

Schiff 碱钛配合物催化 *n*-辛基联烯聚合

朱伟伟, 倪旭峰, 沈之荃

(浙江大学高分子科学研究所, 教育部高分子合成与功能构造重点实验室, 杭州 310027)

摘要 采用简便的方法, 合成了 Schiff 碱钛配合物 $\text{Ti}(\text{Salen})_2\text{Cl}_2$ [Salen 为 *N,N*-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene) anilinato] 并与 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 组成二元催化体系用于 *n*-辛基联烯的聚合. 实验结果表明, 在单体与催化剂摩尔比为 100, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 50$, 催化剂于 80 °C 陈化时间 1 h 后, 于 80 °C 本体聚合 16 h 得到聚 *n*-辛基联烯, 转化率 100%, 分子量 $\overline{M}_w = 1.1 \times 10^5$, $\text{MWD} = 1.77$, 1,2 聚合链节单元质量分数为 50%.

关键词 Schiff 碱钛配合物; *n*-辛基联烯; 聚合

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)12-2554-04

联烯是指一类含有 1,2 丙二烯官能团的化合物, 它具有独特的连续双键结构. 如果联烯单体中两个连续双键中的一个能够选择性地打开进行聚合(1,2 位聚合或 2,3 位聚合), 则在所得的聚合物中, 不但存在着具有反应能力的亚甲基直接连接于聚合物主链上的结构, 还存在着乙烯基直接连接于聚合物主链的结构^[1,2]. 目前应用于催化联烯配位聚合的催化剂仅有一类 π -烯丙基镍配合物. 非取代和烷氧基取代的联烯单体在 $[(\eta^3\text{-Allyl})\text{NiO}(\text{COCF}_3)_2]/$ 三苯基磷催化体系下聚合, 得到外观为无色固体状的高结晶性聚合物. 该类催化剂难以制备^[3], 通常需要较为苛刻的聚合条件, 如较低的聚合温度(0 °C 以下)^[4], 常用的烷氧基取代的联烯单体制备过程复杂^[5], 对易于制备的烷基取代联烯单体的聚合研究甚少, 其它过渡金属催化剂催化的联烯聚合尚未见报道. 带有各种官能团取代基的联烯单体, 通过预先设计的合成路线进行反应, 可以得到新的一系列的反应性聚合物, 通过进一步反应可以得到一些新的功能性材料^[6].

Schiff 碱是指含亚胺基($-\text{CH}=\text{N}-$)或甲亚胺基($-\text{CR}=\text{N}-$)的一类有机化合物, 可以与许多金属离子通过配位键形成配合物^[7]. 长期以来, 由于 Schiff 碱的特殊结构及其在配位化学中的重要地位, 使 Schiff 碱及其金属配合物成为配位化学最活跃的研究领域之一^[8]. 以 Ti 为中心金属元素的 Schiff 碱配合物研究较多, 其制备方法简便, 主要应用于烯烃的聚合^[9], 也应用于极性单体聚合的研究^[10], 但用 Schiff 碱钛配合物作为联烯聚合的催化剂尚未见报道. 我们在烯烃以及双烯烃催化聚合等方面做了大量的研究工作^[11~15]. 本文报道了 $\text{H}_2\text{Salen}[N,N\text{-}(3,5\text{-di-}i\text{-tert-butylsalicylidene)anilinato}]$ 与四氯化钛的配合物与烷基铝组成的催化体系对 *n*-辛基联烯聚合的催化活性及聚合特征.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

溴代正辛烷与溴丙炔为江苏盐城龙升化工厂产品, 化学纯, 经减压蒸馏精制; 正己烷经金属钾回流干燥; 二氯甲烷和四氯化钛经分子筛干燥; $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 为 AKZO Nobel 产品, 纯度大于 99%; 无水乙醚、苯胺、甲醇和盐酸为中国医药集团化学试剂有限公司产品, 分析纯; 3,5-二叔丁基水杨醛为江苏南极星生物制品有限公司产品, 工业级, 经重结晶提纯精制.

收稿日期: 2008-10-13.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(批准号: 20434020)、国家自然科学基金(批准号: 20874083, 20777078)和国家“九七三”计划(批准号: 2005CB623802)资助.

