
- [16] Wang C, Friedrich S, Younkin T R, *et al.* [J]. *Organometallics*, 1998, 17(15): 3149 - 3151.
- [17] Soula R, Novat C, Tomov A, *et al.* [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(13): 2022 - 2026.
- [18] Soula R, Broyer J P, Llauro M F, *et al.* [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(8): 2438 - 2442.
- [19] Soula R, Saillard B, Spitz R, Clarerie J. [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(5): 1513 - 1523.
- [20] Tian G, Boone H W, Novak B M. [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(22): 7656 - 7663.
- [21] Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, *et al.* [J]. *Chem Commun*, 1998, (7): 849 - 850.
- [22] Du Pont. Polymerization of ethylene with specific iron or cobalt complexes, novel pyridinebis(imines) and novel complexes of pyridinebis(imines) with iron and cobalt[P]. WO 9827124, 1998 - 06 - 25.
- [23] BP Chem Int Ltd. Polymerization catalysts[P]. WO 9912981, 2002 - 09 - 17.
- [24] Britovsek G J P, Gibson V C, Spitzmesser S K. [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2002(6): 1159 - 1171.
- [25] Sung Chul Hong, Shijun Jia, Mircea Teodorescu, *et al.* [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, 40(16): 2736 - 2749. ■