芳基亚胺-脒基稀土烷基化合物的合成及其催化异戊二烯聚合研究

高东静 胡泓梵 崔春明*

(南开大学元素有机化学国家重点实验室 天津 300071)

摘要 制备了芳基亚胺-脒基稀土二烷基化合物 $[\text{NNN}]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($[\text{NNN}] = [2\text{-C(H)NDippC}_6\text{H}_3\text{NHC(Ph)NDipp}]$, $\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{Ln} = \text{Y}$ (**2**), Sm (**3**)), **2** 和 **3** 通过了 ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR 和元素分析测试, 通过 X-ray 确定了化合物 **2** 的晶体结构. 加入 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和烷基铝, 两个化合物均能高效催化异戊二烯聚合, 具有较好的 3,4-选择性 (88%), 中等的立体选择性 ($rr = 50\%$), 较高的分子量 ($M_n = 6.8 \times 10^4$) 和较窄的分子量分布 ($M_w/M_n = 1.15$). 同时发现, 烷基铝和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的比例影响催化聚合的区域选择性.

关键词 稀土金属; 烷基化合物; 芳基亚胺-脒基; 异戊二烯聚合; 3,4-选择性

Synthesis and Catalytic Isoprene Polymerization of Rare-Earth Alkyl Complexes Supported by An Arylimine-amidinate Ligand

Gao, Dongjing Hu, Hongfan Cui, Chunming*

(State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Reaction of the arylimine-amidinate ligand $[\text{NNN}]\text{H}$ (**1**) ($[\text{NNN}] = [2\text{-C(H)NDippC}_6\text{H}_3\text{NHC(Ph)NDipp}]$, $\text{Dipp} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) with $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{THF})_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, Sm) in *n*-hexane at -78°C followed by stirring the mixture for 3 h at room temperature afforded $[\text{NNN}]\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, **2**; $\text{Ln} = \text{Sm}$, **3**) in 75% and 50% yields after work up. **2** and **3** have been characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR spectroscopy, elemental analysis. The molecular structure of **2** has been confirmed by X-ray analysis. Complexes **2** and **3** catalyzed the polymerization of isoprene in the presence of $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1 equiv.) and AlEt_3 (10 equiv.) at 25°C . **2** converted 250 equivalents of isoprene into polyisoprene with a narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.20$) and a 3,4-rich microstructure (3,4-selectivity: 78%, $rr = 50\%$) in 12 h. A significant increase of 3,4-selectivity was observed in the presence of one equivalent of AlEt_3 (3,4-selectivity: 87%). When *i*-Bu₂AlH (10 equiv.) was used instead of AlEt_3 , the catalytic activity and selectivity did not change noticeably while the resulting polyisoprenes feature a broad molecular weight distribution ($M_w/M_n = 2.45$). When the amounts of *i*-Bu₂AlH decreased from 5 to 1 equivalent, a significant increase of 3,4-selectivity and number-average molecular weight have been observed while the molecular distributions became small. The catalyst is active within a wide range of temperatures from low temperature to 40°C . At 40°C , a similar selectivity (3,4-selectivity: 78%, $M_w/M_n = 1.43$) to that found at 25°C but the increased reaction rate has been observed. High stereo- and regioselectivity and narrow molecular weight distributions were obtained at -20°C (3,4-selectivity: 88%, $rr = 52\%$, $M_w/M_n = 1.15$). The samarium alkyl **3** exhibited a high activity but low selectivity (25°C , 3 h, 3,4-selectivity: 67%, $M_w/M_n = 1.71$) compared to the yttrium alkyl **2**.

