



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112920300 A

(43) 申请公布日 2021.06.08

(21) 申请号 202110135090.5

C07C 251/08 (2006.01)

(22) 申请日 2021.02.01

C07C 251/24 (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市朝阳区人民大街5625号

C07C 251/20 (2006.01)

C07C 249/02 (2006.01)

(72) 发明人 简忠保 胡小强

(74) 专利代理机构 长春众邦菁华知识产权代理有限公司 22214

代理人 王莹

(51) Int. Cl.

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 4/70 (2006.01)

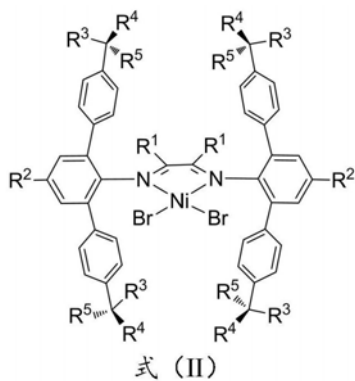
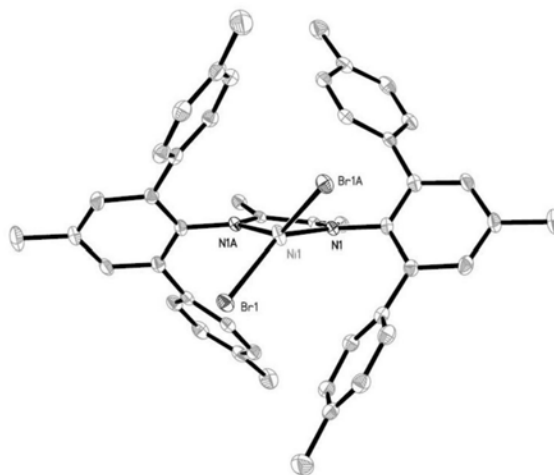
权利要求书4页 说明书29页 附图4页

(54) 发明名称

一类大位阻  $\alpha$ -二亚胺配体、镍催化剂及其制备方法与应用

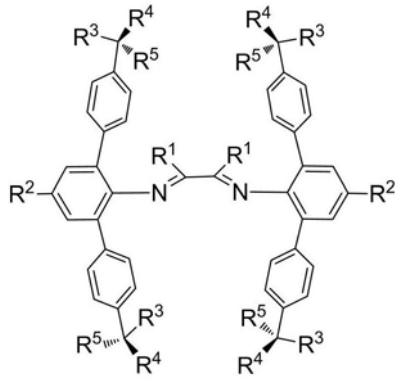
(57) 摘要

本发明涉及一类大位阻  $\alpha$ -二亚胺配体、镍催化剂及其制备方法与应用,属于催化剂技术领域。解决了现有技术中  $\alpha$ -二亚胺催化剂存在的两点问题:1)得到的共聚物分子量很低,一般在一万以下;2)条件比较苛刻,通常需要高温高压。本发明的镍催化剂,结构式如式(II)所示。该镍催化剂具有超大的轴向空间位阻,能够有效地抑制链转移,具有高活性的优点(高达  $6.9 \times 10^7 \text{ gmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ),并且在高温下仍然能保持高活性,还具备优异的热稳定性,在常温常压下即可制备得到超高分子量功能化聚烯烃材料。

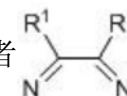


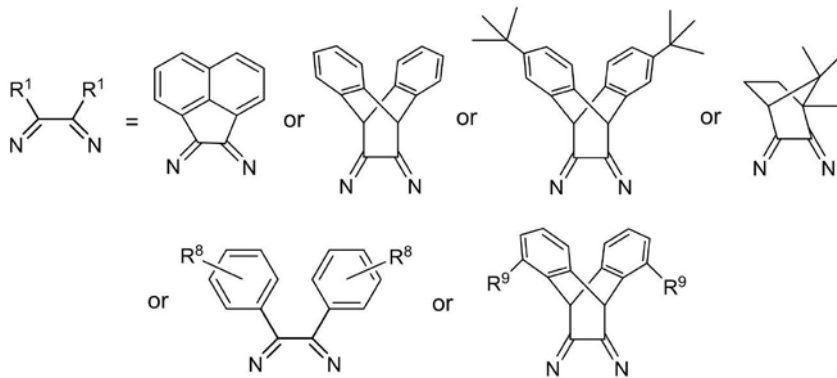
式(II)

1. 大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体, 其特征在于, 结构式如式(I)所示:

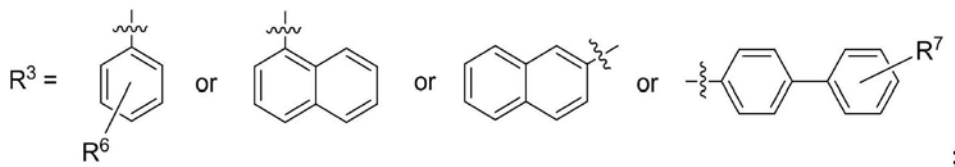


式 (I)

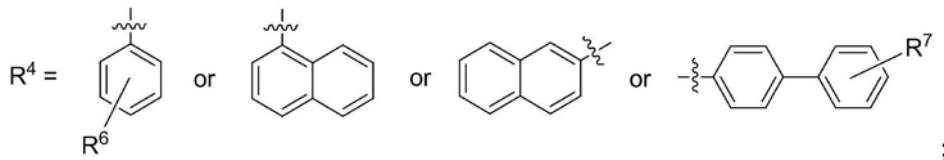
式(I)中,  $R^1$ 表示H, 或者 $C_1-C_{20}$ 的烷基, 或者  表示以下结构中的一种, 式中,  $R^8$ 表示H、F、 $OCH_3$ 、 $CH_3$ 、Cl、 $CF_3$ 、 $NO_2$ 或 $N(CH_3)_2$ ,  $R^8$ 位于苯环的邻位、间位或对位,  $R^9$ 表示F、Cl、Br、I、 $OCH_3$ 或 $CH_3$ ;



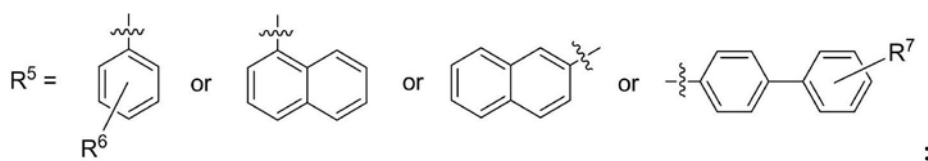
$R^2$ 表示H、 $CH_3$ 、 $C_1-C_{20}$ 的烷基、 $tBu$ 、F、Cl、 $C_1-C_{20}$ 的烷氧基、 $CF_3$ 、 $NO_2$ 或 $N(CH_3)_2$ ;  
 $R^3$ 表示H, 或者F, 或者以下结构中的一种:



$R^4$ 表示H, 或者F, 或者以下结构中的一种:



$R^5$ 表示H, 或者F, 或者以下结构中的一种:



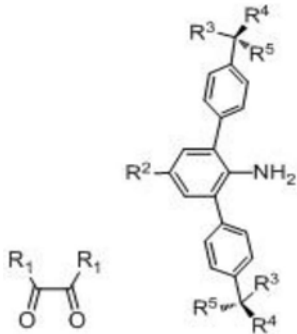
所述 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 中, $R^6$ 分别独立的表示H、 $CH_3$ 、 $tBu$ 、F、Cl、 $OCH_3$ 、 $CF_3$ 、 $NO_2$ 或 $N(CH_3)_2$ , $R^6$ 分别独立的位于苯环的邻位、间位或对位; $R^7$ 分别独立的表示H、 $CH_3$ 、 $tBu$ 、F、Cl、 $OCH_3$ 、 $CF_3$ 、 $NO_2$ 或 $N(CH_3)_2$ , $R^7$ 分别独立的位于苯环的邻位、间位或对位。

2. 权利要求1所述的大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体,其特征在于,步骤如下:

将式(b)所示苯胺与式(a)所示二酮按照物质的量比为N:1, $N \geq 2$ ,溶于有机溶剂中,加入催化剂量的催化剂,在回流下搅拌48h以上,冷却至室温,蒸发有机溶剂直至出现固体,将固体析出、过滤、洗涤、真空干燥后,得到式(I)所示的大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体;

所述催化剂为对甲苯磺酸一水合物、甲酸、乙酸中的一种或多种;

式(a)和式(b)的结构分别如下:



式 (a)

式 (b)。

3. 根据权利要求2所述的大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体的制备方法,其特征在于,

所述有机溶剂为甲苯、二甲苯中的一种或多种的混合;

所述将固体析出、过滤、洗涤、真空干燥的过程为:加入过量的甲醇或乙醇析出,过滤分离固体,用甲醇或乙醇洗涤三次,并在真空下干燥;

所述蒸发有机溶剂采用旋蒸蒸发;

所述回流温度为 $120^\circ C$ 以上;

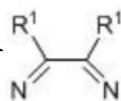
所述催化剂为0.001当量以上。

4. 镍催化剂,结构式如式(II)所示:



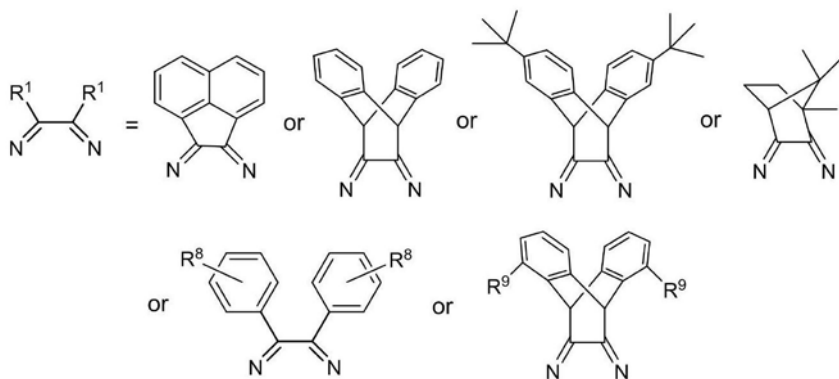
式 (II)

式(II)中, $R^1$ 表示H,或者 $C_1-C_{20}$ 的烷基,或者



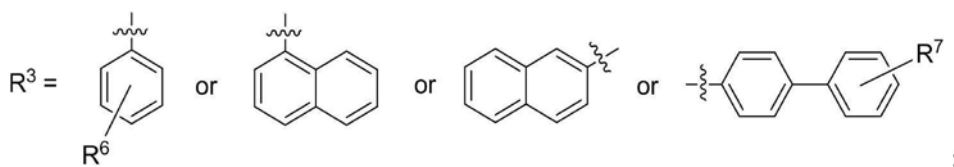
表示以下结构中的一种,式中, $R^8$ 表示H、F、 $OCH_3$ 、 $CH_3$ 、Cl、 $CF_3$ 、 $NO_2$ 或 $N(CH_3)_2$ , $R^8$ 位于苯环的邻位、间位或对位, $R^9$ 表示F、Cl、Br、I、

OCH<sub>3</sub>或CH<sub>3</sub>;

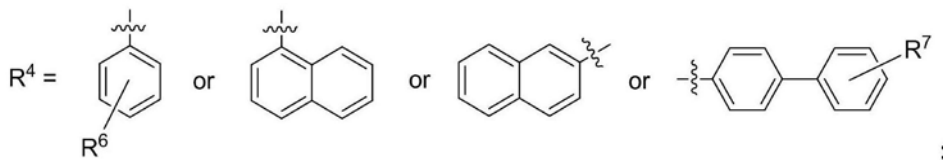


R<sup>2</sup>表示H、CH<sub>3</sub>、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的烷基、<sup>t</sup>Bu、F、Cl、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的烷氧基、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>或N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

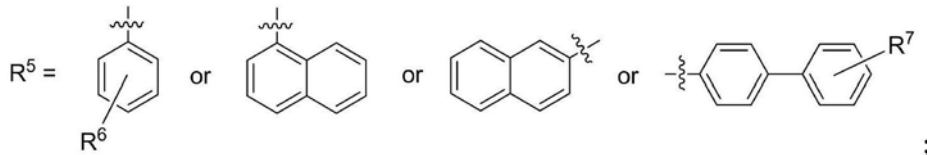
R<sup>3</sup>表示H,或者F,或者以下结构中的一种:



R<sup>4</sup>表示H,或者F,或者以下结构中的一种:



R<sup>5</sup>表示H,或者F,或者以下结构中的一种:



所述R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>中,R<sup>6</sup>分别独立的表示H、CH<sub>3</sub>、<sup>t</sup>Bu、F、Cl、OCH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>或N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,R<sup>6</sup>分别独立的位于苯环的邻位、间位或对位;R<sup>7</sup>分别独立的表示H、CH<sub>3</sub>、<sup>t</sup>Bu、F、Cl、OCH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>或N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,R<sup>7</sup>分别独立的位于苯环的邻位、间位或对位。

5. 权利要求4所述的镍催化剂的制备方法,其特征在于,步骤如下:

将式(I)结构的大位阻α-二亚胺配体和(DME)Ni按照物质的量比为1:1溶解于有机溶剂中,在20~50℃下搅拌反应12h以上,真空下蒸发有机溶剂后重结晶,经过滤、洗涤、真空干燥后,得到式(II)所示的镍催化剂。

