



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108003094 B

(45)授权公告日 2020.04.17

(21)申请号 201711171977.X

C08F 4/70(2006.01)

(22)申请日 2017.11.22

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108003094 A

US 4248949 A,1981.02.03,
CN 1715300 A,2006.01.04,
CN 103421049 A,2013.12.04,
Katrin Nienkemper,等.(N-

(43)申请公布日 2018.05.08

(73)专利权人 中国科学技术大学
地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路
96号

Arylaminomethyl)pyridine-N-oxides:
Synthesis and characterization of
potential ligand systems and the
formation of their N,O-chelate aluminum
complexes.《Journal of Organometallic
Chemistry》.2008,第693卷(第18期),第3063-
3073页.

(72)发明人 陈昶乐 邹陈

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 赵青朵

M. Brasse,等.Nickel 2-Iminopyridine
N-Oxide (PymNox) Complexes: Cationic
Counterparts of Salicylaldiminate-Based
Neutral Ethylene Polymerization
Catalysts.《Organometallics》.2008,第27卷
(第18期),第4711-4723页.

(51)Int.Cl.

C07D 213/89(2006.01)

C07D 409/14(2006.01)

C07F 15/04(2006.01)

C08F 110/02(2006.01)

C08F 210/02(2006.01)

C08F 220/68(2006.01)

审查员 王沙沙

权利要求书2页 说明书23页

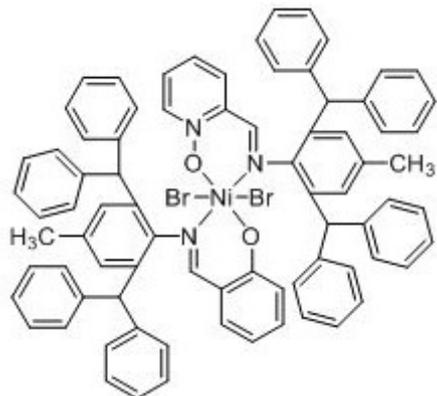
(54)发明名称

配体、其制备方法、镍配合物、其制备方法及其应用

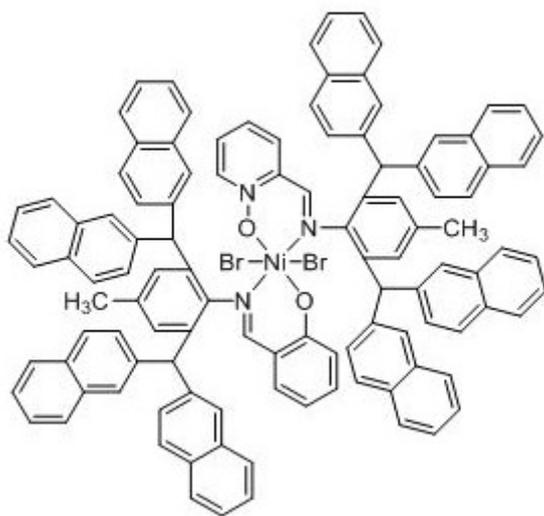
(57)摘要

本发明提供了一种具有式(I)结构的配体、其制备方法;本申请还提供了一种以上述配体为基的具有式(II)或式(III)结构的大位阻芳环调控的吡啶-NO自由基型镍配合物、其制备方法及其应用。本申请提供的上述镍配合物作为催化剂能够催化C2~C6的低碳烯烃聚合或共聚;对于C2~C6的低碳烯烃聚合具有很高的热稳定性和活性,产生具有可调控分子量分布和支化度的超高分子量的聚低碳烯烃。

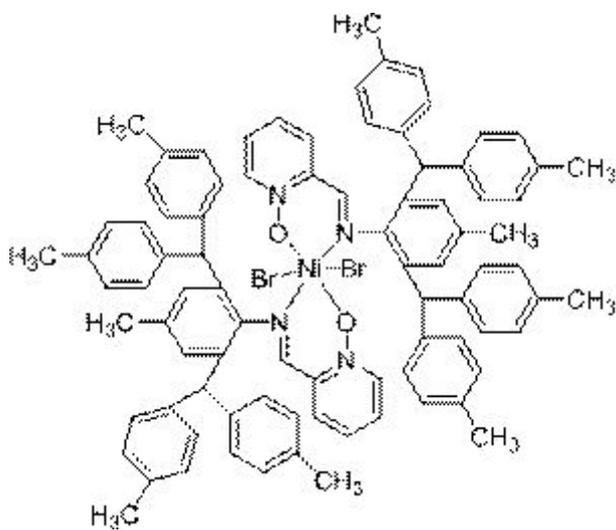
1. 一种具有式(II₁)、(II₂)、(II₄)或(III₁)结构的镍配合物；



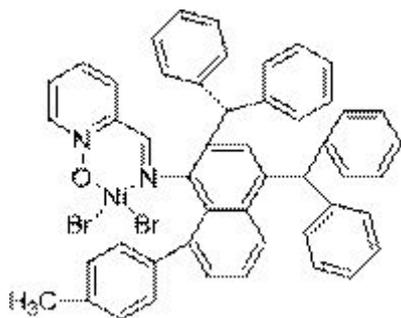
(II₁)；



(II₂)；



(II₄)；

(III₁)。

2. 权利要求1所述的镍配合物的制备方法,包括:
将配体与镍化合物在有机溶剂中反应,得到镍配合物;
所述镍化合物为(DME)NiX₂;
其中,DME为乙二醇二甲醚,X为卤素。
3. 一种C₂~C₆的低碳烯烃聚合的制备方法,包括:
在权利要求1所述镍配合物的催化作用下,将C₂~C₆的低碳烯烃聚合,得到低碳烯烃聚合物。
4. 一种C₂~C₆的低碳烯烃和10-烯酸甲酯共聚的制备方法,包括:
在权利要求1所述镍配合物的催化作用下,将C₂~C₆的低碳烯烃和10-烯酸甲酯共聚反应,得到共聚物。

配体、其制备方法、镍配合物、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂技术领域,尤其涉及配体、其制备方法、镍配合物、其制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 聚烯烃由于优异的物理机械性能和相对低廉的价格,成为当代社会生活生产中的不可或缺的材料之一。在烯烃聚合工艺中,催化剂决定着烯烃聚合行为、聚合物的颗粒形态以及聚合物的结构和性能。烯烃聚合催化剂的不断发展,使得聚烯烃产品种类趋于丰富,性能优异,促进了整个聚烯烃工业的发展。目前,聚烯烃的需求量是仍然是十分巨大的,因此对于聚烯烃催化剂的研究占据了最为重要的地位。

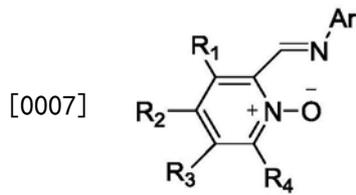
[0003] 发展新的催化剂是发明高性能聚烯烃材料的关键,而配体的设计在催化剂的设计中至关重要。基于各种配体合成的过渡金属催化剂,已经在烯烃聚合领域发挥了关键作用。在众多配体中,亚胺可能是最常见的结构之一。显著的实例包括吡咯亚胺,吡啶-亚胺、吡啶-二亚胺、 β -二亚胺、水杨醛亚胺、 α -二亚胺。这些亚胺配体通常由醛或酮与各种苯胺的缩合反应制备。因此,开发新的苯胺分子将能够产生一系列新的亚胺基配体和相应的一系列新的烯烃聚合催化剂。例如,Long等利用了一种新型的二苯甲基苯胺,并制备了几种高性能 α -二亚胺镍催化剂。随后,Chen等在对位设计了一些具有不同取代基(Me, MeO, Cl, CF₃)的二苯基苯胺,相应的 α -二亚胺钯催化剂在乙烯聚合和乙烯-丙烯酸甲酯共聚中显示出很好的性能。最近,Chen等开发了两种具有二萘基和二苯并噻吩基的新型苯胺,并证明了相应的 α -二亚胺钯催化剂的性质可以进一步提高烯烃聚合和共聚。Chen等还合成了芳基萘胺,并显示出相应的吡啶-亚胺镍催化剂的极好的性能。Campora等人报道了一些2-亚氨基吡啶N-氧化物镍络合物。

[0004] 上述镍催化剂在乙烯聚合中显示出非常有趣的性能:首先,在非常低的助催化剂MMAO下,可达到非常高的活性(可达到 $3.0 \times 10^6 \text{g} (\text{mol Ni h}^{-1})$);其次,这类催化剂的聚乙烯分子量较低(M_n 至 1.5×10^3);第三,这种类型的催化剂热较不稳定,在50°C下观察到非常低的活性。所以,需要通过引入新的大位阻芳基来提高催化剂的热稳定性,提高催化活性和聚合物分子量。因此,一种大位阻芳基调控的吡啶-NO自由基型镍催化剂被设计与合成,相应的镍催化剂在乙烯均聚和共聚上的性质被研究。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题在于提供一种镍催化剂,本申请提供的镍催化剂用于C₂~C₆低碳烯烃均聚或共聚具有较高的热稳定性、催化活性和聚合物分子量。

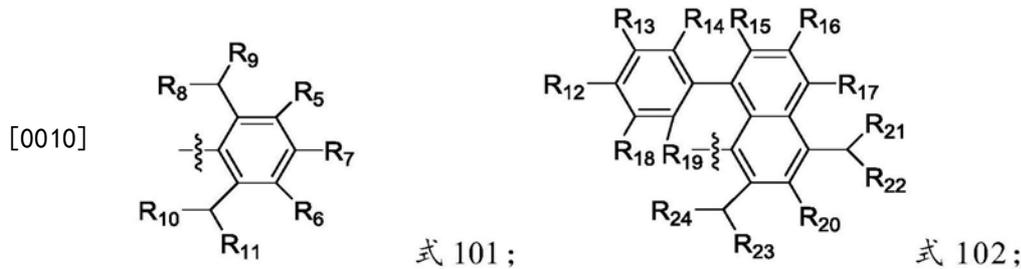
[0006] 有鉴于此,本申请提供了一种具有式(I)结构的配体,



(I);

[0008] 其中,所述R₁、R₂、R₃和R₄独立地选自氢、C₁~C₆的烃基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烃基、苯基或取代的苯基;

