

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 10/00
C08F 4/80



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02151294.9

[43] 公开日 2003 年 6 月 11 日

[11] 公开号 CN 1422874A

[22] 申请日 2002.12.13 [21] 申请号 02151294.9

[71] 申请人 中国科学院上海有机化学研究所
地址 200032 上海市徐汇区枫林路 354 号
共同申请人 扬子石油化工股份有限公司

[72] 发明人 张玉良 戴厚良 郭阳辉 蒲晓涛
姚小利 李晓强 唐 勇

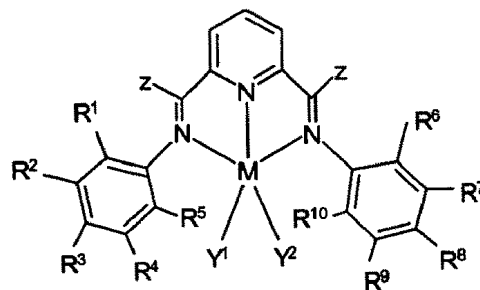
[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
代理人 邬震中

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称 烯烃聚合催化剂、合成方法及其用途

[57] 摘要

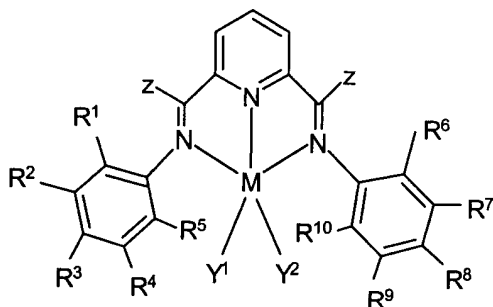
本发明是一种苯乙烯或 α -烯烃聚合催化剂、合成方法和用途。该催化剂是一种吡啶基双亚胺后过渡金属配合物，系由吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物合成而成，催化剂结构式如右式，其中， $R^1 - R^{10} = H$ 、卤素、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基， R^4 与 R^5 和/或 R^9 与 R^{10} 之间可分别或同时再形成带有取代基 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 或 R^{14} 的苯环， $R^{11} - R^{14}$ 是 H、卤素、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基，M 为 Ni(II) 和 Pd(II)，Z 为 H、 C_{1-4} 的烃基、芳基或三卤代甲基， Y^1 、 $Y^2 =$ 氯、溴、碘、 C_{1-4} 的烃基、乙酰丙酮或氟代芳基硼。该催化剂可用于催化苯乙烯或 α -烯烃聚合，催化活性很高，苯乙烯转化率可达到 100%。产物主要为无规聚苯乙烯。



知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

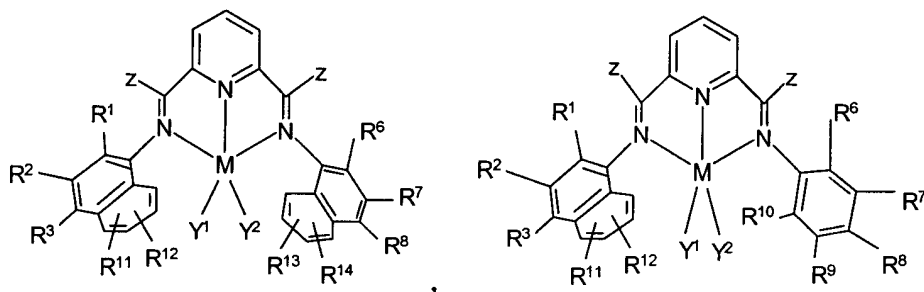
1、一种烯烃聚合催化剂，是一种结构式如下的芳基吡啶基双亚胺后过渡金



属配合物：

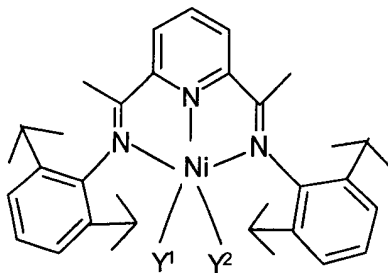
上述结构式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和/或 R^{10} =H、卤素、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基， R^4 与 R^5 和/或 R^9 与 R^{10} 之间可分别或同时再形成带有取代基 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 或 R^{14} 的苯环， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 或 R^{14} 是H、卤素、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基，M为Ni(II)和Pd(II)，Z为H、 C_{1-4} 的烃基、芳基或三卤代甲基， Y^1 、 Y^2 =氯、溴、碘、 C_{1-4} 的烃基、乙酰丙酮或氟代芳基硼。

2、如权利要求1所述的一种烯烃聚合催化剂，其特征是其结构式如下：



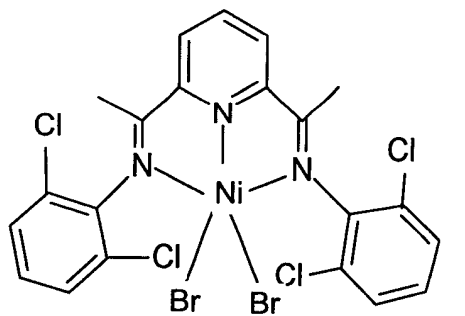
其中 R^1 — R^{14} 、M、 Y^1 、 Y^2 和Z如权利要求1所述。

3、如权利要求1所述的一种烯烃聚合催化剂，其特征是其结构式如下：



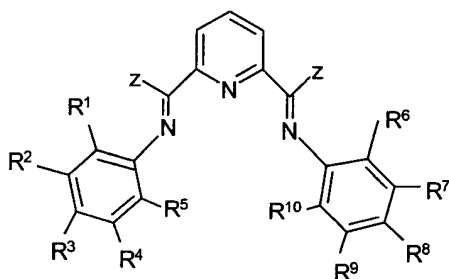
，其中， Y^1 和 Y^2 =Br、Cl或I。

4、如权利要求 1 所述的一种烯烃聚合催化剂，其特征是其结构式如下：



5、一种如权利要求 1 所述的烯烃聚合催化剂的合成方法，其特征是由芳基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物 $MQ_n \cdot mH_2O$ 在有机溶剂或水中，反应 0.01~20 小时得到，芳基吡啶基双亚胺配体与 $MQ_n \cdot mH_2O$ 的摩尔比为 1: 0.2-5，Q 为氯、溴、碘或乙酰丙酮， $n=2-3$ ，M 为 Ni(II) 和 Pd(II)， $m=0-6$ ，

