



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110483329 B

(45)授权公告日 2020.08.25

(21)申请号 201910799078.7

C07F 15/04(2006.01)

(22)申请日 2019.08.27

C08F 110/02(2006.01)

C08F 4/70(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110483329 A

审查员 范鑫鑫

(43)申请公布日 2019.11.22

(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

(72)发明人 陈昶乐 梁涛

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 吴胜周

(51)Int.Cl.

C07C 249/02(2006.01)

C07C 251/16(2006.01)

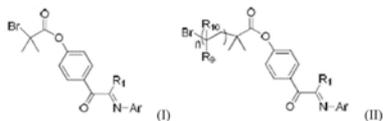
权利要求书3页 说明书12页

(54)发明名称

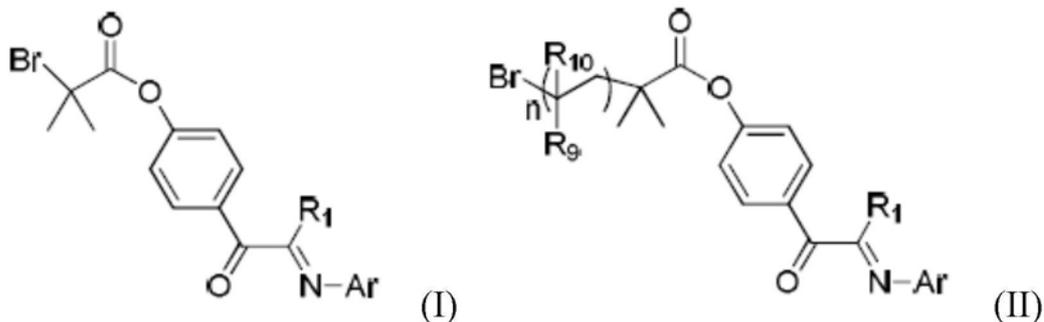
大位阻酮亚胺镍催化剂及其配体化合物、制备方法  
和应用

(57)摘要

本发明提供了一种式(I)或式(II)的含自由基引发基团的大位阻酮亚胺配体化合物及其形成的镍配合物催化剂、制备方法和应用,其中 $R_1$ 、Ar、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 和n如本文所定义。本发明提供的含自由基引发基团的大位阻酮亚胺镍催化剂对于低碳烯烃如乙烯的聚合反应具有很高的热稳定性和催化活性(可达 $1.2 \times 10^7 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ),并且能够获得较高数均分子量(可达 $3.51 \times 10^5 \text{g/mol}$ )的聚乙烯聚合物。



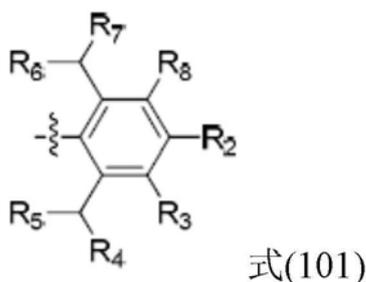
1. 一种含自由基引发基团的大位阻酮亚胺配体化合物, 其具有式 (I) 或式 (II) 的结构:



其中

$R_1$ 选自 $C_1$ - $C_6$ 烷基、苯基或者取代的苯基, 所述取代的苯基被一个或多个选自OH、卤素、硝基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基和 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基中的取代基取代;

Ar表示式 (101) 的基团:



在式 (101) 中,  $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_8$ 彼此独立地选自氢、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、卤素、硝基、甲氧基或苯基; 并且  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 彼此独立地选自苯基、取代的苯基、萘基或取代的萘基, 所述取代的苯基或取代的萘基被一个或多个选自OH、卤素、硝基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基和 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基中的取代基取代; 符号  $\text{---}$  表示式 (101) 的基团与式 (I) 中的N原子的连接点;

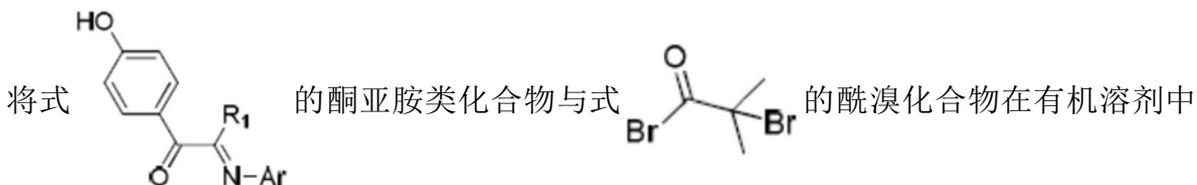
$R_9$ 和 $R_{10}$ 彼此独立地选自氢、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、卤素、氰基、酯基、酰胺基、苯基或取代的苯基, 所述取代的苯基被一个或多个选自OH、卤素、硝基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基和 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基中的取代基取代; 并且

$n$ 表示50~500的整数。

2. 根据权利要求1所述的大位阻酮亚胺配体化合物, 其特征在于,  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 彼此独立地选自苯基或萘基。

3. 根据权利要求1所述的大位阻酮亚胺配体化合物, 其特征在于,  $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_8$ 彼此独立地选自氢或 $C_1$ - $C_6$ 烷基。

4. 一种制备根据权利要求1所述的大位阻酮亚胺配体化合物的方法, 包括:



反应, 得到式 (I) 的大位阻酮亚胺配体化合物; 或者

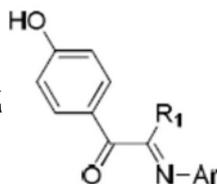
在亚铜盐催化剂和含氮助催化剂的存在下, 将式 (I) 的大位阻酮亚胺配体化合物与式  $CH_2=C(R_9R_{10})$  的可聚合单体在加热搅拌条件下反应, 得到式 (II) 的大位阻酮亚胺配体化合

物，

其中， $R_1$ 、Ar、 $R_9$ 和 $R_{10}$ 如权利要求1所定义。

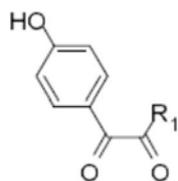
5. 根据权利要求4所述的方法，其特征在于，所述亚铜盐催化剂是溴化亚铜或氯化亚铜；所述含氮助催化剂是五甲基二乙烯三胺、2,2'-联吡啶或1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺。

6. 根据权利要求4所述的方法，其特征在于，式



的酮亚胺类化合物如下

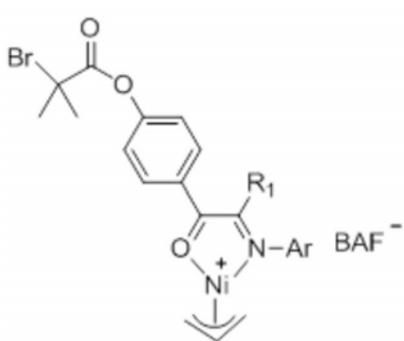
制备：在有机酸催化剂存在下，在60~150℃的温度下，使式Ar-NH<sub>2</sub>的芳基胺化合物与式



