



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108864327 A

(43)申请公布日 2018.11.23

(21)申请号 201710326135.0

C08F 110/06(2006.01)

(22)申请日 2017.05.10

C07F 15/04(2006.01)

(71)申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72)发明人 傅智盛 何峰 邢震艳 朱越洲  
范志强

(74)专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公司 33212

代理人 周世骏

(51)Int.Cl.

C08F 4/70(2006.01)

C08F 10/02(2006.01)

C08F 10/06(2006.01)

C08F 110/02(2006.01)

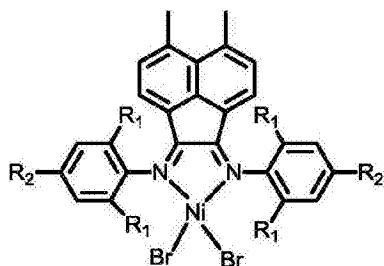
权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

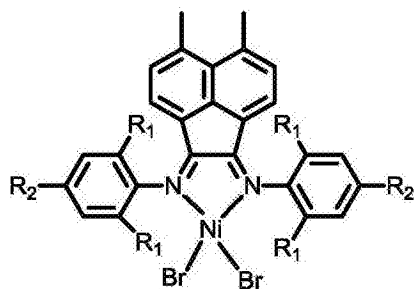
5,6-二甲基苴( $\alpha$ -二亚胺)镍烯炔催化剂及其制备与应用

(57)摘要

本发明涉及烯炔催化聚合领域,旨在提供一种5,6-二甲基苴( $\alpha$ -二亚胺)镍烯炔催化剂及其制备与应用。该催化剂的化学结构式如下式所示。本发明催化剂活性高,热稳定性好,能够在80℃以上的聚合温度下在催化乙烯聚合时仍然保持较高的催化活性,并可以催化得到高分子量超支化聚乙烯。在同样的聚合条件下相比于经典催化剂具有更好的热稳定性。制备原料成本低,合成路线短,反应产率高,极大地降低了生产成本,可以实现工业化生产。



1. 一种5,6-二甲基茚( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃催化剂,其特征在于,该催化剂的化学结构式如下式所示:

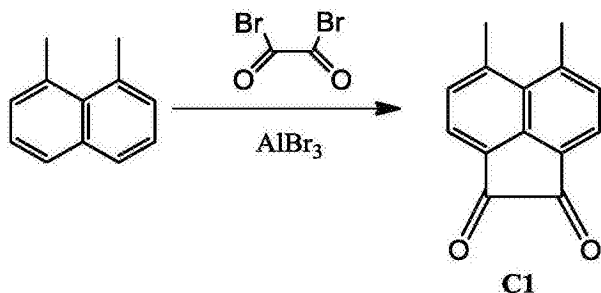


式中,其中R<sub>1</sub>为烷基,R<sub>2</sub>为氢或烷基。

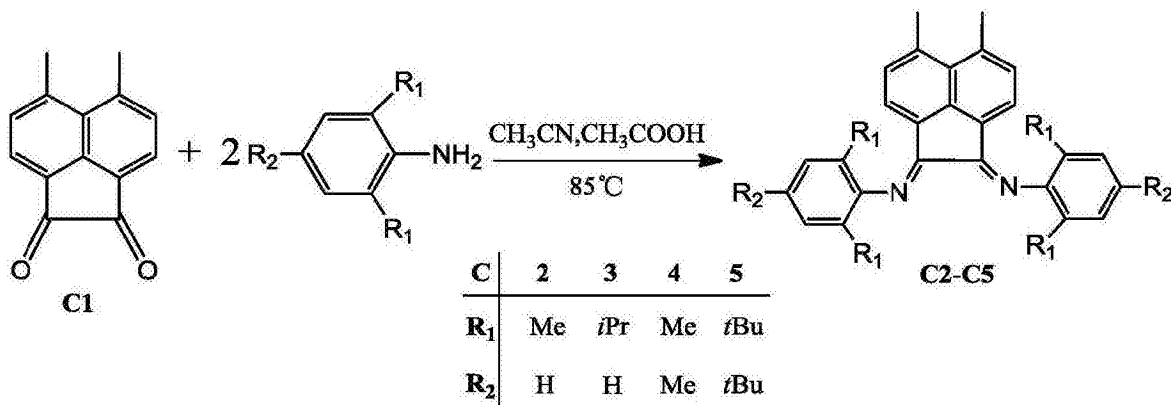
2. 根据权利要求1所述的催化剂,其特征在于,所述该催化剂的化学结构式中,R<sub>1</sub>为甲基、异丙基或特丁基,R<sub>2</sub>为氢、甲基或特丁基。

3. 一种制备权利要求1或2中所述的5,6-二甲基茚( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃催化剂的方法,其特征在于,包括下述步骤:

(1) 1,8-二甲基萘与草酰溴经过双酰化反应得到化合物C1:

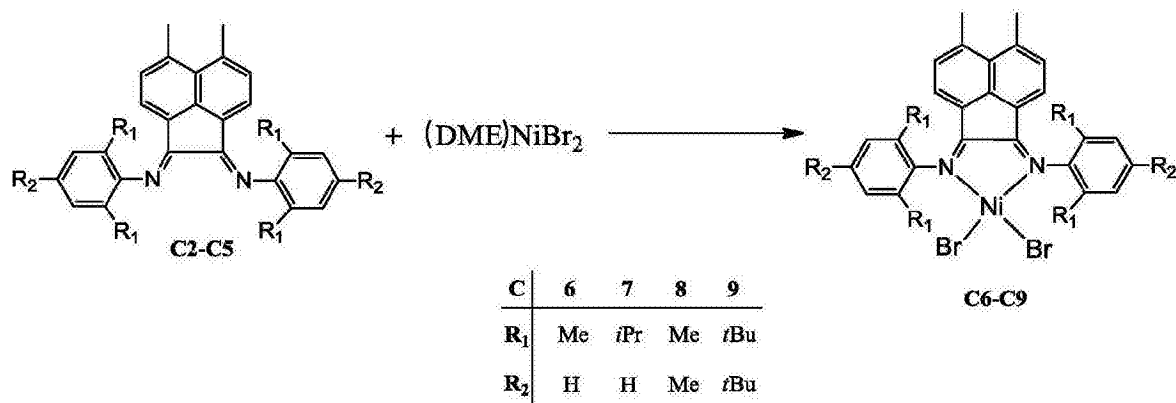


(2) 化合物C1与2当量的苯胺进行酮胺缩合反应,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C2-C5:



在上述反应式中,当R<sub>1</sub>=Me,R<sub>2</sub>=H时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C2;或者,R<sub>1</sub>=*i*Pr,R<sub>2</sub>=H时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C3;或者,R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Me时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C4;或者,R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=*t*Bu时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C5;

(3) 在无水无氧的条件下,将 $\alpha$ -二亚胺配体C2-C5分别与乙二醇二甲醚二溴化镍络合,得到5,6-二甲基茚( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃聚合催化剂C6-C9:



在上述反应式中,当 $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2 = \text{H}$ 时,得到催化剂C6;或者, $R_1 = \text{iPr}$ ,  $R_2 = \text{H}$ 时,得到催化剂C7;或者, $R_1 = R_2 = \text{Me}$ 时,得到催化剂C8;或者, $R_1 = R_2 = \text{tBu}$ 时,得到催化剂C9。

4. 权利要求1和2所述的5,6-二甲基苾( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃催化剂在催化乙烯或丙烯聚合从而制备聚乙烯或聚丙烯中的应用。

5,6-二甲基萘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃催化剂及其制备与应用

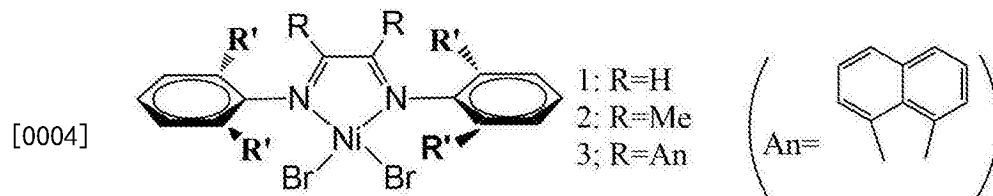
## 技术领域

[0001] 本发明涉及烯烃催化聚合领域,具体涉及一种5,6-二甲基萘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃催化剂的制备方法及其应用。

## 背景技术

[0002] 聚烯烃是关系国计民生的基础材料,并且由于其优异的性能、品种的多样,原料易得和价格低廉,使其广泛应用于工、农业以及国防等各领域。新催化剂体系的开发和应用是推动聚烯烃产业进步和发展的核心动力之一,是控制聚烯烃材料的结构与性能的关键。

[0003] 近些年来,通过配位聚合获得功能化的聚烯烃材料的研究得到了广泛的关注。1995年由杜邦公司资助的Brookhart研究小组发现含 $\alpha$ -二亚胺配体的Ni(II)金属络合物可在常压下催化乙烯聚合生成高分子量并且具有较高支化度的聚乙烯,由此开发出新一代的后过渡金属催化剂(J. Am. Chem. Soc., 1995, 117 (23): 6414-6415)。这类 $\alpha$ -二亚胺镍烯烃催化剂的具体结构如式(I):

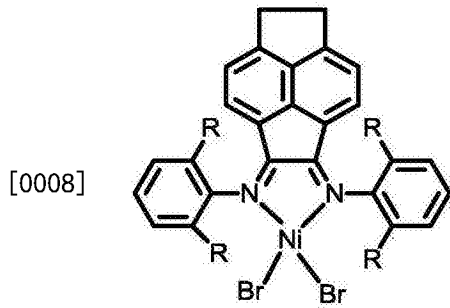


式(I)

[0005] 然而,这类 $\alpha$ -二亚胺镍烯烃催化剂的热稳定性较差,即使当 $R'$ 为大位阻的异丙基时,使用这类催化剂制备的聚乙烯分子量和催化剂活性都随温度的上升而下降。尤其当聚合温度大于 $60^{\circ}\text{C}$ 时,此类催化剂在催化乙烯聚合时,催化剂活性以及制备的聚乙烯分子量会急剧下降,甚至出现催化剂分解失活的现象。

[0006] 到目前为止,大量的研究工作是在保持二(芳基) $\alpha$ -二亚胺配体布局不变的情况下,对芳基的邻位基团(式中的 $R'$ )和二亚胺骨架上的基团(式的R基团)进行了修饰。中国发明专利(CN101812145A)通过设计一种二苯基骨架或苄基骨架 $\alpha$ -二亚胺镍配合物。这类配合物通过增加配体骨架结构的位阻,稳定活性中心,提高催化剂的热稳定性,能够在较高温度下制备高分子量支化聚乙烯。然而,合成这类催化剂配体工艺较为复杂,以甲基铝氧烷活化,聚合过程中铝镍比高(600),不利于工业化和商业化。Long研究小组通过在芳基的邻位基团(式中的 $R'$ )引入二苯基亚甲基的大空间位阻取代基,增加苯胺取代基的空间位阻,稳定金属活性中心。这类配合物耐热性优异,在 $100^{\circ}\text{C}$ 下依然可以催化乙烯聚合,生成高分子量的聚乙烯。然而,合成这类催化剂的产率较低,工艺复杂,聚合得到的聚乙烯支化度较低,失去了此类 $\alpha$ -二亚胺镍烯烃催化剂可以催化得到高支化度聚乙烯的优势。

[0007] 中国发明专利CN 201210276331提供了一种催化剂(结构如式(II)所示),



式 (II)