芳基吡啶基双亚胺结构式为



， R^{1-10} 或 Z 如权利要求 1 所述。

6、一种如权利要求 5 所述的烯烃聚合催化剂的合成方法，其特征是所述的有机溶剂可以是四氢呋喃、乙醚、氯仿、苯、甲苯、甲醇、乙醇、丁醇或二氯甲烷。

7、一种如权利要求 5 所述的苯烯烃聚合催化剂的合成方法，其特征是所述的芳基吡啶基双亚胺是经 2, 6-吡啶二酮与苯胺衍生物或萘胺衍生物，在有机溶剂中和分子筛存在下，用铝化合物，或铝化合物和硅化合物的复合物作催化剂，反应 1—50 小时，生成卤代芳基吡啶基双亚胺，其中 2,6-吡啶二酮、苯胺衍生物或萘胺衍生物、催化剂和吸水剂四者的摩尔比为 1: 1-5: 0.005-10: 0—100，所述的铝化合物是氧化铝、卤化铝或氢氧化铝，铝化合物和硅化合物的复合物是铝硅酸盐，或其它氧化铝、氯化铝、氢氧化铝和氧化硅的复合物，所述的吸水剂是分子筛或无水无机盐。

8、一种如权利要求 7 所述的烯烃聚合催化剂的合成方法，其特征是所述的 2,6-

吡啶二酮、苯胺衍生物或萘胺衍生物、催化剂和吸水剂四者的摩尔比为 1: 2-4:
0.01-0.1: 2-10。

9、一种如权利要求 1 所述的烯炔聚合催化剂的用途，其特征是用于催化苯乙烯
或 α -烯炔的聚合。

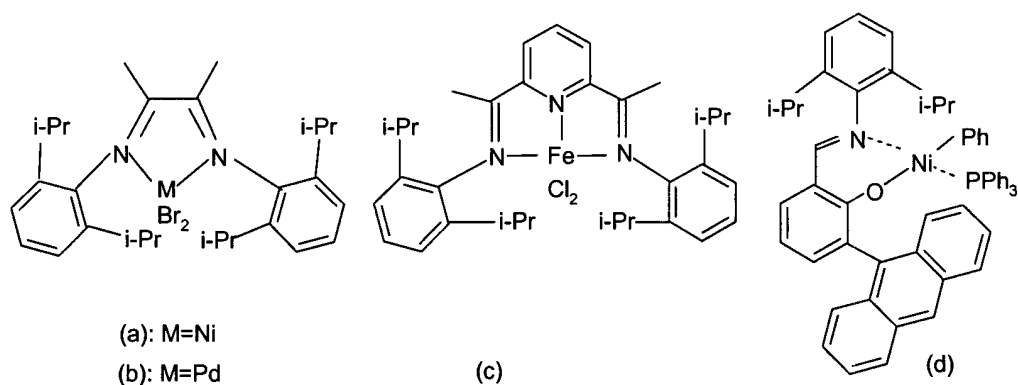
烯烃聚合催化剂、合成方法及其用途

技术领域

本发明涉及烯烃聚合催化剂、合成方法及其用于催化烯烃聚合。该催化剂是一类新型吡啶二亚胺的后过渡金属催化剂，系由吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物合成而成。能用于催化苯乙烯或 α -烯烃聚合以及其他烯烃的聚合。

背景技术

十九世纪五十年代 Ziegler-Natta 催化剂的出现，开创了聚烯烃工业的新纪元；而高活性 $MgCl_2$ 负载钛的催化剂则促进了聚烯烃工业的发展[K. Ziegler 等, *Angew. Chem.*, 1955,67,426; K. Ziegler 等, *Angew. Chem.* 1955,67,541; N. Kashwa 等, USP-3642746,1968]。第 IV 族茂金属与 MAO 组成的催化体系能合成高活性高立构规整性的聚烯烃的发现是烯烃聚合领域的又一重大突破[W. Kaminsky 等, *Adv. Organomet. Chem.*, 1980,18,99]。在发现了茂金属催化剂后，后过渡金属配合物作为烯烃聚合催化剂的研究也蓬勃发展起来，这一类催化剂被统称为“茂后催化剂”。1995 年以来合成的优秀催化剂的结构式如下图所示：

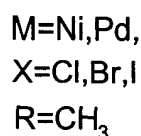
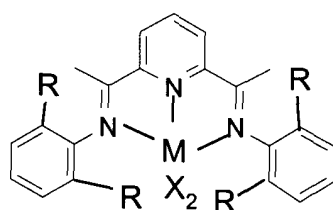


1995 年 Brookhart 报道了二亚胺结构 (a) 的镍系催化剂在助催化剂的作用下能够高活性的使乙烯聚合得到支链聚乙烯[M.S.Brookhart 等, *J.Am.Chem.Soc.* 1995,117,6414]。1996 年, Brookhart 又证实了同样配体的钯络合物(b)能够很好的催化乙烯和丙烯酸甲酯的共聚[M.S.Brookhart 等, *J.Am.Chem.Soc.* 1996,118,267]。1998 年, Brookhart[M.S.Brookhart 等, *J.Am.Chem.Soc.*, 1998,120,4049] 和

Gibson[V.C.Gibson 等, Chem.Comm., 1998,849] 同时报道了含有吡啶基团的二亚胺的 Fe(II)、Co(II) 络合物催化烯烃聚合, 并申请了多个专利进行保护。钱长涛等人发明了通过改变催化剂(c)中的异丙基为卤素时催化乙烯聚合主要得到齐聚产物[CN: 01113057.1]。在这些工作中, 未含有金属镍(II)、钯(II)的吡啶基团二亚胺络合物。

一些以酚氧基亚胺为配体的镍系催化剂(d)不仅能高活性的催化乙烯聚合而且能够对一些极性官能团有很好的容忍性[H.Grubbs 等, Organometallics, 1998,17,3149; R.H.Grubbs 等, Science, 2000,287,460]。

E.C.Alyea 等人曾经报道合成了一系列如下结构配体的镍(II)、钯(II)的配合物, 但是对这些化合物均未有用于烯烃聚合的报道。[E.C.Alyea 等, Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.1974,4,535; E.C.Alyea 等, Inorg. Chem. 1975,14,2491; E.C.Alyea 等, Inorg.Chim.Acta., 1978, 28,91]。



