

分类号: O63

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220620121

题 目 基于链行走机制的支化聚乙烯蜡可控合成及其结构调控研究

题 目 The controlled synthesis and structural regulation of branched polyethylene wax based on the chain walking mechanism

学生姓名:	甘俊
指导教师:	高建纲
专 业:	化学
研究方向:	新型催化材料合成与应用

论文答辩日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：甘俊

日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密□，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☑。

学位论文作者签名：

甘俊

指导教师签名：

高建东

日期：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

基于链行走机制的支化聚乙烯蜡可控合成及其结构调控研究

摘 要

目前，工业聚乙烯蜡的合成主要采用传统的齐格勒-纳塔催化剂或前过渡金属催化聚合。使用这类非均相催化剂面临的重大挑战是，它们往往生成熔程较宽的聚乙烯蜡，导致反应器结垢，影响产品性能。不仅如此，这些催化剂通常需要大量的链转移试剂或严格的反应条件来调节链转移过程，从而获得理想的聚乙烯蜡。相对而言，后过渡金属催化剂对调控聚合物分子量及其多分散性有着明显优势。20 世纪 90 年代，Brookhart、Laine 等人开创性使用 N^N 配位亚胺催化剂成功得到低分子量聚烯烃，高活性得到不同性能的聚烯烃材料，在此基础上，我们设计合成了一系列该类型催化剂，深入探索这些催化剂在合成聚乙烯蜡中的应用。

第 3 章中，利用邻芳基位阻策略，设计并合成了一系列单侧苯并环烷基 α -二亚胺镍催化剂，这些催化剂具有半开放式立体结构，这一设计显著降低了 β -H 消除能垒，促进了链转移和链行走，高活性 ($1.06-10.25 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 得到了低分子量 ($0.49-2.01 \text{ kg/mol}$) 支化 (37-97/1000C) 聚乙烯蜡。研究表明，具有丁基骨架的催化剂比具有苄基骨架的催化剂表现出更高的活性，得到分子量更高、支化密度更低的聚乙烯蜡。基于环己基的催化剂比基于环戊基的催化剂活性更高，得到的聚乙烯蜡具有更低的支化密度

和更高的分子量。这些支化聚乙烯蜡主要具有短链甲基支化，其拓扑结构类似于低分子量的线性低密度聚乙烯。

第 4 章中，以邻二芳基甲基和邻芳基取代的吡啶亚胺镍催化剂为基础，采用杂化位阻策略，设计合成了一系列具有电子效应的吡啶亚胺镍催化剂，这些具有杂化空间位阻的 Ni(II)配合物在乙烯聚合中表现出中等活性 ($0.80-8.5 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)，得到具有较低分子量 ($1.8-6.8 \text{ kg/mol}$) 的支化聚乙烯蜡 ($54-79/1000 \text{ C}$)。令人出乎意料的是，氟取代的催化剂表现出最高的活性，而双甲氧基催化剂的活性最低，我们猜想空间位阻效应在这种差异中起着至关重要的作用，因为氟原子的原子半径最小，对乙烯的配位和插入影响最小。相反，甲氧基取代基，特别是在与烷基氯化铝配位后，占据了更大的空间体积，显著阻碍了乙烯的配位和插入，导致聚合活性降低。得到的聚乙烯蜡主要是甲基支化为主，可能在塑料加工、涂料等领域具有应用价值。

第 5 章中，基于传统吡啶亚胺催化剂体系，骨架不同位置引入氮原子，设计并合成了一系列吡嗪和嘧啶骨架的亚胺镍催化剂，重点探讨骨架修饰对乙烯聚合过程的影响。研究表明，这类催化剂得到的分子量明显高于经典的吡啶亚胺催化体系，并且具有较高的多分散性，这是由于骨架的多氮电子与 MAO 的作用，导致聚合过程金属多中心化所导致的。此外得到的聚乙烯蜡具有较低支化度与较高熔点，这类产品对提高产品耐磨性有一定潜在价值。

第 6 章中，设计合成了一系列二苯并环庚基吡啶亚胺镍催化剂，这些催化剂具有不同电子效应的骨架和芳胺取代基，设想得到高密度聚乙烯蜡，

结果意外得到了分子量更高的聚乙烯。通过对所得聚乙烯材料进行机械性能测试,结果显示其断裂应变(1617-1729%)非常优异,同时具有适中的聚合物应力(5.46-10.58 MPa)和弹性恢复率(30-45%)。此外,MFI测试结果(16-22 g/10 min)、透光率(84-89%)和体积电阻率($151-321 \times 10^{15} \Omega \cdot m$)测量结果表明,这些材料在光伏封装膜中具有应用价值。

关键词: 后过渡金属催化剂, N[^]N 配位亚胺催化剂, 烯烃聚合, 链行走, 支化聚乙烯蜡

THE CONTROLLED SYNTHESIS AND STRUCTURAL REGULATION OF BRANCHED POLYETHYLENE WAX BASED ON THE CHAIN WALKING MECHANISM

ABSTRACT

Currently, the synthesis of industrial polyethylene wax mainly relies on traditional Ziegler-Natta catalysts or early transition metal catalyzed polymerization. A significant challenge with these heterogeneous catalysts is that they often produce polyethylene waxes with a wide molecular weight distribution, leading to fouling in the reactor and affecting the product performance. Moreover, these catalysts typically require large amounts of chain transfer agents or strict reaction conditions to control the chain transfer process in order to achieve the desired polyethylene wax. In contrast, late transition metal catalysts offer clear advantages in regulating polymer molecular weight and polydispersity. In the 1990s, Brookhart, Laine, and others pioneered the use of N^N coordinated imine catalysts to successfully obtain low molecular weight polyolefins with high activity, leading to polyolefins with various properties. Building on this, we designed and synthesized a series of such catalysts and explored their applications in the synthesis of polyethylene waxes.

In Chapter 3, we utilized the ortho-aryl steric hindrance strategy to design and synthesize a series of monobenzene-ring alkyl α -diamine nickel catalysts with a semi-open stereostructure. This design significantly lowers the β -H elimination energy barrier, promotes chain transfer and chain walking, and results in high

activity ($1.06-10.25 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). The result is low molecular weight (0.49-2.01 kg/mol) branched polyethylene waxes with branching densities ranging from 37 to 97/1000C. Studies show that catalysts with a butyl backbone exhibit higher activity than those with an acenaphthene backbone, leading to polyethylene waxes with higher molecular weight and lower branching density. Cyclohexyl-based catalysts show higher activity than cyclopentyl-based catalysts, yielding polyethylene waxes with lower branching density and higher molecular weight. These branched polyethylene waxes are mainly characterized by short-chain methyl branching, with a topological structure similar to low molecular weight linear low-density polyethylene.

In Chapter 4, based on ortho-diaryl methyl and ortho-aryl substituted pyridine-imine nickel catalysts, we adopted a hybrid steric hindrance strategy to design and synthesize a series of pyridine-imine nickel catalysts with electronic effects. These Ni(II) complexes, with hybrid spatial steric hindrance, exhibit moderate activity ($0.80-8.5 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) in ethylene polymerization, generating branched polyethylene waxes with relatively low molecular weight (1.8-6.8 kg/mol) and branching densities ranging from 54 to 79/1000 C. Surprisingly, fluorine-substituted catalysts exhibited the highest activity, while dimethoxy catalysts showed the lowest activity. We hypothesize that the spatial steric effect plays a critical role in this difference, as the fluoride ion has the smallest atomic radius and exerts the least influence on the coordination and insertion of ethylene. In contrast, methoxy substituents, especially when coordinated with alkylaluminum chloride, occupy a larger spatial volume, significantly hindering ethylene coordination and insertion, which results in reduced polymerization activity. The resulting polyethylene waxes are predominantly methyl-branched and may have potential applications in plastic processing, coatings, and other fields.

In Chapter 5, based on the traditional pyridine imine catalyst system, nitrogen atoms were introduced at different positions of the skeleton to design and synthesize a series of nickel imine catalysts with pyrazine and pyrimidine skeletons, with a focus on exploring the effect of skeleton modification on the ethylene polymerization process. Research has shown that the molecular weight obtained by such catalysts is significantly higher than that of classical pyridine imine catalytic systems, and they have high polydispersity. We speculate that this is due to the interaction between the multi nitrogen electrons of the skeleton and MAO, leading to metal polycentricity during the polymerization process. In addition, the obtained polyethylene wax has lower branching degree and higher melting point, which has certain potential value in improving the wear resistance of the product.

In Chapter 6, we designed and synthesized a series of dibenzosuberyl iminopyridyl nickel catalysts with varying electronic effects in the backbone and aromatic amine substituents. We expected to obtain high-density polyethylene wax, but unexpectedly, polyethylene with higher molecular weight was obtained. Mechanical performance tests on the resulting polyethylene materials showed excellent elongation at break (1617-1729%), along with moderate polymer stress (5.46-10.58 MPa) and elastic recovery (30-45%). Additionally, MFI tests (16-22 g/10 min), light transmittance (84-89%), and volume resistivity ($151-321 \times 10^{15} \Omega \cdot m$) measurements indicate that these materials have potential applications in photovoltaic packaging films.

KEY WORDS: late transition metal catalyst, imide nickel catalyst, olefin polymerization, chain walking, branched polyethylene wax

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景	1
1.2 乙烯聚合法合成聚乙烯蜡	2
1.2.1 自由基聚合.....	3
1.2.2 齐格勒-纳塔催化聚合	4
1.2.3 茂金属催化聚合.....	5
1.2.4 后过渡金属催化聚合.....	6
1.2.4.1 N^N 配位亚胺催化体系聚合机理	6
1.2.4.2 N^N 配位亚胺催化剂合成聚乙烯蜡	7
1.2.4.3 其他类型催化剂.....	10
1.3 选题背景及其研究意义	11
第 2 章 实验部分.....	12
2.1 实验药品及仪器	12
2.2 分析与测试方法	16
2.2.1 核磁共振波谱 (NMR)	16
2.2.2 差示扫描量热法 (DSC)	16
2.2.3 凝胶渗透色谱 (GPC)	17
2.2.4 X-射线单晶衍射	17
2.2.5 聚合物性能测试.....	17
2.2.6 其他表征.....	17
2.3 镍催化乙烯聚合一般方法与步骤	18

第 3 章 苯并环烷基镍催化乙烯聚合制备线性低密度聚乙烯蜡	19
3.1 研究背景	19
3.2 实验部分	20
3.2.1 配体和催化剂的合成.....	20
3.3 结果与讨论	25
3.4 本章小结	28
第 4 章 邻芳基杂化位阻策略合成聚乙烯蜡.....	29
4.1 研究背景	29
4.2 实验部分	30
4.2.1 配体和催化剂的合成.....	30
4.3 结果与讨论	35
4.4 本章小结	37
第 5 章 氮杂环骨架修饰合成高熔点聚乙烯.....	38
5.1 研究背景	38
5.2 实验部分	38
5.2.1 配体和催化剂的合成.....	38
5.3 结果与讨论	45
5.4 本章小结	48
第 6 章 二苯并环庚基 Ni (II) 催化合成高熔指聚乙烯	49
6.1 研究背景	49
6.2 实验部分	50
6.2.1 配体和催化剂的合成.....	50
6.3 结果与讨论	59
6.3.1 聚合物的机械和加工性能.....	62
6.4 本章小结	64

第 7 章 总结与展望.....	65
参考文献.....	66
附 录.....	81
攻读学位期间取得的学术成果.....	120
致谢.....	121

第1章 绪论

1.1 研究背景

低分子量聚烯烃目前仍然是活跃的研究领域，因为其良好的化学稳定性，在不同领域中均有广泛应用潜力。聚乙烯蜡作为其中代表性产品，自 20 世纪 50 年代首次商业化到如今，经过多年发展，工业化技术不断成熟，逐渐成为在塑料、橡胶、涂料等其他领域中不可或缺的关键化工原料^[1, 2]。

通常，聚乙烯蜡被定义为低分子量（数均分子量不超过 10000）均聚聚乙烯，但其实只要是某种聚乙烯材料无法被单独加工成具有特定功能的制品，都可以被归类为聚乙烯蜡。聚乙烯蜡表面光滑，大多呈白色颗粒珠状或片状，无毒无味且不具有腐蚀性，同时具有熔点高、黏度低、光泽度高等优异性能。尽管其不像普通树脂那样能提供强度和韧性，但凭借在一定条件下表现出的耐高温性、耐化学腐蚀性以及出色的电化学性能，使其在 PVC 改性涂料、地板蜡、电缆料等其他方面均有广泛用途^[3-5]。

目前，聚乙烯蜡的生产主要包括高聚物裂解法、副产物分离法以及乙烯聚合法^[6-9]。高聚物裂解遵循自由基无规降解原理^[10]，在一定条件下高温裂解生成低分子量化合物，但由于断裂位置随机，因此生成的聚乙烯蜡分子量分布较宽。同时裂解过程中温度高，时间长，往往伴随有黑点产生，品控无法得到保障。以高密度聚乙烯树脂为原料回收副产物得到的聚乙烯蜡产品通常熔程较宽，这是因为原料是由不同聚合度的聚乙烯混合而成，产品通常需要分切成不同熔程使用。相对于裂解法而言，副产物回收较为经济环保，更符合可持续发展理念^[11]。以乙烯为单一原料，不同催化手段得到的合成聚乙烯蜡，根据催化方法不同，又可分为自由基聚合、齐格勒-纳塔聚合以及单中心催化聚合等，也正是因为催化剂的不断改性，使得乙烯聚合法合成聚乙烯蜡聚合效率不断提高，产品应用范围逐步拓宽。

近年来，后过渡金属催化剂在聚烯烃合成中的应用取得了显著进展^[12-18]。这类催化剂对调控聚合物分子量以及性能有着明显优势，通过合理设计催化剂空间结构，调控温度和压力条件下实现高效聚合，有望使最终合成的聚乙烯蜡在工业生产性能上表现出更为优异的流动性、润滑性和热稳定性，在涂料、塑料加工、橡胶工业和化妆品等其他领

域都能满足要求。此外，这类催化体系在催化剂的循环使用和产品的纯度上展现出卓越的性能，更符合绿色、可持续化发展。

随着后过渡金属催化剂的深入研究，催化剂的创新为聚乙烯蜡产业化生产提供了新的机遇，聚合过程可控性和选择性的提高，大大推动了高性能聚乙烯蜡的可控开发。目前高端聚乙烯蜡合成在国内仍是一大挑战难题。未来，随着催化剂设计的精细化和多功能化发展，后过渡金属催化体系有望在提高生产效率、降低生产成本、改善最终产品性能等方面发挥更加重要的作用，促进聚乙烯蜡产业向更高质量、更低成本、更环保的方向迈进。

1.2 乙烯聚合法合成聚乙烯蜡

聚烯烃的发展促进了聚乙烯蜡的合成，与自上而下的聚乙烯裂解合成蜡相比，由乙烯自下而上聚合得到的产品在颜色和性能上具有稳定的品质^[1]。合成聚乙烯蜡催化方式主要分为自由基聚合、齐格勒-纳塔聚合、茂金属以及后过渡金属催化聚合，不同聚合方式得到的聚乙烯蜡分子量及其特性各不相同，以下列举了几种常见的市售聚乙烯合成蜡（表 1-1）。

表 1-1 不同聚合方法得到的合成聚乙烯蜡代表产品

代表产品	聚合方式	分子量 (g/mol)	熔点 (°C)	特性	适用领域
ACumistA-12 (Honeywell)	自由基聚合	约 2000	102-106	抗磨损性 能	润滑剂、塑料加工助剂
Luwx®AF30 (BASF)	齐格勒-纳塔聚合	约 5000	120-125	良好的抗 粘性和分 散性	涂料、油墨 添加剂、热熔胶、改性剂

续表 1-1 不同聚合方法得到的合成聚乙烯蜡代表产品

Licocene PE 4201 (Clariant)	茂金属聚合	约 3000	100-105	高流动性 和抗粘性	光学材料、 化妆品
Licowax PE 520 (Clariant)	后过渡金属聚合	约 3000	108-112	高柔韧性 和抗氧化 性	润滑剂、弹 性体改性 剂、高端添 加剂

1.2.1 自由基聚合

自由基聚合是以自由基为活性中心，引发链式反应，单体分子聚合形成高分子化合物的过程^[19]。其中乙烯高压自由基聚合机理如图 1-1 所示。链引发：引发剂在高温高压下分解生成 $R\cdot$ 自由基，这些自由基与乙烯相互反应，生成活性自由基，开始聚合过程。链增长：自由基 ($R-CH_2-CH_2\cdot$) 继续与更多的乙烯单体反应，聚合链逐步增长。链转移：聚合链的自由基 ($R-CH_2-CH_2\cdot$) 与其他分子 M 发生反应，形成新的自由基。转移后的自由基继续参与聚合反应，保持链增长。链终止：链终止通过自由基之间相互反应，失去活性终止聚合反应，最后得到聚合物。

低密度聚乙烯蜡 ($0.930-0.945\text{ g/cm}^3$) 通常是由高温高压自由基聚合而来 (温度大于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，压力大于 20 Mpa)。以美国霍尼韦尔的 AC 系列和德国巴斯夫 Luwax 为代表，其相对分子质量在 $1000-6000$ ，产品支化度较高，结晶度低，硬度偏软，对涂料的亲性好，被广泛应用于工业润滑剂、水性涂料等其他领域。但反应过程伴随多种链转移反应，因此产品通常熔程较宽，品控无法得到保障。

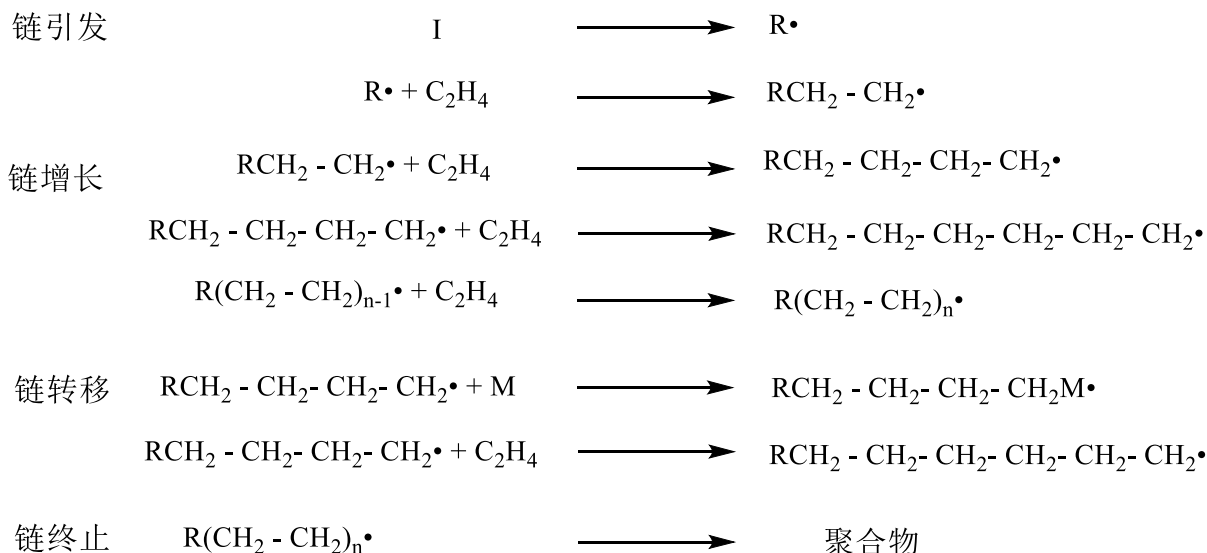


图 1-1 乙烯高压自由基聚合机理示意图

1.2.2 齐格勒-纳塔催化聚合

Z-N 催化剂起源于 20 世纪 50 年代，Ziegler 和同事在使用三烷基铝催化乙烯聚合时，由于酸洗反应器导致意外的镍流出与三烷基铝结合，偶然得到了 1-丁烯，而不是高级烷基铝。这一偶然发现促使研究人员对其他过渡金属的活性进行了全面筛选，多年后，人们才认识到这种所谓的“镍效应”^[20, 21]涉及镍(0)和有机铝之间的多中心键合系统。研究表明 $TiCl_4$ 或 $ZrCl_4$ 与三烷基铝结合可以显著提高聚合活性，得到高分子量聚乙烯。随后，Natta 等人使用类似的催化体系成功制备并表征全同立构聚丙烯^[22]，该催化体系的潜力得到了显著扩展。Ziegler 和 Natta 的工作使得该类型催化剂迅速商业化。从最初的低活性 Ti 催化到引入 Lewis 碱调控，再到后面的负载型 $MgCl_2$ 以及 Z-N 催化剂-球型载体催化剂^[23-25]，除了活性明显大幅提高外，聚合物结构与性能得到有效控制，得到的产品形态好，立构规整度高，Z-N 催化体系也因此成为烯烃聚合趋于成熟的一大重要标志。

高密度聚乙烯蜡（0.945-0.960 g/cm³）通常多为 Z-N 催化体系得到，相对分子质量几千到一万。V·施伦克等人^[26]采用 $TiCl_4$ /二烷基铝卤化物组成的 Z-N 催化体系催化乙烯聚合，在 170-200 °C，Al/Ti 摩尔比小于 1.6 条件下得到高结晶度（大于 70%）、低黏度（小于 60 mPa·s）的聚乙烯蜡。与传统工艺上的费托蜡相比，具有类似的高耐热性以及良好的表面光滑度。这类聚乙烯蜡在热熔体、PVC 润滑剂、漆料添加剂等其他方面均有广泛用途。20 世纪 70 年代，Z-N 载体催化剂凭借高活性、高结构规整性成为诸多

公司催化合成聚乙烯蜡的首要选择。以日本三井公司^[27]为代表的负载型 TBT/2-EH/MgCl₂ 催化剂,在烷基铝作用下,催化可得到分子量低于 10000 的聚乙烯蜡。北京化工研究院^[28]以多元羧酸酯处理 Ti 催化剂与 TEAL 聚合得到具有双峰分布的聚乙烯蜡 ($M_w/M_n = 20-50$),可作为静电复印粉墨的分散剂。

1.2.3 茂金属催化聚合

Z-N 催化剂在聚烯烃发展中有着关键作用,但仍存在许多局限性,其非均相聚合不仅限制了精细反应机理的研究,也影响了催化剂的合理设计^[29]。此外,由于体系具有多中心催化位点,无法精密控制聚合物的分子量和分子量分布。为了解决这些问题,人们致力于寻求均相催化剂在烯烃聚合中的应用,茂金属催化体系逐渐登上历史舞台^[30]。

早在 20 世纪 50 年代, Natta^[31]和 Breslow^[32]设计合成了 $CP_2TiCl_2/AlEt_2Cl$ 溶于烃类物质形成均相体系用于烯烃聚合,但活性很低。茂金属催化剂的广泛应用可以追溯到甲基铝氧烷(MAO)的偶然发现, Sinn 和 Kaminsky 在用 $CP_2Ti(CH_3)_2/Al(CH_3)_3$ 催化乙烯聚合时,不慎将水滴入聚合体系中,结果聚合活性惊人的高,后来二人成功分离出甲基铝氧烷(MAO),将其与茂锆主催化剂组合^[33]形成高活性烯烃聚合催化剂 CP_2ZrCl_2/MAO , 这比当时的高效催化剂活性还要高 10-100 倍,由此开辟了烯烃均相聚合的新领域。

与经典的齐格勒-纳塔体系相比,茂金属催化剂与甲基铝氧烷(MAO)两者作用对精密调控聚合物分子量和结构提供了更多的可能性,它们通常是单位点催化剂(SSC),即形成单一类型活性位点的催化剂^[34,35]。通过调控配体结构、金属中心可有效制备单峰分子量分布、链结构均一的聚乙烯蜡。Napoli 等人^[1]报道的桥联茚基(图 1-2 a-b)、桥联茚基(图 1-2 c-d)、非桥联茂金属催化剂(图 1-2 e)均可高活性、高选择性得到聚乙烯蜡。研究表明,该体系下,Zr 比 Ti 和 Hf 更适合高效得到低分子量聚乙烯蜡。所得聚乙烯蜡数均分子量小于 12 kg/mol,分子量分布较窄 ($M_w/M_n = 2.0-3.5$)。其中,通过增加 MAO/Zr 摩尔比,可以大幅提高聚乙烯蜡的产率。有意思的是,反应混合物中添加 $Zn(CH_3)_2$ 或 $Al(CH_3)_3$ 链转移剂并不会导致分子量显著降低,这可能是该体系条件下不利于烷基交换反应。

为了探究茂金属催化剂结构对聚合的影响, Bravaya 课题组^[36]系统研究了通过配体的空间约束几何结构(CGC),与三异丁基铝(TIBA)和全氟苯基硼酸盐($[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$)组成的三组分催化系统(图 1-2 f),可高效催化乙烯聚合,得到不同分子量的聚乙烯材

料。研究表明，配体类型对催化活性和产物结构起到关键作用。其中，锆的二氯化物催化体系低活性得到高分子量聚乙烯（ $>2000 \text{ kg/mol}$ ），而其二甲基催化剂高活性得到低分子量（ $<2.5 \text{ kg/mol}$ ）且含末端乙烯基团的聚乙烯蜡，这种末端乙烯基也为后续功能化提供了可能性。此外，聚合条件，如温度、乙烯压力、铝锆摩尔比、TIBA 对催化活性和聚合物结构有一定影响。高温通常导致链转移速率加快，产物分子量较低；而高铝锆比导致分子量分布加宽，这可能是聚合中引入不同类型的活性中心。其中较为关键的是，在三组分催化体系中，TIBA 与二烷基锆烯烃催化剂发生反应，形成具有金属-有机配位的催化中心。随后，全氟苯基硼酸盐通过与 TIBA 相互作用，促进催化剂活性中心的进一步稳定和激活。这种活性中心的形成机制使得乙烯聚合能够在较低的温度和压力下进行，得到分子量较低的聚乙烯蜡。

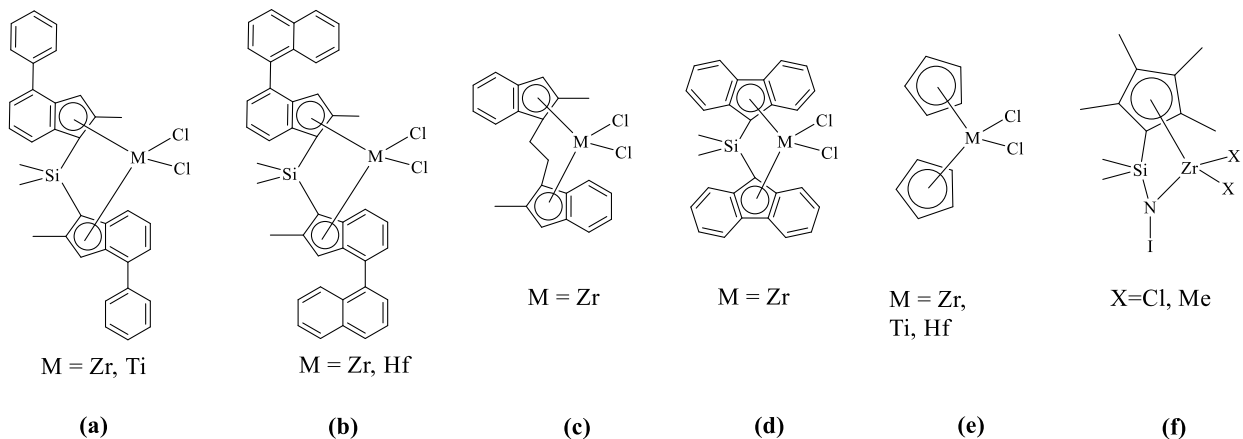


图 1-2 茂金属催化剂结构

1.2.4 后过渡金属催化聚合

虽然用茂金属催化剂制备的聚乙烯蜡性能优异，分子量可控，但茂金属催化剂的稳定性、高效性有限和昂贵的价格迫使研究人员开发更适合乙烯聚合的催化剂。由于后过渡金属离子半径更小，优异的共聚性能，备受科研界的关注^[37, 38]。20 世纪 90 年代，Brookhart 小组报道的 N[^]N 配位亚胺镍和钯体系揭开了后过渡金属催化乙烯聚合的序幕。与茂金属催化剂的高活性特点相似，后过渡金属催化剂不仅具有高效的催化活性，还在生产非线性拓扑结构（如超支化、树枝状和核壳结构等）方面展现出巨大潜力，越来越多的催化体系和催化结构被设计用于烯烃聚合^[39, 40]。

1.2.4.1 N[^]N 配位亚胺催化体系聚合机理

链增长和链转移过程是所有聚合催化剂和乙烯低聚反应所共有的基本过程，在 N^N 配位亚胺催化体系中，独特的链行走过程^[41]对聚烯烃支化结构起着决定性因素，通过对链转移、链增长和链行走过程的调控，可以制备不同类型的聚烯烃材料。具体机理如图 1-3 所示^[42]，在助催化剂的引发下，乙烯聚合可以分为几个部分，即链增长、链转移和链行走或异构化。链增长过程（ $1 \rightarrow 2 \rightarrow 12$ ），乙烯不断捕获与插入，形成长链聚合物。与前过渡金属不同的是，中间体 **2** 发生 β -H 消除（ $2 \rightarrow 3$ ）形成中间体 **3** 后反向区域位置插入金属中心形成支化烷基阳离子 **4**，这相当于金属中心在烷基链上行走了一段距离，这被称为链行走过程。随后，在乙烯还未被重新捕获时，（ $2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ ）可以多次循环，因而形成甲基（ $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$ ），乙基（ $4 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 9$ ）及其更多长链支化。链转移过程（ $3 \rightarrow 10$ ）发生在形成中间体 **3** 后，由于乙烯配位能力更强，被捕捉插入到金属中心，聚合物链掉落，形成低分子聚合物。若活性中心还未失活，则可以继续捕获乙烯分子，开始新的链增长过程（ $10 \rightarrow 11$ ）。

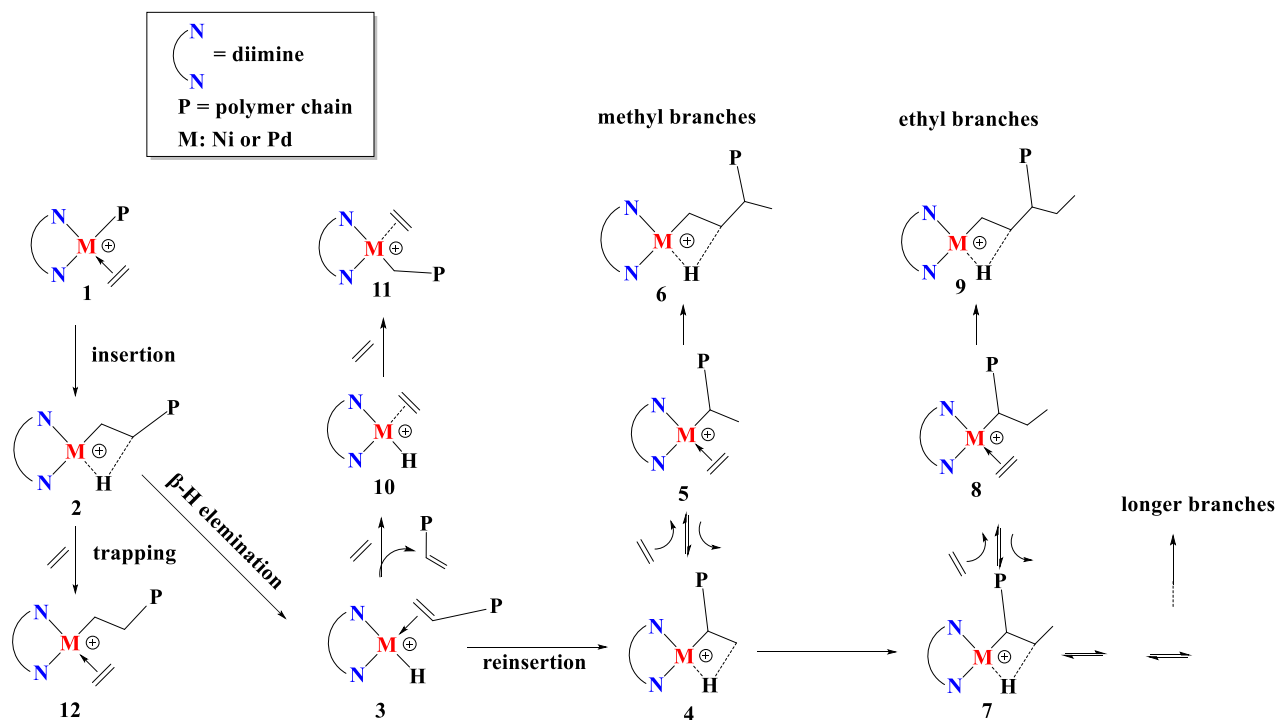


图 1-3 N^N 配位亚胺催化体系聚合机理

1.2.4.2 N^N 配位亚胺催化剂合成聚乙烯蜡

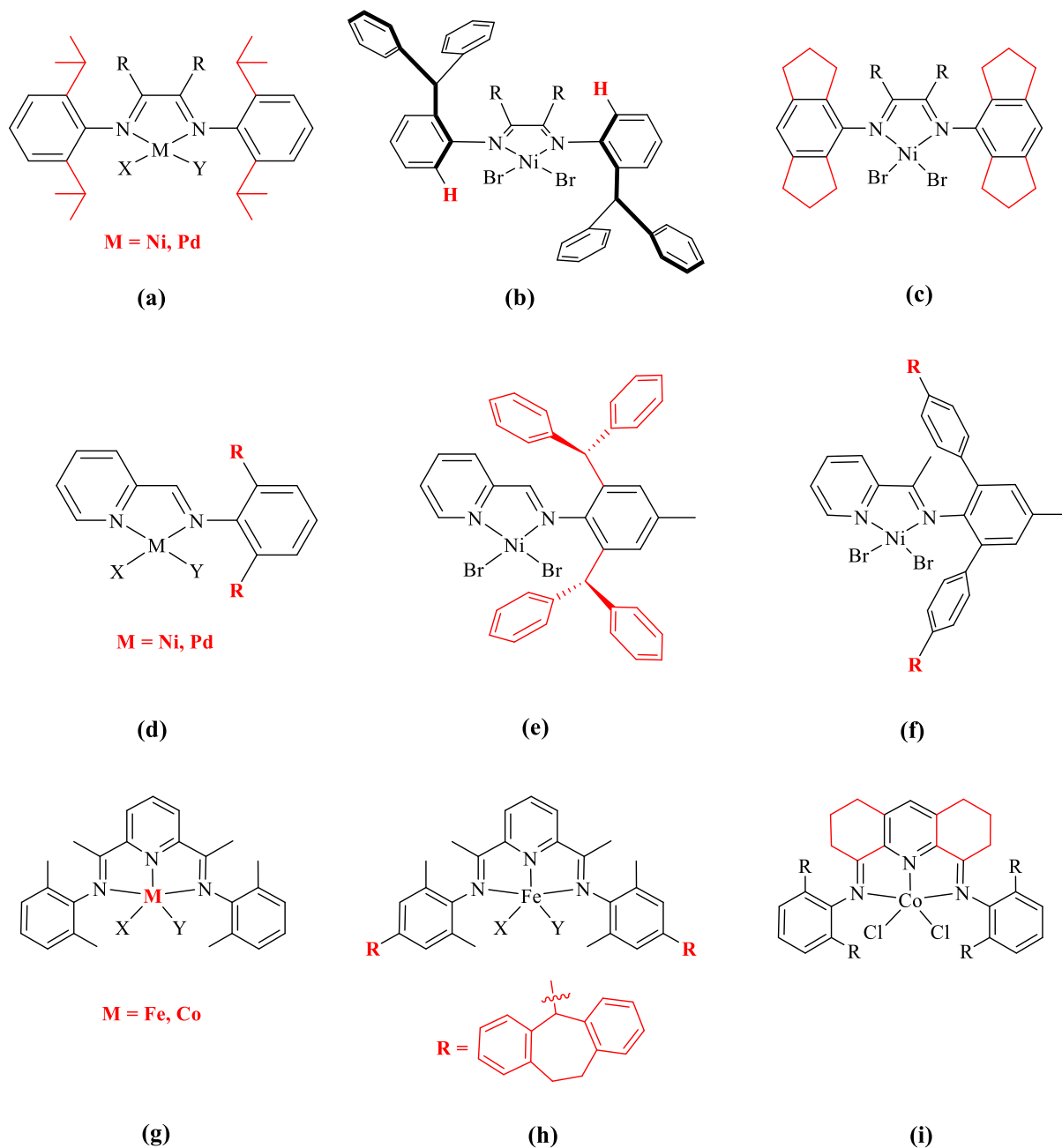
自从 Brookhart 等人^[43,44]提出使用高活性的二亚胺 Ni 和 Pd 催化剂（图 1-4 a）催化乙烯聚合以来，后过渡金属催化剂在烯烃聚合领域的应用受到了广泛关注。这些催化剂

的巧妙设计利用了阳离子后过渡金属中心的亲电性，从而实现乙烯快速插入，体积大的非配位反离子使其具有较高活性，并具备合成高分子量聚合物的能力。大量研究表明，邻位引入不同位阻大小可以有效调节乙烯插入和配位，得到具有不同拓扑结构的聚合物。Jian 课题组^[45]设计了一系列新型不对称 α -二亚胺镍配合物，其中邻位芳基为苯(CHPh_2)，另一个为氢(H)的设计(图 1-4 b)旨在通过一个体积较大的取代基提供热稳定性，而体积较小的取代基则提供链转移的开放环境。这种创新性设计解决了传统双取代体系中链转移效率较低的问题，同时保留了催化剂的高活性(10^6 - $10^7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)和热稳定性，50 °C下得到低分子量(1.34-1.56 kg/mol)支化聚乙烯蜡。此外，Jian 等人通过 Friedel-Crafts 反应实现在聚合过程中链末端的功能化，这一功能化特性为聚乙烯蜡在特定应用(如润滑剂或复合材料)中的开发提供了可能性。随后，Dai 课题组^[46]采用邻芳基位阻策略，设计了具有开放式立体结构的镍催化剂(图 1-4 c)。这一设计显著降低了 β -H 消除能垒，促进了链转移和链行走，得到高支化(43-86/1000C)、低分子量(2.7-7.8 kg/mol)的聚乙烯蜡。链末端的功能化研究表明，富电子溶剂(如甲苯、苯)能够有效抑制链行走和链转移反应的发生，生成的聚乙烯蜡具有较高的分子量(5.6-6.3 kg/mol)和低支化度(51-79/1000C)，相反，缺电子溶剂(如氯苯和环己烷)则能促进链转移，生成较低分子量(3.3-3.9 kg/mol)、高支化度(84-96/1000C)的聚乙烯蜡。

在 20 世纪 90 年代，Laine 等人^[47]首次报道了以吡啶亚胺为骨架的催化剂(图 1-4 d)用于催化乙烯聚合，由于其天然的半开放式结构，链转移较快，聚合得到的分子量通常较低，一般为油或蜡状聚合物。对于这一类型催化剂，研究主要集中在配体立体体积和电子效应调节方面。配体的立体体积通常与配位模式密切相关。Dai 等人^[48]系统研究了吡啶亚胺单双配位模式对催化性能和聚合物的影响。以催化剂(图 1-4 e)为代表，其单配位在低温下活性更高(13.5 - $20.5 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)，而高温下活性显著降低($3.2 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。双配位催化剂在高温下表现出更高的热稳定性，得到高度支化(81-103/1000C)的聚乙烯蜡。值得注意的是，在较高的聚合温度下，单双配位催化得到聚乙烯蜡分子量差异并不明显，这表明两种配位模式之间存在某种平衡，这为镍系催化剂高温合成聚乙烯蜡提供了新的设计思路。此外，Dai 团队^[49]还开发了一系列具有远程共轭电子效应的三苯基吡啶亚胺镍催化剂(图 1-4 f)，高活性(5.52 - $7.74 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)生成的聚乙烯蜡以甲基支链(50-55%)为主，并伴随长链支化(38-40%)。研究表明，吸电子取代基通过降低金属中心的电子密度，加快了链转移，从而有效降低聚合物的分

子量，生成更多长链支化（C₄₊支化）和复杂支化结构。给电子基团增加金属中心的电子密度，增强链增长能力，从而提高聚合物的分子量，更倾向于生成短链支化（如甲基支化），这对聚乙烯蜡特定功能应用的开发提供了更多的可能性。

镍系催化得到的多为支化聚乙烯，1998 年，Brookhart 小组^[50]首次报道了三齿吡啶二亚胺 Fe、Co 催化剂催化乙烯聚合，其中邻位甲基催化剂（图 1-4 g）得到的线性聚乙烯蜡为后续该类催化剂开发奠定了基础。随后，Sun 课题组对这类三齿吡啶二亚胺催化体系进行了深入且系统的探索，通过骨架修饰，合理设计配体结构，在 MAO/MMAO 作用下，精确调节聚合物的分子量，得到一系列线性聚乙烯蜡。其中通过引入远程立体效应—对位-二苯并环庚烷基团（图 1-4 h），高温（100 °C）下展现出显著的催化活性（ $14.6 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ）和热稳定性，得到较高结晶度的聚乙烯蜡^[51]。同时，通过骨架引入稠环结构^[52-54]（图 1-4 i），使得此类 Co 催化体系在乙烯聚合中表现出较好的热稳定性。高活性得到分子量分布窄（1.6-3.4），分子量范围较低（ M_w 为 900-16000）的线性聚乙烯蜡。这类高度线性聚乙烯蜡能够抵抗酸、碱、溶剂等的侵蚀，因此在某些特殊环境下，作为保护材料具有独特的优势。

图 1-4 合成聚乙烯蜡的一些 N^N 配位亚胺催化剂

1.2.4.3 其他类型催化剂

基于 P^O 配位的 Shop 催化剂^[55, 56] (图 1-5 a) 最早被商业化用于烯烃寡聚, 这种配位模式给研究人员提供了合成低分子量聚烯烃新的研究思路。Kleinsasser 等人^[57]设计了一种新型 $P-O$ 型 Pd 催化剂 (图 1-5 b) 催化乙烯聚合, 聚合过程无需助催化剂, 得到分子量分布较窄 (1.4-1.6) 的聚乙烯蜡, 这种蜡与已经商业化的 Fischer-Tropsch 蜡相似, 具有适中的熔点 (71-105 °C)。让人值得注意的是, 改变乙烯压力并不会使聚合物分子

量发生变化，这意味着可以在不同的操作条件下保持稳定的聚合生产，为工业应用提供了巨大优势。

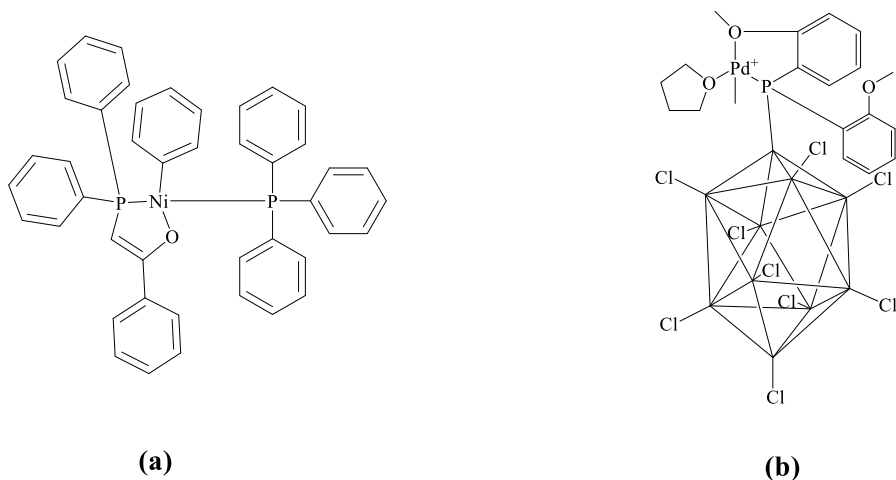


图 1-5 合成低分子量聚乙烯的 P-O 型催化剂

1.3 选题背景及其研究意义

聚乙烯蜡经过多年发展，工业化技术不断成熟，现已成为在塑料、橡胶、涂料等众多行业中不可或缺的关键化工原料。近年来聚乙烯蜡产能和需求不断攀高，其中 2023 年全球市场规模达到 77.9 亿元，预计 2030 年将达到 95.7 亿。然而，现阶段我国高端聚乙烯蜡过度依赖进口，因此研究开发新型高品质聚乙烯蜡，降低成本，减少危害，对解决“卡脖子”问题至关重要。

尽管前过渡金属催化烯烃聚合技术趋于成熟，但这类催化剂通常需要大量的链转移试剂或严格的反应条件来调节链转移过程，从而获得理想的聚乙烯蜡。目前，N[^]N 配位亚胺催化剂通过轴向位阻策略、电子效应调节等其他方法均可高活性得到聚乙烯蜡，基于上述问题，本文从配体结构出发，设计合成了一系列 N[^]N 配位亚胺镍催化剂，希望得到更具有前景的聚乙烯蜡。

第2章 实验部分

2.1 实验药品及仪器

除合成的化合物外，表 2-1 所有化学品均来自商业渠道。

表 2-1 实验药品

药品	厂家	规格	使用方法
乙烯	南京特种气体	99.9%	直接使用
2, 3-丁二酮	安耐吉	98%	直接使用
茚酮	安耐吉	97%	直接使用
2-乙酰基吡啶	安耐吉	98%	直接使用
2-乙酰基吡嗪	安耐吉	98%	直接使用
2-乙酰基嘧啶	安耐吉	98%	直接使用
2-乙酰-4-氯吡啶	安耐吉	98%	直接使用
2-乙酰-4-甲基吡啶	安耐吉	98%	直接使用
2-乙酰-4-甲氧基吡啶	安耐吉	98%	直接使用

续表 2-1 实验药品

4-氨基茚满	安耐吉	97%	直接使用
1-氨基 5,6,7,8-四氢 化萘	安耐吉	98%	直接使用
2-溴-4-甲基苯胺	安耐吉	98%	直接使用
2-甲氧基苯硼酸	安耐吉	97%	直接使用
2-甲基苯硼酸	安耐吉	97%	直接使用
2, 6-二甲氧基苯硼 酸	安耐吉	97%	直接使用
2-氟苯硼酸	安耐吉	97%	直接使用
二苯甲醇	安耐吉	99%	直接使用
苯并庚酮	安耐吉	98%	直接使用
4-氯苯胺	安耐吉	98%	直接使用
4-甲氧基苯胺	安耐吉	98%	直接使用
4-叔丁基苯胺	安耐吉	98%	直接使用

续表 2-1 实验药品

四（三苯基膦）钯	安耐吉	99.8%	手套箱取用
对甲苯磺酸一水合物	安耐吉	98%	直接使用
无水氯化锌	安耐吉	99%	手套箱取用
乙酸	安耐吉	99.5%	直接使用
硅藻土	安耐吉	85% as SiO ₂	直接使用
无水硫酸镁	麦克林	99%	直接使用
二氯甲烷	永大化学	99.5%	Vigor 纯化系统
无水乙醇	永大化学	99.7%	直接使用
石油醚	永大化学	99.5%	直接使用
乙酸乙酯	永大化学	99.5%	直接使用
甲苯	国药集团	99.5%	Vigor 纯化系统
环己烷	安耐吉	99.5%	Vigor 纯化系统

续表 2-1 实验药品

四氢呋喃	安耐吉	99.5%	Vigor 纯化系统
浓盐酸	国药集团	12 mol/L	直接使用
氯化铵	安耐吉	98%	直接使用
氢氧化钠	安耐吉	98%	直接使用
碳酸钠	安耐吉	98%	直接使用
三氯甲烷	国药集团	99.5%	直接使用
无水乙醚	国药集团	99.5%	Vigor 纯化系统
二乙基氯化铝	安耐吉	2 mol/L	手套箱取用
甲基铝氧烷	扬子石化	15% Al	手套箱取用
(乙二醇二甲醚) 二溴化镍	实验室制备	----	手套箱取用
氘代氯仿	安耐吉	99.8%	直接使用
氘代苯	安耐吉	99.8%	直接使用

表 2-2 实验仪器

仪器名称	厂家	型号
溶剂纯化系统	威格科技（苏州）	VSP-5
手套箱	威格科技（苏州）	LG1200/750TS-F
真空泵	英国爱德华真空泵	Edwards RV12
磁力搅拌器	东京理化	RCH-1000
旋转蒸发仪	东京理化	N-1300D-W
分析天平	常州幸运电子	FA2204EN
超声仪	上海汉克科学仪器	Sonic B06
电热鼓风干燥箱	上海三发科学仪器	DHG-9070

2.2 分析与测试方法

2.2.1 核磁共振波谱（NMR）

实验所有合成化合物均由 JNM-ECZ400R 或 Bruker AV 400 波谱仪（ ^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101Mhz）测定表征，内标为 TMS，氘代氯仿为溶剂。聚合物核磁通过 Bruker AV 500 波谱仪（ ^1H : 500 MHz, ^{13}C : 126 Mhz）测定，以氘代苯为溶剂，在 70 °C 下测定。

2.2.2 差示扫描量热法（DSC）

聚合物熔点均通过 DSC Q25 型号仪器测定，在稳定氮气氛围下，10 °C/min 升降温速率，在 0-180 °C（部分特殊样品-50-150 °C）下测定，取第二次升温数据。

2.2.3 凝胶渗透色谱（GPC）

聚合物分子量及其多分散性由 GPC（岛津 LC-20AR，配备 2 根 Styragel columns 型色谱柱）测得，样品用四氢呋喃溶解，测试温度 40 °C。部分特殊样品采用 PLC 210（配备 1 根 Shodex AT-803S 以及 2 根 Shodex AT-806MS 型色谱柱）测得，样品用三氯苯溶解，测试温度 150 °C。所有 GPC 测试样品流速为 1 mL/min，数据均采用聚苯乙烯作为标准校正。

2.2.4 X-射线单晶衍射

室温下，在手套箱中将所需当量的配体及相应镍催化剂溶解在提前干燥好的二氯甲烷中，通过用环己烷将所得溶液缓慢分层，静置，挥发得到配合物单晶。选取晶体样品，293（2）K 下在 Bruker Smart CCD 面积探测器上采集 X 射线衍射数据，该探测器具有石墨单色 Cu K α 辐射（ $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$ ）。晶体结构采用 Olex2 软件进行结构的最小二乘法细化，以优化原子位置和热振动参数。

2.2.5 聚合物性能测试

应力/应变实验通过万能试验机（UTM2502）在室温下以 10 mm/min 的速度进行。聚合物样品在高于熔点以上的温度下熔融压制以制备试样，试样为哑铃型 14 × 2 × 0.5 mm 样条。熔体流动速率测试在 KY-RR 全自动熔体指数分析仪上进行。在测试中，当试样的熔体流出稳定时，选择中间的 10 个样品段进行称重，最后取平均值。透光率测试在林上 LS183 108H 163 光学透射率测量仪上进行。测试模式为 T%，测试波长为 380-760 nm。体积电阻率测试在欣阳 CXT5013/5015 体积电阻率测试仪上进行。

2.2.6 其他表征

实验所有合成胺、配体质谱采用 APCI-MS 或 ESI-MS 表征，配合物质谱采用 MALDI-TOF MS 表征。所有元素分析在安徽大学现代分析测试中心进行测试。配合物红外在 IRPrestige-21 傅立叶变换红外光谱仪上分析测试。

2.3 镍催化乙烯聚合一般方法与步骤

本文所有聚合方法均按照该操作进行。首先将高压聚合反应瓶 100 °C 下真空干燥至少 1 小时后带入手套箱。氮气氛围下加入一定量溶剂（甲苯/环己烷，一般为 40 mL）和所需当量的助催化剂（ $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{MAO}$ ），接着将高压聚合瓶连接到乙烯管路上并放置在事先设定好聚合温度的反应器上，调节一定压力（一般为 1-2 atm），置换管路气体。随后，在乙烯氛围下通过长针头将 2 μmol Ni 催化剂在 1 mL CH_2Cl_2 中注入低聚系统，调节聚合所需压力，待气流稳定时开始计时。聚合反应结束后，将压力反应器气体排空，冷却至室温，倒入 100 mL 酸性乙醇溶液，过滤后真空干燥 24 h 得到聚合物，称取质量。