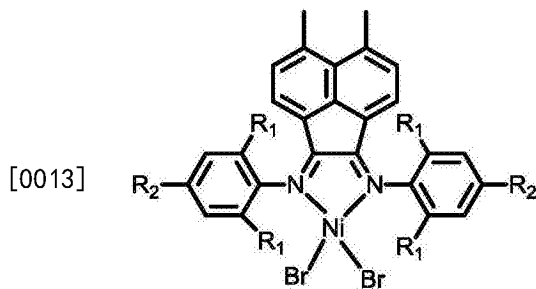
[0009] 该催化剂通过在催化剂的骨架上引入亚乙基桥键,有效地提高了催化剂的耐热性,能够在 $\geq 60^\circ\text{C}$ 下高活性催化乙烯聚合得到支化聚乙烯。但是,该催化剂在聚合温度高于 $80^\circ\text{C}$ 仍不够稳定而且催化乙烯聚合制备的聚乙烯的分子量较低。

### 发明内容

[0010] 本发明要解决的技术问题是,克服现有技术中存在的不足,提供一种5,6-二甲基萘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烴催化剂及其制备与应用。

[0011] 为解决技术问题,本发明的解决方案是:

[0012] 提供一种5,6-二甲基萘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烴催化剂,该催化剂的化学结构式如下式所示:



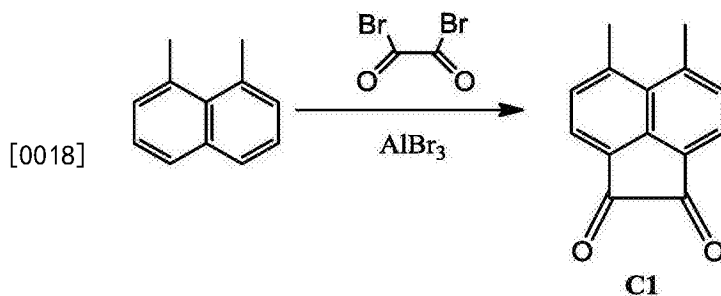
式 (III)

[0014] 式中,其中 $R_1$ 为烷基, $R_2$ 为氢或烷基。

[0015] 本发明中,所述该催化剂的化学结构式中, $R_1$ 为甲基、异丙基或特丁基, $R_2$ 为氢、甲基或特丁基。

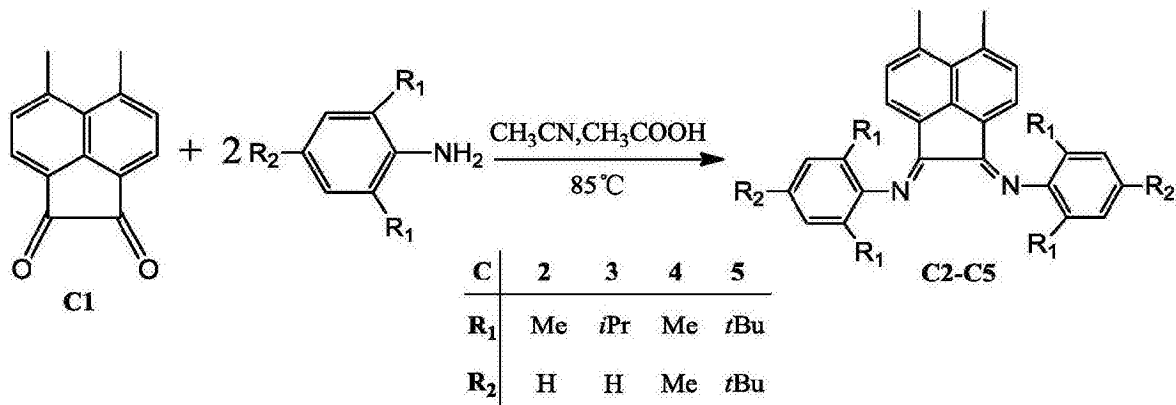
[0016] 本发明还提供了制备前述的5,6-二甲基萘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烴催化剂的方法,包括下述步骤:

[0017] (1) 1,8-二甲基萘与草酰溴经过双酰化反应得到化合物C1:



[0019] (2) 化合物C1与2当量的苯胺进行酮胺缩合反应,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C2-C5:

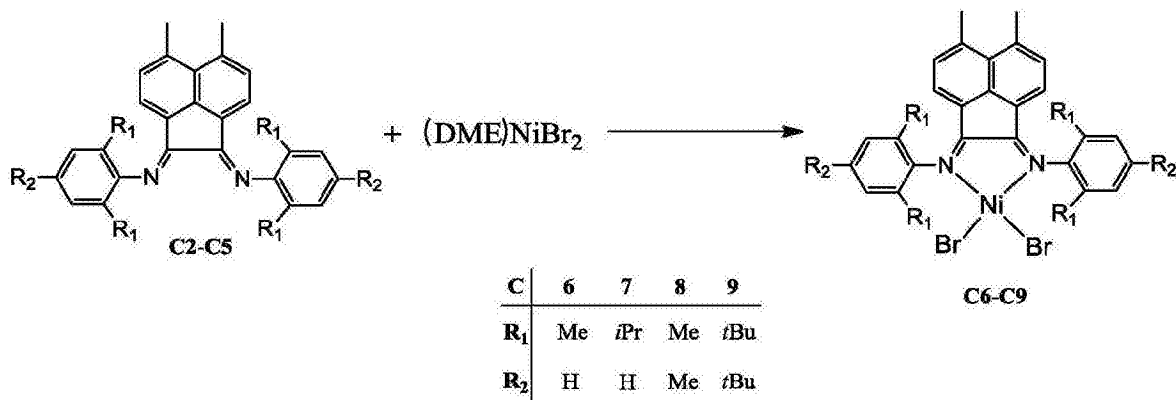
[0020]



[0021] 在上述反应式中,当 $R_1=Me$ , $R_2=H$ 时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C2;或者, $R_1=iPr$ , $R_2=H$ 时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C3;或者, $R_1=R_2=Me$ 时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C4;或者, $R_1=R_2=tBu$ 时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C5;