苯乙烯可通过自由基、阴离子、阳离子和配位等机理聚合, 而通过配位聚合由于可以实现聚合物分子结构的有效控制而倍受关注。G.Natta 等人首先用 Ziegler-Natta 催化体系 $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 获得了等规聚苯乙烯[G.Natta 等, Chem.Ind., 1956, 38, 124]。N.Ishihara 等人用均相的含钛有机化合物与 MAO 组成的催化体系获得间同聚苯乙烯[N.Ishihara 等 U.S.Patent, 4 680 353]。苯乙烯的配位聚合可用 IVB、VIII 族以及稀土配合物作为催化剂, 但文献和专利中未见有采用三齿镍配合物作为苯乙烯聚合催化剂的报道。

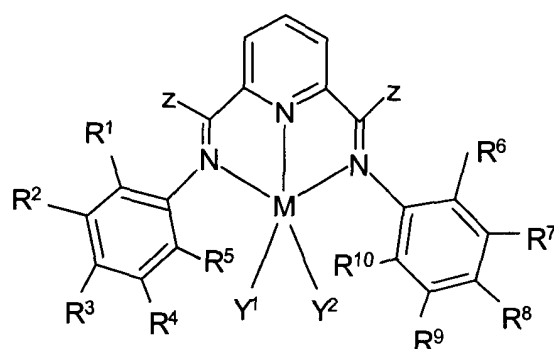
发明内容

本发明的目的是提供一种可用于苯乙烯或 α -烯烃聚合的催化剂。是一种吡啶基双亚胺后过渡金属配合物。

本发明的目的还提供一种上述苯乙烯或 α -烯烃催化剂的合成方法。系经吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物反应合成而成。

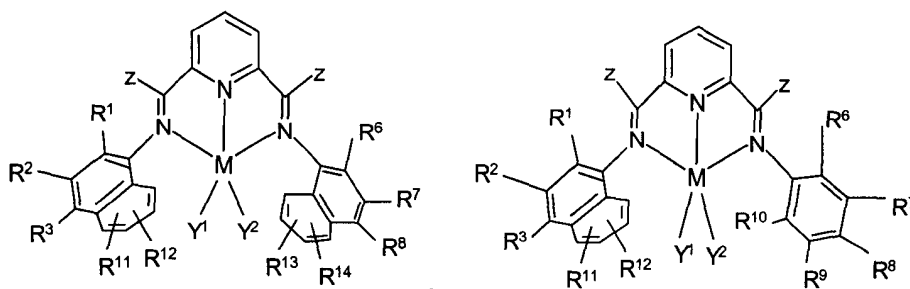
本发明的另一目的是提供一种上述苯乙烯或 α -烯烃催化剂的用途，能用于催化苯乙烯或 α -烯烃聚合。

本发明提供的苯乙烯或 α -烯烃聚合催化剂，是一种结构式如下的吡啶基双亚胺后过渡金属配合物：



上述结构式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 或 R^{10} =H、卤素、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基， R^4 与 R^5 和/或 R^9 与 R^{10} 之间可分别或同时再形成带有取代基 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 的苯环， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和/或 R^{14} =H、卤素、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基，M为Ni(II)和Pd(II)，Z为H、 C_{1-4} 的烃基、芳基或三卤代甲基， Y^1 、 Y^2 =氯、溴、碘、 C_{1-4} 的烃基、乙酰丙酮或氟代芳基硼。

上述分子式中 R^4 与 R^5 和/或 R^9 与 R^{10} 之间可分别或同时再形成苯环时，其结构式可如下表示：



R^1 — R^{14} 、M、 Y^1 、 Y^2 和Z如上所述。

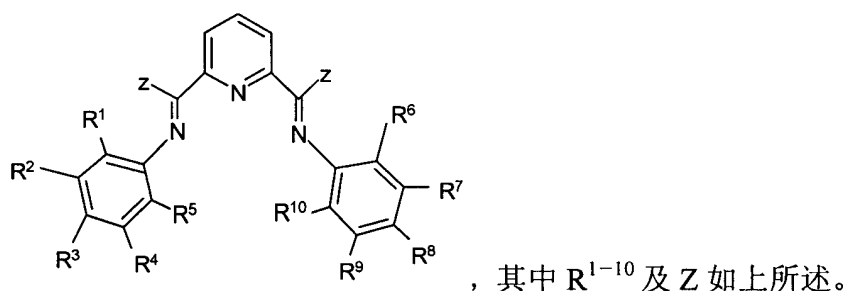
分子式中 R^1 、 R^6 为氟， R^2-R^3 、 R^7-R^{11} 为卤素、H、 C_{1-4} 的烃基、芳基、硝基、氰基或 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基，M、 Y^1 、 Y^2 和 Z 如上所述。

分子式中 R^1 、 R^6 、 R^{10} 为氟， R^1-R^3 、 R^5-R^7 为卤素、H、 C_{1-4} 的烃基、芳基、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基，M、 Y^1 、 Y^2 和 Z 如上所述；

上述催化剂可以多种形式表示，如：分子式中 R^1 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 为 H、卤素、 C_{1-4} 的烃基或芳基， R^1 、 R^5 可以是相同的，也可以是不同的， R^1 、 R^6 可以是相同的，也可以是不同的， R^2-R^4 、 R^7-R^9 为-H、卤素、硝基、氰基、 C_{1-4} 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基，M、 Y^1 、 Y^2 和 Z 如上所述；

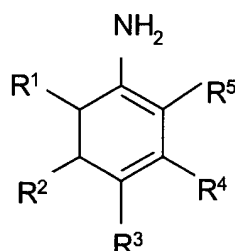
本发明的催化剂合成方法是由芳基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物 $MQ_n \cdot mH_2O$ 在有机溶剂或水中，反应 0.01~20 小时得到，卤代芳基吡啶基双亚胺配体与 $MQ_n \cdot mH_2O$ 的摩尔比为 1: 0.2-5，Q 为氯、溴、碘或乙酰丙酮， $n=2-3$ ，M 为 Ni(II) 和 Pd(II)， $m=0-6$ 。所述的有机溶剂可以是四氢呋喃(THF)、乙醚、氯仿、苯、甲苯、甲醇、乙醇、丁醇或二氯甲烷等。该反应采用更多的 $MQ_n \cdot mH_2O$ 对反应没有影响。通常收率为 50~100%。