联系人简介: 沈之荃, 女, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事高分子化学研究. E-mail: zhiquan_shen@163.com

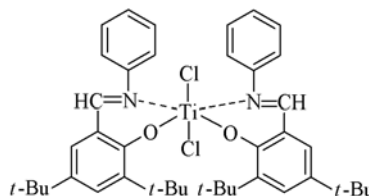
倪旭峰, 男, 副教授, 主要从事高分子化学研究. E-mail: xufengni@zju.edu.cn

用凝胶渗透色谱法(GPC)测定聚合物分子量及分子量分布,以 THF 为流动相(1.5 mL/min),在 Waters-208(带 Waters2410RI 检测器)仪器上于 30 °C 测定,聚合物分子量以聚苯乙烯为标样校准。¹H NMR 在 Bruker Aance DMX500 超导核磁共振仪(500 MHz)上于 25 °C 测定,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 H₂Salen [*N,N*-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene) anilinato] 的合成 参照文献[16]方法,将 8.90 g (0.038 mol) 3,5-二叔丁基水杨醛与 2.60 mL (0.038 mol) 苯胺在无水乙醇中回流 15 min,冷却后即有黄色片状晶体 H₂Salen 沉淀产生,用无水乙醇重结晶 2 次,过滤,固体经真空干燥,收率为 92%。¹H NMR (CDCl₃), δ: 1.47 (s, 18H, *t*-Bu), 6.82 ~ 7.48 (m, 7H, aromatic-H), 8.64 (s, 1H, CH=N), 13.95 (s, 1H, OH)。

1.2.2 氯化钛 Schiff 碱配合物的合成 参照文献[16]方法,将 0.92 mL (0.008 mol) 四氯化钛和 4.60 g (0.015 mol) H₂Salen 分别溶于 20 mL 正己烷中,搅拌下将 Schiff 碱溶液缓慢加入到四氯化钛溶液中,立刻有棕红色粉末状沉淀产生,滴加完毕后继续回流 2 h,静置数小时,过滤,固体再用正己烷洗涤 3 次,真空干燥,即得氯化钛 Schiff 碱配合物,结构如 Scheme 1 所示,产率 88.0% (5.51 g)。¹H NMR (CDCl₃), δ: 1.34 ~ 1.62 (m, 36H, *t*-Bu), 6.75 ~ 7.64 (m, 14H, aromatic-H), 7.92 ~ 8.07 (m, 2H, CH=N)。



Scheme 1 Structure of bis[*N,N*-(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)anilinato] titanium(IV) dichloride

1.3 *n*-辛基联烯的制备

参照文献[17]方法,在 1 L 三口烧瓶(无水无氧处理)中加入 10 g 镁粉及 300 mL 无水乙醚,用碘粒引发格氏反应.待反应引发后,开始缓慢滴加 60 mL 溴代正辛烷,反应过程中体系颜色逐渐加深,最终变为灰黑色.将产物转移到 500 mL 三口烧瓶中,冷却反应体系至 -50 °C,在剧烈搅拌下用滴液漏斗滴加 30 mL 溴丙炔.滴加完毕后,保持体系温度在 -50 ~ -60 °C 之间,反应 1 h 后自然升温至室温.将反应产物缓慢倒入加有冰水的大烧杯中,用分液漏斗分出水层和有机层,水层用无水乙醚萃取后合并到有机层中.有机层经饱和碳酸钠溶液及饱和氯化钠溶液洗涤,加入无水硫酸钠干燥过夜,常压蒸馏出溶剂,再减压蒸馏,最终得到 *n*-辛基联烯单体。¹H NMR, δ: 4.79 (C=CH₂), 5.12 (C=CH-CH₂), 2.04 (=CH-CH₂-CH₂), 1.1 ~ 1.4 (辛烷取代基碳链上的氢原子, CH₂-CH₂-CH₂), 0.7 ~ 0.9 (端基上的氢原子, CH₂-CH₃)。

1.4 聚合

在经严格抽烤并充氩气的聚合瓶中,于氩气保护下加入一定量的钛 Schiff 碱配合物 Ti(H₂Salen)₂Cl₂,再加入计量的 Al(*i*-Bu)₃,于水浴中陈化,随后加入单体,于一定温度下进行聚合.聚合完毕后,用含盐酸(体积分数 5%)的甲醇终止反应并沉淀聚合物,聚合产物经甲醇洗涤数次后在真空下 40 °C 干燥至恒重,称重计算产率。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应特征

n-辛基联烯单体与 Ti 催化剂的摩尔比、聚合温度及催化剂陈化温度对 *n*-辛基联烯聚合的影响示于图 1.在实验采用的聚合温度下,随着单体与催化剂比例的增加(即催化剂用量减少),聚合转化率降低.由图 1 还可以看到,聚合温度对 *n*-辛基联烯聚合有显著影响,在一定的陈化温度下,随着反应温度的提高,转化率提高,表明在较高的温度下催化剂活性较高;在一定的聚合反应温度下,陈化温度的提高也使单体转化率大大提高,表明高的催化剂陈化温度有利于活性提高.在催化剂陈化温度和聚合温度都为 80 °C 时,单体与催化剂摩尔比在 50 ~ 100 之间时,聚合物产率达到 100%。

聚合时间的影响见图 2,在聚合温度为 80 °C 下单体的转化率随着聚合时间的增加而提高;40 °C 聚

合时, 延长聚合时间也不能提高聚合物产率.

