

分类号: TQ311

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210630140

题 目 次级弱相互作用对后过渡金属催化乙烯聚合过程的影响

题 目 The impact of secondary weak interactions on the ethylene polymerization process catalyzed by late transition metals

学生姓名:	蔡 琦
校内导师:	高建纲
校外导师:	周韦明
专业学位类别:	材料与化工专业硕士
研究方向(领域):	化学工程

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 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：蔡琦

日期：2024年 5月 31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。

保密口，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密口。

学位论文作者签名：蔡琦

指导教师签名：高建河

日期：2020年5月31日

日期：2020年5月31日

探究次级弱相互作用对后过渡金属催化乙烯聚合过程的影响

摘 要

本研究聚焦于烯烃配位聚合领域，其中催化剂的发展是推动该领域持续进步的核心动力。自具有划时代意义的 Ziegler-Natta 催化剂问世以来，聚烯烃行业经历了翻天覆地的变革。当前，新型后过渡金属催化剂的开发及其工业化应用仍是研究热点。本文基于“第二层配位空间效应”理论，通过向催化剂芳胺部分引入杂原子，设计并合成了一系列亚胺基镍钨催化剂。我们深入探索了这些催化剂在乙烯均聚及乙烯与极性单体共聚中的应用，重点研究了催化剂的次级弱相互作用对聚合结果的影响。

在第二章中，我们成功制备了三种不对称芳胺基吡啶亚胺配体及其镍钨配合物，并应用于乙烯低聚反应。镍配合物展现出高催化活性，生成了高支化、低分子量的聚乙烯。而钨配合物则表现出中等催化活性，得到低分子量、高支化度的聚乙烯。此外，这些钨配合物还能有效催化乙烯与丙烯酸甲酯的共聚反应，生成高插入比的酯功能化共聚物。有趣的是，与完全取代的吡啶亚胺催化剂相比，部分取代的催化剂显示出更高的活性和分子量。

在第三章中，我们在二芳基甲基的邻位上引入了 Et 和 OMe 两种取代基，合成了相应的镍钨配合物并用于乙烯聚合。OMe 取代基催

化剂展现出显著更高的聚合活性和分子量。在钯催化的乙烯与丙烯酸甲酯共聚反应中，OMe 取代基催化剂的极性单体插入比也明显高于 Et 取代基催化剂。这可能是由于 OMe 与金属中心之间的弱相互作用所致。

在第四章中，我们则专注于设计合成具有特定取代基的吡啶亚胺钯配合物，用于制备超支化聚乙烯油和极性功能化超支化聚乙烯油。这些催化剂在合成中表现出高活性，生成了低分子量、高支化度的聚合物，且极性官能团位于支链末端。催化剂结构和聚合条件的微调对所得聚合物的活性、结构特征和性能具有显著影响。

在第五章中，我们证明了通过在一组杂化空间 α -二亚胺镍催化剂的催化位点附近引入过量具有配位能力的 OMe 基团，可以得到高密度线性聚乙烯材料类似物。在乙烯聚合中，双侧甲氧基镍催化剂的催化活性较低，生成的聚乙烯支化度较低 (3-5/1000C vs 39-77/1000C)，分子量较高。这为观察到的支化度降低提供了基本原理，为合理设计定制聚烯烃合成催化剂提供了有价值的见解。

综上所述，本文合成的一系列全新亚胺镍钯催化剂展现了后过渡金属催化剂独特的链行走能力。通过调整催化剂结构和聚合条件，我们成功实现了以乙烯为原料制备不同分子量和支化度的聚乙烯润滑油、蜡以及聚烯烃弹性体。此外，我们还利用乙烯与极性单体丙烯酸甲酯的共聚反应，得到了极性功能化的聚烯烃油。这些研究成果为烯烃配位聚合领域的发展提供了新的思路和方向。

关键词：亚胺镍钨催化剂，链行走，次级弱相互作用，烯炔聚合，乙烯与极性单体共聚

THE IMPACT OF SECONDARY WEAK INTERACTIONS ON THE ETHYLENE POLYMERIZATION PROCESS CATALYZED BY LATE TRANSITION METALS

ABSTRACT

This research focused on the field of olefin coordination polymerization, where the development of catalysts was the core driving force for continued progress in this field. Since the advent of the epoch-making Ziegler-Natta catalyst, the polyolefin industry underwent tremendous changes. At that time, the development and industrial application of new post-transition metal catalysts were still hot research topics. Based on the theory of the “second layer coordination space effect”, a series of imide nickel palladium catalysts were designed and synthesized by introducing heteroatoms into the arylamine part of the catalyst. The application of these catalysts in the homopolymerization of ethylene and the copolymerization of ethylene with polar monomers was investigated, and the effect of the secondary weak interaction of catalysts on the polymerization results was studied.

In Chapter 2, three asymmetric arylaminopyridine imide

ligands and their nickel palladium complexes were successfully prepared, and they were applied to ethylene oligomerization. The nickel complex exhibited high catalytic activity and produced high-branched and low molecular weight polyethylene. The palladium complexes showed moderate catalytic activity, and low molecular weight and high-branched degree polyethylene were obtained. Additionally, these palladium complexes could effectively catalyze the copolymerization of ethylene and methyl acrylate to produce ester functionalized copolymers with high insertion ratios. Interestingly, the partially substituted catalysts showed higher activity and molecular weight compared to the fully substituted pyridine imide catalysts.

In Chapter 3, two substituents, Et and OMe, were introduced on the ortho-site of diaryl methyl, and the corresponding nickel-palladium complexes were synthesized and used for ethylene polymerization. The OMe substituent catalysts showed significantly higher polymerization activity and molecular weight. In the copolymerization of ethylene and methyl acrylate catalyzed by palladium, the polar monomer insertion ratio of OMe catalyst was significantly higher than that of Et catalyst. This may have been due to weak interactions between the OMe and the metal center.

In Chapter 4, we focused on the design and synthesis of pyridine-imide palladium complexes with specific substituents for the preparation of hyperbranched polyethylene oil and polar functionalized hyperbranched polyethylene oil. These catalysts showed high activity in synthesis and produced polymers with low molecular weight and high branched degree, and polar functional groups were located at the end of the branched chain. The fine-tuning of catalyst structure and polymerization conditions had a significant effect on the activity, structural characteristics, and properties of the polymer.