所述的芳基吡啶基双亚胺结构式为



所述的芳基吡啶基双亚胺的一种合成方法可以由 2, 6-吡啶二酮与苯胺衍生物，在有机溶剂中，如 C_{5-8} 的烷烃、甲苯、苯、二甲苯、乙醚、甲醇、或乙醇等中，用铝化合物、或铝化合物和硅化合物的复合物作催化剂，反应 1-50 小时，生成芳基吡啶基双亚胺配体。反应中可加吸水剂。其中 2, 6-吡啶二酮、苯胺衍生物或萘胺衍生物、催化剂和吸水剂四者的摩尔比为 1: 1-5: 0.005-10: 0-100，以 1: 2-4: 0.01-0.1: 2-10 为好。所述的铝化合物是氧化铝、卤化铝、氢氧化铝。铝化合物和硅化合物的复合物是铝硅酸盐，或其它氧化铝、卤化铝、氢氧化

铝和氧化硅的复合物，如市售的的硅-铝催化剂 (Silica-alumina catalyst)。配体的产率在 20~90%。所述的吸水剂可以是分子筛或无水无机盐，所述的无水无机盐可以是 CaSO_4 、 CaCl_2 或 MgSO_4 等。所述的苯胺衍生物如下图所示：



上述分子式中 R^1 - R^5 如前所述。

本发明的芳基吡啶基双亚胺后过渡金属配合物可用于催化苯乙烯或 α -烯烃聚合。

苯乙烯的聚合反应在圆底烧瓶中进行，即可用于苯乙烯的本身聚合，也可在溶剂中进行，聚合温度为 $-10\sim 300^\circ\text{C}$ ，以 C_{4-8} 烷烃或芳烃为溶剂，以 MAO (甲基铝氧烷)，MMAO (修饰的甲基铝氧烷)，EAO (乙基铝氧烷)，BAO (丁基铝氧烷)， LiR ($\text{R}=\text{C}_{1-4}$ 的烷基)， AlR_mCl_n ($\text{R}=\text{C}_{1-3}$ 的烷基， $m=1-3$ ， $n=0-2$)，路易斯酸 (Lewis acid)， $\text{LiR}/\text{Lewis acid}$ ($\text{R}=\text{C}_{1-4}$ 的烷基)， $\text{AlR}_m\text{Cl}_n/\text{Lewis acid}$ ($\text{R}=\text{C}_{1-3}$ 的烷基， $m=1-3$ ， $n=0-2$) 作助催化剂。反应一定时间后，用含 5% 盐酸终止反应。

其他烯烃的聚合反应在圆底烧瓶或高压釜中进行，以乙烯为例。乙烯压力为 $0.1\sim 1000\times 10^5\text{ Pa}$ ，聚合温度为 $-10\sim 300^\circ\text{C}$ ，以 C_{4-8} 烷烃或芳烃为溶剂，以 MAO (甲基铝氧烷)，MMAO (修饰的甲基铝氧烷)，EAO (乙基铝氧烷)，BAO (丁基铝氧烷)， LiR ($\text{R}=\text{C}_{1-4}$ 的烷基)， AlR_mCl_n ($\text{R}=\text{C}_{1-3}$ 的烷基， $m=1-3$ ， $n=0-2$)，路易斯酸 (Lewis acid)， $\text{LiR}/\text{Lewis acid}$ ($\text{R}=\text{C}_{1-4}$ 的烷基)， $\text{AlR}_m\text{Cl}_n/\text{Lewis acid}$ ($\text{R}=\text{C}_{1-3}$ 的烷基， $m=1-3$ ， $n=0-2$) 作助催化剂。反应一定时间后，用含 5% 盐酸终止反应。

附图说明

图 1 给出了配合物(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))氯化镍的单晶结构；

图 2 给出了配合物(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))溴化镍的单晶结构；

图 3 给出了配合物(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺))溴化镍的单晶结构;

图 4 给出了配合物(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))氯化钯的单晶结构;

图 1 中 Ni-Cl(1)键长为 2.2340Å, Ni-Cl(2) 的键长为 2.2840Å, Ni-N(1) 的键长为 2.148Å, Ni-N(2) 的键长为 1.971Å, Ni-N(3) 的键长为 2.156Å。

图 2 中 Ni-Br(1)键长为 2.362Å, Ni-Br(2) 的键长为 2.432Å, Ni-N(1) 的键长为 2.170Å, Ni-N(2) 的键长为 1.982Å, Ni-N(3) 的键长为 2.141Å。

图 3 中 Ni-Br(1)的键长为 2.4399 Å, Ni-O(1)的键长为 2.102 Å, Ni-O(2)的键长为 2.109 Å, Ni-N(1)的键长为 2.187 Å, Ni-N(2)的键长为 1.985 Å, Ni-N(3)的键长为 2.177 Å; 它所形成的是一种离子对形式。

图 4 中形成的也是一种离子对形式, 一是配体和中心金属以及一个氯原子为中心形成的阳离子, 氯负离子在这个阳离子之外。

本发明提供了一种苯乙烯聚合的催化剂不仅合成方法简便, 而且其催化苯乙烯聚合反应的催化活性很高。在二氯甲烷作为溶剂, 聚合温度为 50 °C 时, 催化剂对苯乙烯聚合的转化率可达到 100%。产物主要为无规聚苯乙烯。

具体实施方式

下面的实施例将更好地说明本发明, 但需强调的是本发明绝不仅限于下述实施例所表述内容。

下述实例显示了本发明的不同侧面, 所给出的数据包括化合物的合成、配体的合成、金属络合物的合成, 聚合操作、聚合条件及聚合产物。除非特别注明, 聚合反应都在氩气或氮气气氛下进行。原料和溶剂都用标准方法纯化处理。所有反应均用薄层硅胶色谱跟踪, 使用烟台化工研究所生产的高效薄层层析硅胶板, 紫外、碘缸或高锰酸钾显色, 快速柱层析在硅胶 H 上进行, 洗脱剂为石油醚和乙酸乙酯。实验中使用的温度计未经校正。¹H NMR 在 Varian EM-390, Bruker AMX-300 型核磁仪上测定。IR 由 Bio Rad FTS-185 型红外分析仪上测定, 固体用 KBr 压片。常规质谱 (MS) 由 HP-5989A 型质谱仪测定, 元素分析由上海有机所分析中心测定。

