

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/80



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115832. X

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1544487A

[22] 申请日 2003. 11. 27

[21] 申请号 200310115832. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

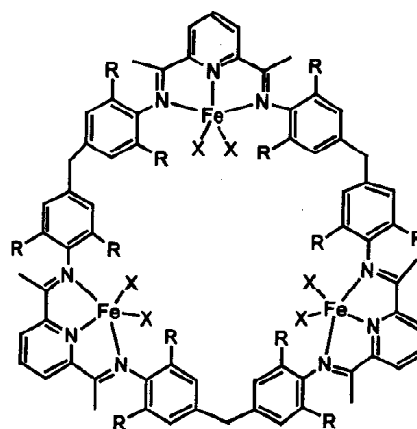
[72] 发明人 刘靖宇 李悦生 李彦国

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 环状吡啶双亚胺铁烯烃聚合催化剂及其制备方法

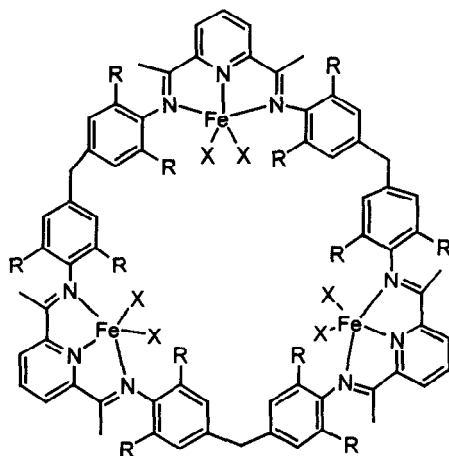
[57] 摘要

本发明公开了一种环状吡啶双亚胺 Fe(II) 烯烃聚合催化剂前体，它具有如下结构，式中 X 为 Cl 或 Br；R 为甲基或异丙基。在烷基铝氧烷的活化下，本发明的催化剂前体可用于催化乙烯聚合制备高分子量聚乙烯。



ISSN 1008-4274

1. 一种环状吡啶双亚胺 Fe(II)烯烃聚合催化剂前体，它具有如下结构：



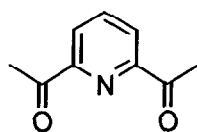
式中 X 为 Cl 或 Br；R 为甲基或异丙基。

2. 按照权利要求 1 所述的环状吡啶双亚胺 Fe(II)烯烃聚合催化剂前体，X 为 Cl；R 为甲基或异丙基。

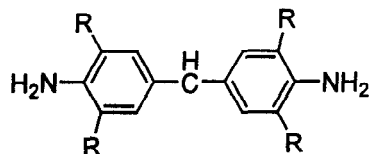
3. 按照权利要求 1 所述的环状吡啶双亚胺 Fe(II)烯烃聚合催化剂前体，X 为 Cl；R 为异丙基。

4. 一种制备权利要求 1 所述的环状吡啶双亚胺 Fe(II)烯烃聚合催化剂前体的方法：

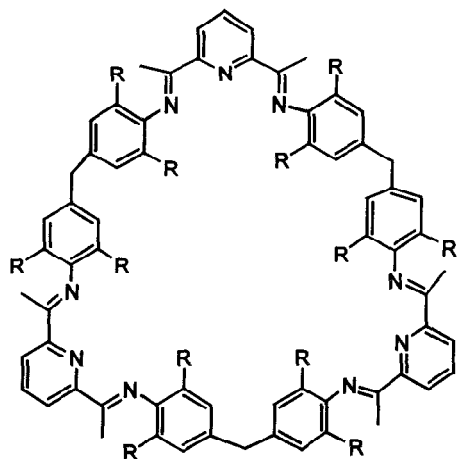
对甲苯磺酸催化下，在甲苯中进行下式所示的 2,6-二酰基吡啶



与下式所示的取代芳香二胺之间的缩合反应

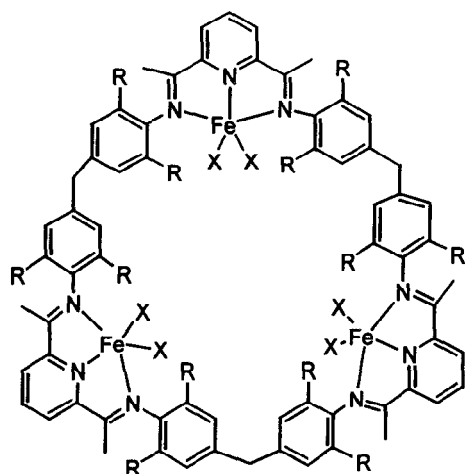


得到下式所示的环状吡啶双亚胺化合物



其中 R 为甲基或异丙基；

在无水无氧的条件下，进行上述环状吡啶双亚胺化合物与二卤化铁的配位反应，得到下式所示的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物，