In Chapter 5, we demonstrate that by introducing an excess of OMe groups with coordination ability near the catalytic site of a suite of hybrid steric α -diimine nickel catalysts, high-density linear polyethylene materials analogs are obtained. In ethylene polymerization, the bis-side methoxy Ni(II) catalysts showed lower catalytic activities and produced polyethylenes with fewer branches (3-5/1000C vs 39-77/1000C) and higher molecular weight compared to the reference and unilaterally substituted Ni(II) catalysts. This provides a rationale for the observed reductions in branching density, offering valuable insights for the rational design of catalysts for tailored polyolefin synthesis.

In summary, a series of novel imide nickel-palladium catalysts

synthesized in this paper demonstrated the unique chain-walking ability of post-transition metal catalysts. By adjusting the catalyst structure and polymerization conditions, we successfully realized the preparation of polyethylene lubricating oil, wax and polyethylene thermoplastic elastomer with different molecular weights and branching degrees using ethylene as a raw material. Additionally, polar-functionalized polyolefin oil was obtained by copolymerization of ethylene and the polar monomer methyl acrylate. These research results provided a new idea and direction for the development of olefin coordination polymerization.

Qi Cai (Materials and Chemicals Industry)

Supervised by Jiangang Gao

KEY WORDS: imide nickel palladium catalyst, chain walking, secondary weak interaction, olefin polymerization, copolymerization of ethylene and polar monomer

目录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 亚胺镍钯催化剂	2
1.3 亚胺镍钯催化剂的烯烃聚合机理	3
1.4 含弱相互作用的亚胺镍钯催化剂的设计思路	4
1.5 研究目的与意义	8
第 2 章 不对称芳杂环吡啶亚胺催化剂在乙烯低聚中的应用	9
2.1 研究背景	9
2.2 实验部分	10
2.2.1 实验药品及仪器	10
2.2.2 配体 L1-L3 的合成及表征	11
2.2.3 催化剂 Ni1-Ni3 的合成及表征	13
2.2.4 催化剂 Pd1-Pd3 的合成及表征	14
2.2.5 聚合方法	16
2.3 结果与讨论	18
2.3.1 催化剂的合成方法	18
2.3.2 镍催化乙烯低聚反应研究	19
2.3.3 钯催化乙烯低聚反应研究	21
2.3.4 钯催化的乙烯-丙烯酸甲酯共聚研究	23
2.4 结论	25
第 3 章 二芳基甲基中 2-甲氧基促进吡啶亚胺催化乙烯聚合	26
3.1 研究背景	26
3.2 实验部分	27
3.2.1 实验药品及仪器	27

3.2.2 芳胺 A1-A2 的合成及表征	29
3.2.3 配体 L1-L2 的合成及表征	30
3.2.4 催化剂 Ni1-Ni2 的合成及表征	31
3.2.5 催化剂 Pd1-Pd2 的合成及表征	32
3.2.6 聚合方法	33
3.3 结果与讨论	34
3.3.1 催化剂的合成	34
3.3.2 镍催化乙烯低聚反应研究	35
3.3.3 钯催化乙烯低聚反应研究	36
3.3.4 钯催化的乙烯-丙烯酸甲酯共聚研究	37
3.4 结论	39
第 4 章 钯催化下低粘度超支化液态聚乙烯及其极性共聚物的合成研究	40
4.1 研究背景	40
4.2 实验部分	41
4.2.1 实验药品及仪器	41
4.2.2 芳胺 A1-A4 的合成及表征	43
4.2.3 配体 L1-L4 的合成及表征	44
4.2.4 催化剂 Pd1-Pd4 的合成及表征	47
4.2.5 聚合方法	49
4.3 结果与讨论	49
4.3.1 催化剂的合成	49
4.3.2 超支化聚乙烯润滑油的合成研究	50
4.3.3 极性功能化超支化聚乙烯油的合成研究	53
4.4 结论	56
第 5 章 利用次级弱相互作用有效抑制链行走制备高线性低支化聚乙烯材料	57
5.1 研究背景	57
5.2 实验部分	58
5.2.1 实验药品及仪器	58
5.2.2 芳胺 A1-A4 的合成及表征	59

5.2.3 配体 L1-L4 的合成及表征	60
5.2.4 催化剂 Ni1-Ni4 的合成及表征	61
5.2.5 聚合方法	62
5.3 结果与讨论	63
5.3.1 催化剂的合成	63
5.3.2 镍催化乙烯聚合反应研究	64
5.4 结论	66
第 6 章 总结与展望	67
参考文献	69
附 录	87
攻读学位期间发表的学术论文目录	126
致谢	127

第1章绪论

1.1 研究背景

1953年，德意两国化学家 Karl-Ziegler 和 Giulio-Natta 发明了由四氯化钛和三乙基铝混合组成的催化剂，即 Ziegler-Natta 催化剂，并将其用于烯烃聚合，可以制得高分子量，高熔点的直链聚乙烯。Z-N 催化剂的出现，开拓了定向聚合的新领域，改变了聚烯烃的工业生产方式，在简化过程和降低成本的同时，实现了对产物结构与性质的控制，对聚合物科学的发展产生了深远的影响。

近年来，由于基础研发技术水平的提升和核心技术得到重大突破，国内聚烯烃行业蓬勃发展，呈现供求两旺的态势。因行业已具备成熟的生产技术、完善的生产工艺、稳定的原料来源、经济的单体成本以及结构的可调控性使材料具有易于加工、质量轻便、制造成本低、无毒害且性能可调等诸多优点^[1-3]，深受人们的青睐，成为广泛应用的理想选择。从民生日用到工业消耗，从医疗领域到军工发展，各行各业都离不开聚烯烃的材料应用，其中应用面最广的当属聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP)，二者占据了生产总比例的一半以上^[4]。

聚乙烯是最简单的聚烯烃，由亚甲基这一重复单元组成，它的主链中不含任何官能团，一般由结晶部分和非晶态部分混合组成，可表现出短链和长链分支。虽然聚乙烯乍一看似乎是一种简单的材料，但可以通过改变后过渡金属催化剂的结构和调控聚合条件，定向调控聚合物结构，使其具备不同的材料性质。聚乙烯被广泛用于包装材料、管道制造、电线绝缘等等^[5]。此外，在非极性聚乙烯骨架中加入极性官能团可以显著改善其许多性能，并进一步拓宽其应用范围。因此，功能化聚乙烯的合成及其材料性能的研究也越来越受到学者们的重视。

聚丙烯作为现代高分子五大通用塑料之一，在性能方面有很强的竞争优势，应用场景也十分丰富，主要集中在薄膜、纤维、注塑件等，也可替代部分 PVC 材料用作医疗制品和食品包装，改性聚丙烯复合材料可替代部分 ABS 产品用于汽车部件以减轻汽车重量和节省油耗^[6]。目前，聚丙烯产品的研究工作主要集中在