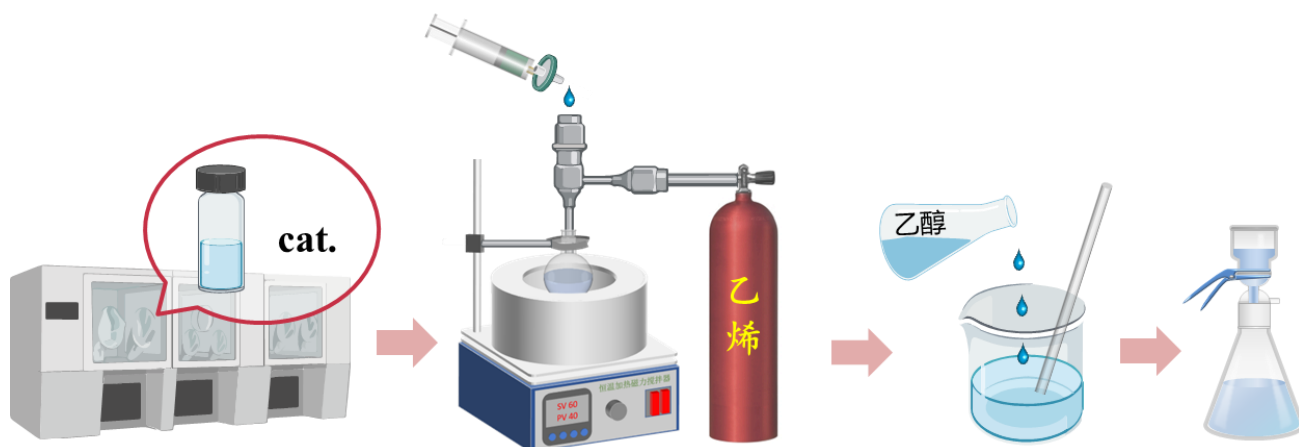


图 2-1 镍催化乙烯聚合方法与后处理

第3章 苯并环烷基镍催化乙烯聚合制备线性低密度聚乙烯蜡

3.1 研究背景

聚乙烯蜡表面光滑，大多呈白色颗粒珠状或片状。由于其出色的润滑性、化学稳定性、防水性和耐高温性，在塑料、涂料、油墨和粘合剂等多个领域有着广泛应用^[1, 2, 58-60]。塑料加工中，聚乙烯蜡常被用作润滑剂和脱模剂，有效改善加工过程流动性。注塑挤出过程添加聚乙烯蜡有助于减少摩擦和黏附，提高熔体流动性，避免产品产生过多气泡、纹路等品质问题。在油墨印刷中，它能有效提高油墨的滑动性，加快干燥时间，避免产生墨点或拖痕等问题。不仅如此，其优异的疏水性能有效保护涂层不被破坏，使得涂料在潮湿环境下保持稳定性能。在一些特殊的应用中，尤其是在金属、塑料等材料的粘合过程中，聚乙烯蜡能够优化粘合剂的粘接性能，提高粘接强度和持久性，确保粘接效果更加稳定^[3-5]。

目前，聚乙烯蜡的生产主要包括高聚物裂解法、副产物分离法以及乙烯聚合法^[6-9]。高聚物裂解遵循自由基无规降解原理，在一定条件下高温裂解生成低分子量化合物，但由于断裂位置随机，因此生成的聚乙烯蜡分子量分布较宽。同时裂解过程中温度高，时间长，往往伴随有黑点产生，品控无法得到保障。以高密度聚乙烯树脂为原料回收副产物得到的聚乙烯蜡产品通常熔程较宽，需要分切成不同熔点使用，这是因为原料是由不同聚合度的聚乙烯混合而成。因此，乙烯聚合法被认为是合成高品质聚乙烯蜡的潜在优质选择^[11]。

在工业生产中，基于前过渡金属催化剂合成聚乙烯蜡，需要过量的链转移试剂或苛刻的反应条件才能有效降低分子量^[15, 61, 62]。相对而言，后过渡金属催化剂对调控聚合物分子量及其多分散性有着明显优势，其分子量主要受金属中心附近的位阻影响，较小的轴向取代基更容易促进链转移，从而得到低分子量的聚乙烯蜡。在此背景下，Brookhart、Long、Chen、Jian 等人和 Dai 团队^[63-69]基于二亚胺催化过程中链转移特性成功得到了低分子量的聚烯烃。在独特的链行走机制中，出现的支化结构是后过渡金属催化乙烯聚合的一个显著特征^[70-74]，Coates、Gao、Rieger 和 Sun 等人^[75-81]利用这种链行走特征，得到了分子量以及支化结构各异的各种高性能聚乙烯。对得到的聚乙烯蜡来说，

在 α -二亚胺镍催化体系中，支链主要由短链甲基支化组成，表现出类似于线性低密度聚乙烯（LLDPE）的拓扑结构，这与已经工业化的聚乙烯蜡拓扑结构显著不同（图 3-1）。

基于上述研究背景，本章节我们利用邻芳基成环限制策略，设计并合成了一系列单侧苯并环烷基 α -二亚胺镍催化剂。该催化剂的开放轴向环境有利于促进链转移反应，而其较低的 β -H 消除能垒增强了链行走的可能性，成功得到了高支化度、低分子量的聚乙烯蜡。

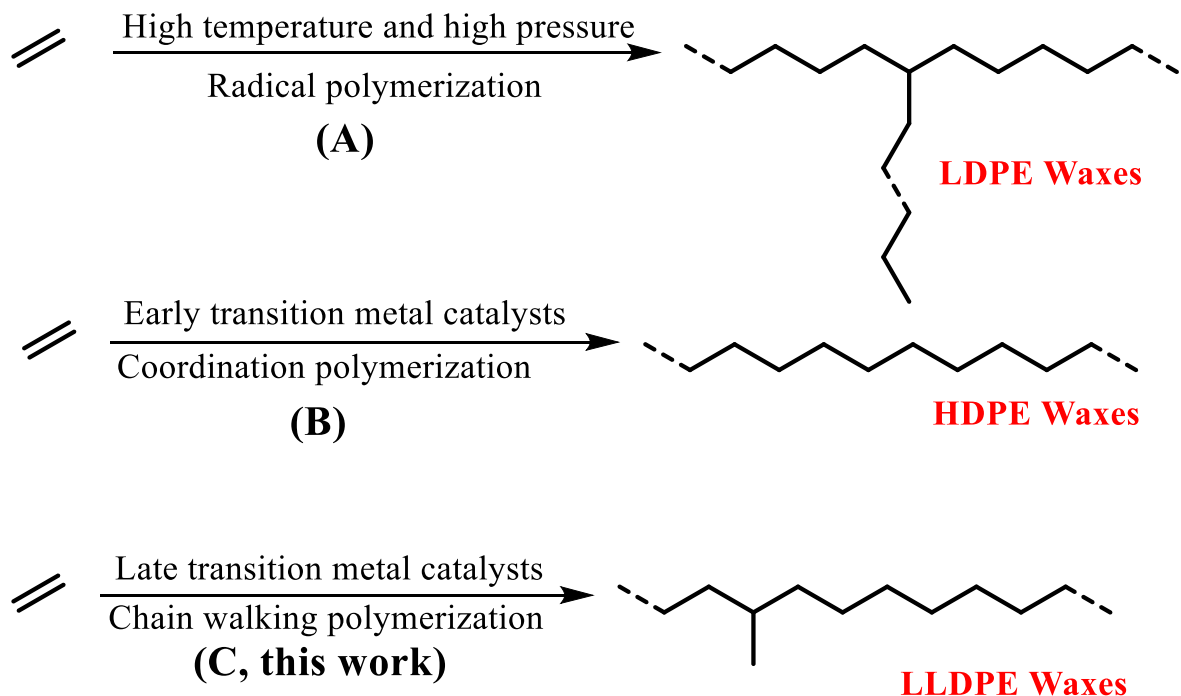


图 3-1 几种不同的聚乙烯蜡合成方法

3.2 实验部分

3.2.1 配体和催化剂的合成

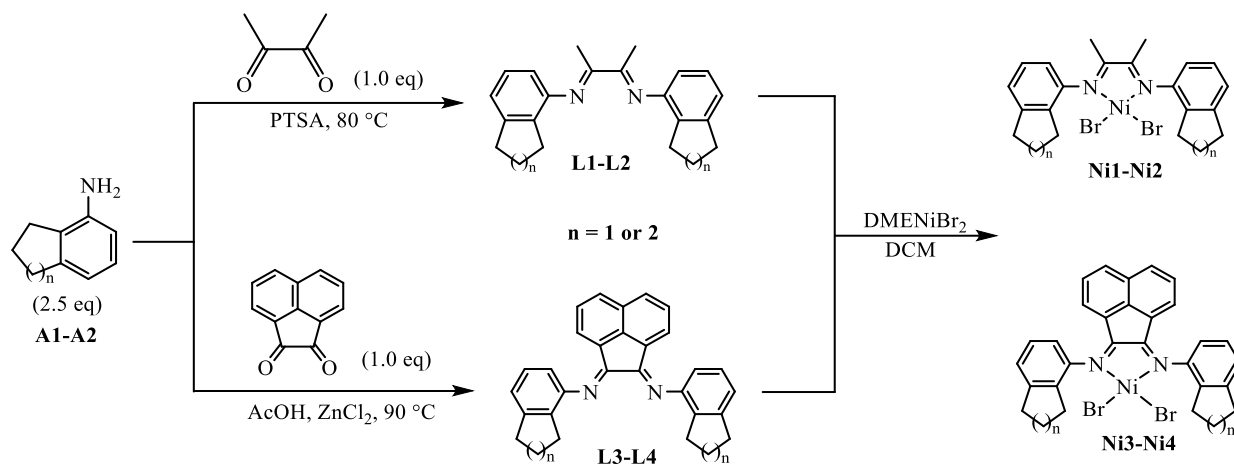
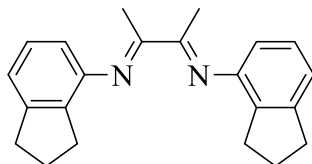


图 3-2 配体 L1-L4 及其镍催化剂的合成路线

配体 L1 的合成

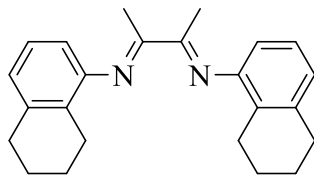


100 mL 圆底烧瓶中，加入无水甲苯（15 mL），4-氨基茚满（0.33 g，2.5 mmol）、2, 3-丁二酮（0.09 g，1 mmol）和催化当量的对甲苯磺酸一水合物（20 mg），80 °C 下混合溶液回流搅拌 12 h。反应停止后，减压蒸发部分溶剂，剩余溶液在甲醇中稀释搅拌三次（5 mL × 3），过滤得到灰褐色固体，真空干燥得到目标产物（0.19 g，产率 61%）。

L1 核磁分析数据：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.24 – 7.09 (m, 3H, aryl-*H*), 6.98 (dd, *J* = 20.2, 7.6 Hz, 1H, aryl-*H*), 6.69 – 6.54 (m, 2H, aryl-*H*), 3.39 – 3.23 (m, 1H, CH₂), 3.13 – 2.95 (m, 2H, CH₂), 2.91 – 2.74 (m, 2H, CH₂), 2.51 (dt, *J* = 16.1, 8.7 Hz, 1H, CH₂), 2.13–2.10 (m, 2H, CH₂). 2.07, 2.06 (s, s, 3H, N=CCH₃), 2.04, 2.01 (s, s, 3H, N=CCH₃), 1.90 – 1.65 (m, 4H, CH₂). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 171.86 (N=C), 166.39 (N=C), 144.07, 143.54, 142.75, 135.97, 133.42, 132.72, 125.81, 125.46, 125.05, 124.40, 123.68, 123.15, 120.65, 120.43, 115.55, 114.57, 30.70 (CH₂), 27.49 (CH₂), 22.90 (CH₂), 20.36 (CH₂), 17.96 (N=CCH₃), 16.87 (N=CCH₃).

质谱分析数据：APCI-MS (*m/z*): calcd for C₂₂H₂₅N₂⁺: 317.2012, Found, 317.2008, [M+H]⁺.

配体 L2 的合成

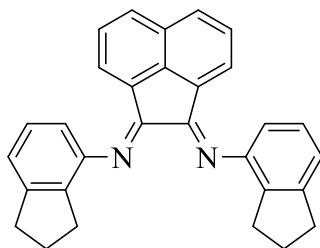


配体 **L2** 与 **L1** 合成路线类似 (0.19 g, 产率 55%)。

L2 核磁分析数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.22 – 7.10 (m, 2H, aryl-*H*), 7.04 – 6.93 (m, 2H, aryl-*H*), 6.60 (d, $J = 10.9$ Hz, 2H, aryl-*H*), 3.28 (td, $J = 10.3, 4.9$ Hz, 1H, CH_2), 3.13 – 2.98 (m, 1H, CH_2), 2.91 – 2.70 (m, 4H, CH_2), 2.50 – 2.09 (m, 2H, CH_2), 2.09, 2.07 (s, s, 3H, $\text{N}=\text{CCH}_3$), 2.01 (s, 3H, $\text{N}=\text{CCH}_3$), 1.90 – 1.66 (m, 8H, CH_2). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 174.12 ($\text{N}=\text{C}$), 168.66 ($\text{N}=\text{C}$), 145.17, 139.02, 138.36, 128.24, 127.82, 127.57, 126.05, 125.52, 117.91, 116.92, 29.75 (CH_2), 26.99 (CH_2), 25.78 (CH_2), 25.26 (CH_2), 22.72 (CH_2), 20.27 ($\text{N}=\text{CCH}_3$), 19.19 ($\text{N}=\text{CCH}_3$).

质谱分析数据: APCI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_2^+$: 345.2325, Found, 345.2318, $[\text{M}+\text{H}]^+$.

配体 **L3** 的合成



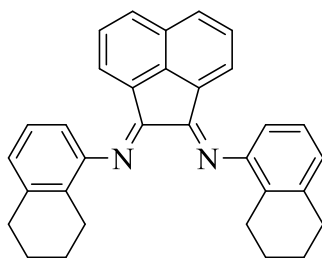
100 mL 圆底烧瓶中, 将 4-氨基茚满 (0.37 g, 2.5 mmol)、茚醌 (0.18 g, 1 mmol) 加入到溶解了无水 ZnCl_2 (0.2 g, 1.5 mmol) 的乙酸 (5 mL) 中, 90 °C 下混合溶液回流搅拌 4 h。反应停止后, 减压蒸发部分乙酸, 剩余溶液在乙醚中稀释搅拌三次 (10 mL $\times$ 3), 过滤得到橙黄色锌配合物, 真空干燥。在 250 mL 圆底烧瓶中, 加入草酸钾 (0.3 g, 1.6 mmol) 水溶液 (40 mL)、锌配合物固体、40 mL 二氯甲烷。将混合物室温搅拌 1 h 后用水洗涤 (H_2O : 3 $\times$ 20 mL), 收集有机相, 加入适量的无水 MgSO_4 静置 40 min。硅藻土过滤后, 所得溶液减压浓缩部分溶剂, 剩余溶液在乙醇中稀释搅拌三次 (10 mL $\times$ 3), 过滤得到橙黄色固体, 真空干燥后得到目标产物 (0.33 g, 产率 79%)。

L3 核磁分析数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.81 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H aryl-*H*), 7.31 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, aryl-*H*), 7.22 – 7.14 (m, 3H, aryl-*H*), 7.06 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, aryl-*H*), 6.77

(dd, $J = 20.2, 7.5$ Hz, 3H, aryl- H), 2.93 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, CH_2), 2.88 – 2.60 (m, 4H, CH_2), 2.06-1.89 m, 4H, CH_2). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 160.77 (N=C), 148.14, 145.94, 141.27, 132.19, 132.08, 131.20, 129.42, 128.87, 128.02, 127.44, 123.39, 120.36, 115.39, 33.33 (CH_2), 30.42 (CH_2), 25.24 (CH_2).

质谱分析数据: APCI-MS (m/z): calcd for $C_{30}H_{25}N_2^+$: 413.2012, Found, 413.2008, $[M+H]^+$.

配体 L4 的合成



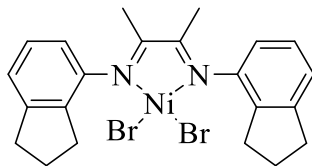
配体 L4 与 L3 合成类似 (0.37 g, 产率 83%)。

L4 核磁分析数据: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.88 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, aryl- H), 7.38 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, aryl- H), 7.18 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, aryl- H), 7.04 – 6.90 (m, 2H, aryl- H), 6.82 – 6.66 (m, 4H, aryl- H), 3.11-2.81 (m, 4H, aryl- H), 2.80 – 2.06 (m, 4H, aryl- H), 1.83-1.66 (m, 8H, aryl- H). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 160.62 (N=C), 159.26 (N=C), 150.48, 149.44, 143.31, 141.20, 138.64, 138.47, 132.18, 131.21, 129.31, 128.77, 127.98, 126.04, 125.72, 125.12, 123.33, 122.23, 114.32, 113.86, 30.04 (CH_2), 29.96 (CH_2), 25.21 (CH_2), 25.12 (CH_2), 24.15 (CH_2), 23.14 (CH_2), 23.01 (CH_2), 22.84 (CH_2).

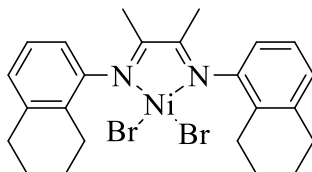
质谱分析数据: APCI-MS (m/z): calcd for $C_{32}H_{29}N_2^+$: 441.2325, Found, 441.2319, $[M+H]^+$.

催化剂 Ni1-Ni4 的合成

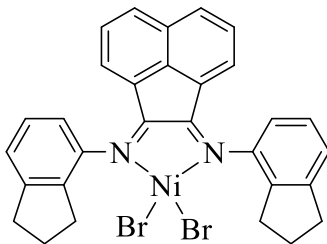
氮气氛围下, 在 25 mL 圆底烧瓶中加入配体 L1-L4 (0.1 mmol), 20 mL DCM, (DME) $NiBr_2$ (DME=乙二醇二甲醚) (0.1 mmol), 室温搅拌 12 h。反应停止后, 真空浓缩部分溶剂, 剩余溶液在乙醚中稀释搅拌三次 (5 mL $\times$ 3), 过滤后真空干燥得到目标产物 (产率 84-91%)。



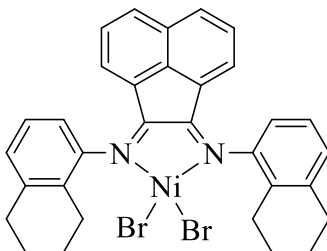
Ni1: 产率 91%。IR: C=N (1648 cm^{-1} , 1575 cm^{-1}). Elemental analysis: calc. for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ni}$: C, 49.40; H, 4.52; N, 5.24. Found: C, 49.48; H, 4.63; N, 5.21. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{BrN}_2\text{Ni}^+$: 453.0471, Found, 453.0474, $[\text{M}-\text{Br}]^+$.



Ni2: 产率 84%。IR: C=N (1645 cm^{-1} , 1594 cm^{-1}). Elemental analysis: calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ni}$: C, 51.20; H, 5.01; N, 4.98. Found C, 51.23; H, 4.96; N, 4.89. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{BrN}_2\text{Ni}^+$: 481.0784, Found, 481.0801, $[\text{M}-\text{Br}]^+$.



Ni3: 产率 86%。IR: C=N (1658 cm^{-1} , 1623 cm^{-1}). Elemental analysis: calc. for $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ni}$: C, 57.10; H, 3.83; N, 4.44. Found C, 57.21; H, 3.95; N, 4.36. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{BrN}_2\text{Ni}^+$: 549.0471, Found, 549.0492, $[\text{M}-\text{Br}]^+$.



Ni4: 产率 88%。IR: C=N (1660 cm^{-1} , 1620 cm^{-1}). Elemental analysis: calc. for $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ni}$: C, 58.32; H, 4.28; N, 4.25. Found C, 58.26; H, 4.23; N, 4.31. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BrN}_2\text{Ni}^+$: 577.0784, Found, 577.0782, $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

3.3 结果与讨论

表 3-1 Ni1-Ni4 催化合成聚乙烯蜡

Entry	Complex	$T/^{\circ}\text{C}$	Yield/g	Act. ^b	M_n^c	M_w/M_n^c	B^d	$T_m/ (^{\circ}\text{C})^e$
1	Ni1	10	2.61	2.61	1.48	10.15	37	97
2	Ni1	30	2.05	2.05	1.41	12.56	49	80, 107
3	Ni1	50	1.89	1.89	1.32	11.78	52	73, 106
4	Ni1	70	1.06	1.06	0.93	2.13	66	63, 112
5	Ni2	10	10.25	10.25	2.01	35.05	39	109
6	Ni2	30	5.54	5.54	1.68	4.83	63	84, 104
7	Ni2	50	4.06	4.06	1.42	4.16	69	79, 95
8	Ni2	70	2.36	2.36	1.39	3.03	81	^f
9	Ni3	10	2.85	2.85	0.82	1.79	49	108
10	Ni3	30	1.68	1.68	0.62	2.79	59	72
11	Ni3	50	1.17	1.17	0.68	1.81	66	73
12	Ni3	70	1.06	1.06	0.49	1.88	88	68
13	Ni4	10	5.09	5.09	1.93	8.22	63	127
14	Ni4	30	3.88	3.88	1.84	4.92	87	118
15	Ni4	50	3.55	3.55	0.89	4.32	88	77, 113
16	Ni4	70	3.1	3.1	0.68	3.01	97	^f

^aConditions: Ni(II) catalyst (2 μmol), 300 eq. Et_2AlCl , 2 mL CH_2Cl_2 , 40 mL cyclohexane, 6 atm, polymerization time (30 min). ^bActivity (Act.) = $10^6 \text{ g}/(\text{mol Ni}\cdot\text{h})$. ^c M_n is in unit of kg mol^{-1} , determined by GPC in trichlorobenzene at 150 $^{\circ}\text{C}$. ^d B = branches per 1000 carbons, determined by ^1H NMR spectroscopy, $B = 1000 \times 2(I_{\text{CH}_3})/3(I_{\text{CH}_2+\text{CH}} + I_{\text{CH}_3})$. ^eDetermined by differential scanning calorimetry (DSC), broad peak.

^fNo apparent melting point observed.

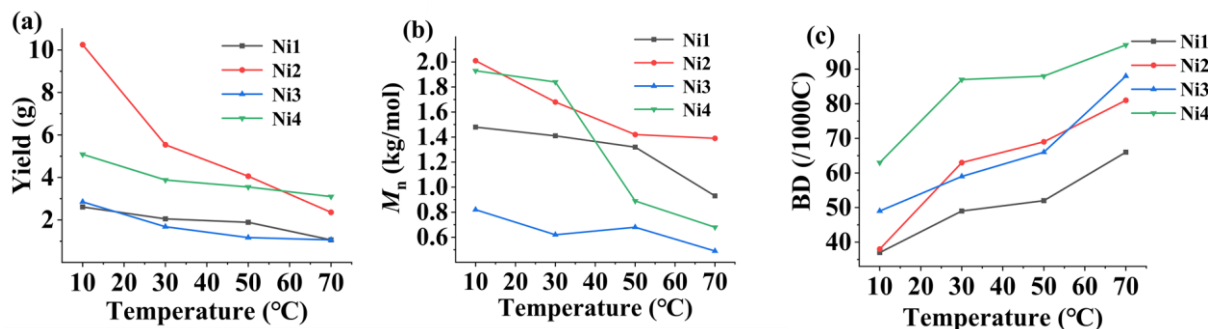


图 3-3 10 °C-70 °C下 Ni1-Ni4 得到 PE 蜡的产率 (a)、分子量 (b) 和支化度 (c)

如表 3-1, 图 3-3 所示, 在 300 当量的 Et_2AlCl 活化、乙烯压力 6 atm 和 10-70 °C 聚合条件下, 这些 Ni(II) 催化剂均表现出较高的催化活性 ($1.06\text{-}10.25 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), 得到分子量 0.49-2.01 kg/mol 的支化聚乙烯蜡, 独特的链行走机制是支化结构产生的关键因素, 具体机理如图 3-4 所示, 乙烯捕获插入后, 中间体发生 $\beta\text{-H}$ 消除后反向区域位置插入金属中心形成支化烷基阳离子, 在乙烯被重新捕获前, 这个过程可以发生多次, 因而形成多种支化结构^[70-74]。同时, 随着温度升高, 这些 Ni(II) 催化剂的聚合活性逐渐下降, 这主要是由于催化剂的热分解失活以及高温下乙烯在环己烷溶剂中的溶解度降低。此外, 温度升高, 生成的聚乙烯蜡的分子量降低, 而支化度增加, 这是由于温度变化时链行走和链转移与链增长之间变化趋势的差异所导致的。配体的骨架结构和取代基大小对乙烯聚合反应也有显著影响, 通常, 具有丁基骨架的催化剂表现出更高的活性, 得到的聚乙烯蜡分子量较高且支化密度较低, 而具有苄基骨架的催化剂则相反 (图 3-3)。这种差异主要归因于骨架结构带来的空间效应。此外, 基于环己基的催化剂在活性方面优于基于环戊基的催化剂, 生成的聚乙烯蜡具有较低支化密度和较高的分子量, 这在我们以往的研究中也观察到类似的现象, 这可以归结于环己基取代基具有较大的空间位阻^[82, 83]。

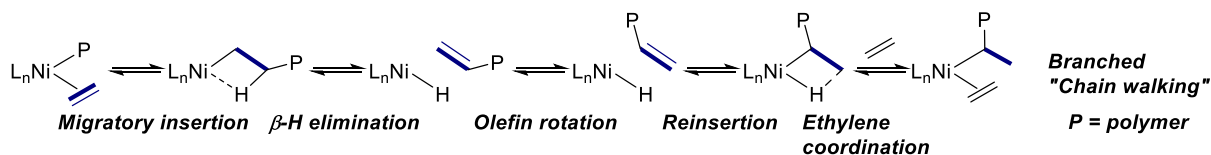


图 3-4 链行走机理

值得注意的是, 在聚合过程中, 得到的聚乙烯蜡大多展现出较宽的分子量分布 (1.79-35.05), 这主要是由于催化剂的 syn 和 anti 异构体的存在 (图 3-5)。总的来说, anti 异构体倾向于生成较高分子量的聚乙烯蜡, 而 syn 异构体则生成低分子量的聚乙烯蜡^[84-87]。

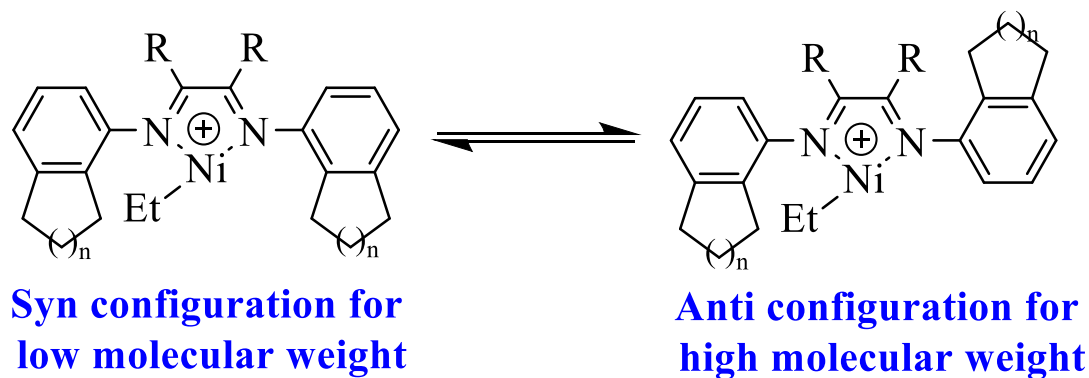
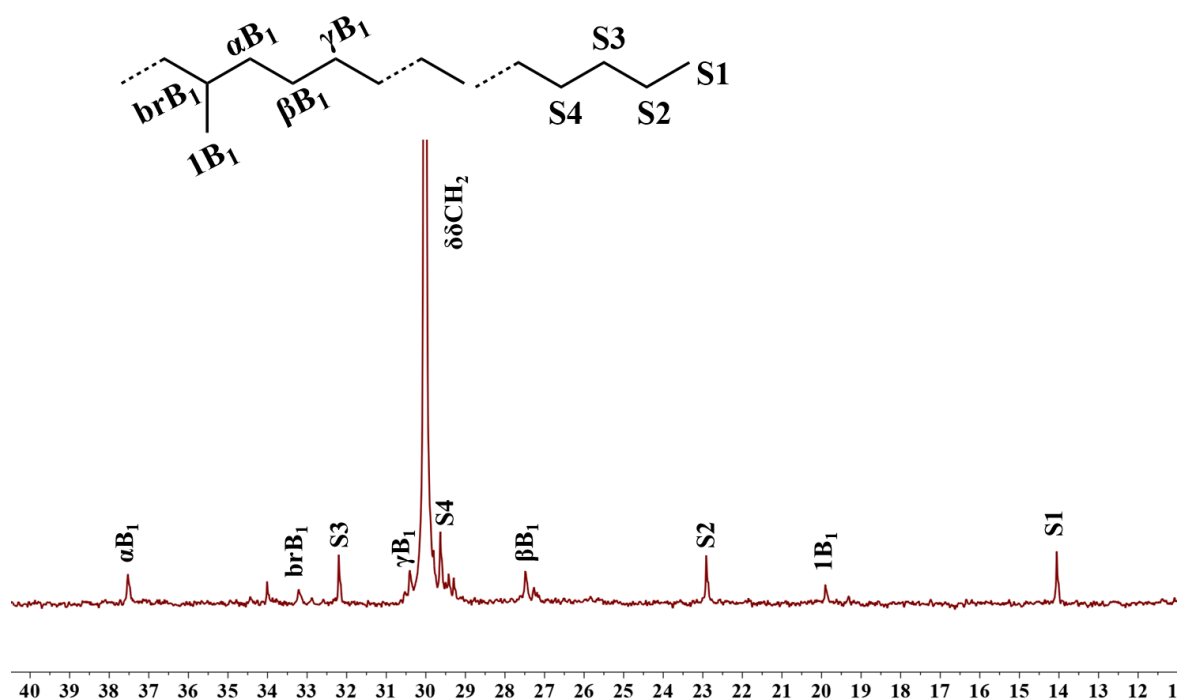


图 3-5 催化剂顺反异构对所得 PE 蜡分子量的影响

除此以外，聚合物 ^{13}C 核磁共振分析显示^[88-90]（图 3-6），得到的聚乙烯蜡支链主要为甲基支链，且有较高比例的末端基团。这类线性低密度聚乙烯蜡与通过高温高压方法生产的商业化低密度聚乙烯蜡在结构上有所不同，后者的支化主要由长链支化主导。我们所合成的聚乙烯蜡具有不同的拓扑结构，可能在其他应用中具有较大潜力。

图 3-6 在 50 °C 下，Ni3 催化得到聚乙烯蜡 ^{13}C NMR 谱图分析

3.4 本章小结

本章节中,设计并合成了一系列单侧苯环环烷基 α -二亚胺镍催化剂,这些催化剂具有半开放式立体结构,这一设计显著降低了 β -H 消除能垒,促进了链转移和链行走,得到了低分子量的支化聚乙烯蜡。这些镍催化剂在乙烯聚合反应中表现出高活性 ($1.06-10.25 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。聚合得到的支化聚乙烯蜡的分子量范围为 0.49-2.01 kg/mol,并且由于催化剂的 syn-anti 异构展现出宽分布特点 (1.79-35.05)。研究结果表明,随着聚合温度的升高,所有镍催化剂的聚合活性降低。同时,生成的聚乙烯蜡的分子量下降,而支化密度增加。在催化剂结构方面,具有丁基骨架的催化剂比具有苄基骨架的催化剂表现出更高的活性。丁基骨架的催化剂得到分子量更高、支化密度更低的聚乙烯蜡。此外,基于环己基的催化剂比基于环戊基的催化剂活性更高,得到的聚乙烯蜡具有更低的支化密度和更高的分子量。聚合物高温 ^{13}C NMR 分析表明,这些支化聚乙烯蜡主要具有短链甲基支化,其拓扑结构类似于低分子量的线性低密度聚乙烯 (LLDPE)。

第4章 邻芳基杂化位阻策略合成聚乙烯蜡

4.1 研究背景

聚乙烯蜡是一种广泛应用的材料，因其出色的耐寒、耐热、耐化学腐蚀和耐磨损特性而广受工业界青睐^[1, 2]。目前，工业聚乙烯蜡的合成主要采用传统的齐格勒-纳塔催化剂或前过渡金属催化聚合。使用这类非均相催化剂面临的重大挑战是，它们往往得到熔程较宽的聚乙烯蜡，导致反应器结垢，影响产品性能。不仅如此，这些催化剂通常需要大量的链转移试剂或严格的反应条件来调节链转移过程，从而获得理想的聚乙烯蜡^[15, 61, 62]。相对而言，在这一领域的各种进展中，后过渡金属催化剂对调控聚合物分子量及其多分散性有着明显优势，研究人员做出许多努力来微调它们的性质并降低所得聚合物的分子量。1999年，Laine 等人^[47]首次报道了以吡啶亚胺为骨架的 Ni, Pd 催化乙烯聚合，这类天然的半开放式催化结构，在乙烯聚合过程中加快链转移反应，导致低分子量聚乙烯的形成^[91-97]。这些低分子量聚乙烯或乙烯低聚物可能难以从溶液中分离，尤其是对于高支化或非常低分子量的产品，需要通过常压蒸发分离过程。

最近，Dai、Sun 和 Jian 等人^[98-100]发现，含有邻二芳基甲基（图 4-1 a）和邻芳基（图 4-1 b）取代的吡啶亚胺镍催化剂能够有效催化乙烯聚合，并且能够高活性得到低分子量支化聚乙烯蜡。研究表明，在 α -二亚胺体系中，这类邻二芳基甲基具有大体积取代基的策略可以显著抑制链转移，得到高分子聚合物。然而，这类相同的策略在吡啶亚胺体系中往往没有相同的效果，反而能够促进链转移。同时，邻芳基单侧位阻的催化剂可以得到低分子聚乙烯，具有远程共轭电子效应的三苯基吡啶亚胺镍催化剂有利于促进乙烯低聚反应中的链行走，得到支化的聚乙烯蜡。基于这一发现，我们旨在利用吡啶亚胺体系，通过采用这两种取代基的组合来得到理想的聚乙烯蜡，为解决传统催化剂带来的挑战提供潜在的解决方案，在镍催化的乙烯聚合中探索其聚合效果。

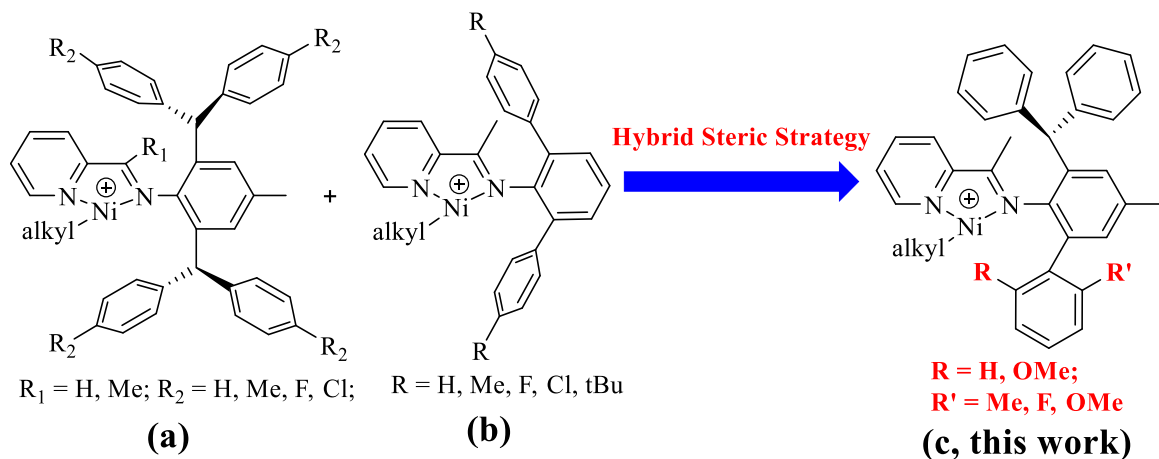


图 4-1 吡啶亚胺镍催化剂中的邻芳基杂化位阻策略

4.2 实验部分

4.2.1 配体和催化剂的合成

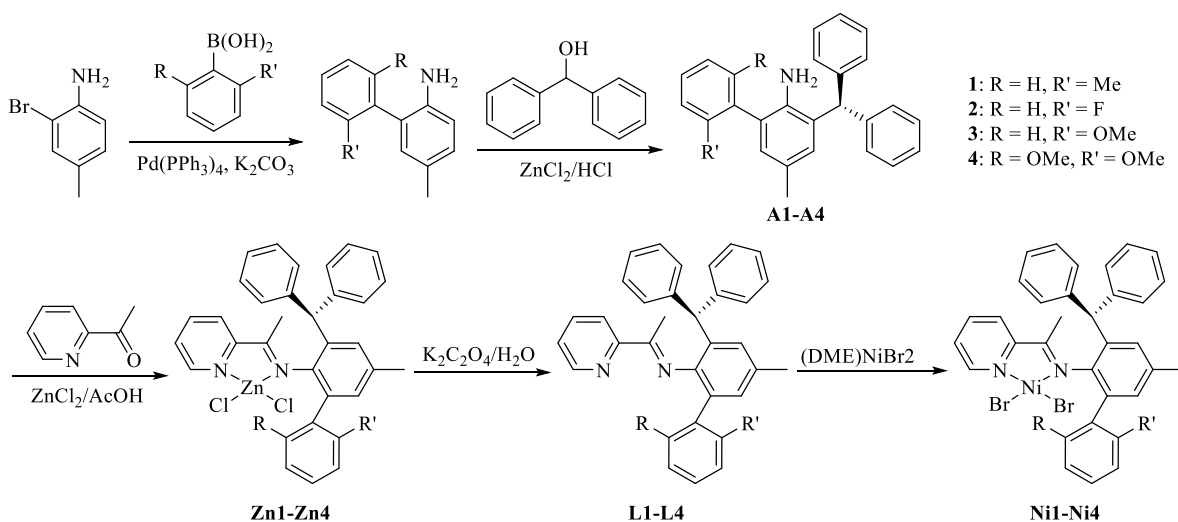
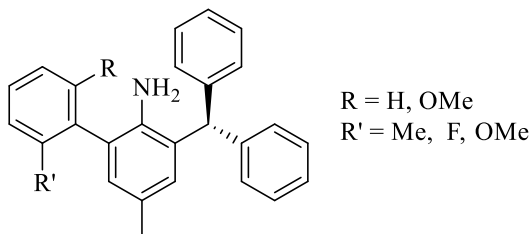


图 4-2 配体 L1-L4 及其镍催化剂的合成路线

胺 A1-A4 的合成

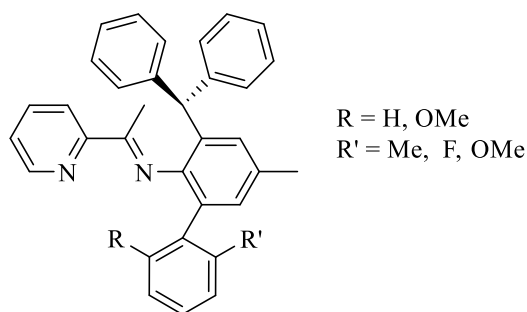


A1-A4 根据已知文献路径合成^[101]。以 **A1** 为例。氮气氛围下，500 mL Schlenk 瓶中加入 2-溴-4-甲基苯胺（1.86g，10 mmol）、2-甲基苯硼酸（1.36g，15 mmol）、无水 THF

(150 mL)和催化当量的四(三苯基膦)钯(0.99g, 0.86 mmol)。将提前干燥好的的 Na_2CO_3 水溶液 (50 mL) 通入氮气, 置换三次后通过注射器加入到 Schlenk 瓶中, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h, 点板检测。反应结束后向溶液中加入 25 mL 饱和 NH_4Cl 水溶液淬灭反应, 真空浓缩有机溶剂, 将残余物溶解在乙酸乙酯 (200 mL) 中, 用水 ($50\text{ mL} \times 3$) 洗涤。收集有机相, 加入适量的无水 MgSO_4 静置 40 min。硅藻土过滤后, 所得溶液减压浓缩部分溶剂, 剩余溶液在乙醇中稀释搅拌三次 ($10\text{ mL} \times 3$), 过滤, 真空干燥后得到粗产品 (1.18 g, 产率 60%)。

将上一步产物 (0.99g, 5 mmol)、二苯甲醇 (0.92g, 5 mmol) $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下加入耐压瓶至固体完全融化。随后, 迅速加入提前溶解 ZnCl_2 (0.68g, 5 mmol) 的浓 HCl (3 mL), 旋紧瓶塞, 升温至 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 后开始计时。40 min 后, 反应停止。500 mL 圆底烧瓶中, 加入二氯甲烷 (200 mL)、上一步所得混合物, 用水 ($50\text{ mL} \times 3$) 洗涤。收集有机相, 加入适量的无水 MgSO_4 静置 40 min。硅藻土过滤后, 所得溶液减压浓缩部分溶剂, 剩余溶液在乙醇中稀释搅拌三次 ($10\text{ mL} \times 3$), 过滤, 得粗产品通过柱色谱法纯化, 真空干燥得目标产物 (1.47 g, 产率 81%)。

配体 L1-L4 的合成

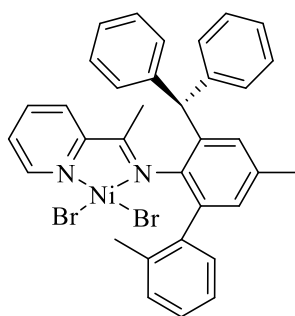


配体 **L1-L4** 根据已知文献路径合成^[101]。以 **L1** 为例。100 mL 圆底烧瓶中, 将 **A1** (0.34 g, 1 mmol)、2-乙酰基吡啶 (0.12 g, 1 mmol) 加入到溶解了无水 ZnCl_2 (0.2 g, 1.5mmol) 的乙酸 (10 mL) 中, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下混合溶液回流搅拌 4 h。反应停止后, 减压蒸发部分乙酸, 剩余溶液在乙醚中稀释搅拌三次 ($10\text{ mL} \times 3$), 过滤得到淡黄色锌配合物固体。真空干燥固体后, 在 500 mL 圆底烧瓶中, 草酸钾 (0.3 g, 1.6 mmol) 水溶液 (40 mL)、锌配合物固体、40 mL 二氯甲烷。将混合物室温搅拌 1 h 后用水洗涤 (H_2O : $3 \times 20\text{ mL}$), 收集有机相, 加入适量的无水 MgSO_4 静置 40 min。硅藻土过滤后, 所得溶液

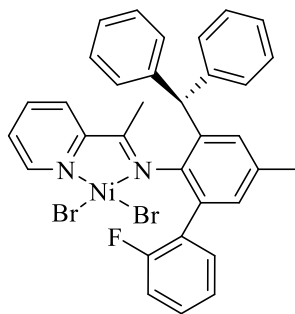
减压浓缩部分溶剂，剩余溶液在乙醇中稀释搅拌三次（10 mL × 3），过滤得到淡黄色固体，真空干燥后得到目标产物（0.29 g，产率 61%）。

催化剂 Ni1-Ni4 的合成

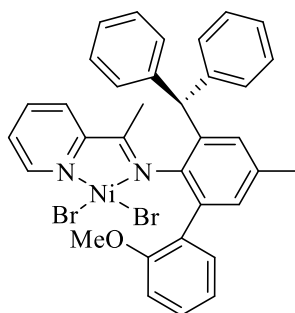
氮气氛围下，在 25 mL 圆底烧瓶中加入配体 **L1-L4**（0.1 mmol），20 mL DCM，（DME）NiBr₂（DME = 乙二醇二甲醚）（0.1 mmol），室温搅拌 12 h。反应停止后，真空浓缩部分溶剂，剩余溶液在乙醚中稀释搅拌三次（5 mL × 3），过滤后真空干燥得到目标产物（产率 69-82%）。



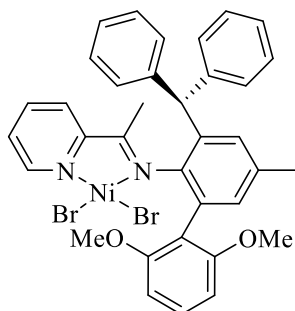
Ni1 产率 69%。IR: C=N (1623 cm⁻¹, 1594 cm⁻¹) Elemental analysis: calc. for C₃₄H₃₀Br₂N₂Ni: C, 59.61; H, 4.41; N, 4.09. Found: C, 59.58; H, 4.61; N, 4.21.



Ni2 产率 76%。IR: C=N (1621 cm⁻¹, 1599 cm⁻¹). Elemental analysis: calc. for C₃₃H₂₇Br₂FN₂Ni: C, 57.52; H, 3.95; N, 4.07. Found: C, 57.64; H, 3.92; N, 4.13.



Ni3 产率 82%。IR: C=N (1626 cm^{-1} , 1597 cm^{-1}). Elemental analysis: calc. for $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NiO}$: C, 58.25; H, 4.31; N, 4.00. Found: C, 58.36; H, 4.24; N, 4.09.



Ni4 产率 80%。IR: C=N (1622 cm^{-1} , 1597 cm^{-1}). Elemental analysis: calc. for $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_2\text{NiO}_2$: C, 57.50; H, 4.41; N, 3.83. Found: C, 57.41; H, 4.21; N, 3.78.

为了进一步确定催化剂空间结构,成功获得了 **Ni2** 单晶 (图 4-3)。其中分子结构揭示了这是一个中心对称的二聚体,两个结构单元通过桥接溴原子连接。整体分子几何结构呈现出方形金字塔形配位球体。值得注意的是,邻二苯基甲基和邻芳基取代基轴向定位,远离催化中心。这种空间机构有利于促进聚合过程中的链转移,得到聚乙烯蜡。具体晶体学数据见表 4-1。

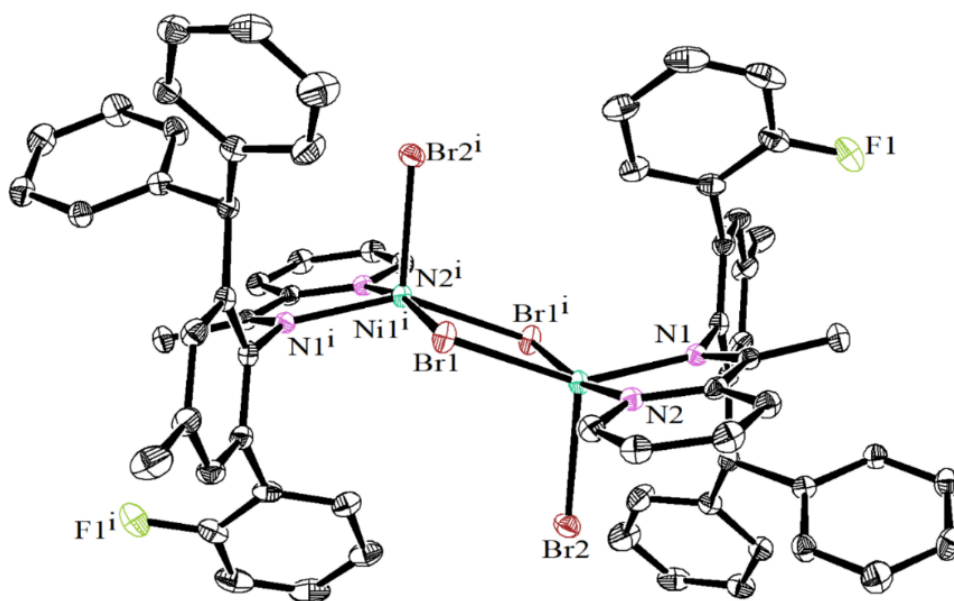


图 4-3 Ni2 催化剂分子结构

表 4-1 Ni2 晶体学数据

Table S1 Crystal data and structure refinement for Ni2.	
Empirical formula	C ₆₆ H ₅₄ Br ₄ F ₂ N ₄ Ni ₂ ·2(CH ₂ Cl ₂)
Formula weight	1490.59
Temperature/K	150
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
a/Å	10.4412(4)
b/Å	11.5029(5)
c/Å	15.4658(6)
α /°	77.435(3)
β /°	85.758(3)
γ /°	65.488(3)
Volume/Å ³	1649.34(12)
Z	1
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.2364
μ/mm^{-1}	5.425
F(000)	719
Crystal size/mm ³	0.13 × 0.11 × 0.10
Radiation	Cu K α (λ = 1.54186)
2 Θ range for data collection/°	16.5 to 133.3
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 13, -9 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	12215
Independent reflections	4677[R _{int} = 0.0264, R _{sigma} = 0.0314]
Data/restraints/parameters	5409/0/381
Goodness-of-fit on F ²	1.079
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0346 wR ₂ = 0.0997
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0408, wR ₂ = 0.0960
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.6/-0.6

4.3 结果与讨论

表 4-2 Ni1-Ni4 催化合成聚乙烯蜡

Entry	Complex	$T(^{\circ}\text{C})$	Yield (mg)	Act. ^b	M_n^c	M_n^d	PDI ^d	brs ^e	$T_m/^{\circ}\text{C}$ ^f
1	Ni1	30	112	2.24	1.9	2.4	1.46	56	66
2	Ni1	50	212	4.24	1.6	1.8	1.49	66	52
3	Ni2	30	389	7.78	2	2.1	1.39	61	56
4	Ni2	50	425	8.5	1.4	2.2	1.47	79	21
5	Ni3	30	77	1.54	3.3	4.2	1.31	54	65
6	Ni3	50	94	1.88	5.4	6.8	1.26	72	34
7	Ni4	30	40	0.8	2	2.1	1.34	62	71
8	Ni4	50	64	1.28	1.4	2.1	1.3	66	65

^aConditions: Ni(II) complexes (1 μmol), 300 eq. Et_2AlCl , 1 mL of CH_2Cl_2 , 20 mL toluene, polymerization time (30 min), 6 atm. ^bActivity (Act.) = $10^5 \text{ g}/(\text{mol Ni} \cdot \text{h})$. ^cMolecular weights (kg mol^{-1}), calculated from ^1H NMR intensity ratio of unsaturated end groups vs overall integral. ^dMolecular weights (kg mol^{-1}) were determined by GPC in THF at 40°C vs. polystyrene standards. ^ebrs = branches per 1000 carbons, determined by ^1H NMR spectroscopy, $\text{brs} = 1000 \times 2(\text{I}_{\text{CH}_3})/3(\text{I}_{\text{CH}_2+\text{CH}} + \text{I}_{\text{CH}_3})$. ^fDetermined by differential scanning calorimetry (DSC), broad peak.

