6-苯并咪唑基-2-芳亚胺乙基吡啶锌配合物的合成及其对苯乙烯聚合的催化性能

肖立伟* 景学敏 孔洁

(廊坊师范学院化学与材料科学学院 廊坊 065000)

摘要 合成了三种不同取代的 6-苯并咪唑基-2-芳亚胺乙基吡啶化合物 **3a~3c** 及相应的锌配合物 6-苯并咪唑基-2-芳亚胺乙基吡啶氯化锌 **4a~4c**, 产物经过核磁共振、红外光谱及元素分析等方法进行了表征, 其中配合物 **4a** 的分子结构得到 X 射线单晶衍射的进一步确证. **4a** 的晶胞参数为 $a=9.2524(17)$ Å, $b=16.958(3)$ Å, $c=16.661(3)$ Å, $\beta=103.089(3)^\circ$, 属于单斜晶系, $P2(1)/n$ 空间群. 所得锌配合物对苯乙烯聚合具有中等催化活性, 探讨了影响催化活性的各种因素, 活性最高可达 $1.33 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Zn}) \cdot \text{h}^{-1}$. 采用凝胶渗透色谱、核磁共振谱、红外光谱、X 射线粉末衍射等表征了所得聚苯乙烯的相对分子量(M_n)为 1~2 万, 分子量分布较窄($M_w/M_n < 1.8$), 属于无规聚苯乙烯.

关键词 苯并咪唑类化合物; 锌配合物; 催化; 苯乙烯聚合

Synthesis and Catalytic Behaviors toward Styrene Polymerization of Zinc Complexes Bearing 6-Benzimidazolyl-2-aryliminoethyl Pyridine

Xiao, Liwei* Jing, Xuemin Kong, jie

(Faculty of Chemistry and Material Science, Langfang Teachers College, Langfang 065000)

Abstract Three substituted 6-benzimidazolyl-2-aryliminoethyl pyridine derivatives **3a~3c** and the corresponding zinc complexes 6-benzimidazolyl-2-aryliminoethyl pyridine zinc dichlorides **4a~4c** were synthesized. The products were evidenced by NMR, IR, elemental analysis and molecular structures of complex **4a** has been characterized by X-ray diffraction. The unit cell parameters was $a=9.2524(17)$ Å, $b=16.958(3)$ Å, $c=16.661(3)$ Å, $\beta=103.089(3)^\circ$, monoclinic, $P2(1)/n$ space group. The zinc complexes exhibited moderate catalytic activities for styrene polymerization. Influencing factors for catalytic activities were investigated and the highest activities reached $1.33 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Zn}) \cdot \text{h}^{-1}$. Characterized with GPC, NMR, IR and XRD, the obtained polystyrene was in atactic microstructure, moderate molecular weight (M_n , $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4$) and narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n < 1.8$).

Keywords benzoimidazole derivative; zinc complex; catalysis; styrene polymerization

聚苯乙烯(PSt)是一种用途广泛的高分子材料, 应用于光学仪器、通讯、模具、食品包装等多个领域. 聚苯乙烯由苯乙烯通过阳离子聚合、阴离子聚合、自由基聚合以及配位聚合而成. 催化剂是现代化工产业的“钥匙”, 催化剂的性能主要取决于配合物的结构, 包括中心金属的类型以及配体的结构. 苯乙烯的配位聚合催化剂主要有钛^[1]、镍或钯^[2,3]以及稀土金属配合物^[4]等.

近年来, 苯并咪唑类化合物成为多个学科研究的热

点^[5~7]. 如许多苯并咪唑类衍生物具有抑菌和抗病毒活性^[8], 用作药物及其中间体; 苯并咪唑类金属配合物还被用作模拟酶, 作为分子探针用于基因和细胞的荧光测定^[9]. 由于苯并咪唑环具有独特的平面结构和电子云分布, 显示出优良的配位选择性, 成为设计烯烃聚合催化剂的重要选择. 我们曾合成了一系列苯并咪唑类过渡金属配合物^[10~12], 其中铁^[10]和铬^[12]配合物对乙烯齐聚及聚合反应有很强的催化活性, 而镍配合物对苯乙烯聚合

* E-mail: xiaoliwei2000@sina.com

Received December 24, 2012; revised February 25, 2013; published online April 7, 2013.

Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (Nos. B2013408014, B2012408006) and the Doctoral Foundation of Langfang Teacher's College (No. LSEB201103).

河北省自然科学基金(Nos. B2013408014, B2012408006)和廊坊师范学院博士基金(No. LSEB201103)资助项目.

表现出较好的催化活性^[13]. 锌是 IIB 族元素, 锌离子 d 轨道丰富的排布方式使其配合物表现为多种配位数及几何构型^[14]. 当前关于锌配合物的报道主要集中在结构、磁性、发光及生物活性等方面^[15-17], 而催化性能方面的研究报道较少.

本文报道了三种不同取代的 6-苯并咪唑基-2-芳亚胺乙基吡啶锌配合物的合成(Scheme 1), 其中配合物 **4a** 的分子结构经 X 射线单晶衍射进一步确证. 在三甲基铝 (TMA) 活化下, 合成的锌配合物对苯乙烯聚合表现出中等催化活性. 探讨了各种反应条件和结构因素等对催化活性及相对分子量的影响, 并分析了所得聚苯乙烯的微观结构及相关参数.

1 结果与讨论

化合物 **2** 的合成中, 首次采用无溶剂微波辐射的反应条件, 以酸性氧化铝为催化剂, 与传统的回流条件下制备化合物 **2** 的方法相比, 操作方便, 反应时间短, 产率为 47%, 比文献^[10]报道的产率(21%)提高了一倍多. 反应结束后, 中间产物不用分离可直接加盐酸回流得到产物 **2**. 中间体 **2** 及配体 **3a~3c** 是已知化合物, 测得其波谱数据与文献值^[10]吻合. 从配合物 **4a~4c** 的元素分析的结果看, 所含碳、氢及氧元素的测定值与理论计算的结果很好地吻合. 从红外光谱可知: 配合物 **4a~4c** 中 C=N 吸收峰位置(1624~1631 cm^{-1})比相应的自由配体 **3a~3c** 中 C=N 吸收峰位置(1648~1655 cm^{-1})红移了 20~30 cm^{-1} 且强度有所减弱, 预示金属与配体中的氮原子形成了较稳定的配位键.

配合物 **4a** 的单晶 X 射线衍射结果表明, 该化合物

单晶属于单斜晶系, $P2(1)/n$ 空间群, 晶胞参数 $a = 9.2524(17)$ Å, $b = 16.958(3)$ Å, $c = 16.661(3)$ Å, $\beta = 103.089(3)^\circ$, 部分键长和键角数据见表 1, 单晶衍射数据见表 2. 由图 1 可以看出, 在配合物 **4a** 中, 中心金属锌与三齿配体及两个氯原子形成五配位结构, 整个分子呈现变形的三角双锥构型. 苯并咪唑环与吡啶环所在的平面几乎共面, 其二面夹角仅有 1.39° , 而 2,6-二甲基苯基与吡啶环所在的平面几乎垂直, 其二面夹角为 88.85° . 两个氯原子与吡啶环上的氮原子形成赤道平面, 中心金属偏离该赤道平面 0.057 Å. 测定结果表明晶胞内无分子内氢键, 但是苯并咪唑环氮上的氢 N(2)—H 与另一相邻分子中的氯原子 Cl(2)存在分子间氢键 Cl(2)⋯H—N(2), 键长为 2.540 Å. 因为苯并咪唑上的氮原子参与杂环 π 电子共轭, 电荷密度高, 输出电子能力强, 因而锌与苯并咪唑环上的氮原子形成的配位键[Zn—N(1)]的键长(2.1970 Å)比亚胺上的氮原子与锌形成的配位键[Zn—N(4)]的键长(2.407 Å)略短.