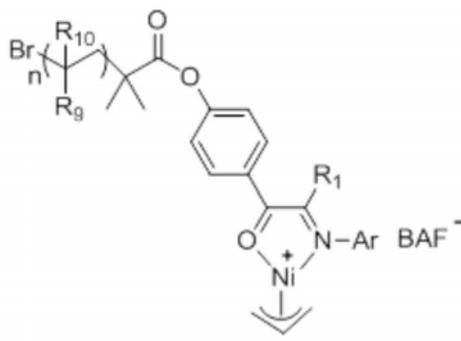
的二酮化合物在有机溶剂中反应12~72h，其中 $R_1$ 和Ar如权利要求1所定义。

7. 根据权利要求4所述的方法，其特征在于，所述式 $CH_2=C(R_9R_{10})$ 的可聚合单体是苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯腈、丙烯酰胺或N-乙烯基吡咯烷酮。

8. 一种含自由基引发基团的大位阻酮亚胺镍配合物，其具有式(III)或式(IV)的结构：



式(III)



式(IV)

其中 $R_1$ 、Ar、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 和n如权利要求1所定义，

BAF<sup>-</sup>表示四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸根阴离子，并且

符号  表示连接至Ni原子的烯丙基。

9. 一种制备根据权利要求8所述的大位阻酮亚胺镍配合物的方法，所述方法包括：使如权利要求1所述的式(I)或(II)的大位阻酮亚胺配体化合物与烯丙基镍盐和四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐在有机溶剂中反应，分别得到式(III)或式(IV)的大位阻酮亚胺镍配合物，其中所述有机溶剂是选自四氢呋喃、石油醚、甲苯、苯、二氯甲烷、四氯甲烷、1,4-二氧六环和1,2-二氯乙烷中的一种或多种。

10. 一种制备聚烯烃化合物的方法，所述方法包括：

使用根据权利要求8所述的含自由基引发基团的大位阻酮亚胺镍配合物作为催化剂对C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>低碳烯烃进行催化聚合。

11. 根据权利要求10所述的方法，其特征在于，所述大位阻酮亚胺镍配合物是在聚合反应过程中原位制备的。

12. 根据权利要求10或11所述的方法,其特征在于,所述聚合反应在20~100℃的温度下进行。

## 大位阻酮亚胺镍催化剂及其配体化合物、制备方法和应用

### 技术领域

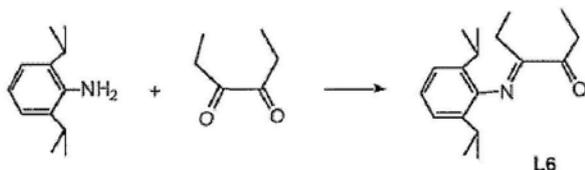
[0001] 本发明涉及催化领域和合成高分子聚烯烃材料领域,尤其涉及含自由基引发基团的大位阻酮亚胺镍催化剂及其配体化合物、制备方法和应用。

### 背景技术

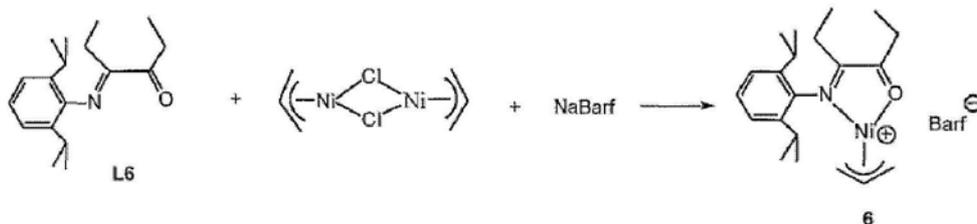
[0002] 大半个世纪以来,后过渡金属催化烯烃聚合吸引了很大的兴趣。异相烯烃聚合催化剂从工业角度上考虑由于它可以控制产品的形态,避免了反应器的污垢,具有连续生产的能力得到了大家更多的关注与偏爱。金属镍进入这个领域是作为一个“毒药”。齐格勒和他的同事证明了著名的“镍效应”,在镍盐存在的情况下烷基铝使乙烯完全转化为1-丁烯。这个发现成为齐格勒催化剂发展的起点。现在,有许多金属镍被报道产生高分子量聚乙烯。在1995年Brookhart一个重要的工作就是展示了二亚胺镍可以制备高分子量聚乙烯,活性媲美于前过渡金属催化剂。在2000年Grubbs和他的同事发展了水杨醛亚胺镍催化剂展示这个领域另一种显著的进步。SHOP类型的催化剂已被商业化用于合成线型 $\alpha$ -烯烃。合适的结构修饰,这种类型的催化剂可以产生高分子量聚乙烯。例如,一些膦配体结构的镍催化剂对于乙烯聚合以及乙烯与丙烯酸酯类共聚具有很好的性质。

[0003] 尽管最近的研究兴趣关注于膦相关的配体,可是由于具有容易合成等独特的性质亚胺衍生物配体仍是吸引人的体系。而且,膦配体含有容易氧化,潜在的自燃和毒性等缺点。有趣的是,文献调查表明含膦的镍催化剂在乙烯聚合过程中通常产生线型的聚乙烯。相反,大部分基于 $N^{\wedge}N$ 和 $N^{\wedge}O$ 体系镍催化剂产生不同的支化聚乙烯。在工业上,为了提高聚乙烯的加工性和其它一些性质,通常通过乙烯与 $\alpha$ -烯烃共聚引入支化。

[0004] 这些氮体系的镍催化剂利用乙烯作为唯一原料产生支化聚乙烯的能力从工业角度来看很具有吸引力,杜邦公司确也在做广泛的研究。W002/059165A2公开了利用2,6-二异丙基苯胺与3,4-己二酮反应来制备配体L6,并由该配体L6与烯丙基氯化镍和四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠反应来制备催化剂6,反应历程如下:



[0005]



[0006] 然而,这样的催化剂6在乙烯聚合反应中活性很低(在室温下催化乙烯聚合的活性仅为 $6.4 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ),而且所得的聚乙烯产物的分子量不高(数均分子量小于80000)。