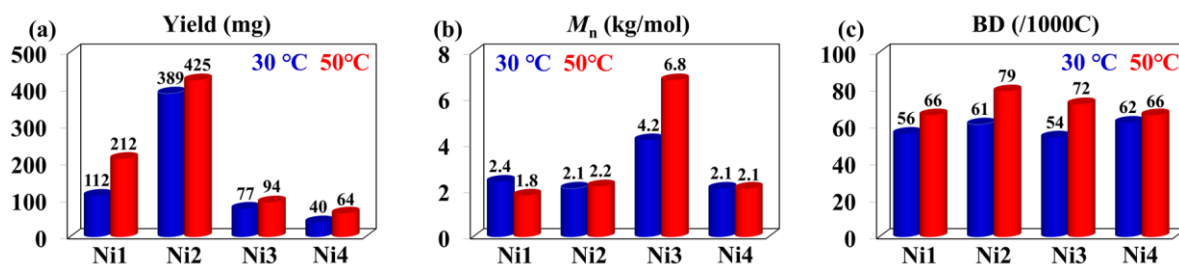


图 4-4 30 $^{\circ}\text{C}$ -50 $^{\circ}\text{C}$ 下 Ni1-Ni4 得到 PE 蜡的产率 (a)、分子量 (b) 和支化度 (c)

如表 4-2, 图 4-4 所示, 在 300 当量 Et_2AlCl 活化、乙烯压力 6 atm 以及 30-50 $^{\circ}\text{C}$ 聚合条件下, Ni1-Ni4 表现出中等活性 ($0.80\text{-}8.50 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 聚合得到分子量为 1.8-6.8 kg/mol 的支化聚乙烯蜡 (54-79/1000C), 这些 Ni (II) 催化剂的聚合活性随着温度的升高而显著增加, 支化度均随温度升高而增加。在 Ni1-Ni4 中, 氟取代的 Ni2 催化剂表现出最高的活性, 而双甲氧基 Ni4 催化剂的活性最低, 我们猜想空间位阻效应在这种差异中起着至关重要的作用, 因为氟原子的原子半径最小, 对乙烯的配位和插入影响最小。

相反，甲氧基取代基，特别是在与烷基氯化铝配位后，占据了更大的空间体积，显著阻碍了乙烯的配位和插入，导致聚合活性降低。

之前的研究表明，取代基对分子量有相当大的影响，较大的取代基通常有利于得到高分子量的聚乙烯蜡。但出乎意料的是，尽管双甲氧基对链转移有很强的抑制作用，但催化剂 **Ni4** 在 30 °C 下得到的聚乙烯蜡分子量最低，我们猜想，这可能是由于甲氧基过大的空间位阻阻碍了乙烯链的生长（图 4-5）。甲氧基和双甲氧基镍催化剂均表现出非常低的聚合活性共性，以及明显不同的分子量聚乙烯可变性。上述结果表明，聚合物分子量受到链增长和链转移的影响，只有适当的链生长才能得到更高分子量的聚合物^[64, 102]。

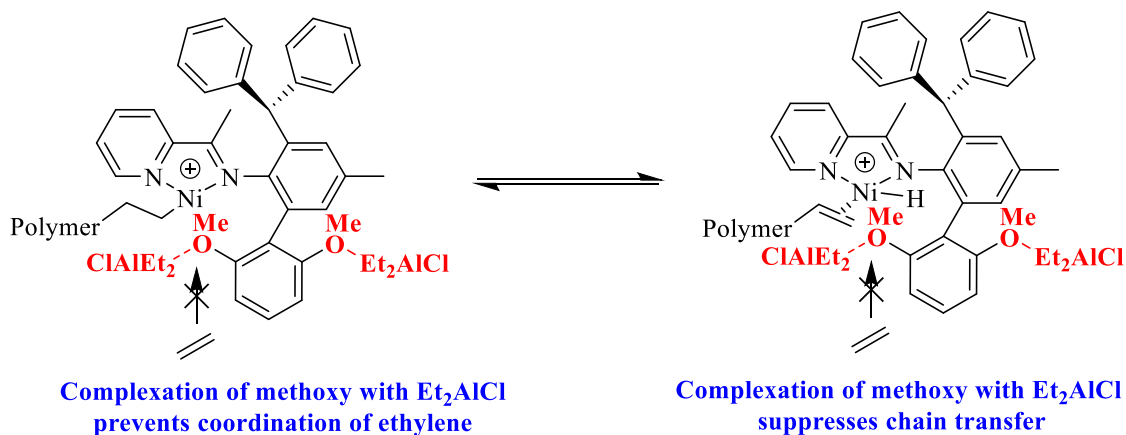


图 4-5 甲氧基对乙烯配位和链转移影响示意图

此外，聚合物 ^{13}C 核磁共振分析^[88-90]显示（图 4-6），所得聚乙烯蜡支链主要是甲基支链为主，存在相当大比例的长链支链或端基。这些线性低密度聚乙烯蜡在结构上支化以长链支化为主，与通过高压、高温方法生产的市售低密度聚乙烯蜡不同。

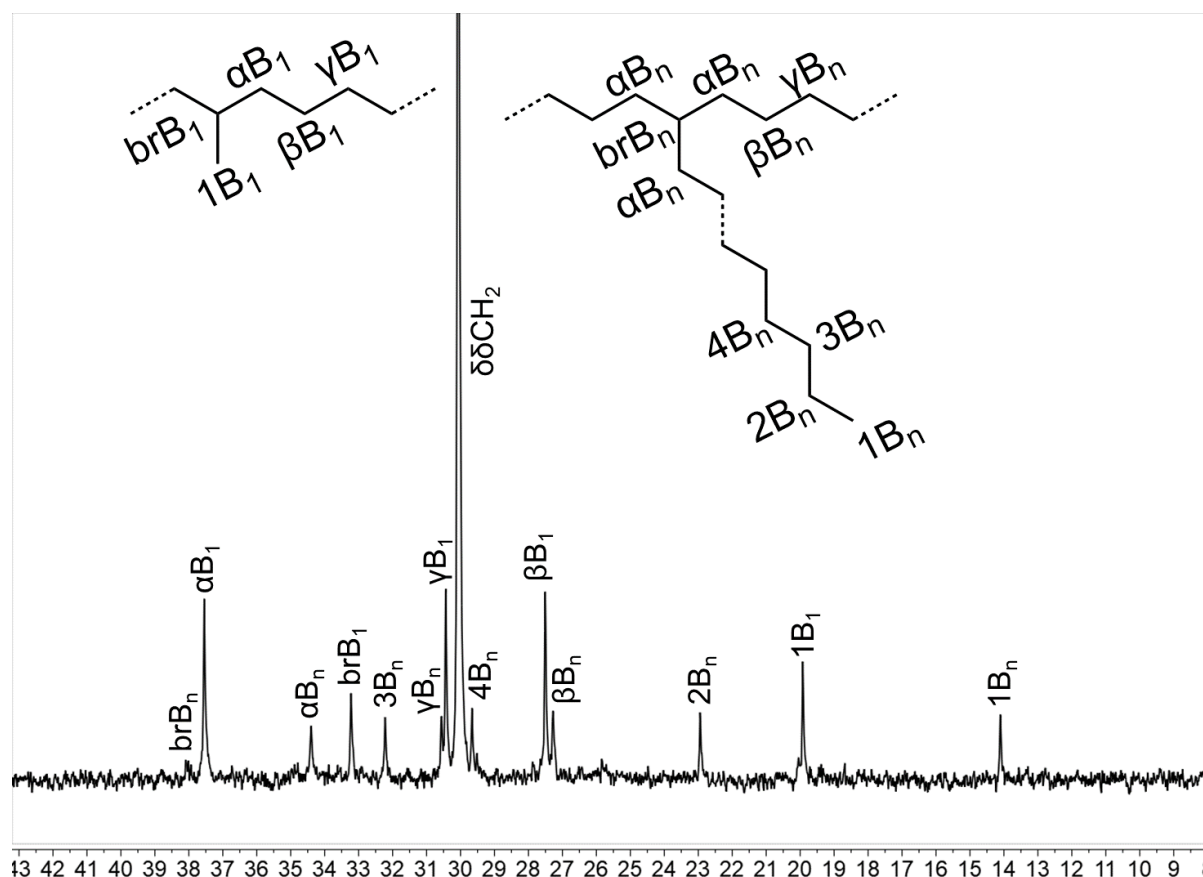


图 4-6 在 30 °C 下，Ni₂ 催化得到聚乙烯蜡 ¹³C NMR 谱图分析

4.4 本章小结

综上所述，我们合成并表征了一系列含有邻芳基取代基的吡啶亚胺 Ni(II)配合物。这些具有杂化空间位阻的 Ni(II)配合物在乙烯聚合中表现出中等活性 ($0.80-8.5 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)，并生成具有较低分子量 (1.8-6.8 kg/mol) 的支化聚乙烯蜡 (54-79/1000 C)。令人出乎意料的是，甲氧基和双甲氧基镍催化剂表现出非常低的聚合活性以及显著不同的分子量差异。甲氧基与二乙基氯化铝作用导致链增长和链转移同时受到抑制可能是造成上述现象的原因。此外，高温碳谱分析显示，这些聚乙烯蜡主要是甲基支化，这类聚乙烯蜡可能在塑料加工、涂料等领域具有潜在应用价值。

第5章 氮杂环骨架修饰合成高熔点聚乙烯

5.1 研究背景

自 α -二亚胺三十多年前被发现以来，体系不断发展，其结构创新也在稳步推进^[103-107]。近年来，大量突破性研究成果涌现，为该领域带来了催化效率的提升以及产品性能的优化。这些进展维持了全球对这一成熟领域的持续关注和研究热潮。当前的研究主要聚焦于提高催化剂的热稳定性、控制聚合过程中的链转移与链行走，以及合成具有特定结构和性能的聚烯烃^[68, 108-110]。例如，Gao 和 Coates 等人证明，在 α -二亚胺体系中引入二苯并桶烯骨架可显著提高催化剂的热稳定性，使其能够在高温下实现可控聚合^[111-113]。Jian 等人进一步揭示，该骨架与五螺烯取代基的协同作用，有助于合成具有超高且均匀甲基支化的聚乙烯^[114, 115]。此外，Brookhart 和 Dai 等人发现，引入 8-芳基萘基和二苯并环庚基取代基可有效抑制聚合过程中的链转移，从而获得高分子量聚乙烯甚至超高分子量聚乙烯^[116-118]。

与此同时，作为 α -二亚胺框架的衍生体系，吡啶亚胺体系近年来受到了广泛关注，并取得了一些意想不到的成果^[119]。该体系独特的单侧立体结构在低分子量聚烯烃的合成中展现出显著优势，特别是在高支化甚至超支化低分子量聚乙烯材料的合成方面表现突出^[99, 120-123]。此外，8-芳基萘基和二苯并环庚基等取代基的引入成功克服了该体系在链转移控制方面的挑战，并成功应用于高分子量聚烯烃以及极性官能化烯烃的制备^[95, 96]。

在本章节研究中，我们在吡啶亚胺催化剂的吡啶骨架不同位置引入氮原子，设计并合成了一系列吡嗪、嘧啶亚胺催化剂，催化合成了具有宽分布分子量、高熔点的聚乙烯，研究重点是探讨这些骨架修饰对乙烯聚合过程的影响。

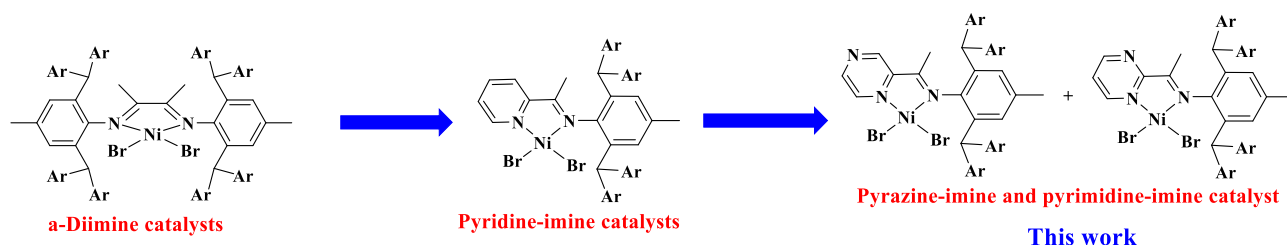


图 5-1 N^N 配位亚胺催化剂演变

5.2 实验部分

5.2.1 配体和催化剂的合成

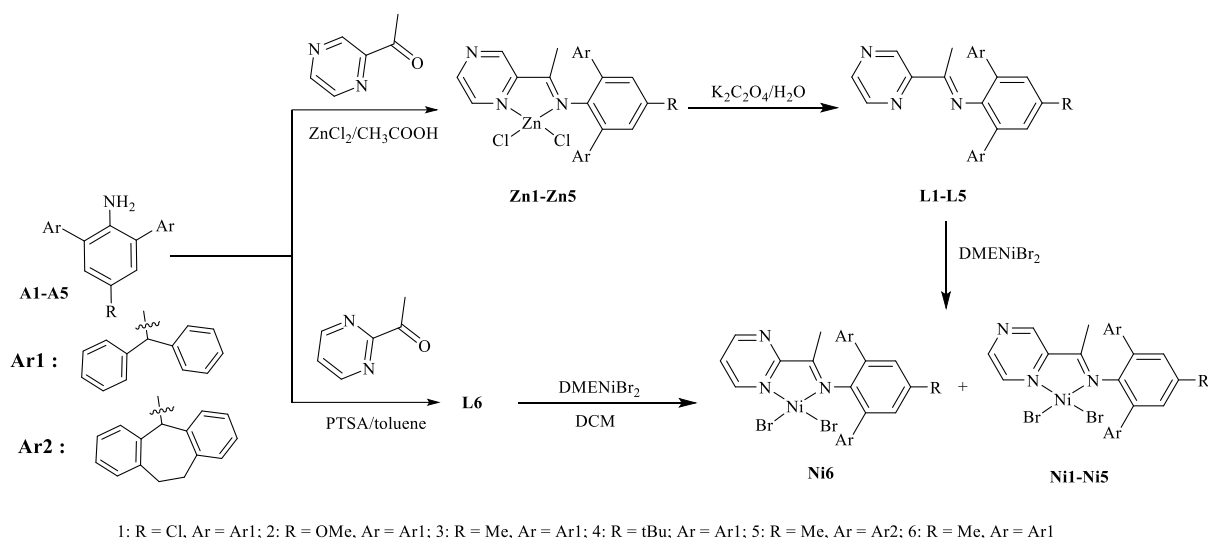
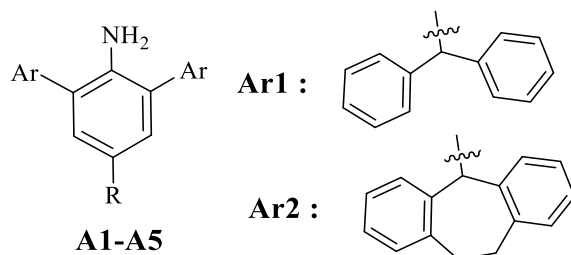


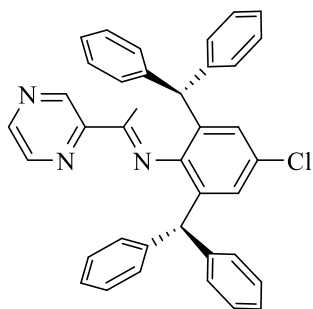
图 5-2 配体 L1-L6 及其镍催化剂的合成路线

胺 A1-A5 的合成



胺 **A1-A5** 根据已知文献路径合成^[124, 125]。以 **A1** 为例。120 °C 下，厚壁耐压瓶中放入二苯甲醇（4.05 g，22.0 mmol）、对甲苯胺（1.97 g，10 mmol）至固体完全融化。随后，迅速加入提前溶解 ZnCl₂（0.68 g，5 mmol）的浓 HCl（3 mL），旋紧瓶塞，升温至 160 °C 后开始计时。40 min 后，反应停止。500 mL 圆底烧瓶中，加入二氯甲烷（200 mL）、上一步所得混合物，用水（50 mL × 3）洗涤。收集有机相，加入适量的无水 MgSO₄ 静置 40 min。硅藻土过滤后，所得溶液减压浓缩部分溶剂，剩余溶液在乙醇中稀释搅拌三次（10 mL × 3），过滤得到纯白色固体，真空干燥后得到目标产物（3.8 g，产率 87%）。

配体 L1 的合成

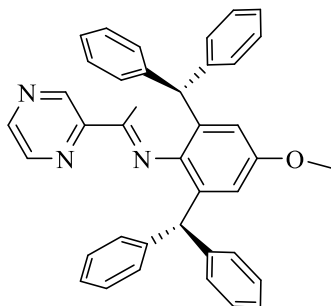


配体 **L1-L7** 通用路径合成。以 **L1** 为例。将 **A1** (0.34 g, 1 mmol)、2-乙酰基吡嗪 (0.12 g, 1 mmol) 加入到溶解了无水 ZnCl_2 (0.2 g, 1.5 mmol) 的乙酸 (5 mL) 中, 90°C 下混合溶液回流搅拌 4 h。反应停止后, 减压蒸发部分乙酸, 剩余溶液在乙醚中稀释搅拌三次 ($10\text{ mL} \times 3$), 过滤得到红褐色锌配合物, 真空干燥。在 250 mL 圆底烧瓶中, 加入草酸钾 (0.3 g, 1.6 mmol) 水溶液 (40 mL)、锌配合物固体、40 mL 二氯甲烷。将混合物室温搅拌 1 h 后用水洗涤 ($\text{H}_2\text{O}: 3 \times 20\text{ mL}$), 收集有机相, 加入适量的无水 MgSO_4 静置 40 min。硅藻土过滤后, 所得溶液减压浓缩部分溶剂, 剩余溶液在乙醇中稀释搅拌三次 ($10\text{ mL} \times 3$), 过滤得到淡黄色固体, 真空干燥后得到目标产物 (0.31 g, 产率 70%)。

L1 核磁分析数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.17 (s, 1H, aryl-*H*), 8.63 (s, 1H, aryl-*H*), 8.54 (s, 1H, aryl-*H*), 7.26 – 6.93 (m, 20H, aryl-*H*), 6.87 (s, 2H, aryl-*H*), 5.23 (s, 2H, *CH*), 0.94 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 169.11 (N=C), 150.29, 146.19, 145.38, 143.49, 143.19, 142.48, 141.50, 134.33, 129.70, 129.31, 128.59, 128.54, 128.35, 128.09, 126.67, 126.56, 52.21 (*CH*), 16.78 (CH_3).

质谱分析数据: ESI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{ClN}_3^+$: 564.2201, Found, 564.2194, $[\text{M}+\text{H}]^+$.

配体 **L2** 的合成

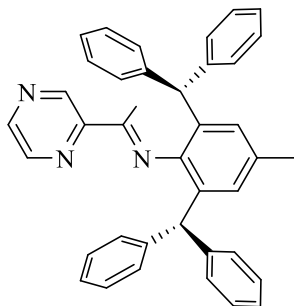


配体 **L2** 与 **L1** 合成路线类似 (0.48 g, 产率 85%)。

L2 核磁分析数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.24 – 9.15 (s, 1H, aryl-*H*), 8.62 (s, 1H, aryl-*H*), 8.53 (s, 1H, aryl-*H*), 7.26 – 6.97 (m, 20H, aryl-*H*), 6.46 (s, 2H, aryl-*H*), 5.26 (s, 2H, *CH*), 3.57 (s, 3H, OCH_3), 0.98 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 170.28 (N=C), 155.48, 150.54, 145.29, 143.61, 143.11, 143.07, 142.14, 142.07, 133.73, 129.75, 129.38, 128.43, 128.19, 126.44, 126.31, 113.85, 55.18 (OCH_3), 52.35 (*CH*), 16.64 (CH_3).

质谱分析数据: ESI-MS (m/z): calcd for $C_{39}H_{34}N_3O^+$: 560.2696, Found, 560.2698, $[M+H]^+$.

配体 L3 的合成

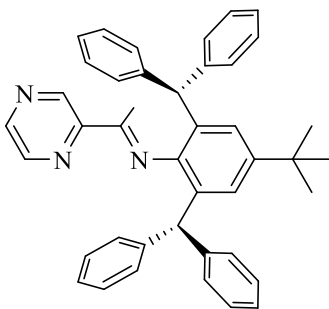


配体 L3 与 L1 合成路线类似 (0.42 g, 产率 77%)。

L3 核磁分析数据: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.33 – 9.13 (m, 1H, aryl-*H*), 8.73 – 8.62 (m, 1H, aryl-*H*), 8.54 (m, 1H, aryl-*H*), 7.26 – 6.96 (m, 20H, aryl-*H*), 6.79 (s, 2H, aryl-*H*), 5.27 (s, 2H, CH), 2.19 (s, 3H, CH_3), 0.96 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 168.52 (N=C), 150.68, 145.34, 145.20, 143.60, 143.48, 143.07, 142.42, 132.11, 132.09, 129.81, 129.42, 128.73, 128.38, 128.12, 126.31, 126.16, 52.19 (CH), 21.37 (CH_3), 16.62 (CH_3).

质谱分析数据: ESI-MS (m/z): calcd for $C_{39}H_{34}N_3^+$: 544.2747, Found, 547.2744, $[M+H]^+$.

配体 L4 的合成

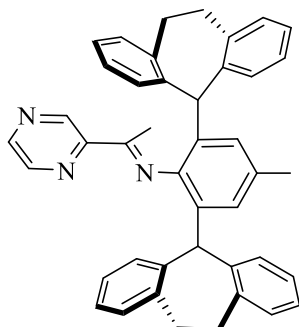


配体 L4 与 L1 合成路线类似 (0.47 g, 产率 81%)。

L4 核磁分析数据: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.18 (s, 1H, aryl-*H*), 8.61 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, aryl-*H*), 8.52 (s, 1H, aryl-*H*), 7.24 – 6.98 (m, 20H, aryl-*H*), 6.88 (s, 2H, aryl-*H*), 5.25 (s, 2H, CH), 1.10 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 0.98 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 168.30 (N=C), 150.69, 145.30, 145.14, 143.62, 143.58, 143.01, 142.64, 131.39, 129.77, 129.38, 128.32, 128.02, 126.26, 126.11, 125.12, 77.37, 77.25, 77.05, 76.73, 52.47 (CH), 34.33 ($CH(CH_3)_3$), 31.34, ($CH(CH_3)_3$), 16.70 (CH_3).

质谱分析数据: ESI-MS (m/z): calcd for $C_{42}H_{40}N_3^+$: 586.3217, Found, 586.3218, $[M+H]^+$.

配体 L5 的合成

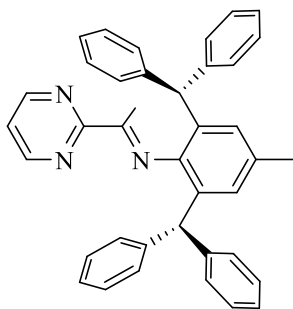


配体 L5 与 L1 合成路线类似 (0.38 g, 产率 63%)。

L5 核磁分析数据: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.31 – 9.26 (m, 1H, Py-*H*), 8.68 (d, J = 2.5 Hz, 1H, Py-*H*), 8.61 (s, 1H, Py-*H*), 7.15 – 6.67 (m, 20H, aryl-*H*), 6.56 (m, 2H, aryl-*H*), 4.90 (s, 2H, CH), 3.57 – 3.27 (m, 4H, CH_2), 2.84 – 2.58 (m, 4H, CH_2), 2.13 (s, 3H, CH_3), 1.07 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 150.24 (N=C), 144.98, 144.38, 142.89, 141.09, 139.91, 139.40, 139.29, 131.61, 131.34, 130.81, 130.67, 129.96, 129.71, 126.90, 126.83, 125.80, 125.67, 56.27 (CH), 32.21 (CH_2), 31.20 (CH_2), 21.62 (CH_3), 16.09 (CH_3).

质谱分析数据: ESI-MS (m/z): calcd for $C_{43}H_{38}N_3^+$: 596.3060, Found, 596.3059, $[M+H]^+$.

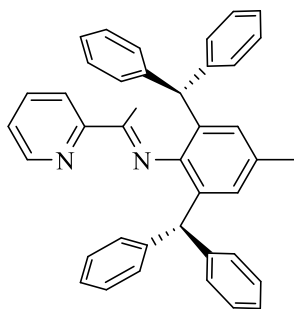
配体 L6 的合成



配体 L6 与 L1 合成路线类似 (0.37 g, 产率 69%)。

L6 核磁分析数据: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.87 (d, J = 4.8 Hz, 2H, aryl-*H*), 7.35 (t, J = 4.8 Hz, 1H, aryl-*H*), 7.25 – 7.02 (m, 20H, aryl-*H*), 6.69 (s, 2H, aryl-*H*), 5.41 (s, 3H, CH), 2.17 (s, 3H, CH_3), 0.59 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 162.49 (N=C), 157.20, 143.87, 142.29, 132.39, 132.10, 129.95, 129.55, 128.72, 128.49, 128.31, 128.02, 126.19, 125.98, 121.26, 51.85 (CH), 21.36 (CH_3), 17.73 (CH_3).

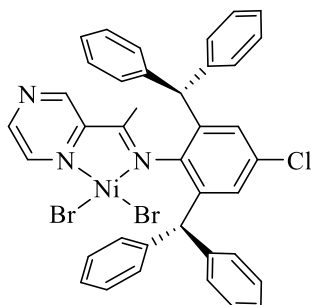
质谱分析数据: ESI-MS (m/z): calcd for $C_{39}H_{34}N_3^+$: 544.2747, Found, 547.2751, $[M+H]^+$.



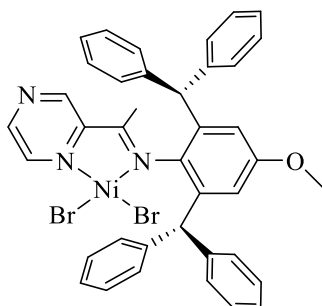
配体 **L7** 作为对照，与已知参考文献核磁一致（0.37 g，产率 69%）^[126]。

催化剂 **Ni1-Ni7** 的合成

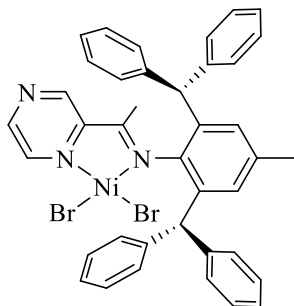
氮气氛围下，在 25 mL 圆底烧瓶中加入配体 **L1-L7**（0.1 mmol），20 mL DCM，（DME）NiBr₂（DME = 乙二醇二甲醚）（0.1 mmol），室温搅拌 12 h。反应停止后，真空浓缩部分溶剂，剩余溶液在乙醚中稀释搅拌三次（5 mL × 3），过滤后真空干燥得到目标产物（产率 76-91%）。



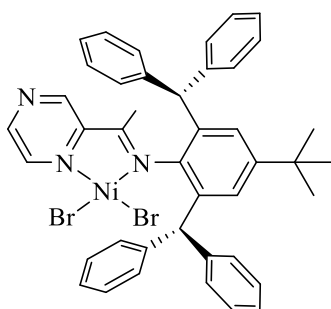
Ni1: 产率 88%。Elemental analysis: calc. for C₃₈H₃₀Br₂ClN₃Ni: C, 58.32; H, 3.86; Br, 20.42; Cl, 4.53; N, 5.37; Ni, 7.50. Found: C, 58.44; H, 3.96; Br, 20.31; Cl, 4.61; N, 5.50; Ni, 7.71. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for C₃₈H₃₀BrClN₃Ni⁺: 700.0660, Found, 700.0668, [M-Br]⁺.



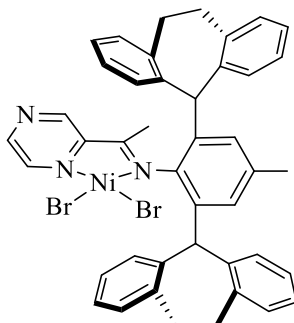
Ni2: 产率 91%。Elemental analysis: calc. for $C_{39}H_{33}Br_2N_3NiO$: C, 61.46; H, 4.36; Br, 20.97; N, 5.51; Ni, 7.70. Found: C, 61.55; H, 4.41; Br, 20.91; N, 5.41; Ni, 7.61. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{39}H_{33}BrN_3NiO^+$: 696.1155, Found, 696.1183, $[M-Br]^+$.



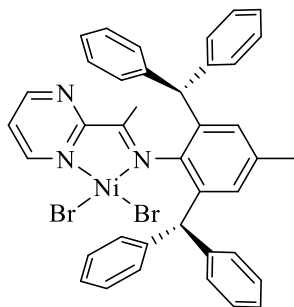
Ni3: 产率 87%。Elemental analysis: calc. for $C_{39}H_{33}BrN_3Ni$: C, 60.19; H, 4.27; Br, 20.54; N, 5.40; Ni, 7.54; O, 2.06. Found: C, 60.30; H, 4.03; Br, 20.66; N, 5.41; Ni, 7.33; O, 2.08. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{39}H_{33}BrN_3NiO^+$: 680.1206, Found, 680.1219, $[M-Br]^+$.



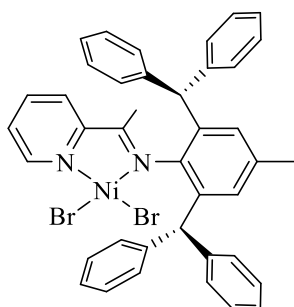
Ni4: 产率 76%。Elemental analysis: calc. for $C_{42}H_{39}Br_2N_3Ni$: C, 62.72; H, 4.89; Br, 19.87; N, 5.22; Ni, 7.30. Found: C, 62.61; H, 4.71; Br, 19.92; N, 5.31; Ni, 7.21. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{42}H_{39}BrN_3Ni^+$: 722.1675, Found, 722.1640, $[M-Br]^+$.



Ni5: 产率 79%。Elemental analysis: calc. for $C_{43}H_{37}Br_2N_3Ni$: C, 63.43; H, 4.58; Br, 19.63; N, 5.16; Ni, 7.21. Found: C, 63.51; H, 4.61; Br, 19.41; N, 5.02; Ni, 7.10. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{43}H_{37}BrN_3Ni^+$: 732.1519, Found, 732.1501, $[M-Br]^+$.



Ni6: 产率 89%。Elemental analysis: calc. for $C_{39}H_{33}BrN_3Ni$: C, 60.19; H, 4.27; Br, 20.54; N, 5.40; Ni, 7.54; O, 2.06. Found: C, 60.41; H, 4.32; Br, 20.41; N, 5.31; Ni, 7.20; O, 2.13. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{39}H_{33}BrN_3NiO^+$: 680.1206, Found, 680.1198, $[M-Br]^+$.



Ni7: 产率 90%。Elemental analysis: calc. for $C_{40}H_{34}Br_2N_2Ni$: C, 63.11; H, 4.50; Br, 20.99; N, 3.68; Ni, 7.71. Found: C, 63.16; H, 4.41; Br, 21.22; N, 3.71; Ni, 7.80.

5.3 结果与讨论

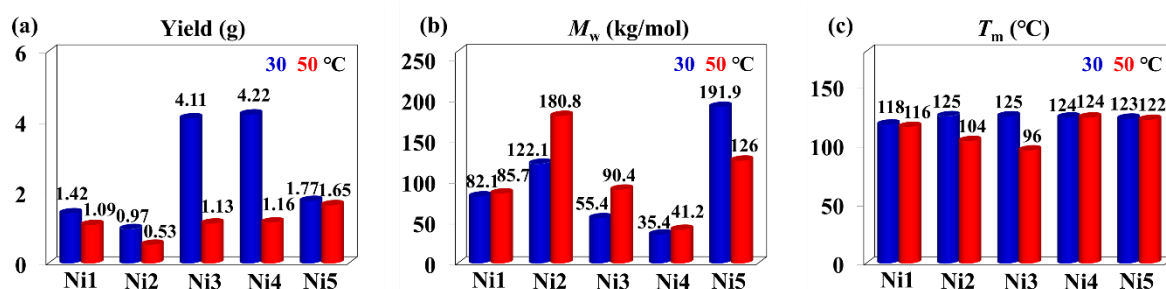
表 5-1 Ni1-Ni7 催化合成聚乙烯

Entry	Complex	$T/^\circ\text{C}$	Yield/g	Act. ^b	M_w^c	M_w/M_n^c	B^d	$T_m/^\circ\text{C}^e$
1	Ni1	30	1.42	1.42	82.1	8.88	44	118
2	Ni1	50	1.09	1.09	85.7	8.62	50	116
3	Ni2	30	0.97	0.97	122.1	14.16	43	125
4	Ni2	50	0.53	0.53	180.8	17.45	55	104
5	Ni3	30	4.11	4.11	55.4	6.88	41	125
6	Ni3	50	1.13	1.13	90.4	11.31	62	96
7	Ni4	30	4.22	4.22	35.4	5.99	41	124
8	Ni4	50	1.16	1.16	41.2	8.50	44	124

续表 5-1 Ni1-Ni7 催化合成聚乙烯

Entry	Complex	$T/^{\circ}\text{C}$	Yield/g	Act. ^b	M_w^c	M_w/M_n^c	B^d	$T_m/^{\circ}\text{C}^e$
9	Ni5	30	1.77	1.77	191.9	6.86	43	123
10	Ni5	50	1.65	1.65	126.0	9.76	48	122
11	Ni6	30	1.51	1.51	55.3	8.06	66	62
12	Ni6	50	0.88	0.88	48.2	8.62	71	45
13	Ni7	30	1.81	1.81	58.6	8.63	78	46
14	Ni7	50	0.66	0.66	31.3	9.12	82	29

^aConditions: Ni(II) catalyst (2 μmol), 500 eq. MAO, 1 mL CH_2Cl_2 , 20 mL toluene, 6 atm, polymerization time (30 min). ^bActivity (Act.) = $10^6 \text{ g}/(\text{mol Ni} \cdot \text{h})$. ^c M_w is in unit of $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, determined by GPC in trichlorobenzene at 150 $^{\circ}\text{C}$. ^d B = branches per 1000 carbons, determined by ^1H NMR spectroscopy, $B = 1000 \times 2(I_{\text{CH}_3})/3(I_{\text{CH}_2+\text{CH}} + I_{\text{CH}_3})$. ^eDetermined by differential scanning calorimetry (DSC), broad peak.

图 5-3 30 $^{\circ}\text{C}$ -50 $^{\circ}\text{C}$ 下 Ni1-Ni5 得到 PE 蜡的产率 (a)、重均分子量 (b) 和熔点 (c)

用 500 当量的甲基铝氧烷 (MAO) 活化了一系列二芳基甲基吡嗪亚胺和嘧啶亚胺 Ni (II) 配合物。在 6 atm 乙烯压力和 30 至 50 $^{\circ}\text{C}$ 温度的受控条件下, 吡嗪亚胺 Ni (II) 催化剂 (Ni1-Ni5) 在聚合过程中显示出高活性 ($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 得到具有中等分子量和熔点 (96-125 $^{\circ}\text{C}$) 的聚乙烯 (表 5-1)。随着反应温度从 30 $^{\circ}\text{C}$ 升至 50 $^{\circ}\text{C}$, 除了带有二苯并环庚基的 Ni5 外, 各种吡嗪亚胺 Ni (II) 催化剂对乙烯聚合的催化活性急剧下降, 表明在这个较高的温度下催化活性显著降低 (图 5-3 a)。这一观察结果表明这些吡嗪亚胺 Ni (II) 催化剂在 30 至 50 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的热稳定性较弱, 导致催化剂明显失活。此外, 乙烯在高温下溶解度的降低在一定程度上促成了这一观察到的现象。在独特的二苯并环庚基吡嗪亚胺镍催化剂 Ni5 中观察到的优异活性维持可归因于其受限制的取代基旋转, 从而增强了轴向屏蔽效应, 有效抑制了催化剂失活途径 (图 5-3 a)。在上述聚合条件下, 这些吡嗪亚胺镍催化剂能够得到具有不同重均分子量 (53.8-136.7 kg/mol)、宽

分布(5.99-17.45)和中等支化密度(41-62/1000C)的聚乙烯。值得注意的是,所得聚乙烯的分子量随着温度的升高而不同程度地增加,同时伴随着极高的多分散指数(PDI),但Ni5催化的聚合物除外。这种现象可能是由于吡嗪亚胺配体骨架上的非配位氮原子在聚合过程中与助催化剂甲基铝氧烷(MAO)之间的相互作用。MAO配位的氮镍中心(图5-4A)可能变得更缺电子,加速了链增长并产生了更高分子量的聚合物,同时有助于形成具有双峰分布的聚乙烯。温度的升高可以促进更强的配位相互作用,从而增加高分子量组分比例。这最终导致了分子量的整体上升,尽管由于链转移相对于链增长的增加,高温通常会降低高分子量和低分子量催化物种的分子量(图5-4),而Ni5的异常可归因于其取代基本身抑制链转移的特殊能力,从而促进了高分子量聚乙烯的生成,MAO活化后,低分子量和高分子量物种之间的区别不太明显。

同时,芳基对位取代基的电子效应显著影响吡嗪亚胺镍配合物催化的乙烯聚合。一般来说,吸电子取代基倾向于提高所得聚乙烯的分子量。值得注意的是,甲氧基尽管是供电子取代基,但在活化后可能与MAO配位,转化为吸电子部分。这种配位增加了金属中心的亲电性,加速了链增长,同时也使催化剂更容易失活。这可以解释为什么甲氧基取代的催化剂Ni2表现出较低的活性,但产生了分子量更高、分布更广的聚乙烯。此外,供电子取代基如甲基或叔丁基在较低的温度下显示出优异的催化活性,这可能是由于吡嗪骨架本身固有的缺电子,相对富电子的吡嗪亚胺体系的稳定性增强。此外,正如预期的那样,二苯并环庚基镍取代的催化剂(Ni5)得到了分子量最高的聚乙烯(图5-3b),这是由于其在聚合过程中抑制链转移的卓越能力,这与之前的报告一致^[127, 128]。值得注意的是,这些取代基的变化对所得聚乙烯的支化密度和熔点的影响相对较小。

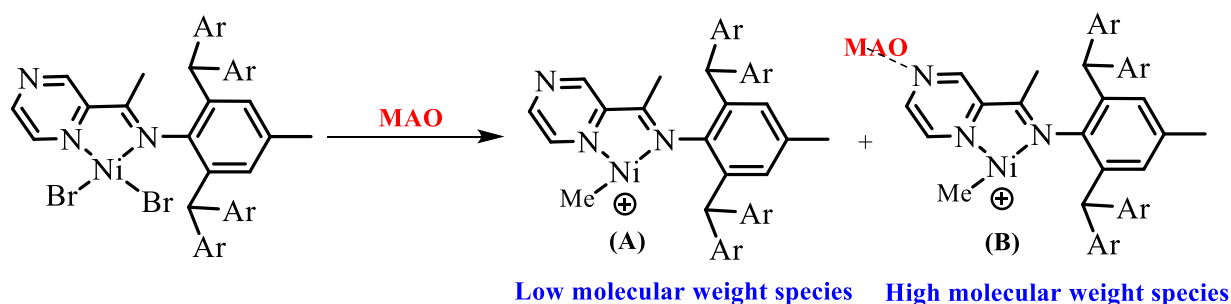


图 5-4 吡嗪亚胺镍配合物在 MAO 活化下产生的两种不同活性物种的示意图

最后,我们重点研究了不同含氮杂环骨架对乙烯聚合的影响。在相同的聚合条件下,具有吡嗪骨架的镍催化剂与具有嘧啶和吡啶骨架的镍相比表现出更高的活性,得到分子量更高、支化密度更低、熔点更高的聚乙烯(图5-5)。有趣的是,所得聚乙烯的支化密

度按吡嗪、嘧啶和吡啶骨架镍催化剂的顺序显著增加，同时聚乙烯的熔点相应降低。这种现象可能是由于缺电子骨架引起的快链增长和慢链行走速率，其中对位氮原子有助于更明显的缺电子效应。这一特性有助于在该催化系统中得到结晶度更高的聚乙烯材料。

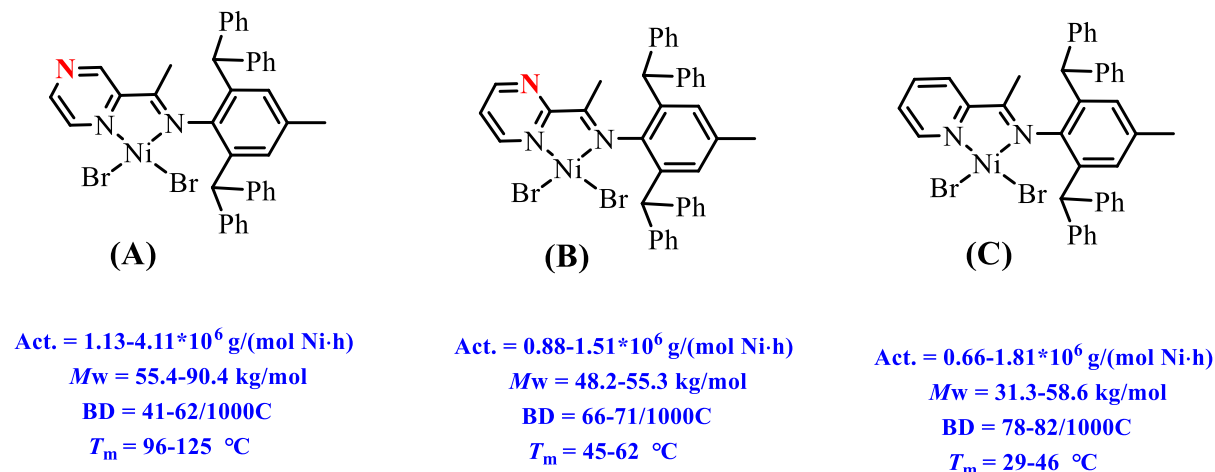


图 5-5 不同氮杂环骨架（吡嗪（A）、嘧啶（B）和吡啶（C））镍配合物下的催化性能比较

5.4 本章小结

综上所述，我们成功合成了一系列具有不同电子效应的二芳基甲基吡嗪亚胺和嘧啶亚胺镍配合物，并将其应用于乙烯聚合。其中，吡嗪亚胺镍配合物表现出高聚合活性，得到高熔点和中度支化的聚乙烯。所得聚乙烯表现出高重均分子量和宽的多分散指数（PDI），这可能是由于催化剂在甲基铝氧烷（MAO）活化后存在两个不同的活性中心。此外，具有不同电子效应的取代基显著影响了聚合活性和所得聚乙烯的分子量。甲氧基有利于生产分子量更高、PDI 更宽的聚乙烯，而甲基和叔丁基则增强了聚合活性。值得注意的是，吡嗪、嘧啶和吡啶亚胺镍催化剂的比较显示，聚乙烯的熔点逐渐降低，支化密度按吡嗪、嘧啶和吡啶骨架的顺序相应增加。这一结果首次突显了不同骨架结构对所得聚乙烯微观结构的显著影响，为提高聚乙烯的结晶度提供了重要思路。

第6章 二苯并环庚基 Ni (II) 催化合成高熔指聚乙烯

6.1 研究背景

近年来,具有链行走能力的后过渡金属催化剂在高分子量聚烯烃的合成中崭露头角[15, 108, 129-135]。这类催化剂消除了对价格昂贵的前过渡金属的需求,吸引了学术界和工业界的广泛关注。因此,人们开发出各种具有不同配体结构的镍系催化剂,推动了合成技术的显著进展^[136-141](图 6-1 A-C)。然而,这类镍系催化剂的问题是,它们通常得到分子量极高的聚乙烯材料,重均分子量通常超过 300 kg/mol,使得该类催化剂合成的聚烯烃在实际应用中难以加工和处理。在 α -二亚胺镍催化体系中,轴向空间位阻不仅与生成的聚乙烯的分子量相关,还与其支化度紧密相关。因此,获得高度支化的聚乙烯通常伴随着较高的分子量,此外,已报道的 α -二亚胺镍催化剂在氢气中容易失活,这使得它们不适合通过氢气调节分子量^[77]。这一限制性因素使得氢调得到的聚烯烃材料通常难以加工。

为了解决后过渡金属催化剂中超高分子量和过度支化的问题,我们设计了一类以二苯并环庚基取代的吡啶亚胺镍催化剂(图 6-1 D)。这与许多已报道的吡啶亚胺催化剂类似^[127, 128],这些催化剂具有较大的空间位阻,我们希望通过这类催化体系得到具有中等分子量(10-50 kg/mol)并且不易发生链行走过程的低支化聚乙烯蜡,这类聚乙烯蜡往往具有更强的分子间相互作用力和更好的机械强度。这使得它在涂料和塑料中的应用能够有效地提高制品耐磨性。除此之外,由于分子量较高,具有较强的抗紫外线和抗氧化能力。这使得它在暴露于阳光或氧气中,不易发生降解,在建筑涂料和汽车涂料等领域,能够有效延长产品的使用寿命,保持其良好的外观和性能。

然而,令人意想不到的是,实验结果表明,所得聚合物分子量并不满足传统聚乙烯蜡的范围(53.8-156.9 kg/mol),进一步对其进行性能测试,发现其更符合高熔指聚烯烃弹性体的特征,这是事先没有预料到的。这类材料结合了橡胶的弹性和热塑性塑料的可加工性,具有卓越的柔韧性、耐久性和可回收性等优点,能够显著提升产品性能、设计灵活性和可持续性。独特的性能在各类应用中不断扩展,涵盖从汽车零部件、消费电子、包装材料及光伏封装等其他领域。

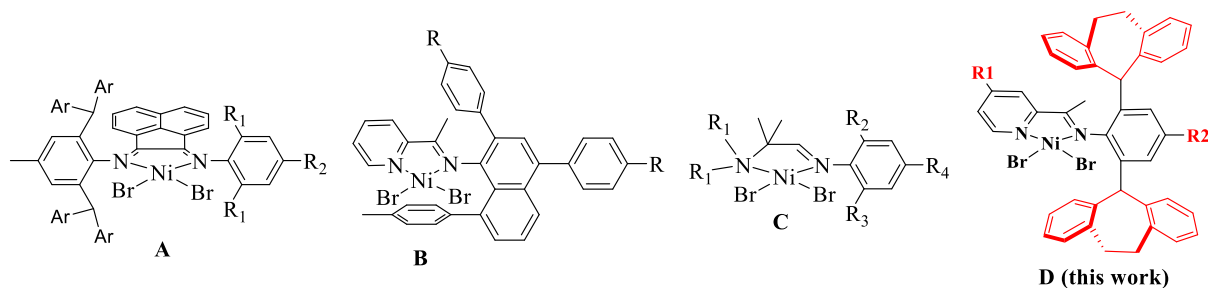


图 6-1 不同配体结构的经典镍系催化剂合成高分子量聚烯烃 (A-D)

6.2 实验部分

6.2.1 配体和催化剂的合成

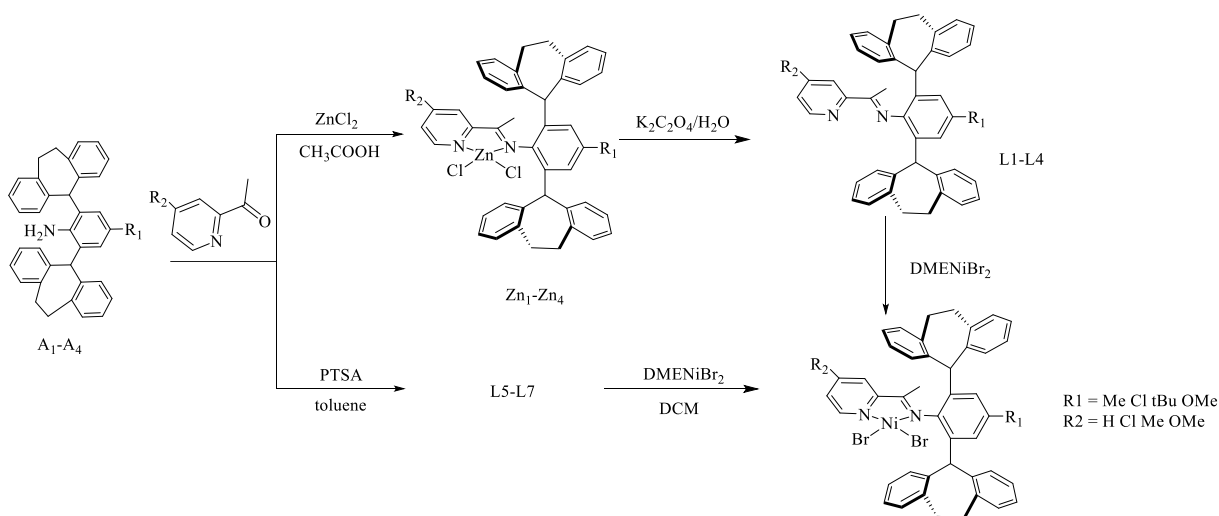
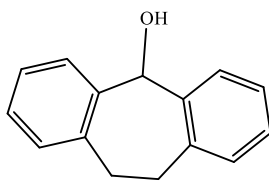


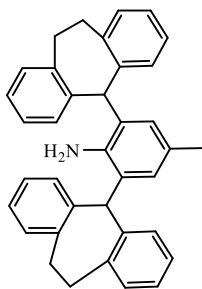
图 6-2 配体 L1-L7 及其镍催化剂的合成路线

二苯并环庚醇的合成



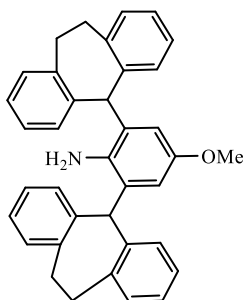
按照已知文献路径合成^[142]。在 500 mL 圆底烧瓶中，将二苯并环庚酮（20 mmol，1.0 当量）溶解在甲醇和氢氧化钠（5 wt%，水溶液）的混合物中（V:V = 250 mL : 50 mL）。随后，小心地分三次加入 NaBH₄（0.76 g，20 mmol，1.0 当量），将所得混合物室温下搅拌过夜 12 h。反应结束后加入 25 mL 饱和 NH₄Cl 水溶液（10 wt%，水溶液）淬灭反应，真空浓缩全部溶剂。将残余物溶解在 DCM（200 mL）中，用水（50 mL × 3）洗涤。有机层用无水 MgSO₄ 干燥并浓缩，得到白色固体为目标产物（3.82 g，产率 91%）。

胺 A1 的合成



A1 按照已知文献路径合成^[142]。将二苯并环庚醇（4.58 g, 22.0 mmol）、对甲苯胺（1.97 g, 10 mmol）混合物 120 °C 下加入耐压瓶至固体完全融化。随后，迅速加入提前溶解 ZnCl₂（0.68 g, 5 mmol）的浓 HCl（3 mL），旋紧瓶塞，升温至 160 °C 后开始计时。40 min 后，反应停止。500 mL 圆底烧瓶中，加入二氯甲烷（200 mL）、上一步所得混合物，用水（50 mL × 3）洗涤。收集有机相，加入适量的无水 MgSO₄ 静置 40 min。硅藻土过滤后，所得溶液减压浓缩部分溶剂，剩余溶液在乙醇中稀释搅拌三次（10 mL × 3），过滤得到纯白色固体，真空干燥后得到目标产物（4.5 g，产率 90%）。

胺 A2 的合成

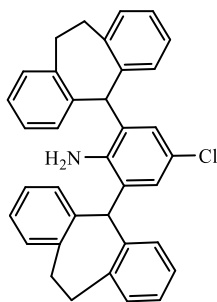


A2 与 **A1** 合成方法类似（4.6 g，产率 90%）。

A2 核磁分析数据：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.32 – 7.27 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H, aryl-*H*), 7.18-7.08 (m, 12H, aryl-*H*), 6.36 (s, 2H, aryl-*H*), 5.08 (s, 2H, *CH*), 3.44 (s, 3H, OCH₃), 3.41-3.31 (m, 4H, CH₂), 2.76-2.67 (m, 4H, CH₂). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 150.88, 140.10, 139.91, 136.37, 130.92, 130.35, 127.44, 126.54, 115.15, 56.49 (OCH₃), 55.27 (CH), 31.62 (CH₂).

质谱分析数据：APCI-MS (*m/z*): calcd for C₃₇H₃₄ON⁺: 508.2635, Found, 508.2638, [M+H]⁺.

胺 A3 的合成

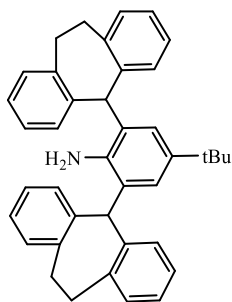


A3 与 **A1** 合成方法类似 (4.45 g, 产率 87%)。

A3 核磁分析数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.28 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, aryl-*H*), 7.23 – 7.06 (m, 14H, aryl-*H*), 6.64 (s, 2H, aryl-*H*), 5.02 (s, 2H, *CH*), 3.42 – 3.31 (m, 4H, CH_2), 2.80 – 2.67 (m, 4H, CH_2). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 140.82, 139.86, 139.48, 131.11, 130.49, 130.22, 128.74, 127.68, 126.68, 122.21, 56.21 (*CH*), 31.50 (CH_2).

质谱分析数据: APCI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{ClN}^+$: 512.2140, Found, 512.2144, $[\text{M}+\text{H}]^+$.

胺 **A4** 的合成

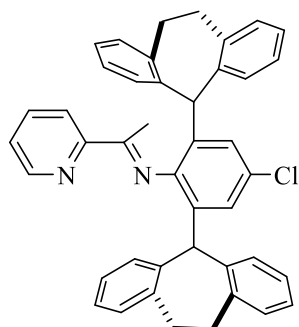


A4 与 **A1** 合成方法类似 (5.74 g, 产率 90%)。

A4 核磁分析数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.33 – 7.30 (m, 4H, aryl-*H*), 7.19 – 7.09 (m, 12H, aryl-*H*), 6.73 (s, 2H, aryl-*H*), 5.11 (s, 2H, *CH*), 3.39 – 3.29 (m, 4H, CH_2), 2.77 – 2.68 (m, 4H, CH_2), 0.97 (s, 9H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 140.35, 139.89, 130.83, 130.28, 128.65, 127.33, 126.49, 126.15, 56.46 (*CH*), 33.68 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.59 (CH_2), 31.21 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

质谱分析数据: APCI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}^+$: 534.3155, Found, 534.3161, $[\text{M}+\text{H}]^+$.

配体 **L1** 的合成

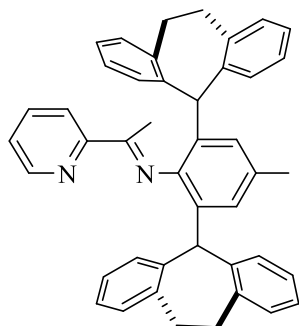


100 mL 圆底烧瓶中, 将 **A3** (0.12 g, 1.1 mmol)、2-乙酰基吡啶 (0.12 g, 1 mmol) 加入到溶解了无水 ZnCl_2 (0.2 g, 1.5 mmol) 的乙酸 (5 mL) 中, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下混合溶液回流搅拌 4 h。反应停止后, 减压蒸发部分乙酸, 剩余溶液在乙醚中稀释搅拌三次 ($10\text{ mL} \times 3$), 过滤得到淡黄色锌配合物, 真空干燥。在 250 mL 圆底烧瓶中, 加入草酸钾 (0.3 g, 1.6 mmol) 水溶液 (40 mL)、锌配合物固体、40 mL 二氯甲烷。将混合物室温搅拌 1 h 后用水洗涤 (H_2O : $3 \times 20\text{ mL}$), 收集有机相, 加入适量的无水 MgSO_4 静置 40 min。硅藻土过滤后, 所得溶液减压浓缩部分溶剂, 剩余溶液在乙醇中稀释搅拌三次 ($10\text{ mL} \times 3$), 过滤得到淡黄色固体, 真空干燥后得到目标产物 (0.18 g, 产率 30%)。

L1 核磁分析数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.73 – 8.63 (d, $J = 4.6\text{ Hz}$, 1H, Py-*H*), 8.15 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H, Py-*H*), 7.85 (td, $J = 7.7, 1.8\text{ Hz}$, 1H, Py-*H*), 7.44 (m, 1H, Py-*H*), 7.14 – 6.75 (m, 16H, aryl-*H*), 6.62 – 6.55 (m, 2H, aryl-*H*), 4.89 (s, 2H, CH), 3.58 – 3.32 (m, 4H, CH_2), 2.86 – 2.61 (m, 4H, CH_2), 1.10 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 170.19 (N=C), 148.32, 146.44, 140.12, 139.82, 139.34, 138.63, 136.12, 132.99, 131.76, 131.62, 130.88, 130.01, 128.96, 127.09, 126.89, 125.93, 124.98, 122.23, 56.11 (CH), 32.20 (CH_2), 31.28 (CH_2), 16.49 (CH_3).