其中 X 为 Cl 或 Br； R 为甲基或异丙基。

5. 一种合成高分子量聚乙烯的方法，其中包括使用权利要求 1 所述的环状吡啶双亚胺 Fe(II)烯烃聚合催化剂前体。

环状吡啶双亚胺铁烯烃聚合催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种烯烃聚合催化剂前体，其制备方法及其在催化乙烯聚合中的应用。

背景技术

在传统的 Ziegler-Natta 催化剂的基础上，人们发现了具有单一催化活性中心的茂金属烯烃聚合催化剂，这种催化剂具有很高的催化活性，但所得聚烯烃的分子量分布窄，不利于加工。近年来，人们又发现了后过渡金属烯烃聚合催化剂，例如，1998 年 Du Pont 公司公开了一类以吡啶双亚胺 Fe(II) 烯烃聚合催化剂前体 (WO 98/27124, WO 98/30612), 1999 年 BP 化学公司公开了一类结构类似的烯烃聚合催化剂前体 (WO 99/12981)。这类吡啶双亚胺 Fe(II) 烯烃聚合催化剂前体具有如下结构：



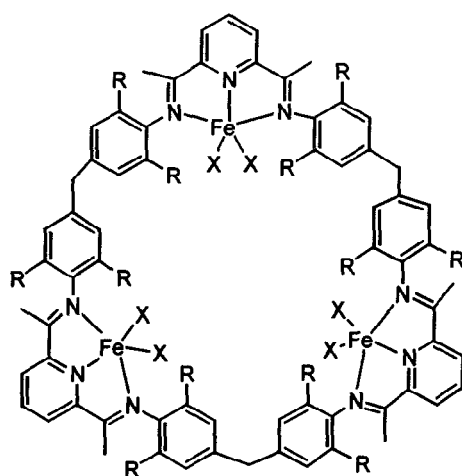
式中 X 为 Cl 或 Br; R 为 H, 甲基, 异丙基或叔丁基等。在甲基铝氧烷(MAO)或改性甲基铝氧烷(MMAO)等中性 Lewis 酸的作用下，这类催化剂前体可催化乙烯聚合得线性高密度聚乙烯。但在催化烯烃聚合过程中，这类催化剂极易失活，从而缩短了催化剂的寿命，而且通常只能得到中等分子量的聚乙烯。

本发明的目的是提供一种环状吡啶双亚胺 Fe(II) 烯烃聚合催化剂前体；

本发明的另一目的是提供一种环状吡啶双亚胺 Fe(II) 烯烃聚合催化剂前体的制备方法；

本发明的第三个目的是提供一种环状吡啶双亚胺 Fe(II)烯烃聚合催化剂前体的在催化乙烯聚合中的应用。

本发明催化剂的活性中心处在催化剂环状分子的内部，能有效的抑制催化活性中心失活，延长了催化剂的使用寿命。在 MAO、MMAO 等中性 Lewis 酸的活化下，这类环状配合物能催化乙烯聚合得到超高分子量的聚烯烃。本发明公开的环状吡啶双亚胺 Fe(II)烯烃聚合催化剂前体具有如下结构：

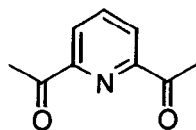


式中 X 为 Cl 或 Br；R 为甲基或异丙基。

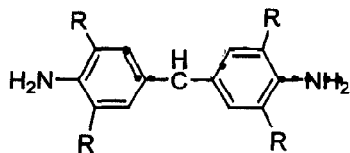
为实现上述目的，本发明公开提供环状吡啶双亚胺 Fe(II)烯烃聚合催化剂前体的合成方法，过程如下：

在对甲苯磺酸催化下，利用“假高稀”法进行 2,6-酰基吡啶与取代芳二胺的缩合反应，得到取代的环状吡啶双亚胺化合物。在无水无氧的条件下，进行环状吡啶双亚胺化合物与卤化亚铁的配位反应，得到环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物，具体过程如下：