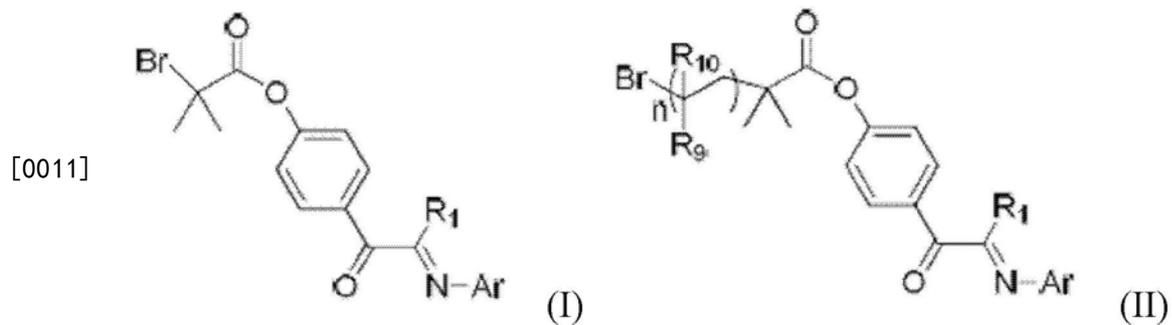
[0007] 此外,可控自由基聚合是一个在聚合物合成,调节聚合物结构中得到快速发展的代表。可控自由基聚合展示了一个强大的工具对于先进聚合物合成。在可控自由基聚合技术中,原子转移自由基聚合是最多被使用和操作的方法其通过调节配体催化剂的氧化平衡过程。

[0008] 鉴于此,本领域需要用于获得更高分子量的乙烯均聚物的更高催化活性的新型催化剂。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种新型镍催化剂,其是含有自由基引发基团的镍配合物催化剂,并且在用于C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>低碳烯烃的均聚反应中具有较高的热稳定性和催化活性,并且所得的聚合物具有更高的分子量。本发明的目的还在于提供这样的镍催化剂的配体化合物及其制备方法和应用。

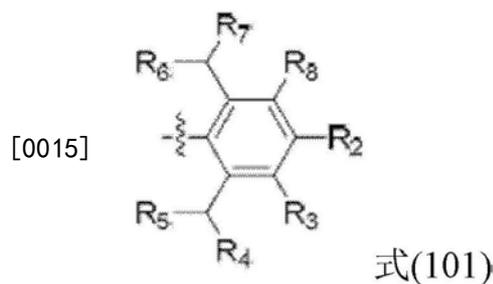
[0010] 本申请提供了一种含自由基引发基团的大位阻酮亚胺配体化合物,其具有式(I)或式(II)的结构:



[0012] 其中

[0013] R<sub>1</sub>选自C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、苯基或者取代的苯基,所述取代的苯基被一个或多个选自OH、卤素、硝基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基中的取代基取代;

[0014] Ar表示式(101)的基团:



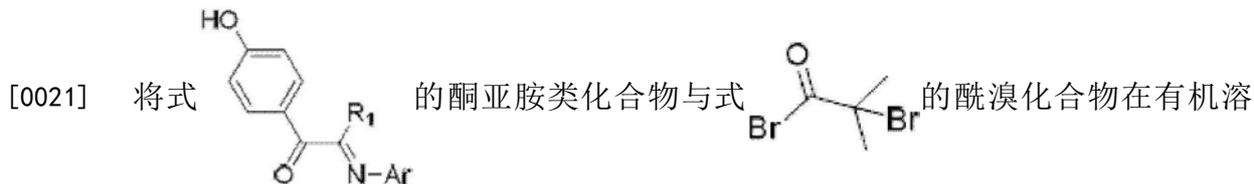
[0016] 在式(101)中,R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>8</sub>彼此独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、卤素、硝基、甲氧基或苯基;并且R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和R<sub>7</sub>彼此独立地选自苯基、取代的苯基、萘基或取代的萘基,所述取代的苯基或取代的萘基被一个或多个选自OH、卤素、硝基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基中的取代基取代;符号-表示式(101)的基团与式(I)中的N原子的连接点;

[0017] R<sub>9</sub>和R<sub>10</sub>彼此独立地选自氢、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、卤素、氰基、酯基、酰胺基、苯基或取代的苯基,所述取代的苯基被一个或多个选自OH、卤素、硝基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基和C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基中的取代基取代;并且

[0018] n表示50~500的整数。

[0019] 在优选实施方案中, R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>和R<sub>7</sub>彼此独立地选自苯基或萘基; 优选地, R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>8</sub>彼此独立地选自氢或C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基。

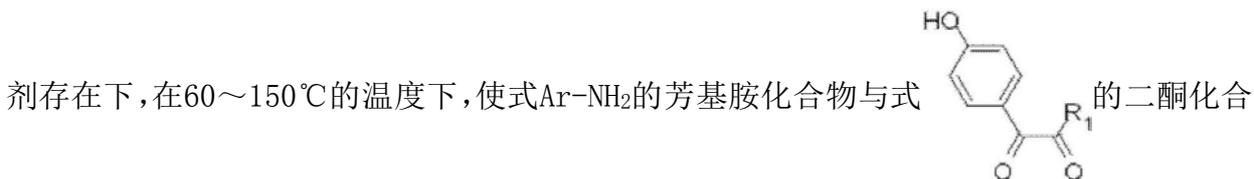
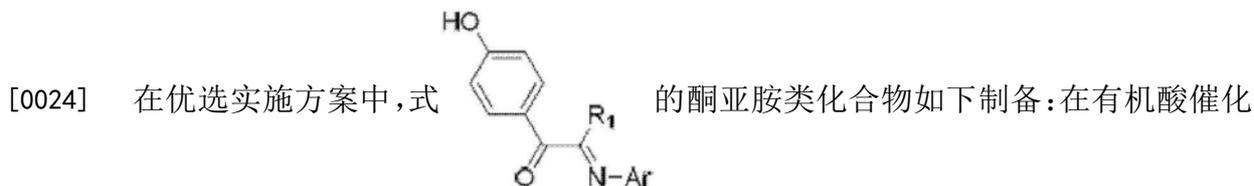
[0020] 在另一个方面, 本发明提供一种制备上述的大位阻酮亚胺配体化合物的方法, 包括:



剂中反应, 得到式 (I) 的大位阻酮亚胺配体化合物; 或者

[0022] 在亚铜盐催化剂和含氮助催化剂的存在下, 将式 (I) 的大位阻酮亚胺配体化合物与式CH<sub>2</sub>=C(R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>) 的可聚合单体在加热搅拌条件下反应, 得到式 (II) 的大位阻酮亚胺配体化合物; 优选地所述亚铜盐催化剂是溴化亚铜或氯化亚铜; 所述含氮助催化剂是五甲基二乙烯三胺、2,2'-联吡啶或1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺,