在催化剂、生产工艺以及改性方面。随着研究的不断深入，聚丙烯应用范围将不断被拓宽，尤其是一些高性能聚丙烯的开发，始终是当下国内的研究热点。

在第一个催化过程出现后的 70 年里，聚烯烃催化领域在不断蓬勃发展，其中利用催化剂和生产条件对聚合物结构进行控制是化学领域的核心挑战，是设计和操纵材料特性的关键，是将大分子整合到潜在应用中的突破点。

1.2 亚胺镍钨催化剂

后过渡金属的化学反应推动了烯烃聚合催化剂的发展。Ziegler-Natta 催化剂的重大发现可以追溯到卡尔·齐格勒偶然间观察到的“镍效应”^[7]。他和同事使用三丙基铝和乙烯进行低聚反应时，出乎意料地得到了 1-丁烯，这表明乙烯取代烷基链（置换反应）是主要的反应过程，而产生这一现象的原因是由于酸洗反应器导致镍盐从不锈钢中溶解了出来，并被烷基铝化合物还原为胶体镍^[8]。多年以后，人们意识到镍的催化性质涉及到镍（0）和有机铝之间的多中心键合系统。这一偶然的观察激发了对元素周期表上其他过渡金属活动的全面筛选^[9]。

由于前过渡金属高度缺电子的性质，导致它们通常不能容忍极性官能团，而后过渡金属催化剂对极性官能团具有良好的耐受性；且用前过渡金属催化剂制备的聚烯烃大多为线性结构，为了解决这一局限性，拓展聚烯烃非线性拓扑结构，可以利用后过渡金属催化剂独有的“链行走”机理，聚合可得到如超支化、树突状和核壳等多种丰富的结构体系。

在 1995 年，Brookhart 小组报道的螯合 N^N 配体镍和钨体系是后过渡金属催化剂用于烯烃插入聚合的典型例子（图 1-1 a-b）。催化剂成功的关键之处在于：采用后过渡金属阳离子镍和钨作为活性中心，以立体体积庞大的 α -二亚胺作为双齿配体从而阻断轴向配位位点阻碍链转移，以及使用体积庞大的非配位反离子使催化剂具有高活性且产生高分子量聚合物^[9,10]。

1999 年，Laine 等人第一次报道了以三种吡啶亚胺为骨架的镍配合物用于催化乙烯聚合，与催化剂所得的聚合结果不同的是，吡啶亚胺体系催化剂经甲基铝氧烷（MAO）活化后，所产生的为近线性或以甲基支链为主的低分子量聚合物。通过对催化剂配体结构和聚合条件进行调整发现，虽然催化剂对于聚合温度较为敏感，但催化活性和聚合物分子量则更多地取决于催化剂的结构，控制分子

量和支化度的主要因素似乎是配体的空间结构，尽管进行了不同的修饰，但配体在吡啶侧仍然缺乏空间体积。根据理论计算，镍中心轴向配位位点的空间位阻对于获得更高的分子量是必不可少的，由于吡啶亚胺配体与 α -二亚胺配体相比，仅



有一侧的位阻保护，增加了链转移速率，所以产生的多为低聚物^[11]。

图 1-1 (a) 早期的 α -二亚胺催化剂 (b) 早期的吡啶亚胺催化剂

1.3 亚胺镍钯催化剂的烯烃聚合机理

在亚胺镍钯催化剂催化的聚合过程中，链增长、“链行走”以及链转移是反应的主要步骤。后过渡金属具有沿着聚合物主链行走的能力，因此将阳离子金属中心通过快速的 β -H 消除和重新插入这一沿聚合物主链迁移的过程称为“链行走 (chain walking)”^[10,12]，其中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，而独特的链行走过程使催化剂沿着聚合物主链诱导出支链，通过对链行走过程的调控，可以实现多种类型的聚烯烃材料制备。如图所示（图 1-2），静息状态的催化剂（1）经助催化剂活化后，乙烯插入并产生线性烷基物（2），它可以捕获游离乙烯。这个循环的重复过程（1 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 12）导致线性聚合物链的生长。配合物（2）也可以通过相反的区域化学消除 β -H（3）并重新插入得到支化的烷基阳离子（4），支化的烷基阳离子（4）重新捕获乙烯（4 $\rightarrow$ 5），继续进行链增长过程（5 $\rightarrow$ 6），可以得到带有甲基支化的聚合物链。或者，支化的烷基阳离子（4）可以通过消除和重新插入 β -H（4 $\rightarrow$ 7），以相反的区域化学方式继续链行走，则可以获得含有长支链的聚合物。若 β -H 消除后发生协同置换的链转移过程，则链终止生长（3 $\rightarrow$ 10），仅能得到分子量较低的聚合物，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）^[13]。

镍和钯的催化剂行走性有显著差异。低温核磁共振研究表明，钯烷基乙烯配合物的乙烯插入（传播）势垒为 17-18 kcal/mol，而镍烷基乙烯配合物的激活势

垒为 13-14 kcal/mol^[14]，比钯催化剂低 4-5 kcal/mol，这是镍体系中周转频率非常高的原因。在镍的情况下，捕获和插入与链行走是竞争的^[13]，一旦活性中心捕获乙烯，烷基配合物就会插入，随着乙烯浓度的增加，相对于链行走速率的捕获速率增加，支化度降低，导致产生低至中等支化度的聚合物，而升高聚合温度会增加催化剂的链行走速率，从而导致支化度升高，在这种情况下，长分支的比例通常与支链长度成反比，甲基支链占主导地位^[15]。对于钯体系，钯催化剂的链行走速率约为单体插入速率的 100 倍^[13]，聚合可得到高度支化甚至树突状聚合物，其中支链分布从甲基到丁基甚至更长的链长^[16]。虽然主链支化程度对乙烯压力不甚敏感，但分支上分支的数量和聚合物的整体结构随乙烯压力而变化^[15]。

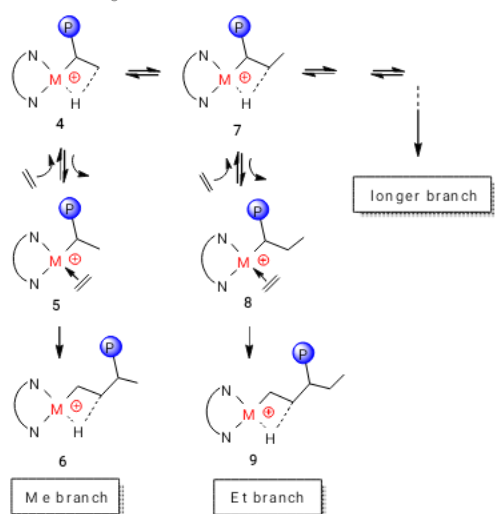


图 1-2 α -二亚胺镍或钯催化剂的链行走机理

通过控制 α -二亚胺镍或钯催化剂的链走机理，可以得到不同的聚合物结构。一般来说， α -二亚胺钯催化剂由于 β -H 消除和再插入反应比链传播速率高而具有超支化结构^[17,18]。另一方面，在 α -二亚胺镍催化剂中，由于镍活性物质的高亲电性，插入率要高得多，导致聚合物具有短链分支^[19-23]。