6. 根据权利要求5所述的镍催化剂的制备方法,其特征在于,

所述有机溶剂为二氯甲烷或氯仿;

所述重结晶采用的混合液为以下混合液中的一种:正己烷和二氯甲烷的混合液、正己烷和氯仿的混合液、乙醚和氯仿的混合液、乙醚和二氯甲烷的混合液;

所述洗涤为用正己烷或乙醚洗涤三次。

7. 权利要求4所述的镍催化剂在催化乙烯制备均聚聚乙烯或在催化乙烯与极性单体共聚制备功能化聚乙烯中的应用。

8. 权利要求7所述镍催化剂在催化乙烯制备均聚聚乙烯中的应用,其特征在于,

在惰性气氛下,将助催化剂溶于有机溶剂中,得到溶液A,将镍催化剂溶于有机溶剂,得到溶液B,在乙烯气氛且搅拌下,将溶液B加入溶液A中,控制乙烯的压力为1-20atm,反应温度为0-120℃,反应5-120min,反应结束,加入含有盐酸的醇溶液淬灭聚合反应,过滤,烘干至恒重,得到均聚聚乙烯。

9. 权利要求7所述镍催化剂在催化乙烯与极性单体共聚制备功能化聚乙烯中的应用,其特征在于,

在惰性气氛下,将助催化剂和极性单体溶于有机溶剂中,得到溶液A,将镍催化剂溶于有机溶剂,得到溶液B,在乙烯气氛且搅拌下,将溶液B加入溶液A中,控制乙烯的压力为1-2atm,反应温度为30℃,反应0.5h-6h,反应结束,加入含有盐酸的醇溶液淬灭聚合反应,过滤,烘干至恒重,得到功能化聚乙烯。

10. 根据权利要求8或9所述镍催化剂在催化乙烯制备聚乙烯中的应用,其特征在于,

所述有机溶剂均为甲苯、己烷或氯苯;

所述助催化剂均为MAO、MMAO、EASC或 $AlEt_2Cl$ ;

所述助催化剂和镍催化剂的物质的量比大于等于100:1;

所述含有盐酸的醇溶液均为盐酸浓度为5wt%以上的甲醇溶液或盐酸浓度为5wt%以上的乙醇溶液;

所述助催化剂与极性单体物质的量比大于等于1:1;

所述极性单体为十一碳烯酸甲酯、十一碳烯酸或十一烯醇。

## 一类大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体、镍催化剂及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,具体涉及一类大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体、镍催化剂及其制备方法与应用,尤其涉及该镍催化剂在极性官能化超高分子量聚乙烯合成中的应用。

### 背景技术

[0002] 自上世纪Karl Ziegler与Giulio Natta因在烯烃配位聚合上的伟大成就获得诺贝尔奖以来,过去的半个多世纪整个聚烯烃工业经历了极为迅猛的发展,无论是学术界还是工业界,烯烃聚合研究都取得了巨大的成功。当前,由于其本身优异的性能以及相对低廉的价格,聚烯烃材料已经成为合成树脂中产量最大、用途最广的高分子材料。

[0003] 在聚烯烃材料中,聚乙烯具有质轻、抗冲、耐腐蚀、耐寒、耐辐射、电绝缘、无臭、无毒、价廉等诸多优点,因而广泛应用于工业、农业、军事、医疗卫生、科学研究、及日常生活等众多领域。然而遗憾的是,由于聚乙烯链结构中仅仅存在着反应性非常差的碳氢键,缺乏反应性丰富的极性功能基团,因此存在黏合力、韧性、相容性、流变性、及共混等方面的不足。这些不利因素很大程度地限制了聚乙烯的使用范围,特别是高端产品领域。为了拓宽聚乙烯的应用领域,将极性基团引入到聚乙烯主链结构上,从而制备高性能的功能化聚乙烯材料一直吸引着众多高分子科学家的研究兴趣,同时这也是工业上迫切需要发展的领域。因此,开发具有高附加值、高性能化等特点的功能化聚乙烯是烯烃工业发展的趋势,具有显著的学术及工业研究意义。

[0004] 现有技术中,功能化聚乙烯的合成方法主要有如下四种:聚乙烯后功能化、自由基共聚合、易位聚合、配位-插入共聚合,对比其它三种获取功能化聚乙烯的方法,乙烯与极性乙烯基单体通过配位-插入聚合方法直接共聚合制备功能化聚乙烯更加具有吸引力与前景。其一,单体来源丰富,得到的聚合物一般无需纯化;其二,配位-插入共聚合反应条件通常较为温和,无需苛刻的高温高压条件;其三,获得的聚合物微观结构、极性单体插入率等可控。在上个世纪末,美国化学家Brookhart首次开创性地报道了一类 $\alpha$ -二亚胺镍、钯催化剂(J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414),这类催化剂不仅具有非常高的活性,而且还能得到超高分子量的聚乙烯,当前大量研究已经表明,匹配合适的对称或不对称大位阻二亚胺配体有利于高分子量和(或)高活性烯烃聚合,同时可以提升催化剂的热稳定性。经过研究者们多年的努力,许多精心设计的 $\alpha$ -二亚胺催化剂取得了重要进展,不但使聚乙烯的分子量、催化剂热稳定性及活性提升到了一个新的高度,并且还得到了各种拓扑结构的聚烯烃材料。

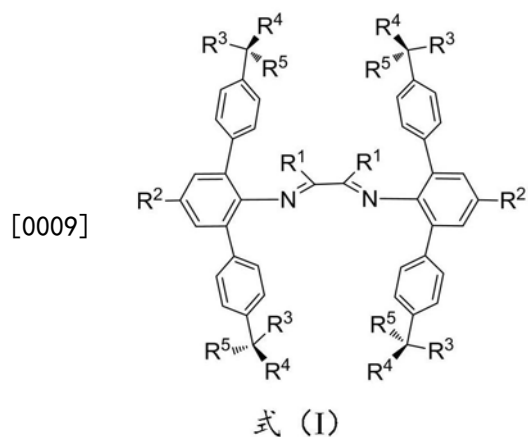
[0005] 超高分子量的聚乙烯材料具有强度大、韧性好、刚性大、耐热、耐寒性好等优点,还具有良好的耐环境应力开裂性,耐冲击强度、耐撕裂强度等性能,并可耐酸、碱、有机溶剂等,从而广泛用于工业、农业、医药、卫生和日常生活用品等领域。在高性能纤维市场、现代化战争和航空航天、海域防御装备等领域发挥着举足轻重的作用。如果在非极性的聚乙烯链结构中引入适量的极性功能基团,即将极性基团引入到聚乙烯主链结构上从而制备高性能的功能化聚乙烯材料,这能进一步改善聚烯烃材料的力学性能,同时这也是工业上迫切需要发展的领域。

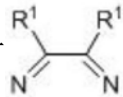
[0006] 但现有技术中的 $\alpha$ -二亚胺催化剂存在以下两点问题:1)得到的共聚物分子量很低,一般在一万以下;2)条件比较苛刻,通常需要高温高压。基于以上两点因素,发展出新型的配位-插入共聚合催化剂是非常有必要的。

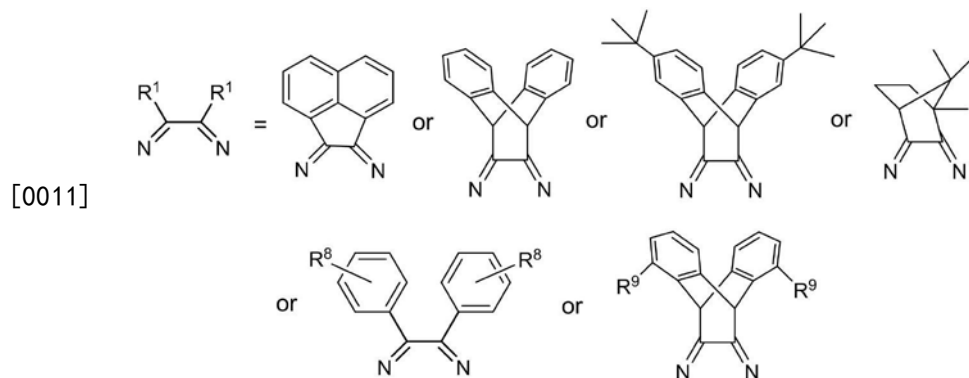
### 发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明提供一类大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体、镍催化剂及其制备方法与应用。

[0008] 本发明的一类大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体,结构式如式(I)所示:

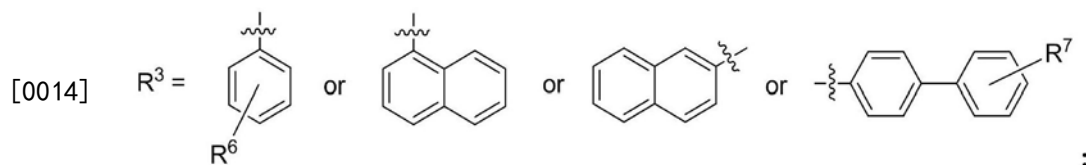


[0010] 式(I)中, $R^1$ 表示H,或者 $C_1$ - $C_{20}$ 的烷基,或者  表示以下结构中的一种,式中, $R^8$ 表示H、F、 $OCH_3$ 、 $CH_3$ 、Cl、 $CF_3$ 、 $NO_2$ 或 $N(CH_3)_2$ , $R^8$ 位于苯环的邻位、间位或对位, $R^9$ 表示F、Cl、Br、I、 $OCH_3$ 或 $CH_3$ ;

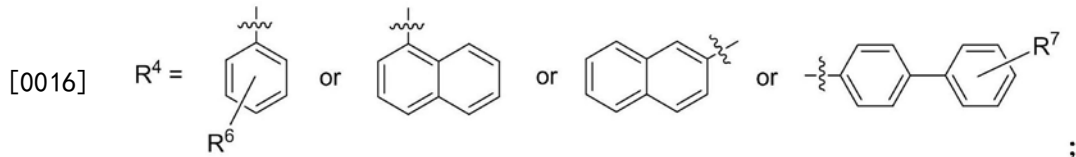


[0012]  $R^2$ 表示H、 $CH_3$ 、 $C_1$ - $C_{20}$ 的烷基、 $^t$ Bu(叔丁基)、F、Cl、 $C_1$ - $C_{20}$ 的烷氧基、 $CF_3$ 、 $NO_2$ 或 $N(CH_3)_2$ ;

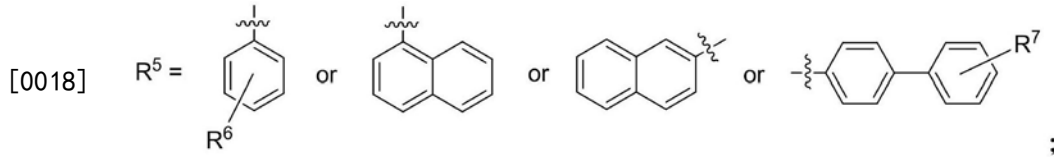
[0013]  $R^3$ 表示H,或者F,或者以下结构中的一种:



[0015]  $R^4$ 表示H,或者F,或者以下结构中的一种:



[0017]  $R^5$  表示H, 或者F, 或者以下结构中的一种:

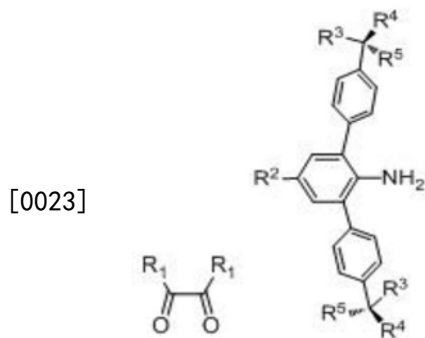


[0019] 所述 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 中, $R^6$ 分别独立的表示H、 $\text{CH}_3$ 、 $^t\text{Bu}$  (叔丁基)、F、Cl、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 或 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , $R^6$ 分别独立的位于苯环的邻位、间位或对位; $R^7$ 分别独立的表示H、 $\text{CH}_3$ 、 $^t\text{Bu}$  (叔丁基)、F、Cl、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 或 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , $R^7$ 分别独立的位于苯环的邻位、间位或对位。

[0020] 本发明还提供上述大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体的制备方法,步骤如下:

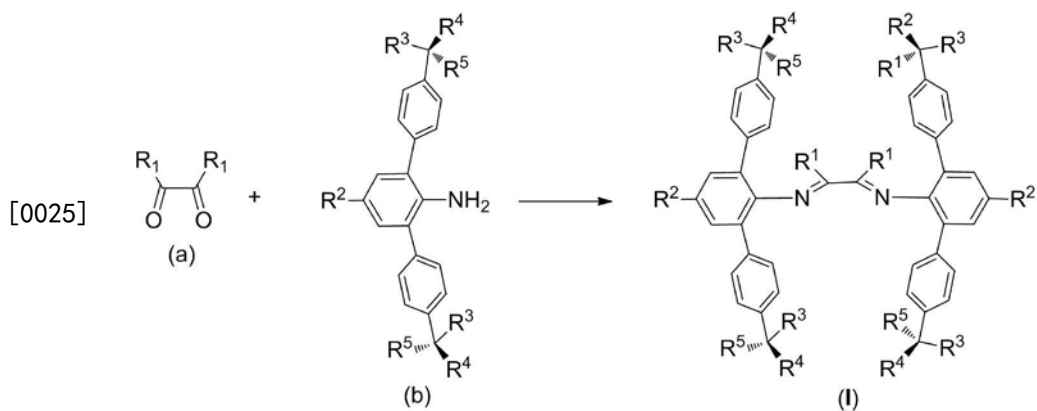
[0021] 将式(b)所示苯胺与式(a)所示二酮按照物质的量比为 $N:1$ , $N \geq 2$ ,溶于有机溶剂中,加入催化剂量的催化剂,在回流下搅拌48h以上,冷却至室温,蒸发有机溶剂直至出现固体,将固体析出、过滤、洗涤、真空干燥后,得到式(I)所示的大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体(产率在60%以上);

[0022] 所述催化剂为对甲苯磺酸一水合物、甲酸、乙酸中的一种或多种;式(a)和式(b)的结构分别如下:



式(a) 式(b)。

[0024] 合成路线为:



[0026] 优选的是,所述有机溶剂为甲苯、二甲苯中的一种或多种的混合;

[0027] 优选的是,所述将固体析出、过滤、洗涤、真空干燥的过程为:加入过量的甲醇或乙



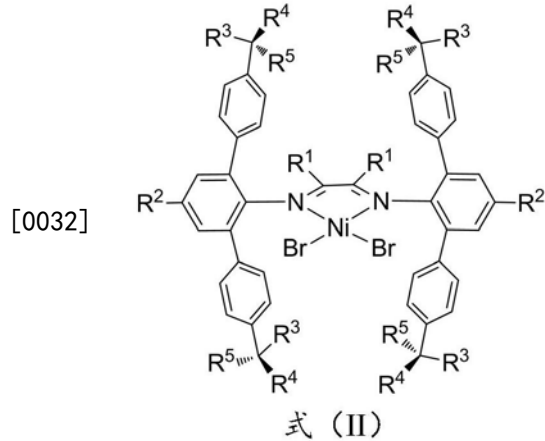
醇析出,过滤分离固体,用甲醇或乙醇洗涤三次,并在真空下干燥。

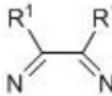
[0028] 优选的是,所述蒸发有机溶剂采用旋蒸蒸发。

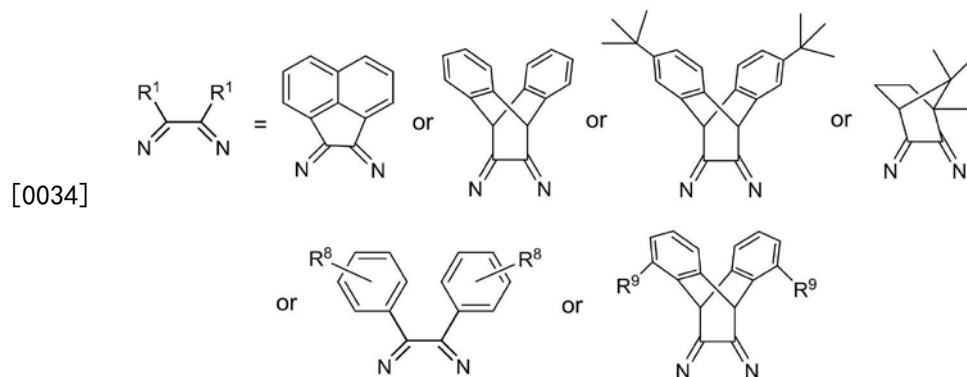
[0029] 优选的是,所述回流温度为120℃以上。

[0030] 优选的是,所述催化剂为0.001当量以上。

[0031] 本发明的一类镍催化剂,结构式如式(II)所示:

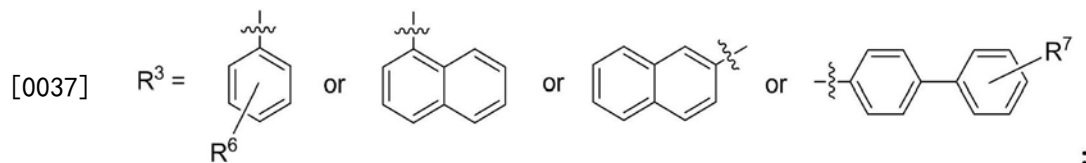


[0033] 式(II)中, $R^1$ 表示H,或者 $C_1-C_{20}$ 的烷基,或者  表示以下结构中的一种,式中, $R^8$ 表示H、F、 $OCH_3$ 、 $CH_3$ 、Cl、 $CF_3$ 、 $NO_2$ 或 $N(CH_3)_2$ , $R^8$ 位于苯环的邻位、间位或对位, $R^9$ 表示F、Cl、Br、I、 $OCH_3$ 或 $CH_3$ ;

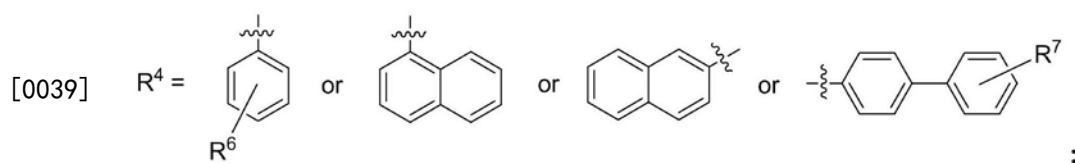


[0035]  $R^2$ 表示H、 $CH_3$ 、 $C_1-C_{20}$ 的烷基、 $^tBu$ (叔丁基)、F、Cl、 $C_1-C_{20}$ 的烷氧基、 $CF_3$ 、 $NO_2$ 或 $(CH_3)_2$ ;

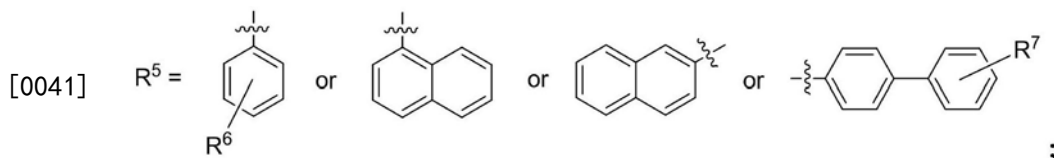
[0036]  $R^3$ 表示H,或者F,或者以下结构中的一种:



[0038]  $R^4$ 表示H,或者F,或者以下结构中的一种:



[0040]  $R^5$ 表示H,或者F,或者以下结构中的一种:

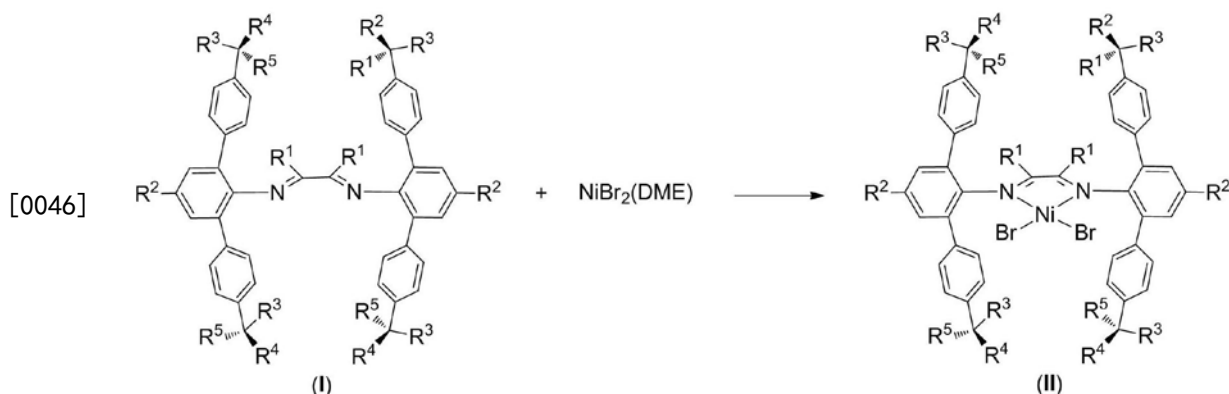


[0042] 所述 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 中, $R^6$ 分别独立的表示H、 $CH_3$ 、 $tBu$  (叔丁基)、F、Cl、 $OCH_3$ 、 $CF_3$ 、 $NO_2$ 或 $N(CH_3)_2$ , $R^6$ 分别独立的位于苯环的邻位、间位或对位; $R^7$ 分别独立的表示H、 $CH_3$ 、 $tBu$  (叔丁基)、F、Cl、 $OCH_3$ 、 $CF_3$ 、 $NO_2$ 或 $N(CH_3)_2$ , $R^7$ 分别独立的位于苯环的邻位、间位或对位。

[0043] 本发明还提供上述镍催化剂的制备方法,步骤如下:

[0044] 将式(I)结构的大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体和(DME)Ni (DME=1,2-二甲氧基乙烷)按照物质的量比为1:1溶解于有机溶剂中,在20~50℃下搅拌反应12h以上,真空下蒸发有机溶剂后重结晶,经过滤、洗涤、真空干燥后,得到式(II)所示的镍催化剂(产率在90%以上)。

[0045] 合成路线为:



[0047] 优选的是,所述有机溶剂为二氯甲烷或氯仿。

[0048] 优选的是,所述重结晶采用的混合液为以下混合液中的一种:正己烷和二氯甲烷的混合液、正己烷和氯仿的混合液、乙醚和氯仿的混合液、乙醚和二氯甲烷的混合液。

[0049] 优选的是,所述洗涤为用正己烷或乙醚洗涤三次。

[0050] 本发明还提供上述镍催化剂在催化乙烯制备均聚聚乙烯中的应用。

[0051] 在惰性气氛下,将助催化剂溶于有机溶剂中,得到溶液A,将镍催化剂溶于有机溶剂,得到溶液B,搅拌下,将溶液B加入溶液A中,控制乙烯的压力为1-20atm,反应温度为0-120℃,反应5-120min,反应结束,加入含有盐酸的醇溶液淬灭聚合反应,过滤,烘干至恒重,得到均聚聚乙烯。

[0052] 更优选的是,所述有机溶剂为甲苯、己烷或氯苯;所述助催化剂为MAO、MMAO、EASC或 $AlEt_2Cl$ ;所述助催化剂和镍催化剂的物质的量比为大于等于100:1,尤其优选的是大于等于500:1;所述含有盐酸的醇溶液为盐酸浓度为5wt%以上的甲醇溶液或盐酸浓度为5wt%以上的乙醇溶液。

[0053] 本发明还提供上述镍催化剂在催化乙烯和极性单体共聚制备功能化聚乙烯中的应用。

[0054] 在惰性气氛下,将助催化剂和极性单体溶于有机溶剂中,得到溶液A,将镍催化剂溶于有机溶剂,得到溶液B,在乙烯气氛且搅拌下,将溶液B加入溶液A中,控制乙烯的压力为1-2atm,反应温度为30℃,反应0.5h-6h,反应结束,加入含有盐酸的醇溶液淬灭聚合反应,

过滤,烘干至恒重,得到功能化聚乙烯。

[0055] 更优选的是,所述有机溶剂为甲苯、己烷或氯苯;所述助催化剂为MAO、MMAO、EASC或AlEt<sub>2</sub>Cl,尤其优选的是,所述助催化剂为MAO;所述助催化剂与极性单体的物质的量比大于等于1:1;所述助催化剂和镍催化剂的物质的量比大于等于100:1,尤其优选的是,大于等于500:1;所述含有盐酸的醇溶液为盐酸浓度为5wt%以上的甲醇溶液或盐酸浓度为5wt%以上的乙醇溶液,尤其优选的是,所述含有盐酸的醇溶液为盐酸浓度为30wt%以上的甲醇溶液或盐酸浓度为30wt%以上的乙醇溶液;所述极性单体为UCOOMe(十一碳烯酸甲酯)、UCOOH(十一碳烯酸)或UOH(十一烯醇)。

[0056] 在本发明中所使用的术语,一般具有本领域普通技术人员通常理解的含义,除非另有说明。本发明定义室温为20-25℃。

[0057] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0058] 本发明提供一类基于刚性三联苯结构的大位阻 $\alpha$ -二亚胺配体和镍催化剂,这类镍催化剂具有超大的轴向空间位阻,能够有效地抑制链转移,具有高活性的优点(高达 $6.9 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ),并且在高温下仍然能普遍保持高活性,还具备优异的热稳定性,在常温常压下即可制备得到超高分子量功能化聚烯烃材料。相比于现有技术中所有烯烃聚合催化剂,本发明首次在常温30℃、常压1atm下实现超高分子量功能化聚乙烯的合成。经试验验证,本发明的镍催化剂在乙烯均聚以及乙烯与极性单体共聚中的优异性能:

[0059] 1) 乙烯均聚:

[0060] 在8atm的乙烯压力条件下,聚合时间为10min即可得到超高分子量聚乙烯, $M_w$ 高达1550万,如果延长聚合时间,分子量能进一步提高;