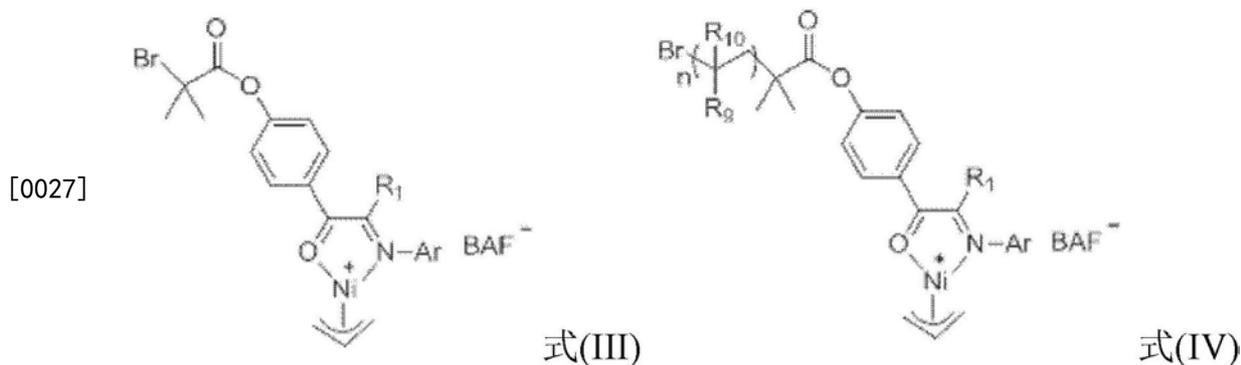
[0023] 其中, R<sub>1</sub>、Ar、R<sub>9</sub>和R<sub>10</sub>如上所定义。



物在有机溶剂中反应12~72h, 其中R<sub>1</sub>和Ar如上所定义。

[0025] 在优选实施方案中, 所述式CH<sub>2</sub>=C(R<sub>9</sub>R<sub>10</sub>) 的可聚合单体是苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯腈、丙烯酰胺或N-乙烯基吡咯烷酮。

[0026] 在另一个方面, 本发明提供一种含自由基引发基团的大位阻酮亚胺镍配合物, 其具有式 (III) 或式 (IV) 的结构:



[0028] 其中R<sub>1</sub>、Ar、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>和n如上所定义,

[0029] BAF<sup>-</sup>表示四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸根阴离子, 并且

[0030] 符号  表示连接至Ni原子的烯丙基。

[0031] 在另一个方面,本发明提供一种制备上述的大位阻酮亚胺镍配合物的方法,所述方法包括:使上述的式(I)或(II)的大位阻酮亚胺配体化合物与烯丙基镍盐和四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐在有机溶剂中反应,分别得到式(III)或式(IV)的大位阻酮亚胺镍配合物,其中所述有机溶剂是选自四氢呋喃、石油醚、甲苯、苯、二氯甲烷、四氯甲烷、1,4-二氧六环和1,2-二氯乙烷中的一种或多种。

[0032] 在另一个方面,本发明提供一种制备聚烯烃化合物的方法,所述方法包括:

[0033] 使用上述的含自由基引发基团的大位阻酮亚胺镍配合物作为催化剂对C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>低碳烯烃进行催化聚合。

[0034] 在优选实施方案中,所述大位阻酮亚胺镍配合物是在聚合反应过程中原位制备的。

[0035] 在优选实施方案中,所述聚合反应在20~100℃的温度下进行。

[0036] 本申请提供了一种新型的大位阻酮亚胺镍配合物,通过将其配体中与亚胺的N原子连接的Ar取代基进行特定设计为具有显著更大的空间位阻结构,由此在金属镍原子的一侧提供了大的空间位阻。这样的大位阻结构在催化低碳烯烃的聚合反应中可有效地保护Ni金属中心,从而提高镍配合物作为催化剂的热稳定性和化学活性。

[0037] 同时,本发明的大位阻酮亚胺镍配合物含有自由基引发基团或者自身配体骨架中还含有烯式聚合物单元结构,这样的催化剂可以在聚合反应中原位产生且对于乙烯聚合具有很好的热稳定性和化学活性。此外,通过在发明的大位阻酮亚胺镍配体骨架上引入聚合物单元,这是一个全新的构思,并且由此得到的镍催化剂在用于催化低碳烯烃如乙烯的聚合时,能够得到分散均匀聚合物复合材料,如聚乙烯与聚苯乙烯等的复合材料。

### 具体实施方式

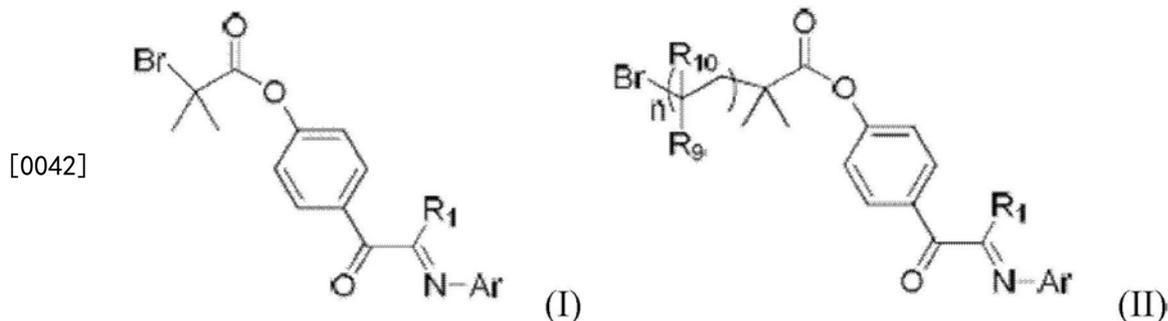
[0038] 针对现有技术中已有的酮亚胺镍催化剂在乙烯聚合反应中活性很低而且所得的聚乙烯产物的分子量不高的问题,经过深入且广泛的研究,本发明的发明人出乎意料地发现,通过重新结构设计,在酮亚胺配体化合物中的与亚胺的N原子连接的芳族取代基上设计具有更大空间位阻的芳基取代结构,由此在活性金属镍原子周围提供近似半包围的显著更大的空间位阻结构,这样的大位阻结构在催化乙烯的聚合反应中可有效地保护Ni金属中心,从而能够提高镍配合物作为催化剂的热稳定性和化学活性,同时利用这样的大位阻酮亚胺镍配合物作为催化剂,获得的乙烯均聚物可以具有更高的分子量。

[0039] 而且,本发明的发明人通过在镍催化剂的配体化合物中引入原子转移自由基聚合的引发基团(即Br基团),其在普通的原子转移自由基聚合条件下,可以很好地调控苯乙烯的聚合。另外,本发明的发明人还通过在催化剂的配体化合物骨架中引入烯式聚合物(例如聚苯乙烯)链段结构,使得本发明的镍催化剂可以在低碳烯烃聚合反应中原位产生,而且对于例如乙烯的聚合展示出很好的活性,同时能够进一步提高聚乙烯产物的分子量。