实施例一 2, 6-吡啶二甲酸二乙酯的制备

氮气保护下, 将 11 g (66 mmol) 吡啶二甲酸溶解于 20 mL 无水乙醇中, 用冰水浴冷却后慢慢滴入 12 g (63 mmol) 对甲苯磺酸和 30 mL 无水乙醇、20 mL 苯的溶液。加热回流分水 48 h, 反应完全后旋去大部分溶剂, 加入无水乙醚, 振荡后分为两层, 上层无色, 下层为棕红色油状液, 加入固体碳酸氢钠中和至无气泡产生, 出现大量白色沉淀, 加入水使固体溶解, 乙醚萃取, 合并乙醚层, 无水硫酸钠干燥, 旋干, 抽干, 得白色固体 12.7 g, 产率 87%。¹H NMR (CDCl₃/TMS, 300 MHz): δ = 1.4 (t, J = 7.5 Hz, 6 H); 4.5 (q, J = 7.5 Hz, 4 H); 8.0 (t, J = 7.8 Hz, 1H); 8.3 (d, J = 7.8 Hz, 2H)。MS (EI): 224(0.79), 151(100), 105(53.26), 123(21.71), 150(19.50), 77(17.61), 78(13.61), 152(10.68), 178(10.01)。

实施例二 2, 6-二乙酰基吡啶的制备

氮气保护下, 将 60 mL 无水乙醇滴加到 4.75 g (200 mmol) 钠块中, 加热回流使钠块溶解完全, 慢慢滴加 12.7 g (57 mmol) 吡啶二甲酸二乙酯, 18 g (204 mmol) 乙酸乙酯的 90 mL 二甲苯溶液, 加热 120-140°C 回流 24h, 升温 160°C 回流 36h, 加入水 40 mL, 浓盐酸 80 mL, 油浴 160°C 回流 4h, 冷却静置, 溶液分层, 上层有机相为橙黄色透明, 下层水相棕红色混浊, 分出上层有机相, 无水硫酸镁干燥, 蒸出溶剂二甲苯, 残余物与水相合并, 回流 4 h, 冷却, 用碳酸氢钠中和, 乙醚萃取, 无水硫酸钠干燥, 柱层析纯化得白色固体 5.8g, 产率 63%。¹H NMR (CDCl₃/TMS, 300 MHz): δ = 2.8 (s, 6 H); 8.0 (t, J = 7.8 Hz, 1 H); 8.2 (d, J = 7.8 Hz, 2 H)。质谱 (EI): 163(41.04), 164(17.27), 43(100), 93(32.14), 135(27.76), 106(22.60), 121(22.58), 120(20.77)。

实施例三 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺)的制备

氮气保护下, 将 1.5 g (9.2 mmol) 2,6-二乙酰基吡啶, 3.3 g (18.6 mmol) 2,6-二异丙基苯胺溶于 25 mL 无水乙醇中, 滴入数滴冰醋酸, 回流 24 小时, 降至室温, 析出黄色晶体, 乙醇重结晶, 过滤, 乙醇洗涤, 抽干得黄色固体 3.2 g, 产率 67%。

¹H NMR (CDCl₃/TMS, 300 MHz): δ = 1.2 (d, J = 6.9 Hz, 24 H); 2.3 (s, 6 H);

2.8 (sept, $J = 6.9$ Hz, 4 H); 7.2(m, 6 H); 8.0 (t, $J = 7.8$, 1 H); 8.5 (d, $J = 7.8$, 2 H)。质谱 (EI): 481(59.76), 466(100), 202(53.37), 467(36.47), 176(27.58), 43(27.47), 186(25.59), 482(22.20)。IR (KBr) ν/cm^{-1} 3059, 2959, 2925, 2867, 1644, 1455, 1365, 1240, 828, 768。

实施例四 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 2.8g 2,6-二氟苯胺, 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 24 小时后, 过滤, 并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶, 得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺), 产率 70%。 $^1\text{H NMR}$ (300M Hz, CDCl_3): 8.47(d, 2H, Py - H); 7.93(t, 1H, Py - H); 7.07(d, 4H, Ar - H); 6.99(t, 2H, Ar - H); 2.46(s, 6H, N=CMe)。元素分析: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{F}_4$: 计算值 C, 65.45; H, 3.92; N, 10.90, 实测值 C, 65.49; H, 4.06, N, 10.65。

实施例五 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺)的制备

在两口瓶中, 加入 0.81g(5mmol)二乙酰基吡啶, 1.61g(12.5mmol) 2,6-二氟苯胺, 17mg 对甲苯磺酸和 50ml 甲苯。搅拌并开始加热回流, 并用水分离器分水。反应 4 天后, 旋转抽干溶剂。产物过柱分离。得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺), 产率 13%。 $^1\text{H NMR}$ (300M Hz, CDCl_3): 8.47(d, 2H, Py - H); 7.93(t, 1H, Py - H); 7.07(d, 4H, Ar - H); 6.99(t, 2H, Ar - H); 2.46(s, 6H, N=CMe)。元素分析: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{F}_4$: 计算值 C, 65.45; H, 3.92; N, 10.90, 实测值 C, 65.49; H, 4.06, N, 10.65。

实施例六 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二溴苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 5.3g 2,6-二溴苯胺, 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 10 小时后, 过滤, 并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶, 得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二溴苯胺), 产率 81%。 $^1\text{H NMR}$ (300M Hz, CDCl_3): 8.53(d, 2H, Py - H); 7.96(t, 1H, Py - H); 7.68(s, 2H, Ar - H); 7.37(d, 2H, Ar - H); 6.62(d, 2H, Ar - H);

2.36(s,6H,N=CMe)。元素分析: $C_{21}H_{15}N_3Br_4$: 计算值 C, 40.06; H, 2.38; N, 6.68, 实测值 C, 40.32; H, 2.57; N, 6.75。

实施例七 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺)的制备

在一 50ml 烧瓶中加入 1.63g 2,6-二乙酰基吡啶, 3.5g 2,6-二氯苯胺, 15ml 甲苯, 3g 分子筛和 0.6g Silica-alumina catalyst。反应 15 小时后, 过滤, 并用 20ml 甲苯洗涤。减压除去溶剂。粗产物在甲醇中重结晶, 得到浅黄色固体 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺), 产率 40%。 1H NMR(300M Hz, $CDCl_3$): 8.52(d, 2H, Py - H); 7.95(t, 1H, Py - H); 7.35(d, 4H, Ar - H); 7.01(t, 2H, Ar - H); 2.36(s, 6H, N=CMe)。元素分析: $C_{21}H_{15}N_3Cl_4$: 计算值 C, 55.88; H, 3.33; N, 9.31, 实测值 C, 55.70; H, 3.57, N, 9.25。