[0009] 所述Ar具有式101或式102结构:



[0011] 其中,所述R₅、R₆、R₇、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉和R₂₀独立地选自氢、C₁~C₆的烃基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烃基、苯基或取代的苯基;

[0012] 所述R₈、R₉、R₁₀和R₁₁独立地选自氢、C₂~C₆的烃基、卤素、硝基、C₂~C₆的取代烃基、苯基、取代的苯基、萘基、取代的萘基、苯并噻吩基或取代的苯并噻吩基;

[0013] 所述R₂₁、R₂₂、R₂₃和R₂₄独立地选自氢、C₁~C₆的烃基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烃基、苯基或取代的苯基。

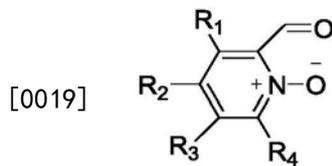
[0014] 优选的,所述R₁、R₂、R₃和R₄中1~3个取代基为氢、苯基或取代的苯基;所述R₈、R₉、R₁₀和R₁₁独立地选自氢、C₂~C₆的烃基、C₂~C₆的取代烃基、苯基、取代的苯基、萘基、取代的萘基、苯并噻吩基或取代的苯并噻吩基;所述R₂₁、R₂₂、R₂₃和R₂₄独立地选自氢、C₁~C₆的烃基、C₁~C₆的取代烃基、苯基或取代的苯基。

[0015] 本申请还提供了所述的配体的制备方法,包括:

[0016] 将具有式(A)结构的胺类化合物与具有式(B)结构的醛类化合物在有机溶剂中反应,得到具有式(I)结构的配体;



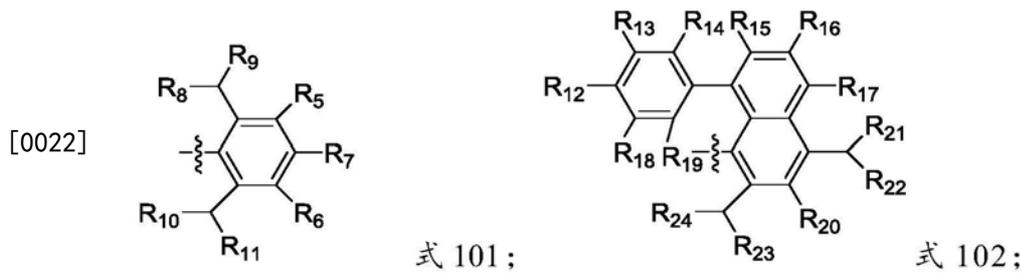
[0018] (A);



(B);

[0020] 其中,所述R₁、R₂、R₃和R₄独立地选自氢、C₁~C₆的烃基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烃基、苯基或取代的苯基;

[0021] 所述Ar具有式101或式102结构:

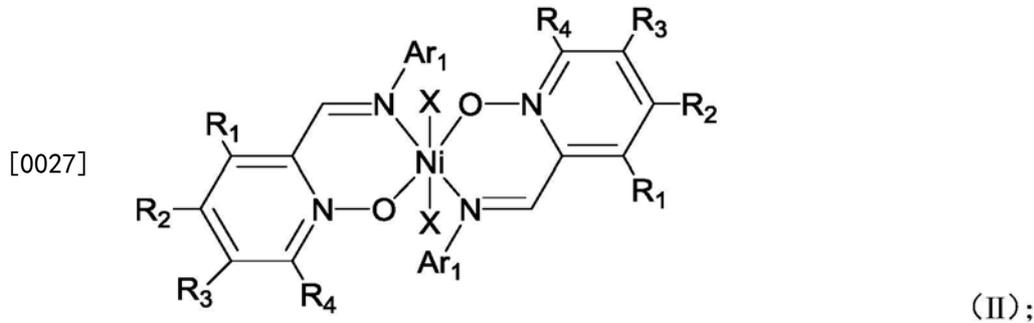


[0023] 其中,所述R₅、R₆、R₇、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉和R₂₀独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基;

[0024] 所述R₈、R₉、R₁₀和R₁₁独立地选自氢、C₂~C₆的烷基、卤素、硝基、C₂~C₆的取代烷基、苯基、取代的苯基、萘基、取代的萘基、苯并噻吩基或取代的苯并噻吩基;

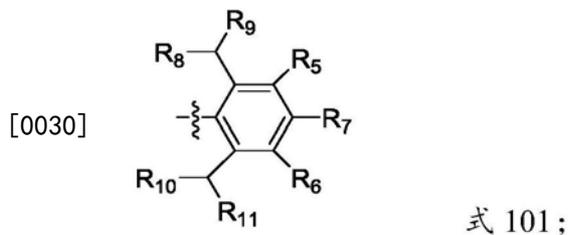
[0025] 所述R₂₁、R₂₂、R₂₃和R₂₄独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基。

[0026] 本申请提供了一种具有式(II)结构的镍配合物;



[0028] 其中,所述R₁、R₂和R₃独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基,R₄选自氢、C₁~C₆的烷基、卤素、硝基或C₁~C₆的取代烷基;

[0029] 所述Ar₁选自式101所示结构;



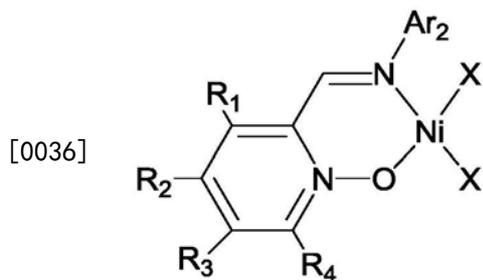
[0031] 其中,所述R₅、R₆和R₇独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基;

[0032] 所述R₈、R₉、R₁₀和R₁₁独立地选自氢、C₂~C₆的烷基、卤素、硝基、C₂~C₆的取代烷基、苯基、取代的苯基、萘基、取代的萘基、苯并噻吩基或取代的苯并噻吩基;

[0033] X为卤素。

[0034] 优选的,所述R₁、R₂和R₃中1~3个取代基为氢、苯基或取代的苯基;所述R₄为氢。

[0035] 本申请提供了一种具有式(III)结构的镍配合物;

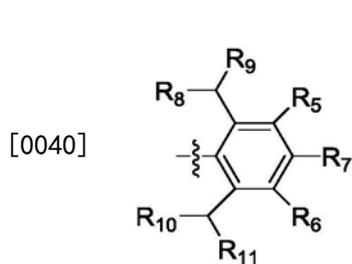


(III);

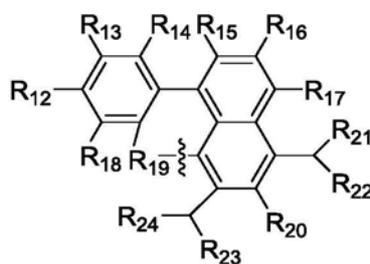
[0037] 其中, Ar₂为式101时, 所述R₁、R₂、R₃独立地选自氢、C₁~C₆的烃基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烃基、苯基或取代的苯基; R₄选自苯基或取代的苯基;

[0038] Ar₂为式102时, 所述R₁、R₂、R₃和R₄独立地选自氢、C₁~C₆的烃基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烃基、苯基或取代的苯基;

[0039] 所述Ar₂具有式101或式102结构:



式 101;



式 102;

[0041] 其中, 所述R₅、R₆、R₇、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉和R₂₀独立地选自氢、C₁~C₆的烃基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烃基、苯基或取代的苯基;

[0042] 所述R₈、R₉、R₁₀和R₁₁独立地选自氢、C₂~C₆的烃基、卤素、硝基、C₂~C₆的取代烃基、苯基、取代的苯基、萘基、取代的萘基、苯并噻吩基或取代的苯并噻吩基;

[0043] 所述R₂₁、R₂₂、R₂₃和R₂₄独立地选自氢、C₁~C₆的烃基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烃基、苯基或取代的苯基;

[0044] X为卤素。

[0045] 优选的, 所述R₁、R₂、R₃和R₄中1~3个取代基为氢、苯基或取代的苯基, Ar₂为式102。

[0046] 本申请还提供了所述的镍配合物的制备方法, 包括:

[0047] 将配体与镍化合物在有机溶剂中反应, 得到镍配合物;

[0048] 所述配体为权利要求1所述的配体, 所述镍化合物为(DME)NiX₂;

[0049] 其中, DME为乙二醇二甲醚, X为卤素。

[0050] 本申请还提供了一种C₂~C₆的低碳烯烃聚合的制备方法, 包括:

[0051] 在上述方案所述镍配合物的催化作用下, 将C₂~C₆的低碳烯烃聚合, 得到低碳烯烃聚合物。

[0052] 本申请还提供了一种C₂~C₆的低碳烯烃和10-烯酸甲酯共聚的制备方法, 包括:

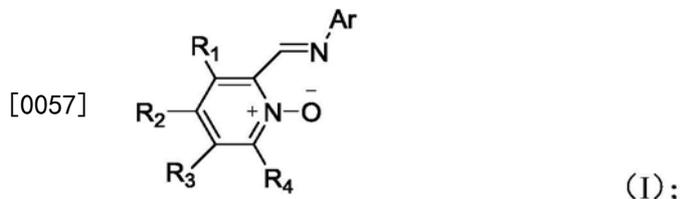
[0053] 在上述方案所述镍配合物的催化作用下, 将C₂~C₆的低碳烯烃和10-烯酸甲酯共聚反应, 得到共聚物。

[0054] 本申请提供了一种具有式(II)或式(III)结构的镍配合物, 该配合物中的Ar取代基为镍原子的一侧提供了一定的空间位阻, 降低了镍的速率, 从而使得C₂~C₆低碳烯烃均聚物或共聚物具有较高的热稳定性、分子量和聚合活性; 另一方面, 该镍配合物中的吡啶N-O结构具有共电子效应, 有利于乙烯单体和金属镍的配位效应, 从而提高聚合活性。

