

新型双核茈 二亚胺镍催化剂合成及 催化乙烯聚合的研究^{*}

江洪流, 胡扬剑, 王海华

(中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 将茈醌和 4,4'-亚甲基-二(2,6-二异丙基苯胺)通过席夫碱缩合反应, 采用硅胶柱分离得到双核茈-二亚胺配体 $[H_2NC_6H_2-3,5-diR-CH_2-3,5-diR-C_6H_2-N=C(Nap)-(Nap)C=N-3,5-diR-C_6H_2-CH_2-3,5-diR-C_6H_2-N=C(Nap)-(Nap)C=N-3,5-diR-C_6H_2-CH_2-3,5-diR-C_6H_2NH_2]$, Nap 为 1,8-naphthdiyl $R=CH(CH_3)_2$ (L)。在 N_2 保护下, L 与 $(DME)NiBr_2$ 反应, 制备了一种新型双核茈二亚胺镍配合物 Ni_2LBr_4 。通过 1H NMR, ^{13}C NMR, EA 等对配体及配合物进行了表征。研究了该催化剂以通用烷基铝, 而不用昂贵的 MAO 为助催化剂的催化体系对乙烯聚合的催化性能, 结果发现其对乙烯的聚合具有很高的活性, 最高可达 $1.76 \times 10^6 g \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$, 聚合条件如: 温度、助催化剂的种类、 $n(Al)/h(Ni)$ 等对聚合反应及产物的结构有较大影响。

关键词: 双核镍二亚胺配合物; 乙烯聚合; 一氯二烷基铝

中图分类号: O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2006)02-0060-05

1995 年 Brookhart 等^[1] 首次报道采用不同结构的 α -二亚胺镍和钯配合物可以催化乙烯齐聚或聚合得高聚物, 并且得到高支化的聚乙烯, 从而实现了从单一乙烯配位聚合制得支化聚乙烯。由于这类催化剂催化烯烃聚合有非常高的活性, 并且通过催化剂结构的变化可以调节聚合产物相对分子质量的大小和支链化程度, 另外催化剂亲氧性较弱, 本身比较稳定, 因此目前对这一领域的研究已引起人们极大的兴趣^[2-4]。最近 Schumann 等^[5] 研究系列丁二酮型多核茈-二亚胺镍催化剂在 MAO 作用下催化乙烯聚合, 发现其催化活性比对应的单核的催化剂要高。

本文合成了一种新型双核茈-二亚胺镍配合物, 并研究了其在通用烷基铝作用下而不用昂贵的 MAO 对乙烯聚合的催化性能和特点, 探讨了聚合条件如助催化剂、聚合温度、 $n(Al)/h(Ni)$ 等对催化活性和聚乙烯产物结构性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及分析测试

甲苯为 AR (用钠回流)、二氯甲烷 AR (用五氧化二磷回流), 使用前蒸出。茈醌, 纯度 98%, ACROS 公司产品; 4,4'-亚甲基-二(2,6-二异丙基苯胺), 纯度 85%, ACROS 公司产品, 未经纯化, 直接使用; $(DME)NiBr_2 \cdot 2THF$ (DME: 二甲氧基二醚)按文献[6]

合成; 二氧化硅 (955 号), 齐鲁石化公司烯烃厂提供; 乙烯为聚合级; $AlEt_3$ 、 $Al(iBu)_3$ 和 $AlEt_2Cl$ 均为工业级, 配成 400 g/L 的庚烷溶液直接使用。 ^{13}C NMR 采用 Varian NOVA 500NB NMR 型核磁共振仪记录; 元素分析用德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪测定; FT-IR 由 Bruker Equinox 55 型红外光谱仪测定; 聚乙烯的黏度 $[\eta]$ 用乌氏黏度计在十氢萘中于 $(135 \pm 0.1)^\circ C$ 下测定, 其黏均相对分子质量按 $[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} M_w^{0.67}$ 计算; 用 PerkinElmer DSC-7 示差扫描量热计在 N_2 保护下测定聚乙烯的 DSC 曲线及熔点 T_m , 升温 and 降温速率为 $10^\circ C/min$ 。聚合物的支化度用高温 ^{13}C NMR 测定。