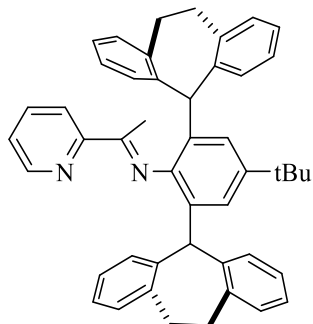
质谱分析数据: APCI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{ClN}_2^+$: 615.2562, Found, 615.2563, $[\text{M}+\text{H}]^+$.

配体 **L2** 的合成



L2 与 **L1** 合成方法类似，与已知文献核磁一致（0.36 g，产率 60%）^[143]。

配体 **L3** 的合成

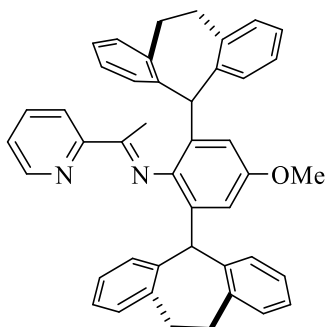


L3 与 **L1** 合成方法类似（0.48 g，产率 76%）。

L3 核磁分析数据：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.71 – 8.65 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H, Py-*H*), 8.27 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Py-*H*), 7.85 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H, Py-*H*), 7.52 – 7.37 (m, 1H, Py-*H*), 7.18 – 6.82 (m, 16H, aryl-*H*), 6.60 (m, 2H, aryl-*H*), 4.94 (s, 2H, CH), 3.57 – 3.32 (m, 4H, CH₂), 2.86 – 2.63 (m, 4H, CH₂), 1.12 (s, 3H, CH₃), 1.05 (s, 9H, C(CH₃)₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 148.27 (N=C), 141.03, 139.83, 139.56, 139.44, 135.99, 131.66, 130.52, 129.85, 126.75, 126.73, 126.20, 125.82, 125.73, 124.73, 122.07, 56.39 (CH), 33.96 (C(CH₃)₃), 32.23 (CH₂), 31.32 (CH₂), 31.18 (C(CH₃)₃), 16.35 (CH₃-C=N).

质谱分析数据：APCI-MS (*m/z*): calcd for C₄₇H₄₅N₂⁺: 637.3577, Found, 637.3580, [M+H]⁺.

配体 **L4** 的合成



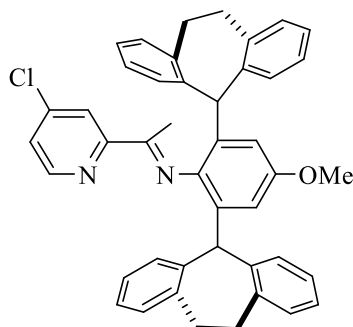
L4 与 **L1** 合成方法类似（0.34 g，产率 56%）。

L3 核磁分析数据：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.71 – 8.65 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H, Py-*H*), 8.18 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, Py-*H*), 7.83 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, Py-*H*), 7.42 (m, 1H, Py-*H*), 7.09 – 6.80 (m, 16H, aryl-*H*), 6.54 (s, 2H, aryl-*H*), 4.92 (s, 2H, CH), 3.61-3.51 (m, 2H, CH₂), 3.51 (s, 3H, OCH₃), 3.43-3.32 (m, 2H, CH₂), 2.86-2.76 (m, 2H, CH₂), 2.71-2.60 (m, 2H, CH₂), 1.12 (s, 3H,

CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 170.94 (N=C), 156.60, 153.61, 148.31, 140.65, 139.85, 139.38, 139.28, 135.88, 132.19, 131.83, 131.67, 130.70, 129.86, 126.86, 125.84, 125.82, 124.69, 122.05, 115.06, 56.32 (OCH_3), 55.11 (CH), 32.29 (CH_2), 31.37 (CH_2), 16.26 (CH_3).

质谱分析数据: APCI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{ON}_2^+$: 611.3057, Found, 611.3063, $[\text{M}+\text{H}]^+$.

配体 L5 的合成

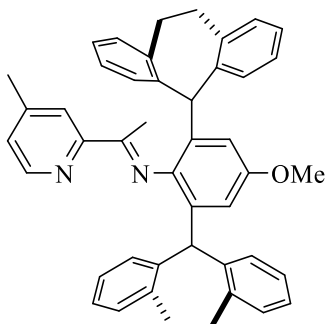


将 **A2** (0.08 g, 1.5 mmol)、2-乙酰基吡啶 (0.12 g, 1 mmol) 和催化当量的对甲苯磺酸一水合物 (20 mg) 加入到无水甲苯 (15 mL) 中, 混合溶液在 110 °C 下回流搅拌 24 h。反应结束后, 减压蒸发部分溶剂, 剩余溶液在甲醇中稀释搅拌三次 (5 mL $\times$ 3), 过滤得到淡黄色固体, 真空干燥得到目标产物 (0.13 g, 产率 20%)。

L5 核磁分析数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.54 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, Py-*H*), 8.11 (s, 1H, Py-*H*), 7.42 (dd, $J = 5.3, 2.1$ Hz, 1H, Py-*H*), 7.25 – 6.79 (m, 16H, aryl-*H*), 6.66 – 6.59 (m, 2H, aryl-*H*), 4.88 (s, 2H, CH), 3.56-3.54 (m, 2H, CH_2), 3.50 (s, 3H, OCH_3), 3.41-3.30 (m, 2H, CH_2), 2.85-2.75 (m, 2H, CH_2), 2.70-2.66 (m, 2H, CH_2), 1.15 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 154.40 (N=C), 149.11, 144.26, 140.59, 139.79, 139.28, 131.65, 131.50, 130.68, 130.04, 129.06, 128.25, 126.92, 126.91, 125.85, 125.83, 115.02, 56.35 (OCH_3), 55.08 (CH), 32.15 (CH_2), 31.40 (CH_2), 16.30 (CH_3).

质谱分析数据: APCI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{OCIN}_2^+$: 645.2667, Found, 645.2672, $[\text{M}+\text{H}]^+$.

配体 L6 的合成

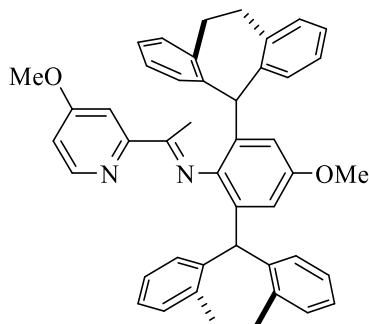


L6 与 **L5** 合成方法类似 (0.20 g, 产率 32%)。

L6 核磁分析数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.54 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, Py-*H*), 7.96 (s, 1H, Py-*H*), 7.14 – 6.78 (m, 16H, aryl-*H*), 6.62 (dq, $J = 8.2, 4.1$ Hz, 2H, aryl-*H*), 6.53 (s, 1H, Py-*H*), 4.92 (s, 2H, CH), 3.61 – 3.53 (m, 2H, CH_2), 3.51 (s, 3H, OCH_3), 3.41 (m, 2H, CH_2), 2.80 (m, 2H, CH_2), 2.67 (m, 2H, CH_2), 2.50 (s, 3H, Py- CH_3), 1.16 (s, 3H, $\text{N}=\text{CCH}_3$) ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 153.74 ($\text{N}=\text{C}$), 147.93, 140.59, 139.81, 139.43, 139.40, 131.76, 131.70, 130.64, 129.95, 126.88, 126.77, 125.89, 125.74, 115.05, 56.29 (OCH_3), 55.10 (CH), 32.22 (CH_2), 31.44 (CH_2), 21.21 (CH_3), 16.35 (CH_3).

质谱分析数据: APCI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{ON}_2^+$: 625.3213, Found, 625.3218, $[\text{M}+\text{H}]^+$.

配体 **L7** 的合成



L7 与 **L5** 合成方法类似 (0.09 g, 产率 15%)。

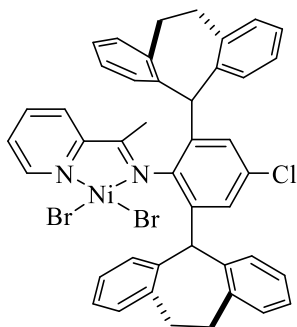
L7 核磁分析数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.49 (s, 1H, Py-*H*), 7.90 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Py-*H*), 7.24 – 6.73 (m, 16H, aryl-*H*), 6.54 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H, aryl-*H*), 4.95 (s, 2H, CH), 4.16 (s, 3H, Py- OCH_3), 3.70 – 3.54 (m, 2H, CH_2), 3.51 (s, 3H, OCH_3), 3.33 (m, 2H, CH_2), 2.96 – 2.79 (m, 2H, CH_2), 2.54 (d, $J = 14.2$ Hz, 2H, CH_2), 2.24 (s, 3H, CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 155.09 ($\text{N}=\text{C}$), 143.05, 140.39, 139.55, 138.65, 131.24, 131.16, 129.59, 128.66,

127.11, 126.99, 126.23, 126.14, 125.81, 115.13, 58.12 (Py-OCH₃), 56.01 (OCH₃), 55.07 (CH), 32.56 (CH₂), 30.55 (CH₂), 21.30 (CH₃).

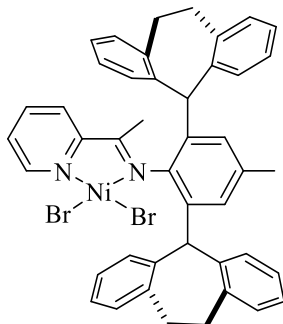
质谱分析数据: APCI-MS (*m/z*): calcd for C₄₅H₄₁O₂N₂⁺: 641.3163, Found, 641.3169, [M+H]⁺.

催化剂 Ni1-Ni7 的合成

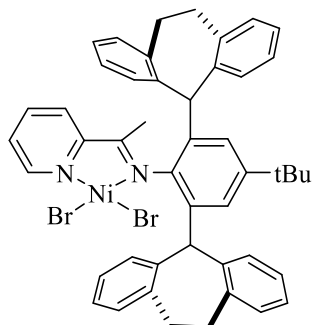
氮气氛围下, 在 25 mL 圆底烧瓶中加入配体 **L1-L7** (0.1 mmol), 20 mL DCM, (DME) NiBr₂ (DME = 乙二醇二甲醚) (0.1 mmol), 室温搅拌 12 h。反应停止后, 真空浓缩部分溶剂, 剩余溶液在乙醚中稀释搅拌三次 (5 mL × 3), 过滤后真空干燥得到目标产物 (产率 84-92%)。



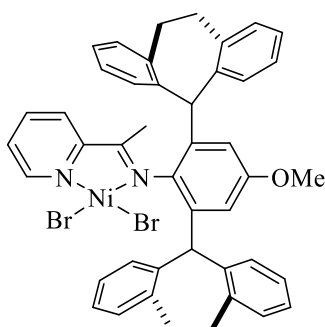
Ni1: 产率 90%。Elemental analysis: calc. for C₄₃H₃₅Br₂ClN₂Ni: C, 61.95; H, 4.23; N, 3.36. Found: C, 61.78; H, 4.09; N, 3.45. MALDI-TOF-MS (*m/z*): calcd for C₄₃H₃₅BrClN₂Ni⁺: 751.1020, Found, 751.1041, [M-Br]⁺.



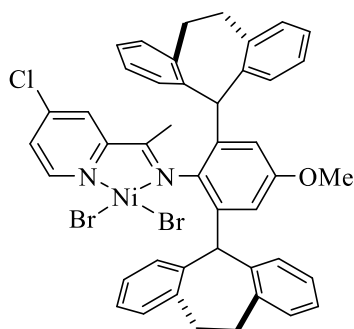
Ni2 产率 92%。Elemental analysis: calc. for C₄₄H₃₈Br₂N₂Ni: C, 64.98; H, 4.71; N, 3.44. Found: C, 64.87; H, 4.65; N, 3.49. MALDI-TOF-MS (*m/z*): calcd for C₄₄H₃₈BrN₂Ni⁺: 731.1566, Found, 731.1598, [M-Br]⁺.



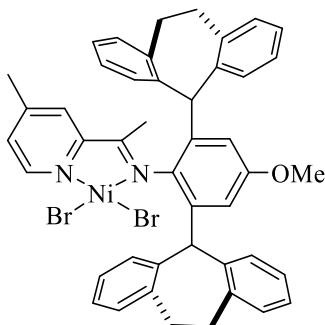
Ni3 产率 89%。Elemental analysis: calc. for $C_{47}H_{44}Br_2N_2Ni$: C, 66.00; H, 5.19; N, 3.28. Found: C, 66.12; H, 5.09; N, 3.17. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{47}H_{44}BrN_2Ni^+$: 773.2036, Found, 773.2066, $[M-Br]^+$.



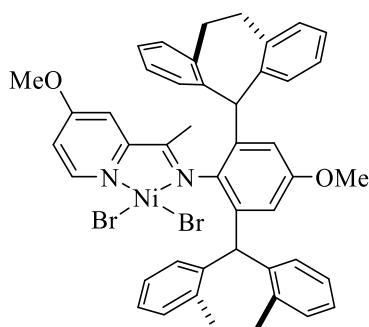
Ni4 产率 87%。Elemental analysis: calc. for $C_{44}H_{38}Br_2N_2NiO$: C, 63.73; H, 4.62; N, 3.38. Found: C, 63.68; H, 4.58; N, 3.27. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{44}H_{38}BrN_2NiO^+$: 747.1515, Found, 747.1532, $[M-Br]^+$.



Ni5 产率 84%。Elemental analysis: calc. for $C_{44}H_{37}Br_2ClN_2NiO$: C, 61.19; H, 4.32; N, 3.24. Found: C, 61.24; H, 4.18; N, 3.28. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{44}H_{37}BrClN_2NiO^+$: 781.1126, Found, 781.1120, $[M-Br]^+$.



Ni6 产率 86%。Elemental analysis: calc. for $C_{45}H_{40}Br_2N_2NiO$: C, 64.09; H, 4.78; N, 3.32. Found: C, 64.21; H, 4.84; N, 3.24. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{45}H_{40}BrN_2NiO^+$: 761.1672, Found, 761.1661, $[M-Br]^+$.



Ni7 产率 84%。Elemental analysis: calc. for $C_{45}H_{40}Br_2N_2NiO_2$: C, 62.90; H, 4.69; N, 3.26. Found: C, 62.84; H, 4.76; N, 3.18. MALDI-TOF-MS (m/z): calcd for $C_{45}H_{40}BrN_2NiO_2^+$: 777.1621, Found, 777.1654, $[M-Br]^+$.

6.3 结果与讨论

表 6-1 Ni1-Ni7 催化合成高分子量聚乙烯

Entry	Complex	$T/^\circ\text{C}$	Yield/g	Act. ^b	M_n^c	M_w/M_n^c	B^d	$T_m/(^\circ\text{C})^e$
1	Ni1	30	2.11	2.11	115	1.6	74	51
2	Ni1	50	1.06	1.06	65.8	1.56	83	38
3	Ni2	30	1.41	1.41	99.6	1.43	76	52
4	Ni2	50	0.52	0.52	63.4	1.5	87	33
5	Ni3	30	1.78	1.78	70.9	1.64	64	51
6	Ni3	50	0.87	0.87	59.4	1.44	78	30

续表 6-1 Ni1-Ni7 催化合成高分子量聚乙烯

Entry	Complex	$T/^{\circ}\text{C}$	Yield/g	Act. ^b	M_n^c	M_w/M_n^c	B^d	$T_m/(^{\circ}\text{C})^e$
7	Ni4	30	1.72	1.72	108.2	1.65	55	77
8	Ni4	50	0.84	0.84	81.2	1.65	77	44
9	Ni5	30	1.64	1.64	126.2	1.73	74	54
10	Ni5	50	0.69	0.69	53.8	1.55	78	37
11	Ni6	30	1.42	1.42	156.9	1.74	73	55
12	Ni6	50	0.72	0.72	103.6	1.6	84	53
13	Ni7	30	0.73	0.73	136.7	1.6	64	72
14	Ni7	50	0.48	0.48	88.8	1.57	80	50

^aConditions: Ni(II) catalyst (2 μmol), 500 eq. MAO, 1 mL CH_2Cl_2 , 20 mL toluene, 6 atm, polymerization time (30 min). ^bActivity (Act.) = $10^6 \text{ g}/(\text{mol Ni} \cdot \text{h})$. ^c M_n is in unit of kg mol^{-1} , determined by GPC in trichlorobenzene at 150°C . ^d B = branches per 1000 carbons, determined by ^1H NMR spectroscopy, $B = 1000 \times 2(I_{\text{CH}_3})/3(I_{\text{CH}_2+\text{CH}} + I_{\text{CH}_3})$. ^eDetermined by differential scanning calorimetry (DSC), broad peak.

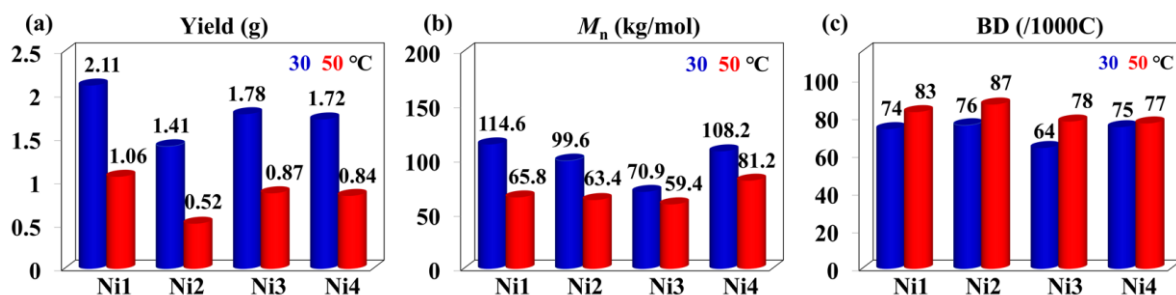


图 6-3 30 °C-50 °C下 Ni1-Ni4 得到聚乙烯的产率 (a)、分子量 (b) 和支化度 (c)

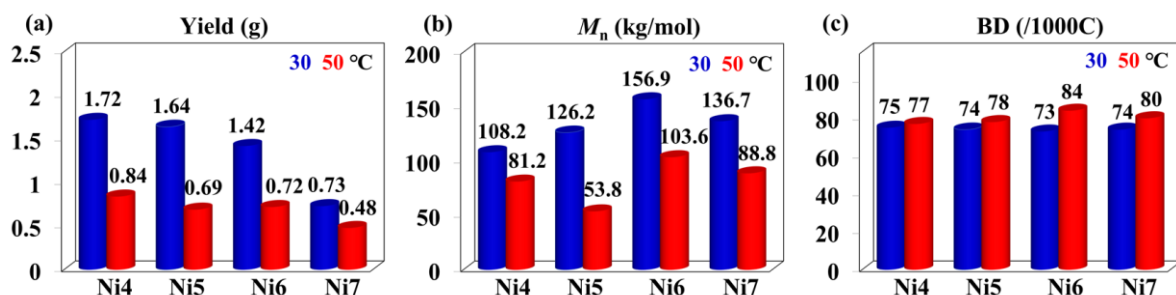


图 6-4 30 °C-50 °C下 Ni4-Ni7 得到聚乙烯的产率 (a)、分子量 (b) 和支化度 (c)

如表 6-1 所示, 在 500 当量的甲基铝氧烷 (MAO)、乙烯压力 6 atm 和 30-50 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 催化剂 Ni1-Ni7 在聚合过程中均展现出高活性 ($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 得到具有高支化 (55-87/1000C) 和中等熔点 (30-77 $^{\circ}\text{C}$) 的聚乙烯材料。随着反应温度从 30 $^{\circ}\text{C}$ 升至 50 $^{\circ}\text{C}$, 产率急剧下降, 催化效果显著降低 (图 6-3 a, 图 6-4 a)。这一结果表明, 这类吡啶亚

胺镍催化剂在高温下的热稳定性较弱，导致催化剂明显失活。此外，乙烯在高温下溶解度的降低在一定程度上也会导致活性明显降低。

所得聚乙烯的分子量随着温度的升高而显著降低，这是由于随着温度的上升，链转移相对于链生长速度较快（图 6-3 b，图 6-4 b）。所得聚乙烯的支化度受催化剂链行走和链增长能力的影响较大，随着聚合温度的升高，聚乙烯的支化度也随之升高（图 6-3 c，图 6-4 c）。这一结果表明，随着温度的升高，链行走和链增长之间的相对速率存在直接相关性。因此，这些聚合物的熔点随着支化的增加而相应降低。值得注意的是，在相同条件下，在芳胺 4 号位具有氯取代基的 Ni1 催化剂在这些催化剂中表现出最高的聚合活性（图 6-3 a，图 6-4 a），在吡啶骨架 4 号位具有甲基取代基的 Ni6 催化剂在相同条件下得到分子量最高的聚乙烯（图 6-3 b，图 6-4 b），这可能是由于不同电子取代基在骨架和芳胺上的协同作用，其具体细节相对复杂，难以得到准确的解释。

然而，与预期目标不符的是，这些镍催化剂得到的聚乙烯分子量过大，这与预期的设想不同，过大的分子量（53.8-156.9 kg/mol）以及不同程度的支化并不符合作为聚乙烯蜡的典型特征，反而接近于工业生产的聚烯烃弹性体^[144, 145]。此外聚合物 ^{13}C 核磁共振分析显示^[88-90]（图 6-5），所得聚乙烯支链主要是甲基支链为主，存在相当大比例的 C4+ 支化，这也进一步表明所得聚合物更接近于聚烯烃弹性体材料。

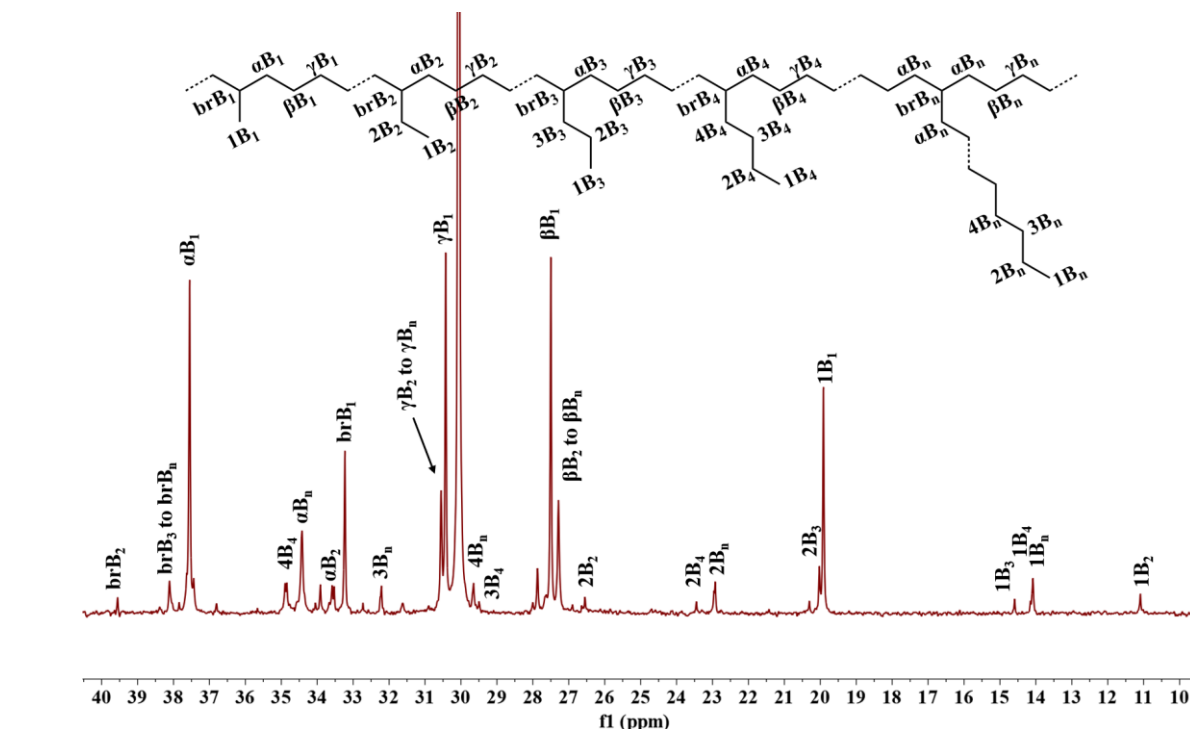


图 6-5 在 50 °C 下，Ni2 催化得到聚乙烯 ^{13}C NMR 谱图分析

6.3.1 聚合物的机械和加工性能

表 6-2 聚合物的机械性能和加工性能

Ent.	Precat.	Strain (%) ^b	Stress (MPa) ^b	SR (%) ^c	MFI ^d	Transmittance ^e	ρ_v ^f
1	Ni1	1664	9.13	35	16	84	151
2	Ni2	1729	10.58	37	18	87	182
3	Ni3	1617	5.46	45	22	89	321
4	Ni4	1691	10.51	30	17	86	213

^aConditions: performed at 5 mm/min by means of a Universal Test Machine (UTM2502) at room temperature (25 °C). ^bStrain and stress at break values. ^cThe strain recovery (SR) values can be calculated by $SR = 100(\epsilon_a - \epsilon_r)/\epsilon_a$, where ϵ_a is the applied strain and ϵ_r is the strain in the cycle at zero load after the 10th cycle. ^dMFI of polyethylene samples is in unit of g/10 min, determined by the meltindextester: temperature, 190 °C; weight pressure, 2.16 kg. ^eLight transmittance in the 380~760 nm bands. ^fVolume resistivity is in unit of $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$.

为了进一步探究所得聚合物材料性能，对其进行了一系列机械和加工性能测试。如表 6-1 所示，得到的聚乙烯材料均表现出中等的支化度和中低熔点，这表明它们作为弹性体材料具有广阔的应用潜力。为了更深入地了解这些材料的机械属性，对由 Ni1-Ni4 催化合成得到的聚乙烯样品进行了机械性能测试。这些测试的结果表明（表 6-2），由 Ni1-Ni4 合成的聚烯烃弹性体断裂应力值在 5.46 到 10.58 MPa 之间，断裂应变值在 1617-1729%之间，得到的聚乙烯材料具有优异的拉伸性能和适中的材料强度。此外，样品的应力-应变曲线没有屈服，表现出弹性体的典型特征（图 6-6）。对这些材料进行的拉伸试验显示，弹性恢复率适中，范围在 30%至 45%之间（图 6-7）。

令人惊喜的是，得到的这些聚乙烯样品表现出卓越的加工性能。其中 MFI（熔融指数）是聚烯烃熔融流动性的关键指标，以每 10 分钟克数（g/10 min）表示。它测量熔体在特定温度和压力条件下通过标准化孔口的重量。高 MFI 对于在模塑、挤出和其他加工操作中实现高效和均匀的物料分配至关重要，具有高 MFI 值的聚烯烃特别适用于需要薄壁零件的应用，如包装材料、一次性医疗设备和消费电子产品，因为它们的增强加工性使得生产复杂几何形状和严格公差成为可能。在 190 °C和 2.16 kg 的重量压力下获得的 MFI 测试结果表明，MFI 值很高，范围在 16-22 g/10 min 之间。这归因于它们中等的聚合物分子量和支化度。

此外,由这些聚乙烯材料制备的薄膜在 380-760 nm 的光谱范围内具有高透射率(84-89%)和高体积电阻率($151-321 \times 10^{15} \Omega \cdot m$)。总的来说,这些指标也证实了这些材料适用于光伏封装薄膜材料。随着光伏行业的快速发展,尤其是 N 型双面电池的日益普及,预计对聚乙烯弹性体的需求也将激增^[146-149]。

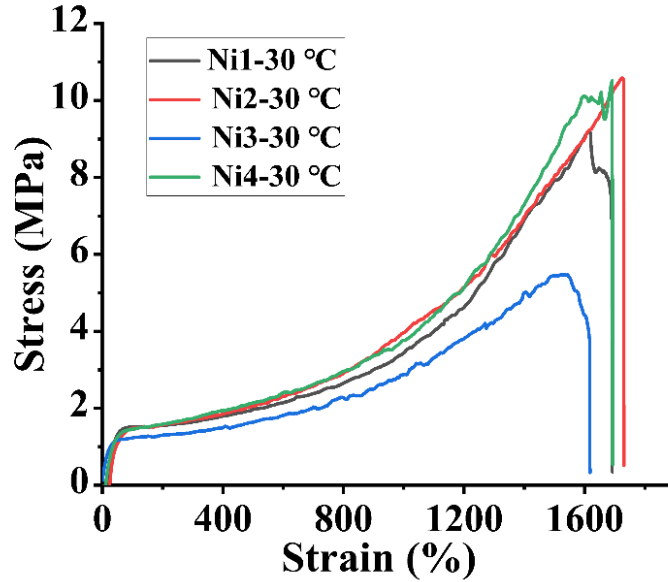


图 6-6 Ni1-Ni4 (a-d) 在 30 °C 下得到聚乙烯样品应力-应变曲线

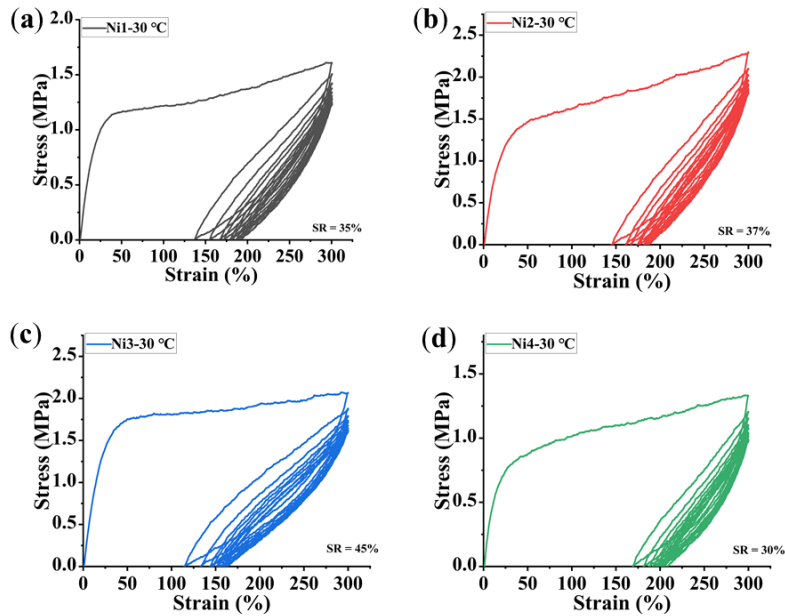


图 6-7 Ni1-Ni4 在 30 °C (a-d) 下得到的聚乙烯样品回复实验。应变恢复值 (SR) 可通过以下公式计算: $SR = 100(\varepsilon_a - \varepsilon_r)/\varepsilon_a$, 其中 ε_a 为 300%, ε_r 是零负载下第 10 次循环中的应变值。

6.4 本章小结

综上所述，我们成功合成了一系列二苯并环庚基吡啶亚胺镍催化剂，这些催化剂具有不同电子效应的骨架和芳胺取代基，催化剂骨架和芳胺取代基的电子特性对聚合活性和所得聚乙烯的性质有一定影响，而温度则起着更为显著的作用。这些镍催化剂得到比预期偏大分子量（53.8-156.9 kg/mol）和中等支化度（55-87/1000C）的聚乙烯。通过对所得聚乙烯材料进行机械性能测试，结果显示其断裂应变（1617-1729%）非常优异，同时具有适中的聚合物应力（5.46-10.58 MPa）和弹性恢复率（30-45%）。此外，MFI 测试结果（16-22 g/10 min）、透光率（84-89%）和体积电阻率（ $151-321 \times 10^{15} \Omega \cdot m$ ）测量结果表明，这些材料在光伏封装膜中的应用潜力。

第7章 总结与展望

本论文通过精准催化剂设计策略，系统探索了后过渡金属镍催化剂在乙烯聚合制备聚乙烯蜡的潜力。基于邻芳基位阻、杂化空间位阻调控及骨架电子修饰等创新思路，成功开发了 α -二亚胺镍、吡啶亚胺镍及多氮杂环骨架镍催化体系，揭示了催化剂立体结构、电子效应与乙烯聚合活性、链转移效率及产物性能之间的内在关联。具体结论如下：

（1）研究利用单侧苯并环烷基 α -二亚胺镍催化剂，通过半开放式立体结构设计促进链行走，高活性得到低分子量、支化度较高的聚乙烯蜡。

（2）采用杂化位阻策略设计合成一系列具有电子效应的吡啶亚胺镍催化剂，这些催化剂在乙烯聚合中表现出中等活性，得到的聚乙烯蜡分子量较低，支化度较高。研究表明，氟取代的催化剂表现出最高的活性，而甲氧基取代催化剂的活性最低，这一差异与空间位阻效应密切相关。

（3）讨论了通过氮杂环骨架修饰的吡嗪嘧啶亚胺镍催化剂，得到的聚乙烯具有中等支化和较高的熔点，为提高聚乙烯的结晶度提供了重要思路。

（4）探讨了二苯并环庚基吡啶亚胺镍催化剂的应用，研究发现这些催化剂能够得到分子量较高的聚乙烯材料，并且具有优异的机械性能，适用于光伏封装膜等领域。

综上所述，本研究为定制化聚乙烯蜡的设计提供了理论依据与技术储备，有望推动后过渡金属催化剂在高端聚烯烃领域的突破性应用，在塑料、涂料、润滑剂等多个领域得到广泛应用。未来，基于后过渡金属，特别是 N^N 配位亚胺镍催化剂的研究将更有助于开发更高效、环保的聚乙烯蜡合成方法。

参考文献

- [1] Napoli M, Vita R D, Immediata I, et al. Polyethylene waxes by metallocenes[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2011, 22(4): 458-462.
- [2] Finlayson M F, Guerra R E, Garrison C C, et al. Ultra-low molecular weight ethylene polymers[P]. US 2002.
- [3] Krendlinger E, Nowicki H D. Use of metallocene waxes in powder paints[P]. US 2003.
- [4] Eguchi A, Sakai H, Kigami T, et al. Toner for developing electrostatic latent images[P]. US 1999.
- [5] Leotsakos G, Gravatt W M, Smith C P, et al. Novel wax dispersion formulations, method of producing same, and uses[P]. US 2009.
- [6] Luker H. Polyethylene wax, and a process for the preparation thereof[P]. US 1989.
- [7] Chang M. Method for preparing polyethylene wax by gas phase polymerization[P]. EP 1992.
- [8] Zhu C, Ding B, Dai S. Synthesis of branched polyethylene waxes using benzocycloalkyl pyridine-imine Ni(II) catalysts with dibenzosuberyl group[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2023, 1001: 122852.
- [9] Lamb J V, Buffet J C, Turner Z R, et al. Metallocene polyethylene wax synthesis[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(14): 5847-5856.
- [10] Orozco S, Artetxe M, Lopez G, et al. Conversion of HDPE into value products by fast pyrolysis using fcc spent catalysts in a fountain confined conical spouted bed reactor[J]. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 2021, 14(19): 4291-4300.
- [11] Lang X, Lei S, Li B, et al. Approaches for the synthesis of high-melting waxes: A review[J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2022, 38(10): 2204045.
- [12] Rodriguez B, Delferro M, Marks T J. Neutral bimetallic nickel(ii) phenoxyiminato catalysts for highly branched polyethylenes and ethylenenorbornene copolymerizations[J]. *Organometallics*, 2008, 27(10): 2166-2168.

- [13] Szuromi E, Shen H, Goodall B L, et al. Polymerization of norbornene and methyl acrylate by a bimetallic palladium(ii) allyl complex[J]. *Organometallics*, 2008, 27(3): 402-409.
- [14] Kaminsky W. Metalorganic catalysts for synthesis and polymerization: Recent results by Ziegler-Natta and metallocene investigations [M]. 1999.
- [15] Zhang Y, Zhang Y, Hu X, et al. Advances on controlled chain walking and suppression of chain transfer in catalytic olefin polymerization[J]. *ACS catalysis*, 2022, 12(22): 14304-14320.
- [16] Camacho D H, Salo E V, Ziller J W, et al. Cyclophane-based highly active late-transition-metal catalysts for ethylene polymerization[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(14): 1821-1825.
- [17] Yuan Y, Yan Z, Dai S. Impact of metal species on chain transfer mode in bis(imino)pyridyl complexes catalyzed ethylene polymerization[J]. *Inorganic Chemistry*, 2025, 64(7): 3384-3391.
- [18] Fan H, Kang X, Dai S. Stable ultrahighly branched polyethylene synthesis via externally robust chain-walking polymerization[J]. *ACS catalysis*, 2024, 14(17): 13531-13541.
- [19] Zhang Z C, Xu W, Zhu Y F, et al. The decomposition mechanism of ethylene and modeling simulation during ldpe production: A comprehensive review and perspectives[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, 175: 106199.
- [20] Ziegler, Holzkamp, Breil. Polymerisation von Äthylen und anderen olefinen[J]. *Angewandte Chemie*, 1955, 67(16): 426.
- [21] Fischer K, Jonas K, Misbach P, et al. The "Nickel Effect"[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1973, 12(12): 943-953.
- [22] Natta G, Pino P, Corradini P, et al. Crystalline high polymers of α -olefins[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, 77(6): 1708-1710.
- [23] Kumawat J, Kumar Gupta V, Vanka K. The nature of the active site in ziegler–natta olefin polymerization catalysis systems – a computational investigation[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 2014(29): 5063-5076.
- [24] Trivedi P M, Gupta V K. Progress in mgcl_2 supported Ziegler-Natta catalyzed polyolefin products and applications[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(2): 1-20.

- [25] Monaco G, Toto M, Guerra G, et al. Geometry and stability of titanium chloride species adsorbed on the (100) and (110) cuts of the mgcl_2 support of the heterogeneous Ziegler-Natta catalysts[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(24): 8953-8962.
- [26] V·施伦克, U·斯皮特泽, H·D·扎格夫卡. 用于制备具有高结晶度和低粘度的合成聚乙烯蜡的方法[P]. CN 2009.
- [27] Takashi U, Norio K. Process for preparing ethylene polymer wax[P]. EP 1981.
- [28] 陈齐, 王志平, 陈颖, et al. 具有双峰分子量分布的低分子量聚乙烯及其制备方法和应用[P]. CN 2000.
- [29] Camacho D H, Guan Z. Designing late-transition metal catalysts for olefin insertion polymerization and copolymerization[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(42): 7879-7893.
- [30] Kaminsky W. The discovery of metallocene catalysts and their present state of the art[J]. *Journal of Polymer Science*, 2010, 42(16): 3911-3921.
- [31] Natta G, Pino P, Mazzanti G, et al. The nature of some soluble catalysts for low pressure ethylene polymerization[J]. *Journal of Polymer Science*, 2010, 26(112): 180-184.
- [32] Breslow D S, Newburg N R. Bis(cyclopentadienyl)titanium chloride-alkylaluminum complexes as catalysts for the polymerization of ethylene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 79(18): 5072-5073.
- [33] Sinn H, Kaminsky W. Ziegler-Natta catalysis[J]. *Advances in Organometallic Chemistry*, 1980, 18: 99-149.
- [34] Dow commences PE wax production at sarnia[J]. *Additives for Polymers*, 2004, 2004(7): 10.
- [35] Herrmann H F, Hohner G. Method of using polyolefin waxes[P]. US 2000.
- [36] Panin A N, Dubnikova I L, Bravaya N M. Highly active three-component catalytic systems based on dialkylzirconocenes, triisobutylaluminum, and perfluorophenyl borates for synthesis of low-molecular-weight polyethylene[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2000, 49(7): 1185-1194.
- [37] Jarrett-Wilkins C N, Pollit A A, Seferos D S. Polymerization catalysts take a walk on the wild side[J]. *Trends in Chemistry*, 2020, 2(6): 493-505.

- [38] Camacho, D., Guan, et al. Designing late-transition metal catalysts for olefin insertion polymerization and copolymerization[J]. Chemical Communications, 2010, 46(42): 7879-7893.
- [39] Leatherman M D, Svejda S A, Johnson L K, et al. Mechanistic studies of nickel(ii) alkyl agostic cations and alkyl ethylene complexes: Investigations of chain propagation and isomerization in (α -diimine)Ni(II)-catalyzed ethylene polymerization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(10): 3068-3081.
- [40] Svejda S A, Brookhart M. Ethylene oligomerization and propylene dimerization using cationic (α -diimine) nickel(ii) catalysts[J]. Organometallics, 2017, 18(1): 65-74.
- [41] Wang F, Chen C. A continuing legend: The brookhart-type α -diimine nickel and palladium catalysts[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(19): 2354-2369.
- [42] Tempel D J, Johnson L K, Huff R L, et al. Mechanistic studies of pd(ii)- α -diimine-catalyzed olefin polymerizations[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(28): 6686-6700.
- [43] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. New Pd(II)- and Ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins[J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(23): 6414-6415.
- [44] Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium(ii) catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118(1): 267-268.
- [45] Ma X, Hu X, Zhang Y, et al. Preparation and in situ chain-end-functionalization of branched ethylene oligomers by monosubstituted α -diimine nickel catalysts[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(20): 2596-2607.
- [46] Chen J, Lu Z, Dai S. Synthesis of chain-end functionalized highly branched polyethylene waxes using sterically open α -diimine Ni(II) catalysts[J]. Journal of Polymer Science, 2024, 62(17): 4051-4057.
- [47] Laine T V, Piironen U, Lappalainen K, et al. Pyridinylimine-based nickel(ii) and palladium(ii) complexes: Preparation, structural characterization and use as alkene polymerization catalysts[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2000, 602(2): 112-124.

- [48] Guo L, Li S, Ji M, et al. Monoligated vs bisligated effect in iminopyridyl nickel catalyzed ethylene polymerization[J]. *Organometallics*, 2019, 38(14): 2800-2806.
- [49] Fan H, Chang G, Bi H, et al. Facile synthesis of hyperbranched ethylene oligomers and ethylene/methyl acrylate co-oligomers with different microscopic chain architectures[J]. *ACS Polym Au*, 2022, 2(2): 88-96.
- [50] Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. Highly active iron and cobalt catalysts for the polymerization of ethylene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 120(16): 4049-4050.
- [51] Guo L, Zhang W, Cao F, et al. Remote dibenzocycloheptyl substitution on a bis(arylimino)pyridyl-iron ethylene polymerization catalyst; enhanced thermal stability and unexpected effects on polymer properties[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(29): 4214-4225.
- [52] Zhang Q, Li Z, Han M, et al. Fluorinated cobalt catalysts and their use in forming narrowly dispersed polyethylene waxes of high linearity and incorporating vinyl functionality[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(2): 656-670.
- [53] Zhang Q, Wu N, Xiang J, et al. Bis-cycloheptyl-fused bis(imino)pyridine-cobalt catalysts for PE wax formation: Positive effects of fluoride substitution on catalytic performance and thermal stability[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(27): 9425-9437.
- [54] Zhang R, Huang Y, Solan G A, et al. Gem-dimethyl-substituted bis(imino)dihydroquinolines as thermally stable supports for highly active cobalt catalysts that produce linear PE waxes[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(23): 8175-8185.
- [55] Keim W. Nickel: An element with wide application in industrial homogeneous catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1990, 29(3): 235-244.
- [56] Keim W, Kowaldt F H, Goddard R, et al. Novel coordination of (benzoylmethylene)triphenylphosphorane in a nickel oligomerization catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1978, 17(6): 466-467.
- [57] Kleinsasser J F, Reinhart E D, Estrada J, et al. Ethylene oligomerization and polymerization by palladium(ii) methyl complexes supported by phosphines bearing a

- p perchlorinated 10-vertex closo-carborane anion substituent[J].
- Organometallics*
- , 2018, 37(24): 4773-4783.
- [58] Ciesińska W, Liszyńska B, Zieliński J. Selected thermal properties of polyethylene waxes[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125(3): 1439-1443.
- [59] Amp E N, Ramadan A B. The study of compatibility of polyethylene and polypropylene by using irradiated polyethylene wax[J]. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 2012, 167(5): 367-376.
- [60] Umare P S, Tiwari A J, Antony R, et al. Synthesis of ultra-low-molecular-weight polyethylene wax using a bulky ti(iv) aryloxide-alkyl aluminum catalytic system[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2007, 21(8): 652-660.
- [61] Bekmukhamedov G E, Sukhov A V, Kuchkaev A M, et al. Ni-based complexes in selective ethylene oligomerization processes[J]. *Catalysts*, 2020, 10(5): 498.
- [62] Wu R, Wu W K, Stieglitz L, et al. Recent advances on α -diimine ni and pd complexes for catalyzed ethylene (co)polymerization: A comprehensive review[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 474(2): 214844.
- [63] Dai S, Sui X, Chen C. Highly robust palladium(ii) -diimine catalysts for slow-chain-walking polymerization of ethylene and copolymerization with methyl acrylate†[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(34): 10086-10091.
- [64] Hu X, Zhang Y, Zhang Y, et al. Unsymmetrical strategy makes significant differences in α -diimine nickel and palladium catalyzed ethylene (co)polymerizations[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(9): 2497-2505.
- [65] Rhinehart J L, Brown L A, Long B K. A robust Ni(II) α -diimine catalyst for high temperature ethylene polymerization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(44): 16316-16319.
- [66] Dai S, Zhou S, Zhang W, et al. Systematic investigations of ligand steric effects on α -diimine palladium catalyzed olefin polymerization and copolymerization[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(23): 8855-8862.

- [67] Gates D P, Svejda S A, O?Ate E, et al. Synthesis of branched polyethylene using (α -diimine)nickel(ii) catalysts: Influence of temperature, ethylene pressure, and ligand structure on polymer properties[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(7): 2320-2334.
- [68] Gong Y, Li S, Gong Q, et al. Systematic investigations of ligand steric effects on alpha-diimine nickel catalyzed olefin polymerization and copolymerization[J]. *Organometallics*, 2019, 38(15): 2919-2926.
- [69] Lu Z, Chang G, Wang H, et al. A dual steric enhancement strategy in alpha-diimine nickel and palladium catalysts for ethylene polymerization and copolymerization[J]. *Organometallics*, 2022, 41(2): 124-132.
- [70] Palladium and nickel catalyzed chain walking olefin polymerization and copolymerization[J]. *ACS catalysis*, 2015, 6(1): 428-441.
- [71] Pei L, Liu F S, Liao H, et al. Synthesis of polyethylenes with controlled branching with α -diimine nickel catalysts and revisiting formation of long-chain branching[J]. *ACS catalysis*, 2017, 8(2): 1104-1113.
- [72] Dockhorn R, Schke L P U, Geisler M, et al. Polyolefins formed by chain walking catalysis-a matter of branching density only?[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(39): 15586-15596.
- [73] Vaccarello D N, O'Connor K S, Iacono P, et al. Synthesis of semicrystalline polyolefin materials: Precision methyl branching via stereoretentive chain walking[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(20): 6208-6211.
- [74] A novel linear-hyperbranched multiblock polyethylene produced from ethylene monomer alone via chain walking and chain shuttling polymerization[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(6): 1834-1837.
- [75] Qu B, Zhao Y, Song P. Norbornene monomer effects and mechanistic insights in binuclear nickel-catalyzed olefin chain walking copolymerizations[J]. *ACS catalysis*, 2023, 13(19): 12849-12858.
- [76] Soshnikov I, Bryliakov K P, Antonov A, et al. Ethylene polymerization of nickel catalysts with α -diimine ligands: Factors controlling the structure of active species and polymer properties[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(23): 7974-7984.

- [77] Meinhard D, Wegner M, Kipiani G, et al. New nickel(ii) diimine complexes and the control of polyethylene microstructure by catalyst design[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(29): 9182-9191.
- [78] Eagan J M, Padilla-Velez O, O'Connor K S, et al. Chain-straightening polymerization of olefins to form polar functionalized semicrystalline polyethylene[J]. *Organometallics*, 2022, 41(22): 3411-3418.
- [79] Mundil R, Sokolohorskyj A, Hoek J, et al. Nickel and palladium complexes with fluorinated alkyl substituted α -diimine ligands for living/controlled olefin polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(10): 1234-1248.
- [80] Turney K M, Parin K, Eagan J M. Ethylene polymerization using heterogeneous multinuclear nickel catalysts supported by a crosslinked alpha diimine ligand network[J]. *Polymer Chemistry*, 2023, 14(16): 1983-1990.
- [81] Yang J, Chi Y, Zhang Y. An aza-cyclophane supported macrocyclic α -diimine nickel catalyst for ethylene polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2024, 15(15): 1530-1535.
- [82] Ding B, Chang G, Yan Z, et al. Ethylene (co) oligomerization using iminopyridyl Ni(II) and Pd(II) complexes bearing benzocycloalkyl moieties to access hyperbranched ethylene oligomers and ethylene-ma co-oligomers[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 961426.
- [83] Yan Z, Chang G, Zou W, et al. Synthesis of lightly branched ultrahigh-molecular-weight polyethylene using cationic benzocyclohexyl nickel catalysts[J]. *Polymer Chemistry*, 2023, 14(2): 183-190.
- [84] Ding B, Jiang L, Kang X, et al. Enhancing suppression of chain transfer via catalyst structural evolution in ethylene (co)polymerization[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2023, 41(12): 1509-1516.
- [85] Zou H, Hu S, Huang H, et al. Synthesis of bimodal molecular weight distribution polyethylene with α -diimine nickel(ii) complexes containing unsym-substituted aryl groups in the presence of methylaluminoxane[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(9): 3882-3891.

- [86] Wang H, Lu W, Zou M, et al. Direct synthesis of polyethylene thermoplastic elastomers using hybrid bulky acenaphthene-based α -diimine Ni(II) catalysts[J]. *Molecules*, 2023, 28(5): 2266.
- [87] Li S, Xu G, Dai S. A remote nonconjugated electron effect in insertion polymerization with α -diimine nickel and palladium species[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(15): 2692-2699.
- [88] Randall, James C. A review of high-resolution liquid ^{13}C carbon nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymer[J]. *Journal of Macromolecular Science Part C Polymer Reviews*, 1989, 29: 201-317.
- [89] Cotts P M, Guan Z, Mccord E, et al. Novel branching topology in polyethylenes as revealed by light scattering and ^{13}C NMR[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(19): 6945-6952.
- [90] Galland G B, Souza R F D, Mauler R S, et al. ^{13}C NMR determination of the composition of linear low-density polyethylene obtained with $[\eta^3\text{-methallyl-nickel-diimine}]\text{PF}_6$ complex[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(5): 1620-1625.
- [91] Huang F, Sun Z, Du S, et al. Ring-tension adjusted ethylene polymerization by aryliminocycloheptapyridylnickel complexes[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(32): 14281-14292.
- [92] T.V. Laine K L, J. Liimatta, E. Aitola, B. Löfgren, M. Leskelä. Polymerization of ethylene with new diimine complexes of late transition metals[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1999, 20(9): 487-491.
- [93] Meneghetti S P, Lutz P J, Kress J. Oligomerization of olefins catalyzed by new cationic palladium(ii) complexes containing an unsymmetrical α -diimine ligand[J]. *Organometallics*, 1999, 18(15): 2734-2737.
- [94] Wu X, Xu G, Lu W, et al. Ethylene (co)oligomerization in alkane solvents facilitated by rigid-flexible double-layer steric strategy[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 177: 111459.
- [95] Ge Y, Lu Z, Dai S. Flexible axial shielding strategy for the synthesis of high-molecular-weight polyethylene and polar functionalized polyethylene with pyridine-imine Ni(II) and Pd(II) complexes[J]. *Organometallics*, 2022, 41(15): 2042-2049.