图 1 配合物 **4a** 的分子结构

Figure 1 Molecular structure of complex **4a**

表 1 化合物 **4a** 晶体的部分键长和键角数据

Table 1 Selected bond lengths (Å) and angles ($^\circ$) of **4a**

Zn—N(3)	2.1027(17)	N(3)—Zn(1)—N(1)	76.18(6)
Zn—Cl(1)	2.2201(7)	N(3)—Zn(1)—Cl(2)	116.52(5)
Zn—N(1)	2.1970(17)	N(3)—Zn(1)—N(4)	71.58(6)
Zn—Cl(2)	2.2607(6)	Cl(2)—Zn(1)—N(4)	97.47(4)
Zn—N(4)	2.4078(16)	N(1)—Zn(1)—Cl(1)	100.53(5)
Cl(2)⋯H—N(2)	2.540(2)	Cl(1)—Zn(1)—Cl(2)	116.71(3)
		N(3)—Zn(1)—Cl(1)	126.57(5)
		N(1)—Zn(1)—Cl(2)	98.25(5)
		N(1)—Zn(1)—N(4)	147.72(6)
		C(7)—N(1)—Zn(1)	111.98(13)
		Cl(1)—Zn(1)—N(4)	97.25(4)

合成的系列锌配合物 **4a~4c** 对苯乙烯聚合反应有一定的催化活性, 结果见表 3. 聚合反应开始时非常剧

表 2 配合物 **4a** 的单晶衍射数据
Table 2 Crystal data of zinc complex **4a**

Formula	[Zn(C ₂₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₄)DMF]
Formula weight	<i>M_r</i> = 574.79
<i>T</i> /K	296(2)
Wavelength/Å	0.71073
Cryst syst.	Trigonal
Space group	Monoclinic, <i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
<i>a</i> /Å	9.2524(17)
<i>b</i> /Å	16.958(3)
<i>c</i> /Å	16.661(3)
α /°	90.00
β /°	103.089
γ /°	90.00
<i>V</i> /Å ³	2546.2(8)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} /(Mg·m ⁻³)	1.434
<i>F</i> (000)	1136
Cryst size/mm	0.16×0.15×0.11
Range/°	2.56~25.58
Limiting indice	−11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, −14 ≤ <i>k</i> ≤ 20, −20 ≤ <i>l</i> ≤ 19
No. of rflns collected	4995
No. of unique rflns	3788
Completeness to θ /%	98.3 (θ = 25.58°)
Abs. cor.	Multi-scan
Data/restraints/parameter	4995/3/356
Goodness of fit on <i>F</i> ²	1.031
Final <i>R</i> indice [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0491, <i>wR</i> ₂ = 0.0734
<i>R</i> indice (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0307, <i>wR</i> ₂ = 0.0689

烈,说明当时聚合反应的速度最高,随着时间的延长,单体浓度逐渐降低,催化剂活性迅速下降.经过反复试验,聚合反应时间固定在 0.5 h. 催化剂的用量对反应速度有很大影响,增大催化剂用量可以提高聚合反应速度,但聚合速度过快会出现“暴釜”,不易控制,经过探讨,催化剂的用量固定在 0.01 mmol.

烷基铝作为助催化剂与锌配合物共同构成催化体

系,助催化剂的用量(用 Al/Zn 表示)对催化体系的催化活性有明显影响.当助催化剂浓度较低时,催化活性随着助催化剂浓度的增加而显著增大[Al/Zn 500, 4.02×10^4 g·mol⁻¹(Zn)·h⁻¹; Al/Zn 600, 6.86×10^4 g·mol⁻¹(Zn)·h⁻¹],当助催化剂浓度增大到一定程度(Al/Zn = 600),活性中心浓度达到饱和,聚合活性不再随助催化剂浓度的增大而进一步提高.三甲基铝的用量对聚合物的相对分子量也有明显的影响,聚合物分子量随着 Al/Zn 的增加呈现先增大后减小(Al/Zn 500, $M_n = 1.17 \times 10^4$; Al/Zn 600, $M_n = 1.38 \times 10^4$; Al/Zn 700, $M_n = 1.32 \times 10^4$)的变化趋势.聚合物分子量分布较窄,而且随聚合条件的改变变化不大(1.55~1.71),说明该催化体系应该是单活性中心催化体系.