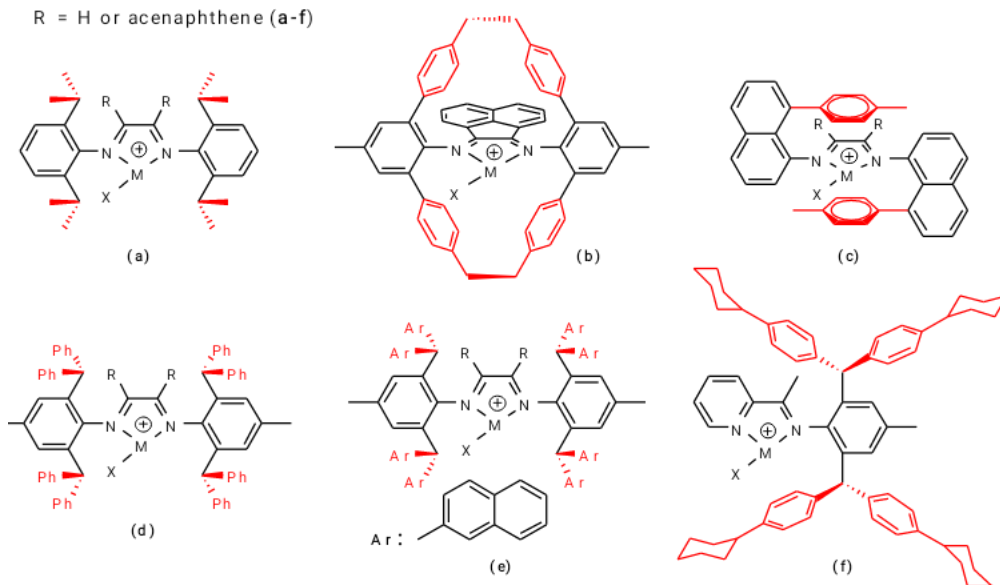
1.4 含弱相互作用的亚胺镍钯催化剂的设计思路

直到 20 世纪 90 年代中期，人们普遍认为后过渡金属具有较差的聚合能力，因为它们具有消除 β -H 的特性，与链增长相比，它们具有显著的高链转移反应。但是，1995 年 Brookhart 的 α -二亚胺镍和钯催化剂的革命性工作彻底推翻了这一观念。这类催化剂具有较高的催化活性，且所得聚乙烯的微观结构变化从高度

线性，通过适度分支和半结晶，高密度材料到完全非晶材料。催化剂显著的特征即具有链行走能力，链行走过程受乙烯压力、反应温度，特别是催化剂结构的影响。

催化剂的结构对链行走机理的调控起着至关重要的作用^[23,24]。

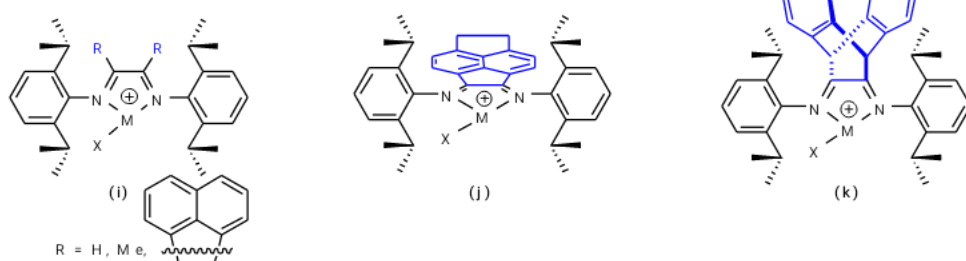
R = H or acenaphthene (a-f)



1. Electronic Effect of Arylamine Substituents



2. Steric Effect of Ligand Substituents



3. Second Coordination Sphere Effect

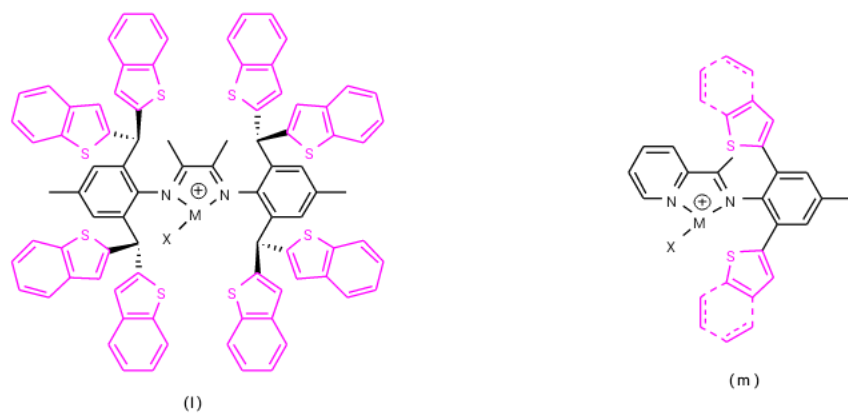


图 1-3 α-二亚胺催化剂的设计思路 (a-m)

通常来说,设计和调整催化剂结构一般从配体位阻效应与电子效应两方面入手(图 1-3)。从配体位阻角度出发,在金属中心的轴向位置引入一个大的取代基是很有必要的,一方面可以增强催化剂的热稳定性,另一方面轴向屏蔽作用有利于抑制链转移反应和调控链行走过程,从而使所得聚乙烯具有高可生产性和较为精确的窄分子量分布^[25]。

同时,链行走速率(β -H 消除和再插入反应)与链增长速率的比值对聚合物结构的控制起着至关重要的作用。这一比值(链转移与链传播)可以通过在 α -二亚胺催化剂中芳基的邻位上引入大体积基团来控制,这些基团大致垂直于金属二亚胺平面。因此,邻位取代基在金属中心的轴向位置提供空间拥挤,并有助于增强链增长和抑制链转移^[23]。近二十年来,调整亚胺镍钨催化剂结构从而改变其催化性能这一大议题始终备受同行学者们关注与研究。