- [96] Liao Y D, Cai Q, Dai S Y. Synthesis of high molecular weight polyethylene and E-MA copolymers using iminopyridine Ni(II) and Pd(II) complexes containing a flexible backbone and rigid axial substituents[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2022, 41(2): 233-239.
- [97] Yue E, Xing Q, Zhang L, et al. Synthesis and characterization of 2-(2-benzhydrylnaphthyliminomethyl)pyridylnickel halides: Formation of branched polyethylene[J]. Dalton Transactions, 2014, 43(8): 3339-3346.
- [98] Sun W H, Song S J, Li B X, et al. Ethylene polymerization by 2-iminopyridylnickel halide complexes: Synthesis, characterization and catalytic influence of the benzhydryl group[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(39): 11999-12010.
- [99] Wang C, Zhang Y, Mu H, et al. Systematic studies on dibenzhydryl and pentiptycenyl substituted pyridine-imine nickel(ii) mediated ethylene polymerization[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(15): 4824-4833.
- [100] Yan Z, Bi H, Ding B, et al. A rigid-flexible double-layer steric strategy for ethylene (co)oligomerization with pyridine-imine Ni(II) and Pd(II) complexes[J]. New Journal of Chemistry, 46(18): 8669-8678.
- [101] Cai Q, Xie S, Liu Z, et al. Palladium-catalyzed synthesis of low viscosity hyperbranched liquid polyethylene and its polar copolymers[J]. Polymer, 2024, 303: 127096.
- [102] Hai Z, Lu Z, Li S, et al. The synergistic effect of rigid and flexible substituents on insertion polymerization with α -diimine nickel and palladium catalysts[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(32): 4643-4653.
- [103] Drexel, H., Camacho, et al. Cyclophane-based highly active late-transition-metal catalysts for ethylene polymerization[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(14): 1821-1825.
- [104] Ittel S D, Johnson L K, Brookhart M. Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization[J]. Chemical Reviews, 2000, 100(4): 1169-1204.
- [105] Mecking, Stefan, Johnson, et al. Mechanistic studies of the palladium-catalyzed copolymerization of ethylene and α -olefins with methyl acrylate[J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(5): 888-889.

- [106] Wang F, Chen C. A continuing legend: The Brookhart-type α -diimine nickel and palladium catalysts[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(19): 2354-2369.
- [107] Guan, Z. Chain walking: A new strategy to control polymer topology[J]. *Science*, 1999, 283(5410): 2059-2062.
- [108] Lian K, Zhu Y, Li W, et al. Direct synthesis of thermoplastic polyolefin elastomers from nickel-catalyzed ethylene polymerization[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(16): 6074-6080.
- [109] Eagan J M, Padilla-Velez O, O'Connor K S, et al. Chain-straightening polymerization of olefins to form polar functionalized semicrystalline polyethylene[J]. *Organometallics*, 2022, 41(22): 3411-3418.
- [110] Jun F, Xuelin S, You-Gui L, et al. Synthesis of polyolefin elastomers from unsymmetrical α -diimine nickel catalyzed olefin polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(30): 4143-4149.
- [111] Long B K, Eagan J M, Mulzer M, et al. Semi-crystalline polar polyethylene: Ester-functionalized linear polyolefins enabled by a functional-group-tolerant, cationic nickel catalyst[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(25): 7222-7226.
- [112] Zhong L, Li G, Liang G, et al. Enhancing thermal stability and living fashion in α -diimine–nickel-catalyzed (co)polymerization of ethylene and polar monomer by increasing the steric bulk of ligand backbone[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(7): 2675-2682.
- [113] Zhong S, Tan Y, Zhong L, et al. Precision synthesis of ethylene and polar monomer copolymers by palladium-catalyzed living coordination copolymerization[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(15): 5661-5669.
- [114] Zhang Y, Wang C, Mecking S, et al. Ultrahigh branching of main-chain-functionalized polyethylenes by inverted insertion selectivity[J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(34): 14296-14302.
- [115] Zhang Y, Kang X, Jian Z. Selective branch formation in ethylene polymerization to access precise ethylene-propylene copolymers[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 725.

- [116] Medina J T, Tran Q H, Hughes R P, et al. Ethylene polymerizations catalyzed by fluorinated "sandwich" diimine-nickel and palladium complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(22): 15143-15154.
- [117] Zhang D, Nadres E T, Brookhart M, et al. Synthesis of highly branched polyethylene using "sandwich" (8-p-tolyl naphthyl α -diimine)nickel(ii) catalysts[J]. *Organometallics*, 2013, 32(18): 5136-5143.
- [118] Dai S, Li G, Lu W, et al. Suppression of chain transfer via a restricted rotation effect of dibenzosuberyl substituents in polymerization catalysis[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(22): 3240-3249.
- [119] Qaiser M, Xiaoxu L, Wen-Hua L S. Structural evolution of iminopyridine support for nickel/palladium catalysts in ethylene (oligo)polymerization[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(38): 14375-14407.
- [120] Peng H, Ji M, Li J, et al. Investigations of flexible cycloalkyl substituents on pyridine-imine based nickel(ii)- and palladium(ii)-catalyzed ethylene oligomerization[J]. *Polymer International*, 2023.
- [121] Chen X-L, Gao J, Liao H, et al. Synthesis, characterization, and catalytic ethylene oligomerization of pyridine-imine palladium complexes[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 36(2): 176-184.
- [122] Huang C, Zhang Y, Liang T, et al. Rigid geometry 8-arylimino-7,7-dimethyl-5,6-dihydroquinolyl nickel bromides: Single-site active species towards ethylene polymerization[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(11): 9329-9336.
- [123] Huang F, Sun Z, Du S, et al. Ring-tension adjusted ethylene polymerization by aryliminocycloheptapyridyl nickel complexes[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(32): 14281-14292.
- [124] Guo J, Zhang W, Mahmood Q, et al. Vinyl/vinylene functionalized highly branched polyethylene waxes obtained using electronically controlled cyclohexyl-fused pyridinylimine-nickel precatalysts[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56(12): 1269-1281.

- [125] Guo L, Kong W, Xu Y, et al. Large-scale synthesis of novel sterically hindered acenaphthene-based α -diimine ligands and their application in coordination chemistry[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2018, 859: 58-67.
- [126] Sun W H, Song S, Li B, et al. Ethylene polymerization by 2-iminopyridylnickel halide complexes: Synthesis, characterization and catalytic influence of the benzhydryl group[J]. Dalton Trans, 2012, 41(39): 11999-12010.
- [127] Yuan W, Dai S. Synthesis of functionalized hyperbranched polyethylene with high density polar groups using triarylnaphthyl iminopyridyl palladium catalysts[J]. European Polymer Journal, 2024, 216: 113294.
- [128] Yan Z, Zou W, Dai S. Unexpected o-aryl tbu group effect on suppression of chain transfer in pyridine-imine ni(ii) and pd(ii) catalyzed ethylene (co)polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2023, 14(17): 2107-2116.
- [129] Hu Z R, G.; Mahmood, Q.; Yu, Z.; Wang, Y.; Tahir, K. F.; Zou, S.; Liang, T.; Sun, W.-H. Highly resilient polyethylene elastomers prepared using alpha-diimine nickel catalyst with highly conjugated backbone[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2018, 32(12): e4566.
- [130] Lu W, Ding B, Zou W, et al. Direct synthesis of polyethylene thermoplastic elastomers with high molecular weight and excellent elastic recovery via a hybrid steric bulky strategy[J]. European Polymer Journal, 2023, 201: 112577.
- [131] Hai Z, Lu Z, Li S, et al. Synergistic effect of rigid and flexible substituents in insertion polymerization with α -diimine nickel and palladium catalysts[J]. Polymer Chemistry, 2021, 12(32): 4643-4653.
- [132] Hu X, Wang C, Jian Z. Comprehensive studies of ligand electronic effect on unsymmetrical α -diimine nickel(ii) promoted ethylene (co)polymerizations[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(24): 4005-4012.
- [133] Jun F, Xuelin S, You-Gui L, et al. Synthesis of polyolefin elastomers from unsymmetrical α -diimine nickel catalyzed olefin polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9: 4143-4149.

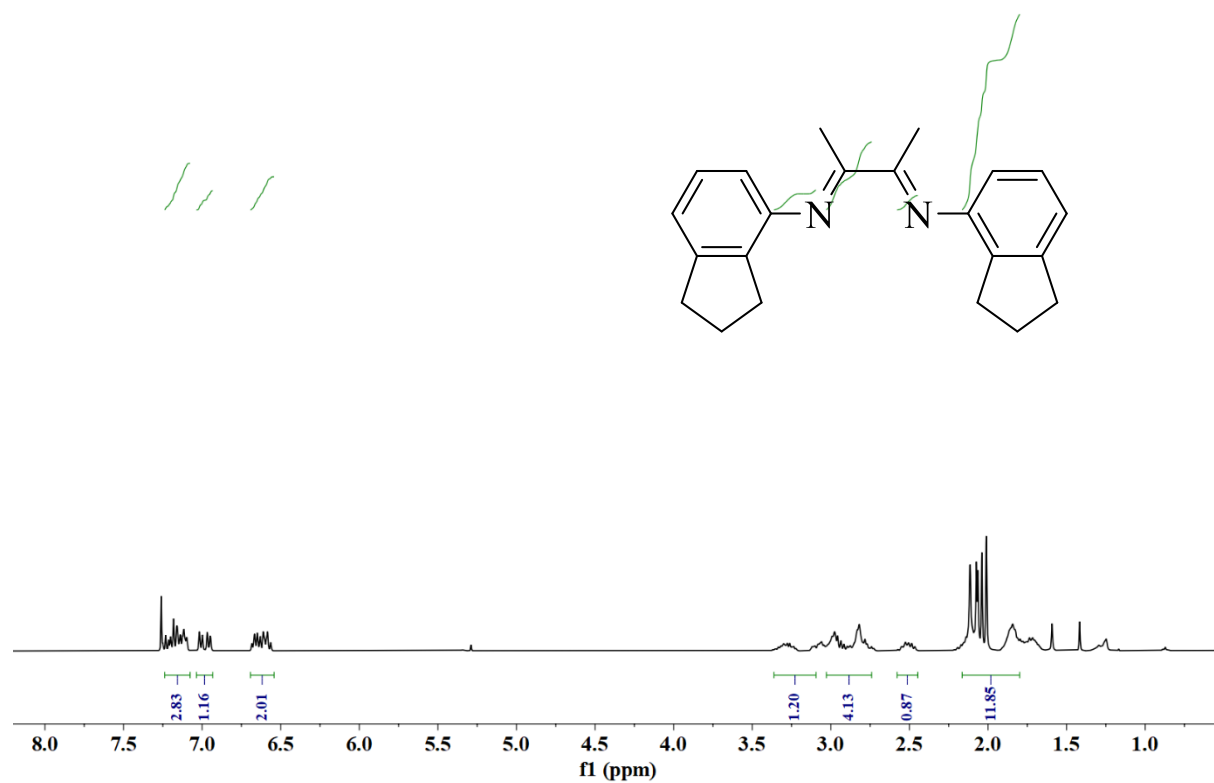
- [134] Wang Q, Zhang Q, Wang Y, et al. Axial-phenyl-constrained bis(imino)acenaphthene-nickel precatalysts enhance ethylene polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2024, 15(48): 4993-5006.
- [135] Lu W, Fan W, Dai S. A rigid-flexible double-layer steric strategy promoting ethylene polymerization and copolymerization in alkane solvents[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(1): 108-117.
- [136] Yuan W, Dai S. Synthesis of ultralow-density polyethylene elastomers using triarylnaphthyl iminopyridyl Ni(II) catalysts[J]. 2(10): 553-558.
- [137] Chen S Y, Pan R, Liu Y, et al. Bulky o-phenylene-bridged bimetallic α -diimine Ni(II) and Pd(II) catalysts in ethylene (co)polymerization[J]. *Organometallics*, 2021, 40(22): 3703-3711.
- [138] Saeed H, Mahmood Q, Yuan R. High-performance polyethylene elastomers using a hybrid steric approach in α -diimine nickel precatalysts[J]. *Polymer Chemistry*, 2024, 15(14): 1437-1452.
- [139] Wang X, Fan L, Ma Y, et al. Elastomeric polyethylenes accessible via ethylene homopolymerization using an unsymmetrical α -diimino-nickel catalyst[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(18): 2785-2795.
- [140] D'Auria I, Maggio M, Guerra G, et al. Efficient modulation of polyethylene microstructure by proper activation of (α -diimine)Ni(II) catalysts: Synthesis of well-performing polyethylene elastomers[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(17): 6586-6594.
- [141] Deng H, Zheng H, Cheung C S, et al. Synthesis of polyolefin elastomers from amine-imine nickel-catalyzed ethylene polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2024, 202: 112626.
- [142] Li S, Dai S. Highly efficient incorporation of polar comonomers in copolymerizations with ethylene using iminopyridyl palladium system[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 393: 51-59.
- [143] Lu Z, Wang H, Li S, et al. Direct synthesis of various polar functionalized polypropylene materials with tunable molecular weights and high incorporation ratios[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(38): 5495-5504.

- [144] Patel R, Jain P, Story B A, et al. Polyethylene : An account of scientific discovery and industrial innovations[J]. *Innovations in Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, Chapter 4: 71-102.
- [145] Zanchin G, Leone G. Polyolefin thermoplastic elastomers from polymerization catalysis: Advantages, pitfalls and future challenges[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 113: 101342.
- [146] Luo L, Liu P, Zhang K, et al. Vinyl-functionalized polyolefins for fast photovoltaic cell encapsulation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(7): 2571-2577.
- [147] Park J H H, S.-H. A polyolefin elastomer encapsulant modified by an ethylene–propylene–diene terpolymer for photovoltaic applications[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(3): 3858-3865.
- [148] Balzade Z, Sharif F, Anbaran S R G. Tailor-made functional polyolefins of complex architectures: Recent advances, applications, and prospects[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(16): 6938-6972.
- [149] Kim D, Lim H, Kim S H, et al. Recent developments of polymer-based encapsulants and backsheets for stable and high-performance silicon photovoltaic modules: Materials nanoarchitectonics and mechanisms[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(13): 7452-7469.