[0061] 在1atm的乙烯压力条件下,聚合时间为30min仍然可以得到超高分子量聚乙烯, $M_w$ 高达792万,如果延长聚合时间,分子量能进一步提高。

[0062] 2) 乙烯与极性单体共聚:这类催化剂可以催化乙烯与许多含不同极性官能团的极性单体共聚,比如醇、酸、酯等,在1atm的乙烯压力条件下,通过延长聚合时间,可以得到不同分子量、不同插入率的极性官能化超高分子量聚乙烯, $M_n$ 高达242万,插入率可达0.67%。

## 附图说明

[0063] 为了更清楚地说明本发明实施方式中的技术方案,下面将对实施方式中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其它的附图。

[0064] 图1为实施例68中的镍催化剂的单晶衍射图;

[0065] 图2为实施例24中的镍催化剂的单晶衍射图;

[0066] 图3为实施例24中的 $\alpha$ -二亚胺配体的核磁共振氢谱图;

[0067] 图4为实施例24中的镍催化剂的核磁共振氢谱图;

[0068] 图5为实施例24中的镍催化剂的MALDI-TOF图;

[0069] 图6为实施例24中制备得到的均聚聚合物的核磁共振氢谱图。

[0070] 图7为实施例133中制备得到的共聚聚合物的核磁共振氢谱图。

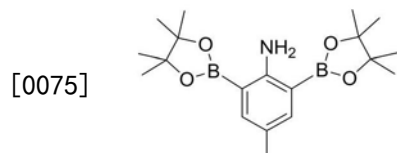
### 具体实施方式

[0071] 为了使本领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面将结合实施例对本发明作进一步的详细介绍。

[0072] 在以下实施例中,未详细描述的各种过程和方法是本领域中公知的常规方法。下述实施例中所用的材料、试剂、装置、仪器、设备等,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

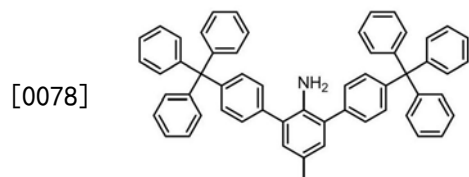
[0073] 实施例1

[0074] 步骤一、4-甲基-2,6-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷)苯胺的制备



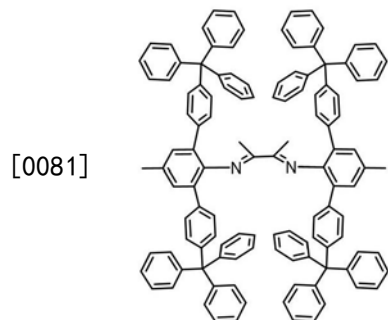
[0076] 在氮气气氛下,将2,6-二溴-4-甲基苯胺(0.50g,1.9mmol),双(频哪醇)二硼烷(1.44g,5.7mmol),乙酸钾(0.55g,5.6mmol)和[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯(0.028g)溶解在二甲基亚砜中(20mL),然后在80℃下搅拌24h。待反应完成后,将黑红色液体混合物倒入冰水(50mL)中并过滤沉淀物。将沉淀物重新溶解在二氯甲烷中,用水洗涤有机层,分离有机层并用硫酸钠干燥。过滤后,将有机相旋转蒸发浓缩。通过快速柱色谱法(硅胶;PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=3:1)纯化所得残余物,然后使用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>OH重结晶,得到0.40g(60%收率)黄白色晶状产物。

[0077] 步骤二、4-甲基-2,6-二[(4-三苯甲基)苯基]苯胺的制备



[0079] 在氮气气氛下,将4-甲基-2,6-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷)苯胺(1.50g,4.18mmol),4-三苯甲基碘苯(4.66g,10.44mmol),四三苯基磷钯(145mg,0.13mmol),碳酸钠水溶液(20ml,2mol/L),溶解在乙醇与甲苯的混合溶液中(乙醇20ml,甲苯80ml)。然后将该悬浮液在剧烈搅拌下加热至90℃,反应24h。待反应完成后,将悬浊液用二氯甲烷萃取,用水洗涤有机层,并用无水硫酸钠干燥有机层。过滤固体后,将有机相旋转蒸发浓缩。然后将所得残余物通过柱色谱法(硅胶;PE/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>=5:1)纯化,得到2.16g白色固体产物(69.5%)。

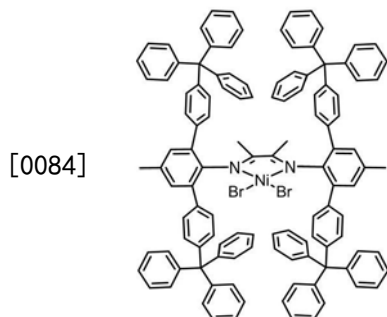
[0080] 步骤三、双-[2,6-二(4-三苯甲基)苯基-4-甲基苯基]丁二酮-1,2-二亚胺的制备



[0082] 将4-甲基-2,6-二[(4-三苯甲基)苯基]苯胺(1g,1.34mmol),2,3-丁二酮(58mg,

0.67mmol) 和催化量的对甲苯磺酸一水合物 (10mg) 溶解在50ml甲苯中,该混合溶液在130℃下回流反应48h。反应完成后,恢复至室温,旋蒸蒸发浓缩溶剂,加入100ml无水乙醇析出黄色固体,过滤,用无水乙醇洗涤三次并在真空下干燥得到黄色固体产物(0.79,76.2%收率)。

[0083] 步骤四、 $[(MeN^{\wedge}N)NiBr_2]$ 的制备



[0085] 将双-[2,6-二(4-三苯甲基)苯基-4-甲基苯基]丁二酮-1,2-二亚胺(300mg, 0.20mmol),  $(DME)NiBr_2$  (60.2mg, 0.20mmol) 溶解在50ml二氯甲烷中,在25℃下搅拌反应24h,得到深红色液体,真空蒸发溶剂后得到黄色固体,加入正己烷洗涤三次,过滤,最后用乙醚洗涤三次黄色固体,真空下抽干,得到纯镍配合物(221.3mg,64.6%收率)。

[0086] 对实施例1步骤一、步骤二、步骤三和步骤四的产物分别进行核磁或质谱检测,结果如下:步骤一的黄白色晶状产物: $^1H$  NMR (500MHz, 298K,  $CDCl_3$ , 2.50ppm):  $\delta=7.51$  (s, 2H, aryl-H), 5.87 (s, 2H,  $NH_2$ ), 2.18 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.32 (s,  $CH_3$ , 24H); 步骤二的白色固体产物: $^1H$  NMR (500MHz, 298K,  $CDCl_3$ , 7.26ppm):  $\delta=7.37-7.36$  (m, 4H, aryl-H), 7.29-7.24 (m, 28H, aryl-H), 7.22-7.19 (m, 6H, aryl-H), 6.96 (s, 2H, aryl-H), 3.77 (s, 2H,  $-NH_2$ ), 2.28 (s, 3H, aryl- $CH_3$ ) ppm. 步骤三黄色固体产物: $^1H$  NMR (500MHz, 298K,  $CDCl_3$ , 7.26ppm):  $\delta=7.08-6.77$  (m, 80H, aryl-H), 2.35 (s, 6H, aryl- $CH_3$ ), 0.86 (s, 6H,  $N=C-CH_3$ ) ppm.  $^{13}C$   $\{^1H\}$  NMR (125MHz, 298K,  $CD_2Cl_2$ , 77.16ppm):  $\delta=167.78$  ( $N=C-Me$ ), 146.82, 142.87, 133.45, 131.14, 127.56, 125.90, 64.78 ( $CAr_4$ ), 20.99 (aryl- $CH_3$ ), 18.03 ( $N=C-CH_3$ ) ppm; 步骤四的纯镍配合物MALDI-TOF-MS (m/z): 1594.7  $[M-2Br]^+$ , 1673.6  $[M-Br]^+$ 。

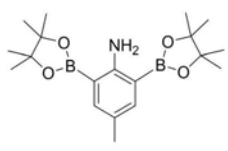
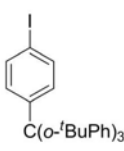
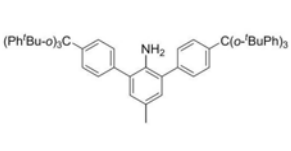
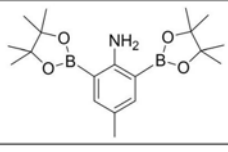
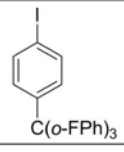
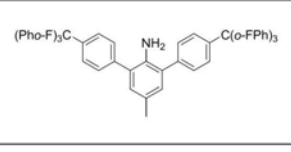
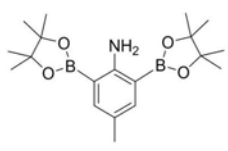
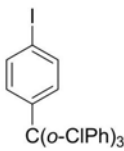
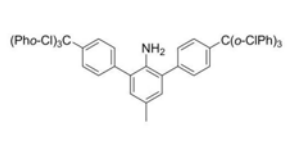
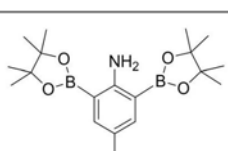
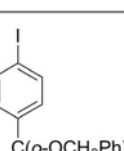
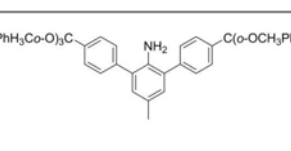
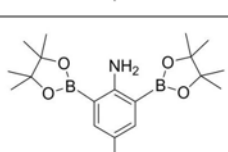
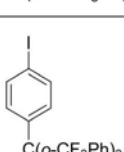
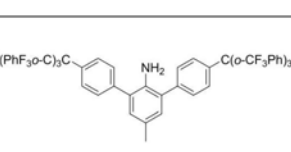
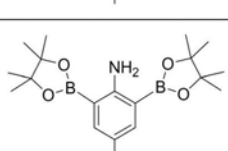
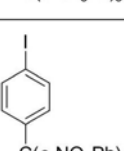
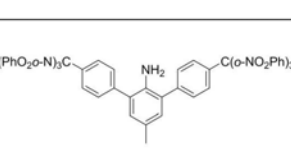
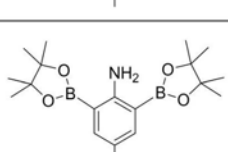
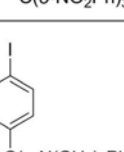
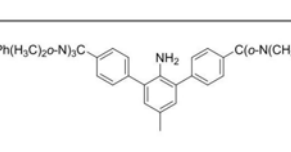
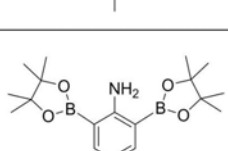
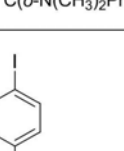
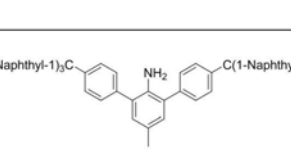
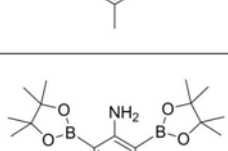
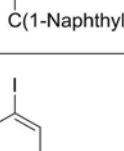
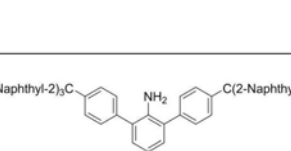
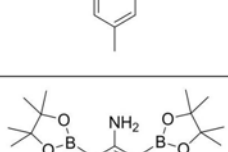
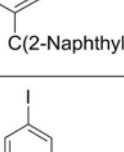
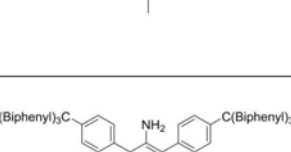
[0087] 实施例2-21

[0088] 步骤一-步骤四与实施例1相同,除了表1-3中的变量,其他条件均无变化。在表中,实施例1的4-甲基-2,6-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷)苯胺的替代物记作A,4-三苯甲基碘苯的替代物记作为B,4-甲基-2,6-二[(4-三苯甲基)苯基]苯胺的替代物记作为C,2,3-丁二酮的替代物记作D,双-[2,6-二(4-三苯甲基)苯基-4-甲基苯基]丁二酮-1,2-二亚胺的替代物记作为E,  $[(MeN^{\wedge}N)NiBr_2]$ 替代物记作F。

[0089] 表1实施例2-22的步骤二合成C的反应物(反应温度:90℃,反应时间:24h)

[0090]

实施例	反应物 A	反应物 B	产率 (%)	产物 C
2			71.6	
3			54.8	
4			69.5	
5			64.4	
6			62.5	
7			61.8	

8		 C(o- <sup>t</sup> BuPh) <sub>3</sub>	72.4	 (Ph <sup>t</sup> Bu-o) <sub>3</sub> C
9		 C(o-FPh) <sub>3</sub>	68.8	 (Pho-F) <sub>3</sub> C
10		 C(o-ClPh) <sub>3</sub>	70.1	 (Pho-Cl) <sub>3</sub> C
11		 C(o-OCH <sub>3</sub> Ph) <sub>3</sub>	64.5	 (PhH <sub>3</sub> Co-O) <sub>3</sub> C
12		 C(o-CF <sub>3</sub> Ph) <sub>3</sub>	60.2	 (PhF <sub>3</sub> o-C) <sub>3</sub> C
13		 C(o-NO <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	74.5	 (PhO <sub>2</sub> o-N) <sub>3</sub> C
14		 C(o-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	72.2	 (Ph(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> o-N) <sub>3</sub> C
15		 C(1-Naphthyl) <sub>3</sub>	74.8	 (Naphthyl-1) <sub>3</sub> C
16		 C(2-Naphthyl) <sub>3</sub>	69.8	 (Naphthyl-2) <sub>3</sub> C
17		 C(Biphenyl) <sub>3</sub>	62.2	 (Biphenyl) <sub>3</sub> C