具体实施方式

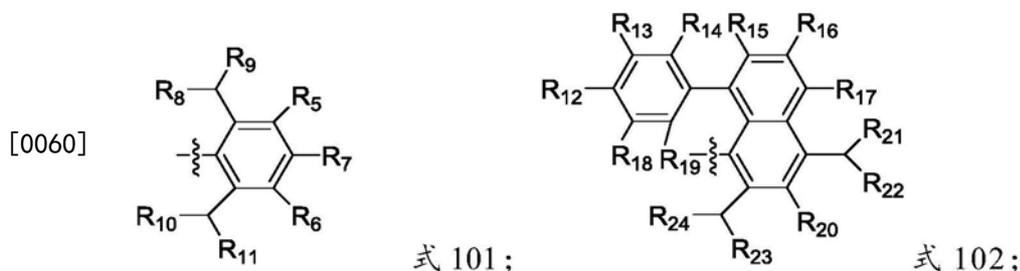
[0055] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0056] 本发明提供了一种配体,该配体用于合成镍配合物,即所述配体是所述镍配合物的基础,具体的,所述配体具有式(I)结构:



[0058] 其中,所述R₁、R₂、R₃和R₄独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基;

[0059] 所述Ar具有式101或式102结构:



[0061] 所述R₅、R₆、R₇、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉和R₂₀独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基;

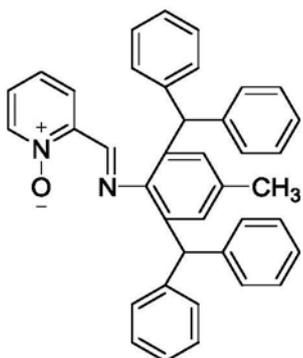
[0062] 所述R₈、R₉、R₁₀和R₁₁独立地选自氢、C₂~C₆的烷基、卤素、硝基、C₂~C₆的取代烷基、苯基、取代的苯基、萘基、取代的萘基、苯并噻吩基或取代的苯并噻吩基;

[0063] 所述R₂₁、R₂₂、R₂₃和R₂₄独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基。

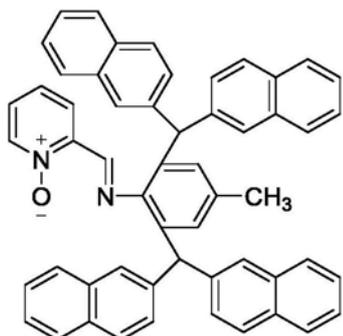
[0064] 在具体实施例中,所述R₁、R₂、R₃和R₄中1~3个取代基为氢、苯基或取代的苯基;所述R₈、R₉、R₁₀和R₁₁独立地选自氢、C₂~C₆的烷基、C₂~C₆的取代烷基、苯基、取代的苯基、萘基、取代的萘基、苯并噻吩基或取代的苯并噻吩基;所述R₂₁、R₂₂、R₂₃和R₂₄独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基。

[0065] 更具体的,所述具有式(I)结构的配体具有式(I₁)、式(I₂)、式(I₃)、式(I₄)、式(I₅)、式(I₆)、式(I₇)或式(I₈)的结构;

[0066]

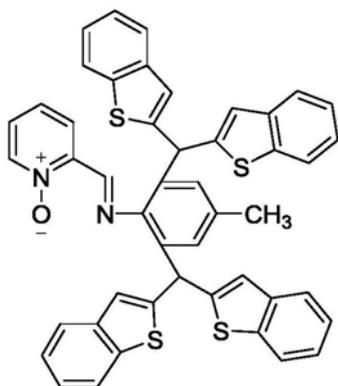


(I₁);

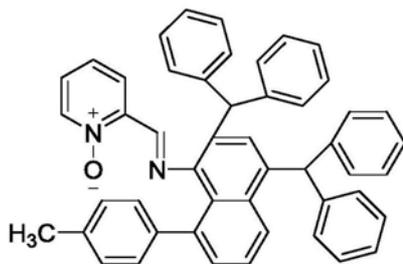


(I₂);

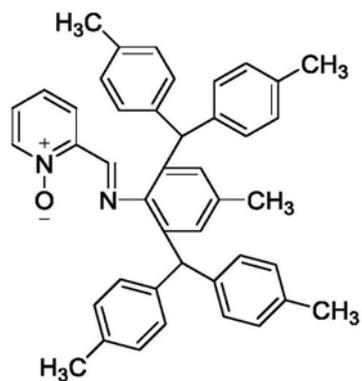
[0067]



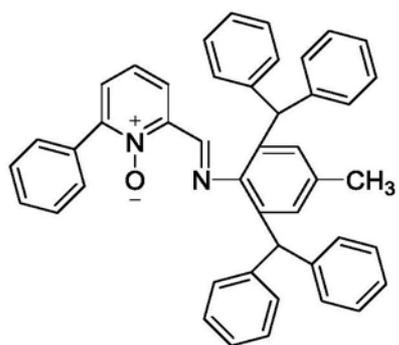
(I₃);



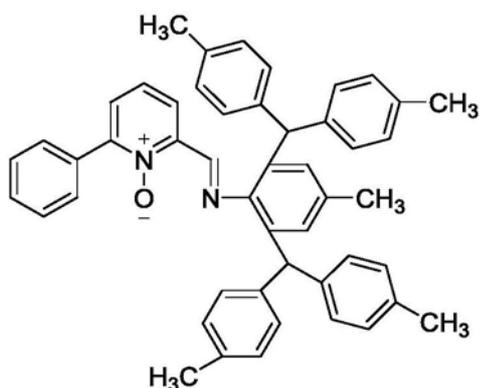
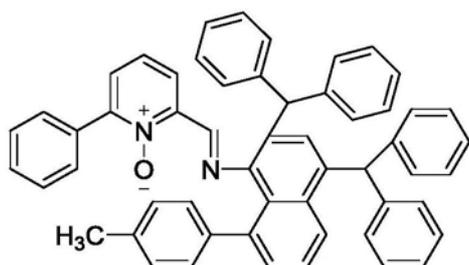
(I₄);



(I₅);

(I₆);

[0068]

(I₇);(I₈).

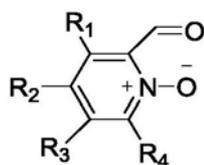
[0069] 本申请还提供了上述配体的制备方法,包括:

[0070] 将具有式(A)结构的胺与具有式(B)结构的醛在有机溶剂中反应,得到 具有式(I)结构的配体;

[0071] $\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}$

[0072] (A);

[0073]



(B);

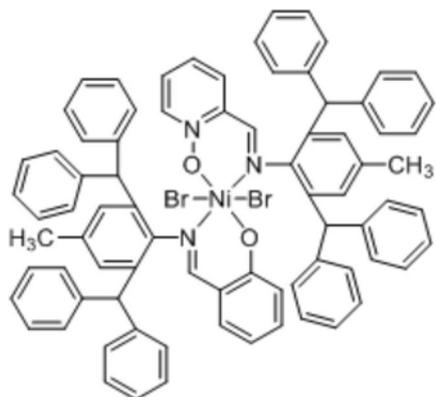
[0074] 其中,所述R₁式、R₂、R₃和式R₄B独立地选自氢、C₁~C₆的式烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基;

[0075] 所述Ar具有式101或式102结构:

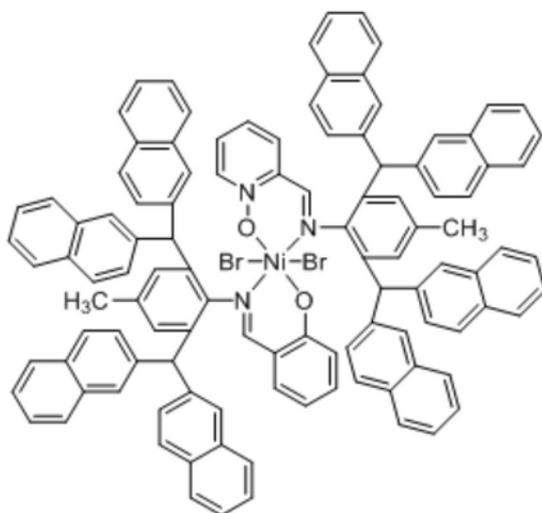
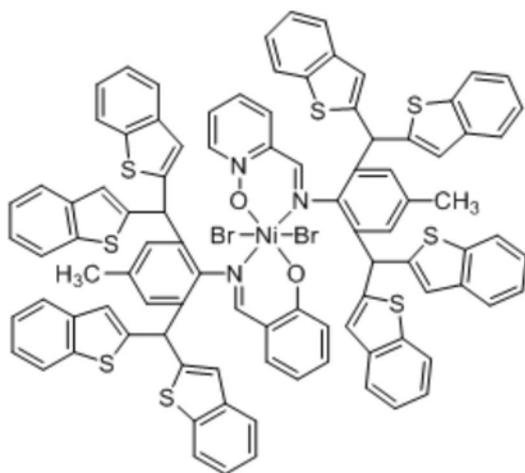
苯基、取代的苯基、萘基、取代的萘基、苯并噻吩基或取代的苯并噻吩基。

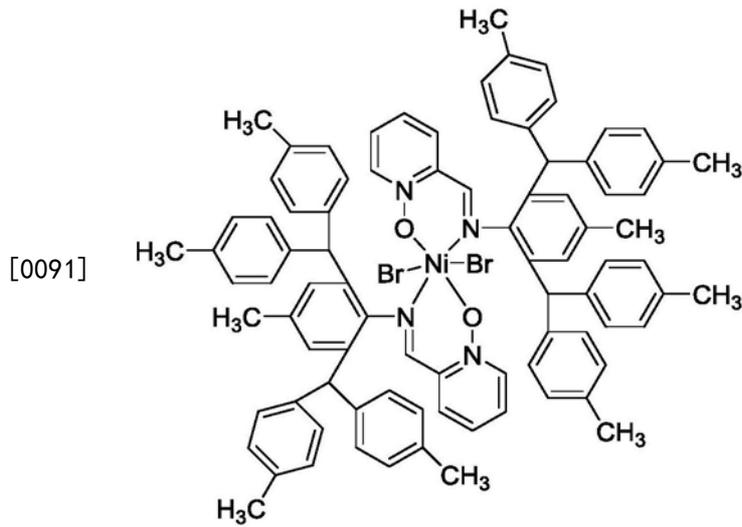
[0088] 在具体实施例中,所述 R_1 、 R_2 和 R_3 中1~3个取代基为氢、苯基或取代的苯基;所述 R_4 为氢。