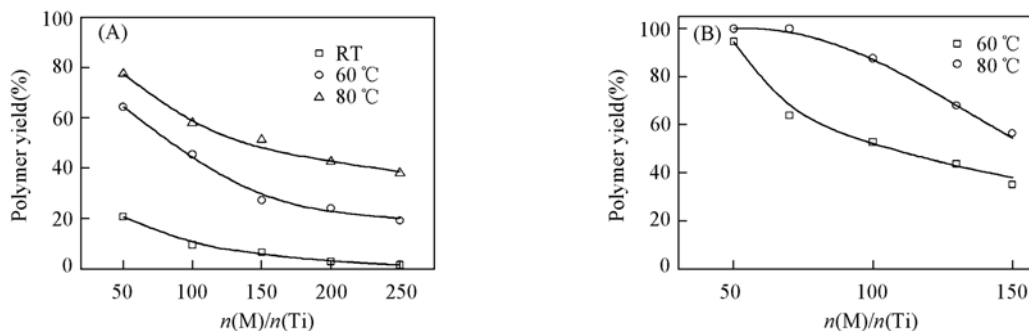


Fig. 1 Influence of $n(\text{M})/n(\text{Ti})$ and temperature on the polymerization of n -octylallene catalyzed by $\text{Ti}(\text{H}_2\text{Salen})_2\text{Cl}_2$ complex/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$

$\text{M} = n$ -Octylallene, polymerization conditions: $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 50$, polymerized for 16 h in bulk.

(A) Aged at 60 °C for 1 h; (B) aged at 80 °C for 1 h.

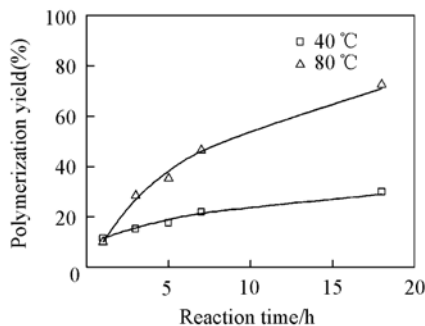


Fig. 2 Influence of reaction time on the bulk polymerization of n -octylallene catalyzed by $\text{Ti}(\text{H}_2\text{Salen})_2\text{Cl}_2$ complex/ $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$

Polymerization conditions: $n(\text{M})/n(\text{Ti}) = 100$,

$n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 50$, aged at 80 °C for 1 h.

2.2 n -辛基联烯聚合物的表征

n -辛基联烯聚合物的 ^1H NMR 谱图示于图 3. n -辛基联烯聚合物的特征峰在谱图上归属如下: δ 4.60 ~ 4.80 (a, C = CH₂), δ 2.78 (b, CH—CH(C₈H₁₇)—C), δ 5.02 (c, C = CH—C₈H₁₇), δ 2.24 (d, CH—CH₂—CH₂), δ 1.1 ~ 1.6 (辛烷取代基碳链上的氢原子 e, CH₂—CH₂—CH₂), δ 0.7 ~ 0.9 (端基上的氢原子 f, CH₂—CH₃). 由于联烯双键可以选择性地打开一个, 因此在聚合物中存在着两种链节单元. 在 δ 2.24 和 2.78 处出现聚合物主链结构的特征峰, 根据这两处特征峰的峰面积比例计算得知链中两种链节结构 (-1,2-或-2,3-) 的比例约为 50:50, 链节比例的反应依赖性正在进一步研究中.

GPC 测定结果见图 4, 表明 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{Salen})_2\text{Cl}_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系所得 n -辛基联烯聚合物为单峰分布, $\overline{M}_w = 1.1 \times 10^5$, $\text{MWD} = 1.77$.

综上所述, $\text{Ti}(\text{H}_2\text{Salen})_2\text{Cl}_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 体系是 n -辛基联烯聚合的良好催化体系, 在 $n(\text{M})/n(\text{Ti}) = 100$, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 50$, 陈化时间 1 h, 陈化温度及反应温度均为 80 °C, 本体聚合 16 h 条件下, 可以获得转化率达到 100%, 分子量 $\overline{M}_w = 1.1 \times 10^5$, $\text{MWD} = 1.77$, 1,2 位聚合链节单元达到 50% 的 n -辛基联烯聚合物.