[0040] 不受特定理论束缚,据信,在常规大位阻酮亚胺镍配合物催化剂中引入烯式聚合物(例如聚苯乙烯)链段结构可以很好地朝向有利于低碳烯烃聚合的方形改变金属镍中心的位阻与电子效应,这使得:(1)配体修饰对于制备高性能的后过渡金属催化剂是非常

重要的,尤其反应时间可以显著缩短;(2)在配合物骨架上引入聚合物链段和引发基团,对有效的配体修饰和催化剂筛选提供了一种新的选择策略,并由此提供了一种通过结合可控自由基聚合和金属催化配位聚合而很好形成可控复合材料的方法。

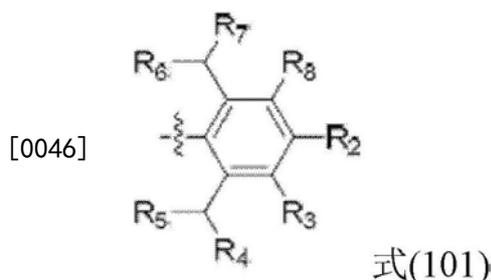
[0041] 基于这些发现,本发明首先设计并提供了一种含自由基引发基团的大位阻酮亚胺配体化合物,其具有式(I)或式(II)的结构:



[0043] 其中

[0044]  $R_1$ 选自 $C_1$ - $C_6$ 烷基、苯基或者取代的苯基,所述取代的苯基被一个或多个选自OH、卤素、硝基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基和 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基中的取代基取代;

[0045] Ar表示式(101)的基团:



[0047] 在式(101)中, $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_8$ 彼此独立地选自氢、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、卤素、硝基、甲氧基或苯基;优选地,优选地, $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_8$ 彼此独立地选自氢或 $C_1$ - $C_6$ 烷基; $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 彼此独立地选自苯基、取代的苯基、萘基或取代的萘基,所述取代的苯基或取代的萘基被一个或多个选自OH、卤素、硝基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基和 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基中的取代基取代;优选地 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ 彼此独立地选自苯基或萘基;符号 $\sim$ 表示式(101)的基团与式(I)中的N原子的连接点;

[0048]  $R_9$ 和 $R_{10}$ 彼此独立地选自氢、 $C_1$ - $C_6$ 烷基、卤素、氰基、酯基、酰胺基、苯基或取代的苯基,所述取代的苯基被一个或多个选自OH、卤素、硝基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基和 $C_1$ - $C_6$ 烷氧基中的取代基取代;并且

[0049]  $n$ 表示聚合度,并且表示50~500的整数。

[0050] 如本文中使用的, $C_1$ - $C_6$ 烷基表示含有1~6个碳原子的直链或支链烷基基团,其实例是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及其异构形式,优选为甲基、乙基或叔丁基。

[0051] 如本文中使用的, $C_1$ - $C_6$ 烷氧基表示通过氧原子(O)连接的上述 $C_1$ - $C_6$ 烷基,其实例是甲氧基、乙氧基、丙氧基、叔丁氧基等。

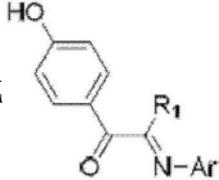
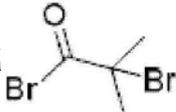
[0052] 如本文中使用的,卤素包括氟、氯、溴和碘,优选为氯或溴。

[0053] 如本文中使用的, $R_9$ 或 $R_{10}$ 表示的酯基和酰胺基是本领域已知的基团,其表示式 $CH_2=C(R_9R_{10})$ 的可聚合单体本身是含烯键的酯化合物或酰胺化合物,例如甲基丙烯酸甲酯、丙

烯酸甲酯或丙烯酰胺。

[0054] 在本发明中,在配体化合物含有自由基引发基团(即Br基团)和/或烯式聚合物(例如聚苯乙烯)链段结构的基础上,通过对式(I)或式(II)的酮亚胺配体化合物的取代基 $R_1$ 和Ar进行进一步设计,尤其是对取代基Ar的特别设计,在其表示的特定结构式(101)中至少引入彼此独立地选自苯基、取代的苯基、萘基或取代的萘基的四个大位阻基团 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 和 $R_7$ ,由此使得该配体化合物形成近似半封闭的笼状结构。这使得当该配体化合物与活性金属Ni原子配合形成配合物时,能够在活性金属Ni原子一侧形成大的空间位阻,由此使得当这样的配合物作为催化剂应用于催化乙烯的聚合反应时,可有效地保护Ni金属中心,从而能够提高所得的镍配合物作为催化剂的热稳定性和化学活性。

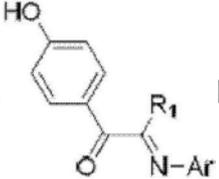
[0055] 对于本发明提供的上述式(I)或(II)的酮亚胺配体化合物的制备方法没有特别限制,例如可以通过以下的方法制得::

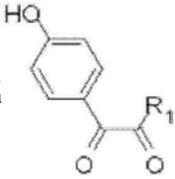
[0056] 将式  的酮亚胺类化合物与式  的酰溴化合物在有机溶

剂中反应,得到式(I)的大位阻酮亚胺配体化合物;或者

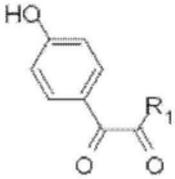
[0057] 在亚铜盐催化剂和含氮助催化剂的存在下,将式(I)的大位阻酮亚胺配体化合物与式 $CH_2=C(R_9R_{10})$ 的可聚合单体在加热搅拌条件下反应,得到式(II)的大位阻酮亚胺配体化合物。

[0058] 在本发明中,优选地,使用的亚铜盐催化剂可以是溴化亚铜或氯化亚铜;使用的含氮助催化剂可以是五甲基二乙烯三胺、2,2'-联吡啶或1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺。

[0059] 在本发明中,优选地,式  的酮亚胺类化合物如下制备:在有机酸催

化剂存在下,在60~150℃的温度下,使式Ar-NH<sub>2</sub>的芳基胺化合物与式  的二酮化

合物在有机溶剂中反应12~72h,其中 $R_1$ 和Ar如上所定义。优选地,在升温回流条件下反应。优选地,使用的有机酸催化剂可以选自甲酸、乙酸、对甲苯磺酸或樟脑磺酸。优选地,使用的有机溶剂可以选自四氢呋喃、石油醚、甲苯、苯、二氯甲烷、四氯甲烷、1,4-二氧六环和1,2-二氯乙烷中的一种或多种,例如为甲苯。优选地,在反应中,可以利用例如无水硫酸镁除去反应生成的水。优选地,胺与所述醛的摩尔比为1:(0.1~10);在具体实施例中,式Ar-NH<sub>2</sub>的