1.2 镍二亚胺配合物的制备

1.2.1 $[H_2NC_6H_2-3,5-diR-CH_2-3,5-diR-C_6H_2-N=C(Nap)-(Nap)C=N-3,5-diR-C_6H_2-CH_2-3,5-diR-C_6H_2-N=C(Nap)-(Nap)C=N-3,5-diR-C_6H_2-CH_2-3,5-diR-C_6H_2NH_2]$, Nap 为 1,8-naphthdiyl $R=CH(CH_3)_2$ (L) 配体 (L) 的合成 将 0.54 g (2.97 mmol) 茈醌和 3.01 g (8.19 mmol) 4,4'-亚甲基-二(2,6-二异丙基苯胺)加入到 50 mL 甲苯中, 加几滴硫酸, 在装有分水器的回流装置中回流反应 14 h, 冷却至室温, 真空脱去溶剂, 得棕色固体。

* 收稿日期: 2005-06-03

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (039184)

作者简介: 江洪流 (1969 年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 王海华; E-mail: ceswhh@zsu.edu.cn

以乙酸乙酯-石油醚混合溶剂(体积比为 1:9)为淋洗剂,通过硅胶柱分离,得 1.5 g 橙红色粉末固体(L)。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.86–7.84 (H_ar Nap-C=N), 7.35–7.33–7.32–7.29 ($\text{H}_{\text{m-Nap-C=N}}$); 7.19 (=N-3, 5-di-R-C₆H₂-CH₂-3', 5'-di-R-C₆H₂-N=); 7.12 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_2$ -3', 5'-di-R-CH₂-3, 5-di-R-C₆H₂-N=C(Nap)-(Nap)-C=); 6.93 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_2$ -3', 5'-di-R-CH₂-3, 5-di-R-C₆H₂-N=C(Nap)-(Nap)-C=); 6.78–6.77–6.76–6.75 ($\text{H}_\text{P-Nap-C=N}$); 4.19 (=N-3, 5-di-R-C₆H₂-CH₂-3', 5'-di-R-C₆H₂-N=); 4.03 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_2$ -3', 5'-di-R-CH₂-3, 5-di-R-C₆H₂-N=C(Nap)-(Nap)-C=); 3.06–3.05–3.03–3.02–3.01–3.00 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_2$ -3', 5'-di-(CH(CH₃)₂)-CH₂-3, 5-di-((CH₃)₂CH)-C₆H₂-N=C(Nap)-(Nap)-C=); 2.99–2.98–2.96–2.94 (=N-3, 5-di-(CH(CH₃)₂)-C₆H₂-CH₂-3', 5'-di-(CH(CH₃)₂)-C₆H₂-N=); 1.28–1.27 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_2$ -3', 5'-di-(CH(CH₃)₂)-CH₂-3, 5-di-((CH₃)₂CH)-C₆H₂-N=C(Nap)-(Nap)-C=); 0.98–0.97–0.96–0.94–0.93 (=N-3, 5-di-(CH(CH₃)₂)-C₆H₂-CH₂-3', 5'-di-(CH(CH₃)₂)-C₆H₂-N=)。

