



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109942638 A

(43)申请公布日 2019.06.28

(21)申请号 201910316420.3

(22)申请日 2019.04.19

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72)发明人 李为民 张杨 田素素 李瑞萍
陈昶乐 王福周

(74)专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事
务所(普通合伙) 32258

代理人 谢新萍

(51)Int.Cl.

C07F 15/04(2006.01)

权利要求书3页 说明书11页 附图1页

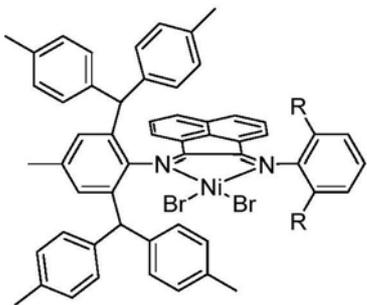
(54)发明名称

用于乙烯聚合的含邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物

(57)摘要

本发明属于烯烃聚合技术领域,具体公开了一类用于乙烯聚合的含邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物,在该配合物的芳基邻位引入大位阻的二对甲基苯甲基基团,可以提高催化剂的稳定性并延缓链转移过程,产生高聚合活性和高分子量的聚合物。芳环上二对甲基苯甲基的4号位远程取代基-CH₃比H取代基更能有效部分的阻断链转移在轴向位置的进行,从而提高了所产生的聚乙烯的分子量。此外,通过改变配合物的空间位阻和聚合温度,可以有效的调控催化活性和聚合物的物理、机械性能。

1. 一种含邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物,其特征在于:所述配合物的结构式为:

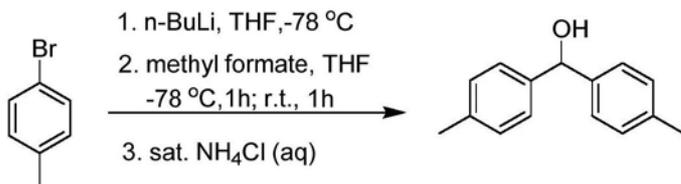


其中, $R = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}$ 。

2. 一种如权利要求1所述的含邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物的制备方法,其特征在于:所述制备方法步骤如下:

(1) 二对甲基苯基甲醇的制备

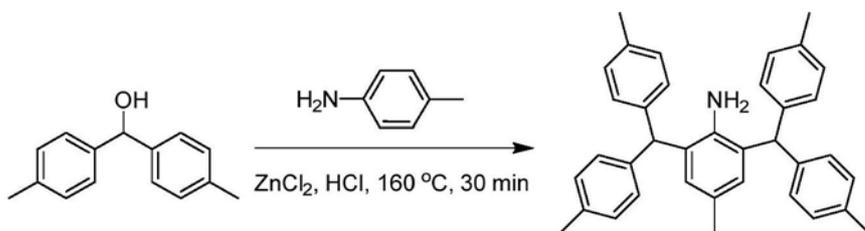
将1.0当量的4-甲基溴苯溶解在无水四氢呋喃中,并在 N_2 氛围下冷却至 -78°C ,逐滴加入1.0当量溶解于己烷中的正丁基锂得到悬浮液,将所得悬浮液在 -78°C 下搅拌1小时,在10分钟内滴加0.5当量的溶解于四氢呋喃中的甲酸甲酯溶液,将混合物在 -78°C 下搅拌1小时,在室温下搅拌1小时,加入饱和氯化铵水溶液,用乙醚萃取混合物,结合的有机层用盐水洗涤,经无水 Na_2SO_4 干燥,并真空浓缩,通过真空蒸馏纯化粗产物,得到无色油状物,化学反应式如下:



(2) 2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯胺的合成

将1.0当量的对甲苯胺和2.0当量的二(对甲基苯基)甲醇的混合物加热至 120°C ,向混合物中加入0.5当量无水氯化锌的浓盐酸溶液,温度升至 160°C ,在 160°C 下30分钟后,将反应混合物冷却至室温并溶解在 CH_2Cl_2 中,用水洗涤 CH_2Cl_2 层,并用无水硫酸镁干燥,将溶液浓缩,产物用甲醇冲刷并用甲醇洗涤,得到所需的苯胺为白色结晶固体;

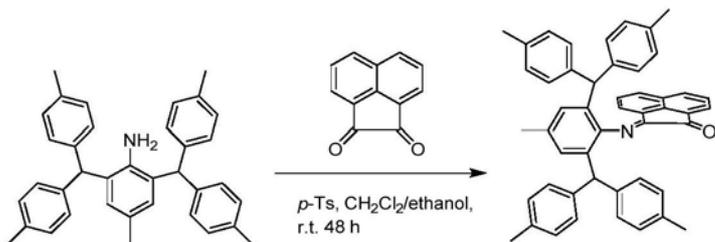
化学反应式如下:



(3) 2-((2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)-1-酮茚烯的合成

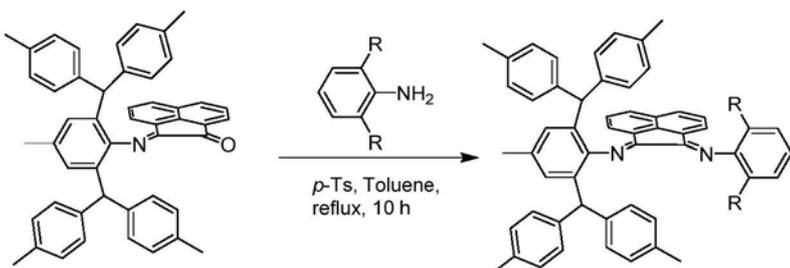
将1.0当量2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯胺和1.0当量1,2-二酮茚烯的混合物溶于乙醇和含有催化剂对甲苯磺酸的 CH_2Cl_2 溶液中,并在室温下搅拌48小时,减压蒸馏,得到粗产物,将其在硅胶柱中用石油醚-乙酸乙酯($v/v=30:1$)进行色谱分离,得到红色粉末;

化学反应式如下：



(4) 配体的合成

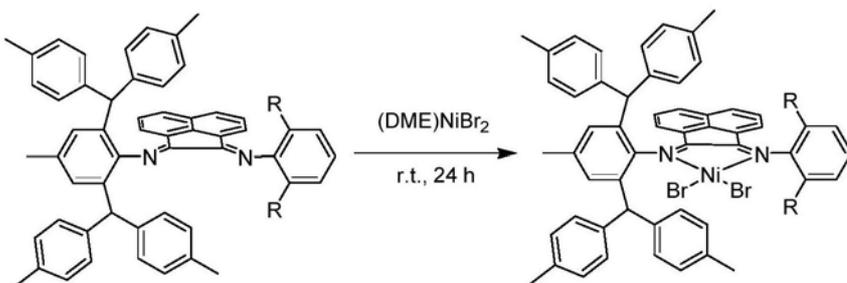
1.0当量2-((2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)-1-酮萘烯, 1.0~2.0当量苯胺和对甲苯磺酸的甲苯溶液回流10小时, 直到TLC板上有一个主点, 使用硅胶柱色谱法分离所需化合物, 用石油醚-乙酸乙酯(v/v=40:1)洗脱, 得到纯化合物, 为黄色固体, 化学反应式如下:



(5) 镍配合物的合成

在 N_2 保护下, 以 CH_2Cl_2 为溶剂, 将所得 α -二亚胺配体与被乙二醇二甲醚活化的溴化镍 $[NiBr_2(DME)]$ 以1:1.0~1:1.2的摩尔比混合, 在室温下搅拌反应24小时后, 过滤悬浮液, 母液在真空条件下除去溶剂后, 用乙醚洗涤3次, 真空干燥, 得到粉末状固体配合物;