从表 2 可知,反应温度对配合物的催化活性及聚合物分子量影响较大.催化活性随温度升高呈现先增大后减小的趋势,在 40 °C 时达到最大 [9.43×10^4 g·mol⁻¹(Zn)·h⁻¹],继续升高温度,催化剂活性会降低[50 °C, 8.66×10^4 g·mol⁻¹(Zn)·h⁻¹].因为温度升高,参加反应的单体聚合(碳链增长)的速率增大,因而催化活性提高;但催化剂与助催化剂形成的活性中间体稳定性却随着温度升高而降低,导致催化活性下降.聚合物分子量随着聚合温度的升高而逐渐下降(20 °C, $M_n = 1.32 \times 10^4$; 40 °C, $M_n = 1.04 \times 10^4$),这可能是由于温度升高,链转移速率和 β -H 消除而引起的链终止速率增大而导致.

如表 2 所示,催化活性随单体浓度的增加而增加,单体的浓度为 2.0 mol·L⁻¹ 左右时,催化剂的催化活性最高 [13.32×10^4 g·mol⁻¹(Zn)·h⁻¹],单体浓度过大催化活性会降低[C(St) = 2.5 mol·L⁻¹, 10.35×10^4 g·mol⁻¹(Zn)·h⁻¹].因为在聚合体系中,增加单体的浓度可提高聚苯乙烯的产量,催化活性随之提高;但苯乙烯产量提高会导致反应体系的黏度增大,阻止了单体向活性中心的扩

表 3 各种反应条件对催化剂活性的影响^a

Table 3 Influence of reaction condition on catalytic activity

Compd.	Al/Zn ^b	<i>T</i> /°C	C(St)/(mol·L ⁻¹)	Catalytic activity ^c	<i>M_n</i> × 10 ⁻⁴	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
4a	500	20	1.0	4.02	1.17	1.57
4a	600	20	1.0	6.86	1.38	1.63
4a	700	20	1.0	6.32	1.32	1.60
4a	600	30	1.0	7.12	1.21	1.59
4a	600	40	1.0	9.43	1.04	1.71
4a	600	50	1.0	8.66	0.82	1.59
4a	600	40	1.5	10.95	1.46	1.55
4a	600	40	2.0	13.32	1.61	1.58
4a	600	40	2.5	10.35	1.53	1.61
4b	600	40	2.0	9.88	1.72	1.59
4c	600	40	2.0	6.45	1.94	1.67

^a 反应条件: 锌配合物(催化剂)的用量固定为 0.01 mmol, 反应时间 30 min, 30 mL 甲苯; ^b Al/Zn 代表助催化剂三甲基铝与催化剂锌配合物之间的比例, 反映助催化剂的浓度; ^c 单位为 10⁴ g·mol⁻¹(Zn)·h⁻¹. 催化活性 $A = m / (0.01 \times 10^{-3} \times 0.5)$ g·mol⁻¹(Zn)·h⁻¹, 其中 *m* 是所得聚苯乙烯的质量.

散,致使催化活性降低.同时,随着苯乙烯单体浓度的增加,聚合物分子量先增大后减小 $[C(\text{St})=1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $M_n=1.04\times 10^4$; $C(\text{St})=2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $M_n=1.61\times 10^4$; $C(\text{St})=2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $M_n=1.53\times 10^4]$.这可能是由于单体浓度增大,链转移速率增大,阻止了链的进一步延长,导致聚合物分子量降低.

催化剂结构对其催化活性有重要影响.由表2可知,三个锌配合物的活性顺序是:**4a** $[13.32\times 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Zn})\cdot\text{h}^{-1}]>\textbf{4b}$ $[9.88\times 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Zn})\cdot\text{h}^{-1}]>\textbf{4c}$ $[6.45\times 10^4\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Zn})\cdot\text{h}^{-1}]$,即催化活性随着取代基体积增大而降低.但是,所得聚合物分子量则随着取代基体积的增大略有增加(**4a**, $M_n=1.61\times 10^4$; **4b**, $M_n=1.72\times 10^4$; **4c**, $M_n=1.94\times 10^4$).这是由于较大的取代基位阻较大,不利于苯乙烯单体与中心金属配位形成活性中间体,故活性相对较低,但是位阻变大也在一定程度上阻止了链转移的发生,使聚合物分子量略有增加.