[0091]

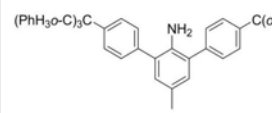
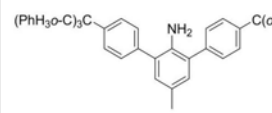
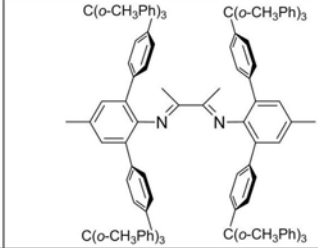
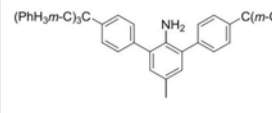
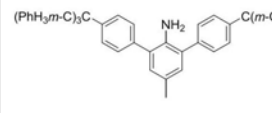
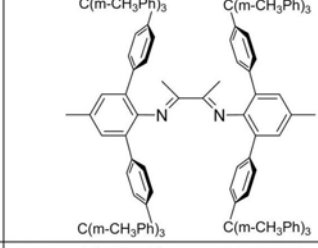
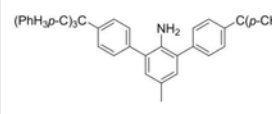
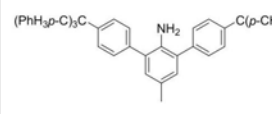
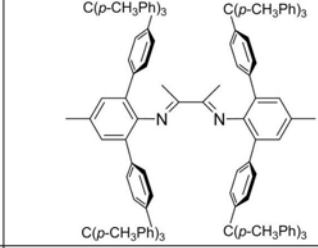
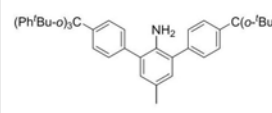
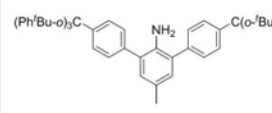
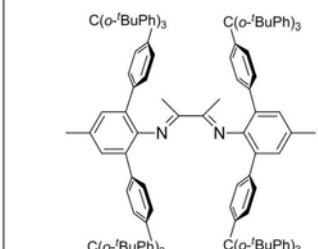
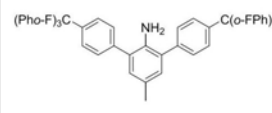
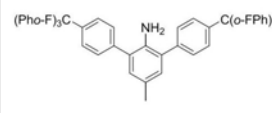
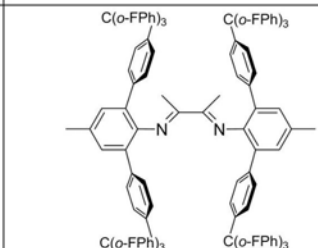
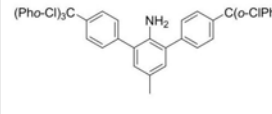
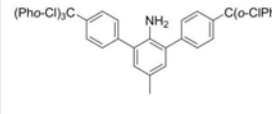
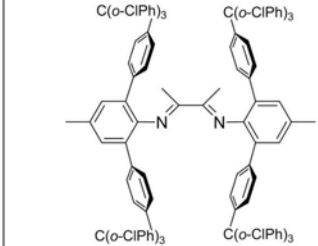
18			69.5	
19			69.5	
20			69.5	
21			69.5	
22			69.5	

[0092] 表 2 实施例 2-22 步骤三合成 E 的反应物 (反应温度: 130°C, 反应时间: 48h)

实施例	反应物 C	反应物 D	产率 (%)	产物 E
2			71.1	
3			69.6	
4			76.2	

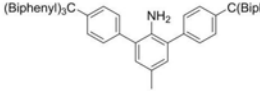

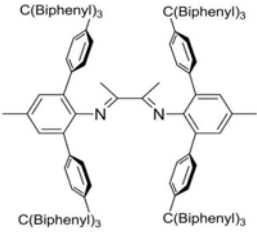
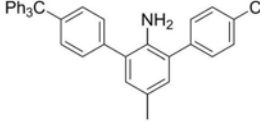
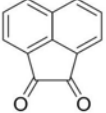
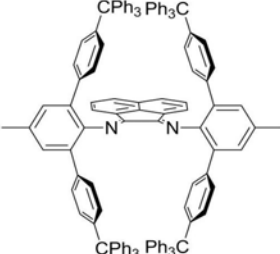
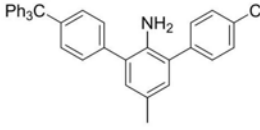

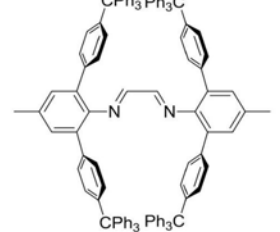
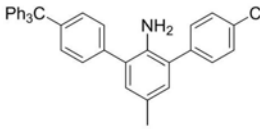
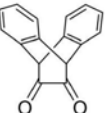
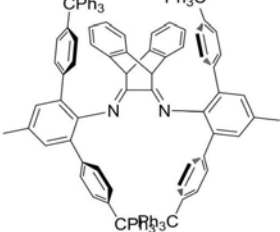
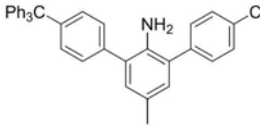
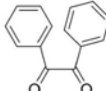
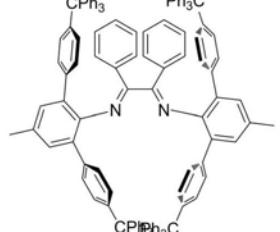
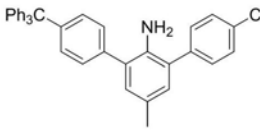

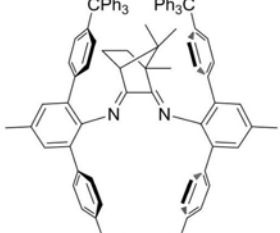


[0093]

5			71.8	
6			58.4	
7			57.6	
8			60.2	
9			62.2	
10			64.8	

[0094]

11			70.5	
12			69.5	
13			64.8	
14			66.1	
15			59.8	
16			57.5	

17			61.4	
18			78.2	
19			82.4	
20			54.2	
21			48.8	
22			52.7	

[0095]

[0096] 表3实施例2-22步骤四合成F的反应物(反应时间:24h, 25℃)

[0097]

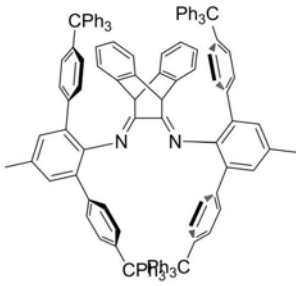
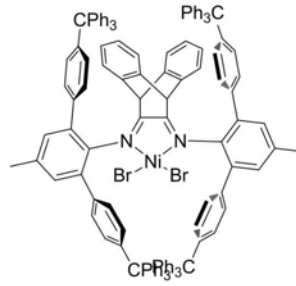
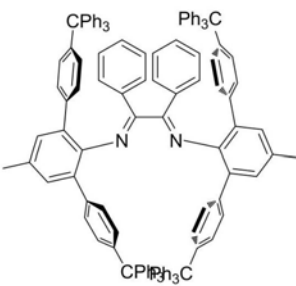
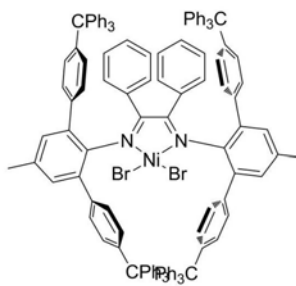
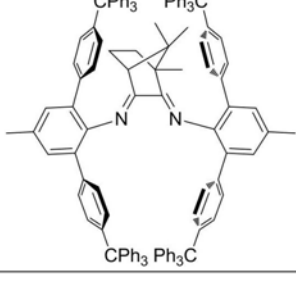
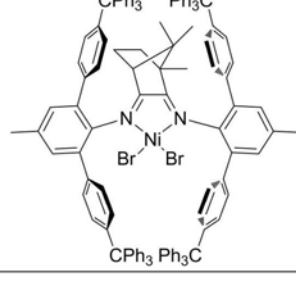
实施例	反应物 E	产率 (%)	产物 F
2		82.2	
3		64.4	
4		64.6	
5		72.1	
6		72.4	
7		68.8	

[0098]

8	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-}^t\text{BuPh})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>	70.1	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-}^t\text{BuPh})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>
9	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-FPh})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>	64.5	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-FPh})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>
10	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-ClPh})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>	60.2	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-ClPh})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>
11	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-OCH}_3\text{Ph})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>	74.5	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-OCH}_3\text{Ph})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>
12	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-CF}_3\text{Ph})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>	64.8	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-CF}_3\text{Ph})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>
13	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-NO}_2\text{Ph})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>	66.1	<p>Chemical structure of a nickel complex with four <math>C(o\text{-NO}_2\text{Ph})_3</math> ligands. The nickel atom is coordinated to two nitrogen atoms of a porphyrin-like ring and two bromine atoms. The ligands are arranged in a square planar geometry around the nickel center.</p>

[0099]

14	<p>C(o-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> C(o-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub></p>	59.8	<p>C(o-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> C(o-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub></p>
15	<p>C(1-Naphthyl)<sub>3</sub> C(1-Naphthyl)<sub>3</sub></p>	57.5	<p>C(1-Naphthyl)<sub>3</sub> C(1-Naphthyl)<sub>3</sub></p>
16	<p>C(2-Naphthyl)<sub>3</sub> C(2-Naphthyl)<sub>3</sub></p>	61.4	<p>C(2-Naphthyl)<sub>3</sub> C(2-Naphthyl)<sub>3</sub></p>
17	<p>C(Biphenyl)<sub>3</sub> C(Biphenyl)<sub>3</sub></p>	78.2	<p>C(Biphenyl)<sub>3</sub> C(Biphenyl)<sub>3</sub></p>
18	<p>CPh<sub>3</sub> Ph<sub>3</sub>C CPh<sub>3</sub> Ph<sub>3</sub>C</p>	82.4	<p>CPh<sub>3</sub> Ph<sub>3</sub>C CPh<sub>3</sub> Ph<sub>3</sub>C</p>
19	<p>CPh<sub>3</sub> Ph<sub>3</sub>C CPh<sub>3</sub> Ph<sub>3</sub>C</p>	88.7	<p>CPh<sub>3</sub> Ph<sub>3</sub>C CPh<sub>3</sub> Ph<sub>3</sub>C</p>

20		79.5	
[0100] 21		68.2	
22		66.8	

[0101] 实施例23-44

[0102] 首先将与高压气体管线连接的350mL玻璃压力反应器在90℃下真空干燥至少1h。然后将反应器调节至30℃,在惰气氛下将98mL甲苯和500μmol的MMAO,加入到反应器中,然后将1μmol的Ni催化剂溶解在2mL二氯甲烷(或氯仿)中通过注射器注入到聚合体系中。在快速搅拌下(750转以上),通入乙烯并保持在8atm.10min后,排空压力反应器,加入大量盐酸浓度为5wt%的乙醇(或甲醇)溶液淬灭聚合反应,过滤,真空烘箱中干燥至恒重。

[0103] 其中,镍催化剂的结构通式如式(II)所示, $R^2=CH_3$ , $R^3=R^4=R^5=Ph$ , $R^1$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 见表4。

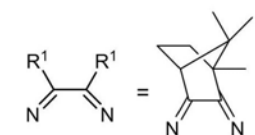
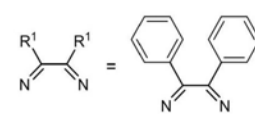
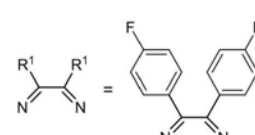
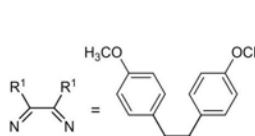
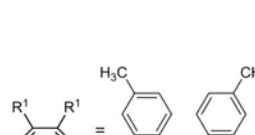
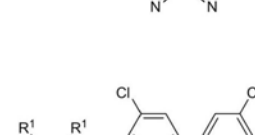
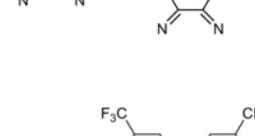
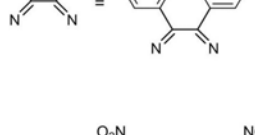
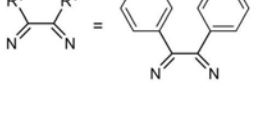
[0104] 表4常压下实施例23-44不同取代基的( $R^1$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ )镍催化剂的结构催化得到的聚乙烯的性能