Keywords rare-earth metal; alkyl complex; arylimine-amidinate; isoprene polymerization; 3,4-selectivity

1 引言

聚异戊二烯作为天然橡胶的替代品被广泛用于橡胶工业. 稀土金属化合物(第三族和镧系元素)催化异戊二烯聚合的研究近年来受到较多关注, 因为稀土金属较大的半径使其具有较高的活性, 通过选择合适的配体也具有非常好的选择性^[1]. 长春应用化学研究所早在 1960 年代就开展了稀土金属化合物用于异戊二烯聚合的研究^[2], 并实现了工业化. 目前的研究方向主要是提高选择性和活性, 实现可控聚合. 带有负一价配体的稀土金

属二烷基化合物是高活性的反应体系^[3], 在等物质的量的反应和催化反应领域均有重要价值, 可用于合成高活性的稀土金属氢化物和稀土阳离子型化合物^[4]. Okuda^[5]和侯召民等^[6]最早发现稀土金属二烷基化合物是催化异戊二烯可控聚合的催化剂前体, 同时具备高活性、高区域选择性和立体选择性等优点. 此后, 一系列稀土金属催化体系得到了开发, 多数使用环戊二烯或胺基配体^[7,8]. 但是, 目前报道的稀土催化体系主要得到异戊二烯的顺式或反式 1,4-选择性聚合产物、3,4-选择性聚合

* E-mail: cmcui@nankai.edu.cn

Received April 22, 2013; published May 24, 2013.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by 973 program (Grant No. 2012CB821600).

项目受 973(No. 2012CB821600)资助.

较少^[8,15], 同时具备间规立构选择性的 3,4-选择性聚合更少^[8a]. 因为大多数催化体系中 1,4-聚合是热力学有利的^[9]. 而 3,4-聚异戊二烯却具有更好的抗湿滑性能, 应用于高性能橡胶的制备^[10].

我们^[11]曾经报道了芳香亚胺-脒基配体 2-C(H)N-DippC₆H₃NHC(Ph)NDipp 用于二价钙、镱胺基化合物的合成. 在这里我们报道带有该芳香亚胺-脒基配体的稀土金属(Y, Sm)二烷基化合物的合成. 通过助催化剂硼盐和烷基铝的活化, 两个稀土金属化合物对异戊二烯聚合显示了从中等到较高的催化活性和较好的 3,4-选择性. 同时, 我们也考察了聚合条件如温度、催化剂浓度、烷基铝和硼盐比例对催化聚合的影响.

2 结果与讨论

2.1 芳基亚胺-脒基钪化合物 2 的合成

芳基亚胺-脒基配体[NNN]H (**1**)采用类似 *N,N'*-取代胺的合成方法^[12a], 由 2-C(H)NDippC₆H₄NHLi 和 C₆H₅C(Cl)N(Dipp)在 THF 中室温反应得到. 化合物 **2** 的合成采用了烷基消除路线(图 1)^[12b]. 将配体 **1** 同均配的三烷基钪[Y(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂]在己烷中-78 °C 混合, 升至室温反应 3 h 后处理即得到黄色晶体 **2**(产率 75%).

图 1 化合物 2 和 3 的合成
Figure 1 Synthesis of complexes 2 and 3

化合物 **2** 能溶于正己烷, 在甲苯中溶解度很好. **3** 在 C₆D₆ 中 60 °C 加热 12 h 仍保持未变, 具有较好的热稳定性. 化合物 **2** 通过了 ¹H NMR, ¹³C NMR 和 IR 谱以及元素分析等的表征, 从 ¹H NMR 谱可以确认钪金属中心无 THF 配位, 其 Y-CH₂SiMe₃ 的亚甲基峰出现在高场位置(δ -0.32), 与常见的钪二烷基化合物亚甲基位移相近^[7c,8a], 说明了双烷基化合物的生成.

适于 X-ray 测试的化合物 **2** 的单晶在其正己烷的饱和溶液中长出. 图 2 是化合物 **2** 的晶体结构图以及重要

的键长键角. 从晶体结构中可以看出, 钪金属中心为五配位, 3 个氮原子和钪配位形成的六元环和四元环几乎处于同一平面中, 其中六元环类似于 β-二亚胺-Y 结构, 四元环类似于脒基-Y 结构. Y—N 键长分别为 2.3477(18), 2.4146(19)和 2.4394(19) Å, 比常见的 Y—N σ 键(2.171~2.288 Å)偏长, 与 β-二亚胺-Y 结构和脒基-Y 结构中的 Y—N 键长相近[2.298(7)~2.488(6) Å]^[13]. Y—C 键长分别为 2.372(2)和 2.395(3) Å, 在常见的钪二烷基化合物 Y—C 键长范围之内^[7a].