$^{13}\text{C NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 161.04 (=C(Nap)-(Nap)-C=); 140.81–131.81–131.11–129.69–124.59–124.21 (=C(Nap)-(Nap)-C=); 145.38–136.74–135.19–123.25 (=N-3, 5-di-R-C₆H₂-CH₂-3', 5'-di-R-C₆H₂-N=); 132.74–128.74–127.74–123.04 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_2$ -3', 5'-di-R-CH₂-3, 5-di-R-C₆H₂-N=C(Nap)-(Nap)-C=); 41.82 (=N-3, 5-di-R-C₆H₂-CH₂-3', 5'-di-R-C₆H₂-N=); 41.36 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_2$ -3', 5'-di-R-CH₂-3, 5-di-R-C₆H₂-N=C(Nap)-(Nap)-C=); 28.60 (=N-3, 5-di-((CH₃)₂CH)-C₆H₂-CH₂-3', 5'-di-((CH₃)₂CH)-C₆H₂-N=); 27.99 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_2$ -3', 5'-di-(CH(CH₃)₂)-CH₂-3, 5-di-((CH₃)₂CH)-C₆H₂-N=C(Nap)-(Nap)-C=); 23.52–23.43 (=N-3, 5-di-(CH(CH₃)₂)-C₆H₂-CH₂-3', 5'-di-(CH(CH₃)₂)-C₆H₂-N=); 23.18–22.63 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_2$ -3', 5'-di-(CH(CH₃)₂)-CH₂-3, 5-di-((CH₃)₂CH)-C₆H₂-N=C(Nap)-(Nap)-C=)。分子式为 C₉₉H₁₁₈N₆。元素分析(w % , 括号内为理论值): C, 84.77(85.41); H, 8.96(8.56); N, 5.73(6.03)。

1.2.2 [H₂NC₆H₂-3', 5'-di-R-CH₂-3, 5-di-R-C₆H₂-N=C(Nap)-(Nap)-C=N-3, 5-di-R-C₆H₂-CH₂-3', 5'-di-R-C₆H₂-N=C(Nap)-(Nap)-C=N-3, 5-di-R-C₆H₂-CH₂-3', 5'-di-R-C₆H₂NH₂]

[NBu]₂; Nap: 1, 8-naphthdiyl; R: CH(CH₃)₂ }
(1) 配合物合成 在无水无氧条件下,以 30 mL CH₂Cl₂为溶剂,将 1.2.1中得到的亚胺(L) 0.6 g (0.43 mmol)与 0.46 g (1.49 mmol) (DME)NBu₂在 N₂ 保护下室温搅拌 14 h,真空脱去溶剂,用 30 mL 无水乙醚洗涤 3 次,真空干燥,即得 0.71 g 深红色镍配合物 N₂LBu₂。

其分子式: C₉₉H₁₁₈N₆N₂Bu₄; 元素分析(w % , 括号内为理论值): C 65.00 (65.01), H 6.65 (6.45), N 4.92 (4.59) (图 1)。

1.3 常压乙烯聚合反应

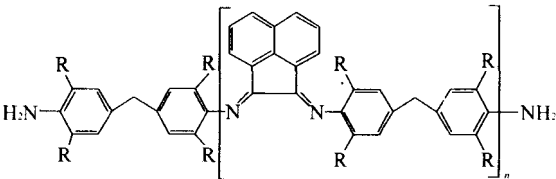
乙烯聚合在 250 mL Schlenk 三颈圆底烧瓶中进行,机械搅拌。聚合压力控制在 106.7 kPa,依次加入甲苯、助催化剂和催化剂 N₂LBu₂在一定温度下进行聚合。1 h 后聚合反应用盐酸-乙醇溶液终止,将得到的聚合物过滤,无水乙醇洗涤并于 60 °C 真空干燥至恒质量,称量计算催化活性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的合成路线和谱学性质

催化剂的合成路线如结构 1 所示。

对于范醌和 4,4'-亚甲基-二(2,6-二异丙基苯胺)通过缩合反应,有可能生成具有多个重复单元的 Schiff 碱类化合物 Ln,如



在实验条件下,根据其得到的谱图($^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$)及元素分析综合分析可以确定它是由两个重复单元的组成的化合物。FT-IR 分析配合物在 3470 cm^{-1} 左右有较强吸收双峰,表明是胺基中 N-H 的特征吸收峰。