[0089] 更具体的,所述镍配合物具有式(II₁)、式(II₂)、式(II₃)或式(II₄)结构;

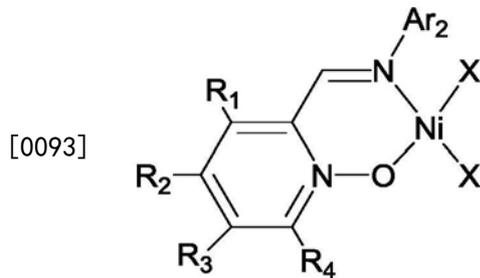
(II₁);

[0090]

(II₂);(II₃);

(II₄)。

[0092] 由于R₄的不同或Ar的不同,本申请还提供了一种具有式(III)结构的镍配合物;



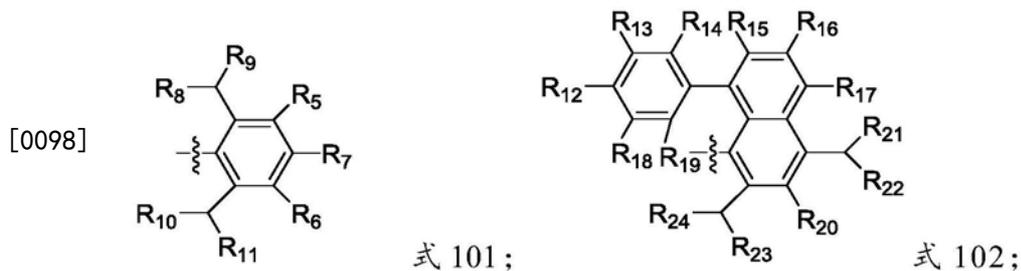
(III);

[0094] 其中,Ar₂为式101时,所述R₁、R₂、R₃独立地选自氢、C₁-C₆的烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基;

[0095] R₄选自苯基、取代的苯基;

[0096] Ar₂为式102时,所述R₁、R₂、R₃和R₄独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基;

[0097] 所述Ar₂具有式101或式102结构:



[0099] 其中,所述R₅、R₆、R₇、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉和R₂₀独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基;

[0100] 所述R₈、R₉、R₁₀和R₁₁独立地选自氢、C₂~C₆的烷基、卤素、硝基、C₂~C₆的取代烷基、苯基、取代的苯基、萘基、取代的萘基、苯并噻吩基或取代的苯并噻吩基;

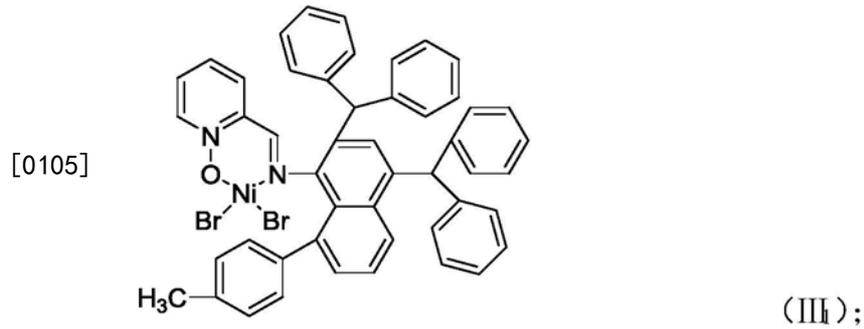
[0101] 所述R₂₁、R₂₂、R₂₃和R₂₄独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烷基、苯基或取代的苯基;

[0102] X为卤素。

[0103] 如上所述,在Ar₂具有式102时,所述R₁、R₂、R₃和R₄独立地选自氢、C₁~C₆的烷基、卤

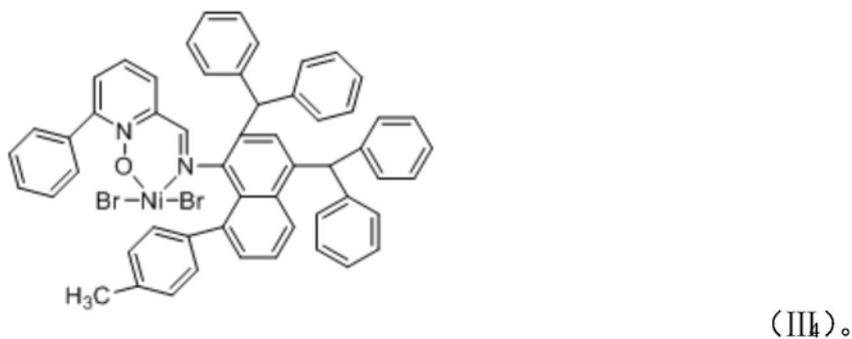
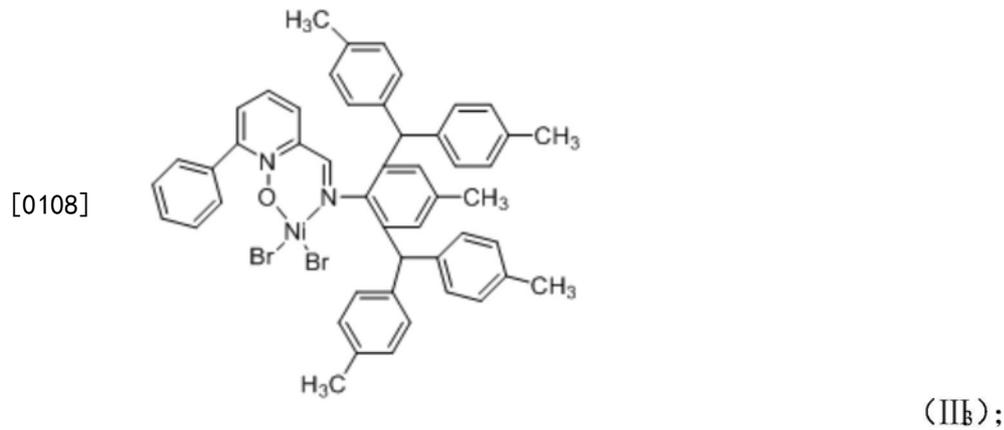
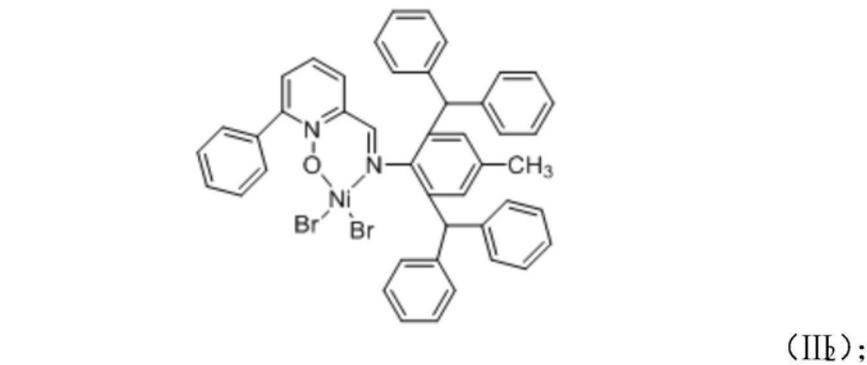
素、硝基、C₁~C₆的取代烃基、苯基或取代的苯基；

[0104] 在具体实施例中,所述镍配合物具有式(III₁)的结构;



[0106] 在Ar₂具有式101时,所述R₁、R₂、R₃独立地选自氢、C₁~C₆的烃基、卤素、硝基、C₁~C₆的取代烃基、苯基或取代的苯基;R₄选自苯基或取代的苯基;

[0107] 在具体实施例中,所述镍配合物具有式(III₂)、式(III₃)或式(III₄)结构;



[0109] 本申请还提供了所述镍配合物的制备方法,包括以下步骤:

[0110] 将配体与镍化合物在有机溶剂中反应,得到镍配合物;所述配体为上述方案的配体,所述镍化合物为(DME)NiX₂;

[0111] 其中,DME为乙二醇二甲醚,X为卤素。

[0112] 在上述制备镍配合物的过程中,所述有机溶剂为本领域技术人员熟知的有机溶剂,示例的,所述有机溶剂选自四氢呋喃、石油醚、甲苯、苯、二氯甲烷、四氯甲烷、乙醚、2,4-二氧六环和1,2-二氯乙烷中的一种或多种;在具体实施例中,所述有机溶剂选自二氯甲烷。所述配体和镍化合物的摩尔比为1:(0.1~6),在具体实施例中,所述配体与所述镍化合物的摩尔比为1:(1~3)。所述反应在-78℃回流温度下进行。所述反应的时间为1~50h;在具体实施例中,所述反应的时间为12~24h。

[0113] 本申请上述制备的镍配合物主要用于聚烯烃的制备,具体涉及C2~C6的低碳烯烃聚合与C2~C6的低碳烯烃和10-烯酸甲酯共聚;具体的,本申请提供了一种C2~C6的低碳烯烃聚合的制备方法,包括:

[0114] 在上述镍配合物的催化作用下,将C2~C6的低碳烯烃聚合,得到低碳烯烃聚合物。

[0115] 本申请还提供了一种C2~C6的低碳烯烃和10-烯酸甲酯共聚的制备方法,包括:

[0116] 在上述镍配合物的催化作用下,将C2~C6的低碳烯烃和10-烯酸甲酯共聚反应,得到共聚物。

[0117] 上述烯烃共聚或均聚的过程为本领域技术人员熟知的,此处不进行赘述;区别在于:上述烯烃聚合物采用的催化剂为本申请提供的镍配合物。上述C2~C6低碳烯烃在具体实施例中选自乙烯。实验结果表明:本申请提供的镍配合物用于烯烃聚合具有较高的催化活性和稳定性,能够产生具有可调控分子量分布和支化度的超高分子量聚低碳烯烃。