化学反应式如下:



3. 如权利要求2所述的含邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物的制备方法, 其特征在于: 步骤(3)所述催化剂对甲苯磺酸的用量为2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯胺摩尔量的0.05~0.15倍。

4. 如权利要求2所述的含邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物的制备方法, 其特征在于: 步骤(4)所述苯胺为2,6-二甲基苯胺, 2,6-二乙基苯胺或2,6-二异丙基苯胺, 催化剂对甲苯磺酸的用量为苯胺摩尔量的0.05~0.15倍。

5. 一种如权利要求1所述的含邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物的应用, 其特征在于: 所述配合物应用于乙烯聚合。

6. 如权利要求5所述的含邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物的应用, 其特征在于: 所述配合物用于乙烯聚合的方法为: 将配合物与助催化剂(MAO)以摩尔

比1:200~1:2000组成复合催化体系,催化剂用量为5~400 μmol ,控制反应温度0~80 $^{\circ}\text{C}$,反应时间10~120分钟,催化乙烯聚合。

用于乙烯聚合的含邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物

技术领域

[0001] 本发明属于烯烃聚合技术领域,涉及一类后过渡金属烯烃聚合催化剂,尤其涉及一类含有邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物,同时还涉及该配合物的制备方法及其在乙烯聚合中的应用。

背景技术

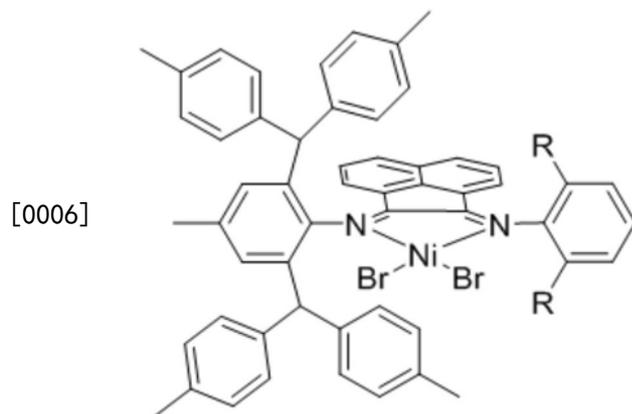
[0002] 聚烯烃材料由于原料丰富,价格低廉,容易加工成型,综合性能优良,因此是一类产量最大,应用十分广泛的高分子材料。自1995年Brookhart公司发现 α -二亚胺型镍和钯催化剂以来(Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Brookhart, M.J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415.)已经有大量的后过渡金属催化剂被设计并用于烯烃聚合。但是,现有催化剂的热稳定性相对较差,较高温度下,活性大大降低。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种含有邻位二对甲基苯甲基大位阻取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物,及其制备方法和在乙烯聚合中的应用。

[0004] (一) 含有邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物

[0005] 本发明涉及的一种含有邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物,其结构式如下:



[0007] 其中, R=Me、Et、i-Pr。

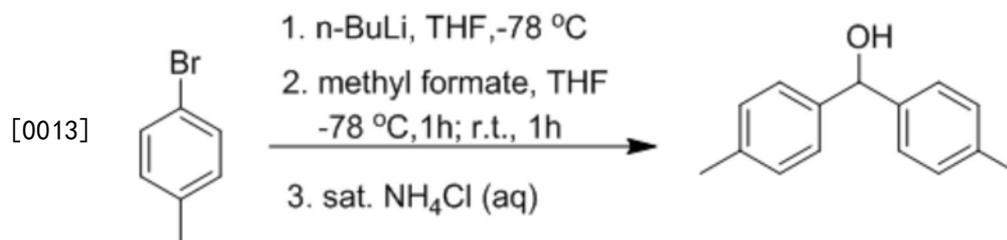
[0008] 本发明提供的一种含有邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物是在亚胺氮原子芳环的邻位引入一个大体积基团二对甲基苯甲基。庞大的邻位芳基取代基,能够有效地保护催化剂金属中心,提高催化剂的稳定性,同时又增加了基态活性中的不稳定性,从而加速了乙烯插入的进程,提高了催化剂的活性。而且,由于大体积配体的空间效应,活性链向单体的转移速率极大的降低,同时远程取代基减慢了乙烯对中间体烷基阳离子的捕获,大大提高了聚合物的分子量。

[0009] (二) 一种含有邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物的制备

[0010] 本发明涉及的一种含有邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物的制备方法,包括以下工艺步骤:

[0011] (1) 二对甲基苯基甲醇的制备

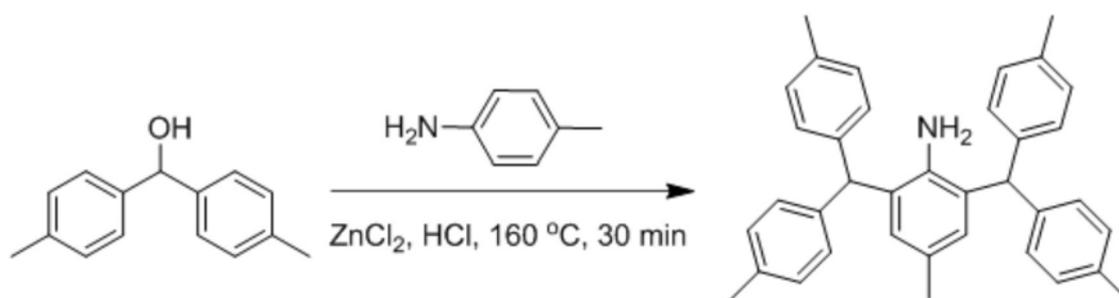
[0012] 将4-甲基溴苯(1.0当量)溶解在无水四氢呋喃中并在 N_2 氛围下冷却至 $-78^\circ C$ 。逐滴加入正丁基锂得到悬浮液(1.0当量,1.6mol/L的正丁基锂己烷溶液),并将所得悬浮液在 $-78^\circ C$ 下搅拌1小时。然后在10分钟内滴加溶解有甲酸甲酯(0.5当量)的四氢呋喃溶液,将混合物在 $-78^\circ C$ 下搅拌1小时,然后在室温下搅拌1小时。加入饱和氯化铵水溶液,用乙醚萃取混合物。结合的有机层用盐水洗涤,经无水 Na_2SO_4 干燥,并真空浓缩。通过真空蒸馏纯化粗产物,得到无色油状物。化学反应式如下:



[0014] (2) 2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯胺的合成

[0015] 将对甲苯胺(1.0当量)和二(对甲基苯基)甲醇(2.0当量)的混合物加热至 $120^\circ C$ 。向混合物中加入无水氯化锌(0.5当量)的浓盐酸(37%,1.0当量)溶液(放热+强烈鼓泡),温度升至 $160^\circ C$ 。在 $160^\circ C$ 下30分钟后,将反应混合物冷却至室温并溶解在 CH_2Cl_2 中。用水洗涤 CH_2Cl_2 层,并用无水硫酸镁干燥。将溶液浓缩。将产物用甲醇冲刷并用甲醇洗涤。得到所需的苯胺为白色结晶固体。化学反应式如下:

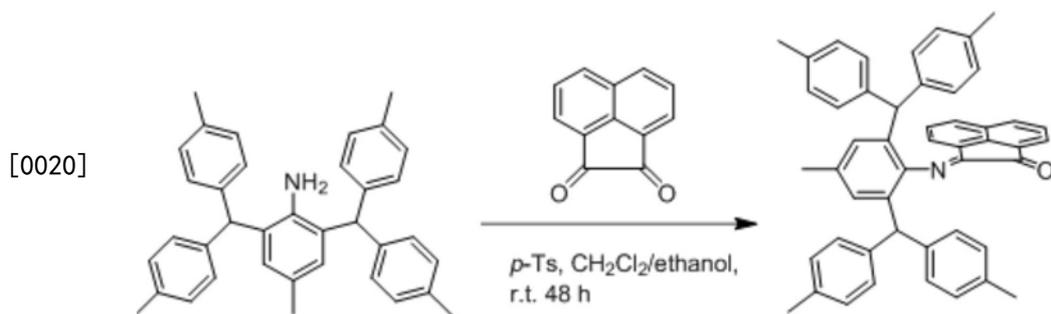
[0016]



[0017] (3) 2-((2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)-1-酮苕烯的合成

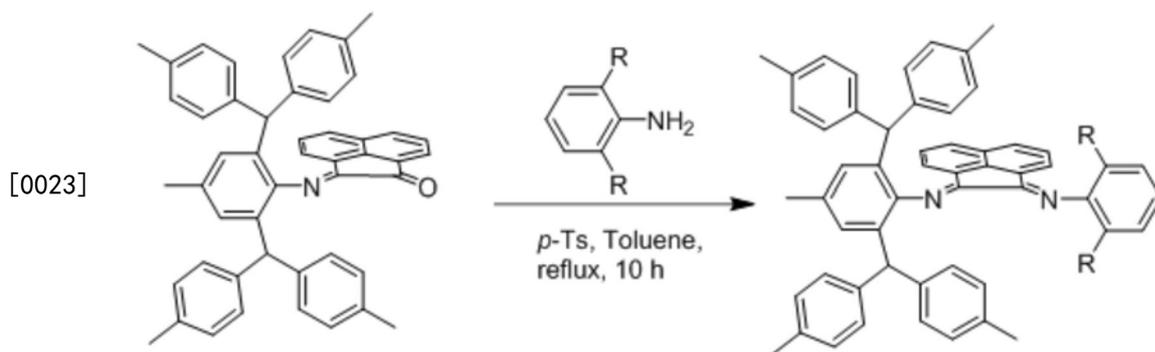
[0018] 2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯胺(1.0当量)和1,2-二酮苕烯(1.0当量)的混合物溶于乙醇和含有催化剂对甲苯磺酸(催化剂对甲苯磺酸的用量为2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯胺摩尔量的0.05~0.15倍)的 CH_2Cl_2 溶液中,并在室温下搅拌48小时。减压蒸馏,得到粗产物,将其在硅胶柱中用石油醚-乙酸乙酯($v/v=30:1$)进行色谱分离。得到红色粉末。

[0019] 化学反应式如下:



[0021] (4) 配体的合成

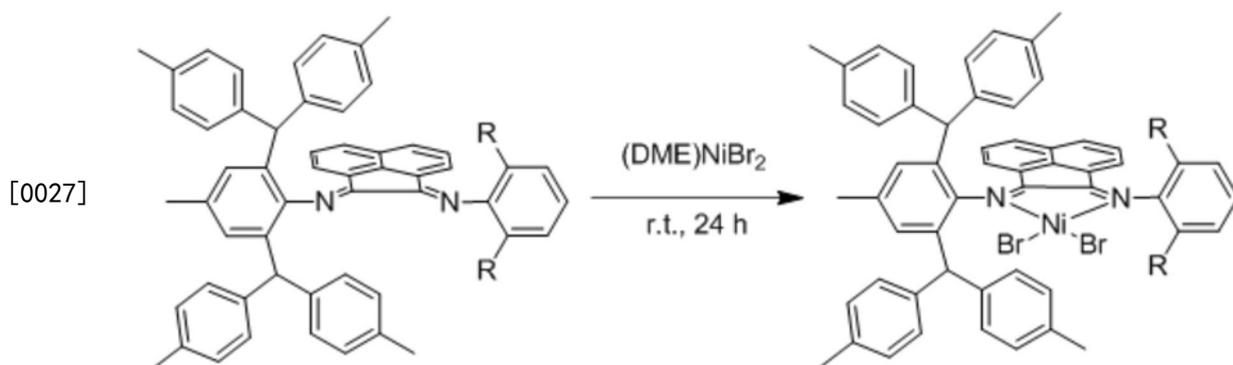
[0022] 2-((2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)-1-酮萘烯(1.0当量), 苯胺(2,6-二甲基苯胺, 2,6-二乙基苯胺, 2,6-二异丙基苯胺)(1.0~2.0当量)和对甲苯磺酸(催化剂对甲苯磺酸的用量为苯胺摩尔量的0.05~0.15倍)的甲苯(溶液回流10小时,直到TLC板上有一个主点。使用硅胶柱色谱法分离所需化合物,用石油醚-乙酸乙酯(v/v=40:1)洗脱。得到纯化合物,为黄色固体。化学反应式如下:



[0024] (5) 镍配合物的合成

[0025] 在 N_2 保护下,以 CH_2Cl_2 为溶剂,将所得 α -二亚胺配体与被乙二醇二甲醚活化的溴化镍 $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ 以1:1.0~1:1.2的摩尔比混合,在室温下搅拌反应24小时后,过滤悬浮液,母液在真空条件下除去溶剂后,用乙醚洗涤3次,真空干燥,得到粉末状固体配合物。

[0026] 化学反应式如下:



[0028] 上述方法制备的产物经核磁共振波谱(NMR)采用美国Mercury-500plus核磁共振仪;元素分析采用Vario.EL型元素分析仪等仪器测定,证明合成的产物与设计的化合物结构一致。

[0029] (三) 含有邻位二对甲基苯甲基取代的不对称 α -二亚胺镍(II)配合物在乙烯聚合中的应用

[0030] 本发明涉及的 α -二亚胺镍(II)配合物,由于邻位二对甲基苯甲基的存在,有效地保护催化剂金属中心电子密度,从而提高了催化剂的稳定性。此外,大体积配体的空间效应极大的减少了活性链向单体的转移速率,进而使得此配合物在助催化剂MAO的活化下,催化乙烯聚合具有较高的活性,得到高分子量聚合物。同时,配合物中的二芳基甲基的4号位存在远程取代基-CH₃比H取代基更有效部分的阻断了轴向位置,减慢乙烯对中间体烷基阳离子的捕获,也极大的提高了所产生的聚乙烯的分子量。

[0031] 实验表明,在乙烯聚合反应中,将制得的配合物与助催化剂(MAO)以1:200~1:1000的摩尔比组成复合催化体系,控制反应温度在0~80℃,反应时间为10~120分钟,催化剂用量为5~400 μ mol时,该催化体系催化乙烯聚合具有较高的催化活性(可达到10⁷g PE/(mol Ni h),得到的聚乙烯具有高分子量(可达10⁶g/mol)和较低支化度(可达62/1000C)。

[0032] 有益效果:该类催化剂在亚胺一侧的氮原子连接的芳环邻位引入大体积基团二对甲基苯甲基,可以提高催化剂的稳定性并延缓链条转移过程,产生高聚合活性和高分子量聚合物。芳环上二对甲基苯甲基的4号位远程取代基-CH₃比H取代基更能有效部分的阻断链转移在轴向位置的进行,从而提高了所产生的聚乙烯的分子量。此外,通过改变配合物的空间位阻和聚合温度,可以有效的调控催化活性和聚合物的物理、机械性能。