图 2 化合物 2 的晶体结构

Figure 2 Molecular structure of **2**

Hydrogen atoms or crystallization are omitted for clarity, and thermal ellipsoids set at the 30% probability level

重要键长键角^[16]: Y(1)—N(1): 2.3477(18) Å; Y(1)—N(2): 2.4146(19) Å; Y(1)—N(3): 2.4394(19) Å; Y(1)—C(43): 2.372(2) Å; Y(1)—C(39): 2.395(3) Å; N(1)—Y(1)—N(2): 55.87(6)°; N(1)—Y(1)—N(3): 72.15(6)°; C(43)—Y(1)—C(39): 108.80(8)°.

2.2 芳基亚胺-脒基钪化合物 3 的合成

由于钪的三烷基化合物[Sm(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂]对热不稳定^[14], 化合物 **3** 的合成直接使用原位生成的该烷基化合物. 向 SmCl₃ 的 THF 悬浮液中加入 LiCH₂SiMe₃, 反应完成后, 将形成的 [Sm(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂] THF 溶液在-78 °C 加入到配体 **1** 的己烷溶液中, 升至室温再搅拌 3 h, 经过后处理得到 **3**. 化合物 **3** 通过了 ¹H NMR, ¹³C NMR, IR 和元素分析等表征. 由于三价 Sm 的顺磁性, **3** 的 ¹H NMR 谱位移变化较大, 但其 ¹³C NMR 谱和 **2** 的化学位移基本一致.

2.3 异戊二烯聚合反应

化合物 **2** 和 **3** 催化苯乙烯聚合、膦氢化反应以及胺氢化反应活性较低. 不加助催化剂时催化异戊二烯聚合无催化活性, 分别与[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]或烷基铝混合使用活性也较低. 然而, 同时加入[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]和烷基铝后, 该三组分体系对异戊二烯聚合显示了非常好的活性和选择性. [Ph₃C][B(C₆F₅)₄]的作用是与稀土二烷基化合物反应, 生成具有催化活性的稀土阳离子型化合物^[4],

负电荷分散在硼盐基团上. 烷基铝在该催化体系中不可缺少, 其作用可能是除去体系中微量水分, 防止稀土烷基化合物的水解失活, 同时与稀土阳离子结合, 形成相对比较稳定的催化活性中间体. 在该类三组分催化体系中, Y/Al 杂核化合物被认为是催化活性中间体^[8c,15].

催化聚合结果如表 1 所示. 在加入 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1 equiv.)和 AlEt_3 (10 equiv.)条件下, 化合物 **2** 在 12 h 内能催化聚合 250 equiv.的异戊二烯, 得到聚合物主要为 3,4-聚合产物(3,4-selectivity: 78%)并具有很窄的分子量分布($M_w/M_n=1.2$)(表 1, Entry 1), 通过 ^{13}C NMR 积分确定聚合物间规选择性^[8a] (racemic enchainment triad) $rr=50\%$. 当单体比例增加到 500 时, 同样能在 12 h 内完成转化, 得到聚合物的数均分子量(M_n)和分子量分布均会增加(表 1, Entry 3). 当 AlEt_3 用量减少到 1 equiv.时, 3,4-选择性会显著提高(表 1, Entry 2), 在文献中也有类似情况^[8c]. 为了更进一步研究烷基铝的影响, $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ 被用于该催化体系. 结果发现, $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ 同样具有高催化活性(表 1, Entries 4~9). 当使用 $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ (10 equiv.)时, 发现所得产物具有相对宽的分子量分布(表 1, Entry 4), 这可能是由于聚合反应中发生向 Al 的链转移步骤. 逐渐减少 $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ 用量, 可以看到 3,4-选择性和数均分子量显著提高, 分子量分布逐渐降低(表 1, Entries 5~7). 反应温度对催化聚合的影响也得到了研究(表 1, Entries 9~11), 发现该催化转化能在相当宽的温度范围内进行, 在 40 °C 时依然具有较好的催化活性和选择性(表 1,