[0118] 本发明提供了一种大位阻芳环调控的吡啶-NO自由基型镍催化剂、其制备方法及其应用,该催化剂具有式(II)或(III)所示结构。该催化剂能够催化C2~C6的低碳烯烃聚合或共聚;对于C2~C6的低碳烯烃聚合具有很高的热稳定性和活性,产生具有可调控分子量分布和支化度的超高分子量的聚低碳烯烃;对于C2~C6的低碳烯烃与10-烯酸甲酯的共聚,产生具有高分子量极性单体的共聚物,且有较高的插入比。实验结果表明:该催化剂催化乙烯均聚,活性最高达到 10^7 g of PE (mol of Ni)⁻¹h⁻¹;单峰分布时重均分子量最高为3016500g/mol,分子量分布为2.49;产生双峰分布时,分子量分布最大可达到59.67;乙烯与10-烯酸甲酯的共聚产物的重均分子量最高为184700g/mol;10-烯酸甲酯插入比最高为1.50%。

[0119] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的镍配合物进行详细说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

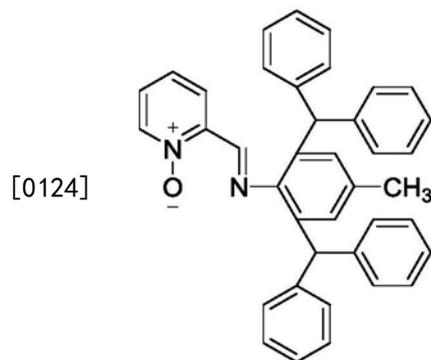
[0120] 下述实施例举例说明了本发明的具体内容,给出的数据包括配体的合成、金属化合物的合成、乙烯聚合或者共聚方法,其中配合物的合成,聚合过程都是在无水无氧下进行,所有敏感的物质存放在手套箱中,所有溶剂都经过严格干燥除水,乙烯气体通过除水除氧柱子纯化,丙烯酸甲酯通过除水除氧减压蒸馏法提纯。没有特别说明,所有的原料均通过市场购得。

[0121] 硅胶柱用200-300目的硅胶,核磁用Bruker 400MHz核磁仪器;元素分析由中国科学技术大学理化中心测定;分子量和分子量分布通过GPC测定(聚苯乙烯型柱子,HR2和HR4,箱温为45℃,使用Water 1515和Water 2414泵;流动相为四氢呋喃,流速为1.0毫升每分钟,采用多分散的聚苯乙烯为标准);质谱用Thermo LTQ Orbitrap XL (ESI+) 或者P-

SIMS-Gly of Bruker Daltonics Inc (EI+) 测定;单晶X衍射分析采用Oxford Diffraction Gemini S Ultra CCD单晶衍射仪器,Cu K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)室温辐射。

[0122] 实施例1:2-(((2,6-二苯基氢-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物的制备

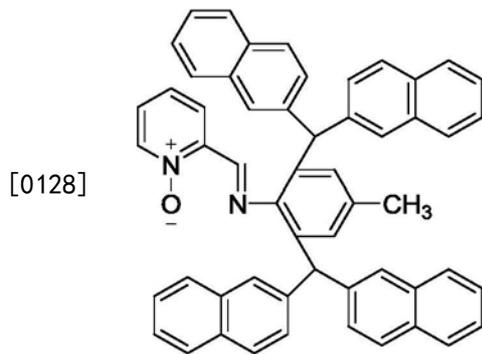
[0123] 将2-吡啶甲醛N-氧化物(123毫克,1毫摩尔),2,6-二(二苯基甲基)-4-甲基苯胺(440毫克,1毫摩尔)和对甲苯磺酸(20毫克)在甲苯(50毫升)中的混合物搅拌,在130°C保持24小时;将溶剂在减压下部分蒸发直到形成灰色固体,并将剩余的溶液在甲醇(30毫升)中稀释;通过过滤分离灰色固体,用10毫升甲醇洗涤三次,得到具有式(I₁)结构的配体2-(((2,6-二苯基氢-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物(480毫克,收率为62.9%)。
¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 8.21(Py, s, 1H), 8.06(Py, d, J=6.4Hz, 1H), 7.71(Py, d, J=8.4Hz, 1H), 7.33-7.12(m, 14H), 7.09(Py, d, J=6.8Hz, 1H), 7.03(m, 7H), 6.65(s, 2H), 5.47(s, 2H), 2.15(CH₃, s, 3H). ¹³C NMR(101MHz, CDCl₃) δ 156.35, 147.47, 145.24, 143.49, 139.63, 133.26, 132.85, 129.61, 128.98, 128.25, 127.13, 126.25, 124.66, 124.51, 51.80, 21.44. HRMS(m/z): calcd for C₃₉H₃₃ON₂: [M] 545.2587 found: 545.2605.



[0125] 实施例2:2-(((2,6-双(萘-2-基)甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物的制备

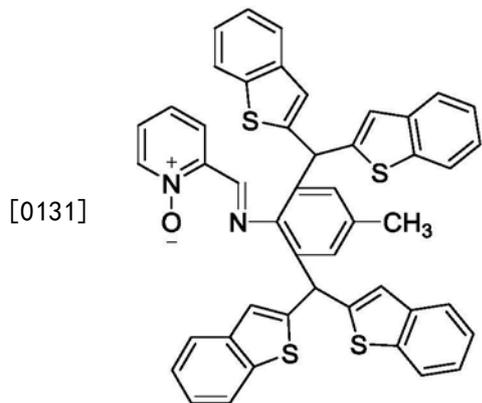
[0126] 合成步骤同实施例1,区别在于:投入了2,6-双(二(萘-2-基)甲基)-4-甲基苯胺(640毫克,1毫摩尔),得到了黄色固体(522毫克,产率72%),即具有式(I₂)结构的2-(((2,6-双(萘-2-基)甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物。

[0127] ¹H NMR(400MHz, CDCl₃) δ 8.49(Py, s, 1H), 7.93(Py, d, J=6.8Hz, 1H), 7.79(d, J=6.8Hz, 4H), 7.73(d, J=8.4Hz, 4H), 7.64(d, J=6.4Hz, 4H), 7.50(d, J=10.4Hz, 2H), 7.47-7.36(m, 12H), 7.14(t, J=9.2Hz, 1H), 6.98(t, J=8.8Hz, 1H), 6.79(s, 2H), 5.83(s, 2H), 2.13(CH₃, s, 3H). ¹³C NMR(101MHz, CDCl₃) δ 155.00, 146.72, 144.12, 139.78, 139.11, 138.39, 132.59, 132.46, 132.37, 131.55, 131.36, 131.17, 128.51, 128.42, 127.97, 127.26, 127.12, 126.84, 126.81, 126.51, 125.95, 124.96, 124.81, 124.70, 124.50, 123.43, 123.39, 51.64, 51.14, 20.35, 19.95. HRMS(m/z): calcd for C₅₅H₄₁ON₂: [M] 745.3213, found: 745.3225.

(I₂)。

[0129] 实施例3:2-((2,6-双(苯并噻吩-2-基)甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基吡啶-1-氧化物的制备

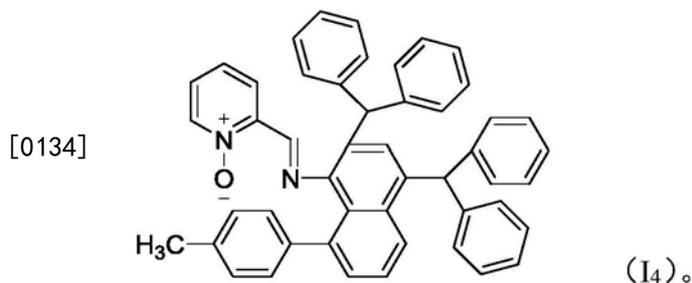
[0130] 合成步骤同实施例1,区别在于:投入了2,6-双(二(苯并噻吩-2-基)甲基)-4-甲基苯胺(666毫克,1毫摩尔),得到了黄色固体(431毫克,产率56%),即具有式(I₃)结构的2-((2,6-双(苯并噻吩-2-基)甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基吡啶-1-氧化物。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.85 (Py, s, 1H), 7.82 (Py, d, J = 8.0Hz, 1H), 7.72 (d, J=8.0Hz, 4H), 7.70 (Py, d, J=6.8Hz, 1H), 7.66 (Py, d, J= 7.2Hz, 1H), 7.53 (d, J=8.0Hz, 1H), 7.45 (d, J= 7.2Hz, 1H), 7.38-7.28 (m, 6H), 7.27 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.16 (m, 3H) 7.02 (d, J=4.0Hz, 2H), 6.95 (s, 1H), 6.75 (m, 2H), 6.55 (s, 1H), 6.36 (t, J=7.8Hz, 1H), 6.01 (s, 1H), 2.26 (CH₃, s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ150.88, 150.06, 145.42, 144.41, 144.32, 143.81, 138.96, 138.88, 138.76, 138.72, 138.68, 138.50, 138.44, 137.96, 137.61, 133.55, 128.75, 128.30, 125.73, 123.79, 123.68, 123.57, 123.53, 123.46, 123.42, 123.35, 123.15, 123.11, 122.84, 122.81, 122.75, 122.63, 122.60, 122.56, 122.55, 121.68, 121.36, 121.26, 121.11, 120.66, 68.40, 59.88, 43.91, 20.18. HRMS (m/z): calcd for C₄₇H₃₃ON₂S₄: [M] 769.1470, found: 769.1462.