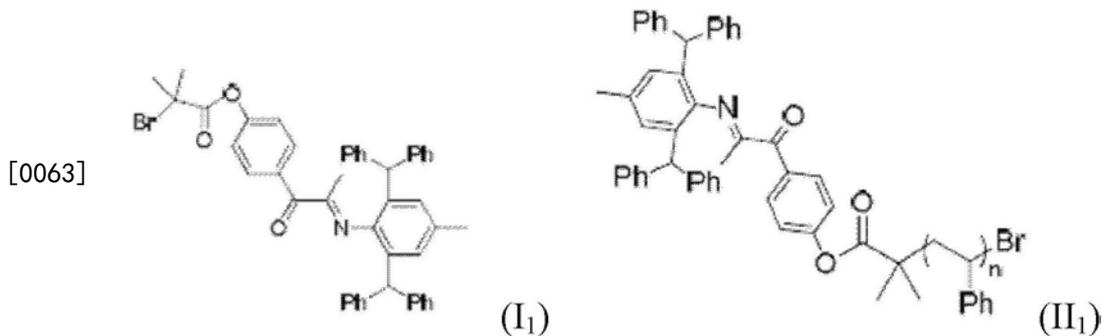
芳基胺化合物与式  的二酮化合物或酮醛化合物的摩尔比为1:(0.1~10),更优

选为1:(1~5)。

[0060] 如本文中使用的,对于本领域技术人员来说,在上述芳基胺化合物中,表示式(101)的结构Ar取代基可以很容易地基于最基本的原料如取代或未取代的苯或萘化合物,利用本领域熟知的常规技术获得相应的结构,并连接到胺的N原子上而获得相应的芳基胺化合物。而且,上述二酮化合物可以利用本领域可商购获得的相应二酮和对位取代的苯酚化合物作为原料,通过本领域熟知的常规反应而获得相应的二酮化合物。

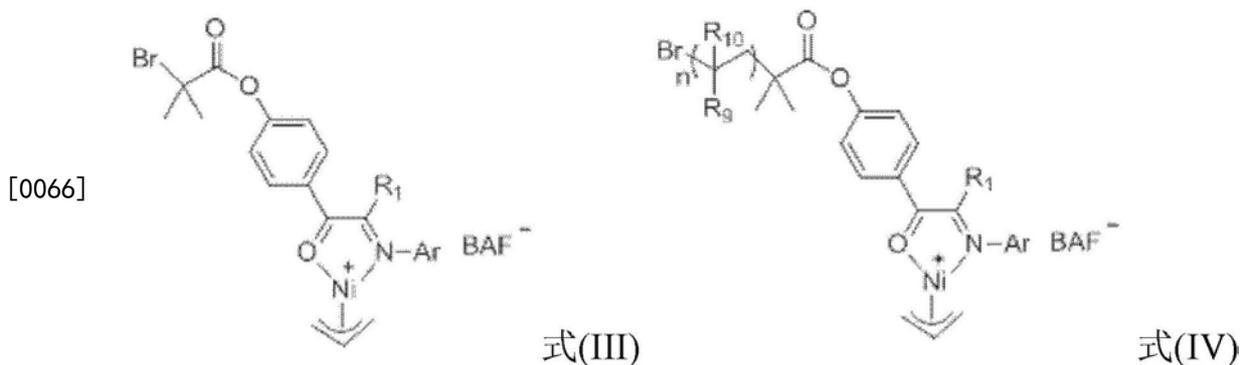
[0061] 在本发明中,优选地,式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_9\text{R}_{10})$ 的可聚合单体是苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯腈、丙烯酰胺或N-乙烯基吡咯烷酮。

[0062] 在本发明中,优选地,上述的酮亚胺配体化合物可以例如具有以下式(I<sub>1</sub>)或(II<sub>1</sub>)的结构:



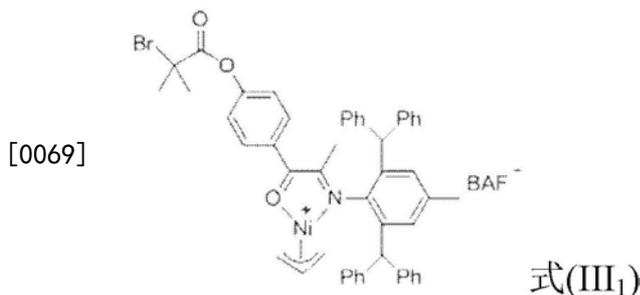
[0064] 其中Ph表示苯基(即基团 $\text{C}_6\text{H}_5-$ ),并且n表示50~500的整数。

[0065] 基于上述的酮亚胺配体化合物,本发明提供了一种式(III)或式(IV)的大位阻酮亚胺镍配合物:

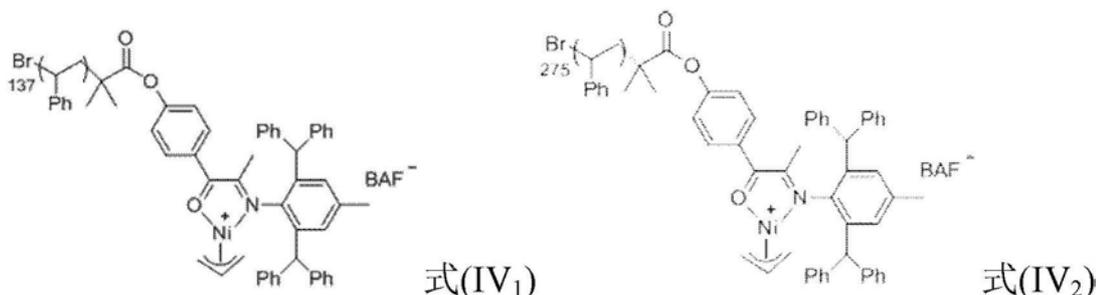


[0067] 其中 $\text{R}_1$ 、Ar、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ 和n如上所定义,BAF<sup>-</sup>表示四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸根阴离子,并且符号表示连接至Ni原子的烯丙基。

[0068] 在本发明中,优选地,上述的大位阻酮亚胺镍配合物可以例如具有以下式(III<sub>1</sub>)、(IV<sub>1</sub>)或(IV<sub>2</sub>)的结构:



[0070]



[0071] 这样的大位阻酮亚胺镍配合物例如可以通过以下方法制备：使上述的式(I)或(II)的大位阻酮亚胺配体化合物与烯丙基镍盐如烯丙基氯化镍和四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐如四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠在有机溶剂中反应,分别得到式(III)或式(IV)的大位阻酮亚胺镍配合物,其中所述有机溶剂是选自四氢呋喃、石油醚、甲苯、苯、二氯甲烷、四氯甲烷、1,4-二氧六环和1,2-二氯乙烷中的一种或多种,例如为二氯甲烷。优选地,在反应中,式(II)的配体化合物和烯丙基镍盐以及四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐可以以例如但不限于1:1:1的摩尔比进行反应。这样的反应例如可以在室温下进行,反应时间例如可以为10~20小时。