条目	催化剂	产率 (g)	活性( $10^7$ )	$M_w$ ( $10^4$ )	$M_w/M_n$	支化度
[0105] 23	$R^1=H$	1.01	0.61	322.6	1.58	7
24	$R^1=CH_3$	2.18	1.31	933.8	1.44	4

	25		3.33	2.00	536.4	1.71	3
	26		1.57	0.94	1220. 4	1.62	6
	27		1.69	1.01	1315. 5	1.54	5
	28		0.98	0.59	912.5	1.55	7
[0106]	29		1.24	0.74	988.3	1.76	7
	30		1.55	0.93	1020. 5	1.66	5
	31		1.70	1.02	1550. 2	1.64	4
	32		1.44	0.86	914.2	1.55	6
	33		1.28	0.77	955.6	1.78	5



[0107]

34		1.18	0.71	644.8	1.49	8
35		0.84	0.50	446.5	1.77	4
36		0.62	0.37	401.2	1.59	7
37		0.91	0.55	412.6	1.64	7
38		0.96	0.58	420.9	1.62	8
39		0.77	0.46	415.9	1.57	6
40		0.28	0.17	320.8	1.50	8
41		0.24	0.14	290.5	1.60	7
42		0.74	0.44	482.8	1.77	6

43		0.52	0.31	415.9	1.65	6
[0108]						
44		0.38	0.23	421.8	1.78	4

[0109] 表4中,活性:以 $10^7 \text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ 为单位。 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ :分别为重均分子量、聚合物分散性指数,160℃下,在1,2,4-三氯苯中通过GPC测定,相对于聚苯乙烯标准物。支化度=每1000个碳支化的个数,由核磁共振氢谱测定。所有数据至少是基于两条平行试验得出的结果(除非另有说明)。

[0110] 从表4可以看出,当控制催化剂取代基 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 不变时,改变取代基 $R^1$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 时,

在同等的聚合条件下(时间、温度、压力、助催化剂浓度一致),当

时,聚合物分子量高达1550.2万。当

$\text{mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ )及最低支化度(3/1000C)。其中,当 $R^8$ 为供电子基团( $\text{CH}_3$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -二甲氨基)相比于其为吸电子基团( $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{NO}_2$ )拥有更高的活性、分子量。当改变 $R^8$ 的位置时,如果 $R^8$ 处于苯基的邻位,该催化剂能得到最高的分子量,如果 $R^8$ 处于苯基的对位,该催化剂能得到的聚合活性。当 $R^9$ 的位阻越大时,得到的聚合物具有更高的活性、更高的分子量( $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ )。

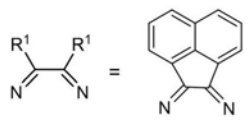
[0111]

[0112] 实施例45-66

[0113] 首先将与高压气体管线连接的350mL玻璃压力反应器在90℃下真空干燥至少1h。然后将反应器调节至30℃,在惰性气氛下将98mL甲苯和500 $\mu\text{mol}$ 的MMAO加入到反应器中,然后将1 $\mu\text{mol}$ 的Ni催化剂溶解在2mL二氯甲烷(或氯仿)中通过注射器注入到聚合体系中。在快速搅拌下(750转以上),通入乙烯并保持在1atm.30min后,排空压力反应器,加入大量盐酸浓度为5wt%的乙醇(或甲醇)溶液淬灭聚合反应,过滤,并在真空烘箱中干燥至恒重,得到聚乙烯。

[0114] 其中,镍催化剂的结构通式如式(II)所示, $R^2 = \text{CH}_3$ , $R^3 = R^4 = R^5 = \text{Ph}$ , $R^1$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 见表5。

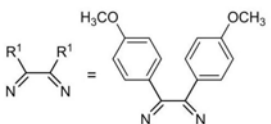
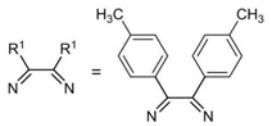
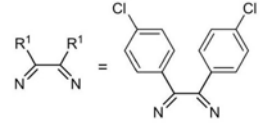
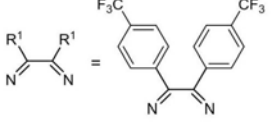
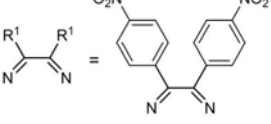
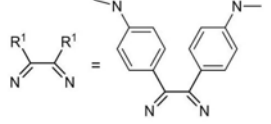
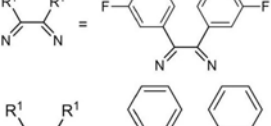
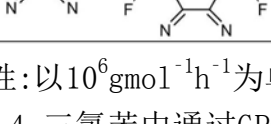
[0115] 表5常压下实施例45-66不同取代基的( $R^1$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ )镍催化剂的结构催化得到的聚乙烯的性能

实施例	催化剂	产率 (g)	活性( $10^6$ )	$M_w (10^4)$	$M_w/M_n$	支化度
[0116] 45	$R^1 = H$	0.77	1.54	102.9	1.71	10
46	$R^1 = CH_3$	1.91	3.82	535.7	1.49	8
47		2.96	5.92	303.2	1.57	6

[0117]

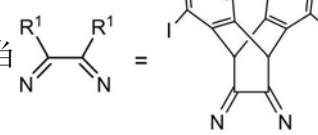
48		1.64	3.28	650.4	1.55	9
49		1.58	3.16	680.9	1.49	8
50		0.71	1.42	440.6	1.61	12
51		0.84	1.68	550.8	1.49	9
52		0.95	1.90	630.1	1.57	9
53		1.23	2.46	792.4	1.55	12
54		0.99	1.98	590.4	1.55	10
55		1.05	2.10	570.6	1.49	9
56		0.92	1.84	402.8	1.61	8
57		0.87	1.74	206.2	1.61	10
58		0.63	1.26	168.5	1.49	8

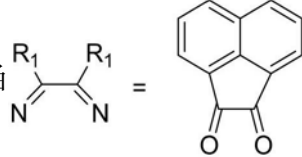
[0118]

59		0.85	1.70	178.5	1.57	8
60		0.98	1.96	210.9	1.71	9
61		0.68	1.36	170.1	1.49	8
62		0.45	0.90	98.7	1.57	10
63		0.41	0.82	90.6	1.55	11
64		0.89	1.78	195.4	1.49	7
65		0.62	1.24	170.2	1.57	8
66		0.57	1.14	178.4	1.71	8

[0119] 表5中,活性:以 $10^6 \text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ 为单位。 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ :分别为重均分子量、聚合物分散性指数,160℃下,在1,2,4-三氯苯中通过GPC测定,相对于聚苯乙烯标准物。支化度=每1000个碳支化的个数,由核磁共振氢谱测定。所有数据至少是基于两条平行试验得出的结果(除非另有说明)。

[0120] 从表5可以看出,当控制催化剂取代基 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 不变时,改变取代基 $R^1$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 时,

在同等的聚合条件下(时间、温度、压力、助催化剂浓度一致),当  时,

聚合物分子量高达792.4万。当  时,得到最高活性( $5.92 \times 10^6 \text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ )

及最低支化度(6/1000C)。其中,当 $R^8$ 为供电子基团( $\text{CH}_3$ 、 $\text{OCH}_3$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -二甲氨基)相比于其为吸电子基团( $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{NO}_2$ )拥有更高的活性、分子量。当改变 $R^8$ 的位置时,如果 $R^8$ 处于苯基的邻位,该催化剂能得到最高的分子量,如果 $R^8$ 处于苯基的对位,该催化剂能得到的聚合

活性。当R<sup>9</sup>的位阻越大时,得到的聚合物具有更高的活性、更高的分子量(I>Br>Cl>F)。

[0121] 实施例67-92

[0122] 首先将与高压气体管线连接的350mL玻璃压力反应器在90℃下真空干燥至少1h。然后将反应器调节至30℃,在惰性气氛下将98mL甲苯和500μmol的MMAO加入到反应器中,然后将1μmol的Ni催化剂溶解在2mL二氯甲烷(或氯仿)中通过注射器注入到聚合体系中。在快速搅拌下(750转以上),通入乙烯并保持在1atm。30min后,排空压力反应器,加入大量盐酸浓度为5wt%的乙醇(或甲醇)溶液淬灭聚合反应,过滤,并在真空烘箱中干燥至恒重,得到聚乙烯。

[0123] 其中,镍催化剂的结构通式如式(II)所示,R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>见表6。

[0124] 表6实施例67-92不同取代基的(R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>)镍催化剂的结构催化得到的聚乙烯的性能

实施 例	催化剂	产率 (g)	活性 (10 <sup>6</sup> )	M <sub>w</sub> (10 <sup>4</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	支化 度	
67	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =H, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	1.56	3.12	330.9	1.47	6	
68	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =F, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	1.12	2.24	256.8	1.44	10	
69	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Ph, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	1.91	3.82	535.7	1.49	8	
70	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> = <i>o</i> -CH <sub>3</sub> -Ph, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	2.42	4.04	595.6	1.52	8	
71	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> = <i>m</i> -CH <sub>3</sub> -Ph, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	2.31	4.62	555.6	1.62	9	
72	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> -Ph, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	2.08	4.16	543.2	1.60	11	
73	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =1-Naphthyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	2.68	5.36	644.5	1.66	10	
74	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =2-Naphthyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	2.44	4.88	602.6	1.58	10	
75	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Biphenyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>7</sup> = H	1.48	2.96	568.8	1.69	11	
76	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> = <i>p</i> - <i>t</i> Bu-Ph, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	2.22	4.44	588.6	1.49	11	
[0125]	77	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> = <i>p</i> -F-Ph, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	1.74	3.48	504.8	1.52	10
78	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> = <i>p</i> -Cl-Ph, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	1.78	3.56	522.5	1.62	8	
79	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> = <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> -Ph, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	1.87	3.74	555.1	1.47	10	
80	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> = <i>p</i> -CF <sub>3</sub> -Ph, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	1.26	2.52	385.8	1.35	8	
81	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> -Ph, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	0.98	1.96	307.2	1.44	8	
82	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> = <i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Ph, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub>	1.75	3.50	524.4	1.57	9	
83	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Biphenyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>7</sup> = <i>o</i> -CH <sub>3</sub>	1.79	3.58	622.2	1.49	11	
84	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Biphenyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>7</sup> = <i>m</i> -CH <sub>3</sub>	1.66	3.32	601.3	1.52	10	
85	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Biphenyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>7</sup> = <i>p</i> -CH <sub>3</sub>	1.54	3.08	580.8	1.62	8	
86	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Biphenyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>7</sup> = <i>p</i> - <i>t</i> Bu	1.76	3.52	605.1	1.52	10	
87	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Biphenyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>7</sup> =	1.12	2.24	512.4	1.62	9	

		<i>p</i> -F					
88	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Biphenyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>7</sup> =		1.25	2.50	522.3	1.47	10
		<i>p</i> -Cl					
89	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Biphenyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>7</sup> =		1.50	3.00	550.4	1.35	8
		<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>					
[0126]	90	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Biphenyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>7</sup> = <i>p</i> -CF <sub>3</sub>	0.77	1.54	380.1	1.44	9
	91	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Biphenyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>7</sup> = <i>p</i> -NO <sub>2</sub>	0.54	1.08	342.8	1.57	9
	92	R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>5</sup> =Biphenyl, R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>7</sup> = <i>p</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.55	3.10	564.4	1.69	11

[0127] 表6中,活性:以 $10^6 \text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ 为单位。 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ :分别为重均分子量、聚合物分散性指数,160℃下,在1,2,4-三氯苯中通过GPC测定,相对于聚苯乙烯标准物。支化度=每1000个碳支化的个数,由核磁共振氢谱测定。所有数据至少是基于两条平行试验得出的结果(除非另有说明)。

[0128] 从表6可以看出,当控制催化剂取代基R<sup>1</sup>不变,改变取代基R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>时,在同等的聚合条件下(时间、温度、压力、助催化剂浓度一致),当R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>5</sup>=1-Naphthyl时,聚合物得到最高分子量( $M_w$ 高达644.5万),且聚合物活性为最高( $5.36 \times 10^6 \text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ )。当改变取代基R<sup>6</sup>时,在同等的聚合条件下(时间、温度、压力、助催化剂浓度一致),如果R<sup>6</sup>处于苯基的邻位,该催化剂能得到最高的分子量以及最高活性。当改变取代基R<sup>7</sup>时,在同等的聚合条件下(时间、温度、压力、助催化剂浓度一致),如果R<sup>7</sup>处于苯基的邻位,该催化剂能得到最高的分子量以及最高活性。此外,吸电子基团(F、Cl、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>)会导致聚合物分子量及活性大幅下降,而供电子基团是有利于提高聚合物活性及分子量的(<sup>t</sup>Bu、OCH<sub>3</sub>、N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。

[0129] 实施例93-106

[0130] 首先将与高压气体管线连接的350mL玻璃压力反应器在90℃下真空干燥至少1h。然后将反应器调节至0~120℃,在惰性气氛下将98mL甲苯和MMAO 500μmol加入到反应器中,然后将1μmol的Ni催化剂溶解在2mL二氯甲烷(或氯仿)中通过注射器注入到聚合体系中。在快速搅拌下(750转以上),通入乙烯并保持在1~32atm。5~60min后,排空压力反应器,加入大量盐酸浓度为5wt%的乙醇(或甲醇)溶液淬灭聚合反应,过滤,并在真空烘箱中干燥至恒重,得到聚乙烯。