(I₃)。

[0132] 实施例4:2-(((2,4-二苈基-8-(对甲苯基)萘-1-基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物的制备

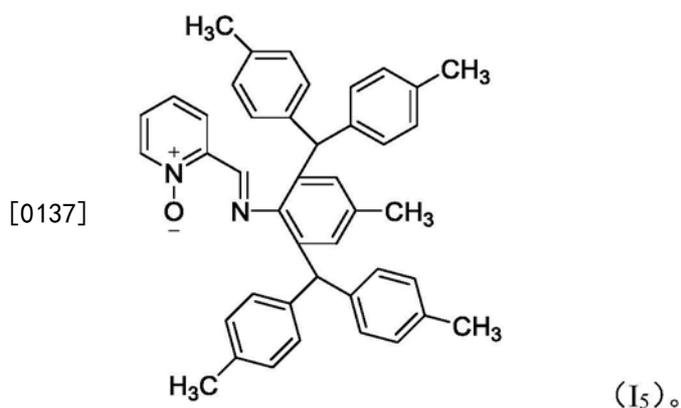
[0133] 合成步骤同实施例1,不同在于:投入了2,4-二苈基-8-(对甲苯基)萘-1-基胺(566毫克,1毫摩尔),得到了黄色固体(576毫克,产率86%),即具有式(I₄)结构的2-(((2,4-二苈基-8-(对甲苯基)萘-1-基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ7.99 (t, J=8.0Hz, 2H), 7.95 (s, 1H), 7.53 (Py, d, J=8.1Hz, 1H), 7.38 (Py, t, J= 8.8Hz, 1H), 7.13-7.25 (m, 8H), 7.11-6.98 (m, 13H), 6.89 (d, J=8.0Hz, 2H), 6.87-6.79 (m,

4H), 6.67 (s, 1H), 6.22 (s, 1H), 5.67 (s, 1H), 1.98 (CH₃, s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 154.11, 145.19, 143.86, 142.71, 142.44, 141.30, 138.27, 138.19, 135.30, 134.36, 131.61, 129.51, 129.25, 129.18, 128.47, 128.19, 127.77, 127.41, 127.29, 126.99, 125.45, 125.23, 124.93, 124.13, 123.55, 122.89, 122.72, 52.35, 50.58, 19.79. HRMS (m/z): calcd for C₄₉H₃₉ON₂[M]: 671.3057, found: 671.3055.



[0135] 实施例5: 2-(((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶1-氧化物的制备

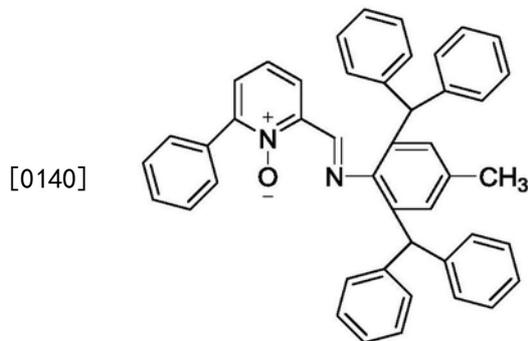
[0136] 合成步骤同实施例1, 区别在于: 投入了2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯胺(496毫克, 1毫摩尔), 得到了黄色固体(450毫克, 产率75%), 即具有式(I₅)结构的2-(((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶1-氧化物。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.27 (Py, s, 1H), 8.36 (Py, d, J=6.4Hz, 1H), 7.71 (Py, d, J=8.4Hz, 1H), 7.33-7.13 (m, 14H), 7.09 (Py, d, J=6.8Hz, 1H), 7.03 (m, 7H), 6.65 (s, 2H), 5.47 (s, 2H), 2.15 (CH₃, s, 3H), 2.15 (CH₃, s, 12H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 156.35, 148.47, 145.84, 143.49, 139.65, 133.26, 132.85, 129.61, 128.98, 128.25, 127.63, 126.25, 124.66, 124.51, 51.80, 21.44, 20.56, 20.49, 20.31, 19.73. HRMS (m/z): calcd for C₄₃H₄₀N₂O: [M] 600.3141 found: 600.3242.



[0138] 实施例6: 2-(((2,6-二苯基氢-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物的制备

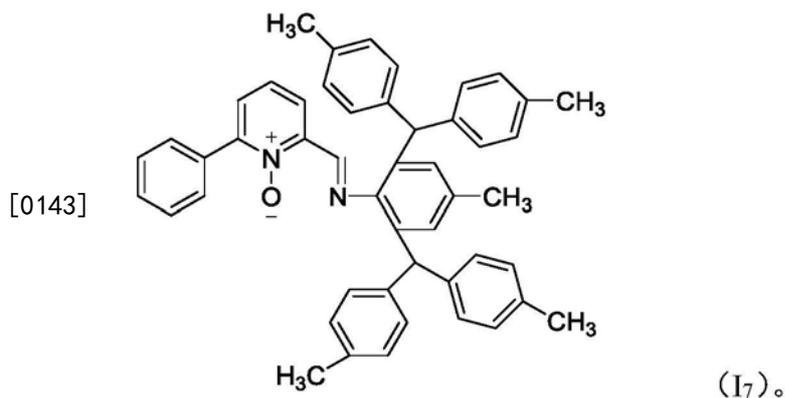
[0139] 将2-甲醛-6-苯基吡啶N-氧化物(199毫克, 1毫摩尔), 2,6-二(二苯基甲基)-4-甲基苯胺(440毫克, 1毫摩尔)和对甲苯磺酸(20毫克)在甲苯(50毫升)在130℃下搅拌24小时; 将溶剂在减压下部分蒸发直到形成灰色固体, 并将剩余的溶液在甲醇(30毫升)中稀释; 通过过滤分离灰色固体, 用10毫升甲醇洗涤三次, 得到具有式(I₆)结构的2-(((2,6-二苯基氢-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物(550毫克, 产率为90%)。 ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.36 (Py, s, 1H), 7.72 (Py, d, J=7.2Hz, 2H), 7.68 (Py, d, J=8.0Hz, 1H),

7.46 (m, 3H), 7.41 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.13-7.25 (m, 13H), 7.04 (d, J=7.2Hz, 2H), 6.65 (s, 2H), 5.52 (s, 2H), 2.15 (CH₃, s, 1H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 157.42, 149.42, 147.87, 145.84, 143.41, 133.04, 132.82, 132.56, 129.67, 129.59, 129.29, 128.89, 128.52, 128.33, 128.22, 126.22, 124.07, 123.40, 51.74, 21.44. HRMS (m/z): calcd for C₄₅H₃₆ON₂ [M]: 621.2900, found: 621.2885.



[0141] 实施例7: 2-(((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物的制备

[0142] 合成步骤同实施例6, 区别在于: 投入了2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯胺(496毫克, 1毫摩尔), 得到了黄色固体(541毫克, 产率80%), 即具有式(I₇)结构的2-(((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.46 (Py, s, 1H), 7.76 (Py, d, J=7.2Hz, 2H), 7.68 (Py, d, J=8.0Hz, 1H), 7.46 (m, 3H), 7.41 (d, J=7.6Hz, 1H), 7.13-7.25 (m, 13H), 7.04 (d, J=7.2Hz, 2H), 6.65 (s, 2H), 5.52 (s, 2H), 2.15 (CH₃, s, 1H), 2.10 (CH₃, s, 12H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 157.42, 149.42, 147.87, 145.84, 143.41, 133.04, 132.82, 132.56, 129.67, 129.59, 129.29, 128.89, 128.52, 128.33, 128.22, 126.22, 124.07, 123.40, 51.74, 21.44, 21.34, 20.56, 20.49, 20.31. HRMS (m/z): calcd for C₄₉H₄₄ON₂ [M]: 676.3454, found: 676.3466.

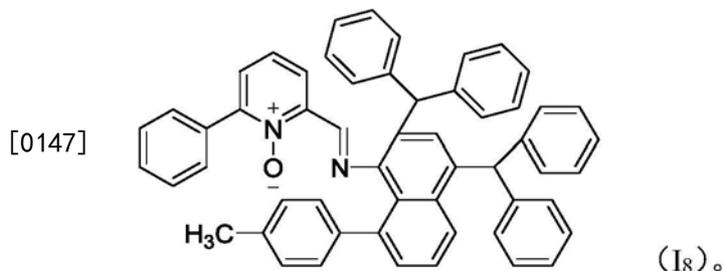


[0144] 实施例8: 2-(((2,4-二苄基-8-(对甲苯基)萘-1-基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物的制备

[0145] 合成步骤同实施例6, 区别在于: 投入了2,4-二苄基-8-(对甲苯基)萘-1-胺(566毫克, 1毫摩尔), 得到了黄色固体(545毫克, 产率73%), 即具有式(I₈)结构的2-(((2,4-二苄基-8-(对甲苯基)萘-1-基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物。

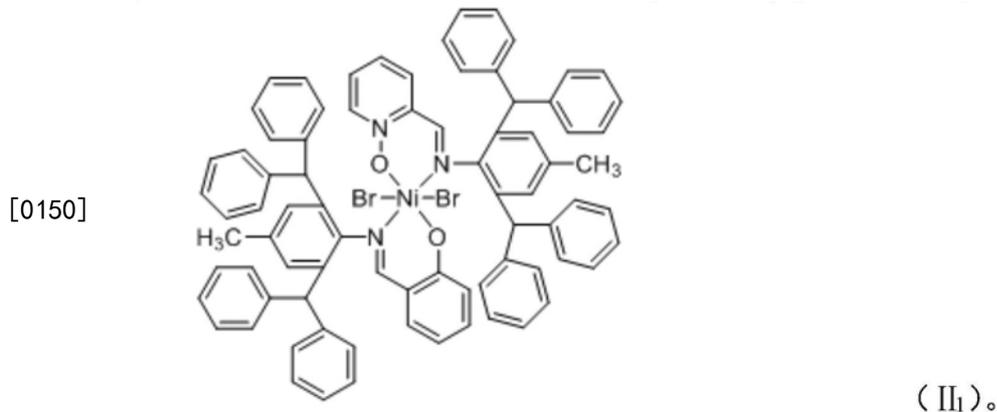
[0146] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 7.99 (t, J=8.0Hz, 2H), 7.95 (s, 1H), 7.53 (Py, d, J=8.1Hz, 1H), 7.40 (Py, t, J=8.8Hz, 1H), 7.13-7.26 (m, 8H), 7.11-6.98 (m, 18H), 6.89 (d, J=

8.0Hz, 2H), 6.87-6.79 (m, 4H), 6.67 (s, 1H), 6.22 (s, 1H), 5.67 (s, 1H), 1.98 (CH₃, s, 3H). ¹³C NMR (101MHz, CDCl₃) δ 154.11, 145.19, 143.86, 142.71, 142.44, 141.30, 138.27, 138.19, 135.30, 134.36, 132.82, 132.56, 131.61, 129.67, 129.59, 129.51, 129.29, 129.25, 129.18, 128.89, 128.47, 128.19, 127.77, 127.41, 127.29, 126.99, 125.45, 125.23, 124.93, 124.13, 123.55, 122.89, 122.72, 52.35, 50.58, 19.79. HRMS (m/z): calcd for C₅₅H₄₂ON₂[M]: 746.3297, found: 746.3267.