实施例八 (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺)氯化镍的制备

将 400 mg (0.83 mmol) 配体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺)溶于 30 mL 无水乙醇中, 加入 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 200 mg (0.84 mmol), 加热回流 3 h, 降温静置, 析出棕红色固体, 过滤, 分别用乙醚, 乙醇洗涤三次, 抽干得砖红色粉末 420 mg, 产率 80%。MS (EI): 575(3.51), 467(100), 482(36.91), 468(31.64), 202(24.39), 538(24.04), 539(13.84), 536(12.74)。IR (KBr) v/cm^{-1} 3627, 3460, 3064, 2966, 2927, 2868, 1629, 1622, 1583, 1466, 1447, 1372, 1317, 1263, 1207, 1103, 1090, 1058, 1033, 937, 818, 797, 779。元素分析: $C_{33}H_{45}N_3ONiCl_2$ 。计算值: C, 62.96; H, 7.21; N, 6.68, 实测值: C, 62.97; H, 7.05; N, 6.51。单晶培养是在二氯甲烷 (CH_2Cl_2) - 正戊烷 (Pentane) 混合溶剂中。

实施例九 (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺)溴化镍的制备

将 1.0 g (2.08 mmol) 配体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺)溶于 50 mL 无水乙醇中, 加入 $NiBr_2$ 448 mg (2.05 mmol), 加热回流 3 h, 降温静置, 析出棕色固体, 过滤, 分别用乙醚, 乙醇洗涤三次, 抽干得棕色粉末 1.1 g, 产率 76%。IR (KBr) v/cm^{-1} 3629, 3485, 3063, 2964, 2926, 2868, 1619, 1582, 1466, 1444, 1372, 1317, 1263, 1206, 1103, 1090, 1057, 1033, 937, 816, 796, 777。元

素分析: $C_{33}H_{45}N_3ONiBr_2$ 。计算值: C, 55.17; H, 6.31; N, 5.85, 实测值: C, 55.49; H, 6.29; N, 5.84。单晶培养是在二氯甲烷(CH_2Cl_2)-正戊烷(Pentane)混合溶剂中。

实施例十 (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺)碘化镍的制备

氮气保护下, 将 1.07 g (2.22 mmol)配体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))溶于 50 mL 无水乙醇中, 加入 NiI_2 692 mg(2.21 mmol), 加热回流 3 h, 降温静置, 析出棕色固体, 过滤, 分别用乙醚, 乙醇洗涤三次, 抽干得棕色粉末 1.2 g, 产率 67%。氮气保护, 避光保存。IR (KBr) v/cm^{-1} 3060, 2960, 2925, 2866, 1616, 1581, 1466, 1444, 1382, 1369, 1317, 1264, 1206, 1101, 1090, 1057, 1031, 939, 815, 807, 795, 779。元素分析: $C_{33}H_{45}N_3ONiCl_2$ 。计算值: C, 48.78; H, 5.58; N, 5.17, 实测值: C, 48.94; H, 5.44; N, 5.10。

实施例十一 (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺)溴化镍的制备

氮气保护下, 将 0.983 g (2.18 mmol)配体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺))溶于 40 mL 无水乙醇中, 加入 $NiBr_2$ 477 mg(2.18 mmol), 加热回流 3 h, 降温静置, 析出棕红色固体, 过滤, 分别用乙醚, 乙醇洗涤三次, 抽干得棕红色粉末 0.92 g, 产率 60%。元素分析: $C_{21}H_{19}N_3O_2Cl_4NiBr_2$, 计算值: C, 35.74; H, 2.71; N, 5.95, 实测值: C, 37.64; H, 2.56; N, 6.08。单晶培养是在二氯甲烷(CH_2Cl_2)-正戊烷(Pentane)混合溶剂中。

实施例十二 (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺)氯化镍的制备

氮气保护下, 将 0.752 g (2.18 mmol) 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺)(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺))溶于 40 mL 无水乙醇中, 加入 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 456 mg(2 mmol), 加热回流 3 h, 降温静置, 析出棕红色固体, 过滤, 分别用乙醚, 乙醇洗涤三次, 抽干得棕红色粉末 0.75 g, 产率 62%。IR (KBr) v/cm^{-1} 3633, 3433, 3024, 2925, 2915, 2879, 1635, 1604, 1552, 1496, 1454, 1368, 1314, 1223, 1207, 1103, 1090, 1058, 1033, 937, 815, 798, 736。元素分析: $C_{21}H_{15}N_3F_4NiCl_2$, 计算值: C, 48.98; H, 2.94; N, 8.16, 实测值: C, 49.20;

H, 3.21; N, 8.01。

实施例十三 (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二溴苯胺))氯化镍的制备

氮气保护下,将 0.934 g (2 mmol) 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二溴苯胺)溶于 40 mL 无水乙醇中,加入 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 456 mg(2 mmol),加热回流 3 h,降温静置,析出棕红色固体,过滤,分别用乙醚,乙醇洗涤三次,抽干得棕红色粉末 0.973g,产率 70%。IR (KBr) ν/cm^{-1} 3458, 3164, 2963, 2932, 2865, 1656, 1627, 1588, 1462, 1447, 1323, 1302, 1269, 1205, 1103, 1090, 1058, 1033, 968, 887, 797, 786。元素分析: $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{Br}_4\text{NiCl}_2$, 计算值: C, 33.25; H, 1.99; N, 8.16, 实测值: C, 33.48; H, 2.02; N, 7.93。

实施例十四 (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))氯化钯的制备

将 400 mg (0.83 mmol)2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺)溶于 30 mL 无水乙醇中,加入 PdCl_2 162 mg(0.8 mmol),加热回流 3 h,降温静置,析出棕黄色固体,过滤,分别用乙醚,乙醇洗涤三次,抽干得棕黄色粉末 404 mg,产率 72%。IR (KBr) ν/cm^{-1} 3125, 2925, 2901, 2858, 1669, 1632, 1525, 1445, 1412, 1387, 1354, 1223, 1212, 1121, 1054, 1042, 1024, 998, 898, 788, 745。元素分析: $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{PdCl}_2$, 计算值: C, 60.14; H, 6.58; N, 6.38 实测值: C, 60.28; H, 6.39; N, 6.42。单晶培养是在二氯甲烷(CH_2Cl_2)-正戊烷(Pentane)混合溶剂中。

实施例十五

氮气保护下,将(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))氯化镍(A) (1×10^{-5} mol)溶于 8.2 mL 甲苯,加入苯乙烯 1.2 mL,恒温 50°C,搅拌 10 min 后,加入 MMAO (1.6 M in hexane)0.6 mL,搅拌 24h,将反应混合液倾入 50 mL 已酸化(hydrochloric acid)的乙醇(ethanol)溶液($V_{\text{ethanol}}/V_{\text{hydrochloric acid}}=10/1$)中,收集白色沉淀,用乙醇洗涤三次,干燥至衡重。结果如表 1 所示。