附 录

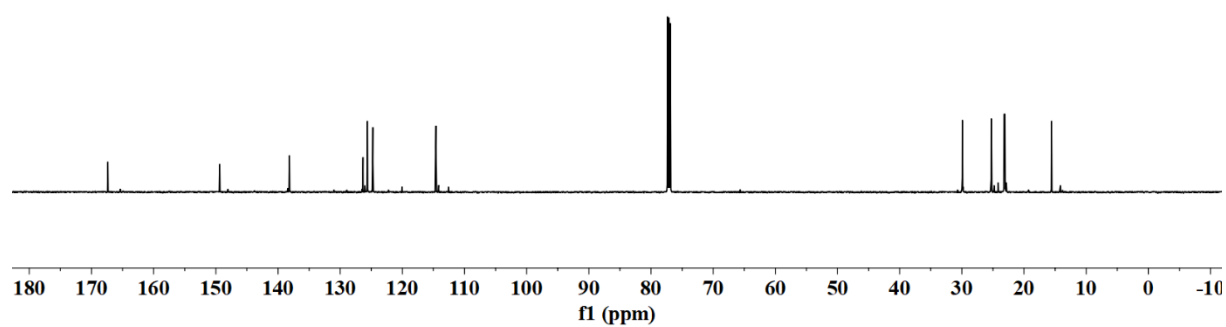
第 3 章

Jan03-2024.34.fid
GJ-1



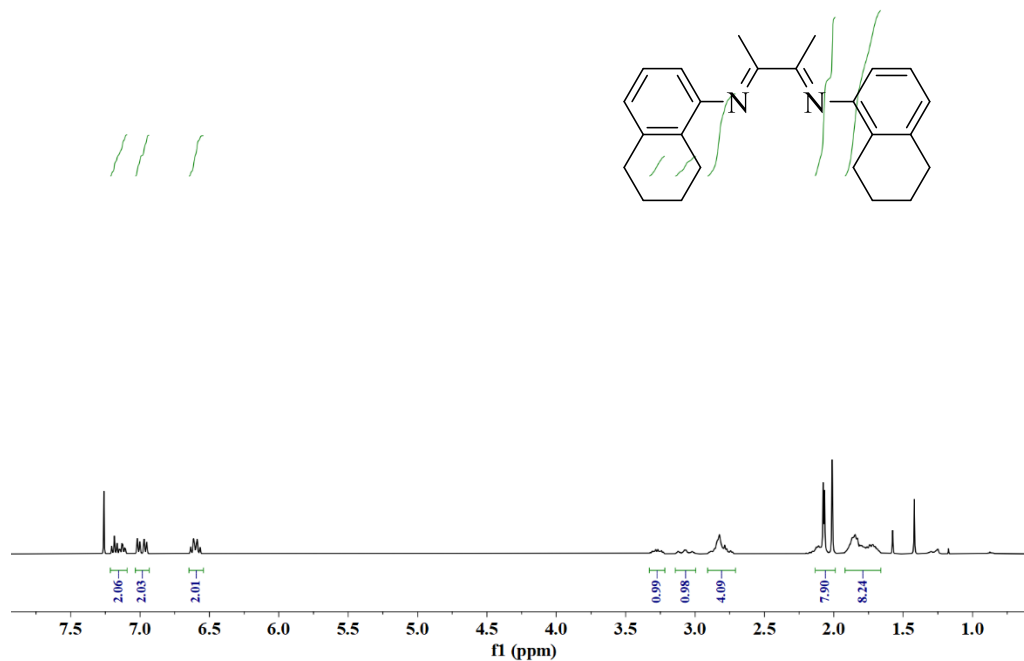
附图 3-1 L1 的 ¹H NMR

GJ-1
single pulse decoupled gated NOE



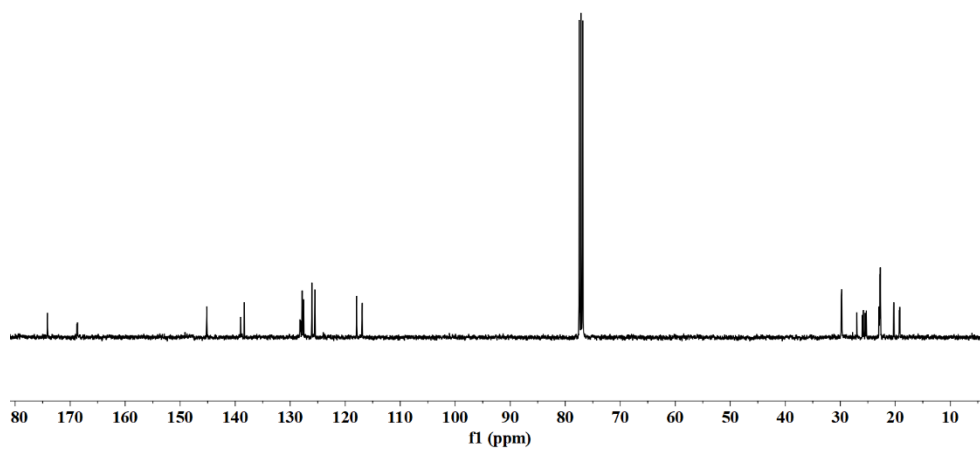
附图 3-2 L2 的 ^{13}C NMR

GJ-1
single_pulse



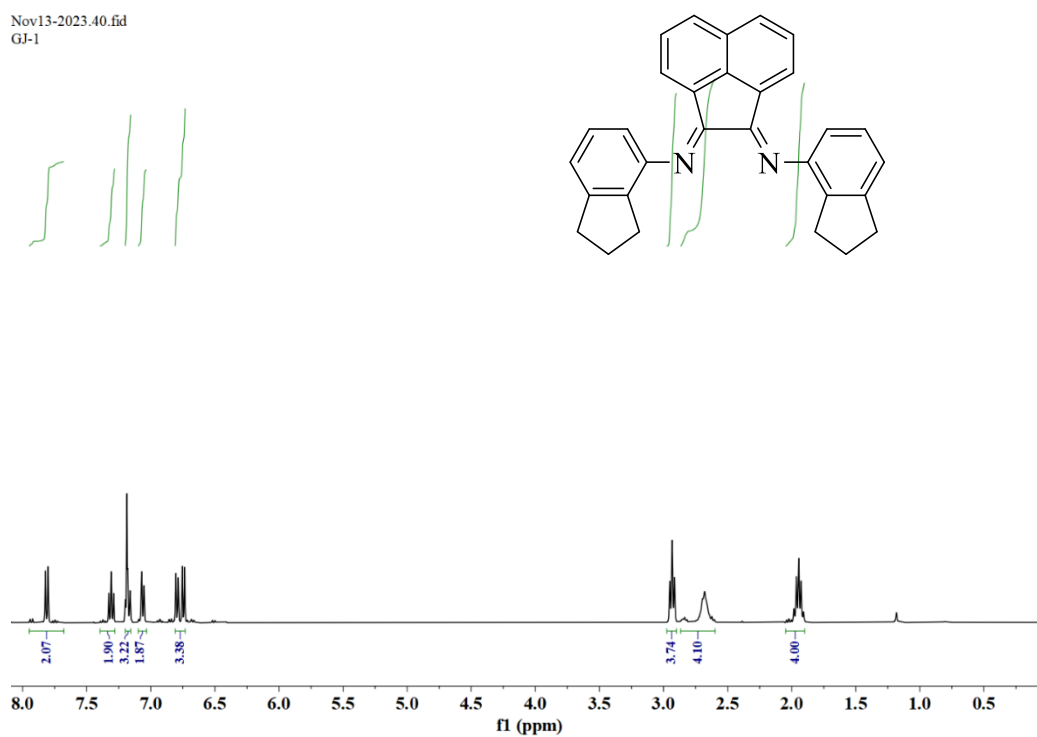
附图 3-3 L2 的 ^1H NMR

GJ-1
single pulse decoupled gated NOE



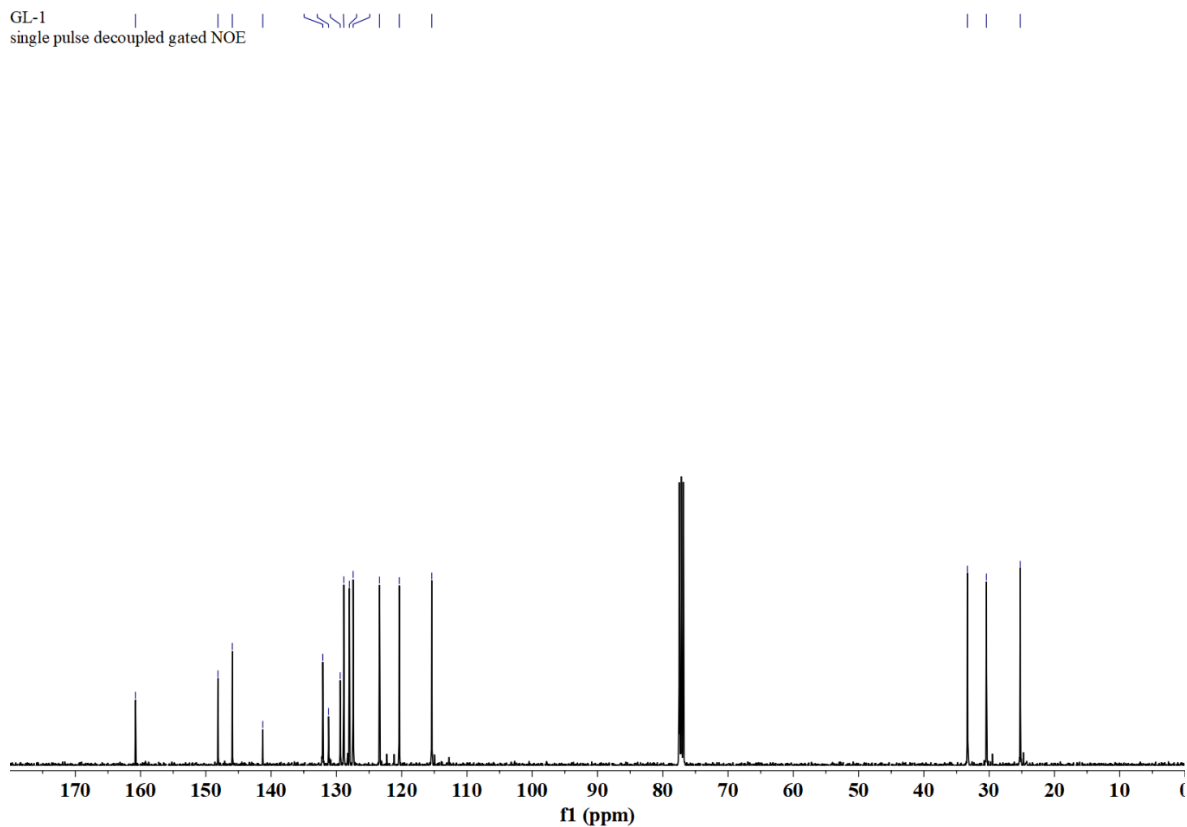
附图 3-4 L2 的 ^{13}C NMR

Nov13-2023.40.fid
GJ-1



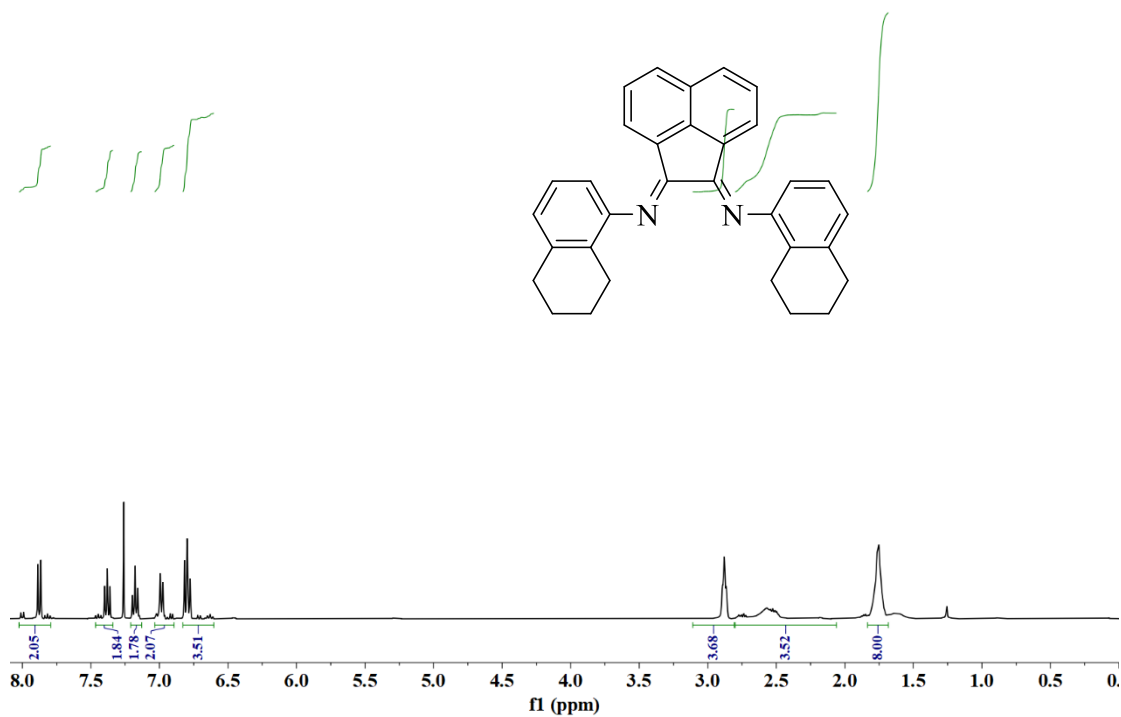
附图 3-5 L3 的 ^1H NMR

GL-1
single pulse decoupled gated NOE

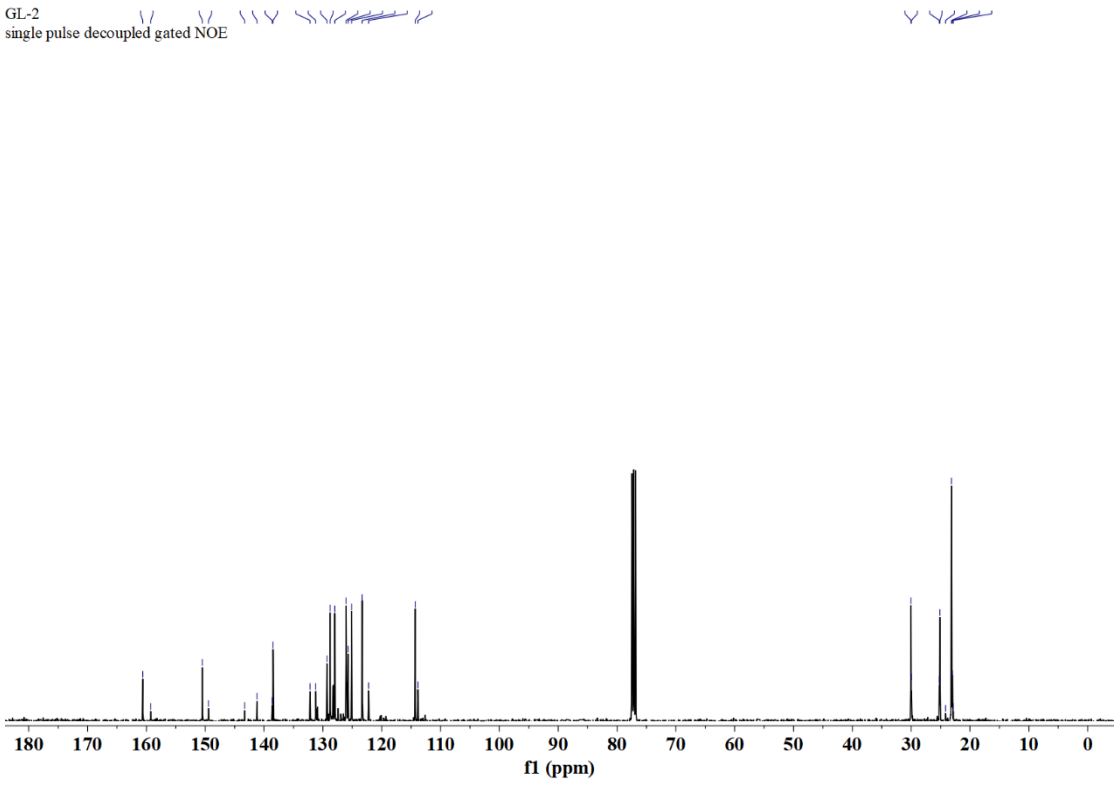


附图 3-6 L4 的 ^{13}C NMR

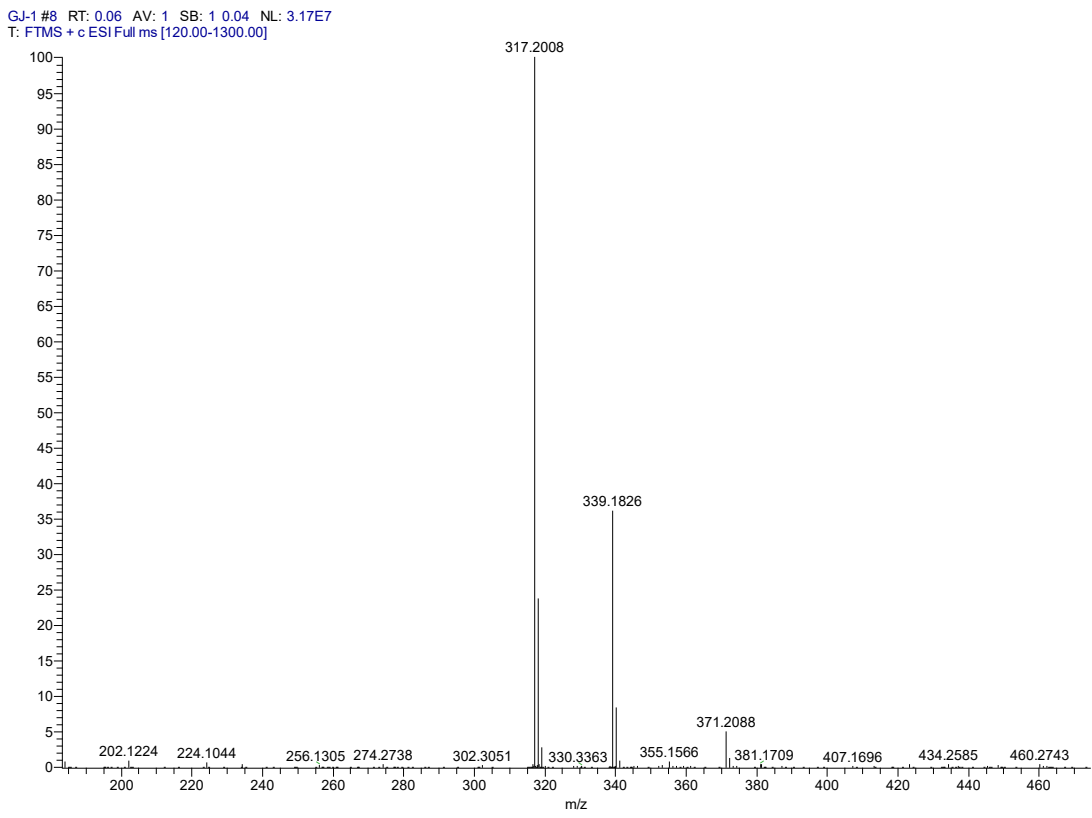
Nov09-2023.44.fid
GJ-1



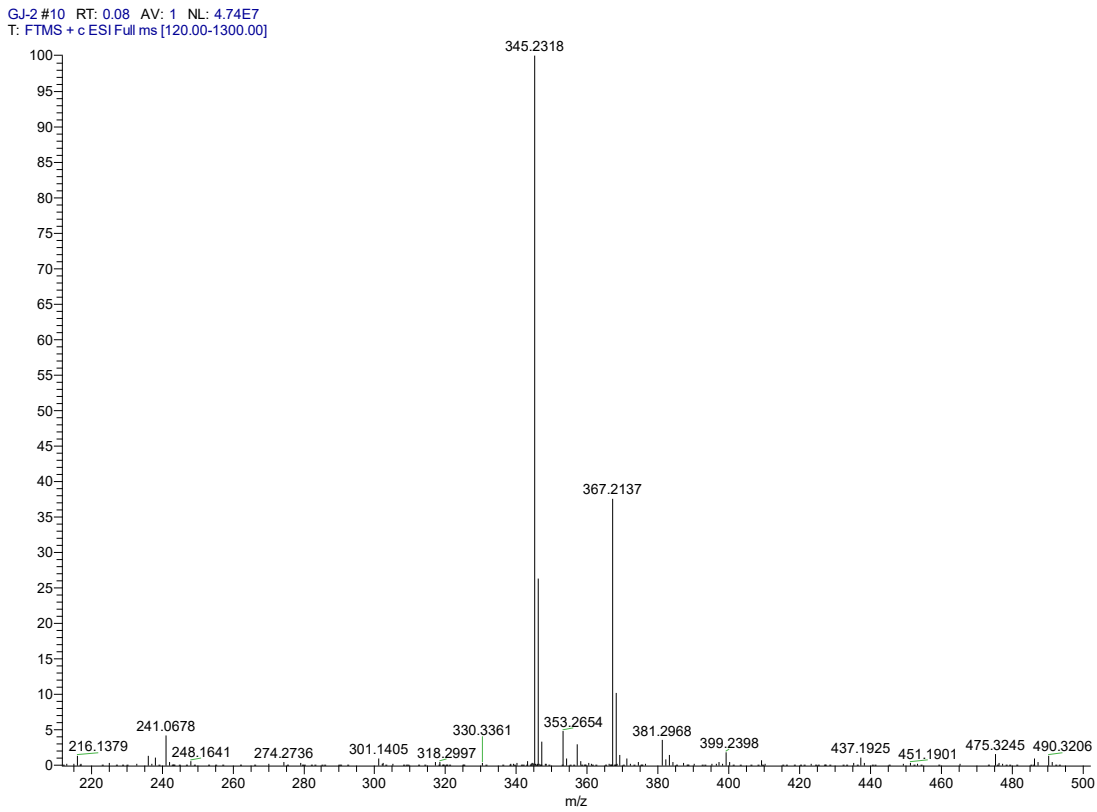
附图 3-7 L4 的 ^1H NMR



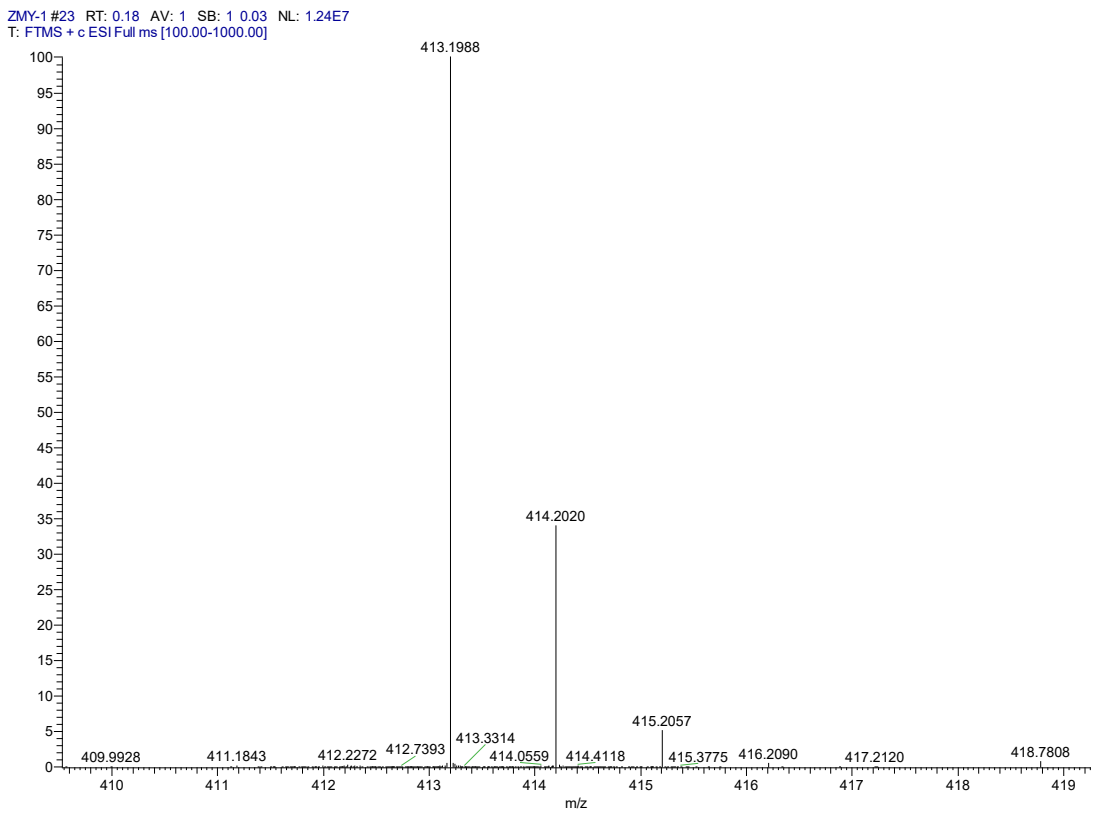
附图 3-8 L4 的 ^{13}C NMR



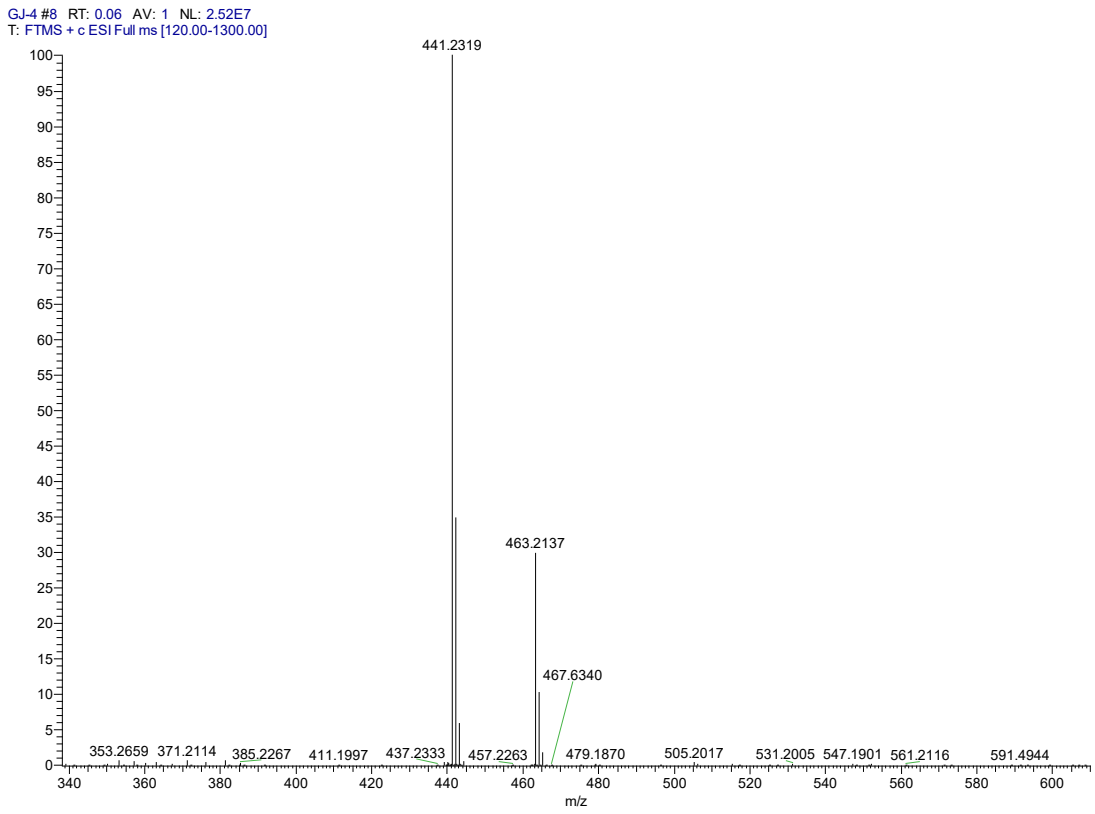
附图 3-9 L1 的质谱



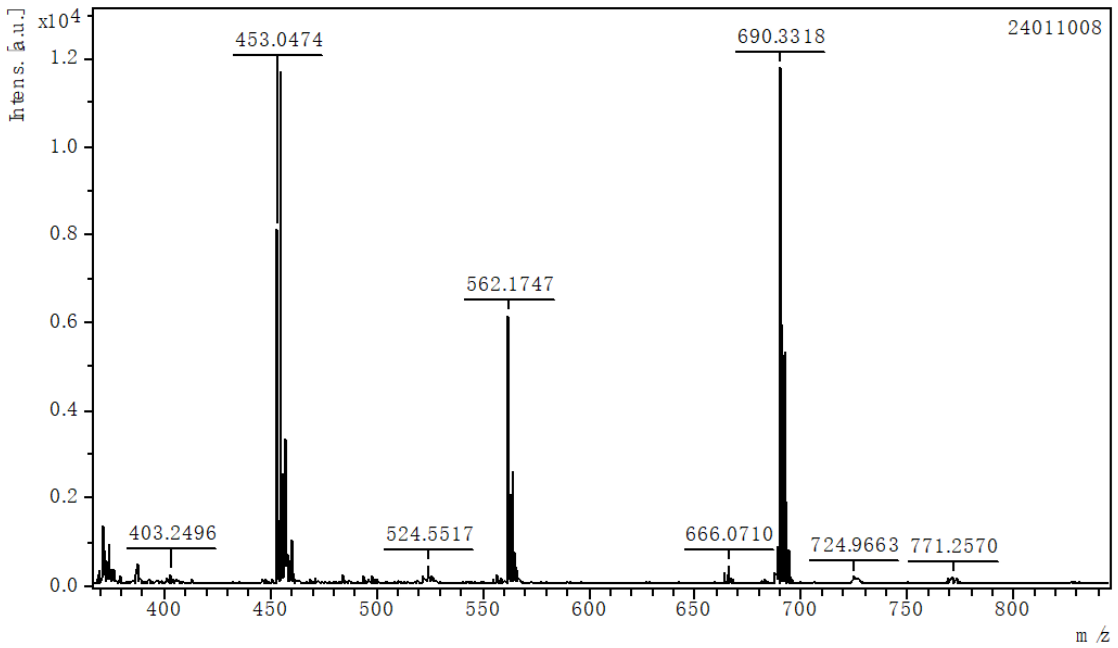
附图 3-10 L2 的质谱



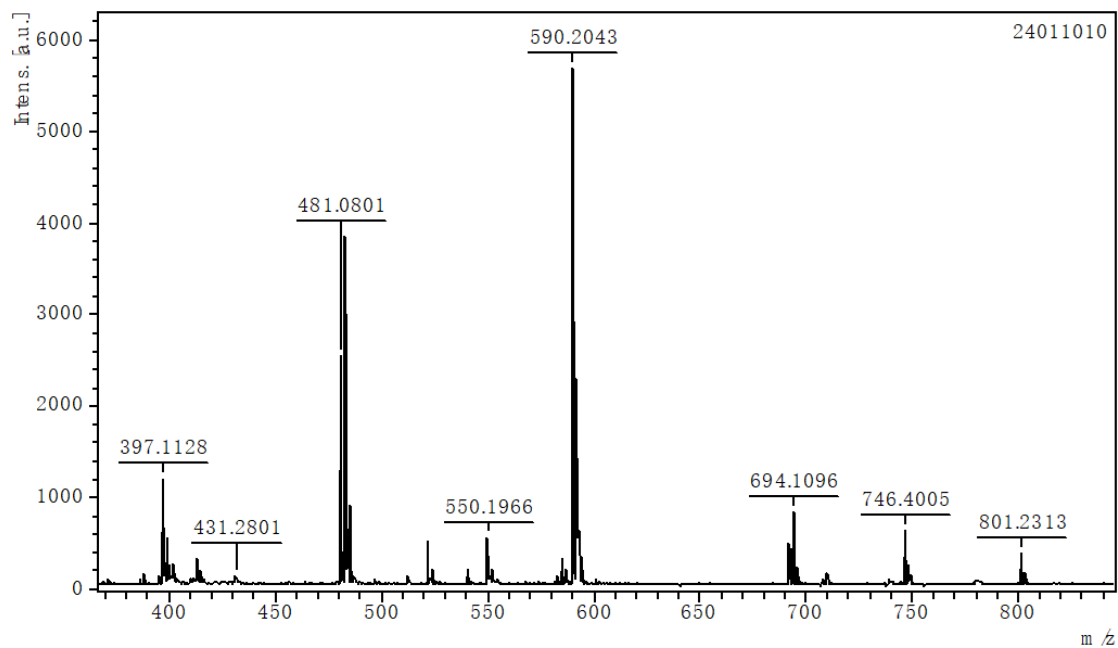
附图 3-11 L3 的质谱



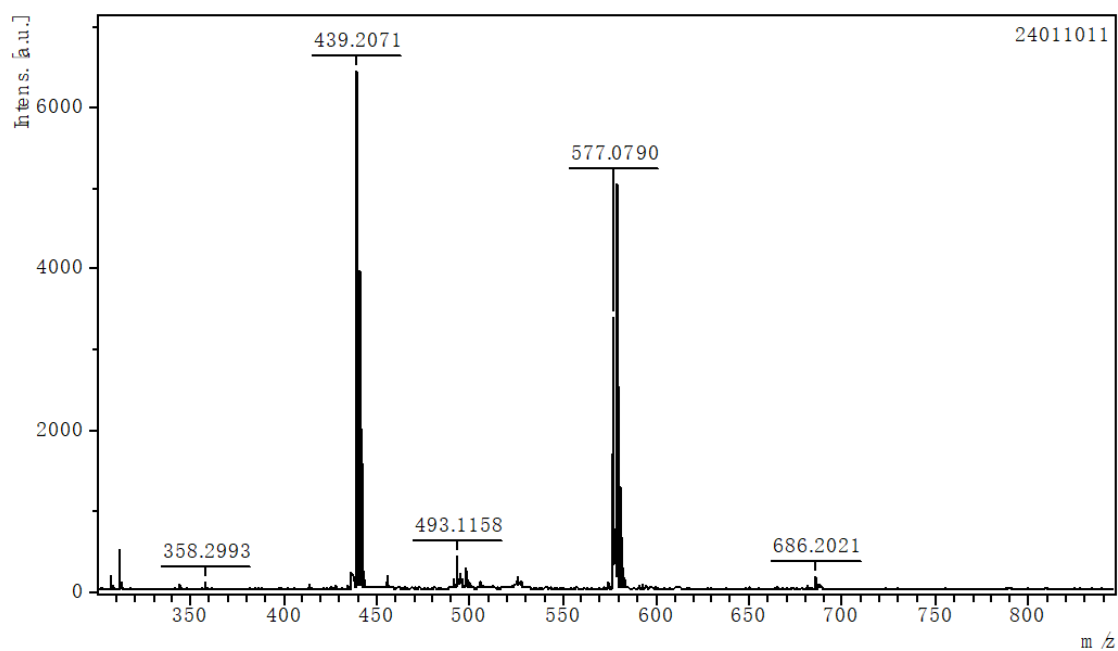
附图 3-12 L4 的质谱



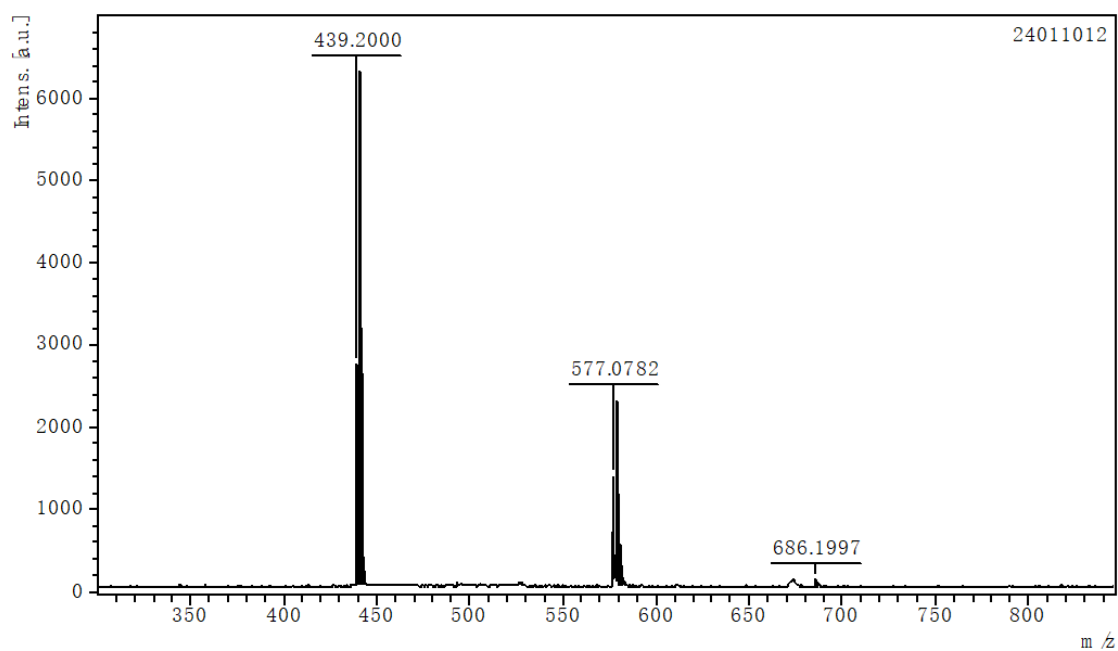
附图 3-13 NiI 的质谱



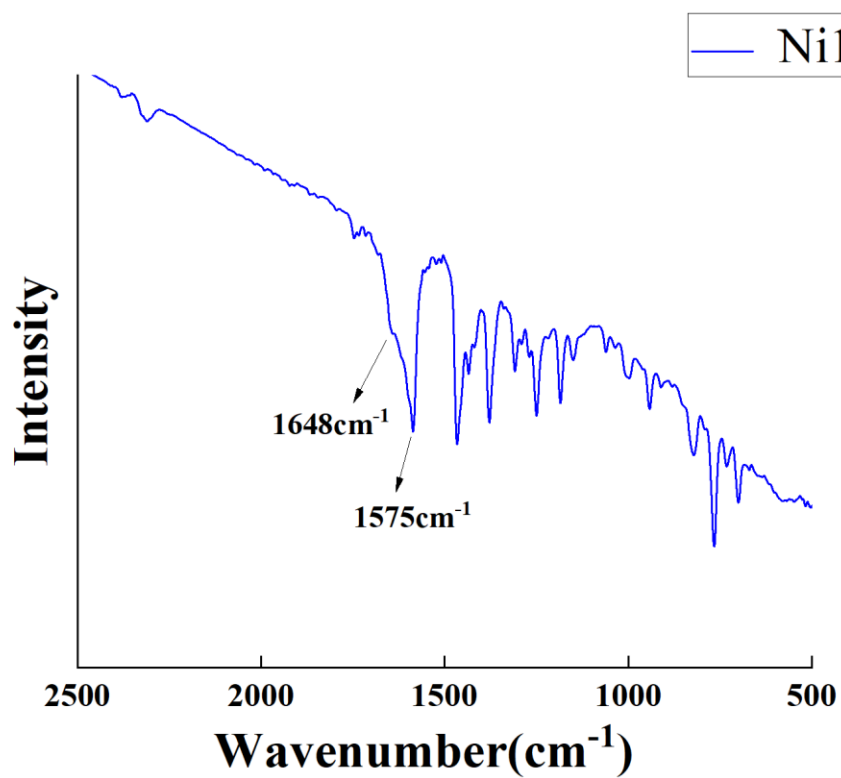
附图 3-14 Ni²⁺ 的质谱



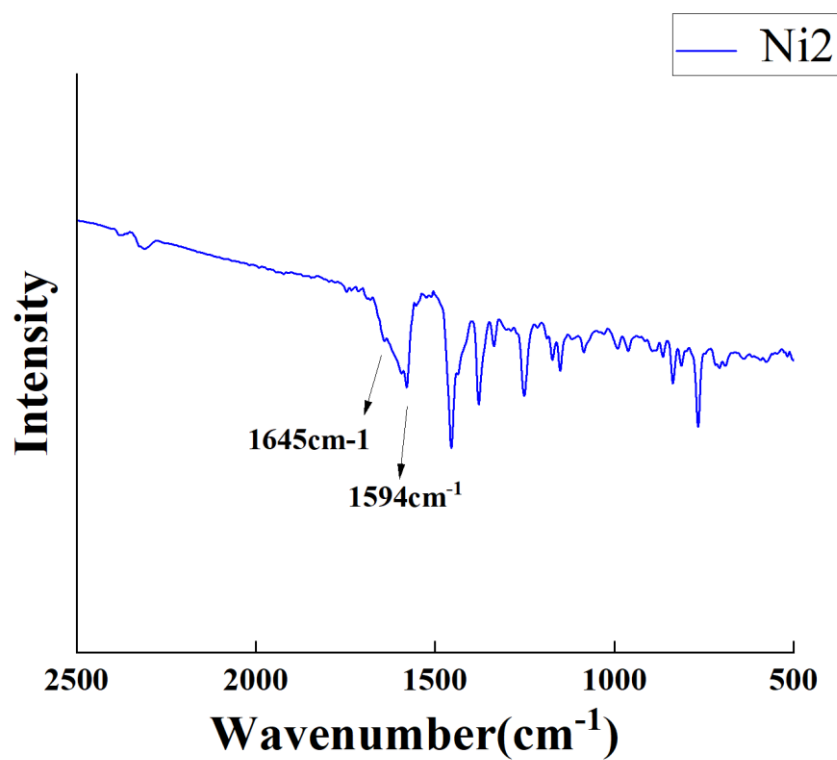
附图 3-15 Ni³⁺ 的质谱



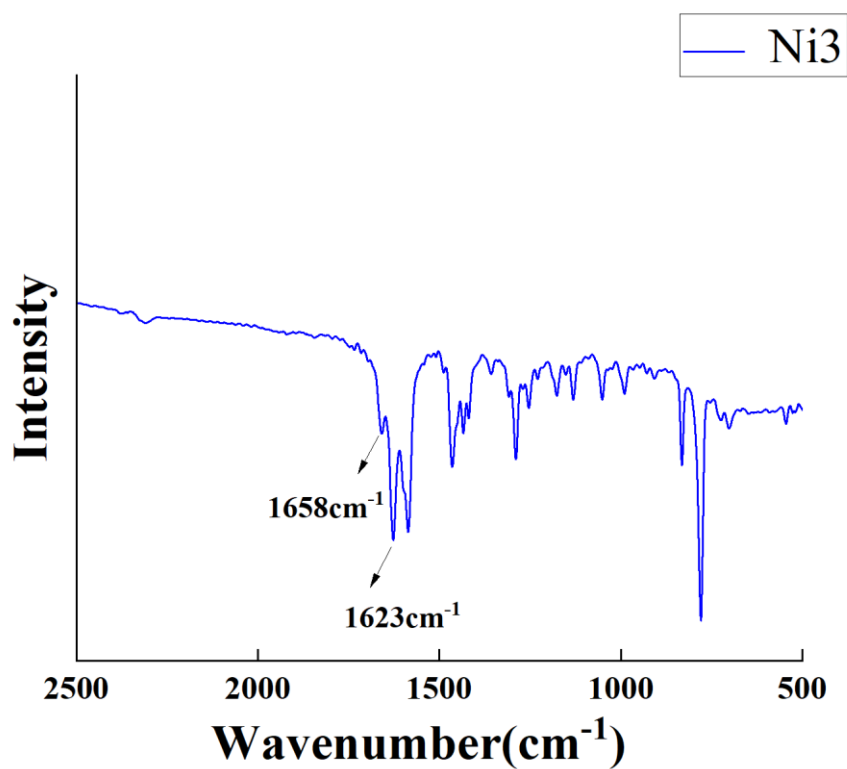
附图 3-16 Ni₄ 的质谱



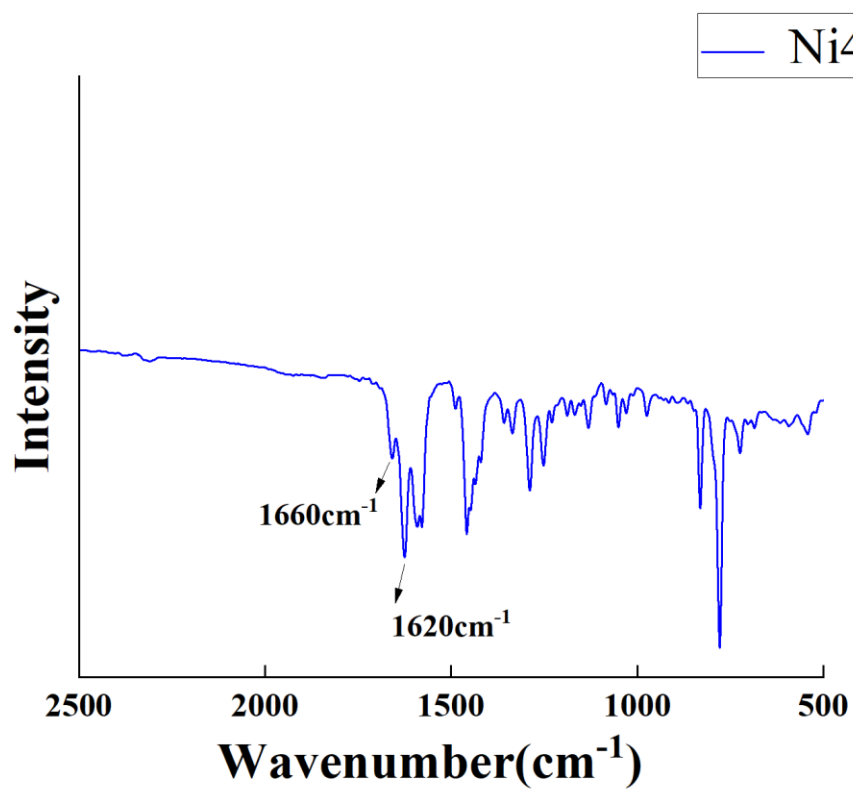
附图 3-17 NiI 的红外波谱



附图 3-18 Ni2 的红外波谱

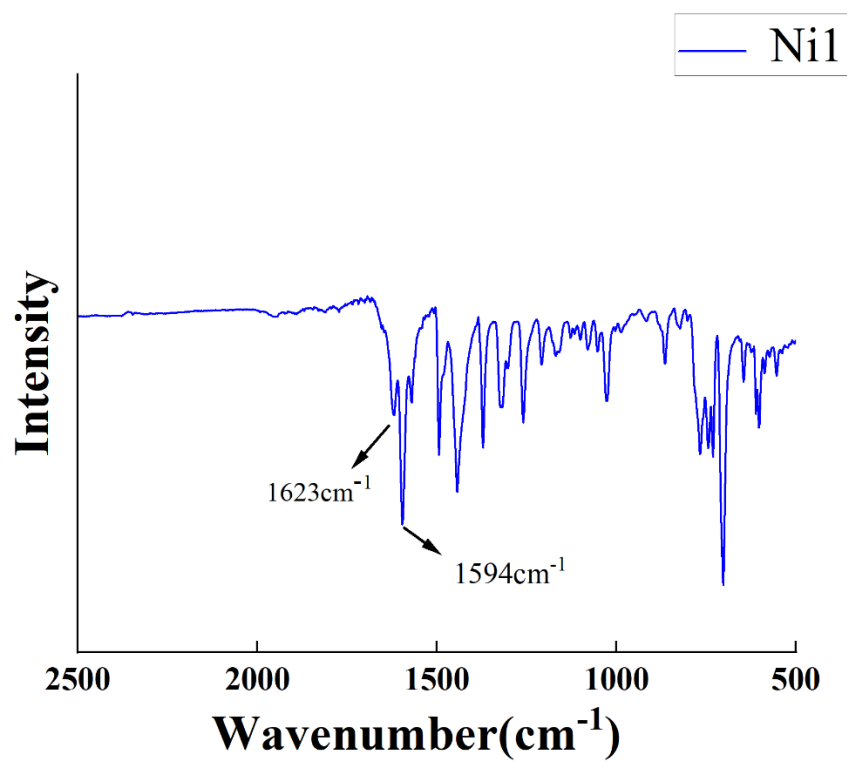


附图 3-19 Ni3 的红外波谱

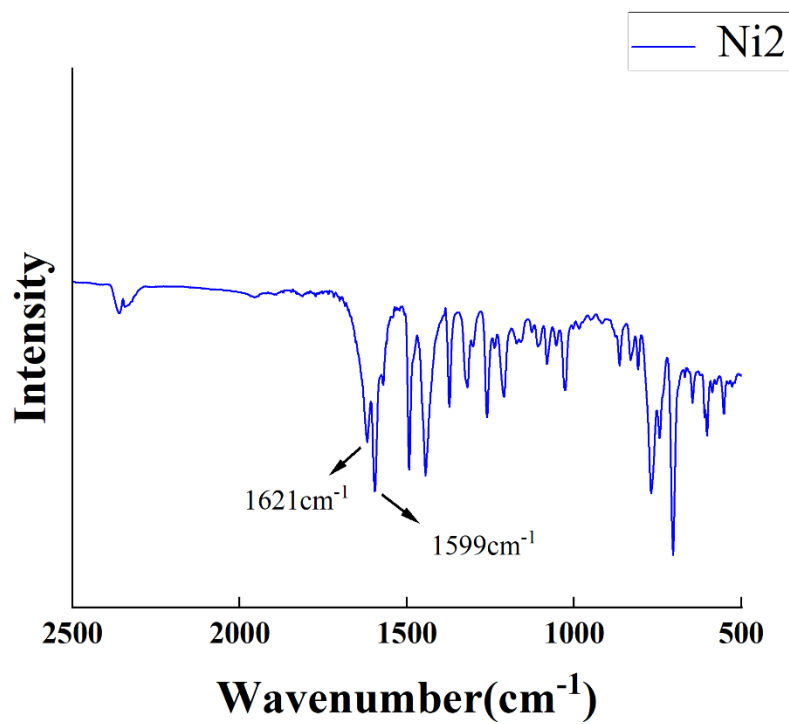


附图 3-20 Ni4 的红外波谱

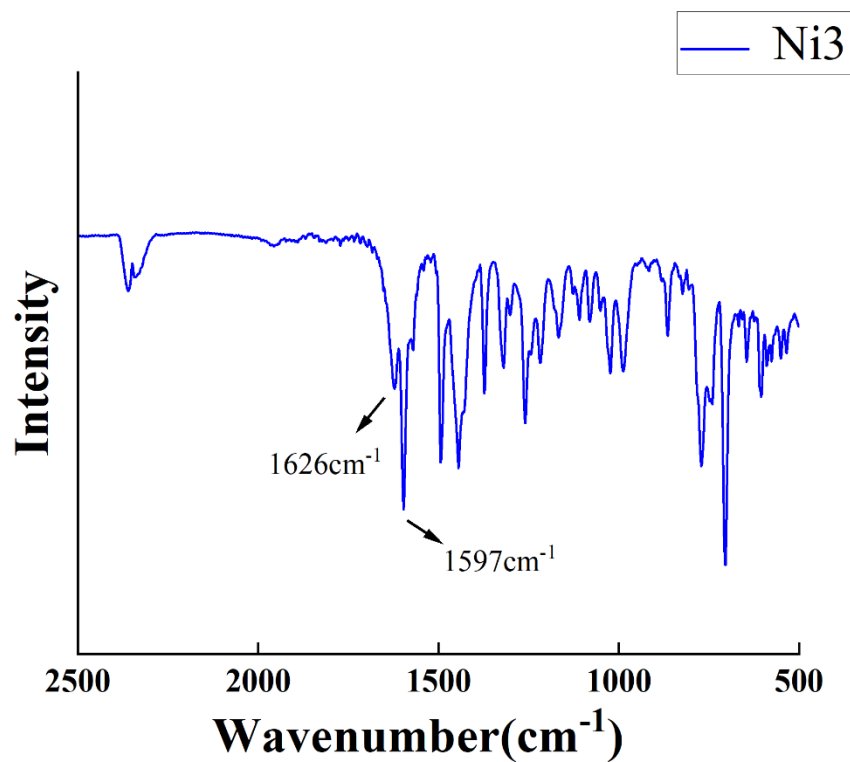
第 4 章



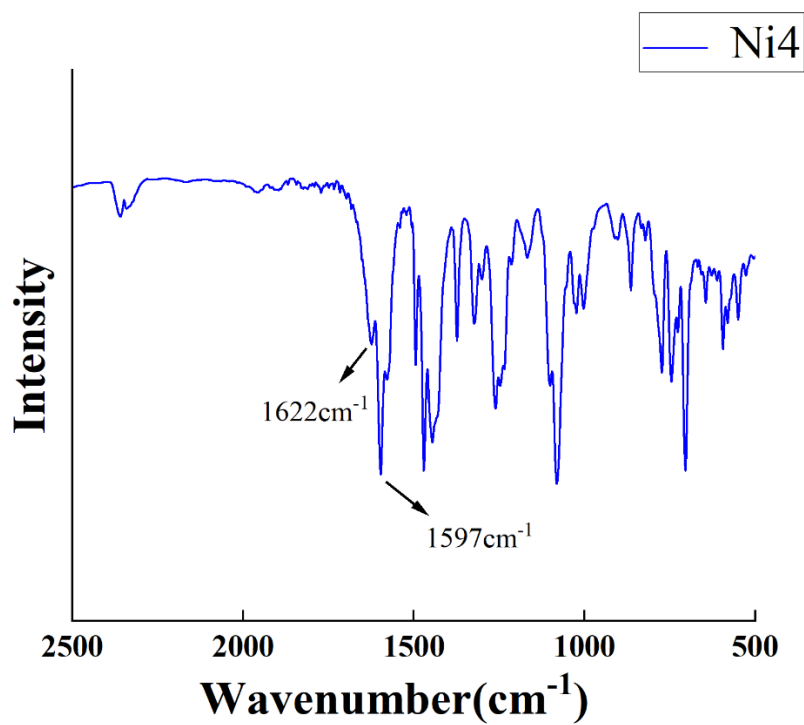
附图 4-1 Ni1 的红外波谱



附图 4-2 Ni2 的红外波谱



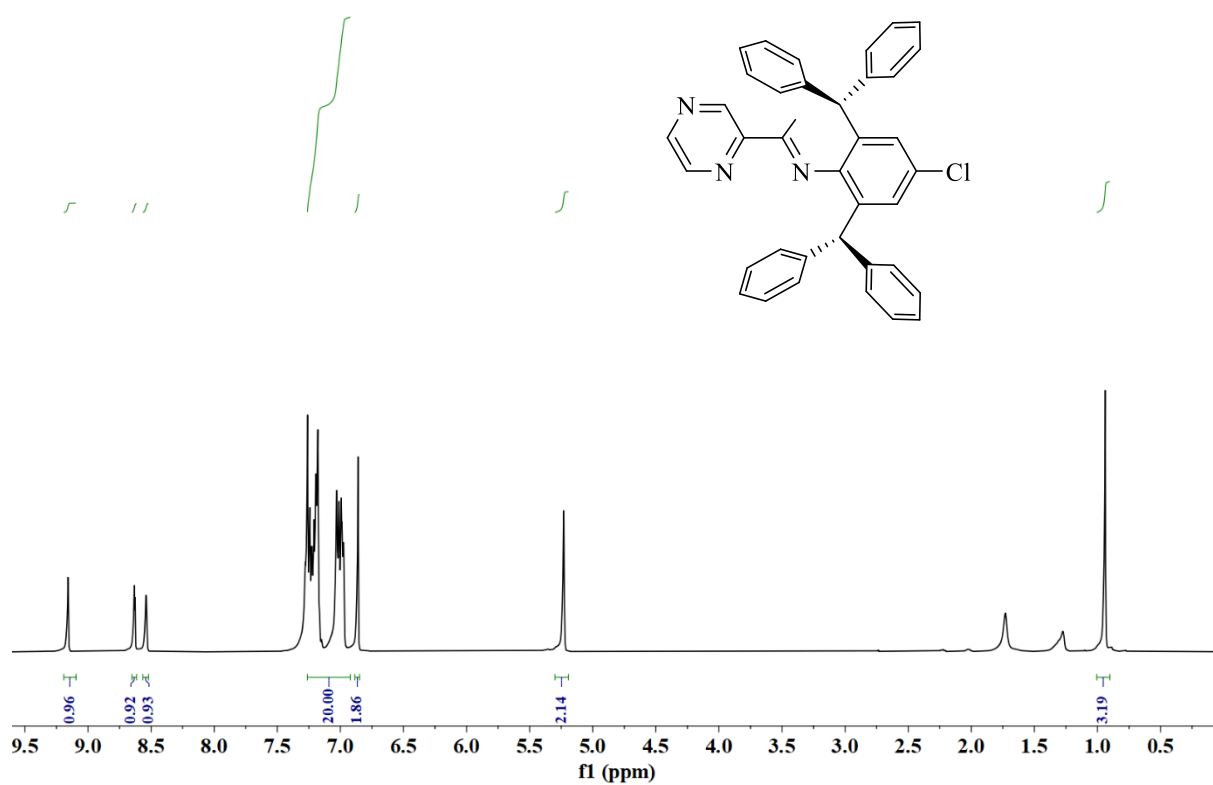
附图 4-3 Ni3 的红外波谱



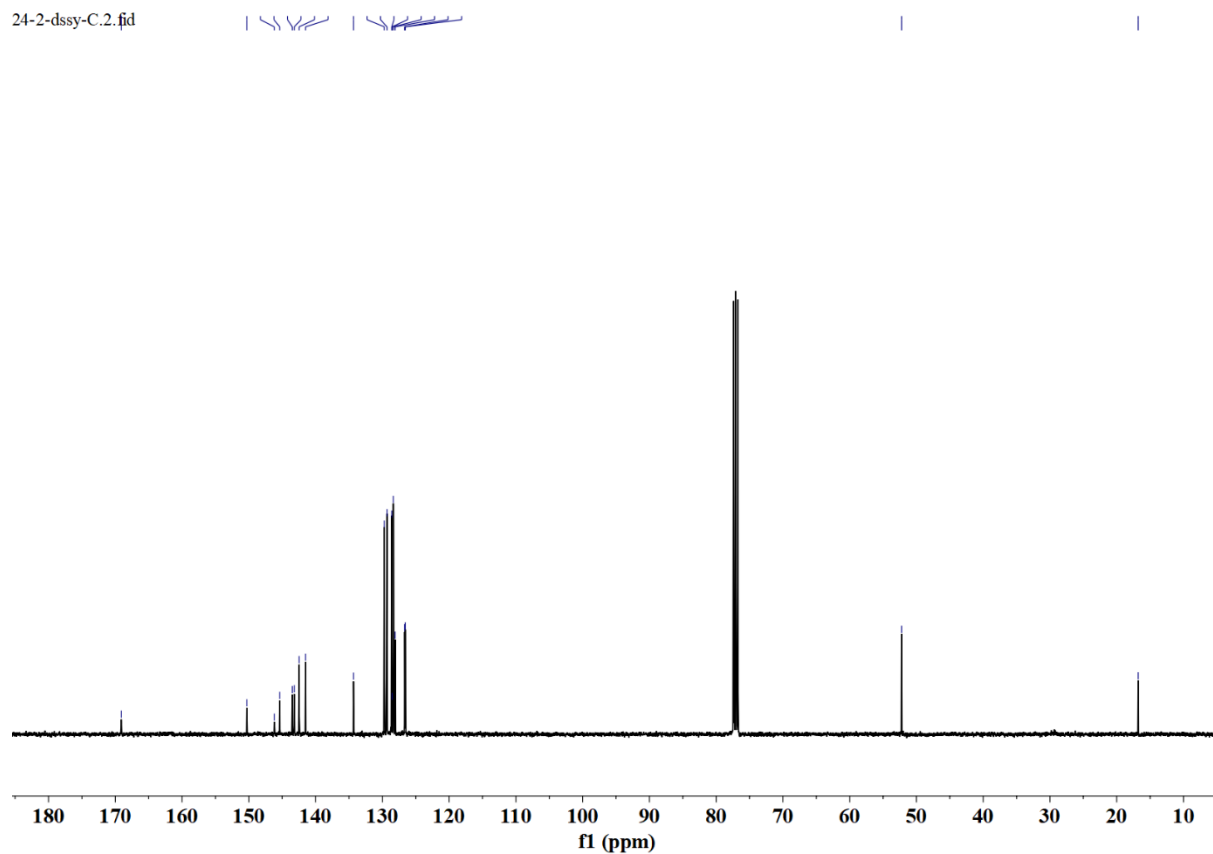
附图 4-4 Ni4 的红外波谱

第五章

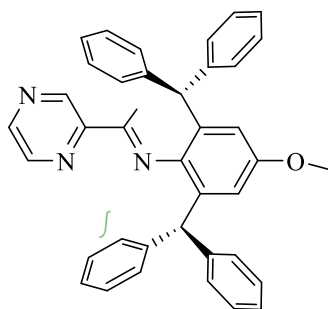
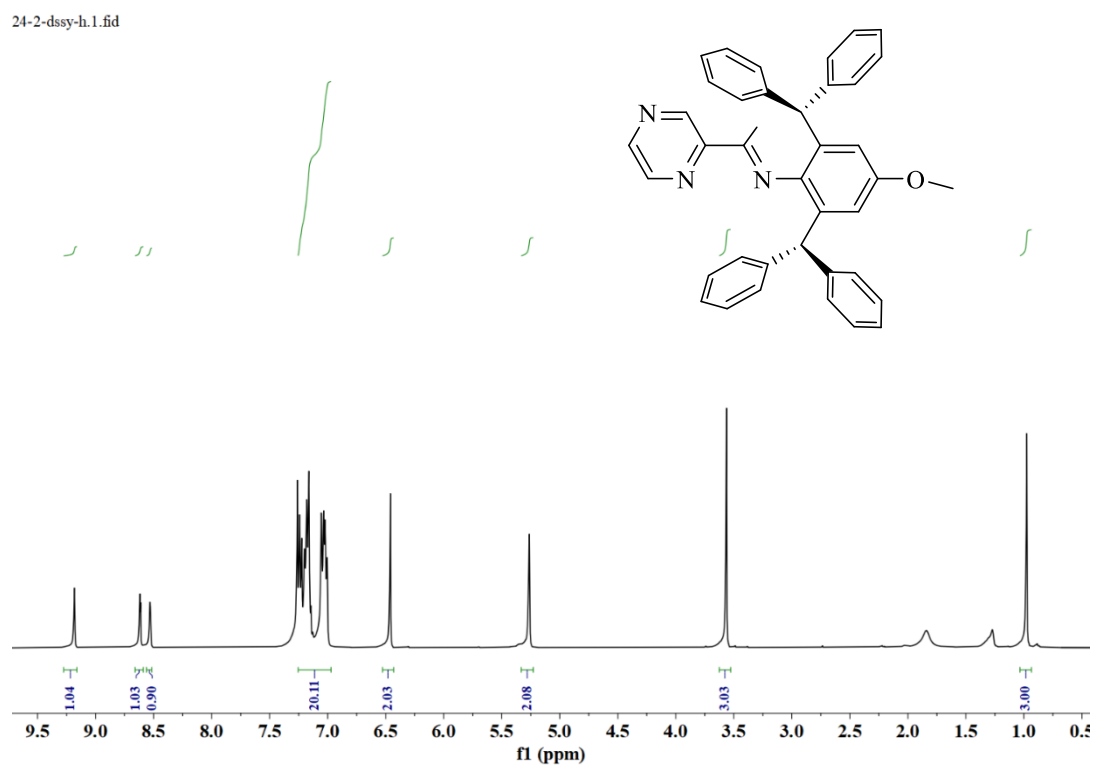
24-2-dssy-h.2.fid