[0148] 实施例9: 2-(((2,6-二苯基氢-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物 镍配合物的制备

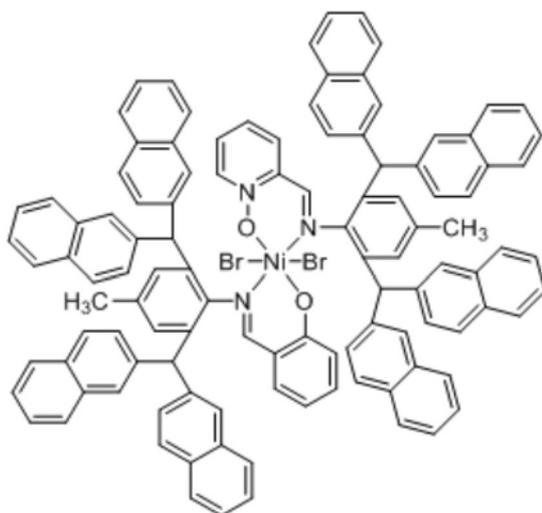
[0149] 将2-(((2,6-二苯基氢-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物(546毫克, 1毫摩尔)和(DME)NiBr₂(154毫克0.5毫摩尔)加入到20毫升二氯甲烷溶液中, 在室温下搅拌12小时, 加入乙醚(20毫升)以沉淀络合物, 沉淀物用乙醚洗涤, 并在室温下减压干燥12小时, 得到具有式(II₁)结构的2-(((2,6-二苯基氢-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物镍配合物。元素分析, 理论计算: C₇₈H₆₄Br₂N₄NiO₂: 理论计算: C, 71.63; H, 4.93; N, 4.28. 实测: C, 71.45; H, 4.97; N, 4.35. MALDI-TOF: m/z 680.8602[M-L-Br]⁺; 682.8975[M-L-Br+2H]⁺.



[0151] 实施例10: 2-(((2,6-双(萘-2-基)甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物镍配合物的制备

[0152] 将2-(((2,6-双(萘-2-基)甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物(745毫克, 1毫摩尔)和(DME)NiBr₂(154毫克0.5毫摩尔)加入到20毫升二氯甲烷溶液中, 在室温下搅拌12小时, 加入乙醚(20毫升)以沉淀络合物, 沉淀物用乙醚洗涤, 并在室温下减压干燥12小时, 得到具有式(II₂)结构的2-(((2,6-双(萘-2-基)甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物镍配合物。元素分析, 理论计算: C₁₁₀H₈₀Br₂N₄NiO₂: C, 77.34; H, 4.72; N, 3.28. 实测: C, 77.55; H, 4.57; N, 3.35. MALDI-TOF: m/z 880.8529[M-L-Br]⁺; 882.8887[M-L-Br+2H]⁺.

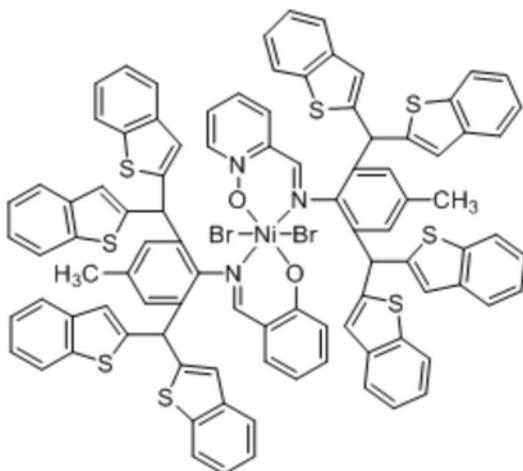
[0153]

(II₂)。

[0154] 实施例11:的制备

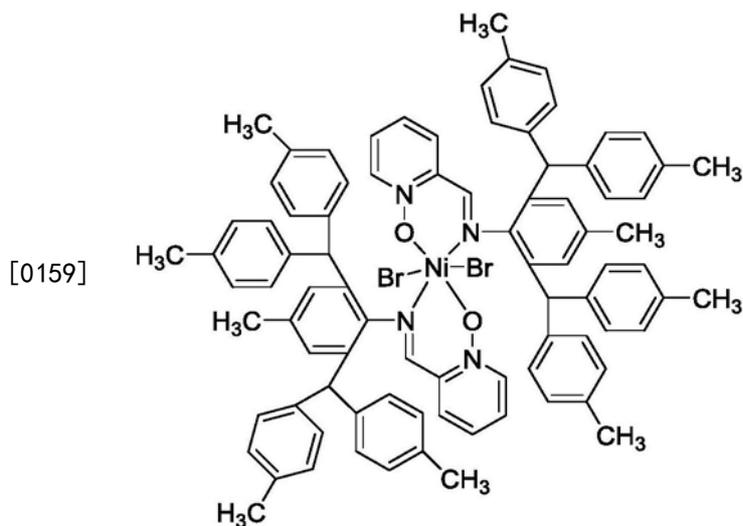
[0155] 将2-((2,6-双(苯并噻吩-2-基)甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物(769毫克,1毫摩尔)和(DME)NiBr₂(154毫克0.5毫摩尔)加入到20毫升二氯甲烷溶液中,在室温下搅拌12小时,加入乙醚(20毫升)以沉淀络合物,沉淀物用乙醚洗涤,并在室温下减压干燥12小时,得到具有式(II₃)结构的2-((2,6-双(苯并噻吩-2-基)甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶-1-氧化物镍配合物。元素分析,理论计算:C₉₄H₆₆Br₂N₄NiO₂S₈:C, 64.20;H,3.78;N,3.19.实测:C,64.45;H,3.57;N,3.18.MALDI-TOF:m/z 903.9476[M-L-Br]⁺; 906.0133[M-L-Br+2H]⁺.

[0156]

(II₃)。

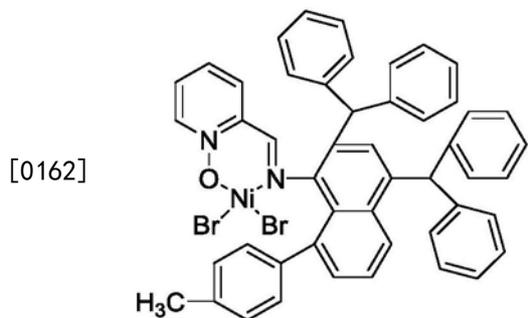
[0157] 实施例12:2-(((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶1-氧化物镍配合物的制备

[0158] 将2-(((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶1-氧化物(600毫克,1毫摩尔)和(DME)NiBr₂(154毫克0.5毫摩尔)加入到20毫升二氯甲烷溶液中,在室温下搅拌12小时,加入乙醚(20毫升)以沉淀络合物,沉淀物用乙醚洗涤,并在室温下减压干燥12小时,得到具有式(II₄)结构的2-(((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)吡啶1-氧化物镍配合物。C₈₅H₇₈Br₂N₄NiO₂:理论计算:C,72.61;H,5.59;N,3.98.实测:C,72.64;H,5.69;N,3.90.MALDI-TOF:m/z 767.2147[M-L-Br]⁺;765.2156[M-L-Br+2H]⁺.



[0160] 实施例13:2-(((2,4-二苄基-8-(对甲苯基)萘-1-基)亚氨基)甲基)吡啶1-氧化物镍配合物的制备

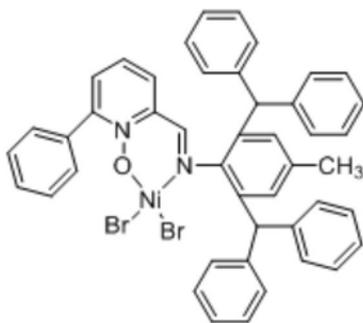
[0161] 将2-(((2,4-二苄基-8-(对甲苯基)萘-1-基)亚氨基)甲基)吡啶1-氧化物(672毫克,1毫摩尔)和(DME)NiBr₂(308毫克,1毫摩尔)加入到20毫升二氯甲烷溶液中,在室温下搅拌12小时,加入乙醚(20毫升)以沉淀络合物,沉淀物用乙醚洗涤,并在室温下减压干燥12小时,得到具有式(III₁)结构的2-(((2,4-二苄基-8-(对甲苯基)萘-1-基)亚氨基)甲基)吡啶1-氧化物镍配合物。元素分析,理论计算:C₃₇H₃₀Br₂N₂NiO:C,60.29;H,4.10;N,3.80.2-(((2,4-二苄基-8-(对甲苯基)萘-1-基)亚氨基)甲基)吡啶1-氧化物镍配合物实测:C,60.37;H,4.15;N,3.65.MALDI-TOF:m/z 806.7671[M-Br]⁺;808.7863[M-Br+2H]⁺.



[0163] 实施例14:2-(((2,6-二苯基氢-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物镍配合物的制备

[0164] 将2-(((2,6-二苯基氢-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物(623毫克,1毫摩尔)和(DME)NiBr₂(308毫克,1毫摩尔)加入到20毫升二氯甲烷溶液中,在室温下搅拌12小时,加入乙醚(20毫升)以沉淀络合物,沉淀物用乙醚洗涤,并在室温下减压干燥12小时,得到具有式(III₂)结构的2-(((2,6-二苯基氢-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物镍配合物。元素分析,理论计算:C₄₅H₃₆Br₂N₂NiO:C,64.40;H,4.32;N,3.34.实测:C,64.28;H,4.38;N,3.45.MALDI-TOF:m/z756.8963[M-Br]⁺;758.8924[M-Br+2H]⁺.