2.2 催化乙烯聚合

由表 1 可知, 1A-EtCl 催化体系催化乙烯聚合可以得到较高相对分子质量聚合物。根据 Brookhart 等^[7]提出的 α -二亚胺镍类化合物链行走的聚合机理, β -H 消除反应直接影响聚合物相对分子质量,如果中心金属原子周围有较大的空间位阻将会限制了 β -H 消除反应的发生,有利于聚合物链的增长,从而得到较高相对分子质量的聚合物,而催化剂 1 结构中除了苯环的邻位具有较大的取代基团外,苯环的对位也引入一个大的基团。一般认为邻位引进的大取代基团可以减少 β -H 消除,当对位也存在大取代基团时也有一定程度的影响。

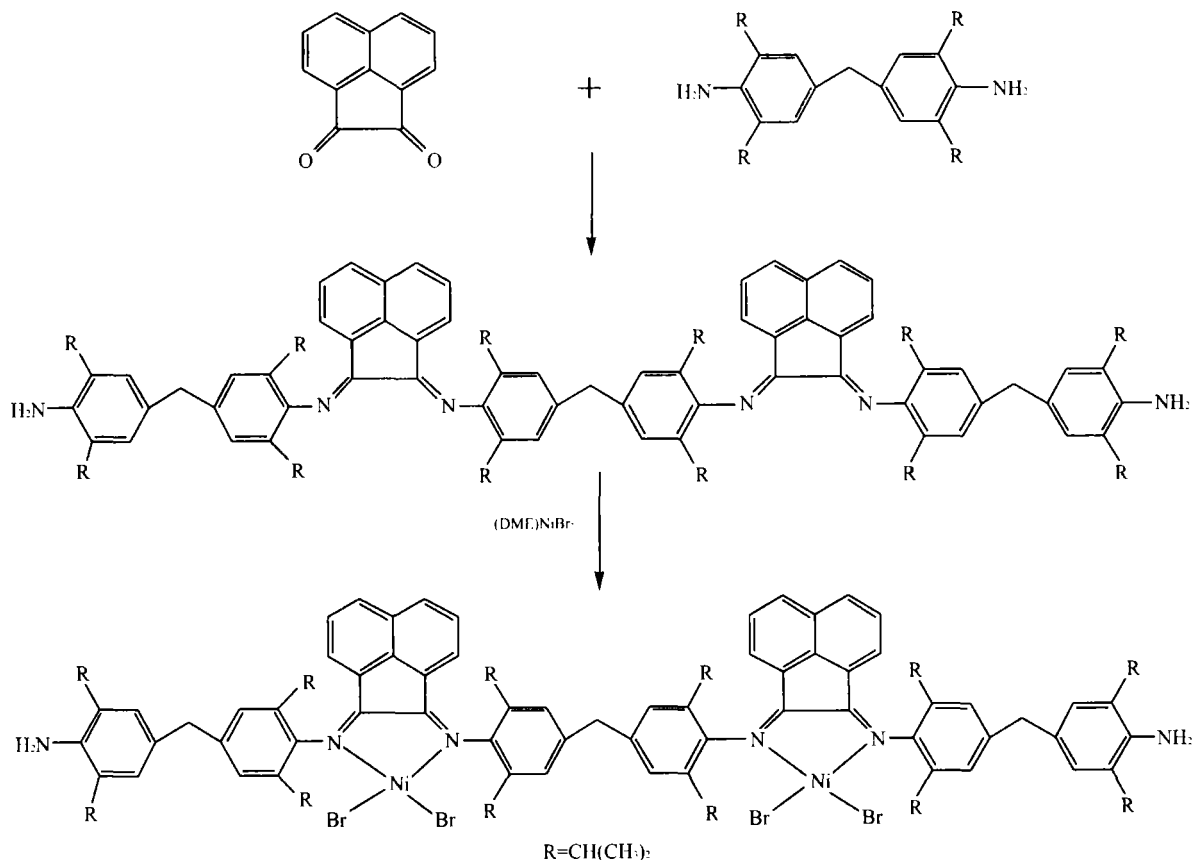


图 1 配体及配合物的合成

Fig. 1 The route for the preparation of ligand and complex

表 1 1 DEAC 催化体系 催化乙烯聚合结果

Tab. 1 Results of ethylene polymerization with catalyst system 1 DEAC¹⁾

Run	θ °C	$\frac{n(\text{Al})}{n(\text{Ni})}$	催化活性 ($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$\frac{M_w}{10^5}$	T_m °C
1	0	1000	1.05	9.21	113.83
2	20	1000	1.18	5.43	82.52
3	40	1000	1.76	1.89	—
4	65	1000	0.91	1.23	—
5	40	150	0.88	1.99	—
6	40	600	1.09	1.83	—
7	40	1000	1.76	1.89	—
8	40	1500	0.90	1.85	—