[0022] (3) 在无氧无氧的条件下,将 $\alpha$ -二亚胺配体C2-C5分别与乙二醇二甲醚二溴化镍络合,得到5,6-二甲基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃聚合催化剂C6-C9:

[0023]



[0024] 在上述反应式中,当 $R_1=Me$ , $R_2=H$ 时,得到催化剂C6;或者, $R_1=iPr$ , $R_2=H$ 时,得到催化剂C7;或者, $R_1=R_2=Me$ 时,得到催化剂C8;或者, $R_1=R_2=tBu$ 时,得到催化剂C9。

[0025] 本发明进一步提供了前述5,6-二甲基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃催化剂在催化乙烯或丙烯聚合从而制备聚乙烯或聚丙烯中的应用。

[0026] 发明原理描述:

[0027] 5,6-二甲基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍催化剂在萘环上的甲基是供电子基团,甲基的供电子性通过萘向下传导作用于金属活性中心镍上,使镍的电负性增强,在催化乙烯聚合过程中与助催化剂形成离子对时,金属活性中心可以更加稳定。因此,5,6-二甲基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍催化剂的热稳定性比亚乙基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍催化剂(结构如式(II)所示)和经典的Brookhart催化剂更高。

[0028] 5,6-二甲基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍催化剂在萘环上的甲基是供电子基团,这是该催化剂与其它催化剂在结构上的区别。

[0029] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0030] 1. 本发明的5,6-二甲基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃聚合催化剂活性高,热稳定性好,能

够在80℃以上的聚合温度下在催化乙烯聚合时仍然保持较高的催化活性,并可以催化得到高分子量超支化聚乙烯。然而,经典的Brookhart催化剂在60℃以上的聚合温度下就失去催化活性。

[0031] 2.本发明的5,6-二甲基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃聚合催化剂在同样的聚合条件下相比于亚乙基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍催化剂(结构如式(II)所示)和经典的Brookhart催化剂(结构如式(I)所示)具有更好的热稳定性。

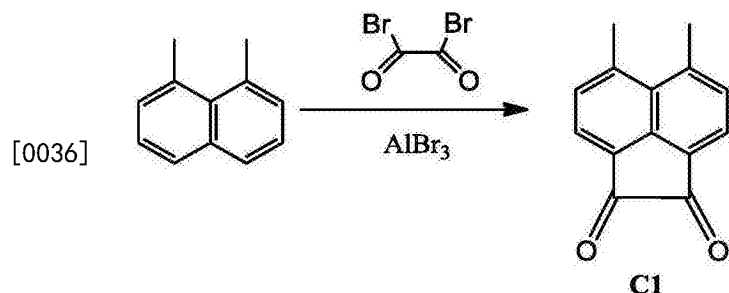
[0032] 3.本发明的5,6-二甲基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃聚合催化剂在铝镍比为100时就能显示出高活性,现有技术报道的热稳定性 $\alpha$ -二亚胺镍烯烃聚合催化剂催化乙烯聚合时所需铝镍比一般要高于500,极大地降低了生产成本。

[0033] 4.本发明的5,6-二甲基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃聚合催化剂制备原料成本低(1,8-二甲基萘可由简单的有机反应合成得到),合成路线短,反应产率高,可以实现工业化生产。

### 具体实施方式

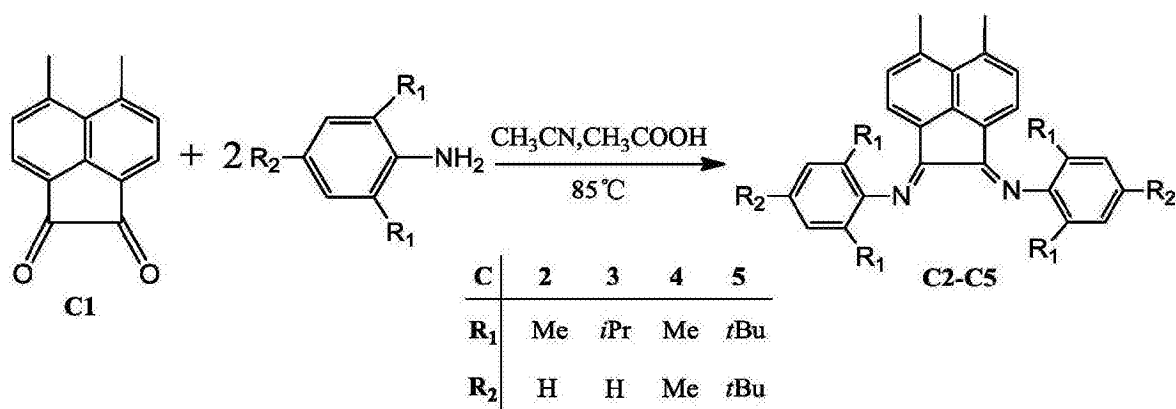
[0034] 本发明中,5,6-二甲基芘( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃催化剂的制备方法,包括下述步骤:

[0035] (1) 1,8-二甲基萘经过双酰化反应得到化合物C1:以1,8-二甲基萘为原料,二硫化碳为溶剂。加入无水溴化铝作催化剂,在草酰溴作氧化剂的条件下得到淡黄色固体5,6-二甲基芘二酮C1。



[0037] (2) 化合物C1与2当量苯胺进行酮胺缩合反应,即可得到 $\alpha$ -二亚胺配体C2-C5。将步骤(1)中所得5,6-二甲基芘二酮(C1)原料,乙腈为溶剂,乙酸为催化剂,通过酮胺缩合反应得到 $\alpha$ -二亚胺配体(C2-C5)。

[0038]