所得聚苯乙烯(以催化剂**4a**在 $\text{Al/Zn}=600$, $40\text{ }^\circ\text{C}$, $C(\text{St})=2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下所得样品为例)的微观结构经X射线粉末衍射(XRD)、红外光谱(IR)及核磁共振谱(NMR)进行了表征.图2为所得到的聚苯乙烯的XRD图,在二倍角约 10° 和 20° 位置上出现了两个弥散的衍射峰,表明聚合物为非晶态^[18].图3所示的聚苯乙烯的IR谱中在 1070 cm^{-1} 处出现了典型的聚苯乙烯无规结构的特征吸收峰^[19],表明所得聚苯乙烯为无规聚合物. ^1H NMR谱(图4)中,代表无规结构特征的次甲基氢($\delta\ 1.8\sim 2.1$)数量上占绝对优势,几乎观察不到代表间规结构特征的次甲基氢($\delta\ 1.7\sim 1.8$),而代表等规结构特征的次甲基氢($\delta\ 2.1\sim 2.3$)则含量很少,因而推断所得聚合物为无规聚苯乙烯^[20]. ^{13}C NMR谱(图5)中,在相应位置($\delta\ 146.2$ 和 $\delta\ 145.6$,归属为苯环与链相连处的芳碳)没有观察到代表纯的全同聚苯乙烯和间规聚苯乙烯特征的尖锐单峰^[20],只观察到在 $\delta\ 145\sim 147$ 处有多个分裂峰,进一步表明产物是无规聚苯乙烯.

图2 聚苯乙烯的粉末衍射图
Figure 2 XRD of polystyrene

图3 聚苯乙烯的红外光谱
Figure 3 FT-IR of polystyrene

图4 聚苯乙烯的氢谱
Figure 4 ^1H NMR of polystyrene

图5 聚苯乙烯的碳谱
Figure 5 ^{13}C NMR of polystyrene

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

实验所用试剂均为分析纯或化学纯.三甲基铝(TMA)庚烷溶液由百灵威科技有限公司购得.红外光谱由IR prestige-21傅立叶变换红外光谱仪测定,核磁共振谱由AVANCE 400型核磁共振波谱仪测定,元素分析由HPMOD 1106型微分析仪测定.单晶结构由Bruker

APEX-II CCD 型 X 射线单晶衍射仪测定, 在 296 K 采用经石墨单色器处理的 Mo K α 射线($\lambda=0.71073$ Å)收集 $2.56^\circ \leq \theta \leq 25.58^\circ$ 范围内的衍射点, 运用直接法找出全部非氢原子的坐标, 理论加氢得到氢原子坐标. 非氢原子采用各向异性热参数, 氢原子采用各向同性热参数进行, 全矩阵最小二乘法修正. 单晶结构解析和优化使用 SHELXL-97 软件程序^[21]完成, 配合物 **4a** 的衍射测定结果见表 2(晶体数据已由剑桥晶体数据中心收录, 编号 CCDC 881795). 采用 water ultrastyrigel 凝胶渗透色谱仪表征 Pst 试样的相对分子质量及其分布, 四氢呋喃(THF)为淋洗剂, 柱温 35 °C, 流量为 1 mL·min⁻¹, 用标准试样进行校正. X 射线粉末衍射由 D/max 2500VX 射线衍射仪测定, $2\theta=0^\circ \sim 20^\circ$.

2.2 实验方法

2.2.1 中间体 **2** 的合成

原料 **1** 参照文献[22]合成. 1.1 g 邻苯二胺, 3.1 g 化合物 **1** 和 5 g 酸性氧化铝充分混合均匀, 置于微波反应器中, 中等火力加热 10 min, 冷却后加入 15 mL 盐酸, 回流 4 h 后冷却, 过滤. 滤液用饱和 Na₂CO₃ 溶液中和, 用 10 mL 乙醚萃取, 有机层由无水 Na₂SO₄ 干燥, 柱色谱[硅胶, $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=5:1$]分离得中间体 **2** 共 1.05 g, 产率 47%; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.86 (s, 3H), 7.31~7.40 (m, 2H), 7.60 (d, $J=6.8$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.95~8.08 (m, 1H), 8.12 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 8.62 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 10.40 (s, 1H).