1) 聚合条件: $n(\text{Ni}) = 0.0054 \text{ mmol}$, C_2H_4 的压力为 1 atm , 聚合时间为 1 h , 溶剂为甲苯, 50 mL .

α -二亚胺镍烯炔聚合催化剂的另一个重要特点是高活性, 而催化剂的活性与催化剂本身的结构及助催化剂的用量和种类有着密切关系。催化剂 1 结构中除了苯环的邻位具有较大的取代基团外, 苯环的对位也引入一个大的基团, 这些对位取代基可以使苯环电子云密度增加, 从而影响配位原子 N 和活性中心镍的配位, 使得配位键较强, 进而影响其

活性^[5]。在研究一系列以通用烷基铝 AlEt_2Cl 、 AlEt_3 和 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 为助催化剂, Ni_2LB_4 为催化剂催化乙烯聚合反应的过程中, 结果发现 AlEt_2Cl 的助催化效果较好, 而 AlEt_3 和 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 的几乎没有助催化活性, 这与文献报道的结果一致^[8]。原因可能是 AlEt_2Cl 与 Ni_2LB_4 能形成镍阳离子活性中心, 使乙烯发生配位插入反应而聚合; 而 AlEt_3 和 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 有可能使 Ni_2LB_4 过度还原, 不能形成镍阳离子活性中心, 因此它们的助催化性能较差。 α -二亚胺镍溴化物在不同烷基铝作用下发生烷基化反应的可能机理见图 2。

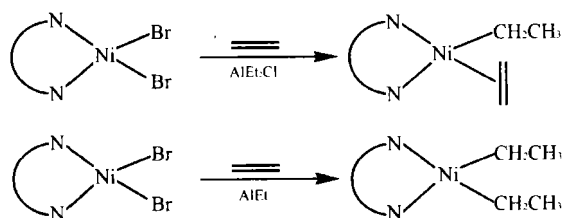


图 2 不同的烷基铝烷基化机理

Fig. 2 Proposed mechanism for the alkylation of α -diamine nickel complex by different alkylaluminum