[0131] 其中,镍催化剂的结构通式如式(II)所示,R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>,R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>,R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=R<sup>5</sup>=Ph;

[0132] 具体反应条件见表7。

[0133] 表7实施例93-106不同反应条件下,采用镍催化剂制备的聚乙烯的性能

	实施 例	压力 (atm)	时间 /min	温度 (°C)	产率 (g)	活性 (10 <sup>6</sup> )	$M_w$ (10 <sup>4</sup> )	$M_w/M_n$	支化度
	93	1	10	30	1.15	6.90	249.1	1.57	10
[0134]	94	2	10	30	1.53	9.18	442.8	1.55	8
	95	4	10	30	1.79	10.74	607.0	1.49	6
	96	8	10	30	2.42	14.52	933.8	1.61	5
	97	16	10	30	2.68	16.08	1135.4	1.49	3

	98	32	10	30	2.95	17.70	1330.6	1.57	2
	99	1	5	30	1.14	13.68	110.4	1.55	10
	100	1	20	30	2.48	7.44	321.4	1.47	10
	101	1	40	30	2.97	5.94	458.8	1.35	11
[0135]	102	1	60	30	3.21	3.21	644.2	1.44	12
	103	8	10	0	0.58	3.48	643.4	1.57	6
	104	8	10	60	1.87	11.22	427.8	1.49	9
	105	8	10	90	1.24	7.44	163.7	1.52	16
	106	8	10	120	0.58	3.48	68.3	1.62	21

[0136] 表7中,活性:以 $10^6 \text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ 为单位。 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ :分别为重均分子量、聚合物分散性指数,160℃下,在1,2,4-三氯苯中通过GPC测定,相对于聚苯乙烯标准物。支化度=每1000个碳支化的个数,由核磁共振氢谱测定。所有数据至少是基于两条平行试验得出的结果(除非另有说明)。

[0137] 从表7可以看出,当保持时间不变(10min)、温度不变(30℃),聚合物的活性、分子量随着乙烯压力的提升而逐渐变大,而支化度逐渐下降;当保持压力不变(1atm)、温度不变(30℃),聚合物的产率和分子量随着时间的变大而逐渐变大,支化度也略微增加;当保持压力不变(8atm)、时间不变(10min),聚合物的活性和分子量随着温度的升高而减小,支化度随着温度的升高而明显升高。

[0138] 实施例107-128

[0139] 首先将与高压气体管线连接的350mL玻璃压力反应器在90℃下真空干燥至少1h。然后将反应器调节至30℃,在惰性气氛下将98mL溶剂(甲苯、己烷、氯苯)和100~4000 $\mu\text{mol}$ 的助催化剂MAO(甲基铝氧烷)、MMAO(改性甲基铝氧烷)、EASC(三氯三乙基络铝)、 $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ (氯化二乙基铝)加入到反应器中,然后将1 $\mu\text{mol}$ 的Ni催化剂溶解在2mL二氯甲烷(或氯仿)中通过注射器注入到聚合体系中。在快速搅拌下(750转以上),通入乙烯并保持在1atm。30min后,排空压力反应器,加入大量盐酸浓度为5wt%的乙醇(或甲醇)溶液淬灭聚合反应,过滤,并在真空烘箱中干燥至恒重,得到聚乙烯。

[0140] 其中,镍催化剂的结构通式如式(II)所示, $R^1=\text{CH}_3$ , $R^2=\text{CH}_3$ , $R^3=R^4=R^5=\text{Ph}$ ;溶剂和助催化剂具体见表8。

[0141] 表8实施例107-128不同助催化剂与溶剂对镍催化剂催化乙烯聚合的影响

实施例	溶剂	助催化剂	Al/Ni	产率(g)	活性( $10^6$ )	$M_w$ ( $10^4$ )	$M_w/M_n$	支化度
	甲苯	MAO	100	0.80	1.60	421.4	1.55	11
	甲苯	MAO	500	1.41	2.82	480.2	1.66	12
	甲苯	MAO	1000	1.15	2.30	432.2	1.51	11
[0142]	甲苯	MAO	2000	1.02	2.04	384.5	1.44	9
	甲苯	MAO	4000	0.72	1.44	343.8	1.54	12
	甲苯	MMAO	100	0.98	1.96	361.8	1.69	10
	甲苯	MMAO	500	1.91	3.82	535.7	1.52	8
	甲苯	MMAO	1000	1.56	3.12	400.1	1.51	9



	115	甲苯	MMAO	2000	1.28	2.56	319.6	1.54	12
	116	甲苯	MMAO	4000	0.86	1.72	296.8	1.51	10
	117	甲苯	EASC	100	0.55	1.10	292.5	1.52	8
	118	甲苯	EASC	500	1.19	2.38	371.2	1.51	12
	119	甲苯	EASC	1000	0.78	1.56	330.4	1.58	10
	120	甲苯	EASC	2000	0.64	1.28	244.4	1.49	10
[0143]	121	甲苯	EASC	4000	0.52	1.04	198.5	1.44	8
	122	甲苯	AlEt <sub>2</sub> Cl	100	0.79	1.58	417.6	1.44	9
	123	甲苯	AlEt <sub>2</sub> Cl	500	1.66	3.12	508.2	1.54	12
	124	甲苯	AlEt <sub>2</sub> Cl	1000	1.35	2.70	445.4	1.69	10
	125	甲苯	AlEt <sub>2</sub> Cl	2000	1.01	2.02	421.2	1.52	10
	126	甲苯	AlEt <sub>2</sub> Cl	4000	0.74	1.48	386.6	1.51	10
	127	己烷	MMAO	500	1.45	2.90	415.6	1.54	8
	128	氯苯	MMAO	500	0.82	1.64	312.4	1.51	12

[0144] 表8中,活性:以 $10^6 \text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ 为单位。 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ :分别为重均分子量、聚合物分散性指数,160℃下,在1,2,4-三氯苯中通过GPC测定,相对于聚苯乙烯标准物。支化度=每1000个碳支化的个数,由核磁共振氢谱测定。所有数据至少是基于两条平行试验得出的结果(除非另有说明)。Al/Ni:助催化剂与镍催化剂的摩尔比值。

[0145] 从表8可以看出,控制聚合条件一致(时间、温度、压力):当聚合溶剂为甲苯、助催化剂为MAO、MMAO、EASC、AlEt<sub>2</sub>Cl时,随着Al/Ni比值增大,聚合物活性与分子量先增大后减小,比值为500时达到最大,支化度变化幅度不大;其中当助催化剂为MMAO时,相对来说活性、分子量最高;当保持助催化剂为MMAO不变时,在不同的溶剂下(甲苯、己烷、氯苯),数据显示,使用甲苯的活性与分子量均占优势。

[0146] 实施例129-143

[0147] 首先将与高压气体管线连接的150mL玻璃压力反应器在90℃下真空干燥至少1h。然后将反应器调节至30℃,在惰性气氛下将23mL甲苯和MAO的混合溶液加入到反应器中,再在上述混合液中混入浓度范围为0.1M~0.6M的极性单体。然后将5μmol的Ni催化剂溶解在2mL二氯甲烷(或氯仿)中通过注射器注入到聚合体系中。在快速搅拌下(750转以上),通入乙烯并保持在1atm。反应结束后,排空压力反应器,加入大量盐酸浓度为30wt%的乙醇(或甲醇)溶液淬灭聚合反应,过滤,并在真空烘箱中干燥至恒重,得到功能化聚乙烯。

[0148] 其中,镍催化剂的结构通式如式(II)所示, $R^1=CH_3$ , $R^2=CH_3$ , $R^3=R^4=R^5=H$ ;溶剂和助催化剂具体见表9。

[0149] 表9实施例129-143常温常压下镍催化剂催化乙烯与极性单体共聚

实施 例	单体	时间 (h)	浓度 (mol L <sup>-1</sup> )	Al/ Ni	产率 (g)	活性 (10 <sup>4</sup> )	插入率 (mol/% )	$M_w$ (10 <sup>4</sup> )	$M_w/M_n$	支化 度
[0150] 129	UCOOM c	0.5	0.2	1000	0.18	7.2	0.58	30.4	1.6 1	12

	130	UCOOM	1.0	0.2	1000	0.26	5.2	0.56	45.6	1.58	10
		e									
	131	UCOOM	2.0	0.2	1000	0.48	4.8	0.44	72.6	1.54	9
		e									
	132	UCOOM	4.0	0.2	1000	0.62	3.1	0.44	94.2	1.49	10
		e									
	133	UCOOM	6.0	0.2	1000	0.78	2.6	0.42	126.2	1.52	10
		e									
	134	UCOOM	4.0	0.15	1000	1.36	6.8	0.28	164.1	1.52	11
		e									
	135	UCOOM	4.0	0.1	1000	1.58	7.9	0.11	242.4	1.66	12
[0151]		e									
	136	UCOOM	6.0	0.4	2000	0.52	1.7	0.58	75.1	1.68	11
		e									
	137	UCOOM	6.0	0.6	3000	0.34	1.1	0.67	46.8	1.59	10
		e									
	138	UOH	0.5	0.15	1000	0.96	38.4	0.31	42.2	1.54	9
	139	UOH	1.0	0.15	1000	1.78	35.6	0.28	72.4	1.51	10
	140	UOH	2.0	0.15	1000	3.22	32.2	0.26	110.2	1.52	10
	141	UCOOH	0.5	0.15	1000	0.56	22.4	0.17	28.8	1.51	11
	142	UCOOH	1.0	0.15	1000	0.78	15.6	0.14	54.6	1.58	12
	143	UCOOH	2.0	0.15	1000	1.37	13.7	0.10	78.8	1.49	11

[0152] 表9中,活性:以 $10^4 \text{ gmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 为单位。 $M_w$ 、 $M_w/M_n$ :分别为重均分子量、聚合物分散性指数,160°C下,在1,2,4-三氯苯中通过GPC测定,相对于聚苯乙烯标准物。支化度=每1000个碳支化的个数,由核磁共振氢谱测定。UCOOMe:十一碳烯酸甲酯;UCOOH:十一碳烯酸;UOH:十一烯醇。所有数据至少是基于两条平行试验得出的结果(除非另有说明)。Al/Ni:助催化剂与镍催化剂的摩尔比值。

[0153] 从表9可以看出,控制极性单体的浓度不变、Al/Ni不变,延长聚合反应时间,产率会增加,但是活性会有所下降,同时极性单体地插入率会下降,但是共聚物的分子量会升高。当控制其他条件不变,改变极性单体浓度时:降低单体浓度,极性单体的插入率会降低,但是聚合物分子量上升;升高单体浓度,极性单体的插入率会增加,但是聚合物分子量降低;对于三种长链极性单体UCOOMe、UCOOH、UOH,从聚合活性与极性单体插入率来看,UOH表现最好;从分子量来看,UCOOMe表现最高。

[0154] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施例的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有实施例予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