实施例十六

氮气保护下, 将(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))溴化镍(B) (1×10^{-5} mol) 溶于 8.2 mL 甲苯, 加入苯乙烯 1.2 mL, 恒温 50°C, 搅拌 10 min 后, 加入 MMAO (1.6 M in hexane) 0.6 mL, 搅拌 24h, 将反应混合液倾入 50 mL 已酸化的乙醇溶液 ($V_{\text{ethanol}}/V_{\text{hydrochloric acid}}=10/1$) 中, 收集白色沉淀, 用乙醇洗涤三次, 干燥至衡重。结果如表 1 所示。

实施例十七

氮气保护下, 将(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))碘化镍(C) (1×10^{-5} mol) 溶于 8.2 mL 甲苯, 加入苯乙烯 1.2 mL, 恒温 50°C, 搅拌 10 min 后, 加入 MMAO (1.6 M in hexane) 0.6 mL, 搅拌 24h, 将反应混合液倾入 50 mL 已酸化的乙醇溶液 ($V_{\text{ethanol}}/V_{\text{hydrochloric acid}}=10/1$) 中, 收集白色沉淀, 用乙醇洗涤三次, 干燥至衡重。结果如表 1 所示。

实施例十八

氮气保护下, 将(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺))溴化镍(D) (1×10^{-5} mol) 溶于 8.2 mL 甲苯, 加入苯乙烯 1.2 mL, 恒温 50°C, 搅拌 10 min 后, 加入 MMAO (1.6 M in hexane) 0.6 mL, 搅拌 24h, 将反应混合液倾入 50 mL 已酸化的乙醇溶液 ($V_{\text{ethanol}}/V_{\text{hydrochloric acid}}=10/1$) 中, 收集白色沉淀, 用乙醇洗涤三次, 干燥至衡重。结果如表 1 所示。

实施例十九

氮气保护下, 将(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺))氯化镍(E) (1×10^{-5} mol) 溶于 8.2 mL 甲苯, 加入苯乙烯 1.2 mL, 恒温 50°C, 搅拌 10 min 后, 加入 MMAO (1.6 M in hexane) 0.6 mL, 搅拌 24h, 将反应混合液倾入 50 mL 已酸化的乙醇溶液 ($V_{\text{ethanol}}/V_{\text{hydrochloric acid}}=10/1$) 中, 收集白色沉淀, 用乙醇洗涤三次, 干燥至衡重。结果如表 1 所示。

实施例二十

氮气保护下, 将(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二溴苯胺))氯化镍(F) (1×10^{-5}

mol) 溶于 8.2 mL 甲苯, 加入苯乙烯 1.2 mL, 恒温 50°C, 搅拌 10 min 后, 加入 MMAO (1.6 M in hexane) 0.6 mL, 搅拌 24h, 将反应混合液倾入 50 mL 已酸化的乙醇溶液 ($V_{\text{ethanol}}/V_{\text{hydrochloric acid}}=10/1$) 中, 收集白色沉淀, 用乙醇洗涤三次, 干燥至衡重。结果如表 1 所示。

实施例二十一

氮气保护下, 将(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))氯化钨(G) (1×10^{-5} mol) 溶于 8.2 mL 甲苯, 加入苯乙烯 1.2 mL, 恒温 50°C, 搅拌 10 min 后, 加入 MMAO (1.6 M in hexane) 0.6 mL, 搅拌 24h, 将反应混合液倾入 50 mL 已酸化的乙醇溶液 ($V_{\text{ethanol}}/V_{\text{hydrochloric acid}}=10/1$) 中, 收集白色沉淀, 用乙醇洗涤三次, 干燥至衡重。结果如表 1 所示。

实施例二十二

在 0.5L 的高压釜中, 加入 100ml 甲苯, 加入 MMAO 1mmol, 恒温至 25°C。再加入 10ml 含 $1\mu\text{mol}$ (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))氯化镍(A)和 MMAO 1mmol 的甲苯溶液和 40ml 甲苯。在剧烈搅拌下, 通入乙烯(ethene)气体, 乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后, 用 5%盐酸终止反应。收集白色沉淀, 用乙醇洗涤三次, 干燥至衡重。聚合产物分子量通过 GPC 测定, 邻二氯苯作淋洗剂。结果如表 1 所示。

实施例二十三

氮气保护下, 将(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))氯化镍(A) (1×10^{-5} mol) 溶于 9.4 mL 1-己烯(Hexene)中, 恒温 30°C, 搅拌 10 min 后, 加入 MMAO (1.6 M in hexane) 0.6 mL, 搅拌 24h, 后将反应混合液倾入 50 mL 已酸化的乙醇溶液 ($V_{\text{ethanol}}/V_{\text{hydrochloric acid}}=10/1$) 中, 过滤得到的溶液, 再将反应混合液在旋转蒸发器上转移走未反应的 1-己烯和甲苯, 称重剩余的质量, 即得到反应所得到的聚合物重量, 用核磁共振氢谱确定分子量。结果如表 1 所示。

实施例二十四

氮气保护下, 将(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))氯化镍(A) (1×10^{-5} mol) 溶于 8.2 mL 二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 中, 加入苯乙烯 1.2 mL, 恒温 50°C , 搅拌 10 min 后, 加入 MMAO (1.6 M in hexane) 0.6 mL, 搅拌 24h, 将反应混合液倾入 50 mL 已酸化的乙醇溶液 ($V_{\text{ethanol}}/V_{\text{hydrochloric acid}}=10/1$) 中, 收集白色沉淀, 用乙醇洗涤三次, 干燥至衡重。结果如表 1 所示。

实施例二十五

氮气保护下, 将(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯胺))氯化镍(A) (1×10^{-5} mol) 溶于 8.2 mL 正己烷 (hexane), 加入苯乙烯 1.2 mL, 恒温 50°C , 搅拌 10 min 后, 加入 MMAO (1.6 M in hexane) 0.6 mL, 搅拌 24h, 将反应混合液倾入 50 mL 已酸化的乙醇溶液 ($V_{\text{ethanol}}/V_{\text{hydrochloric acid}}=10/1$) 中, 收集白色沉淀, 用乙醇洗涤三次, 干燥至衡重。结果如表 1 所示。