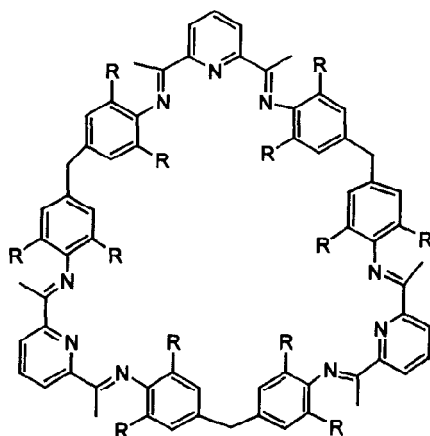
对甲苯磺酸催化下，在甲苯中进行下式所示的 2,6-二酰基吡啶



与下式所示的取代芳香二胺之间的缩合反应

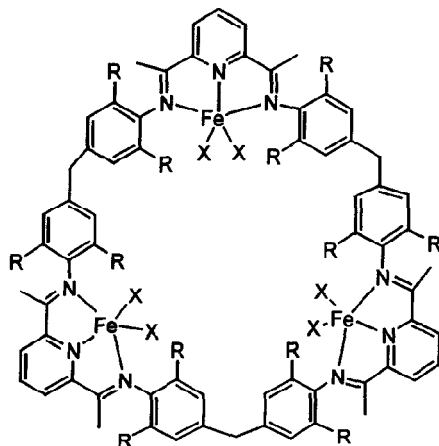


得到下式所示的环状吡啶双亚胺化合物



其中 R 为甲基或异丙基。

在无水无氧的条件下，进行上述环状吡啶双亚胺化合物与二卤化铁的配位反应，得到下式所示的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物，



其中 X 为 Cl 或 Br；R 为甲基或异丙基。

本发明公开的环状吡啶双亚胺 Fe(II) 烯烃聚合催化剂前体制备方便，性质稳定，在 MAO 或 MMAO 的活化下，可催化乙烯聚合，制备高分子量的聚乙烯。

具体实施方式

实施例 1

在回流温度下，向装有 0.1 g 对甲苯磺酸和 800 ml 甲苯的反应器中缓慢滴加 2,6-二乙酰基吡啶 0.65 g (4.0 mmol) 和二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)基甲烷 1.46 g (4.0 mmol) 的甲苯溶液 100 ml，滴加完毕后再回流反应 24 h。浓缩至近干，经硅胶柱层析分离(淋洗剂：石油醚/四氢呋喃=500/1)，得黄色固态环状吡啶双亚胺化合物 1.21 g，收率 61%。EI-MS: $m/z = 1481[M^+]$ 。 1H NMR ($CDCl_3$): δ 8.44 (d, 6H, Py-*m*-H), 7.93 (t, 3H, Py-*p*-H), 6.96 (s, 12H, Ar-H), 4.00 (s, 6H, $-CH_2-$), 2.78 (m, 12H, $CHMe_2$), 2.28 (s, 18H, $N=CCH_3$), 1.17-1.10 (d, 36H, (*i*Pr) CH_3)。

实施例 2

用二(4-氨基-3,5-二甲基苯)基甲烷替代实施例 1 中的二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)基甲烷，操作过程同实施例 1，得黄色固态环状吡啶双亚胺化合物 0.88 g，收率 58%。EI-MS: $m/z = 1145[M^+]$ 。 1H NMR ($CDCl_3$): δ 8.42 (d, 6H, Py-*m*-H), 7.90 (t, 3H, Py-*p*-H), 6.94 (s, 12H, Ar-H), 4.00 (s, 6H, $-CH_2-$), 2.25 (s, 18H, $N=CCH_3$), 2.05-2.00 (s, 36H, Ar- CH_3)。

实施例 3

氩气氛下，在干燥的 100 ml Schlenk 瓶中加入 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0.199 g (1.0 mmol) 和四氢呋喃 30 ml，溶解后加实施例 1 得到的环状吡啶双亚胺化合物 0.35 g (0.24 mmol)，室温搅拌反应 12 h，反应物逐渐变成蓝绿色，并有沉淀物生成，过滤，滤饼用冷甲醇洗涤两次，40°C 真空干燥 24 h 得蓝绿色环状吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物 0.40 g，收率 89%。

实施例 4

氩气氛下，在干燥的 100 ml Schlenk 瓶中加入 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 0.199 g (1.0

m mol)和四氢呋喃 30 ml, 溶解后加实施例 2 得到的环状吡啶双亚胺化合物 0.27 g (0.24 m mol), 室温搅拌反应 12 h, 反应物逐渐变成蓝绿色, 并有沉淀物生成, 过滤, 滤饼用冷甲醇洗涤两次, 40°C 真空干燥 24 h 得蓝绿色环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 0.30 g, 收率 81%。

实施例 5

用 FeBr₂ 0.216 g (1.0 m mol)替代实施例 3 中的 FeCl₂·4H₂O, 操作过程同实施例 3, 得蓝绿色环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 0.43 g, 收率 84%。

实施例 6

用 FeBr₂ 0.216 g (1.0 m mol)替代实施例 4 中的 FeCl₂·4H₂O, 操作过程同实施例 4, 得蓝绿色环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 0.35 g, 收率 81%。