附图说明

[0033] 图1为本发明实施例3制备的 α -二亚胺镍(II)配体的¹H NMR。

[0034] 图2为本发明实施例3制备的 α -二亚胺镍(II)配体的¹³C NMR。

具体实施方式

[0035] 下面通过具体实施例对本发明作进一步说明。

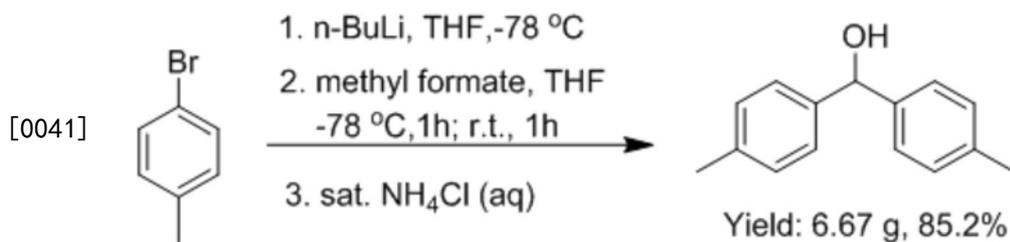
[0036] 实施例中使用的原料和试剂:所有金属有机反应都在N₂保护下进行,溶剂均经干燥除氧处理,CH₂Cl₂(分析纯),用4Å分子筛预干燥后在N₂气氛下经CaH₂回流,使用前蒸出。甲苯经分子筛脱水,在N₂保护下加入Na回流,使用前蒸出。高纯N₂和聚合级乙烯单体使用前除氧干燥。无水乙醇(分析纯),直接使用。DME(1,2-二甲氧基乙烷)(分析纯),用4Å分子筛干燥。

[0037] 实施例1

[0038] 1、配体A的合成

[0039] (1) 将4-甲基溴苯(12.6g,73.8mmol,1.0当量)溶解在无水四氢呋喃(75mL)中并在N₂氛围下冷却至-78℃。逐滴加入正丁基锂(46.2mL,1.6M己烷溶液,73.8mmol,1.0当量),并将所得悬浮液在-78℃下搅拌1小时。然后在10分钟内滴加甲酸甲酯(2.22g,36.9mmol,0.5当量)的四氢呋喃(15mL)溶液,将混合物在-78℃下搅拌1小时,然后在室温下搅拌1小时。加入饱和氯化铵(水溶液,100mL),用乙醚(3×30mL)萃取混合物。结合的有机层用盐水(2×30mL)洗涤,经无水Na₂SO₄干燥,并真空浓缩。通过真空蒸馏纯化粗产物,得到无色油状物(6.67g,产率85.2%)。

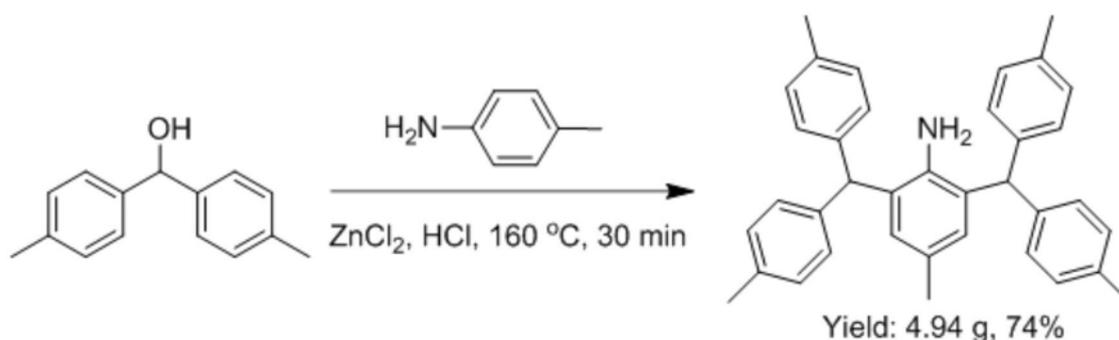
[0040] 化学反应式如下:



[0042] (2) 将对甲苯胺 (1.44g, 13.5mmol, 1.0当量) 和二(对甲基苯甲基) 甲醇 (5.71g, 27.0mmol, 2.0当量) 的混合物加热至120℃。向混合物中加入无水氯化锌 (0.92g, 6.8mmol, 0.5当量) 的浓盐酸 (1.13mL, 37%, 在H₂O中, 1.0当量) 溶液 (放热+强烈鼓泡), 温度升至160℃。在160℃下30分钟后, 将反应混合物冷却至室温并溶解在CH₂Cl₂ (200mL) 中。用水 (3×100mL) 洗涤CH₂Cl₂层, 并用无水硫酸镁干燥。将溶液浓缩至20mL。将产物用200ml甲醇冲刷并用甲醇 (3×100mL) 洗涤。得到所需的苯胺为白色结晶固体, 收率74.0% (4.94g)。

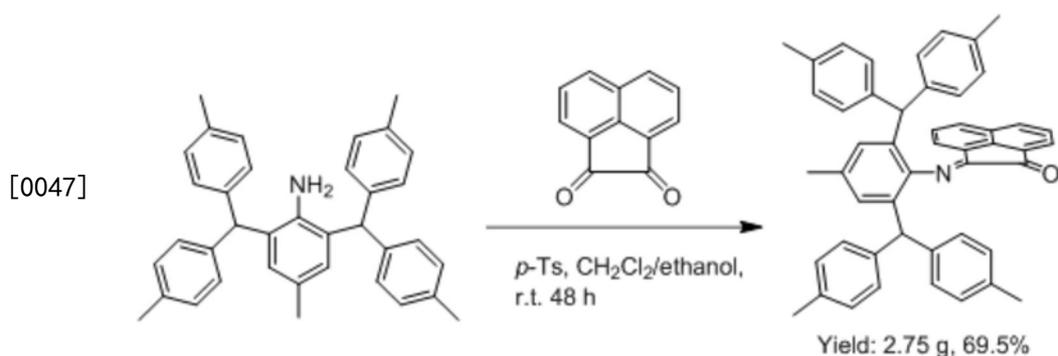
[0043] 化学反应式如下:

[0044]



[0045] (3) 2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯胺 (2.97g, 6mmol, 1.0当量) 和1,2-二酮萘烯 (1.09g, 6mmol, 1.0当量) 的混合物溶于5mL乙醇和100mL含有催化剂对甲苯磺酸 (0.06g) 的CH₂Cl₂溶液中, 并在室温下搅拌48小时。减压蒸馏, 得到粗产物, 将其在硅胶柱中用石油醚-乙酸乙酯 (v/v=30:1) 进行色谱分离。得到2.75g产物, 为红色粉末, 产率69.5%。

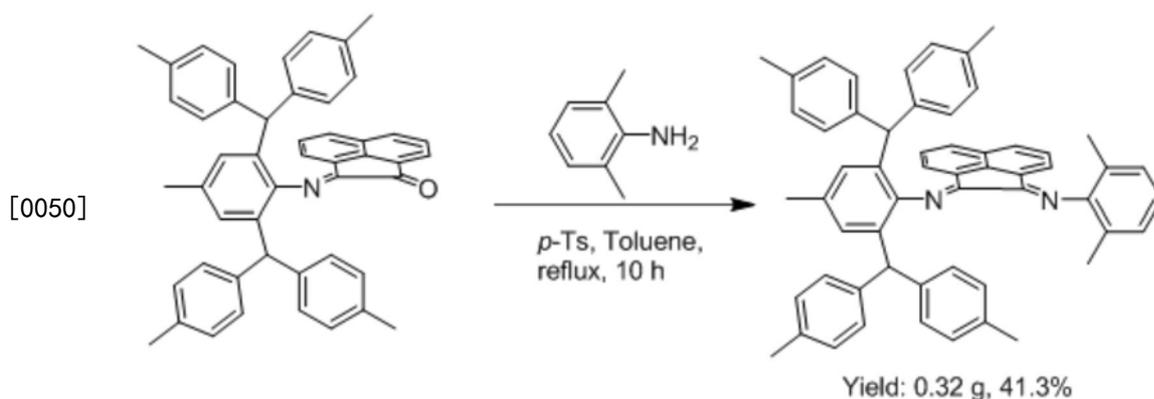
[0046] 化学反应式如下:



[0048] (4) 2-((2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)-1-萘醌 (0.66g, 1mmol, 1.0当量), 2,6-二甲苯胺 (0.24g, 2mmol, 2.0当量) 和对甲苯磺酸 (10mg) 的甲苯 (30mL) 溶液回流10小时, 直到TLC板上有一个主点。使用硅胶柱色谱法分离所需化合物, 用石油醚-乙酸乙酯 (v/v=40:1) 洗脱。得到纯化合物, 为黄色固体 (41.3%, 0.32g)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ7.70 (d, J=8.2Hz, 1H, aryl-H), 7.57 (d, J=8.2Hz, 1H, aryl-H), 7.24 (d, J

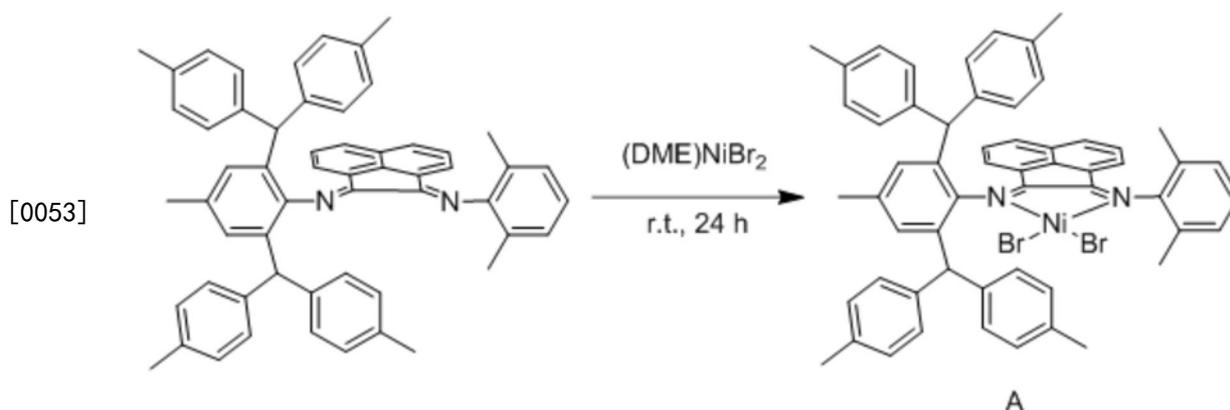
=7.5Hz, 1H, aryl-H), 7.17 (d, J=7.5Hz, 2H, aryl-H), 7.09-6.99 (m, 9H, aryl-H), 6.93-6.88 (m, 1H, aryl-H), 6.79 (dd, J=9.8, 7.6Hz, 6H, aryl-H), 6.53 (d, J=7.1Hz, 1H, aryl-H), 6.30 (d, J=7.8Hz, 4H, aryl-H), 5.92 (d, J=7.1Hz, 1H, aryl-H), 5.51 (s, 2H, CH(PhMe)₂), 2.29 (s, 6H, CH(PhMe)₂), 2.27 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.23 (s, 6H, aryl-CH₃), 1.63 (s, 6H, CH(PhMe)₂). ¹³C NMR (126MHz, CDCl₃) δ163.72 (N=C), 161.66 (N=C), 149.53, 146.89, 140.60, 139.87, 139.14, 135.50, 134.71, 132.54, 129.94, 129.87, 129.55, 129.03, 128.90, 128.57, 128.51, 128.47, 128.42, 128.40, 127.01, 126.99, 125.01, 124.59, 123.74, 121.68, 51.65 (CH(PhMe)₂), 29.84 (Ar-CH₃), 21.67 (CH(PhMe)₂), 21.13 (CH(PhMe)₂), 20.42 (aryl-CH₃), 18.29 (aryl-CH₃). ESI-MS (m/z): calcd for C₅₇H₅₁N₂: [M+H]⁺763.4052, found: 763.4066.

[0049] 化学反应式如下:



[0051] 2、镍配合物A的合成

[0052] 在N₂保护下,向100mL干燥的反应管中加入上述配体(0.38g,0.50mmol),再加入NiBr₂(DME)(0.15g,0.50mmol)和20mL CH₂Cl₂,在室温下搅拌反应24小时,过滤悬浮液,母液在真空下除去溶剂,残留物用乙醚(3×15mL)洗涤,真空干燥后得到粉末状固体镍配合物A 0.43g。产率为87%。



[0054] 元素分析数据为:Anal. Calcd for C₅₇H₅₀Br₂N₂Ni: C, 69.75; H, 5.13; N, 2.85. Found: C, 69.53; H, 4.99; N, 2.68.

[0055] 2、乙烯聚合

[0056] 将带有磁搅拌子的100mL聚合瓶真空-氮气循环置换三次,在N₂气氛下,先加入30mL甲苯溶液,通入乙烯,使乙烯充分吸收直至饱和,然后用带有刻度的注射器将助催化剂(MAO)按照n(MAO)/n(Ni)=600(其中n(Ni)=5μmol)加入反应瓶中,调节乙烯通入量使聚合

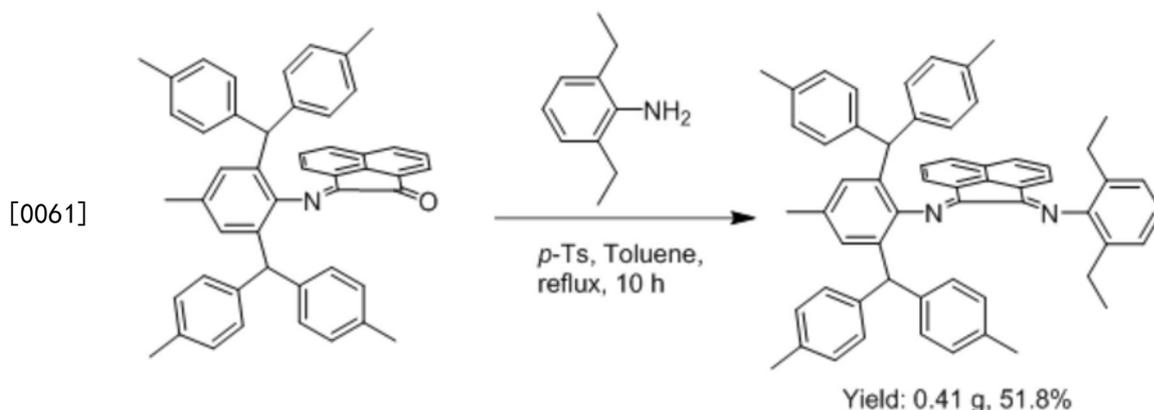
体系的压力维持在8.0atm,设定温度为25℃并维持反应搅拌10分钟后,再用注射器加入镍配合物A的甲苯溶液(2mL,5 μ mol)。在20℃下,将乙烯聚合反应进行10分钟后,加入5%酸化甲醇溶液(100mL)终止反应,振荡沉淀出聚合产物。过滤沉淀物,用无水MeOH充分洗涤,50℃真空干燥24小时,得聚乙烯8.59g,活性为 1.03×10^7 g PE/(mol Nih)。重均分子量为 8.98×10^6 g mol⁻¹,分子量分布1.71,支化度为64个支链/1000C。