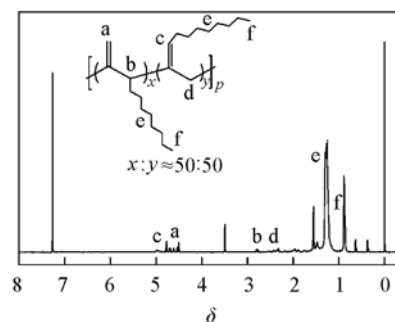


Fig. 3 ^1H NMR spectrum of poly- n -octylallene

$n(\text{M})/n(\text{Ti}) = 100$, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 50$,

aged at 80 °C for 1 h, polymerized at

80 °C for 16 h in bulk.

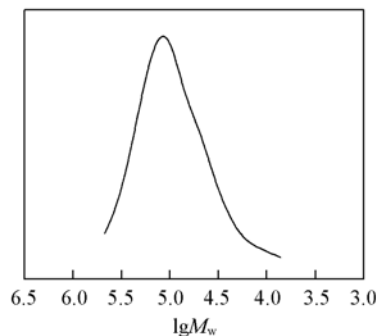


Fig. 4 GPC spectrum of poly- n -octylallene

$n(\text{M})/n(\text{Ti}) = 100$, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 50$, aged at 80 °C

for 1 h, polymerized at 80 °C for 16 h in bulk.

感谢浙江大学化学系傅春玲教授在联烯单体合成中提供的帮助和指导.

参 考 文 献

- [1] Yokozawa T. , Tanaka M. , Endo T. . Chem. Lett. [J] , 1987 : 1831—1834
[2] Endo T. , Tomita I. . Prog. Polym. Sci. [J] , 1997 , **22** : 565—600
[3] Dawans F. , Marechal J. C. , Teyssie Ph. . J. Organomet. Chem. [J] , 1970 , **21** : 259—261
[4] Tomita I. , Kondo Y. , Takagi K. , *et al.* . Macromolecules [J] , 1994 , **27** : 4413—4414
[5] Hoff S. , Brandsma L. , Arens J. F. . Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. [J] , 1968 , **87** : 916—924
[6] Aggour Y. A. , Abdel-Razik E. A. . Eur. Polym. J. [J] , 1999 , **35** : 2225—2228
[7] Schiff H. . Ann. (Suppl.) [J] , 1864 , **3** : 343
[8] Coles S. J. , Hursthouse M. B. , Kelly D. G. , *et al.* . J. Chem. Soc. , Dalton Trans. [J] , 1998 : 3489—3494
[9] Ishihara N. , Seimiya T. , Kuramoto M. , *et al.* . Macromolecules [J] , 1986 , **19** : 2464—2465
[10] Kim W. K. , Fevola M. J. , Liable-Sands. L. M. , *et al.* . Organometallics [J] , 1998 , **17** (21) : 4541—4543
[11] SHEN Zhi-Quan(沈之荃). Polymer Bulletin(高分子通报) [J] , 2005 , **4** : 1—12
[12] Shen Z. Q. . Frontiers of Chemistry in China [J] , 2006 , **1** (3) : 247—259
[13] ZHANG Yi-Feng(张一烽), NI Xu-Feng(倪旭峰), LI Jun-Fei(李俊菲), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2003 , **24** (8) : 1499—1502
[14] ZHENG Yan-Song(郑炎松), SHEN Zhi-Quan(沈之荃). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 2000 , **21** (4) : 653—654
[15] SHEN Zhi-Quan(沈之荃), CHEN Lin-Shen(陈林深). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J] , 1999 , **20** (12) : 1982—1984
[16] Saito J. , Mitani M. , Matsui S. , *et al.* . Macromol. Chem. Phys. [J] , 2002 , **203** : 59—65
[17] Moreau J. L. , Gaudemar M. . J. Org. Chem. [J] , 1976 , **108** : 159—163

Polymerization of *n*-Octylallene Catalyzed by Titanium Schiff-base Complex

ZHU Wei-Wei, NI Xu-Feng*, SHEN Zhi-Quan*

(Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization of Ministry of Education,
Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract A titanium Schiff-base complex having two phenoxy-imine chelate ligands combined with Al(*i*-Bu)₃ has high catalytic performance for the polymerization of *n*-octylallene. The complex [Ti(Salen)₂Cl₂] was synthesized with high yield by reacting the Schiff-base ligand with TiCl₄ in *n*-hexane. The optimum reaction conditions for the polymerization are: $n(\text{M})/n(\text{Ti}) = 100$, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 50$, aged at 80 °C for 1 h, polymerized at 80 °C for 16 h in bulk, and the poly-*n*-octylallene obtained has 100% yield, $\overline{M}_w = 1.1 \times 10^5$, MWD = 1.77 and 50% 1,2-polymerized units.

Keywords Titanium Schiff-base complex; *n*-Octylallene; Polymerization

(Ed. : W, Z)