Brookhart 型 α -二亚胺镍和钨催化剂(图 1-3 a)在较低的反应温度下对支化聚乙烯表现出较高的活性,随着反应温度的升高,支化聚乙烯的活性不断降低。这种较低的热稳定性限制了催化剂在工业规模上的聚合范围。Guan 等报道了第一个环烷基的后过渡金属催化剂(图 1-3 b)^[26],这些催化剂在乙烯聚合中表现出高活性,且与无环类似物相比,催化剂热稳定性更好,聚合得到的聚合物支化度也更高。Brookhart 等人设计合成了一种在金属配位面上下有刚性轴盖的环烷“三明治型”配合物(图 1-3 c)^[27,28],因在金属中心的轴向位置具有更大的位阻,可以对链转移反应有更大的抑制作用,并得到具有窄分布的高分子量聚合物。Long、Dai 等人在芳胺的两侧邻位处引入二苯基甲基(图 1-3 d)^[29-31],催化剂即使在 75 °C 时也具有乙烯聚合的催化活性,同时有效抑制了聚合过程中的链转移反应,所得聚合物分支密度为 63-75/1000C,分子量大于 6×10^5 g/mol。Chen 和 Dai 通过在 2, 6 位引入萘基(图 1-3 e)^[32],所得催化剂即使在 100 °C 时仍保持高活性,聚乙烯材料的支化度显著降低(低至 6/1000C),碳谱显示聚合物趋于线性结构。Li, Dai 等人开发了一种新型吡啶亚胺基刚性-柔性双层立体镍和钨催化剂(图 1-3 f)^[33]用于乙烯聚合,与具有远端苯基取代基的刚性-刚性双层立体催化剂相比,远端为环己基取代基的“刚柔并济”双层立体催化剂具有更高的活性和更高分子量的乙烯低聚物。

催化剂的稳定性、活性、聚合物分子量和支化度并非完全取决于配体的空间立体效应,电子效应在这方面也起着重要的作用。Dai 等人制备、分离并分析了

一系列具有供电子和吸电子取代基的钯配合物 (图 1-3 h)^[34]。这些钯配合物不仅具有很强的热稳定性以及聚合活性 ($3.2 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 且是首次用二亚胺钯类催化剂合成了聚乙烯和 E-MA 共聚物为半结晶固体。Sun 及其同事制备了一系列不对称 α -二亚胺镍催化剂 (图 1-3 g)^[23,35-46], 将 Me、OMe、Cl、CF₃ 等基团引入胺的对位, 系统地改变了催化剂的第二亚胺单元的位阻。研究表明, 吸电子基团对聚合物性能有显著影响, 尤其是分子量和支化度, 且不同的电子基团对链行走机制有不同的影响。

α -二亚胺配合物中的配体主链对催化剂的稳定性、活性和聚合物性能也起着至关重要的作用。阳离子 α -二亚胺钯 (图 1-3 i) 催化剂成功催化了乙烯与极性单体丙烯酸甲酯的共聚^[47]。Gao, Wu 等人设计了一种以二苯并桶烯为大位阻骨架 (图 1-3 k), 类似传统 Brookhart 型异丙基 α -二亚胺配合物的新型催化剂^[48], 以及 Fu 和同事在萘基主链上引入乙烯桥得到的类似物 (图 1-3 j)^[49], 实际上, 二者主链部分的立体体积并不直接阻挡金属中心的轴向位置, 只与芳香胺邻位的大体积取代基相互作用, 使其更向内弯曲, 导致 N-M-N 咬角减小。在主链上加入任何能减小该咬角的取代基, 都会导致金属轴向位置的体积增大, 从而得到具有高分子量和高 T_m 的聚合物^[23,50]。

Dai 等人设计的含苯并噻吩基团的镍配合物 (图 1-3 l) 显示出高活性约 ($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 并在低温下生成具有特别高分子量 (M_n 高达 2017.6 kg/mol) 的轻度支化 (15-37/1000C) 聚乙烯。这主要是因为苯并噻吩基团能在低温下有效抑制 β -H 的消除, 从而抑制链走和链转移反应^[51]。Dai 等人设计的另一系列具有萘基和苯并噻吩基团的超大体积 α -二亚胺配体以及相关的镍和钯催化剂 (图 1-3 m), 这可能是由于苯并噻吩取代基的钯催化剂对金属中心强烈的抑制作用导致催化剂活性降低, 但生成了相对更高分子量的聚乙烯^[52]。

在本论文中, 考虑向配合物中引入额外的杂原子以构建第二层配位空间, 达到影响配合物的空间结构和金属中心的电子效应的效果。通过这种策略, 可以简便而高效地调节催化剂的催化活性。已有研究证实, 这种调控策略适用于多种聚合催化反应, 可以在提高催化剂活性的同时提高所得聚合物的分子量。

1.5 研究目的与意义

随着对聚烯烃材料应用场景增加的需求,不断优选烯烃聚合中的催化剂以及适宜的聚合条件,来精确调控聚合物的性质依旧是行业进步的突破点。然而,配体修饰、空间调节和电子调谐等经过试验和测试的配方可能是不够的,人们可能不得不采用精确的催化剂设计特征,如氢键、二次相互作用等。本文通过向芳胺的邻位引入杂原子,利用第二层配位效应开发和制备了一系列新型的吡啶亚胺和 α -二亚胺镍钨催化剂,将这些催化剂用于乙烯均聚和乙烯与丙烯酸甲酯共聚。目前过渡金属催化剂应用于产业化聚合已具备一定规模,产业化应用技术流程如图 1-4 所示,首先是通过项目要求先设计并合成出目标催化剂,将催化剂应用于聚合后,详细表征聚合物性能,与此同时探索不同聚合条件对聚合物性质的影响机制,开发出目标聚烯烃材料的工艺包,满足市场应用需求,且可以根据市场反馈,灵活调整催化剂设计,迅速优化升级,跟进市场需求或拓宽材料应用场景。本文设计和合成的催化剂也具备市场烯烃聚合市场应用前景,希望尝试拓宽烯烃聚合以及聚烯烃材料开发的道路。