Entry 11), 而当反应温度降为 -20 °C 时, 具有最好的选择性和分子量分布 (3,4-selectivity: 88%, $rr=52\%$, $M_w/M_n=1.15$, 表 1, Entry 9). 与钇二烷基化合物 **2** 相比, 钐的二烷基化合物 **3** 具有更高的催化活性, 但分子量分布增高, 区域选择性也略差(3,4-selectivity: 67%, $M_w/M_n=1.71$, 表 1, Entry 12). 这可能与金属钐离子较大的离子半径有关(Sm^{3+} 的离子半径 96.4 pm; Y 离子半径 89.3 pm)有关, 因其较大的离子半径使其与单体结合速度加快, 从而提高催化活性但同时影响空间位阻控制的选择性.

3 结论

使用芳基亚胺-脒基配体合成了两个三齿配体稳定的稀土二烷基化合物, 该芳基亚胺-脒基稀土二烷基化合物具有良好的热稳定性, 可以充分稳定、保护稀土金属中心. 针对两个稀土二烷基化合物研究了其催化性质, 发现加入 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 和烷基铝后的三组分体系能高效、高选择性地催化异戊二烯的 3,4-聚合, 得到较高分子量的聚合物, 并且最高可以实现 52%的间同立构选择性和 88%的区域选择性. 烷基铝可以选择 AlEt_3 或 $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$. 同时发现, 该体系能在 -20~40 °C 的较宽温度范围内实现催化转化, 而选择性未受影响. 所得聚合物均有较窄的分子量分布, 显示该催化体系接近于活性点单一的活性聚合.

表 1 化合物 **2** 和 **3** 催化异戊二烯聚合结果^a

Table 1 Isoprene polymerization results by **2** and **3**

Entry	Cat.	Alkyl-Al (equiv.)	$T_p/^\circ\text{C}$	t/h	Yield/%	$M_n^b/(\times 10^4)$	M_w/M_n^b	Structure ^c	
								3,4-	trans-1,4
1 ^d	2	AlEt_3 (10)	25	12	98	4.9	1.20	77.5	17
2 ^d	2	AlEt_3 (1)	25	12	99	9.8	1.22	87.0	9.9
3	2	AlEt_3 (10)	25	12	98	7.5	1.35	78.0	11.0
4	2	$i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ (10)	25	12	93	1.9	2.45	83.3	6.0
5	2	$i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ (5)	25	12	95	5.7	1.84	81.3	8.6
6	2	$i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ (2)	25	12	99	19.5	1.36	84.0	8.7
7	2	$i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ (1)	25	12	95	18.3	1.28	85.5	7.2
8	2	$i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ (0.5)	25	1	31	6.5	1.17	87.0	6.5
9	2	AlEt_3 (10)	-20	24	79	6.8	1.15	87.7	9.1
10	2	AlEt_3 (10)	0	20	95	8.6	1.18	78.1	16.8
11	2	AlEt_3 (10)	40	3	95	4.8	1.43	77.5	17.5
12	3	AlEt_3 (10)	25	3	90	4.2	1.71	66.7	8.5

^a Conditions: 0.025 mmol precatalyst, 0.025 mmol $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, 10 mL toluene, isoprene/precatalyst = 500 : 1. ^b Determined by GPC against polystyrene standards. ^c Determined by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Racemic enchainment triad rr is determined by ^{13}C NMR. ^d Isoprene/precatalyst = 250 : 1.