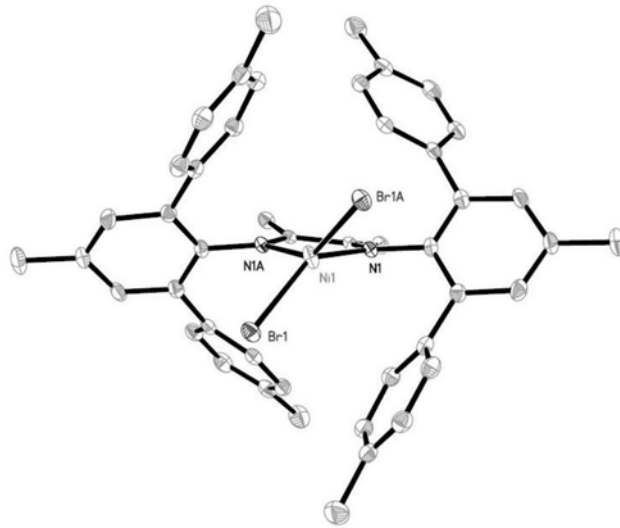


图1

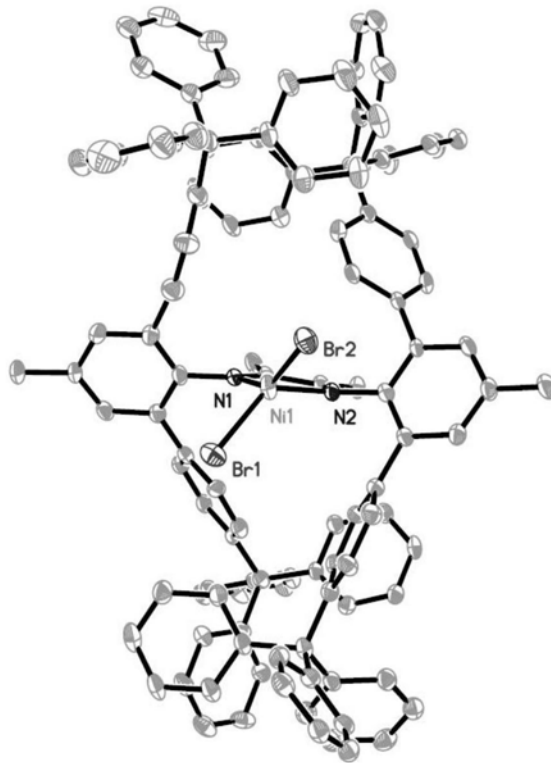


图2

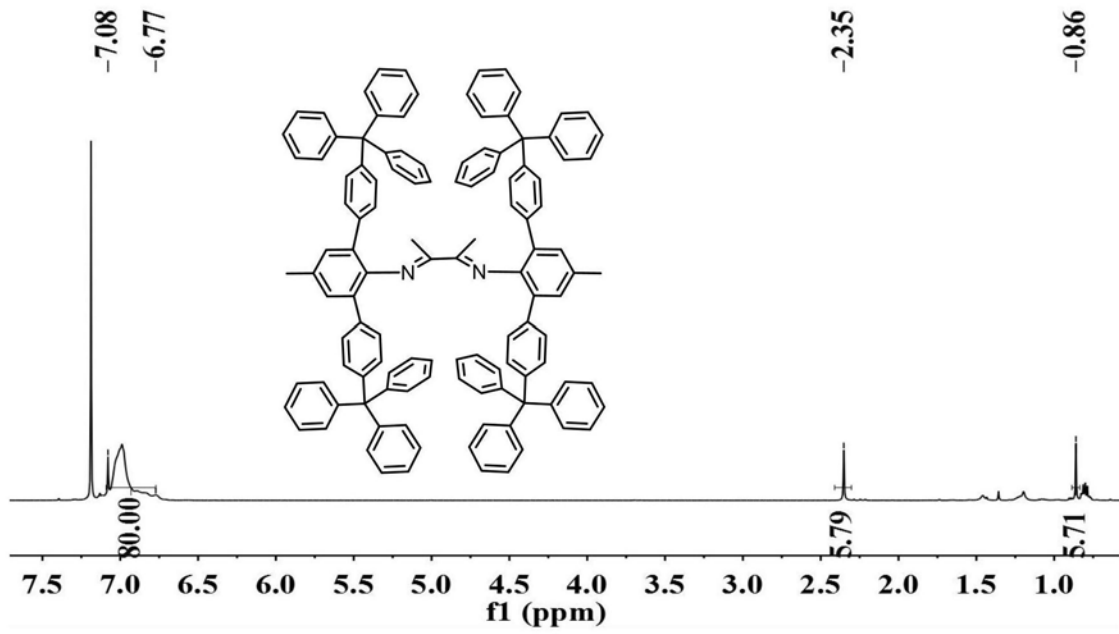


图3

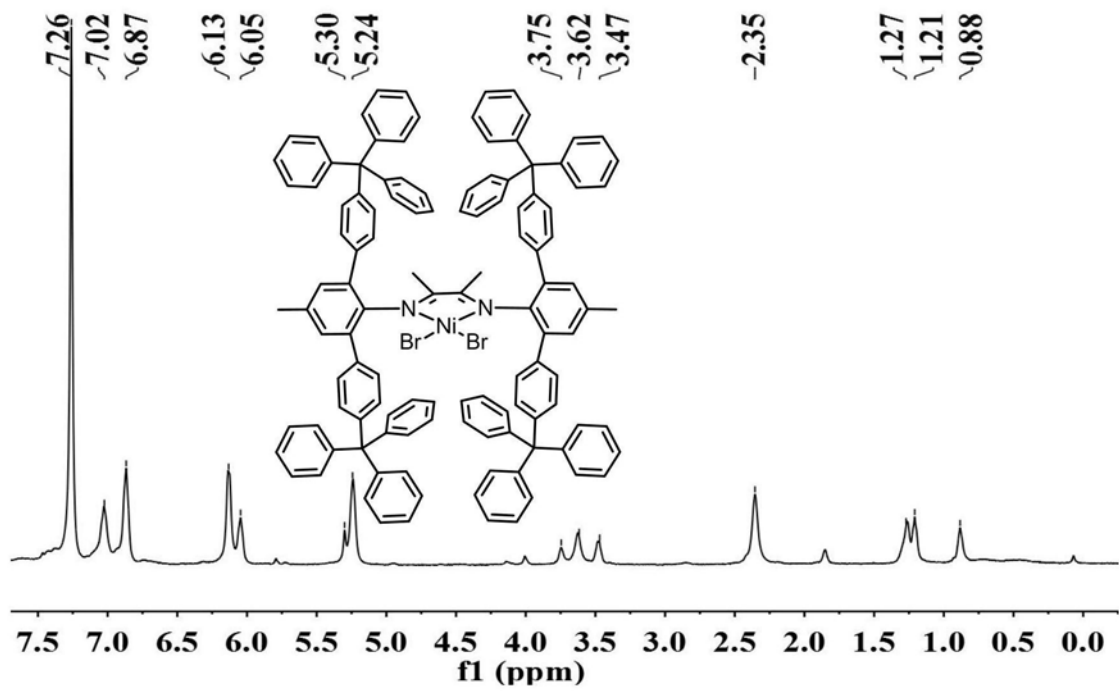


图4

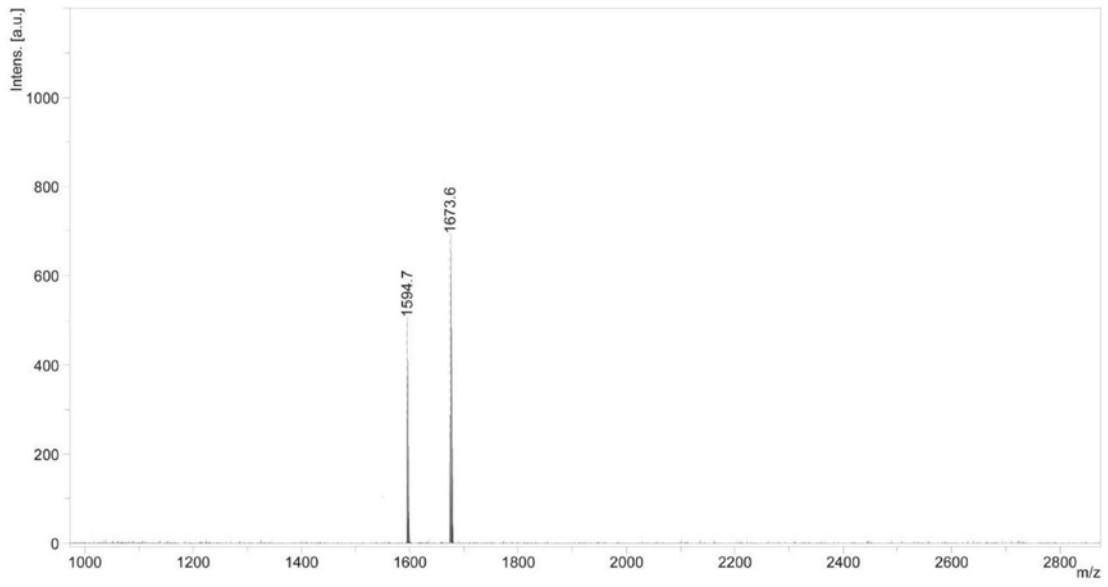


图5

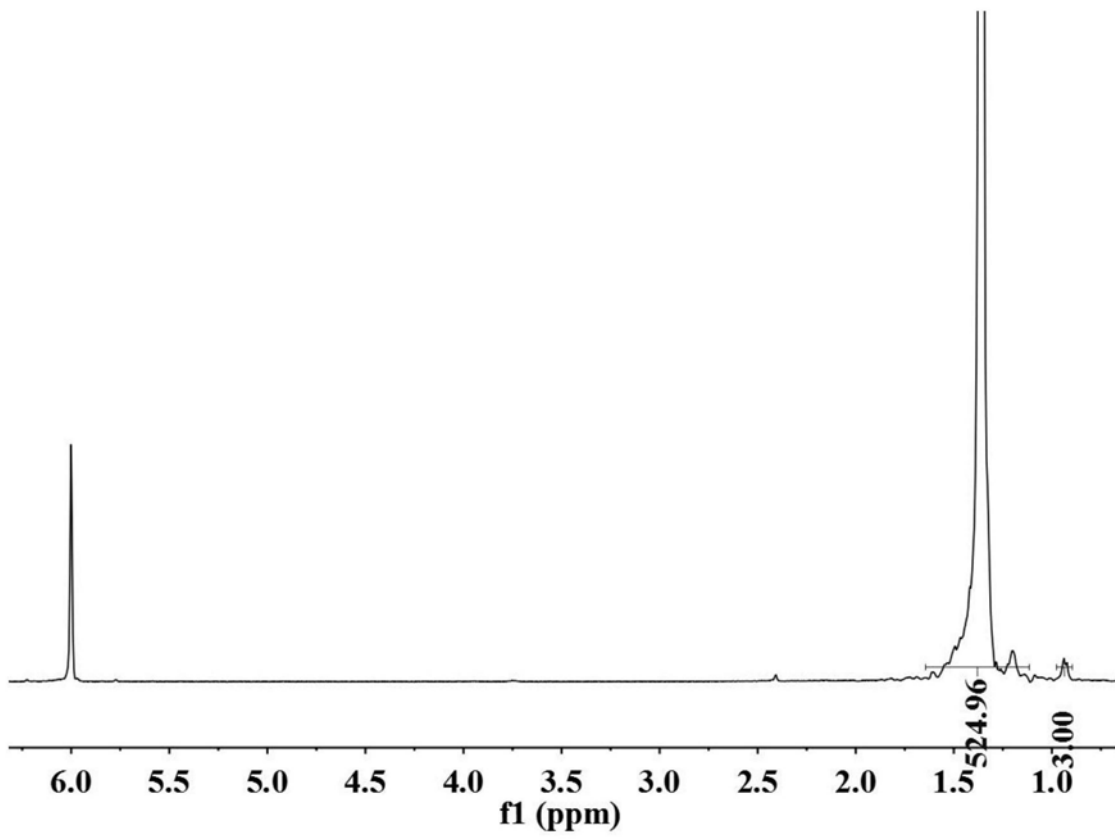


图6

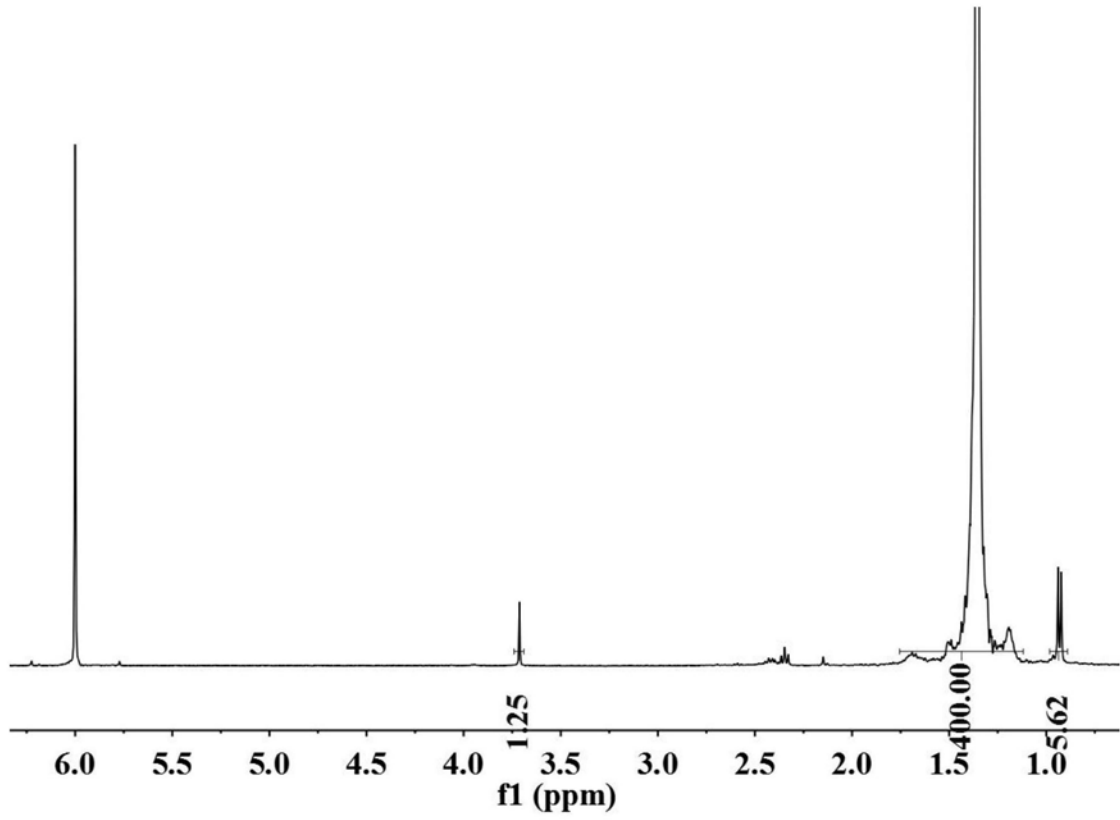


图7