[0057] 实施例2

[0058] 1、配体B的合成

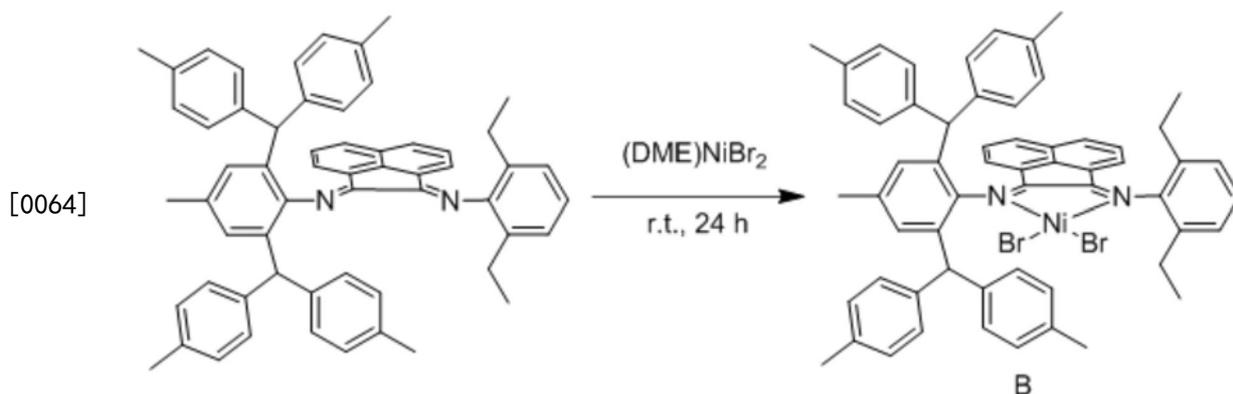
[0059] 2-((2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)-1-酮茚烯(0.66g,1mmol,1.0当量),2,6-二乙基苯胺(0.30g,2mmol,2.0当量)和对甲苯磺酸(10mg)的甲苯(30mL)溶液回流10小时,直到TLC板上有一个主点。使用硅胶柱色谱法分离所需化合物,用石油醚-乙酸乙酯(v/v=40:1)洗脱。得到纯化合物,为黄色固体(51.8%,0.41g)。¹H NMR(500MHz,CDCl₃) δ 8.49(d,J=8.3Hz,2H,naphtha-H),8.45(d,J=8.2Hz,2H,naphtha-H),7.98(m,2H,naphtha-H),7.48(m,1H,aryl-H),7.13(d,J=7.5Hz,8H,aryl-H),7.10(m,2H,aryl-H),7.05(d,J=7.1,8H,aryl-H),6.99(s,2H,aryl-H),5.48(s,2H,CH(PhMe)₂),2.71(m,4H,CH₂CH₃),2.19(s,12H,CH(PhMe)₂),2.18(s,3H,Ar-CH₃),1.18(m,6H,CH(PhMe)₂)。 ¹³C NMR(126MHz,CDCl₃) δ 161.32(N=C),161.06(N=C),150.53,148.89,141.80,140.49,137.12,136.51,135.71,133.74,131.19,130.87,129.55,129.30,128.90,128.17,127.51,124.97,123.82,120.40,51.62(CH(PhMe)₂),23.84(CH₂CH₃),21.95(Ar-CH₃),21.13(CH(PhMe)₂),14.52(CH₂CH₃)。ESI-MS(m/z):calcd for C₅₉H₅₄N₂: [M+H]⁺791.1037,found:791.1029。

[0060] 化学反应式如下:



[0062] 2、镍配合物B的合成

[0063] 在N₂保护下,向100mL干燥的反应管中加入上述配体(0.40g,0.50mmol),再加入NiBr₂(DME)(0.15g,0.50mmol)和20mL CH₂Cl₂,在室温下搅拌反应24小时,过滤悬浮液,母液在真空下除去溶剂,残留物用乙醚(3 \times 15mL)洗涤,真空干燥后得到粉末状固体镍配合物B 0.41g。产率为81%。



[0065] 元素分析数据为: Anal. Calc. for C₅₉H₅₄Br₂N₂Ni: C, 70.19; H, 5.39; N, 2.77. Found: C, 70.11; H, 5.42; N, 2.73.

[0066] 3、乙烯聚合

[0067] 将带有磁搅拌子的100mL聚合瓶真空-氮气循环置换三次,在N₂气氛下,先加入30mL甲苯溶液,通入乙烯,使乙烯充分吸收直至饱和,然后用带有刻度的注射器将助催化剂(MAO)按照n(MAO)/n(Ni)=600(其中n(Ni)=5μmol)加入反应瓶中,调节乙烯通入量使聚合体系的压力维持在8.0atm,设定温度为25℃并维持反应搅拌10分钟后,再用注射器加入镍配合物B的甲苯溶液(2mL,5μmol)。在20℃下,将乙烯聚合反应进行10分钟后,加入5%酸化甲醇溶液(100mL)终止反应,振荡沉淀出聚合产物。过滤沉淀物,用无水MeOH充分洗涤,50℃真空干燥24小时,得聚乙烯8.18g,活性为0.98×10⁷g PE/(mol Ni·h)。重均分子量为9.14×10⁶g mol⁻¹,分子量分布1.67,支化度为62个支链/1000C。