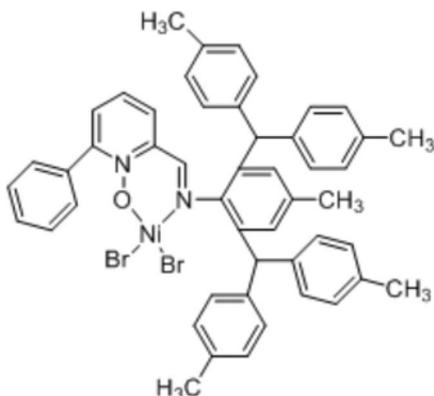
[0165]

(III₂)。

[0166] 实施例15:2-(((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物镍配合物的制备

[0167] 将2-(((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物(777毫克,1毫摩尔)和(DME)NiBr₂(308毫克,1毫摩尔)加入到20毫升二氯甲烷溶液中,在室温下搅拌12小时,加入乙醚(20毫升)以沉淀络合物,沉淀物用乙醚洗涤,并在室温下减压干燥12小时,得到具有式(III₃)结构的2-(((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物镍配合物。元素分析,理论计算:C₄₉H₄₄Br₂N₂NiO:C, 65.73;H, 4.95;N,3.13.实测:C,65.70;H,4.97;N,3.15。MALDI-TOF:m/z 894.1153[M-Br]⁺; 896.1156[M-Br+2H]⁺。

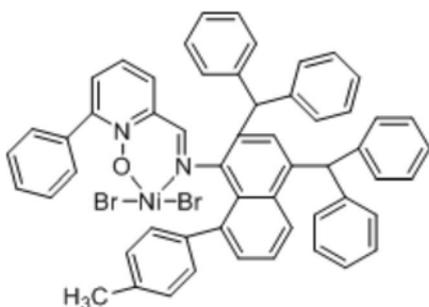
[0168]

(III₃)。

[0169] 实施例16:2-(((2,4-二苄基-8-(对甲苯基)萘-1-基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物镍配合物的制备

[0170] 将2-(((2,4-二苄基-8-(对甲苯基)萘-1-基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物(777毫克,1毫摩尔)和(DME)NiBr₂(308毫克,1毫摩尔)加入到20毫升二氯甲烷溶液中,在室温下搅拌12小时,加入乙醚(20毫升)以沉淀络合物,沉淀物用乙醚洗涤,并在室温下减压干燥12小时,得到具有式(III₄)结构的2-(((2,4-二苄基-8-(对甲苯基)萘-1-基)亚氨基)甲基)-6-苯基吡啶1-氧化物镍配合物。元素分析,理论计算:C₅₅H₄₂Br₂N₂NiO:C,68.42;H,4.39;N,2.90.实测:C,68.40;H,4.40;N,2.91。MALDI-TOF:m/z 964.0997[M-Br]⁺; 965.9997[M-Br+2H]⁺。

[0171]



(III)。

[0172] 实施例17:催化乙烯聚合

[0173] 在手套箱中,在氮气氛围下,向350mL高压釜(带有磁力搅拌装置、油浴 加热装置和温度计)的中加入18mL的甲苯,并加入4.6毫克甲基铝氧烷;将容器连接到高压管线并对管道进行抽真空,将容器温度设置为20℃,保温15分钟;通过注射器将所溶解在2毫升二氯甲烷的实施例9~15制备的镍配合物(1.7毫克)注入聚合体系中;关闭阀门,调节乙烯压力为8大气压后,反应30分钟;停止 反应,打开反应釜,向其中加入乙醇沉淀固体,减压过滤,真空干燥箱烘干得到 白色固体(5.28克)。实施例9~15制备的催化剂对乙烯聚合的结果如表1所示:

[0174] 表1实施例9~15制备的催化剂对乙烯聚合的结果

[0175]

项目	镍配合物	甲基铝氧烷: 镍配合物 (摩尔比)	温度 /°C	产 率/g	活 性 ^b	熔点 ^c /°C	支化 度 ^d	重均分 子量 ^e	分子量 分布 ^e
1	Ni1	80	0	5.28	10.6	132.4	12	145.6	33.15
2	Ni1	80	20	3.20	6.4	127.9	17	75.8	59.67
3	Ni1	80	40	1.73	3.5	122.1	36	33.5	37.34
4	Ni1	80	60	1.11	2.2	96.1/118.5	74	1.5	5.73
5	Ni1	80	80	0.42	0.8	93.3/120.5	104	0.3	1.85
6	Ni1	40	20	0.24	0.4	127.2		257.2	2.92
7	Ni1	500	20	5.20	10.4	85.1/116.0		5.0	21.05
8	Ni1	800	20	5.83	11.7	70.77		0.4	2.20
9	Ni2	80	0	0.36	0.7	129.3	10	192.7	7.82
10	Ni2	80	20	1.13	2.2	125.8	36	100.7	22.75
11	Ni2	80	40	0.92	1.8	123.8	47	65.2	22.54
12	Ni2	80	60	1.12	2.2	97.4/118.3	63	20.0	44.43
13	Ni2	80	80	0.93	1.9	93.4/117.6	65	9.0	21.74
14	Ni2	40	20	0.42	0.8	130.1		282.6	2.47
15	Ni2	500	20	1.27	2.5	123.87		5.8	4.94
16	Ni2	800	20	1.35	2.7	101.5/120.3		2.0	2.71
17	Ni-4	80	0	0.52	1.0	121.7	12	225.8	2.62
18	Ni-4	80	20	0.34	0.7	118.9	25	269.8	3.09
19	Ni-4	80	40	0.50	1.0	116.0	26	217.7	2.55
20	Ni-4	80	60	0.28	0.6	78.8	54	29.0	2.16
21	Ni-4	80	80	0.21	0.4	62.4	65	16.1	2.14
22	Ni-3	80	20	trace					
23	Ni-5	80	0	0.99	2.0	128.6	9	293.8	2.26
24	Ni-5	80	20	3.14	6.3	126.0	10	301.6	2.49

[0176]	25	Ni-5	80	40	1.92	3.8	111.6	55	116.6	2.76
	26	Ni-5	80	60	1.56	3.1	106.1	67	28.8	2.51
	27	Ni-5	80	80	0.40	0.8	103.4	95	17.0	2.49

[0177] ^a聚合条件:镍配合物=1微摩尔;甲苯=18毫升,二氯甲烷=2毫升,乙烯=8 大气压,时间=30分钟;^b活性= $10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; ^c熔点用差示扫描量热仪测定; ^d每1000个碳支化度由核磁共振氢谱测定; ^e重均分子量= $10^4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 分子量测定 是由GPC用聚苯乙烯作为标准三氯苯作为溶剂150度测定。

[0178] 实施例18:催化乙烯与10-烯酸甲酯共聚

[0179] 在手套箱中,在氮气氛围下,向350mL高压釜(带有磁力搅拌装置、油浴 加热装置和温度计)中加入17mL的甲苯,10-烯酸甲酯,并加入580毫克甲基 铝氧烷,将容器连接到高压管线并对管道进行抽真空,将容器温度设置为20℃, 保温15分钟;通过注射器将所溶解在2毫升二氯甲烷的实施例9~15制备的镍配 合物(10毫克)注入聚合体系中。关闭阀门,调节乙烯压力为9大气压后,反应 60分钟。停止反应,打开反应釜,向其中加入乙醇沉淀固体,减压过滤,真空 干燥箱烘干得到白色固体(70毫克)。实施例9~15制备的催化剂对乙烯和丙烯酸 甲酯共聚的结果如表2所示:

[0180] 表2实施例9~15制备的镍配合物对乙烯和10-烯酸甲酯共聚的结果数据表

项 目	镍配 合物	10-烯酸甲酯(摩 尔/升)	产 率/g	活 性 ^b	熔点 ^c /°C	10-烯酸甲酯插 入比 ^d	重均分子 量 ^e	分子量分 布 ^e	
[0181]	1	Ni-1	0.12	0.09	0.9	53.6	1.50	3.8	2.57
	2	Ni-1	0.10	0.25	2.5	58.3	1.17	3.5	2.36
	3	Ni-1	0.08	0.94	9.4	79.9	0.84	7.7	2.17
	4	Ni-1	0.05	2.75	27.5	84.5	0.74	7.2	1.63
	5	Ni-1	0.02	3.24	32.4	91.5	0.12	9.2	1.81
	6	Ni-4	0.10	0.11	1.1	---	1.47	102.4	2.05
	7	Ni-4	0.08	0.62	6.2	46.5	1.11	176.3	2.22
	8	Ni-4	0.05	1.94	19.4	49.9	1.05	184.0	2.07
	9	Ni-4	0.02	2.18	21.8	51.3	0.25	242.2	2.02
	10 ^f	Ni-1	0.05	0.16	1.6	85.0	0.37	8.4	1.70
	11 ^g	Ni-1	0.05	0.09	0.9	79.8/119.1	0.29	184.7	36.10

[0182] ^a聚合条件:甲苯与10-烯酸甲酯总体积=18毫升,二氯甲烷=2mL,镍配合 物=10 微摩尔,甲基铝氧烷与镍配合物的摩尔比为1000,乙烯=8大气压,80℃, 时间=1小时,聚 合温度为20℃。^b活性= $10^4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。^c熔点用差示扫描量热仪 测定。^d10-烯酸甲酯插入 比由核磁氢谱测量。^e重均分子量= $10^3 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,分子量 测定是由GPC用聚苯乙烯作为标准 三氯苯作为溶剂150度测定。^f甲基铝氧烷与 镍配合物的摩尔比为500。^g甲基铝氧烷与镍配 合物的摩尔比为200。

[0183] 由以上实施例可知,本发明提供了一种大位阻芳环调控的吡啶-NO自由基型 镍催 化剂、其制备方法及其应用,该催化剂具有式(II)或(III)所示结构。该催化剂 能够催化C2 ~C6的低碳烯烃聚合或共聚,且对于C2~C6的低碳烯烃聚合具有很 高的热稳定性和活性, 产生具有可调控分子量分布和支化度的超高分子量的聚低 碳烯烃;对于C2~C6的低碳烯 烃与10-烯酸甲酯的共聚,产生具有高分子量极性 单体的共聚物,且有较高的插入比。实验 结果表明:该催化剂催化乙烯均聚,活 性最高达到 $10^7 \text{g of PE}(\text{mol of Ni})^{-1} \text{h}^{-1}$;单峰分布

时重均分子量最高为 3016500g/mol,分子量分布为2.49;产生双峰分布时,分子量分布最大可达到59.67;乙烯与10-烯酸甲酯的共聚产物的重均分子量最高为184700g/mol;10-烯酸甲酯插入比最高为1.50%。

[0184] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0185] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和和特点相一致的最宽的范围。