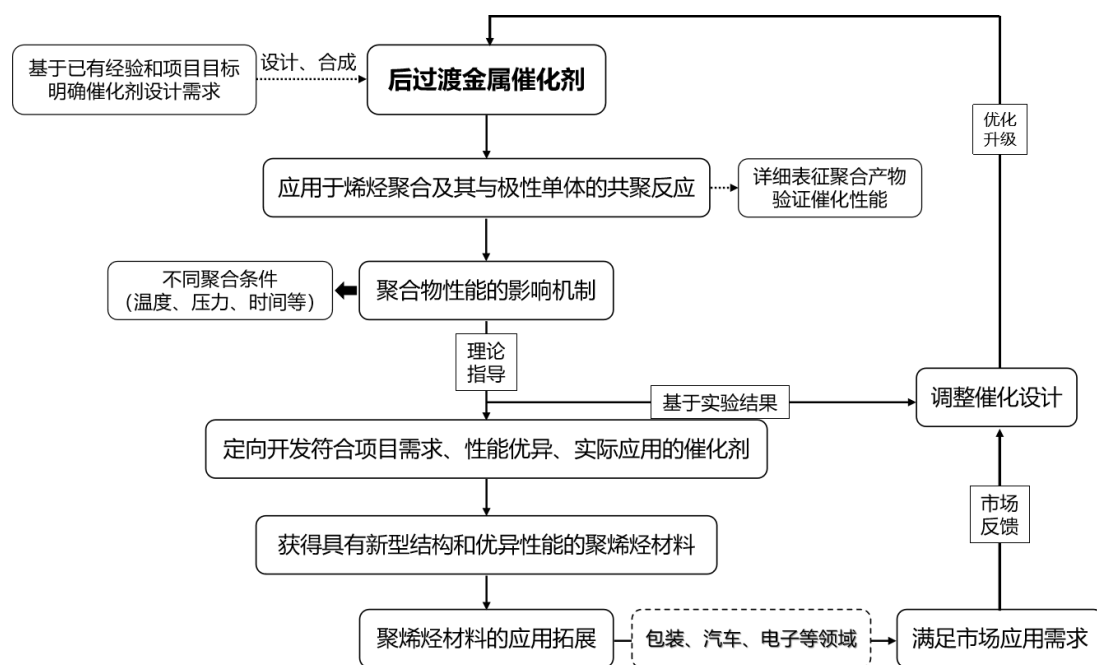


图 1-4 产业化应用技术路线图

第2章 不对称芳杂环吡啶亚胺催化剂在乙烯低聚中的应用

2.1 研究背景

近二十年来,后过渡金属烯烃聚合催化剂有了长足的发展,建立了 α -二亚胺体系、膦磺酸体系等具有代表性的高效催化体系^[53-56]。这些强大的催化剂能够直接催化乙烯与极性单体的共聚,通过链行走过程得到有价值的极性功能化聚乙烯或不同程度的支化聚乙烯^[57-69]。近年来,以乙烯低聚著称的吡啶亚胺镍和钯体系(图 2-1 a)^[70-80]在获得高分子量聚乙烯方面取得了很大进展^[81-87]。例如,被称为“三明治”策略的 8-芳基萘基取代基(图 2-1 b)^[81,82,85]和限制旋转的二苯并环庚基(图 2-1 c)^[83,84,86-87]已被证明可以非常有效地抑制链转移,从而在吡啶亚胺镍和钯催化的乙烯聚合中实现高分子量聚乙烯。最近, Gao, Sun, Jian 和他们的同事报道,使用体积较大的二苯基甲基吡啶亚胺催化剂(图 2-1 a), 乙烯低聚反应表现出高活性,并产生了支链低聚乙烯^[72,78-80]。此外,我们的研究进一步表明,使用二苯并羟基吡啶亚胺钯催化剂,乙烯与极性单体共聚可以实现极性单体的高插入率^[88,89]。所得到的共低聚物被鉴定为超支化低聚物,极性基团位于支链的末端。此外,发现 N-三苯基吡啶亚胺催化剂中弱的邻芳基金属相互作用,特别是一些富电子的芳香族杂环取代吡啶亚胺体系促进了乙烯低聚反应中的链行走(图 2-1 d-e)^[90-92]。

第二层配位空间效应被引入到烯烃聚合体系中,额外的配位原子对聚合过程中的链转移和链行走起着重要的调节作用^[93-98]。例如,在 α -二亚胺二芳基甲基催化的乙烯聚合体系中,苯并噻吩基团通过有效抑制聚合过程中的链转移和链行走,获得了超高分子量、低支化的聚乙烯和极性功能化共聚物^[32,99]。然而,在相应的吡啶亚胺催化的乙烯聚合体系中,苯并噻吩基团起到了相反的促进链转移的作用(图 2-1 f)^[100]。更值得注意的是,吡啶亚胺体系的链增长也被极大地抑制,表现出非常低的聚合活性。过量的苯并噻吩基团可能通过金属与硫原子的配位而对金属中心造成毒害。在本章中,在二芳基甲基吡啶亚胺体系中,只有部分苯基被苯并噻吩或噻吩基团取代(图 2-1 g),这一策略使得吡啶亚胺乙烯低聚体系保

持了较高的低聚活性。更令人惊讶的是，在这项工作中，苯并噻吩部分也抑制了链转移反应。

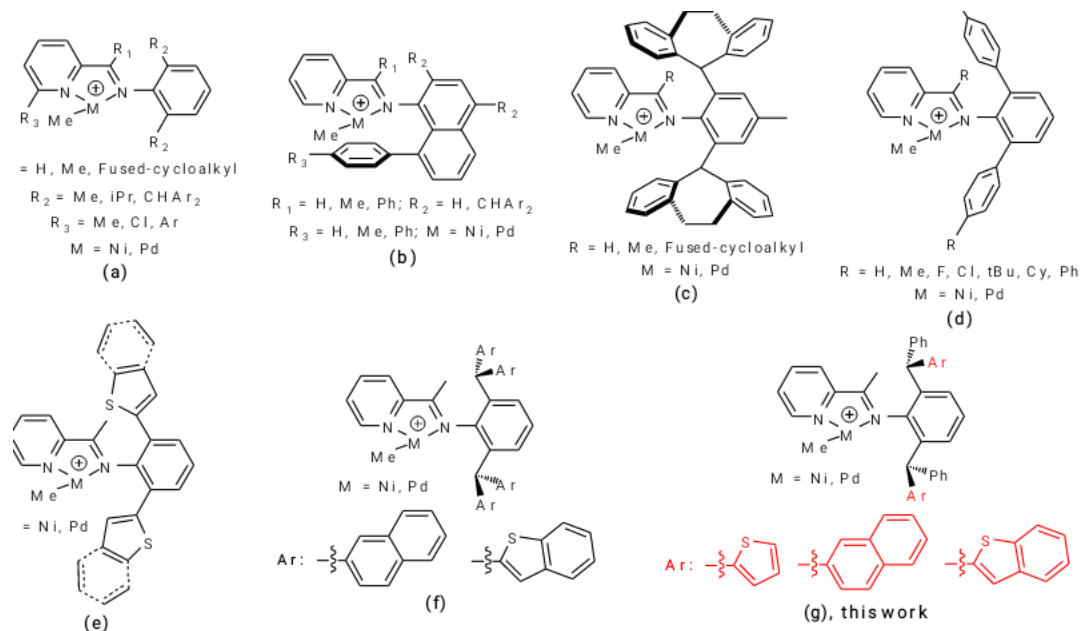


图 2-1 最近发表的吡啶亚胺镍和钯催化剂 (a-f)，以及我们目前的工作 (g)。

2.2 实验部分

2.2.1 实验药品及仪器

本章所需实验药品试剂及仪器如下表 2-1 和表 2-2 所示。

表 2-1 实验药品

药品名称	生产厂家	规格/含量
2-乙酰基吡啶	安耐吉	A.R
无水氯化锌	安耐吉	A.R
对甲苯磺酸	安耐吉	A.R
草酸钾	安耐吉	A.R
甲苯	国药	A.R
冰醋酸	国药	A.R
乙醚	国药	A.R
药品名称	生产厂家	规格/含量