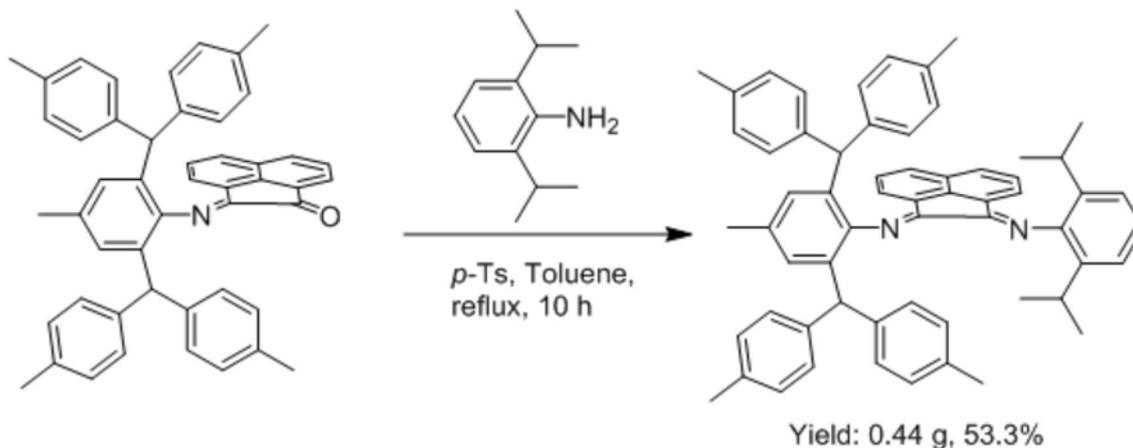
[0068] 实施例3

[0069] 1、配体C的合成

[0070] 2-((2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)-1-酮萘烯(0.66g,1mmol,1.0当量),2,6-二异丙基苯胺(0.35g,2mmol,2.0当量)和对甲苯磺酸(10mg)的甲苯(30mL)溶液回流10小时,直到TLC板上有一个主点。减压蒸馏,将剩余溶液用甲醇(100mL)稀释。过滤分离黄色固体,然后用二氯甲烷和正己烷重结晶(53.3%,0.44g)。¹H NMR(500MHz,CDCl₃) δ7.66(d,J=8.2Hz,1H),7.50(d,J=8.2Hz,1H),7.31-7.26(m,3H),7.23-7.19(m,1H),7.03(dd,J=19.8,8.1Hz,8H),6.79(dd,J=14.5,8.4Hz,7H),6.44(d,J=7.1Hz,1H),6.25(d,J=7.8Hz,4H),5.72(d,J=7.1Hz,1H),5.54(s,2H,CH(PhMe)₂),3.24-3.13(m,2H,CH(CH₃)₂),2.30(s,6H,CH(PhMe)₂),2.28(s,3H,Ar-CH₃),1.62(s,6H,CH(PhMe)₂),1.28(d,J=6.8Hz,6H,CH(CH₃)₂),1.02(d,J=6.9Hz,6H,CH(CH₃)₂)。 ¹³C NMR(126MHz,CDCl₃) δ163.92(N=C),162.32(N=C),147.28,146.96,140.94,140.11,139.88,138.94,135.88,135.54,135.47,134.69,132.59,132.53,129.85,129.68,129.57,129.46,129.26,129.00,128.93,128.81,128.62,128.56,128.38,128.11,127.99,126.96,126.83,126.58,124.65,124.51,124.42,123.64,123.59,123.47,122.83,51.51(CH(PhMe)₂),29.84(CH(CH₃)₂),28.62(CH(CH₃)₂),24.37(CH(CH₃)₂),23.84(CH(CH₃)₂),23.55(CH(CH₃)₂),23.27(CH(CH₃)₂),21.66(CH(PhMe)₂),21.12(CH(PhMe)₂),20.43(Ar-CH₃)。ESI-MS(m/z):calcd for C₆₁H₅₉N₂: [M+H]⁺ 819.4678,found:819.4694.

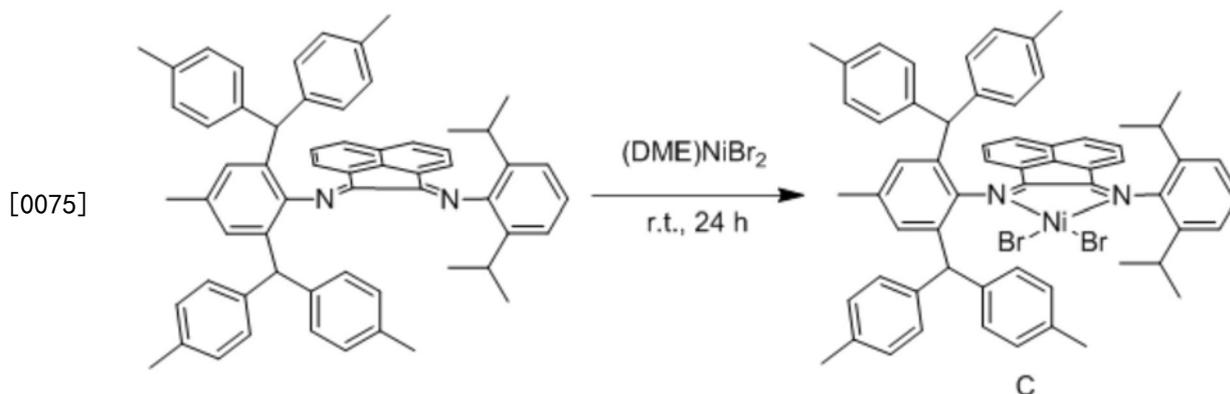
[0071] 化学反应式如下:

[0072]



[0073] 2、镍配合物C的合成

[0074] 在 N_2 保护下,向100mL干燥的反应管中加入上述配体(0.41g,0.50mmol),再加入 $NiBr_2$ (DME)(0.15g,0.50mmol)和20mL CH_2Cl_2 ,在室温下搅拌反应24小时,过滤悬浮液,母液在真空下除去溶剂,残留物用乙醚(3×15mL)洗涤,真空干燥后得到粉末状固体镍配合物C 0.47g。产率为91%。



[0076] 元素分析数据为:Anal.Calcd for $C_{61}H_{58}Br_2N_2Ni$:C,70.61;H,5.63;N,2.70.Found:C,70.75;H,5.73;N,2.47.

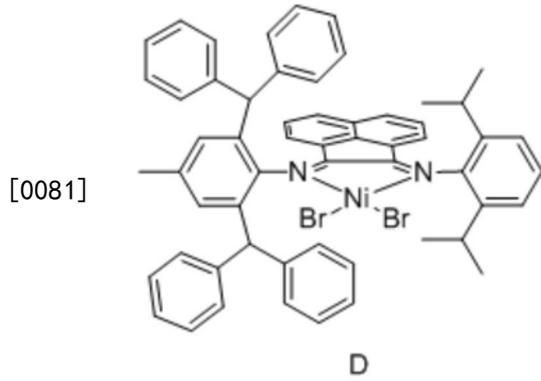
[0077] 3、乙烯聚合

[0078] 将带有磁搅拌子的100mL聚合瓶真空-氮气循环置换三次,在 N_2 气氛下,先加入30mL甲苯溶液,通入乙烯,使乙烯充分吸收直至饱和,然后用带有刻度的注射器将助催化剂(MAO)按照 $n(MAO)/n(Ni) = 600$ (其中 $n(Ni) = 5\mu mol$)加入反应瓶中,调节乙烯通入量使聚合体系的压力维持在8.0atm,设定温度为 $25^\circ C$ 并维持反应搅拌10分钟后,再用注射器加入镍配合物C的甲苯溶液(2mL, $5\mu mol$)。在 $20^\circ C$ 下,将乙烯聚合反应进行10分钟后,加入5%酸化甲醇溶液(100mL)终止反应,振荡沉淀出聚合产物。过滤沉淀物,用无水MeOH充分洗涤, $50^\circ C$ 真空干燥24小时,得聚乙烯9.01g,活性为 1.08×10^7 g PE/(mol Ni h)。重均分子量为 9.91×10^6 g mol $^{-1}$,分子量分布1.65,支化度为71个支链/1000C。

[0079] 对比实施例1

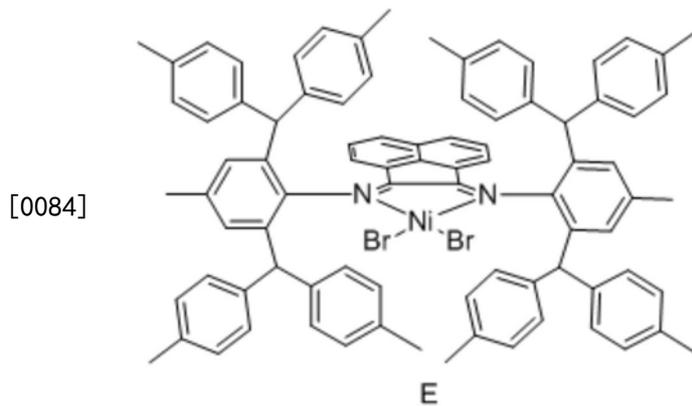
[0080] 用2,6-二(二苯甲基)-4-甲基苯胺和2,6-二异丙基苯胺与茚醌反应得到类似结构的 α -二亚胺镍(II)配合物D进行乙烯聚合:聚合条件与实施例3所述3的条件一致,催化活性为 7.8×10^6 g PE/(mol Ni h)。重均分子量为 8.42×10^5 g mol $^{-1}$,分子量分布2.77,支化度为