References

- [1] (a) Shen, Z.; Ouyang, J. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 9, Eds.: Gschneidner, K. A.; LeRoy, E. J. Elsevier, Dordrecht, **1987**, p. 395; (b) Taube, R.; Sylvester, G. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Eds.: Cornils, B.; Herrmann, W. A., Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, p. 280; (c) Hou, Z.; Luo, Y.; Li, X. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3114.
- [2] Chen, W.-Q.; Wang, F.-S. *Sci. China Ser. B-Chem.* **2009**, 39, 1006. (陈文启, 王佛松, 中国科学 B 辑: 化学, **2009**, 39, 1006.)
- [3] Zimmermann, M.; Anwender, R. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6194.
- [4] (a) Nishiura, M.; Hou, Z. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 257; (b) Zeimentz, P. M.; Arndt, S.; Elvidge, B. R.; Okuda, J. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2404; (c) Trifonov, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1327; (d)

- Yu, N.; Hou, Z.-M.; Xi, Z.-F. *Prog. Chem.* **2008**, *20*, 1515. (郁楠, 侯召民, 席振峰, 化学进展, **2008**, *20*, 1515.)
- [5] Arndt, S.; Beckerle, K.; Zeimentz, P. M.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7473.
- [6] Zhang, L. X.; Luo, Y.; Hou, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14562.
- [7] (a) Zimmermann, M.; Tonroos, K. W.; Anwender, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 775; (b) Zimmermann, M.; Tonroos, K. W.; Sitzmann, H.; Anwender, R. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7266; (c) Zhang, L. X.; Suzuki, T.; Luo, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1909; (d) Gao, W.; Cui, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4984; (e) Li, D.; Li, S.; Cui, D.; Zhang, X. *Organometallics* **2010**, *29*, 2186; (f) Rong, W.; Liu, D.; Zuo, H.; Pan, Y.; Jian, Z.; Li, S.; Cui, D. *Organometallics* **2012**, *32*, 1166; (g) Rad'kov, V. Y.; Skvortsov, G. G.; Lyubov, D. M.; Cherkasov, A. V.; Fukin, G. K.; Shavyrin, A. S.; Cui, D.; Trifonov, A. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2289; (h) Luo, Y.; Fan, S.; Yang, J.; Fang, J.; Xu, P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3053; (i) Bonnet, F.; Jones, C. E.; Semlali, S.; Bria, M.; Roussel, P.; Visseaux, M.; Arnold, P. L. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 790; (g) Liu, H.; He, J.; Liu, Z.; Lin, Z.; Du, G.; Zhang, S.; Li, X. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3257.
- [8] (a) Wang, B. L.; Cui, D. M.; Lv, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1983; (b) Li, S.; Cui, D.; Li, D.; Hou, Z. *Organometallics* **2009**, *28*, 4814; (c) Döring, C.; Kretschmer, W. P.; Bauer, T.; Kempe, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4255; (d) Du, G.; Wei, Y.; Ai, L.; Chen, Y.; Xu, Q.; Liu, X.; Zhang, S.; Hou, Z.; Li, X. *Organometallics* **2011**, *30*, 160.
- [9] Tobisch, S. *J. Mol. Struct-theochem.* **2006**, *771*, 171.
- [10] (a) Wolpers, J. *EP 456902 A1*, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, *116*, 61376]; (b) Massie, J. D. *US 5356997*, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, *122*, 57979].
- [11] Hu, H.; Cui, C. *Organometallics* **2012**, *31*, 1208.
- [12] (a) Boéré, R. T.; Klassen, V.; Wolmershäuser, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4147; (b) Hultsch, K. C.; Spaniol, H. P.; Okuda, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 227.
- [13] (a) Bambirra, S.; Bouwkamp, M. W.; Meetsma, A.; Hessen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9182; (b) Bambirra, S.; Otten, E.; Leusen, D. V.; Meetsma, A.; Hessen, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1950; (c) Li, D.; Li, S.; Cui, D.; Zhang, X. *Organometallics* **2010**, *29*, 2186.
- [14] Schumann, H.; Freckmann, D. M. M.; Dechert, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2422.
- [15] Zhang, L. X.; Nishiura, M.; Yuki, M.; Luo, Y.; Hou, Z. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2642.
- [16] CCDC- 940264 contains the supplementary crystallographic data for compound **2**. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

(Qin, X.)