2.2.2 配体 **3a~3c** 的合成

配体 **3a~3c** 的合成按照文献[10]进行.

3a: 黄色固体, m.p. 195~196 °C (lit.^[10] 194~195 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 2.06 (s, 6H), 2.31 (s, 3H), 6.98 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.11 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.30~7.42 (m, 2H), 7.56 (d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.44 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.43~8.60 (m, 2H), 10.40 (s, 1H); IR (KBr) ν : 3447, 3066, 2953, 2922, 1648, 1592, 1569, 1464, 1420 cm⁻¹.

3b: 黄色固体, m.p. 234~235 °C (lit.^[10] 235~236 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.15 (t, $J=7.5$ Hz, 6H), 2.31 (s, 3H), 2.56 (q, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.02~7.11 (m, 1H), 7.14 (d, $J=8.1$ Hz, 2H), 7.20~7.32 (m, 2H), 7.57 (d, $J=6.0$ Hz, 1H), 7.84~8.06 (m, 2H), 8.43~8.57 (m, 2H), 10.45 (s, 1H); IR (KBr) ν : 3449, 3060, 2931, 2872, 1650, 1591, 1569, 1462, 1421 cm⁻¹.

3c: 黄色固体, m.p. 256~257 °C (lit.^[10] 256~257 °C); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 1.18 (d, $J=6.6$ Hz, 12H), 2.33 (s, 3H), 2.70~2.83 (m, 2H), 7.08~7.22 (m, 2H), 7.30~7.40 (m, 2H), 7.56 (d, $J=6.1$ Hz, 1H), 7.88 (d,

$J=6.1$ Hz, 1H), 8.01 (t, $J=7.8$ Hz, 1H), 8.45~8.58 (m, 2H), 10.43 (s, 1H); IR (KBr) ν : 3460, 2962, 1655, 1592, 1569, 1463 cm⁻¹.

2.2.3 锌配合物 **4a~4c** 的合成通法

以化合物 **4a** 合成为例, 取 0.21 mmol 配体 **3a~3c** 溶于适量四氢呋喃中, 在氮气保护下, 滴入 ZnCl₂ 79.5 mg (0.20 mmol) 的 THF 溶液, 在室温下搅拌 6 h, 有大量黄色沉淀产生, 抽滤, 用乙醚洗涤, 晾干, 得浅黄色粉末 **4a**, 产率 82 %; m.p. > 300 °C; IR (KBr) ν : 3440, 3064, 2951, 2915, 1628, 1599, 1496, 1473, 1418 cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₂H₂₀Cl₂FeN₄: C 55.56, H 4.32, N 11.99; found C 55.50, H 4.39, N 11.87. 同样方法得化合物 **4b**, **4c**.

4b: 浅黄色粉末, 产率 86%. m.p. > 300 °C; IR (KBr) ν : 3427, 3058, 2955, 1631, 1600, 1580, 1475, 1421 cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₄H₂₄Cl₂FeN₄: C 58.21, H 4.88, N 11.31; found C 58.15, H 4.95, N 11.28.

4c: 浅黄色粉末, 产率 79%, m.p. > 300 °C; IR (KBr) ν : 3419, 3061, 2962, 1624, 1595, 1475, 1439, 1411, 1318 cm⁻¹. Anal. calcd for C₂₆H₂₈Cl₂FeN₄: C 59.68, H 5.39, N 10.71; found C 59.63, H 5.50, N 10.63.

2.2.4 单晶的培养

将配合物的二甲基甲酰胺(DMF)溶液加入试管中约 1/3 高度, 小心在溶液上面铺乙醚, 至接近管口. 用保鲜膜封闭管口, 静止放置约一周, 在试管内壁长出黄褐色块状晶体.