二氯甲烷	天津富宇精细化工	A.R
乙醇	天津富宇精细化工	A.R

表 2-2 实验仪器

仪器名称	仪器型号	备注
旋转蒸发仪	N-1300D-W	东京理化旋转蒸发仪
磁力搅拌器	RCH-1000	东京理化加热搅拌器
电子天平	CP1502C	奥豪斯仪器
真空泵	Edwards	英国爱德华真空泵
手套箱	VIGOR	威格科技（苏州）
核磁	Bruker Ascend™ 400	布鲁克科技有限公司
元素分析仪	Vario EL-3	德国元素 Elementar
质谱	LTD Orbitrap XL	美国 Thermofisher

2.2.2 配体 L1-L3 的合成及表征

配体 L1-L3 的合成步骤如图 2-2 所示。

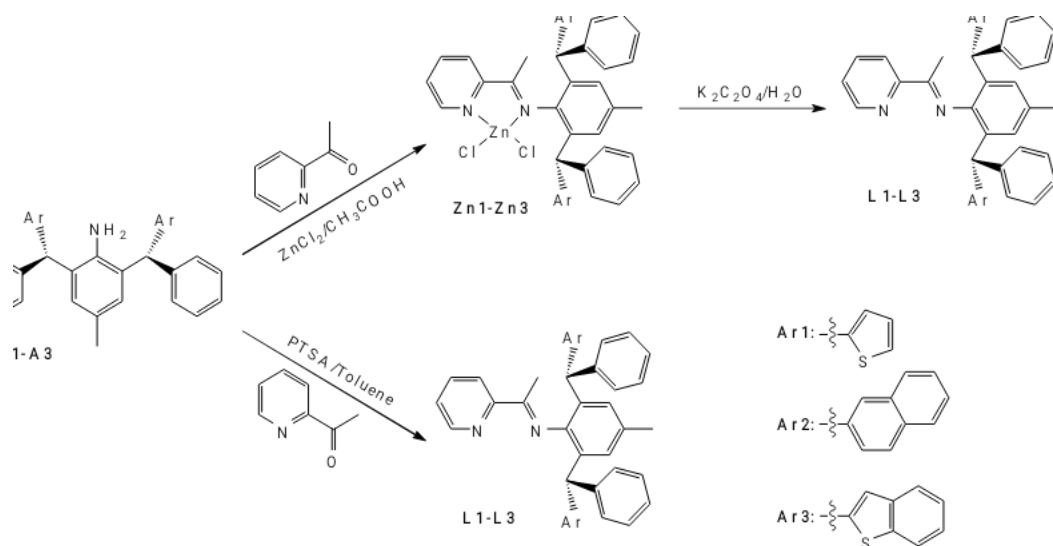


图 2-2 配体 L1-L3 的合成

配体 L1-L3 的制备方法为：将 ZnCl_2 (0.15 g, 1.1 mmol) 和 2-乙酰基吡啶 (1.2 mmol) 溶解于 4 mL 冰醋酸中。加入 1.0 mmol 苯胺，搅拌反应混合物，在 90 °C 下搅拌回流反应 4 h，冷却至室温，沉淀黄色固体。固体经过滤分离，

用乙醚 (5 × 5 mL) 洗涤, 去除残留的乙酸。真空干燥后呈黄色, 为难溶固体。然后将锌从吡啶亚胺络合物中去除。将上一步产物溶解于 30 mL 二氯甲烷中, 加入草酸钾 (0.2 g, 1.2 mmol) 水溶液 (5 mL)。将反应混合物大力搅拌 1 h, 将两相分离, 用 3 × 20 mL 水洗涤有机层, 用 MgSO₄ 干燥。过滤后的溶剂在真空下除去, 在真空下干燥得到黄色粉末 **L1-L3**。

而配体 **L3** 也可由 2-乙酰基吡啶和 **A3** 在酸的催化下在甲苯中缩合而成, 这是由于上述 **L3** 模板制备方法的产率较低。将 2-乙酰基吡啶 (145 mg, 1.2 mmol) 和苯胺 **A3** (0.65 g, 1 mmol) 溶于无水甲苯中。随后, 在溶液中加入 0.02 g 对甲基苯磺酸, 将反应混合物搅拌回流。24 h 后, 将反应液浓缩, 加入 20 mL 乙醇。黄色固体沉淀下来, 经过滤分离得到黄色粉末 **L3**。

L1 (189 mg, 34%) 的核磁分析数据: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.62 (q, *J* = 5.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 8.19 (dd, *J* = 18.1, 9.9 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.80 – 7.72 (m, 1H, Ar-*H*), 7.36 (dd, *J* = 6.8, 5.5 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.25 – 7.10 (m, 10H, Ar-*H*), 7.09 – 7.01 (m, 2H, Ar-*H*), 6.95 – 6.83 (m, 4H, Ar-*H*), 6.62 (dd, *J* = 8.8, 4.1 Hz, 2H, Ar-*H*), 5.50, 5.45, 5.43 (s, s, s, 2H, CHAr₂), 2.26, 2.25, 2.21 (s, s, s, 3H, Ar-CH₃), 1.53, 1.19, 0.84, 0.09 (s, s, s, s, 3H, C(CH₃)=N). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 170.49 (C=N), 170.40 (C=N), 170.38 (C=N), 155.95, 155.90, 155.86, 148.58, 148.18, 148.15, 146.93, 146.79, 145.31, 145.28, 145.21, 143.57, 143.50, 142.72, 136.22, 132.23, 132.16, 132.09, 131.96, 131.79, 131.77, 129.26, 129.20, 128.83, 128.80, 128.39, 128.38, 128.28, 128.18, 128.12, 128.09, 126.66, 126.62, 126.58, 126.56, 126.44, 126.39, 126.34, 124.76, 124.43, 124.39, 124.31, 121.40, 47.59 (CHAr₂), 47.35 (CHAr₂), 46.57 (CHAr₂), 46.47 (CHAr₂), 21.40 (Ar-CH₃), 21.39 (Ar-CH₃), 21.34 (Ar-CH₃), 16.78 (C(CH₃)=N), 16.69 (C(CH₃)=N). (见附图 2-1 及附图 2-2)。