[0072] 备选地,本申请的大位阻酮亚胺镍配合物例如可以通过原位制备:即在用于低碳烯烃的聚合体系中,首先式(I)或(II)的大位阻酮亚胺配体化合物与烯丙基镍盐如烯丙基氯化镍和四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐如四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸钠在有机溶剂中反应,原位得到镍配合物催化剂,其直接用于低碳烯烃的催化聚合。

[0073] 本发明上述的大位阻酮亚胺镍配合物可作为催化剂用于制备C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>低碳烯烃如乙烯的均聚物。优选地,上述聚合反应在20~100℃的温度下进行。

[0074] 实施例

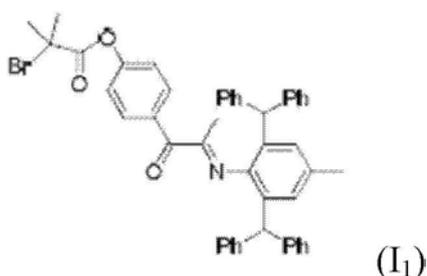
[0075] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明范围的限制。

[0076] 以下实施例中配合物的合成以及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。没有特别说明,所有的原料购买后直接使用。

[0077] 硅胶柱分离使用200-300目的硅胶;核磁检测用Bruker 400MHz核磁仪;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高温GPC测定;质谱用Thermo LTQ Orbitrap XL (ESI+) 或者P-SIMS-Gly of Bruker Daltonics Inc (EI+) 测定。

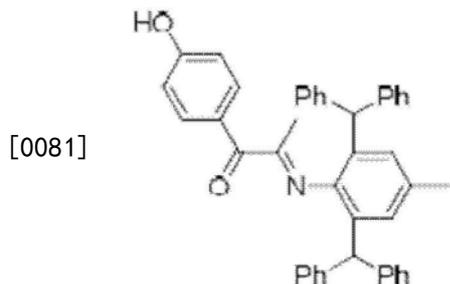
[0078] 实施例1:式(I<sub>1</sub>)的化合物4-(2-((2,6-二苯甲酰基-4-甲基苯基)亚氨基)丙酰基)苯基2-溴-2-甲基丙酸酯的制备

[0079]



[0080] 首先,制备下式的化合物2-((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)-1-

(4-羟基苯基)丙-1-酮:



[0082] 在氮气保护下,在装配有回流冷凝装置、磁力搅拌装置和油浴的250毫升圆底烧瓶中,将2,6-双(二苯基甲基)-4-甲基苯胺(1758毫克,4毫摩尔)、1-(4-羟基苯基)丙烷-1,2-二酮(328毫克,2毫摩尔)和对甲苯磺酸(20毫克)在甲苯(20毫升)中的溶液在80℃下搅拌12小时,通过薄层色谱(TLC)监测反应是否完成。在薄层色谱板上显示有一个主要产物点后,结束反应。将反应冷却至室温,沉淀析出黄色固体,并且通过过滤分离得到黄色固体(585毫克,收率50%)。对所得产物进行检测分析,结果证实为化合物2-((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)-1-(4-羟基苯基)丙-1-酮。

[0083]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.52 (br, 2H), 7.35-6.75 (m, 20H), 6.66 (br, 2H), 6.45 (br, 2H), 5.29 (s, 2H,  $\text{CHPh}_2$ ), 2.13 (s, 3H, 芳基- $\text{CH}_3$ ), 1.15 (s, 3H,  $\text{N}=\text{CMe}$ )。

[0084]  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $[\text{D}_6]$  DMSO)  $\delta$  189.82 (s,  $\text{COCH}_3$ ), 170.44 (s), 162.52 (s), 144.26 (s), 143.07 (s), 142.63 (s), 133.24 (s), 131.76 (s), 131.03 (s), 129.52 (s), 129.21 (s), 128.75 (s), 128.53 (s), 128.35 (s), 126.49 (s), 126.38 (s), 125.45 (s), 115.11 (s), 51.17 (s,  $\text{CHPh}_2$ ), 21.02 (s), 17.40 (s)。

[0085] HRMS (m/z): 理论值 $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  586.2741; 实测值: 570.2742。

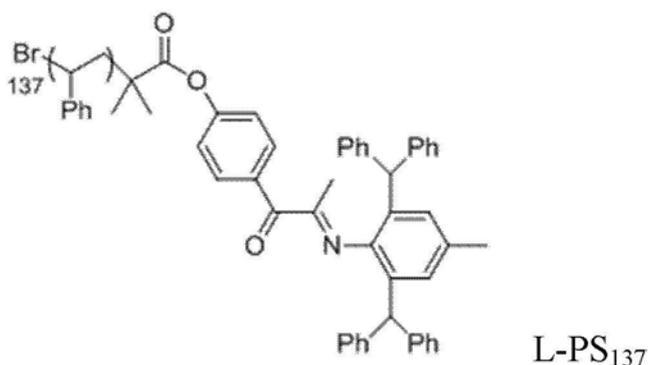
[0086] 其次,在氮气保护下,在25毫升施兰克瓶中,加入以上制备的化合物2-((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)-1-(4-羟基苯基)丙-1-酮(1.0毫摩尔)、钠氢(40毫克,1.0毫摩尔,60%在矿物油上的分散体)、二氯甲烷(15毫升)和四氢呋喃(5毫升)。将混合物搅拌20分钟,然后缓慢加入2-溴-2-甲基丙酰溴(230毫克,1.0毫摩尔)。通过薄层色谱板监测反应直至化合物2-((2,6-双(二对甲苯基甲基)-4-甲基苯基)亚氨基)-1-(4-羟基苯基)丙-1-酮完全转化。然后,用水淬灭反应,并将所得混合物用二氯甲烷萃取3次。将合并的有机层用盐水洗涤,干燥并过滤。减压浓缩滤液。将剩余的混合物在甲醇(10毫升)中稀释并搅拌1小时。通过过滤分离黄色固体(660毫克,收率90%)。对所得产物进行检测分析,结果证实为式(I<sub>1</sub>)的化合物。

[0087]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.86 (d,  $J=8.6\text{Hz}$ , 2H), 7.31-7.17 (m, 12H), 7.02 (t,  $J=6.8\text{Hz}$ , 10H), 6.66 (s, 2H), 5.23 (s, 2H,  $\text{CHPh}_2$ ), 2.15 (s, 3H, aryl- $\text{CH}_3$ ), 2.08 (s, 6H), 1.11 (s, 3H,  $\text{N}=\text{CMe}$ )。