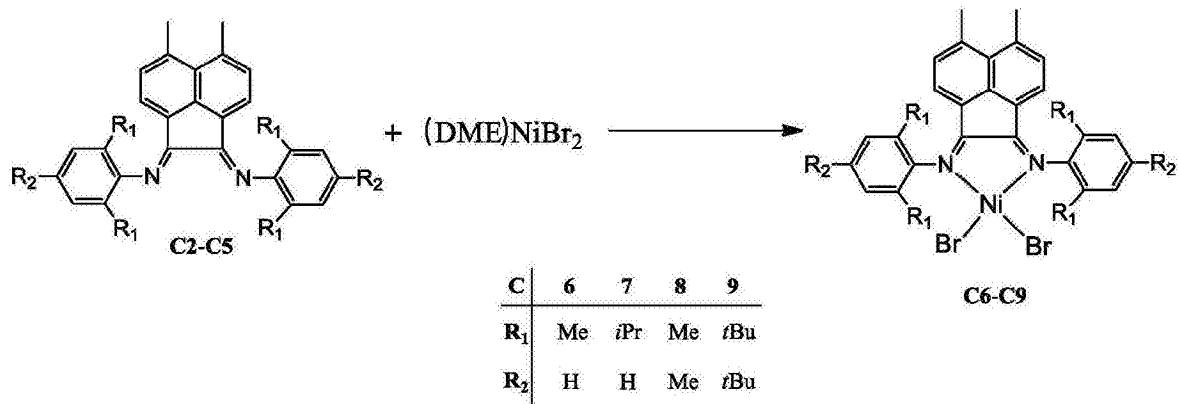


[0039] 在上述反应式中,当R<sub>1</sub>=Me,R<sub>2</sub>=H时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C2;或者,R<sub>1</sub>=*i*Pr,R<sub>2</sub>=H时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C3;或者,R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Me时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C4;或者,R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=*t*Bu时,得到 $\alpha$ -二亚胺配体C5;

[0040] (3) 在无水无氧的条件下,将4种 $\alpha$ -二亚胺配体C2-C5与乙二醇二甲醚二溴化镍[(DME)NiBr<sub>2</sub>]络合,即可得式(III)中烯烃聚合催化剂(C6-C9)。

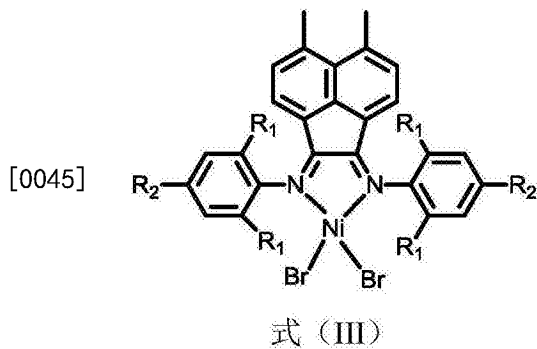
[0041] 式(III)

[0042]



[0043] 在上述反应式中,当R<sub>1</sub>=Me,R<sub>2</sub>=H时,得到催化剂C6;或者,R<sub>1</sub>=*i*Pr,R<sub>2</sub>=H时,得到催化剂C7;或者,R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=Me时,得到催化剂C8;或者,R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=*t*Bu时,得到催化剂C9。

[0044] 5,6-二甲基茚( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃聚合催化剂C6-C9的化学结构式如下式所示:



[0045] 式中,其中R<sub>1</sub>为烷基(甲基、异丙基或特丁基),R<sub>2</sub>为氢或烷基(甲基或特丁基)。

[0046] 上述催化剂合成过程中所涉及的双酰化反应、酮胺缩合反应和络合反应均为文献中的经典反应,在其合成过程中各反应物的投入量和反应条件等反应参数都是通用的,是本技术领域科研工作者所共知的。

[0047] 5,6-二甲基茚( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃催化剂可应用于制备聚乙烯、聚丙烯。本发明式(III)中的5,6-二甲基茚( $\alpha$ -二亚胺)镍烯烃聚合催化剂在助催化剂甲基铝氧烷、改性的甲基铝氧烷、一氯二乙基铝、倍半乙基氯化铝或二氯乙基铝中任意一种的活化下,在25~95℃范围内催化乙烯或丙烯聚合,制备较高分子量超支化聚乙烯或聚丙烯。

[0048] 以下通过具体实施例对本发明做进一步的说明,但本发明并不限于以下实施例。所述方法如无特别说明均为常规方法,所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径而得。

[0049] 一、化合物C1的制备

[0050] 实施例1

[0051] 在氮气的保护下,向500mL的三口瓶中加入150mL二硫化碳,6.8g溴化铝,3.4mL(23.88mmol)草酰溴,将三口瓶置于-78℃的乙醇浴中搅拌。在氮气保护下,向另一个250mL三口瓶中加入100mL二硫化碳,1g(6.41mmol)1,8-二甲基萘,配置1,8-二甲基萘的二硫化碳



溶液。将配置完成的1,8-二甲基萘的二硫化碳溶液在2h内滴加入500 mL的三口瓶中。滴加完毕后,将500mL的三口瓶置于0℃的冰水浴反应3h。反应结束后,向500mL的三口瓶中缓慢滴加100mL去离子水,在室温下用冷阱抽除溶剂二硫化碳。用二氯甲烷从去离子水中萃取出反应产物,得到产物的二氯甲烷溶液,用盐酸、碳酸氢钠和氯化钠的水溶液分别洗涤二氯甲烷溶液三次,之后将二氯甲烷溶液旋转蒸发,除去溶剂二氯甲烷,得到淡黄色固体,为化合物C1,得到C1的质量为0.4215g,产率为31.31%。

[0053]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm) : 7.96 (dd, 2H, Ar-H) , 7.58 (dd, 2H, Ar-H) , 3.08 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) 。

[0054] 二、配体的制备

[0055] 实施例2

[0056] 在氮气保护下向250mL三口瓶中加入0.40g (1.90mmol) 化合物C1,加入150mL 乙腈,加热至80℃,回流30min,加入8mL乙酸,升温至85℃后再继续回流15min,反应瓶中固体完全溶解。之后,趁热向反应瓶中加入0.91mL (4.25mmol) 2,6-二甲基苯胺,85℃回流反应24h。反应结束后,通过旋转蒸发除去乙腈,用石油醚:二氯甲烷=1:1 的淋洗液进行柱层析纯化(淋洗剂中加入质量比为0.75%的三乙胺),一共得到配体 C2的质量为0.669g,产率为84.47%。