实施例 7

乙烯气氛下, 在干燥的 250 ml 聚合瓶中加入实施例 3 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.86 mg (3.0 μ mol Fe)、无水甲苯 50 ml, 搅拌溶解, 加入 2M 的甲基铝氧烷(MAO) 1.8 ml, 25°C 常压聚合 20 min。把反应液倒入 200 ml 1%的盐酸乙醇溶液中, 过滤、乙醇洗涤三次, 80°C 真空干燥, 得聚合物 2.45 g, 催化效率 2.45×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 2.8×10^5 。

实施例 8

用 2M 的改性甲基铝氧烷(MMAO) 2.7 ml 替代实施例 7 中的 MAO, 操作同实施例 7, 得聚合物 3.15 g, 催化效率 3.15×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 2.5×10^5 。

实施例 9

聚合反应在 0°C 下进行, 其它同实施例 7, 得聚合物 3.33 g, 催化效率 3.33×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 4.6×10^5 。

实施例 10

用 2M 的改性甲基铝氧烷(MMAO) 2.7 ml 替代实施例 7 中的 MMO, 聚合反应在 0°C 下进行, 操作同实施例 7, 得聚合物 3.50 g, 催化效率 3.50×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 4.3×10^5 。

实施例 11

用实施例 4 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.53 mg (3.0 μ mol Fe)代替实施例 3 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 8, 得聚合物 2.71 g, 催化效率 2.71×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 2.7×10^5 。

实施例 12

用实施例 4 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.53 mg (3.0 μ mol Fe)代替实施例 3 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 10, 得聚合物 2.99 g, 催化效率 2.99×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 3.9×10^5 。

实施例 13

用实施例 5 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 2.13 mg (3.0 μ mol Fe)代替实施例 3 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 8, 得聚合物 3.17 g, 催化效率 3.17×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 2.4×10^5 。

实施例 14

用实施例 5 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 2.13 mg (3.0 μ mol Fe)代替实施例 3 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 10, 得聚合物 3.52 g, 催化效率 3.52×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 4.1×10^5 。

实施例 15

用实施例 6 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.79 mg (3.0 μ mol Fe)代替实施例 3 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 8, 得聚合物 2.71 g, 催化效率 2.71×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 2.3×10^5 。

实施例 16

用实施例 6 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.79 mg (3.0 μ mol Fe)代替实施例 3 制备的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 9,

得聚合物 2.94 g, 催化效率 2.94×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 4.7×10^5 。

比较实施例 1

在 150 ml 反应瓶中加入 2,6-二乙酰基吡啶 0.326 g (2.0 m mol)、2,6-二异丙基苯胺 0.745 g (4.2 m mol)、甲醇 50 ml、盐酸 3 滴, 加热回流反应 24 h, 得吡啶双亚胺化合物 0.80 g, 收率 83%。

比较实施例 2

在 150 ml 反应瓶中加入 2,6-二乙酰基吡啶 0.326 g (2.0 m mol)、2,6-二甲基苯胺 0.510 g (4.2 m mol)、甲醇 50 ml、盐酸 3 滴, 加热回流反应 24 h, 得吡啶双亚胺化合物 0.63 g, 收率 85%。

比较实施例 3

氩气氛下, 在干燥的 100 ml Schlenk 瓶中加入 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.199 g (1.0 m mol) 和四氢呋喃 30 ml, 溶解后加比较实施例 1 得到的吡啶双亚胺化合物 0.48 g (1.0 m mol), 其它操作同实施例 3, 得蓝绿色吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物 0.54 g, 收率 89%。

比较实施例 4

用比较实施例 2 得到的吡啶双亚胺化合物 0.37 g (1.0 m mol) 替代比较实施例 1 得到的吡啶双亚胺化合物, 操作同比较实施例 3, 得蓝绿色吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物 0.43 g, 收率 87%。

比较实施例 5

用比较实施例 3 获得的吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物 1.83 mg (3.0 μ mol) 替代实施例 3 得到的环状吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物, 操作同实施例 7, 得聚合物 0.94 g, 催化效率 0.94×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 4.8×10^4 。

比较实施例 6

用比较实施例 3 获得的吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物 1.83 mg (3.0 μ mol) 替代实施例 3 得到的环状吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物, 操作同实施例 9, 得聚合物 1.63 g, 催化效率 1.63×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子

量为 9.3×10^4 。

比较实施例 7

用比较实施例 4 获得的吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.49 mg (3.0 μ mol) 替代实施例 3 得到的环状吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 9, 得聚合物 1.44 g, 催化效率 1.44×10^6 g PE/mol Fe·h, 所得聚合物的重均分子量为 8.9×10^4 。