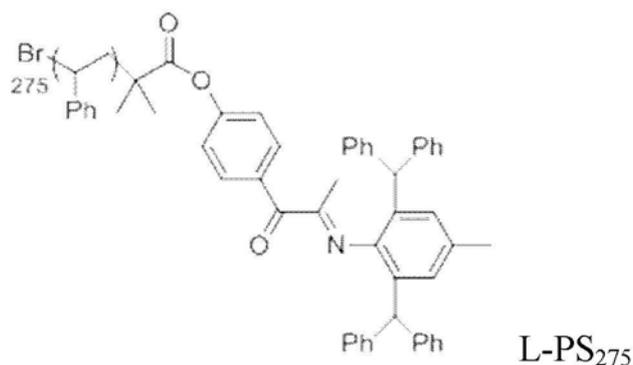
[0088]  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  190.24 (s), 169.76 (s), 169.54 (s), 154.20 (s), 144.49 (s), 143.39 (s), 142.54 (s), 133.04 (s), 132.79 (s), 132.68 (s), 131.07 (s), 129.90 (s), 129.59 (s), 129.17 (s), 128.60 (s), 128.32 (s), 126.61 (s), 126.38 (s), 120.78 (s), 55.28 (s), 52.11 (s), 30.65 (s), 21.41 (s), 17.01 (s)。

[0089] HRMS (m/z): 理论值 $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{BrNO}_3$ :  $[\text{M}+\text{H}]^+$  734.2264; 实测值: 734.2261。

[0090] 实施例2: 式(II<sub>1</sub>)的配体化合物L-PS<sub>137</sub>和L-PS<sub>275</sub>的制备



[0091]



[0092] 在氮气保护下,在25毫升施兰克瓶中,加入以上实施例1制得的式(I<sub>1</sub>)的化合物(14.7毫克,20微摩尔),并且加入溴化亚铜(2.87毫克,20微摩尔)、五甲基二乙烯三胺(4.3微升,20微摩尔)和N,N-二甲基甲酰胺(0.1毫升)。然后,向其中加入苯乙烯单体(1.04毫克,10毫摩尔),并将反应系统通过三次循环脱气。将反应釜在真空下密封,放置于90℃油浴中搅拌反应下表1中所示的时间。反应结束后,将反应釜放置在冰水浴中冷却,然后打开反应釜,并将反应混合液用四氢呋喃稀释。随后,将得到的四氢呋喃聚合物溶液倒入甲醇中以沉淀,通过过滤收集聚合物固体并在40℃下真空干燥,收率如表1结果所示,所得化合物分子量也如表1结果所示。

[0093] 表1:苯乙烯聚合<sup>a</sup>数据表

项目	时间(小时)	收率(g)	转化率(%) <sup>b</sup>	配体数均分子量 <sup>c</sup>	分子量分布 <sup>c</sup>
[0094] 1 <sup>d</sup>	4	0.32	31	15000	1.07
2 <sup>e</sup>	10	0.64	60	29400	1.17

[0095] <sup>a</sup>聚合反应温度是90℃,苯乙烯/溴化亚铜/五甲基二乙烯三胺/I<sub>1</sub>=500:1:1:1(摩尔比例);<sup>b</sup>通过称量法计算;<sup>c</sup>分子量由凝胶渗透色谱测定。

[0096] <sup>d</sup>当反应时间为4小时,得到的配体数均分子量为15000,将该分子量减去实施例1中得到的配体的分子量约734后再除以苯乙烯的分子量约104,由此确定为含有137个苯乙烯单元的配体L-PS<sub>137</sub>。

[0097] <sup>e</sup>当反应时间为10小时,得到的配体数均分子量为29400,将该分子量减去实施例1中得到的配体的分子量约734后再除以苯乙烯的分子量104,由此确定为含有275个苯乙烯单元的配体L-PS<sub>275</sub>。

[0098] 实施例3:原位合成式(III<sub>1</sub>)的镍配合物催化剂(Ni-PS<sub>0</sub>)



[0108] 在手套箱中,在氮气氛围下,向350毫升高压釜中(带有磁力搅拌装置、油浴加热装置和温度计)力口入28毫升的甲苯。将反应器连接到高压管线并对管道进行抽真空,使用油浴将容器加热到50℃,保温15分钟。然后加入溶解在2毫升二氯甲烷中以上实施例3~5获得的配合物催化剂Ni-PS<sub>0</sub>、Ni-PS<sub>137</sub>或Ni-PS<sub>275</sub>(1微摩尔),关闭阀门。调节乙烯压力为8大气压后,反应3分钟,停止反应。打开反应釜,(50毫升)以沉淀固体,减压过滤,真空干燥箱(50℃)烘干得到白色固体,结果如表2所示。

[0109] 表2:镍催化剂催化乙烯均聚的<sup>a</sup>结果

编号	催化剂	温度(°C)	压力(atm)	产率(g)	活性 <sup>b</sup>	数均分子量 <sup>c</sup> (10 <sup>4</sup> )	分子量分布 <sup>c</sup>	支化度 <sup>d</sup>	熔点(°C) <sup>e</sup>
[0110] 1	Ni-PS <sub>0</sub>	50	8	0.6	1.2	20.4	2.2	13	122.2
2 <sup>f</sup>	Ni-PS <sub>137</sub>	50	8	0.6	1.2	29.0	2.0	16	118.4
3 <sup>g</sup>	Ni-PS <sub>275</sub>	50	8	0.6	1.2	35.1	2.1	17	117.3

[0111] <sup>a</sup>乙烯均聚条件:催化剂=1微摩;甲苯=28毫升,二氯甲烷=2毫升,乙烯=8大气压,时间=3分钟;

[0112] <sup>b</sup>活性=10<sup>7</sup>g·mol<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>;如本领域已知的,其是利用聚乙烯的质量除以催化剂的物质质量,再除以反应时间得到;

[0113] <sup>c</sup>分子量测定是由GPC用聚苯乙烯作为标准三氯苯作为溶剂在150℃测定;

[0114] <sup>d</sup>每1000个碳支化度由核磁共振氢谱测定;

[0115] <sup>e</sup>熔点用差示扫描量热仪测定;

[0116] <sup>f</sup>聚苯乙烯分子量=15000,分子量分布=1.07。

[0117] <sup>g</sup>聚苯乙烯分子量=29400,分子量分布=117。

[0118] 由以上可以看出,通过利用本发明提供的含有自由基引发基团的大位阻酮亚胺镍配合物作为催化剂,其对于乙烯的均聚聚合反应具有很高的热稳定性和活性,能够获得具有一定支化度的较高分子量的聚乙烯。更具体地,利用本发明的镍催化剂催化乙烯均聚,活性可达1.2×10<sup>7</sup>g·mol<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>;获得的聚乙烯聚合物的数均分子量可达3.51×10<sup>5</sup>g/mol,熔点可达122.2℃。

[0119] 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。