[0057]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm) : 6.4-7.4 (s, 10H, Ar-H) , 2.89 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) , 2.38 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ) 。

[0058] Elem. Anal. Calcd. For  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2$ : C, 86.50%; H, 6.78%; N, 6.72%。 Found: C, 86.92%; H, 6.84%; N, 6.24%。

[0059] ESI-MS: m/z 417.20 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) 。

[0060] 实施例3

[0061] 在氮气保护下向250mL三口瓶中加入0.40g (1.90mmol) 化合物C1,加入150mL 乙腈,加热至80℃,回流30min,加入9mL乙酸,升温至85℃后再继续回流15min,反应瓶中固体完全溶解,之后,趁热向反应瓶中加入0.81mL (4.29mmol) 2,6-二异丙基苯胺,85℃回流反应24h。反应结束后,通过旋转蒸发除去乙腈,用石油醚:二氯甲烷=1:1的淋洗液进行柱层析纯化(淋洗剂中加入0.75%的三乙胺),一共得到配体C3的质量为0.766g,产率为76.14%。

[0062]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm) : 6.4-7.4 (s, 10H, Ar-H) , 2.90-2.95 (sept, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) , 2.89 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) , 0.84-1.42 (dd, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 。

[0063] Elem. Anal. Calcd. For  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_2$ : C, 86.31%; H, 8.39%; N, 5.30%。 Found: C, 86.52%; H, 8.64%; N, 4.84%。

[0064] ESI-MS: m/z 529.40 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) 。

[0065] 实施例4

[0066] 在氮气保护下向250mL三口瓶中加入0.40g (1.90mmol) 化合物C1,加入150mL 乙腈,加热至80℃,回流30min,加入9mL乙酸,升温至85℃后再继续回流15min,反应瓶中固体完全溶解,之后,趁热向反应瓶中加入0.62mL (4.32mmol) 2,4,6-三甲基苯胺,85℃回流反应24h。反应结束后,通过旋转蒸发除去乙腈,用石油醚:二氯甲烷=1:1的淋洗液进行柱层析纯化(淋洗剂中加入0.75%的三乙胺),一共得到配体C4的质量为0.652g,产率为77.32%。

[0067]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm) : 6.4-7.4 (s, 8H, Ar-H) , 2.89 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) , 2.42

(s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)。

[0068] Elem. Anal. Calcd. For C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>: C, 86.44%; H, 7.25%; N, 6.30%。 Found: C, 86.25%; H, 7.41%; N, 6.34%。

[0069] ESI-MS: m/z 445.20 ([M+H]<sup>+</sup>)。

[0070] 实施例5

[0071] 在氮气保护下向250mL三口瓶中加入0.40g (1.90mmol) 化合物C1, 加入150mL 乙腈, 加热至80℃, 回流30min, 加入9mL乙酸, 升温至85℃后再继续回流15min, 反应瓶中固体完全溶解, 之后, 趁热向反应瓶中加入1.26mL (4.52mmol) 2,4,6-三特丁基苯胺, 85℃回流反应24h。反应结束后, 通过旋转蒸发除去乙腈, 用石油醚:二氯甲烷=1:1的淋洗液进行柱层析纯化(淋洗剂中加入0.75%的三乙胺), 一共得到配体C5的质量为0.905g, 产率为68.34%。

[0072] <sup>1</sup>H-NMR (400MHz, CD<sub>3</sub>OD, δ in ppm): 6.4-7.4 (s, 8H, Ar-H), 2.89 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 36H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.32 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)。

[0073] Elem. Anal. Calcd. For C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>: C, 86.15%; H, 9.83%; N, 4.02%。 Found: C, 86.04%; H, 9.75%; N, 4.24%。

[0074] ESI-MS: m/z 698.40 ([M+H]<sup>+</sup>)。

[0075] 三、5,6-二甲基苊(α-二亚胺)镍络合物的制备

[0076] 实施例6

[0077] 将0.324g (1.05mmol) 的(DME)NiBr<sub>2</sub>在氮气保护下加入到50mL的Schlenk瓶中, 注入15mL二氯甲烷, 搅拌, 形成淡黄色悬浮液。将0.428g (1.03mmol) 的C2在氮气保护下加入到50mL单颈圆底烧瓶中, 注入15mL二氯甲烷, 溶液为暗红色。用注射器将该暗红色溶液注入到(DME)NiBr<sub>2</sub>的悬浮物中, 在25℃反应24小时。反应结束后, 将二氯甲烷抽干, 用25mL乙醚洗涤固体4次, 将乙醚抽干得砖红色粉末固体0.583g, 即催化剂C6, 产率89.15%。

[0078] Elem. Anal. Calcd. For C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>: C, 56.74%; H, 4.44%; N, 4.41%。 Found: C, 56.95%; H, 4.21%; N, 4.32%。

[0079] 在红外光谱中, 配体中C=N双键的伸缩振动的特征吸收峰主要在1625~1680cm<sup>-1</sup>。催化剂中的C=N双键的伸缩振动吸收峰明显向低波数偏移(1605~1655cm<sup>-1</sup>), 由此可见氮原子与金属镍原子之间发生了有效的配位。

[0080] 实施例7

[0081] 将0.318g (1.03mmol) 的(DME)NiBr<sub>2</sub>在氮气保护下加入到50mL的Schlenk瓶中, 注入15mL二氯甲烷, 搅拌, 形成淡黄色悬浮液。将0.533g (1.01mmol) 的C3在氮气保护下加入到50mL单颈圆底烧瓶中, 注入15mL二氯甲烷, 溶液为暗红色。用注射器将暗红色溶液注入到(DME)NiBr<sub>2</sub>的悬浮物中, 在25℃反应24小时, 将二氯甲烷抽干, 用25 mL乙醚洗涤固体4次, 将乙醚抽干得砖红色粉末固体0.658g, 即催化剂C7, 产率87.61%。