51个支链/1000C。



[0082] 对比实施例2

[0083] 用2,6-二(二对甲基苯甲基)-4-甲基苯胺对称结构的 α -二亚胺镍(II)配合物E进行乙烯聚合:聚合条件与实施例1所述3的条件一致,催化活性为 3.2×10^6 g PE/(mol Ni h)。重均分子量为 3.25×10^6 g mol⁻¹,分子量分布1.82,支化度为27个支链/1000C。



[0085] 产品机械性能检测:

[0086] 本发明还研究了聚烯烃样品的机械性能,主要包括拉伸强度及断裂伸长率及弹性恢复性。与商用POE8150(有25%的辛烯参与共聚)进行一些比较,结果如下表1,本发明所涉及的镍金属催化剂一步法催化乙烯聚合得到的聚烯烃弹性体机械性能与商品POE8150相当。(A、B、C分别指的是实施例1-3得到的聚烯烃样品。D、E分别指的是对比实施例1和对比实施例2得到的聚烯烃样品)

[0087] 表1机械性能对比

[0088]

样品	辛烯含量%	断裂强度 MPa	断裂伸长率%	弹性恢复率 SR%
POE8150	25	15.4	750	83
A	-	15.9	852	81
B	-	13.0	946	81
C	-	14.4	661	83
D	-	13.1	733	84
E	-	17.4	531	82

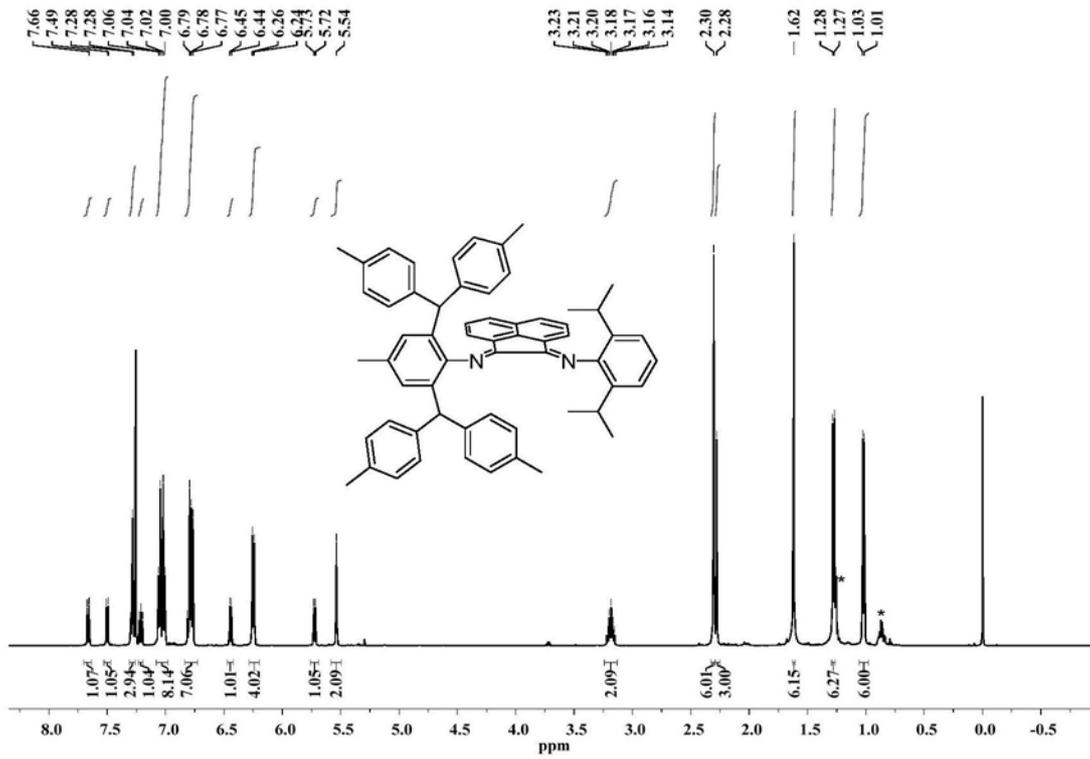


图1

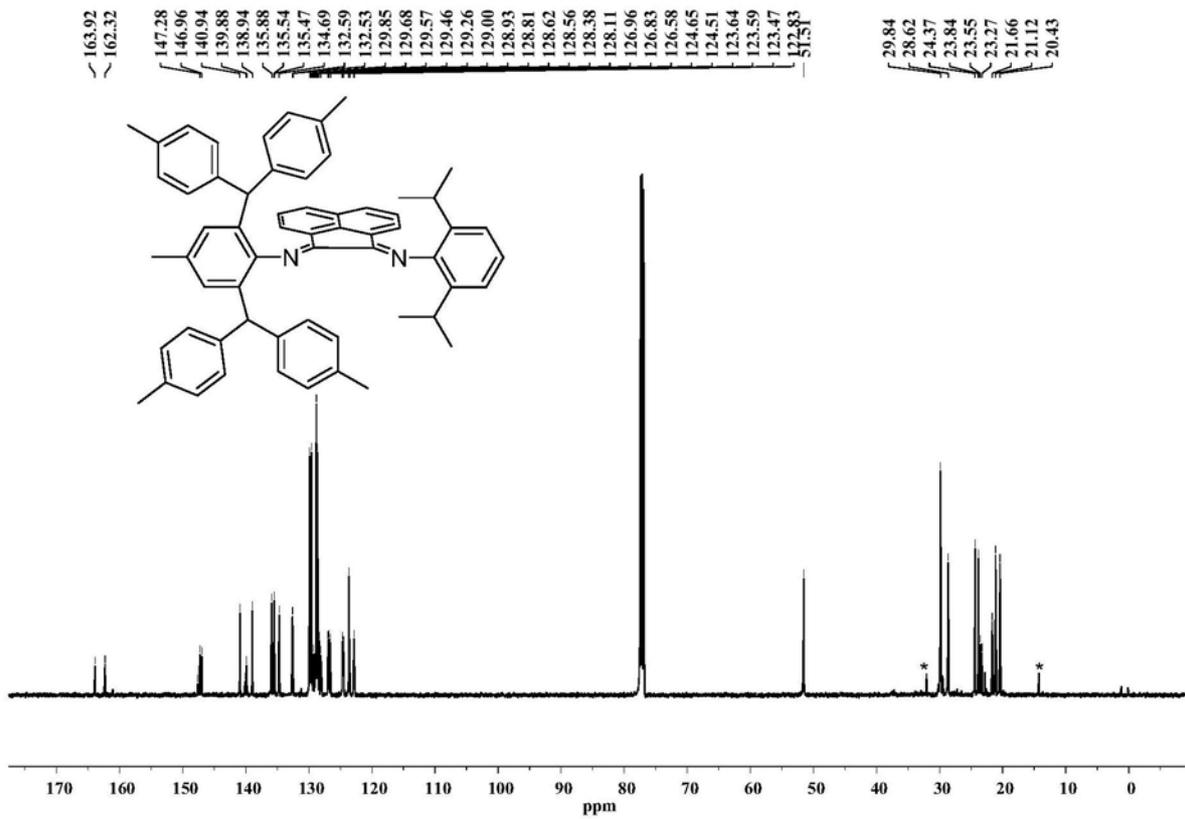


图2