以 AlEt_2Cl 为助催化剂, 当 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 小于

50 时, 催化活性很低, 这很可能是太低的烷基铝的浓度不能完全消除催化剂中胺基, 从而不能使催化剂形成阳离子活性中心。随着 $n(\text{Al})/h(\text{Ni})$ 的增加, 催化活性增大, 这是因为过量的烷基铝可以使 α -二亚胺镍配合物形成活性中心以致乙烯发生聚合反应。当二者比值达到 1 000 时, 催化活性趋于最大, 达到 $1.76 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 继续增大 $n(\text{Al})/h(\text{Ni})$, 活性有所下降。这是因为 AlEt_3/Cl 不仅可以起助催化剂作用, 同时太过量 AlEt_3 能使镍还原而使活性中心失活, 另外也加快了链向 AlEt_3 转移的速度^[8]。此外聚乙烯相对分子质量也随着 $n(\text{Al})/h(\text{Ni})$ 的增大呈下降趋势, 这是由于 $n(\text{Al})/h(\text{Ni})$ 的增大也增大了 AlEt_3/Cl 作为受体的链转移反应, 因而使得聚合物相对分子质量下降。温度对该催化体系有较大的影响。催化活性首先随温度的升高而增加, 随着温度继续增加而逐渐减小, 在 40°C 时其活性达 $1.76 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 而到 65°C 时催化活性降低, 这一方面是由于聚合反应速率常数随温度升高而增加, 另一方面是由于温度升高, 乙烯在溶剂中溶解度降低, 这两方面综合作用的结果使温度对催化效率的影响呈表 1 中结果。另外随着温度的升高, 相对分子质量也呈下降趋势, 这是因为温度升高增加聚合速率的同时也增大了链转移反应的速率, 而且后者增加的速率更大, 从而使相对分子质量下降。这些结果与 Brookhart^[1] 报道过的单核 α -二亚胺镍催化剂结果一致。

聚合产物 DSC 表征结果为: 在 0°C 下, 得到的聚合物熔融温度为 90.46°C , 结晶温度为 84.07°C , 且 DSC 曲线较宽。当温度升高到 20°C 时, 得到的聚合物没有熔融温度。这表明该催化体系催化乙烯聚合得到的是支化聚乙烯, 有的支化度甚至很高。应用高温 ^{13}C NMR 对聚合物的微观结构进行了分析, 发现支链分布主要以甲基的形式存在, 但也有少量的乙基、丙基、丁基、戊基、甚至长支链存在 (见图 3)。

结论: 合成了一种未见文献报道双核范-二亚胺镍配合物, 研究了该配合物以通用烷基铝, 而不用昂贵的 MAO 为助催化剂的催化体系对乙烯聚合的催化性能, 结果发现其对乙烯的聚合具有很高的活性。当温度为 40°C , $n(\text{Al})/h(\text{Ni})$ 达到 1 000 时, 催化活性趋于最大, 达到 $1.76 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

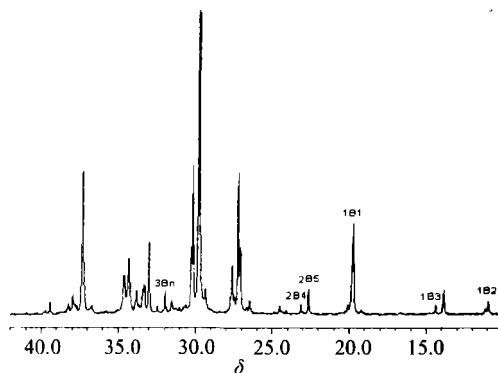


图 3 Run 4 高温 ^{13}C NMR 谱图

Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum of Run 4

注: $x\text{Bn}$ 表示支链, n 表示支链的长度, 表示起始于支链中甲基的碳原子编号。如 1B4 为丁基支链中的甲基, 3Bn 表示长支链 (大于 6 个碳原子) 中始于支链中甲基第 3 个碳原子。

参考文献:

- [1] JOHNSON L K, KILLIAN C M, BROOKHART M. New Pd (II) and Ni (II) base catalysts for polymerization of ethylene and α -olefin [J]. J Am Chem Soc 1995 117 (23): 6414 - 6415.
- [2] ABUSURRAH A S, REGER B. Late transition metal complexes Catalysts for a new generation of organic polymers [J]. Angew Chem Int Ed 1996 35 (21): 2475 - 2477.
- [3] KILLIAN C M, TEMPEL D J, JOHNSON L K. Living polymerization of α -olefins using Ni (II) α -diimine catalysts synthesis of new block polymers based on α -olefins [J]. J Am Chem Soc 1996 118 (46): 11664 - 11665.
- [4] SMALL B L, BROOKHART M, BENNETT A M A. Highly active iron and cobalt catalysts for the polymerization of ethylene [J]. J Am Chem Soc 1998 120 (16): 4049 - 4050.
- [5] LUO H K, SCHUMANN H. New binuclear and multinuclear α -diimine/nickel catalysts for ethylene polymerization [J]. J Molecular Catalysis A: Chemical 2005(227): 153 - 161.
- [6] COTTON F A. 无机合成 [M]. 申泮文等译. 北京: 科学出版社, 1977: 135 - 135.
- [7] ITTEL S D, JOHNSON L K, BROOKHART M. Late metal catalysts for ethylene homo and copolymerization [J]. Chem Rev 2000(100): 1169 - 1203.
- [8] XUE X H, YANG X, WANG H H. Ethylene polymerization using nickel α -diimine complex supported on $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$ bisupport [J]. Polymer 2004(45): 2877 - 2882.

(下转第 67 页)

Antifungal Activity Fragments of N Domain of Chromogranin A

LIRui-fang ZHANG Tian-yuan, LUO Jin-xian, WANG Fang-yu, GU Quliang, GAN Jing-jing, XIAO Fan
(Key Laboratory of Genetic Engineering of Ministry of Education / School of Life Sciences
Sun Yat sen University Guangzhou 510275 China)

Abstract To find antifungal compounds with low toxicity to mammalian cells, the DNA fragments encoding the N terminal 18-76, 18-66 and 31-76 amino acid sequences (CGA 18-76, CGA 18-66 and CGA 31-76) of human CGA were amplified by PCR technique. The amplified DNA fragments were cloned into the *Bacillus subtilis* inducible expression vector pSBPTQ and the resultant plasmids pSC18-76, pSC18-66 and pSC31-76 were then transformed into *B. subtilis* strain DB1342 competent cells respectively. SDS-PAGE results showed that CGA 18-76, CGA 18-66 and CGA 31-76 were expressed by sucrose induction and secreted into the medium with a yield of 5.6 mg/L, 5.3 mg/L and 5.6 mg/L respectively. The antifungal activity of the expressed products was examined and compared with CGA 1-76. The results demonstrate that all four fragments CGA 1-76, CGA 18-76, CGA 18-66 and CGA 31-76 inhibit the growth of *A. fumigatus*, *A. flavus*, *M. gypseum* and *C. albicans*, while CGA 31-76 has the highest inhibition activity specifically on *C. albicans*, and CGA 18-66 shows the strongest inhibition on these fungi except *C. albicans*, and CGA 18-76 shows the weakest inhibition on these fungi.

Key words chromogranin A N domain; *Bacillus subtilis*; antifungal activity; active domain

(上接第 63 页)

Synthesis a New Binuclear Acenaphthene diimine /nickel Catalyst and Its Catalysis on Ethylene Polymerization

JIANG Hong-lu, HU Yang-jian, WANG Hai-hua
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract A binickel centre catalyst was prepared by Schiff base condensation of acenaphthenequinone with 4,4'-methylene bis (2,6-diisopropyl aniline), and subsequent metathesis reaction with (DME) NiBr₂. The complex was characterized by ¹H and ¹³C NMR and EA. The distance of the new catalyst between every two active centres was controlled to result in a micro chemical environment of nickel centre being regulated. The catalyst could be used to polymerize ethylene with high activity using diethylaluminum chloride as cocatalyst at lower Al/Ni ratios and high branched polyethylenes can be obtained. The highest catalytic activity was high up to 1.76 × 10⁶ g · mol⁻¹ · h⁻¹ at 40 °C with Al/Ni mole ratio at 1/000. It was found that polymerization conditions such as the cocatalyst, Al/Ni ratio and temperature had a pronounced effect on catalytic activity and properties of the produced polyethylenes.

Key words α-dimine binickel centre catalyst; ethylene polymerization; diethylaluminum chloride