[0082] Elem. Anal. Calcd. For C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>: C, 61.08%; H, 5.93%; N, 3.75%。 Found: C, 61.47%; H, 6.04%; N, 3.78%。

[0083] 在红外光谱中, 配体中C=N双键的伸缩振动的特征吸收峰主要在1625~1680cm<sup>-1</sup>。催化剂中的C=N双键的伸缩振动吸收峰明显向低波数偏移(1605~1655cm<sup>-1</sup>), 由此可见氮原子与金属镍原子之间发生了有效的配位。

[0084] 实施例8

[0085] 将0.334g (1.09mmol) 的 (DME) NiBr<sub>2</sub>在氮气保护下加入到50mL的Schlenk瓶中,注入15mL二氯甲烷,搅拌,形成淡黄色悬浮液。将0.471g (1.06mmol) 的C4在氮气保护下加入到50mL单颈圆底烧瓶中,注入15mL二氯甲烷,溶液为暗红色。用注射器将暗红色溶液注入到 (DME) NiBr<sub>2</sub>的悬浮物中,在25℃反应24小时,将二氯甲烷抽干,用25 mL乙醚洗涤固体4次,将乙醚抽干得砖红色粉末固体0.605g,即催化剂C8,产率86.47%。

[0086] Elem. Anal. Calcd. For C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>: C, 57.96%; H, 4.86%; N, 4.22%。 Found: C, 58.25%; H, 4.74%; N, 4.02%。

[0087] 在红外光谱中,配体中C=N双键的伸缩振动的特征吸收峰主要在1625~1680cm<sup>-1</sup>。催化剂中的C=N双键的伸缩振动吸收峰明显向低波数偏移(1605~1655cm<sup>-1</sup>),由此可见氮原子与金属镍原子之间发生了有效的配位。

[0088] 实施例9

[0089] 将0.297g (0.97mmol) 的 (DME) NiBr<sub>2</sub>在氮气保护下加入到50mL的Schlenk瓶中,注入15mL二氯甲烷,搅拌,形成淡黄色悬浮液。将0.661g (0.95mmol) 的C5在氮气保护下加入到50mL单颈圆底烧瓶中,注入15mL二氯甲烷,溶液为暗红色。用注射器将暗红色溶液注入到 (DME) NiBr<sub>2</sub>的悬浮物中,在25℃反应24小时,将二氯甲烷抽干,用25 mL乙醚洗涤固体4次,将乙醚抽干得砖红色粉末固体0.695g,即催化剂C9,产率80.24%。

[0090] Elem. Anal. Calcd. For C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>: C, 65.59%; H, 7.49%; N, 3.06%。 Found: C, 65.35%; H, 7.64%; N, 3.21%。

[0091] 在红外光谱中,配体中C=N双键的伸缩振动的特征吸收峰主要在1625~1680cm<sup>-1</sup>。催化剂中的C=N双键的伸缩振动吸收峰明显向低波数偏移(1605~1655cm<sup>-1</sup>),由此可见氮原子与金属镍原子之间发生了有效的配位。

[0092] 四、5,6-二甲基苴(α-二亚胺)镍催化剂催化乙烯聚合反应

[0093] 实施例10

[0094] 乙烯常压聚合是在无水无氧条件下进行的。乙烯压力为1atm,聚合温度为60℃,将40mL甲苯溶液注入100mL的Schlenk瓶中,随后向其中注入1.0mmol助催化剂氯化二乙基铝。用10mL甲苯溶液溶解5μmol主催化剂C6,将其注入。聚合半小时后,将聚合物溶液倒入酸化的乙醇溶液中进行沉降,过滤聚合物,然后用乙醇洗涤数次,在50℃下真空干燥至恒重后称量得0.87g聚合物。催化剂活性为346kgPE[mo1 (Ni) h]<sup>-1</sup>,聚合产物重均分子量为24kg/mo1,多分散系数为1.85。<sup>1</sup>H-NMR测定聚合物支化度为108/1000个碳原子。

[0095] 实施例11

[0096] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例10相同,聚合所用主催化剂为C7,得2.11 g聚合物。催化剂活性为842kgPE[mo1 (Ni) h]<sup>-1</sup>,聚合产物重均分子量为185kg/mo1,多分散系数为2.12。<sup>1</sup>H-NMR测定聚合物支化度为109/1000个碳原子。

[0097] 实施例12

[0098] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例10相同,聚合所用主催化剂为C8,得0.92 g聚合物。催化剂活性为367kgPE[mo1 (Ni) h]<sup>-1</sup>,聚合产物重均分子量为29kg/mo1,多分散系数为1.97。<sup>1</sup>H-NMR测定聚合物支化度为104/1000个碳原子。

[0099] 实施例13

[0100] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例10相同,聚合所用主催化剂为C9,得1.72 g聚合物。催化剂活性为689kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为192kg/mol,多分散系数为1.92。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为102/1000个碳原子。

[0101] 实施例14

[0102] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例10相同,聚合反应中使用的助催化剂为二氯乙基铝,得2.63g聚合物。催化剂活性为1051kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为83kg/mol,多分散系数为1.72。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为120/1000个碳原子。

[0103] 实施例15

[0104] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例10相同,聚合反应中使用的助催化剂为甲基铝氧烷,得1.67g聚合物。催化剂活性为668kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为238kg/mol,多分散系数为1.96。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为125/1000个碳原子。

[0105] 实施例16

[0106] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例10相同,聚合反应中使用的助催化剂为改性的甲基铝氧烷,得1.06g聚合物。催化剂活性为423kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为204kg/mol,多分散系数为1.92。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为118/1000个碳原子。

[0107] 实施例17

[0108] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例10相同,聚合反应中使用的助催化剂为倍半乙基氯化铝,得2.24g聚合物。催化剂活性为896kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为153kg/mol,多分散系数为1.87。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为114/1000个碳原子。