2.2.5 锌配合物催化苯乙烯聚合过程

干燥的 100 mL 三口瓶, 一口装温度计, 一口安装搅拌器, 另一口用翻口塞塞紧, 用氮气置换三次, 通过注射器依次注入 1 mol·L⁻¹ 三甲基铝庚烷溶液、干燥处理过的苯乙烯单体和催化剂的甲苯溶液, 使总体积达到 30 mL. 聚合反应在指定温度下进行 30 min, 用乙醇与盐酸的混合溶液(体积比 20:1)淬灭反应. 产物经沉淀、过滤和乙醇洗涤数次, 60 °C 下真空干燥至恒重. 由所得聚苯乙烯的质量, 通过公式 $A(\text{催化活性})=m/(0.01 \times 10^{-3} \times 0.5) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Zn}) \cdot \text{h}^{-1}$ 可以计算催化剂的催化活性.

致谢 感谢河北大学化学与环境科学学院李立军教授在晶体测定及解析方面提供帮助.

References

- [1] Zhu, F. M.; Liu, S. A. *Chem. J. Chin. Univ.* **1997**, *18*, 2065 (in Chinese).
(祝方明, 林尚安, 高等学校化学学报, **1997**, *18*, 2065.)
- [2] Sun, H. M.; Shen, Q.; Yang, M. J. *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 2045.
- [3] Sun, H. M.; Li, W. F.; Han, X. Y.; Shen, Q.; Zhang, Y. *J. Or-*

- ganomet. Chem. **2003**, 688, 132.
- [4] Zhang, Q. S.; Ni, X. F.; Zhang, Y. F.; Shen, Z. Q. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1493.
- [5] Contreras, R.; Flores-Parra, A.; Mijangos, E. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1979.
- [6] Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Jones, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10166.
- [7] Li, Y.; Ma, H. Q.; Wang, Y. L. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 210 (in Chinese).
(李焱, 马会强, 王玉炉, 有机化学, **2008**, 28, 210.)
- [8] Tebbe, M. J.; Spitzer, W. A.; Victor, F.; Miller, S. C.; Lee, C. C.; Sattelberg, T. R.; McKinney, E.; Tang, C. J. *J. Med. Chem.* **1997**, 40, 3937.
- [9] Hirashima, S.; Suzuki, T.; Ishida, T.; Noji, S.; Yata, S.; Ando, L.; Komatsu, M.; Ikeda, S.; Hashimoto, H. *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 4721.
- [10] Xiao, L.; Gao, R.; Zhang, M.; Sun, W.-H. *Organometallics* **2009**, 28, 2225.
- [11] Xiao, L.; Zhang, M.; Gao, R.; Sun, W.-H. *Aust. J. Chem.* **2010**, 63, 109.
- [12] Xiao, L.; Zhang, M.; Sun, W.-H. *Polyhedron* **2010**, 29, 142.
- [13] Xiao, L.-W.; Zhou, Q.-X.; Chen, L.-P. *J. Langfang Teachers College* **2011**, 11, 60 (in Chinese).
(肖立伟, 周秋香, 陈乐培, 廊坊师范学院学报, **2011**, 11, 60.)
- [14] Drewry, J. A.; Gunning, P. T. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 459.
- [15] Maret, W.; Li, Y. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4682.
- [16] Gupta, S. P. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3042.
- [17] Kozłowski, H.; Janicka-Kłos, A.; Brasun, J.; Gaggelli, E.; Valensin, D.; Valensin, G. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2665.
- [18] Liu, Y.; He, X.; Chen, Y.; Wu, Q. *Chin. J. Catal.* **2006**, 27, 349 (in Chinese).
(刘永明, 贺晓慧, 陈义旺, 伍青, 催化学报, **2006**, 27, 349.)
- [19] Tomotsu, N.; Ishihara, N.; Newman, T. H.; Malanga, M. T. *J. Mol. Catal. A* **1998**, 128, 167.
- [20] Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1986**, 19, 2464.
- [21] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [22] Asma, M.; Adewuyi, S.; Kuang, X.; Badshah, A.; Sun, W.-H. *Lett. Org. Chem.* **2008**, 5, 296.

(Zhao, C.)