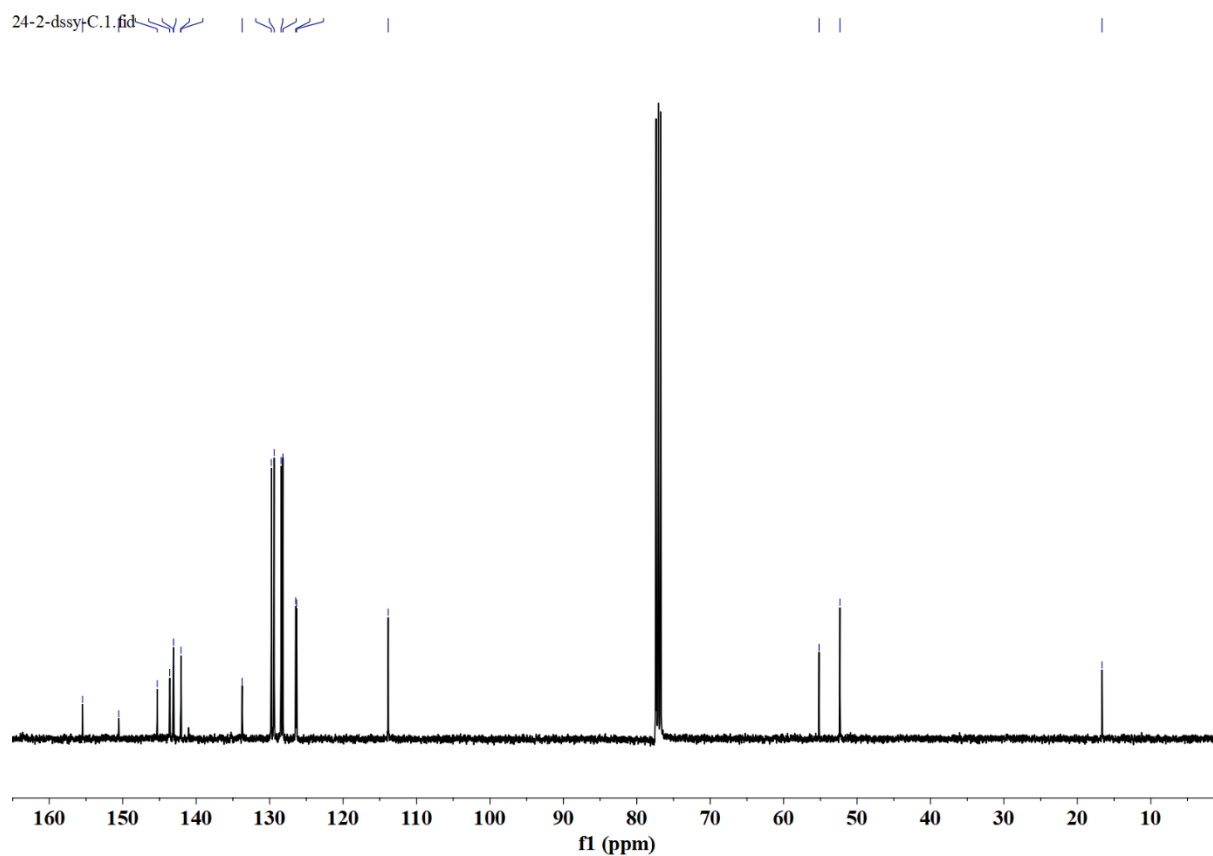
附图 5-1 L1 的 ^1H NMR



附图 5-2 L1 的 ^{13}C NMR

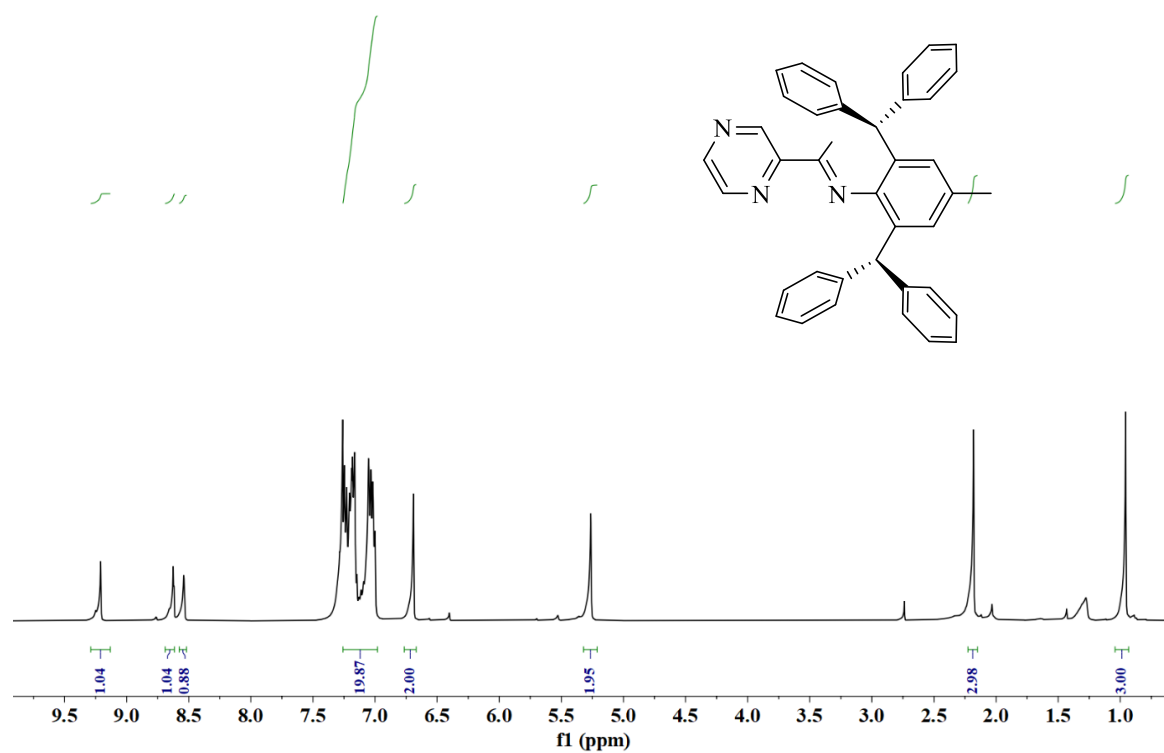


附图 5-3 L2 的 ^1H NMR

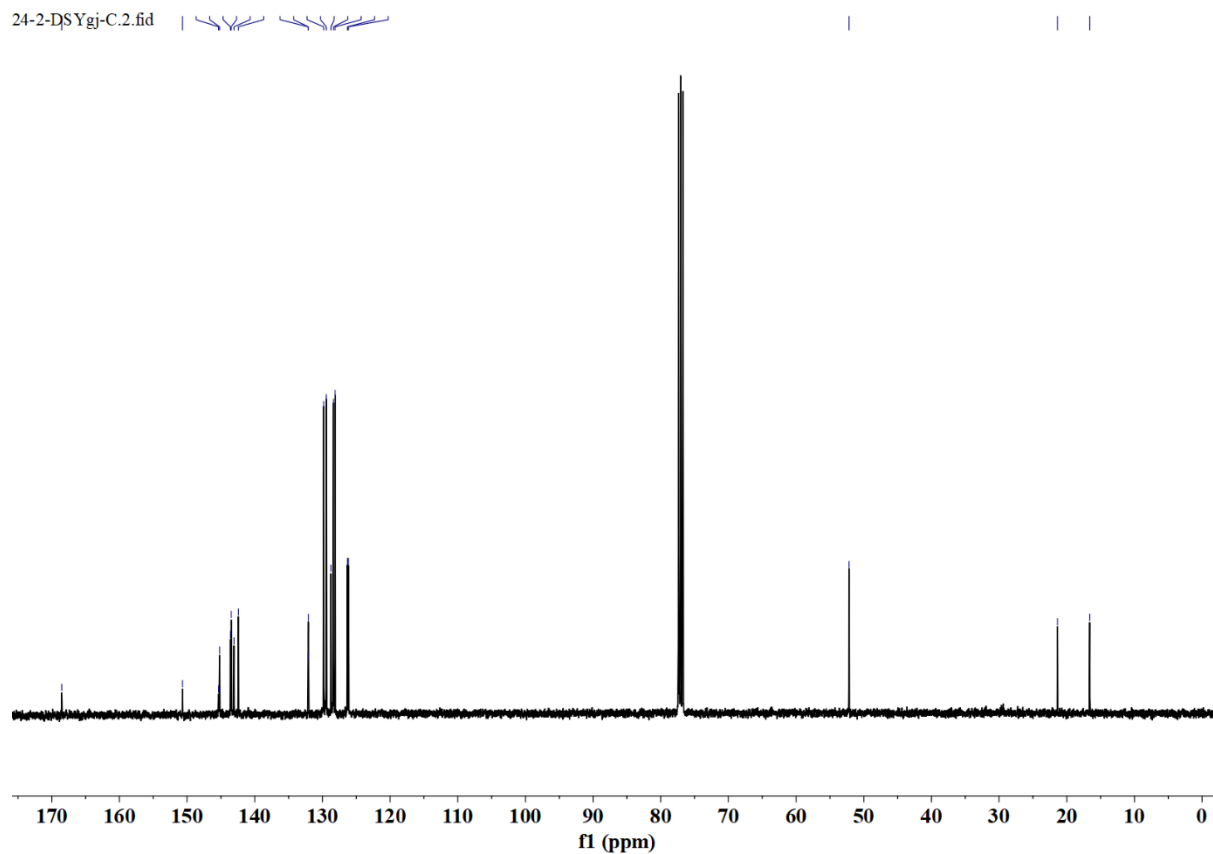


附图 5-4 L2 的 ^{13}C NMR

Desktop.26.fid

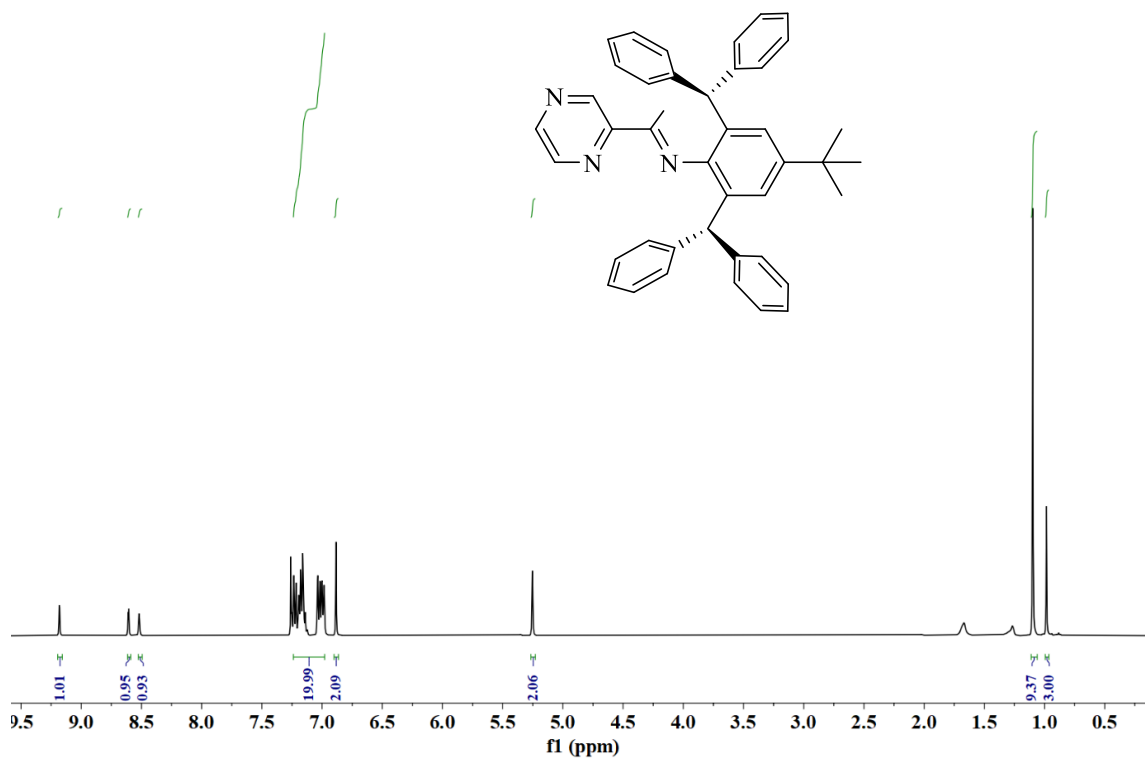


附图 5-5 L3 的 ^1H NMR

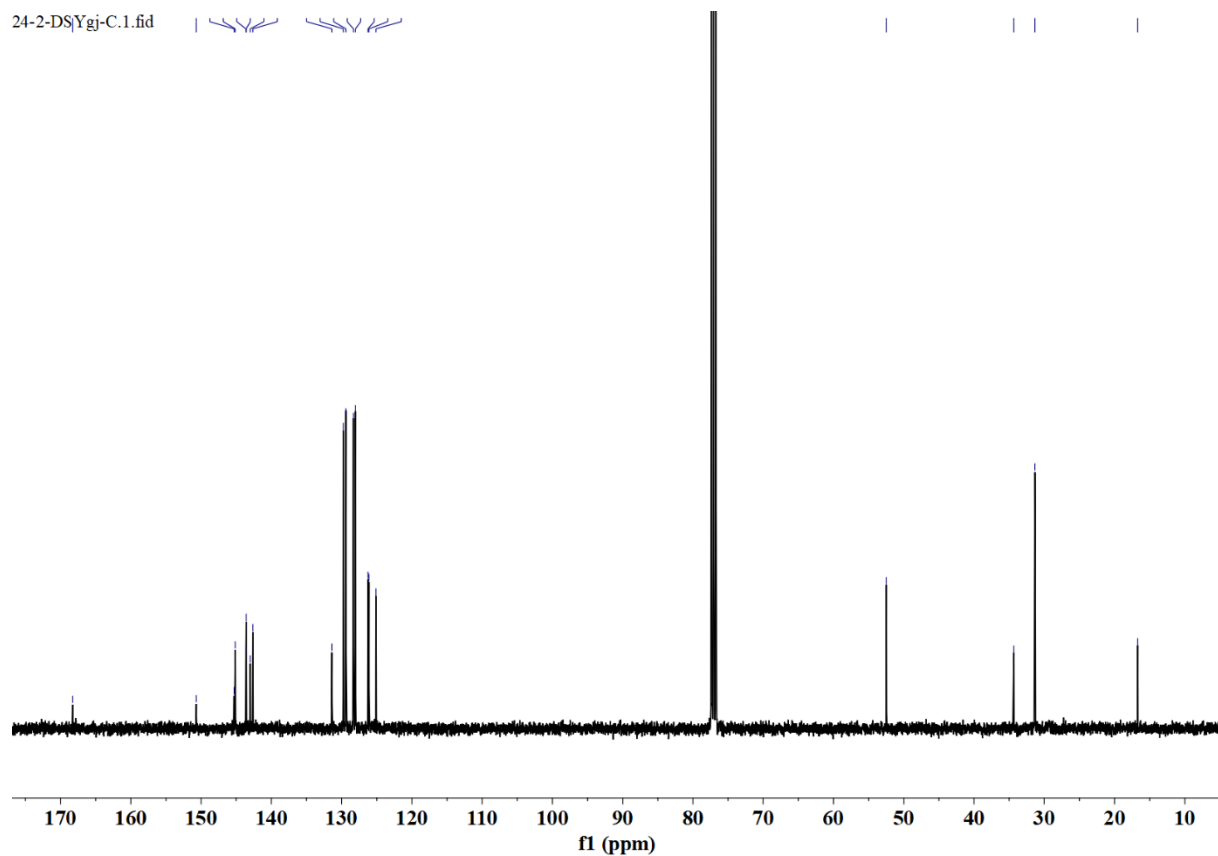


附图 5-6 L3 的 ^{13}C NMR

24-2-DSYgj-H.1.fid

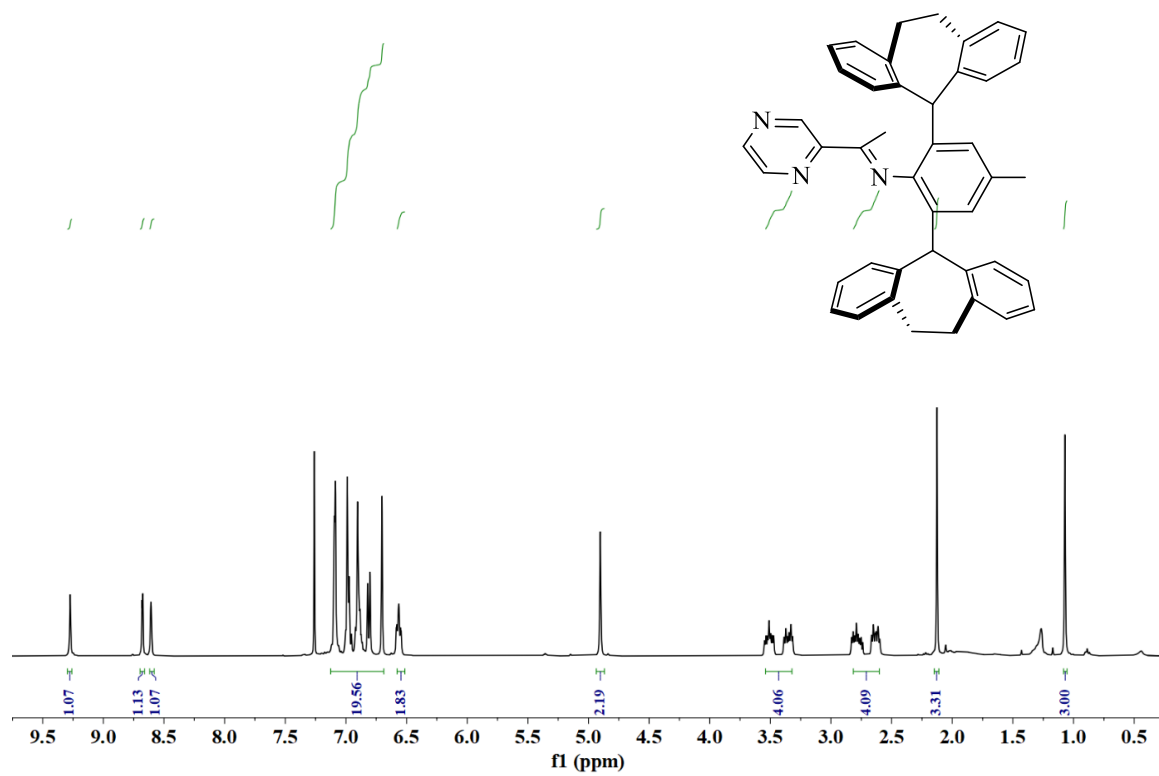


附图 5-7 L4 的 ^1H NMR

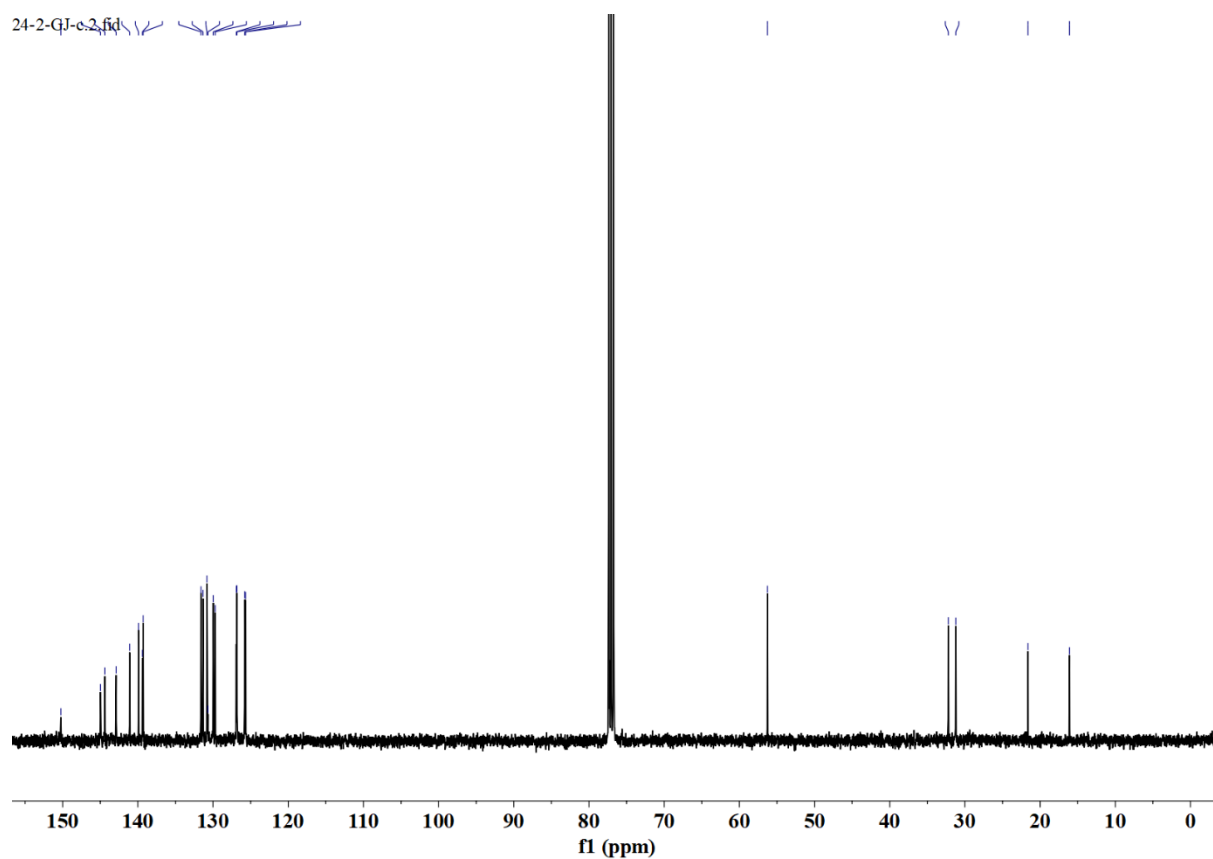


附图 5-8 L4 的 ^{13}C NMR

24-2-GJ-H.3.fid

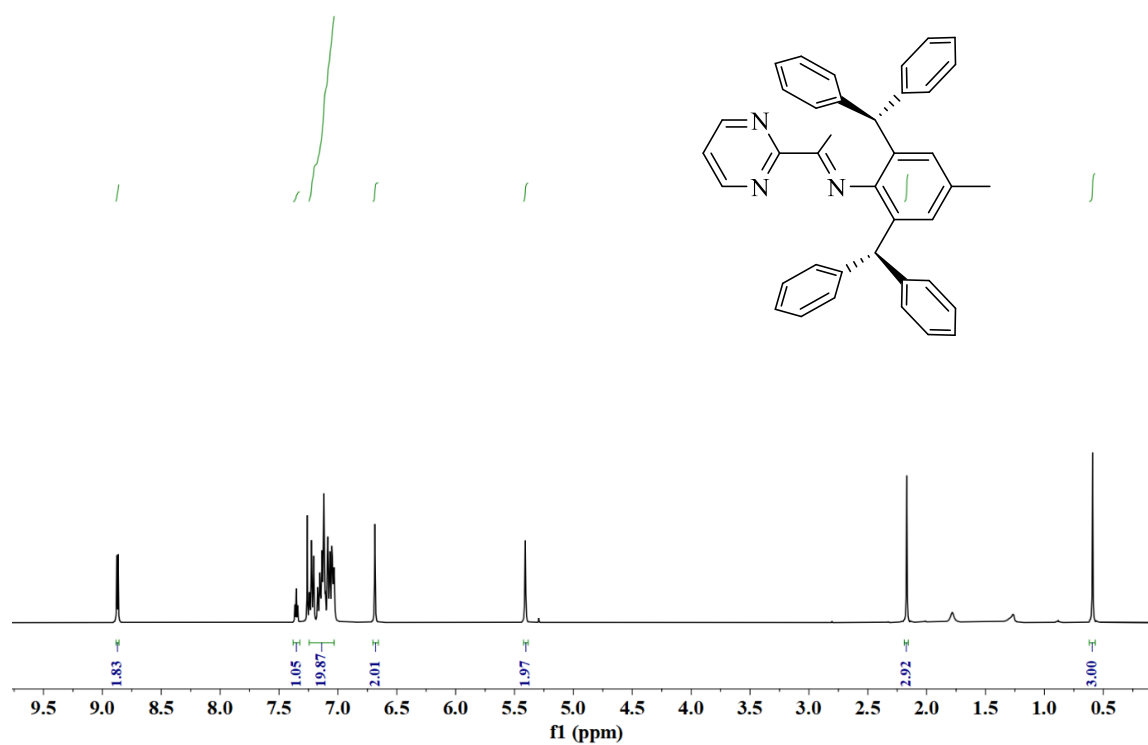


附图 5-9 L5 的 ^1H NMR

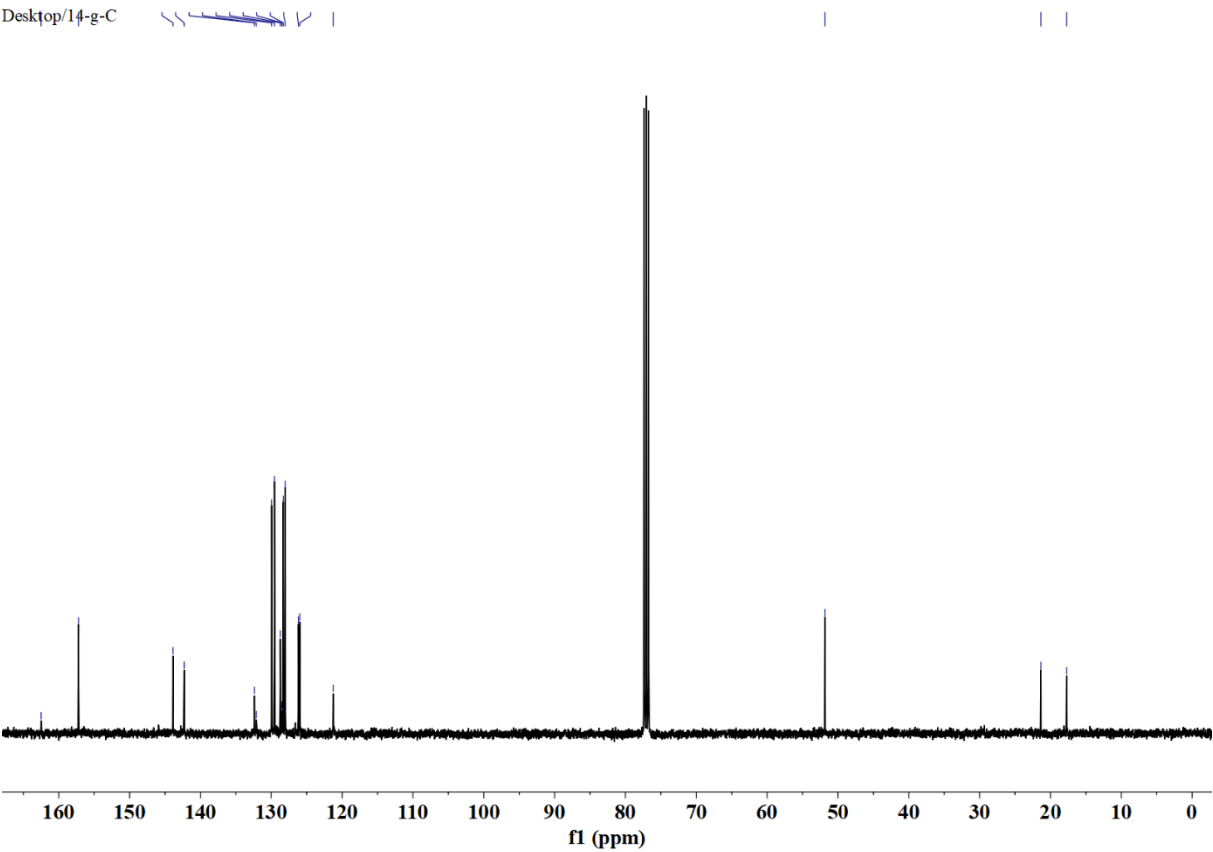


附图 5-10 L5 的 ^{13}C NMR

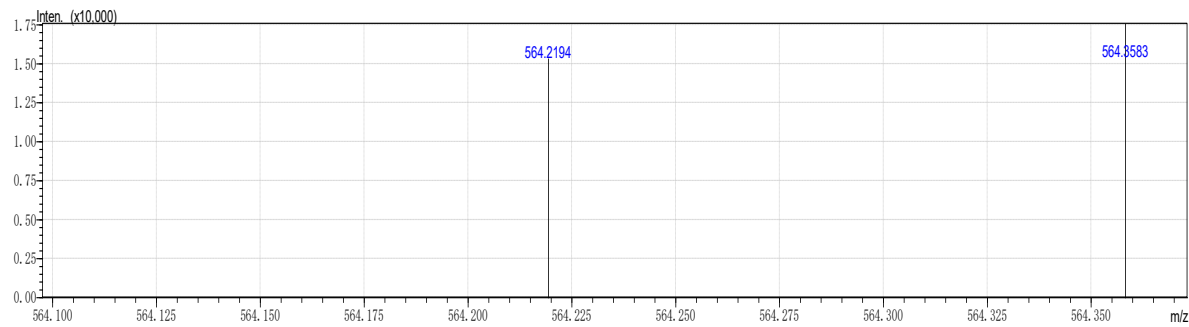
Desktop.6.fid



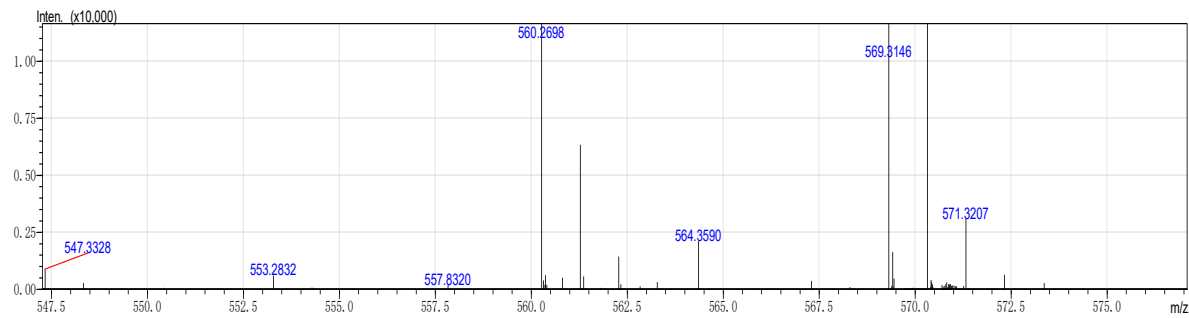
附图 5-11 L6 的 ^1H NMR



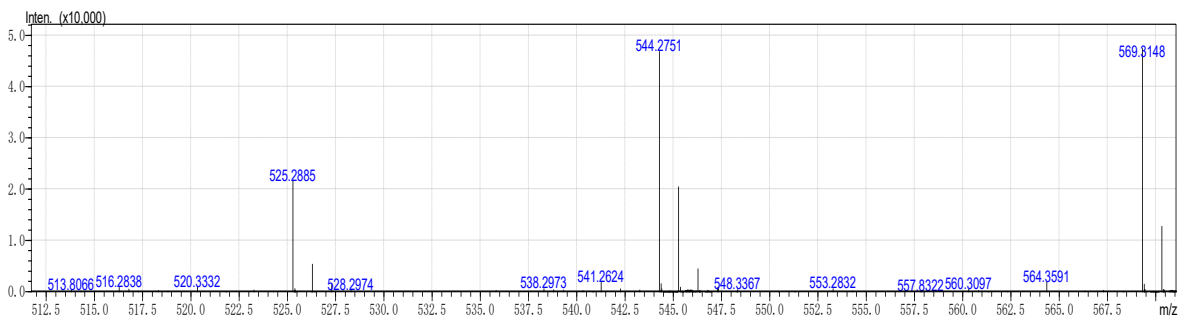
附图 5-12 L6 的 ¹³C NMR



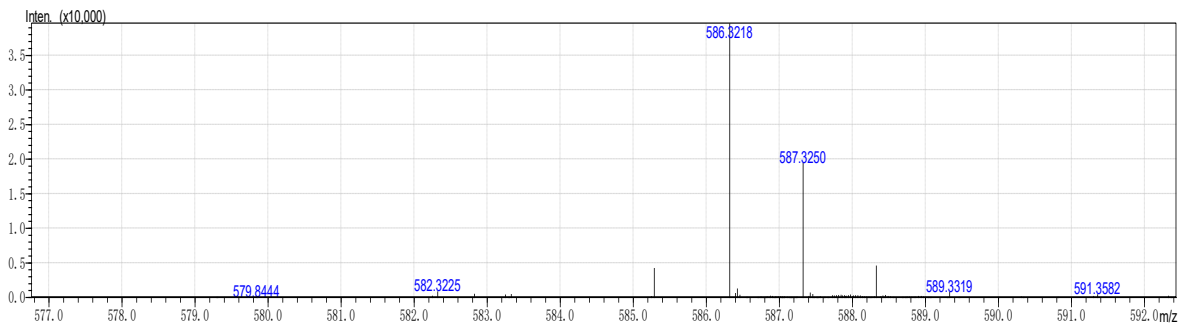
附图 5-13 L1 的质谱



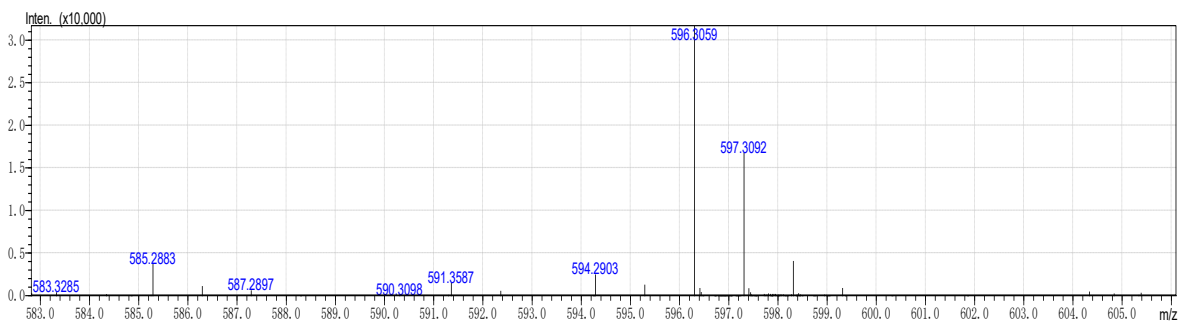
附图 5-14 L2 的质谱



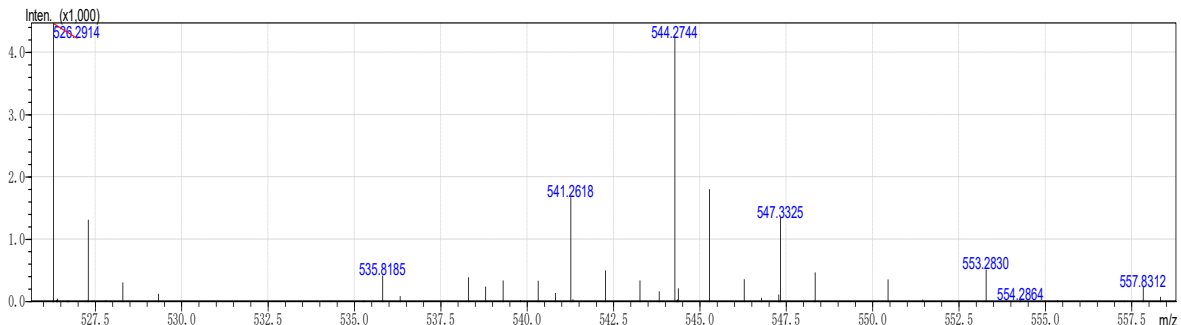
附图 5-15 L3 的质谱



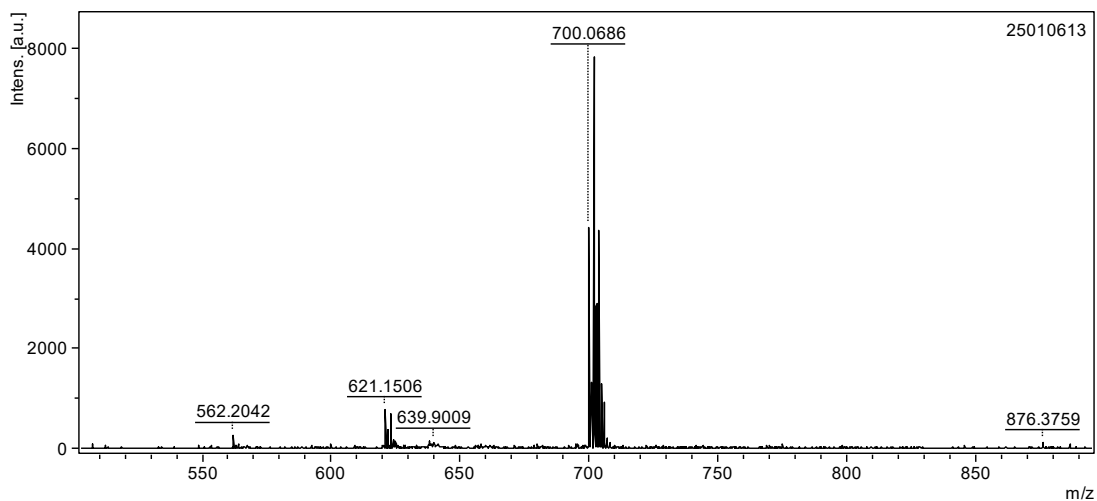
附图 5-16 L4 的质谱



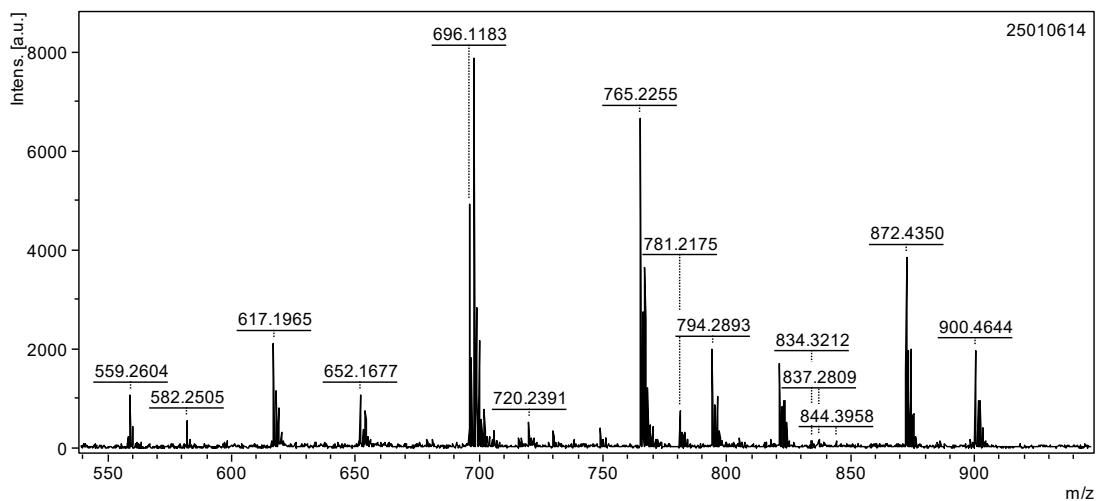
附图 5-17 L5 的质谱



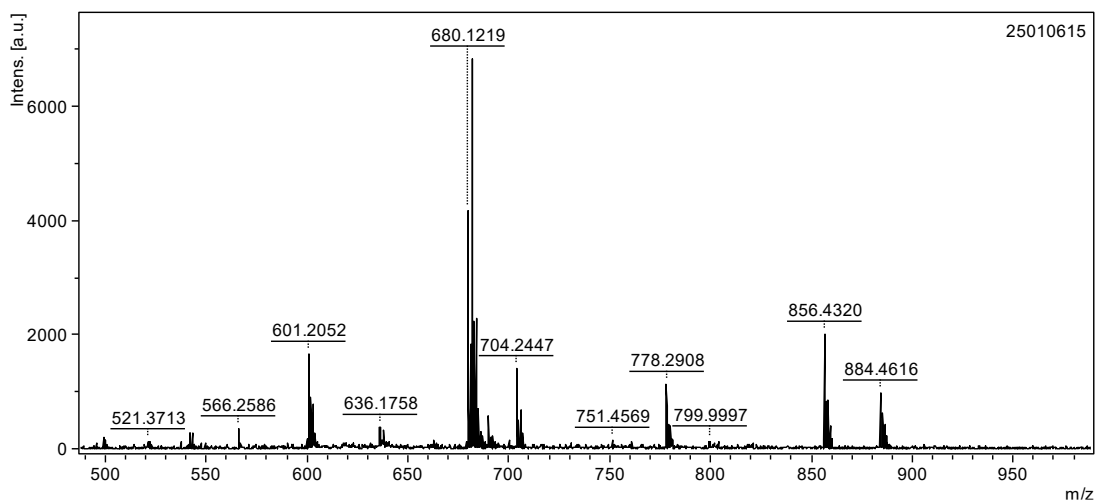
附图 5-18 L6 的质谱



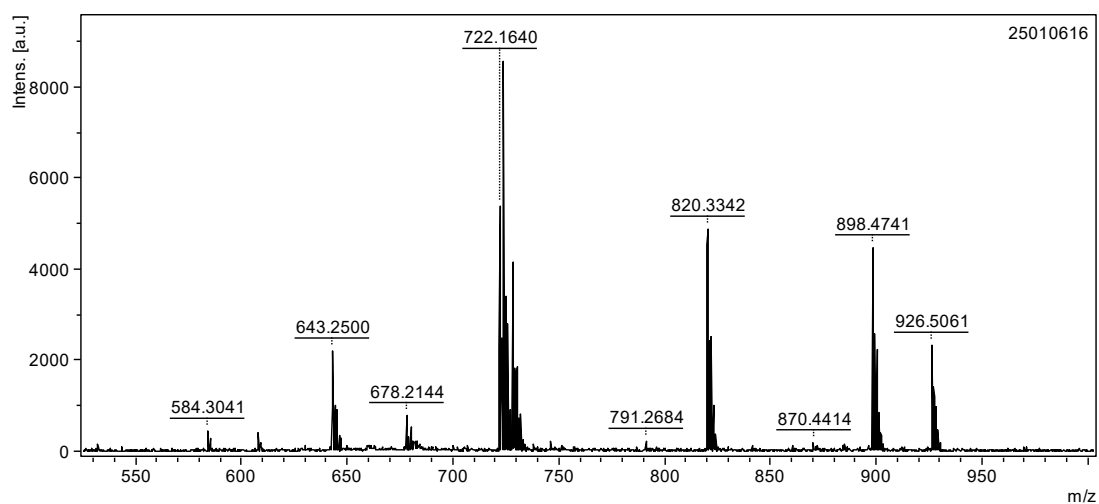
附图 5-19 Ni1 的质谱



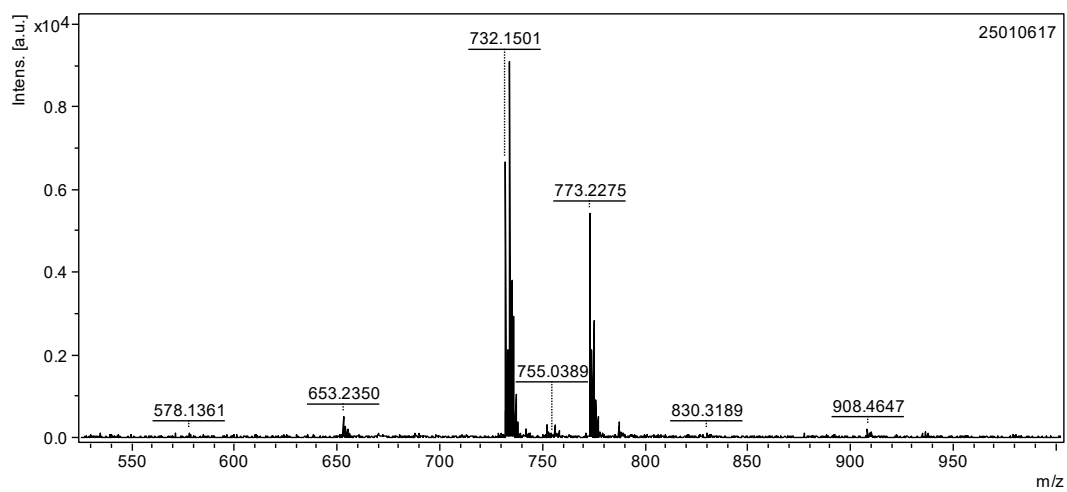
附图 5-20 Ni2 的质谱



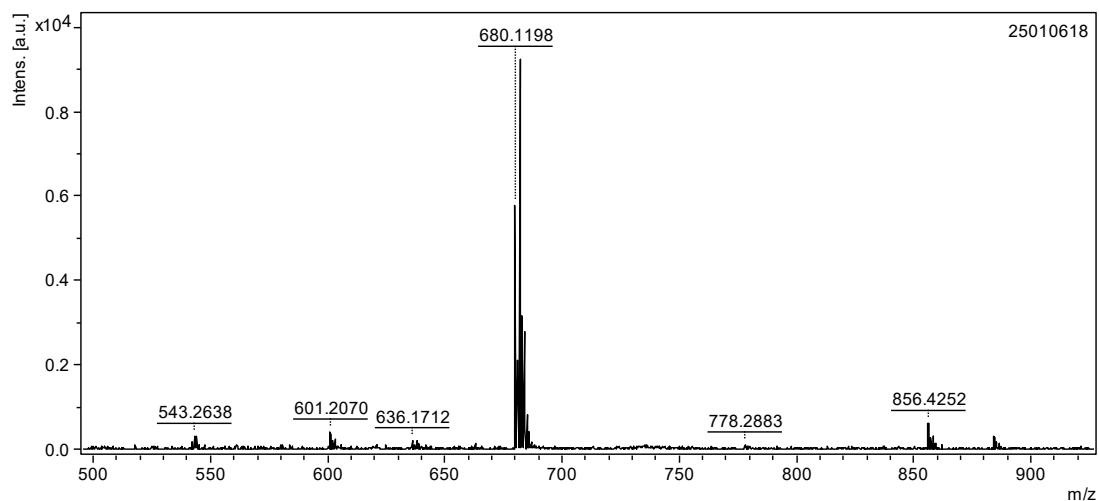
附图 5-21 Ni3 的质谱



附图 5-22 Ni4 的质谱

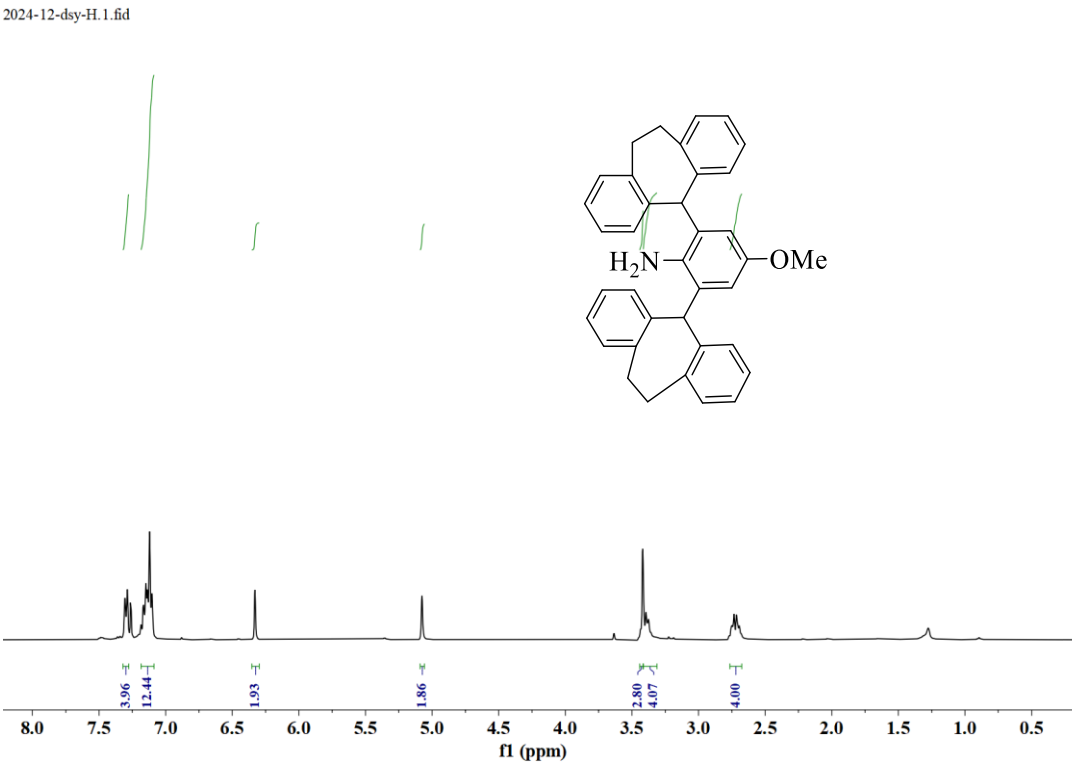


附图 5-23 Ni5 的质谱

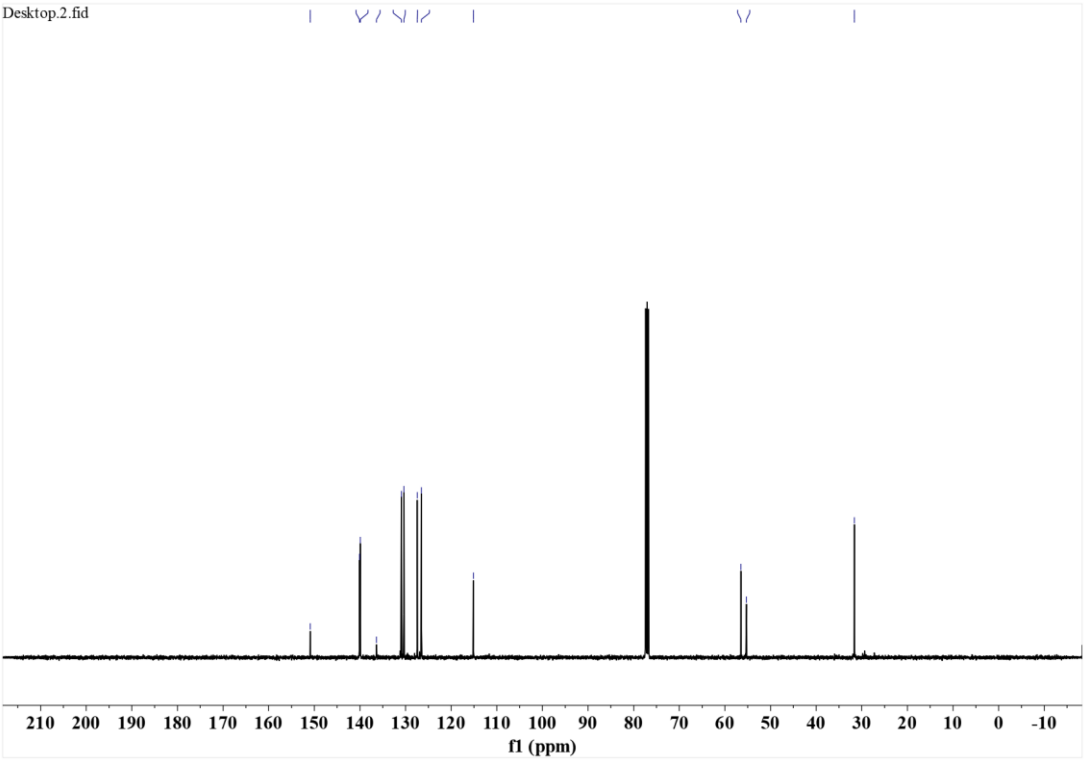


附图 5-24 Ni6 的质谱

第 6 章

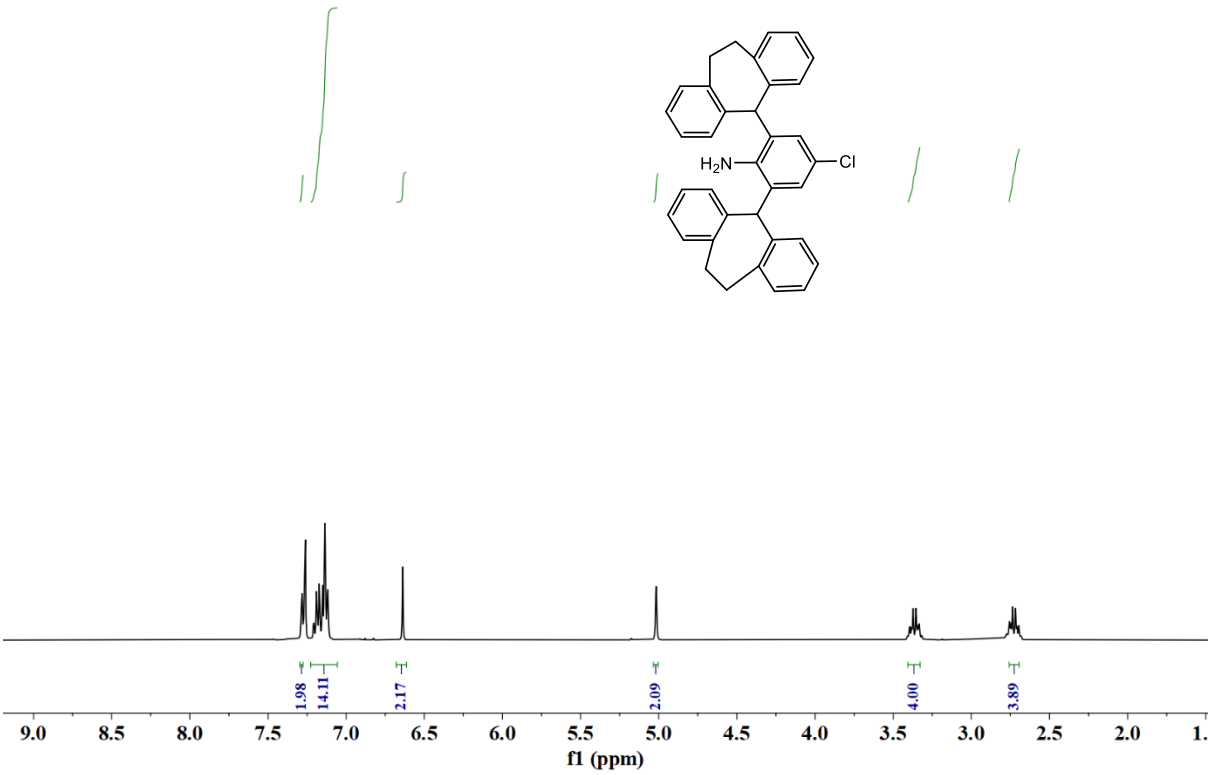


附图 6-1 A2 的 ^1H NMR

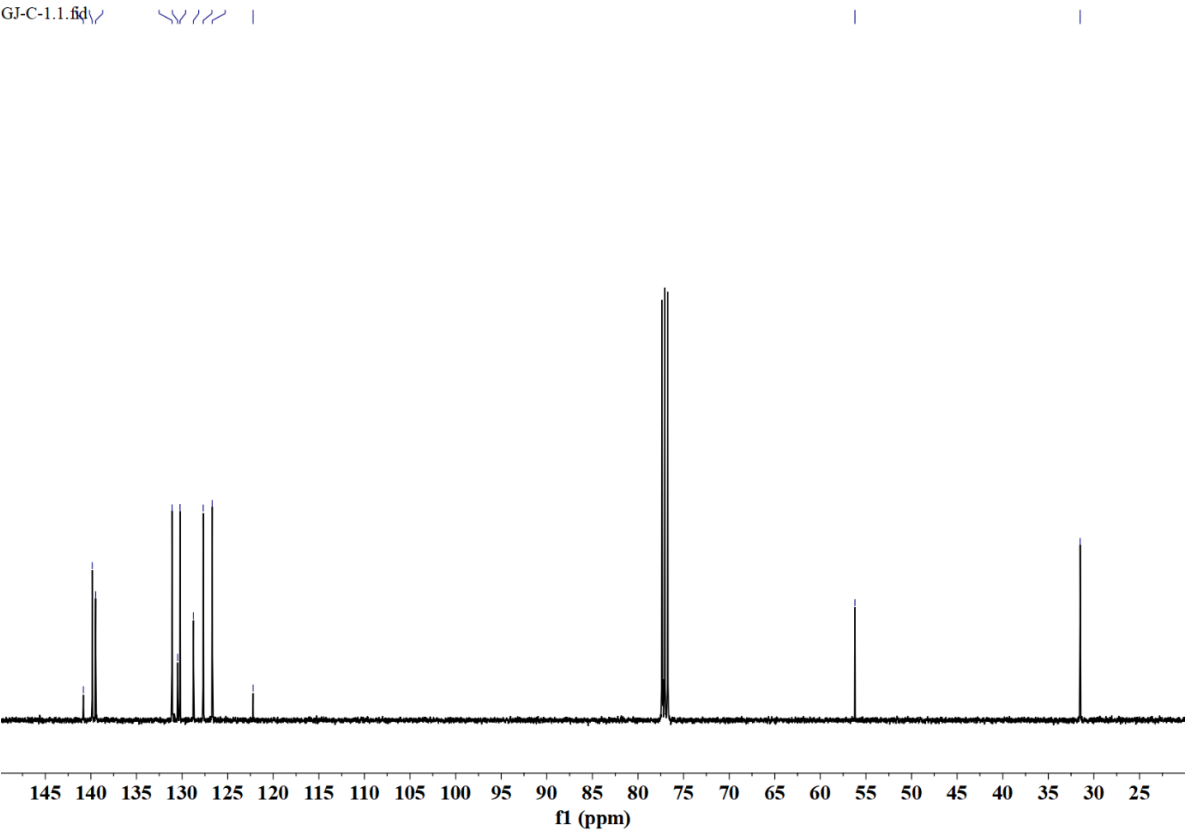


附图 6-2 A2 的 ^{13}C NMR

2024-1-dsy-10-H.1.fid

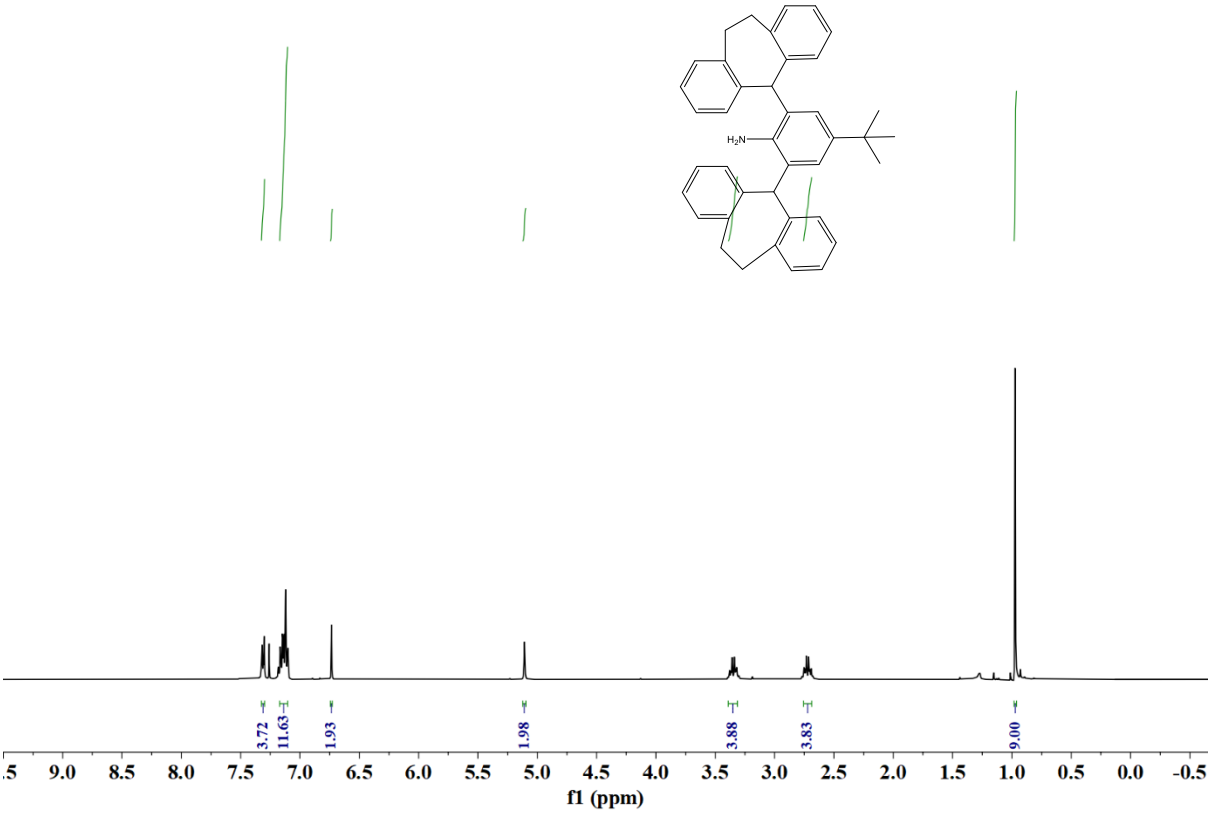


附图 6-3 A3 的 ¹H NMR

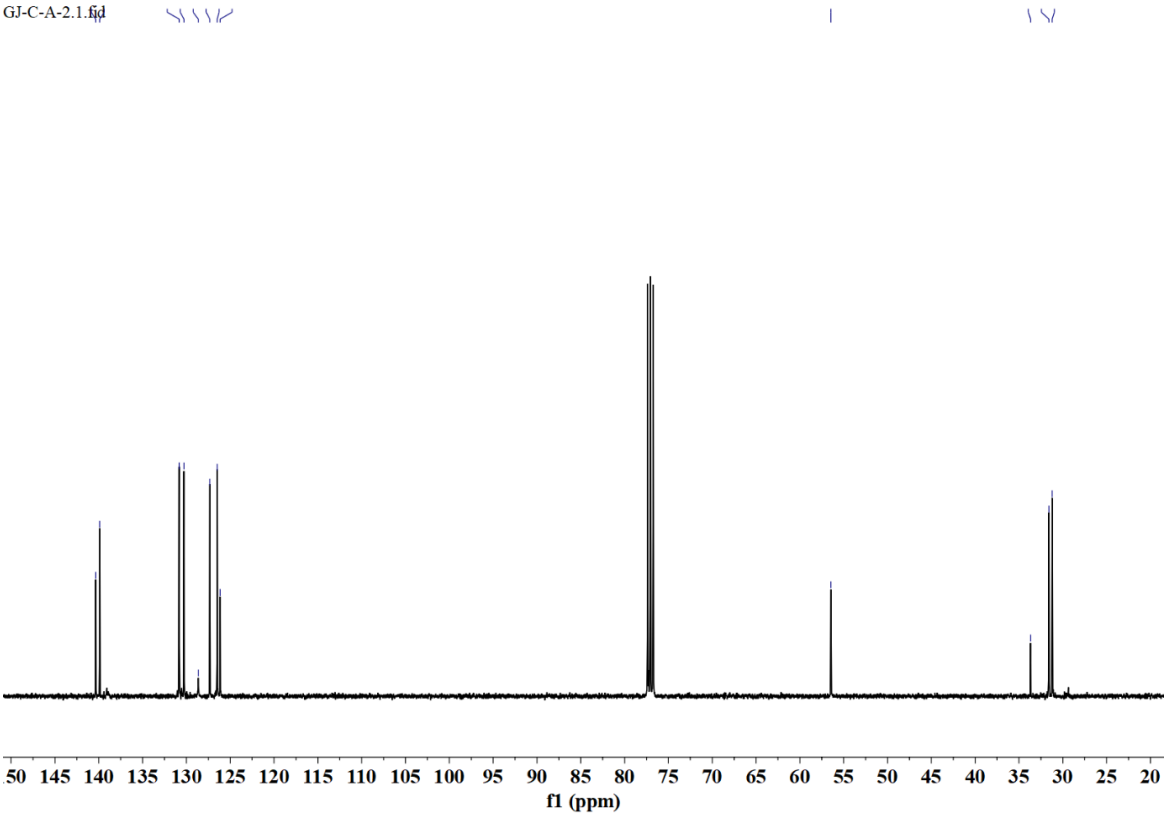


附图 6-4 A3 的 ¹³C NMR

2024-10-dsy-H.1.fid

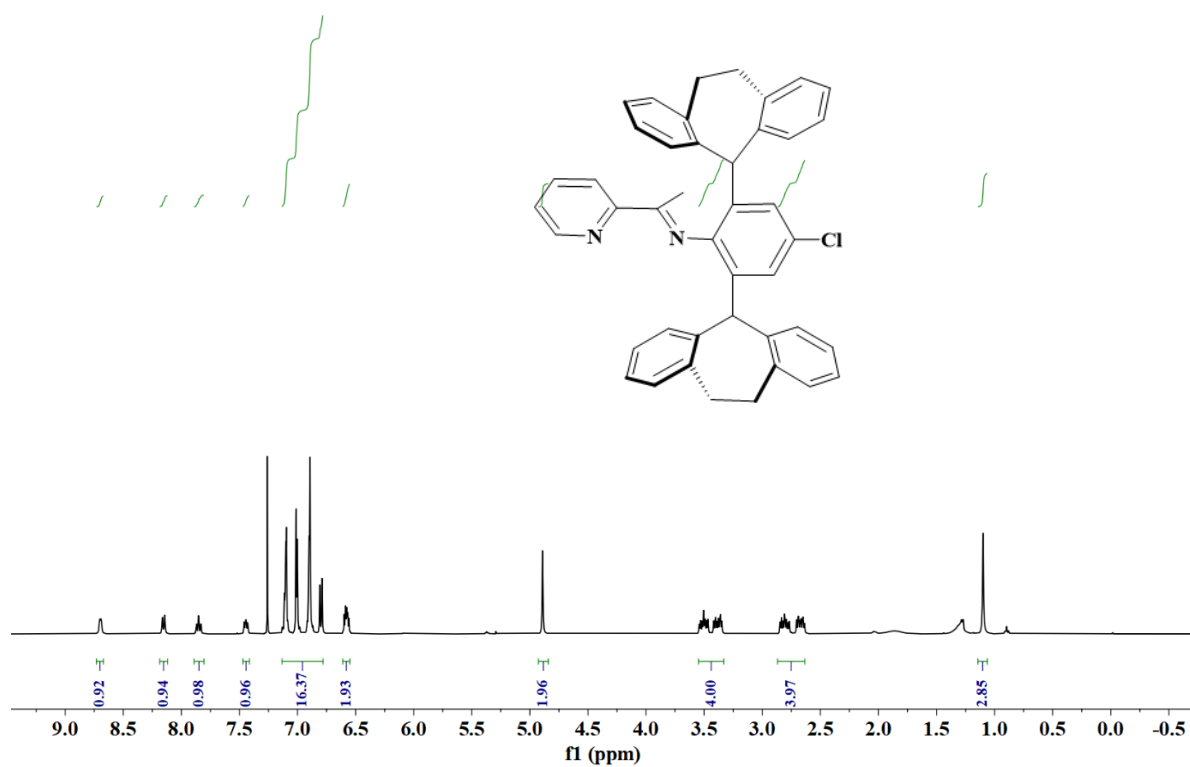


附图 6-5 A4 的 ¹H NMR



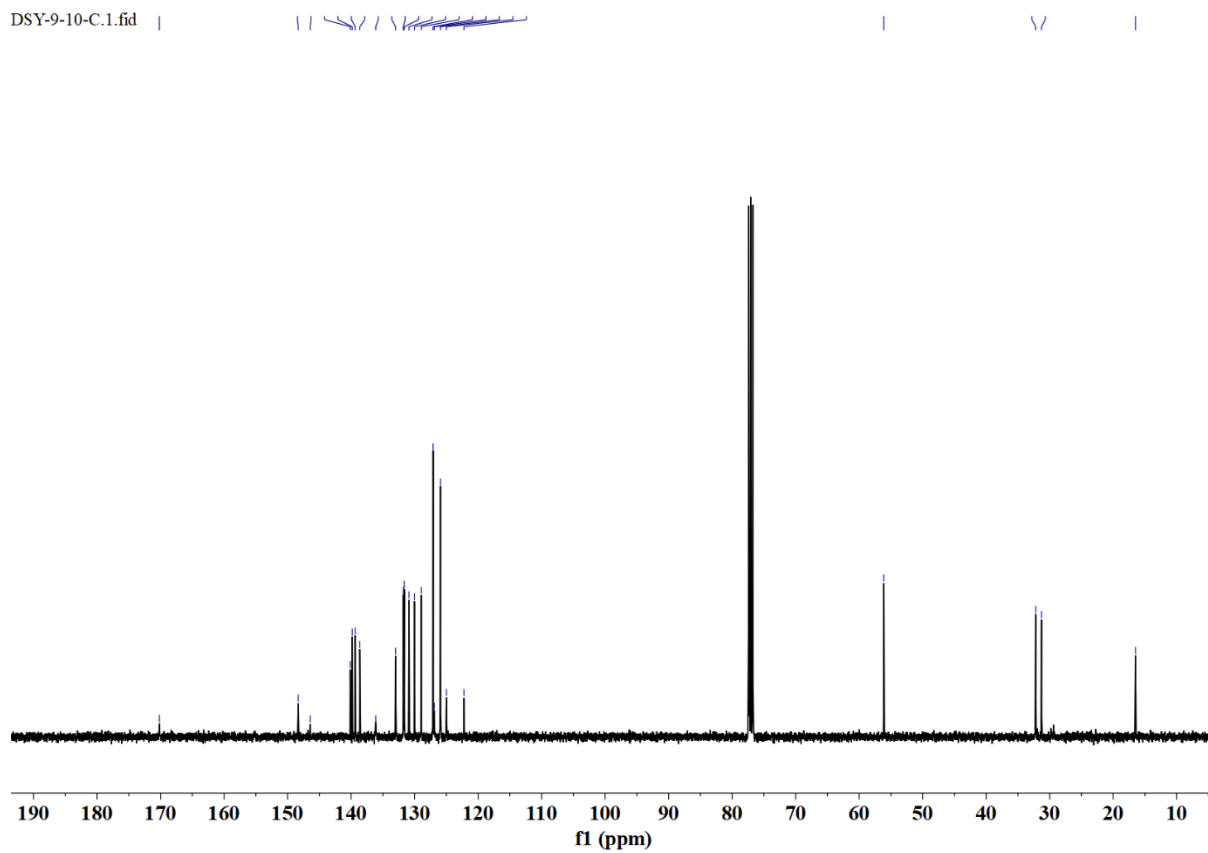
附图 6-6 A4 的 ¹³C NMR

DSY-9-10-H-1.2.fid



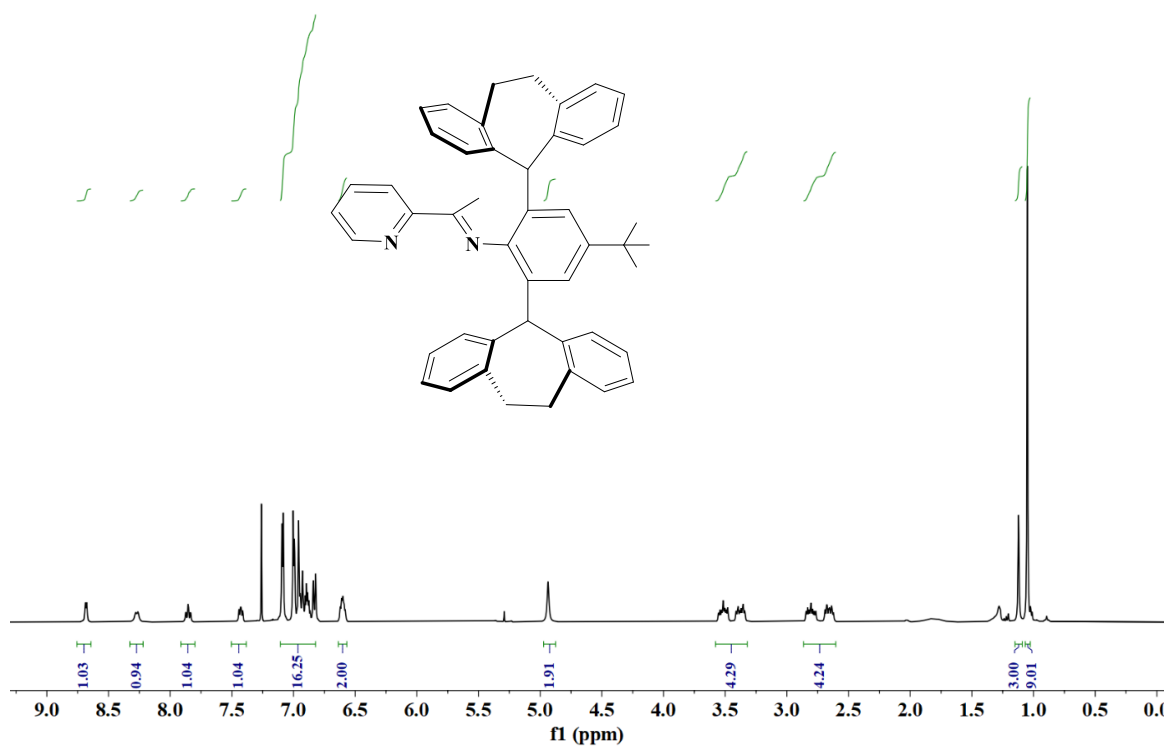
附图 6-7 L1 的 ^1H NMR

DSY-9-10-C-1.fid



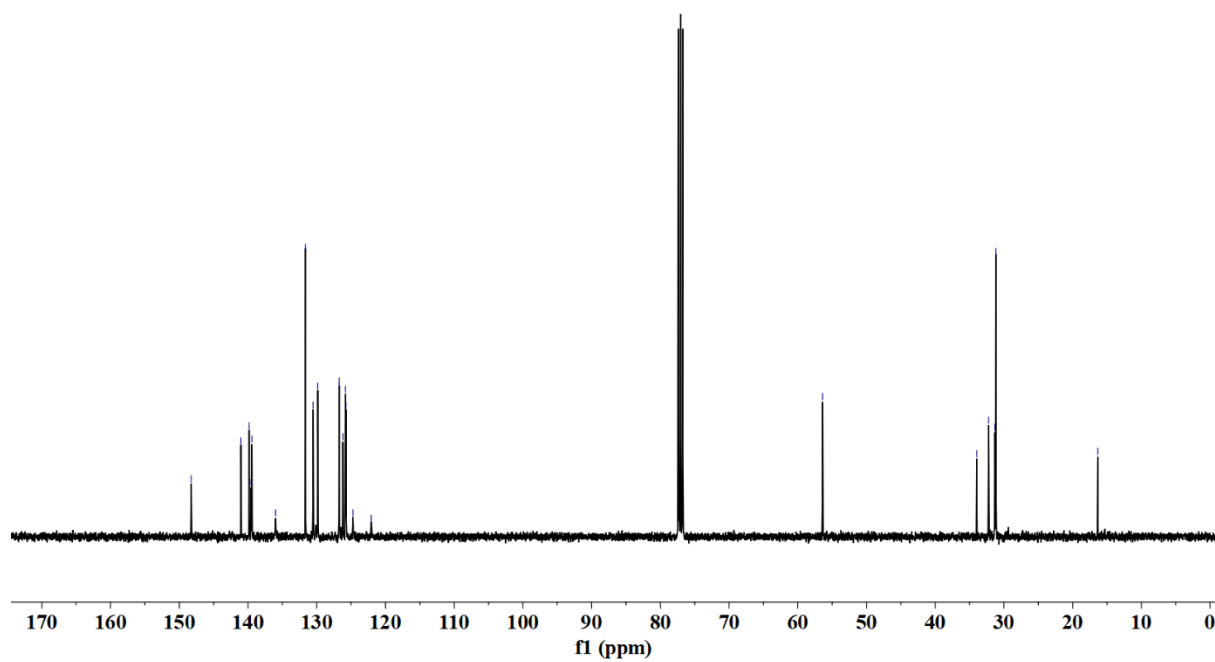
附图 6-8 L1 的 ^{13}C NMR

24-2-dsy-H.5.fid



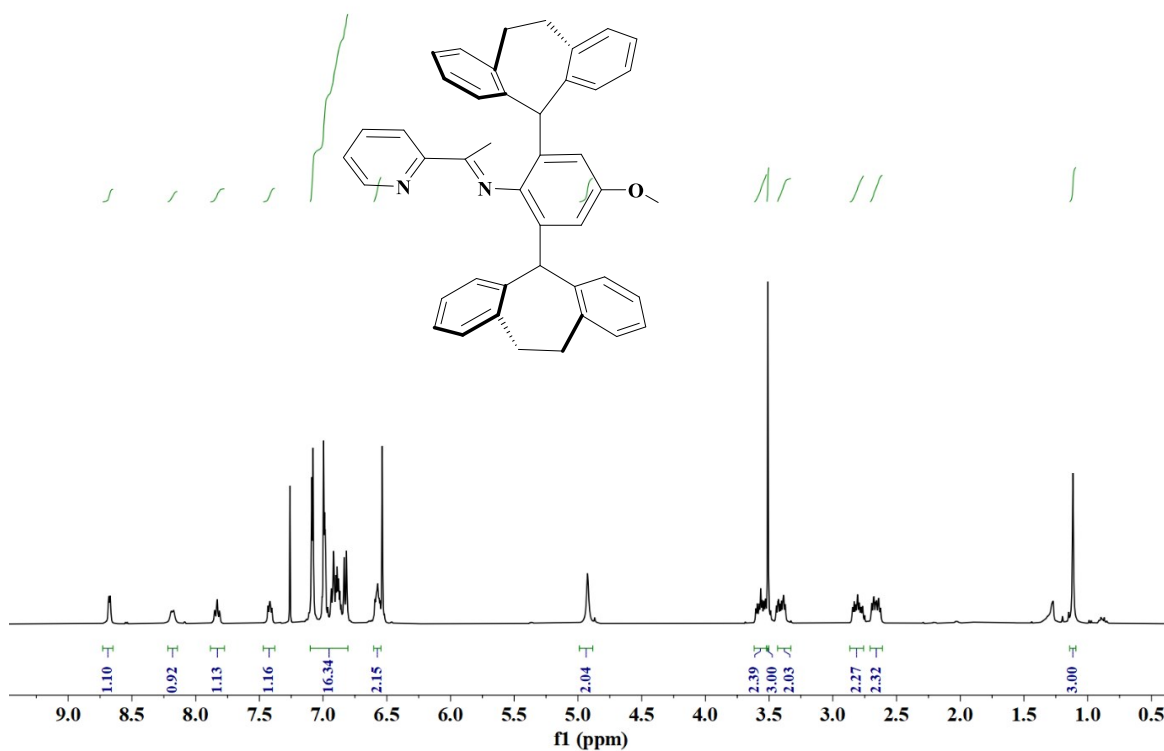
附图 6-9 L3 的 ¹H NMR

2024-8-dsy-C/GJ-A3-C



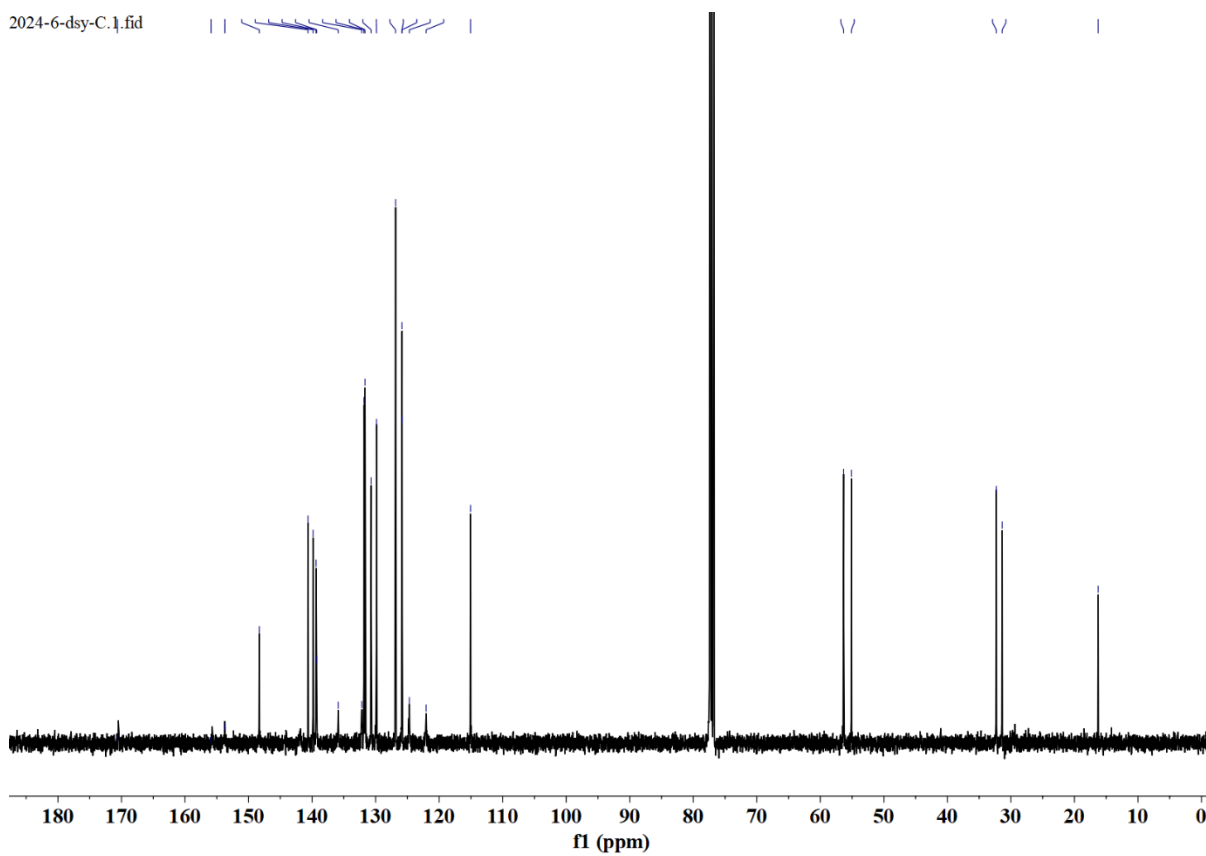
附图 6-10 L3 的 ¹³C NMR

2024-6-dsy-H.1.fid



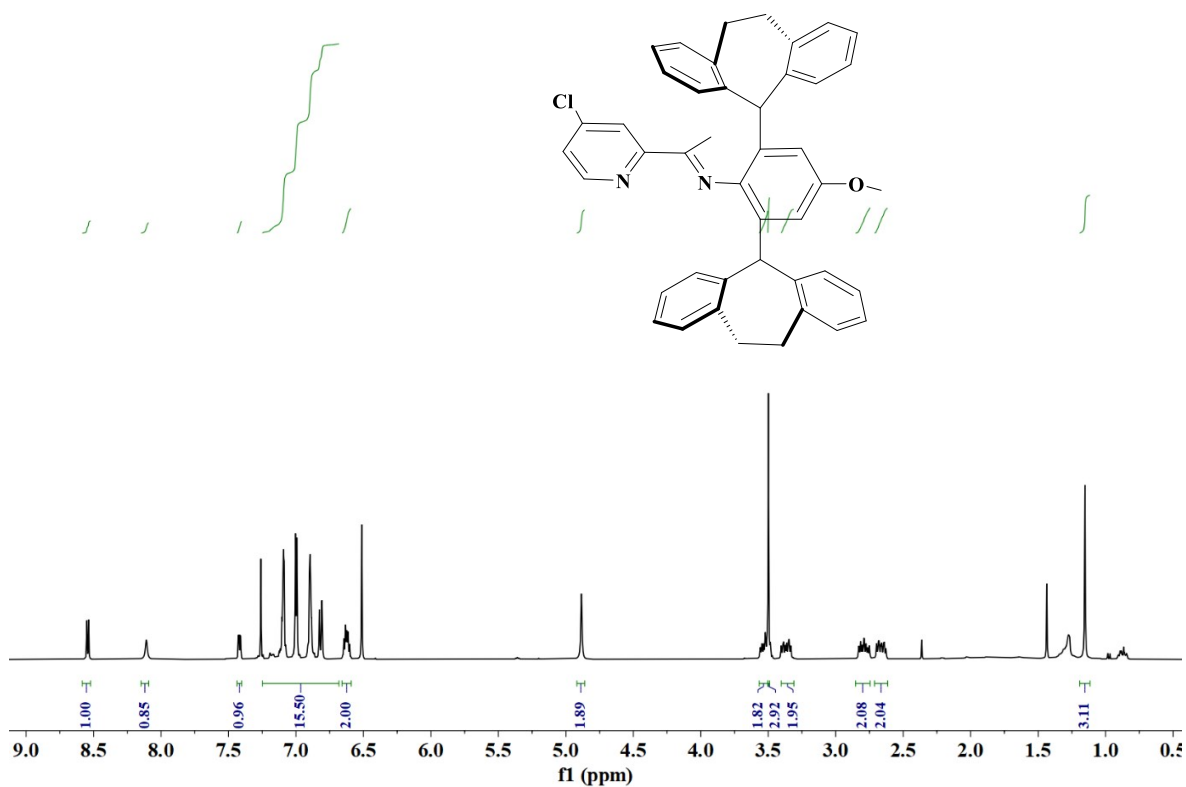
附图 6-11 L4 的 ^1H NMR

2024-6-dsy-C.1.fid



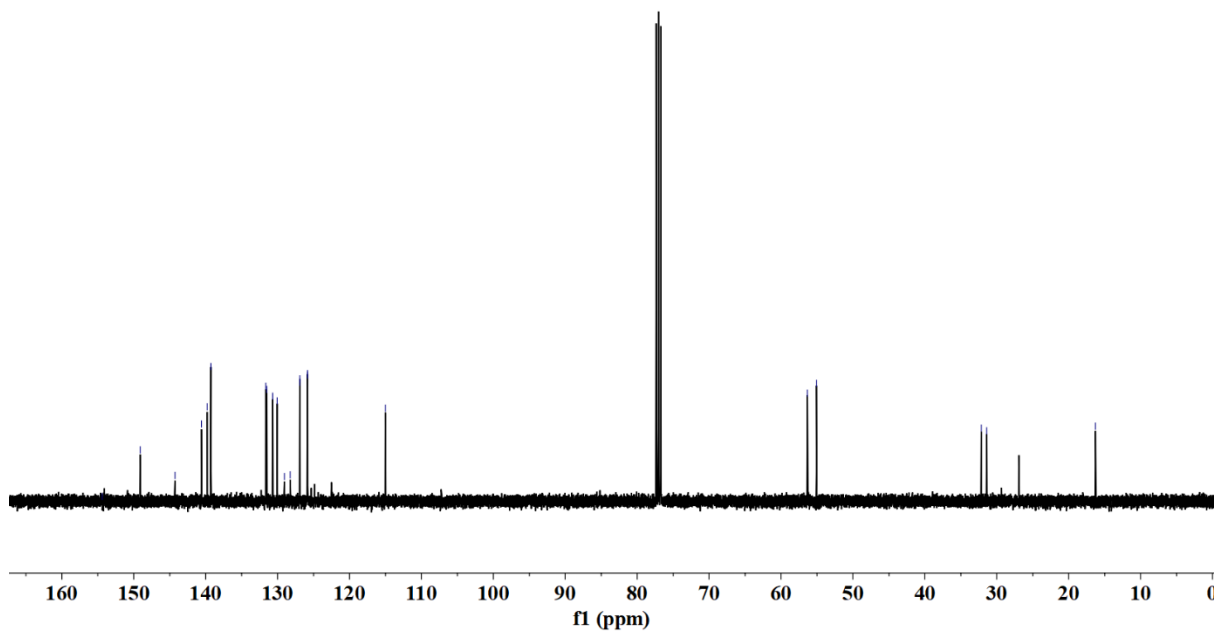
附图 6-12 L4 的 ^{13}C NMR