[0109] 实施例18

[0110] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例14相同,聚合反应温度为25℃,得2.97g聚合物。催化剂活性为1189kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为192kg/mol,多分散系数为1.99。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为105/1000个碳原子。

[0111] 实施例19

[0112] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例14相同,聚合反应温度为80℃,得2.02g聚合物。催化剂活性为808kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为42kg/mol,多分散系数为1.80。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为124/1000个碳原子。

[0113] 实施例20

[0114] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例14相同,聚合反应温度为95℃,得1.06g聚合物。催化剂活性为425kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为34kg/mol,多分散系数为1.85。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为126/1000个碳原子。

[0115] 实施例21

[0116] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例10相同,聚合反应中加入0.5mmol助催化剂氯化二乙基铝,得1.86g聚合物。催化剂活性为742kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为167kg/mol,多分散系数为2.03。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为104/1000个碳原子。

[0117] 实施例22

[0118] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例10相同,聚合反应中加入2.0mmol助催化剂氯化二乙基铝,得2.14g聚合物。催化剂活性为856kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为195kg/mol,多分散系数为2.15。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为110/1000个碳原子。

[0119] 实施例23

[0120] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例10相同,聚合反应中加入3.0mmol助催化剂氯化二乙基铝,得2.23g聚合物。催化剂活性为892kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为205kg/mol,多分散系数为2.17。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为112/1000个碳原子。

[0121] 实施例24

[0122] 乙烯加压聚合采用Büchi公司生产的不锈钢高压2L反应釜。乙烯压力为0.4MPa,聚合温度为60°C,将1L正庚烷溶液注入反应釜中,随后向其中注入2.0mmol助催化剂氯化二乙基铝。用20mL甲苯溶液溶解10 $\mu\text{mol}$ 主催化剂C7,将其注入。聚合半小时后,将聚合物溶液倒入酸化的乙醇溶液中进行沉降,过滤聚合物,用乙醇洗涤,在50°C下真空干燥至恒重后称量得26.34g聚合物。催化剂活性为5268kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为192kg/mol,多分散系数为2.01。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为102/1000个碳原子。

[0123] 实施例25

[0124] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例24相同,聚合反应中乙烯压力为1.4MPa,得41.25g聚合物。催化剂活性为8250kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为198 kg/mol,多分散系数为2.03。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为92/1000个碳原子。

[0125] 六、5,6-二甲基苄( $\alpha$ -二亚胺)镍催化剂催化丙烯聚合反应

[0126] 实施例26

[0127] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例10相同,聚合反应中反应气体为1atm丙烯,得0.14g聚合物。催化剂活性为57kgPP[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为86 kg/mol,多分散系数为1.62, $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为22/1000个碳原子。

[0128] 实施例27

[0129] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例26相同,聚合反应中反应温度为25°C,得0.37g聚合物。催化剂活性为146kgPP[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为142kg/mol,多分散系数为1.25, $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为231/1000个碳原子。

[0130] 实施例28

[0131] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例26相同,聚合反应中反应温度为0°C,得0.31g聚合物。催化剂活性为124kgPP[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为134kg/mol,多分散系数为1.09, $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为257/1000个碳原子。

[0132] 实施例29

[0133] 其它聚合条件及聚合物处理方法与实施例28相同,聚合反应中使用的助催化剂为甲基铝氧烷,得0.28g聚合物。催化剂活性为112kgPP[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为152kg/mol,多分散系数为1.16。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为232/1000个碳原子。

[0134] 比较例1

[0135] 用式(I)-3所示的Brookhart催化剂代替实施例19中的催化剂,聚合温度为80°C,其它操作与实施例19相同,得1.54g聚合物。催化剂活性为616kgPE[ $\text{mol (Ni) h}^{-1}$ ],聚合产物重均分子量为27kg/mol,多分散系数为1.75。 $^1\text{H-NMR}$ 测定聚合物支化度为126/1000个碳原子。

[0136] 比较例2

[0137] 用式(II)所示中国发明专利CN 201210276331提供的骨架为亚乙基桥连的催化剂

代替实施例19中的催化剂,聚合温度为80℃,其它操作与实施例19相同,得1.64g 聚合物。催化剂活性为656kgPE[mo1 (Ni) h]<sup>-1</sup>,聚合产物重均分子量为29kg/mol,多分散系数为1.76。<sup>1</sup>H-NMR测定聚合物支化度为129/1000个碳原子。

[0138] 比较例3

[0139] 用式(I)-3所示的Brookhart催化剂代替实施例15中的催化剂,聚合温度为60℃,其它操作与实施例15相同,得0.77g聚合物。催化剂活性为307kgPE[mo1 (Ni) h]<sup>-1</sup>,聚合产物重均分子量为113kg/mol,多分散系数为1.82。<sup>1</sup>H-NMR测定聚合物支化度为 122/1000个碳原子。

[0140] 比较例4

[0141] 用式(II)所示中国发明专利CN 201210276331提供的骨架为亚乙基桥连的催化剂代替实施例15中的催化剂,聚合温度为60℃,其它操作与实施例15相同,得1.17g 聚合物。催化剂活性为466kgPE[mo1 (Ni) h]<sup>-1</sup>,聚合产物重均分子量为193kg/mol,多分散系数为1.82。<sup>1</sup>H-NMR测定聚合物支化度为126/1000个碳原子。

[0142] 比较例5

[0143] 用式(I)-3所示的Brookhart催化剂代替实施例20中的催化剂,聚合温度为95℃,其它操作与实施例20相同,催化剂失活。

[0144] 比较例6

[0145] 用式(II)所示中国发明专利CN 201210276331提供的骨架为亚乙基桥连的催化剂代替实施例20中的催化剂,聚合温度为95℃,其它操作与实施例20相同,得0.51g 聚合物。催化剂活性为202gPE[mo1 (Ni) h]<sup>-1</sup>,聚合产物重均分子量为19kg/mol,多分散系数为1.85。<sup>1</sup>H-NMR测定聚合物支化度为128/1000个碳原子。