表 1: 催化苯乙烯、1-己烯或乙烯聚合

	催化剂	单体	溶剂	温度	MMAO	时间	转化率	Mw (\$)
	(μmol)	(ml)	(ml)	($^\circ\text{C}$)	(equiv) \clubsuit	(hour)	(%)	(10^3)
1	A(1)	Styrene(1.2)	Toluene(8.4)	50	100	24	40.8	26894
2	B(1)	Styrene(1.2)	Toluene(8.4)	50	100	24	48	19464
3	C(1)	Styrene(1.2)	Toluene(8.4)	50	100	24	23	9380
4	E(1)	Styrene(1.2)	Toluene(8.4)	50	100	24	93	23462
5	F(1)	Styrene(1.2)	Toluene(8.4)	50	100	24	75	18752
6	G(1)	Styrene(1.2)	Toluene(8.4)	50	100	24	86	20384
7	H(1)	Styrene(1.2)	Toluene(8.4)	50	100	24	47	14582
8#	A(1)	ethene	Toluene(200)	25	1000	24	---	2.6 万§
9*	A(1)	Hexene(9.4)	----	30	100	24	---	286
10	A(1)	Styrene(1.2)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2(8.4)$	50	100	24	100	9864

11	A(1)	Styrene(1.2)	hexane(8.4)	50	100	24	4.2	8862
----	------	--------------	-------------	----	-----	----	-----	------

其中 ♣: 为 MMAO/催化剂的摩尔比;

\$: 分子量由核磁共振氢谱测定;

§: 由 GPC 测定, 邻二氯苯作淋洗剂;

#: 此反应催化剂的活性为: 3.8×10^4 g 聚乙烯 /mol · Ni · h ;

*: 此反应催化剂的活性为: 3.8×10^2 g 聚 1-己烯 /mol · Ni · h 。

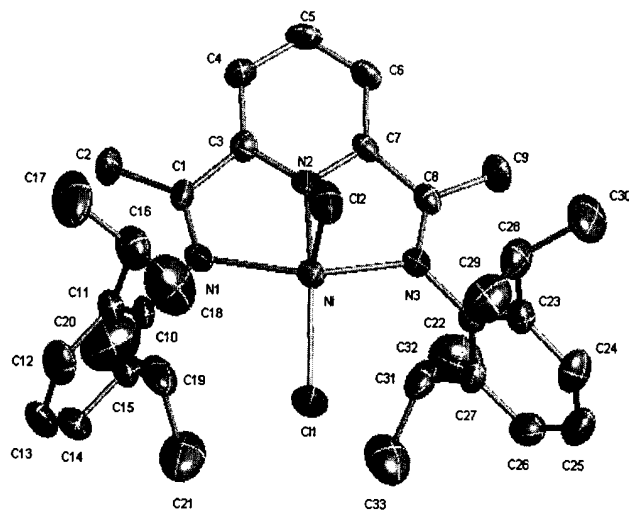


图 1

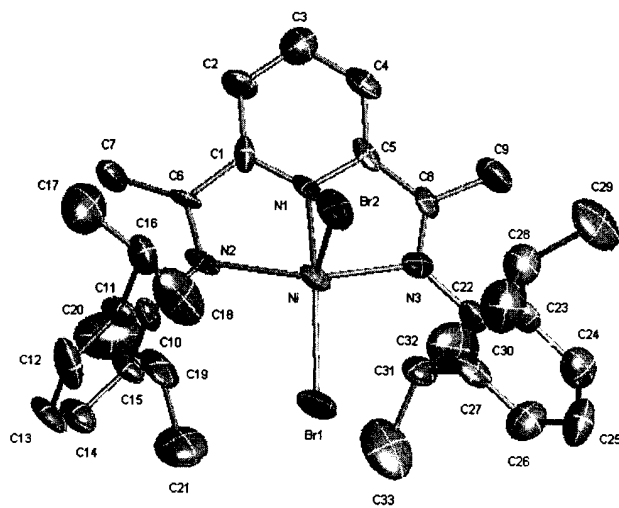


图 2

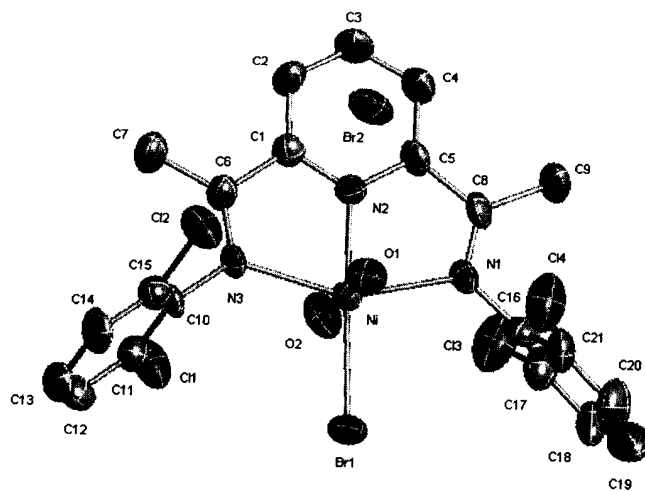


图 3

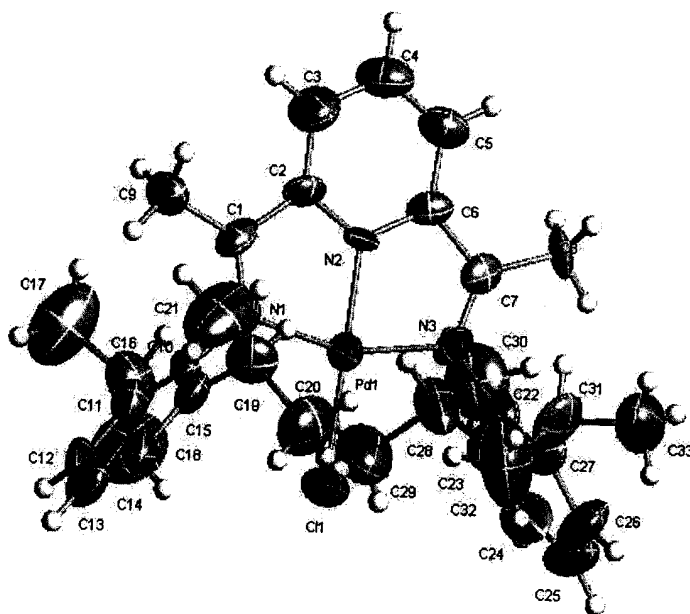


图 4