2024-5-dsy-H.1.fid



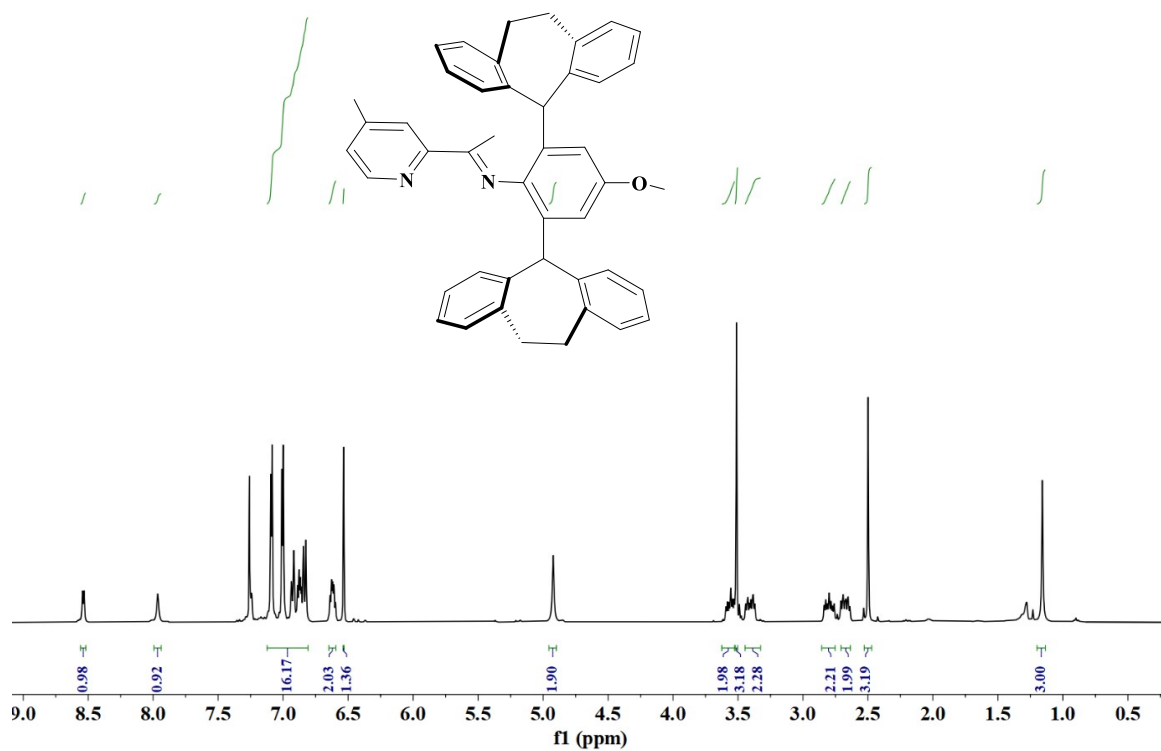
附图 6-13 L5 的 ^1H NMR

2024-5-dsy-Q.1.fid

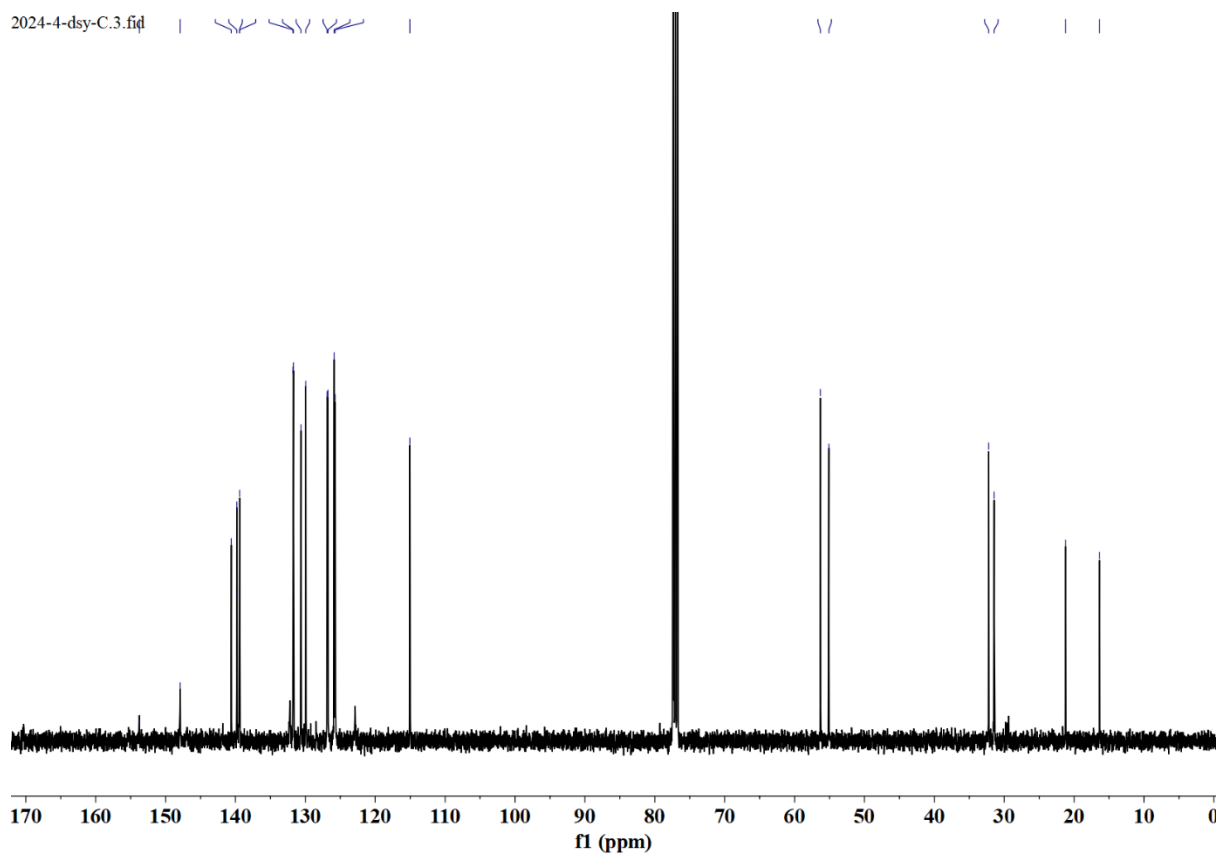


附图 6-14 L5 的 ^{13}C NMR

2024-4-dsy-H.3.fid

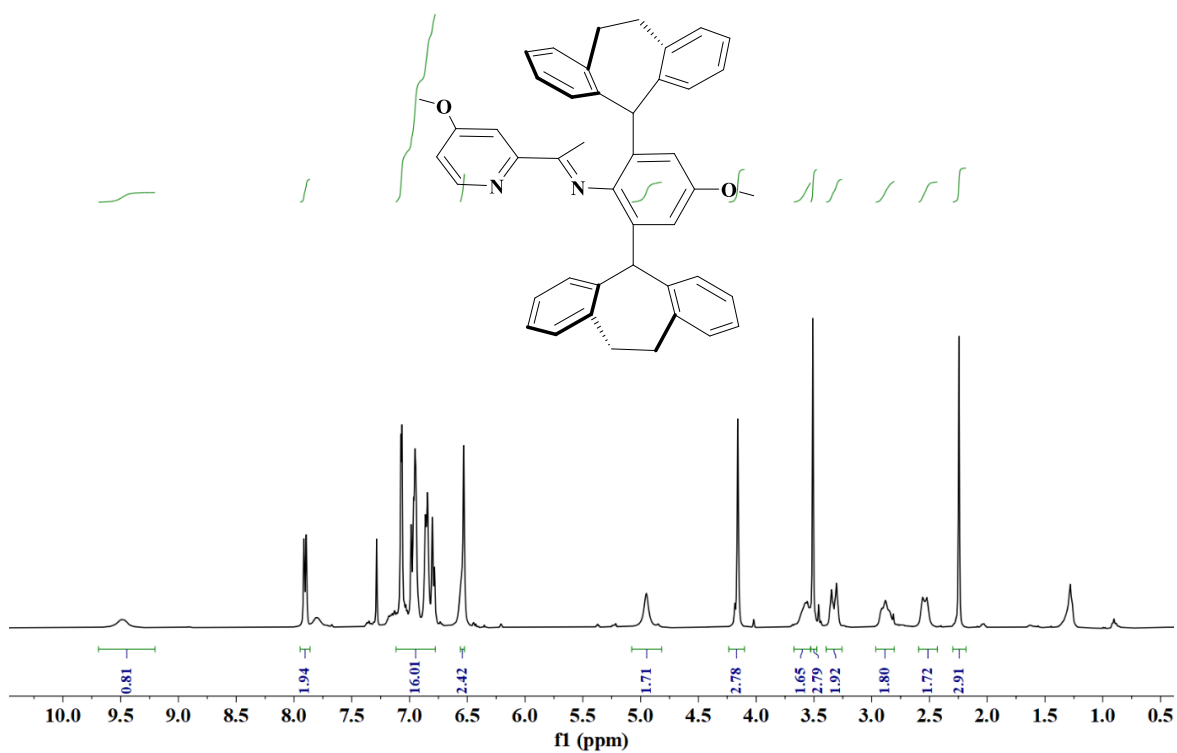


附图 6-15 L6 的 ¹H NMR

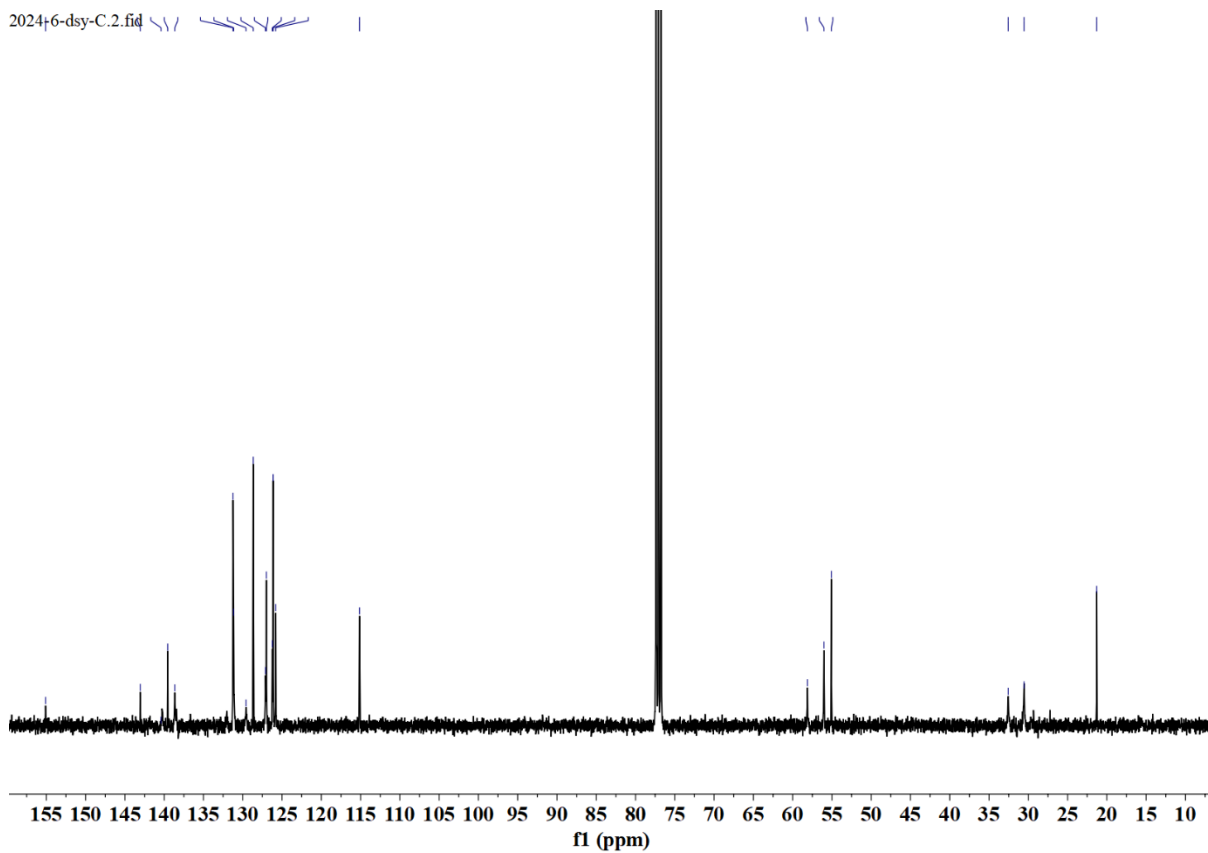


附图 6-16 L6 的 ¹³C NMR

2024-6-dsy-H.2.fid

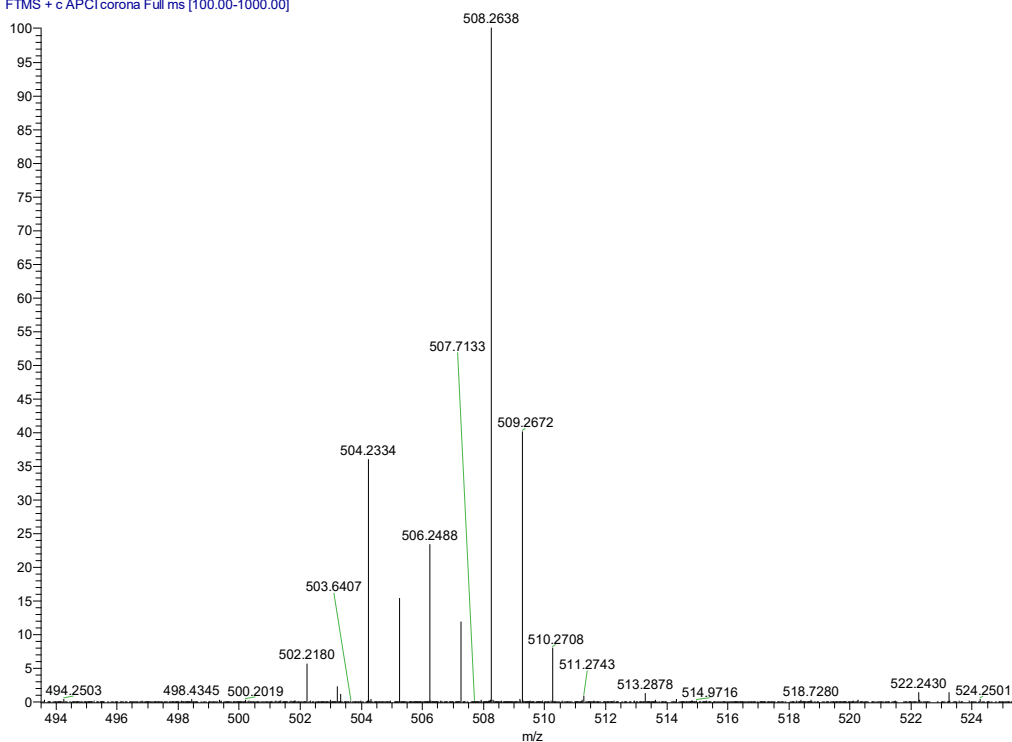


附图 6-17 L7 的 ¹H NMR



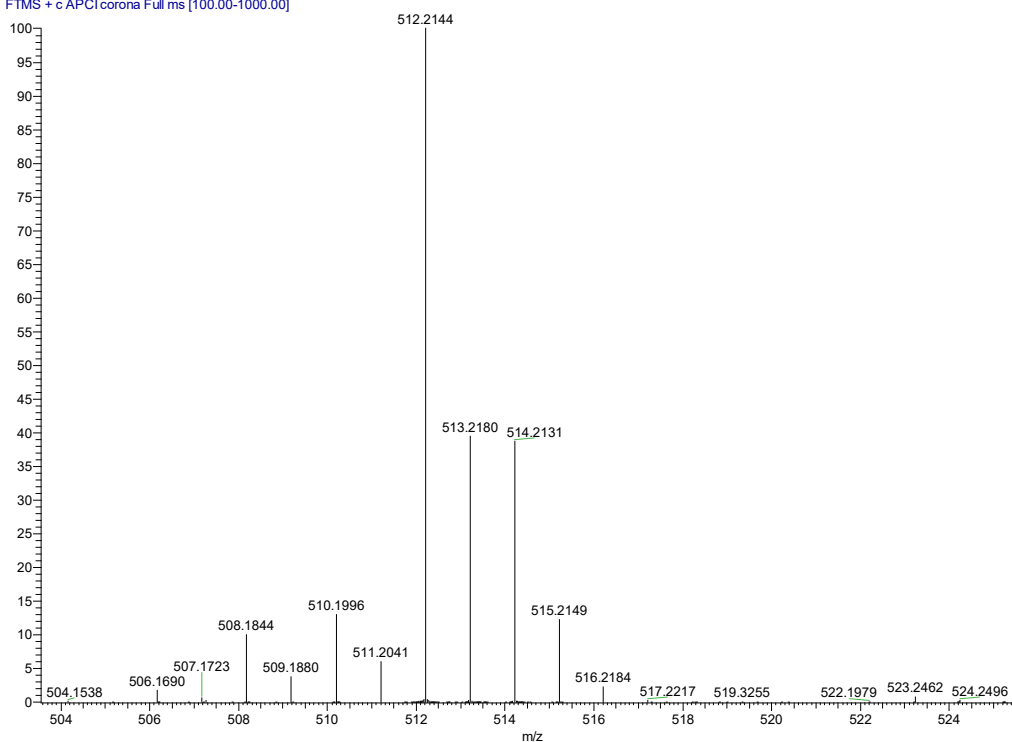
附图 6-18 L7 的 ¹³C NMR

GJ-7 #9 RT: 0.07 AV: 1 SB: 1 0.04 NL: 3.06E7
T: FTMS + c APCI corona Full ms [100.00-1000.00]



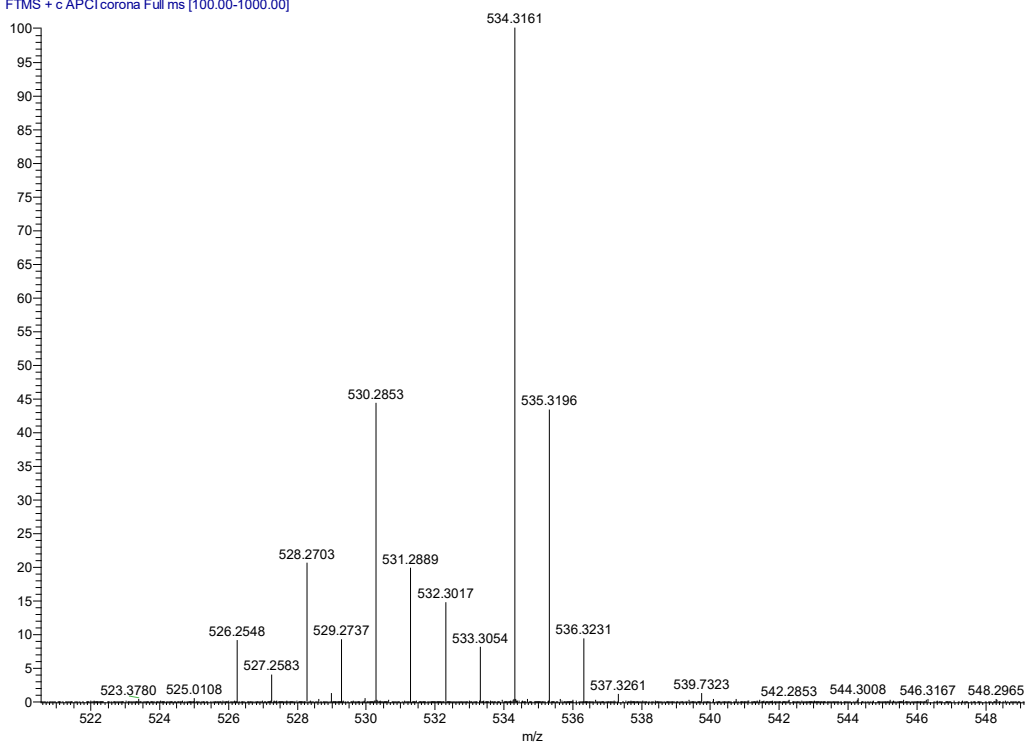
附图 6-19 A2 的质谱

GJ-9 #13 RT: 0.11 AV: 1 SB: 1 0.06 NL: 3.88E7
T: FTMS + c APCI corona Full ms [100.00-1000.00]



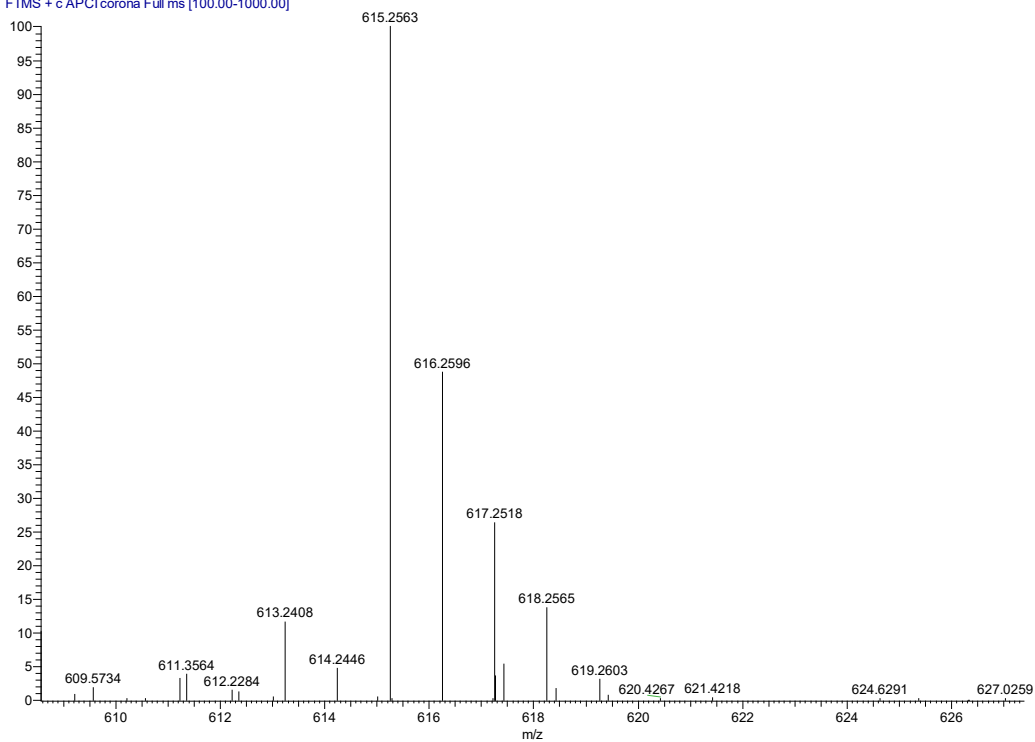
附图 6-20 A3 的质谱

GJ-8 #24 RT: 0.20 AV: 1 SB: 1 0.07 NL: 1.19E7
T: FTMS + c APCI corona Full ms [100.00-1000.00]



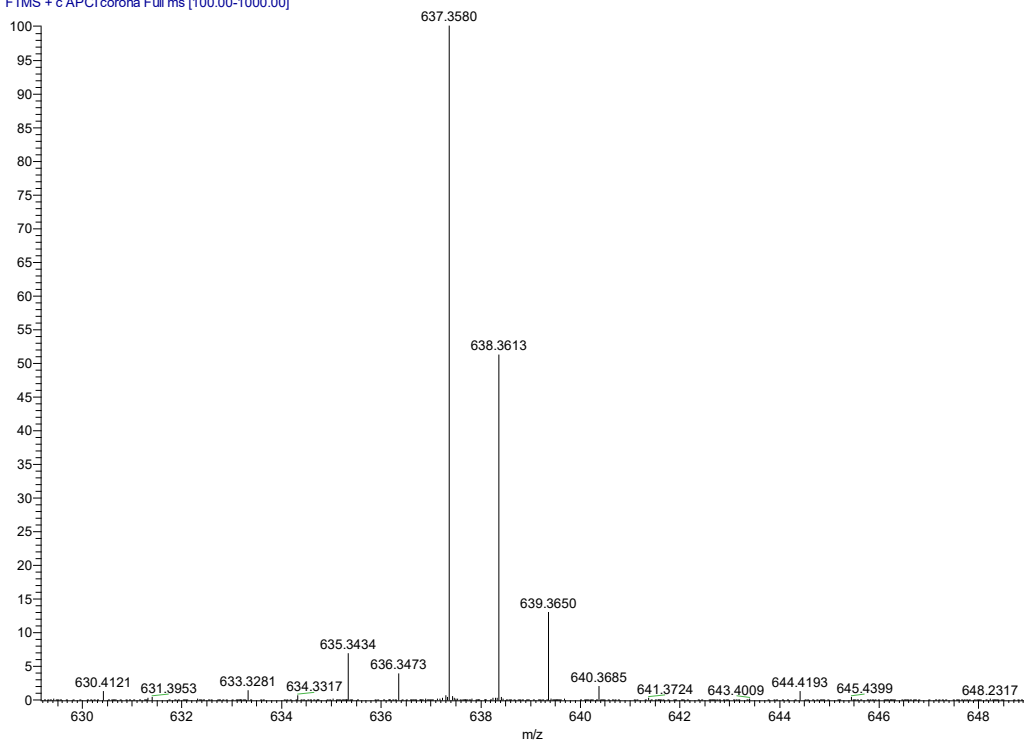
附图 6-21 A4 的质谱

GJ-1 241010103849 #15 RT: 0.14 AV: 1 SB: 1 0.02 NL: 2.57E7
T: FTMS + c APCI corona Full ms [100.00-1000.00]



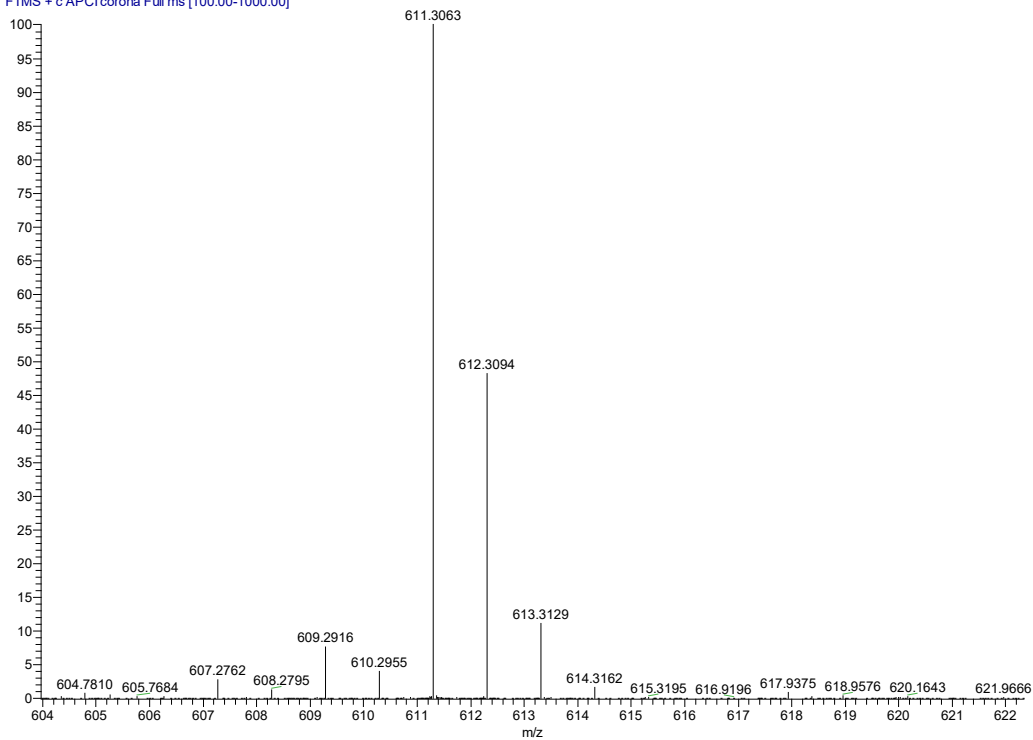
附图 6-22 L1 的质谱

GJ-2 #14 RT: 0.13 AV: 1 SB: 1 0.07 NL: 6.40E7
T: FTMS + c APCI corona Full ms [100.00-1000.00]

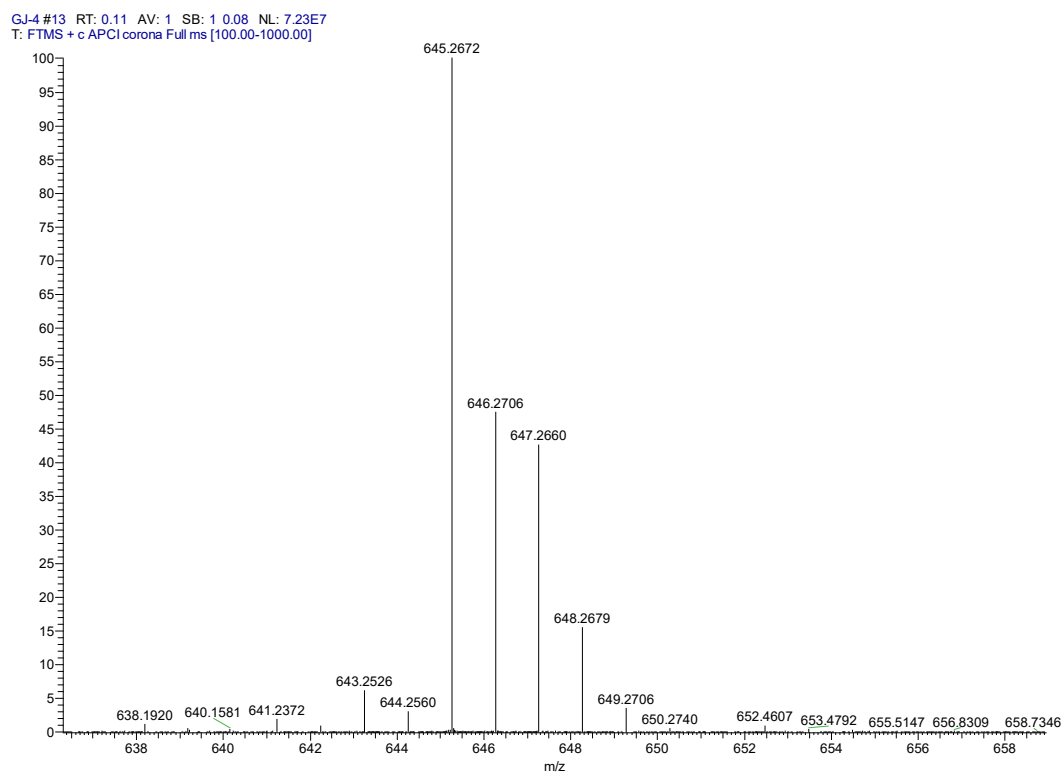


附图 6-23 L3 的质谱

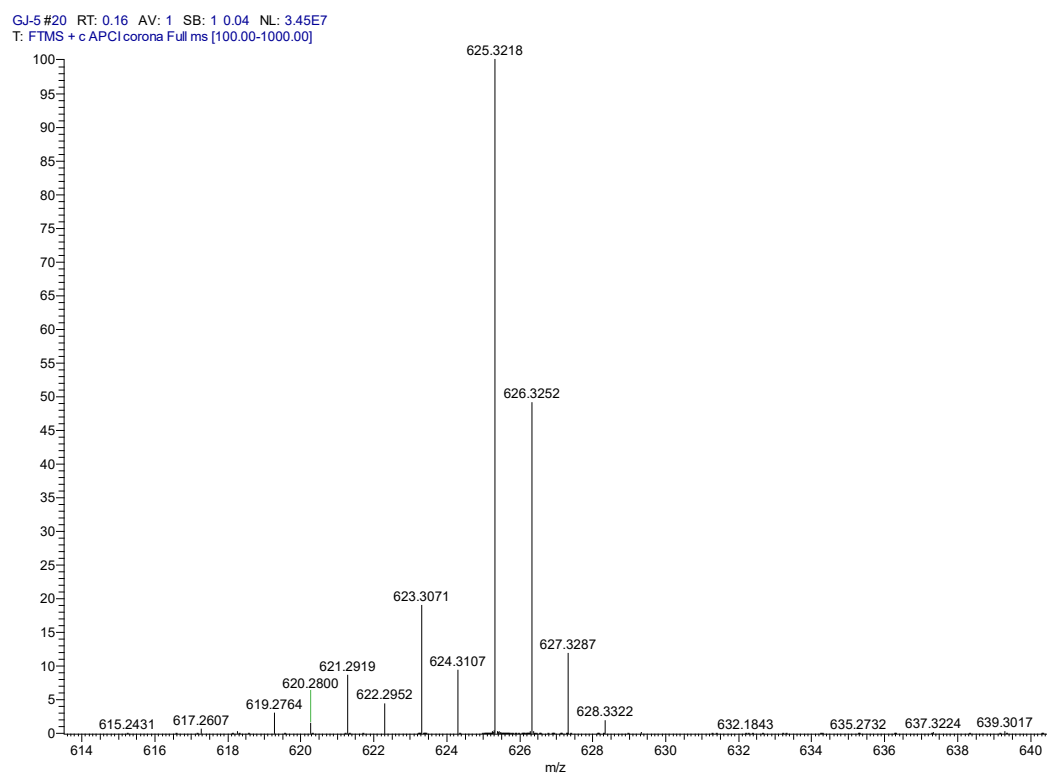
GJ-3 #14 RT: 0.13 AV: 1 SB: 1 0.03 NL: 3.36E7
T: FTMS + c APCI corona Full ms [100.00-1000.00]



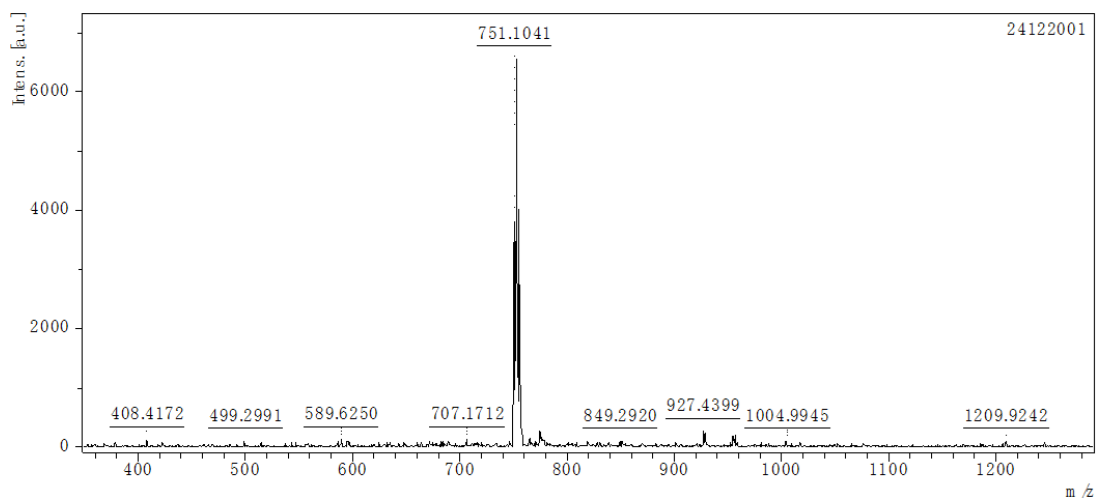
附图 6-24 L4 的质谱



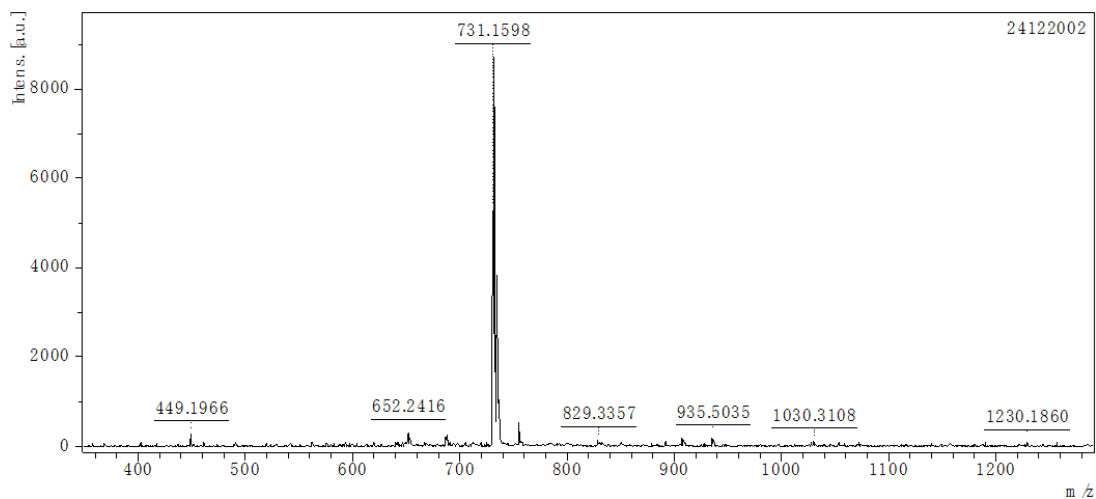
附图 6-25 L5 的质谱



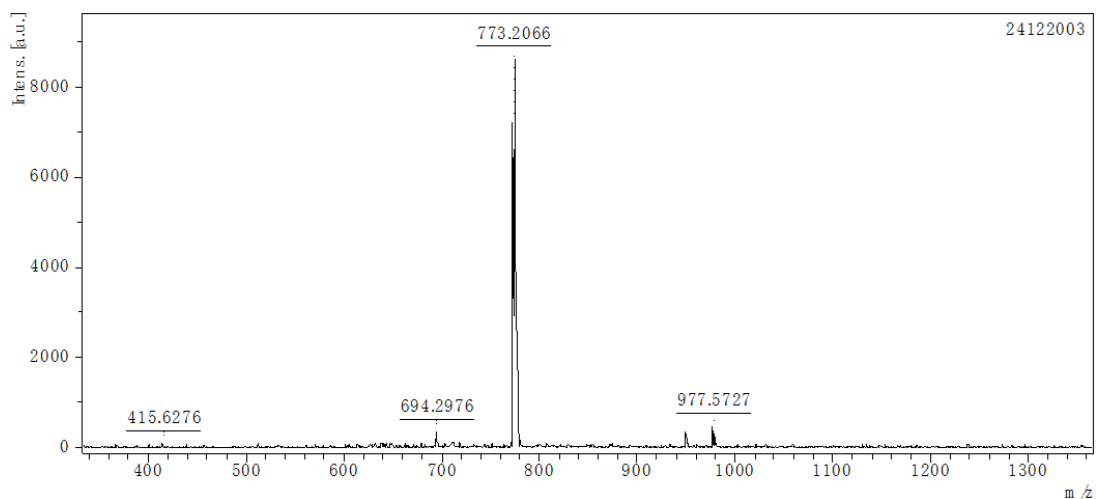
附图 6-26 L6 的质谱



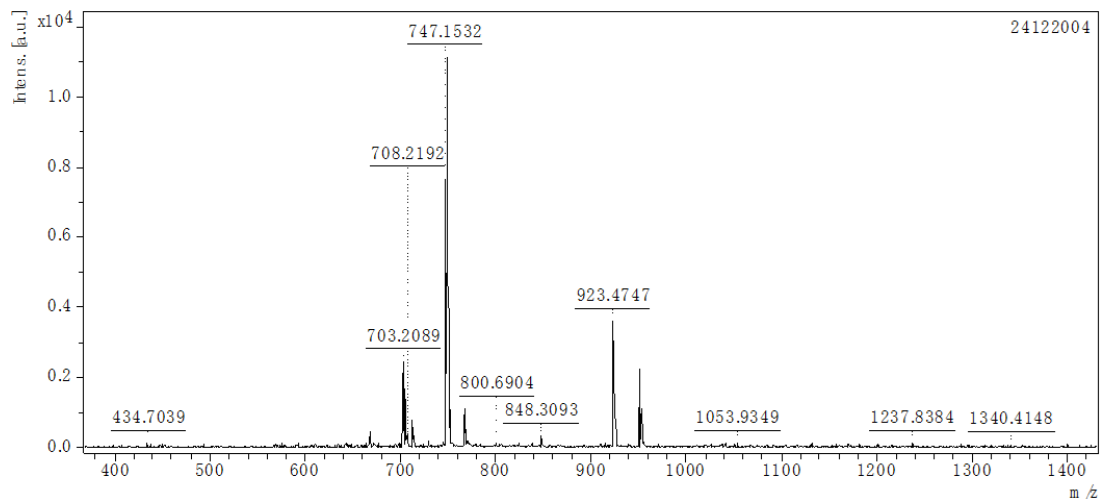
附图 6-27 Ni1 的质谱



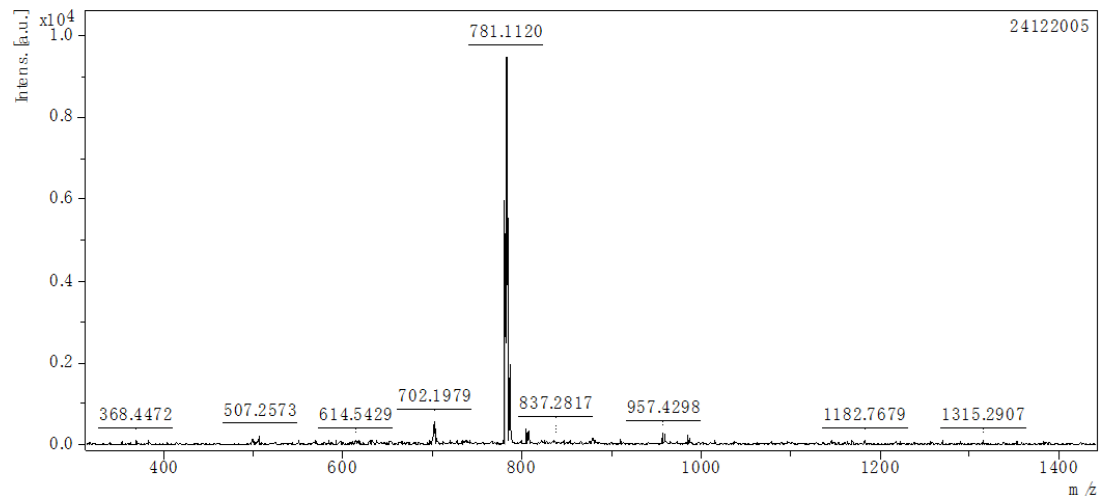
附图 6-28 Ni2 的质谱



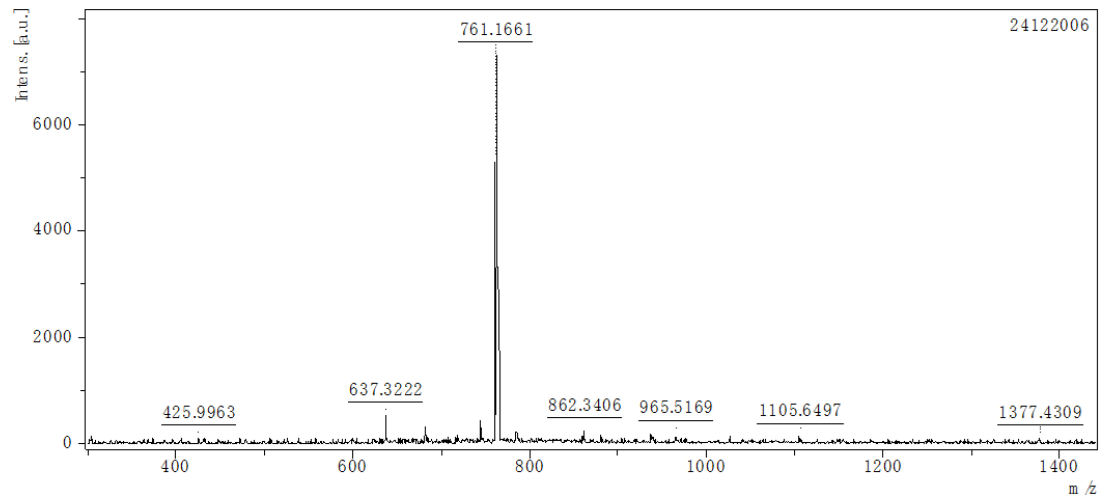
附图 6-29 Ni3 的质谱



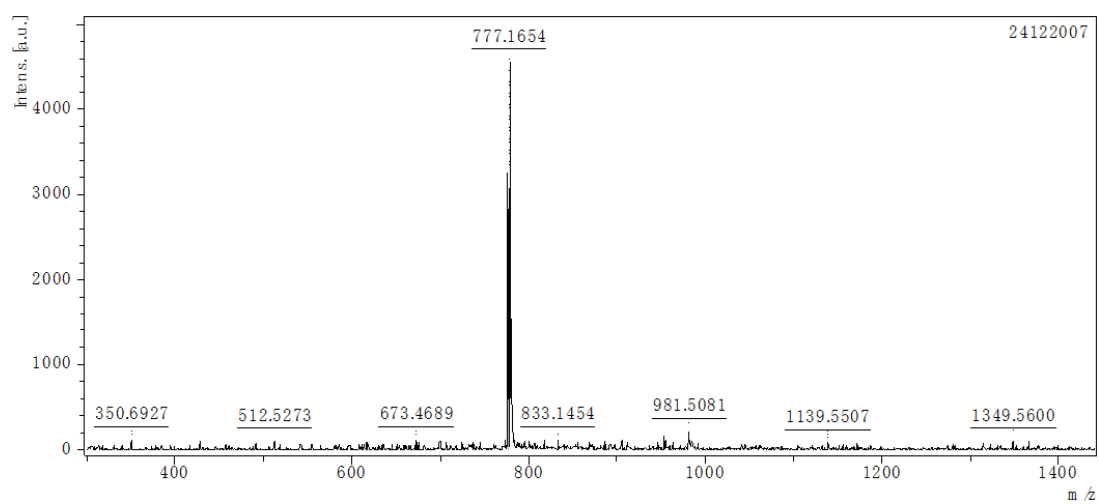
附图 6-30 Ni4 的质谱



附图 6-31 Ni5 的质谱



附图 6-32 Ni6 的质谱



附图 6-33 Ni7 的质谱

攻读学位期间取得的学术成果

1. **Gan J**, Dai S*. Synthesis of linear low-density polyethylene waxes through chain-walking benzocycloalkyl nickel-catalyzed ethylene polymerization[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2024, 1021: 123373.
2. Chang G, **Gan J**, Wang H*, Cai Q*, Gao J*. Nickel catalyzed synthesis of branched polyethylene waxes using a hybrid steric strategy[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2024, 1017: 123281.

致谢

论文修修改改，写到这也就结束了。看着实验记录本上收不到的核磁，没活性的聚合，这些，终于不再成为我的烦恼。

多年以后，现在的我早已记不清为什么要选择这个专业，代课题组的三年，顺利毕业已然是侥幸，感谢高建纲教授和代胜瑜教授的指导和辛勤付出。

聚多离少，感谢所有同行路上给予帮助的所有人。

甘俊

2025年3月4日