质谱分析数据为: ESI-MS (*m/z*): calcd for C₃₆H₃₁N₂S₂⁺: 555.1924, Found, 555.1913, [M+H]⁺ (见附图 2-13)。

L2 (289 mg, 45%) 的核磁分析数据: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.64 – 8.52 (m, 1H, Ar-*H*), 8.02 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.84 – 7.64 (m, 7H, Ar-*H*), 7.59 (t, *J* = 6.5 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.49 – 7.36 (m, 7H, Ar-*H*), 7.31 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.23 (t, *J* = 5.9 Hz, 5H, Ar-*H*), 7.10 (d, *J* = 6.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 6.80 (d, *J* =

4.1 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.76 (s, 1H, Ar-*H*), 5.47 (*br*, 2H, CHAr₂), 2.22, 2.19, 2.16 (s, s, s, 3H, Ar-CH₃), 1.16, 1.12, 1.07 (s, s, s, 3H, Py-C(CH₃)=N). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 169.67 (C=N), 169.50 (C=N), 169.34 (C=N), 155.98, 148.48, 146.28, 143.52, 142.37, 142.33, 141.43, 140.28, 140.23, 136.11, 133.42, 133.32, 132.20, 132.11, 132.08, 131.94, 131.75, 131.72, 129.97, 129.59, 128.86, 128.47, 128.39, 128.26, 128.06, 127.93, 127.87, 127.76, 127.72, 127.55, 127.51, 126.35, 126.08, 125.83, 125.75, 125.53, 125.42, 124.64, 121.43, 52.28 (CHAr₂), 52.24 (CHAr₂), 21.39 (Ar-CH₃), 21.35 (Ar-CH₃), 21.32 (Ar-CH₃), 17.20 (Py-C(CH₃)=N), 17.07 (Py-C(CH₃)=N), 16.92 (Py-C(CH₃)=N). (见附图 2-3 及附图 2-4)。

质谱分析数据为：ESI-MS (*m/z*): calcd for C₄₈H₃₉N₂⁺: 643.3142, Found, 643.3148, [M+H]⁺ (见附图 2-14)。

L3 (255 mg, 39%) 的核磁分析数据：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.67 (t, *J* = 5.5 Hz, 1H, Ar-*H*), 8.32 – 8.15 (m, 1H, Ar-*H*), 7.83 – 7.78 (m, 2H, Ar-*H*), 7.75 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.67 (dd, *J* = 11.1, 7.8 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.45 – 7.41 (m, 1H, Ar-*H*), 7.38 – 7.27 (m, 10H, Ar-*H*), 7.14 (ddd, *J* = 34.2, 22.9, 16.0 Hz, 6H, Ar-*H*), 6.87 (dd, *J* = 20.3, 5.4 Hz, 2H, Ar-*H*), 5.60, 5.58, 5.55, 5.52 (s, s, s, s, 2H, CHAr₂), 2.31 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.75, 1.58, 1.51, 0.94 (s, s, s, s, 3H, C(CH₃)=N). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 170.75 (C=N), 170.47 (C=N), 170.27 (C=N), 155.75, 149.06, 148.62, 148.59, 148.08, 147.91, 145.52, 145.39, 142.64, 142.53, 141.91, 140.17, 139.92, 139.71, 139.68, 136.28, 136.24, 132.44, 132.31, 132.19, 131.62, 131.50, 131.13, 130.90, 129.41, 129.33, 128.95, 128.65, 128.60, 128.50, 128.27, 128.20, 126.85, 126.60, 124.88, 124.83, 124.08, 123.98, 123.80, 123.66, 123.46, 123.27, 123.18, 122.17, 122.13, 121.46, 48.12 (CHAr₂), 47.49 (CHAr₂), 21.36 (Ar-CH₃), 17.28 (C(CH₃)=N), 16.99 (C(CH₃)=N), 16.87 (C(CH₃)=N). (见附图 2-5 及附图 2-6)。

质谱分析数据为：ESI-MS (*m/z*): calcd for C₄₄H₃₅N₂S₂⁺: 655.2237, Found, 655.2227, [M+H]⁺ (见附图 2-15)。

通过核磁分析与质谱分析表明成功制备化合物 L1-L3。

2.2.3 催化剂 Ni1-Ni3 的合成及表征

催化剂 Ni1-Ni3 的合成步骤如图 2-3 所示。

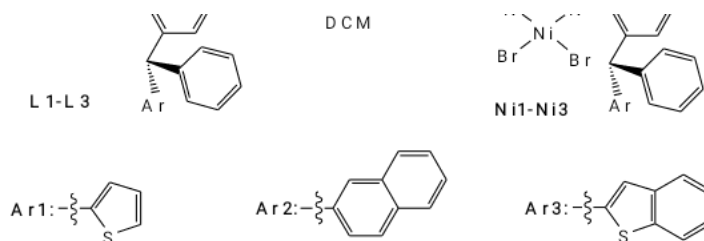


图 2-3 催化剂 Ni1-Ni3 的合成

在氮气气氛中，以 1 当量 (DME) NiBr₂ 与相应的配体在二氯甲烷中反应合成了 Ni1-Ni3 配合物。将 (DME) NiBr₂ (0.1 mmol, 31 mg) 与相应的配体 L1-L3 (0.1 mmol) 加入到 5 mL 的二氯甲烷中。将所得混合物在室温下搅拌一夜。溶剂在减压下蒸发并用 4 × 5 mL 乙醚洗涤后沉淀出固体，在真空下干燥得到 Ni1-Ni3。

通过 Chemdraw 进行元素分析理论预测得到计算值，再通过元素分析仪 C、H、N 模式进行元素分析测试得到实际值。

Ni1 的元素分析：计算值 C₃₆H₃₀Br₂N₂NiS₂：C, 55.92; H, 3.91; N, 3.62. 实际值 C, 55.83; H, 3.98; N, 3.74。

Ni2 的元素分析：计算值 C₄₈H₃₈Br₂N₂Ni：C, 66.93; H, 4.45; N, 3.25. 实际值 C, 66.96; H, 4.38; N, 3.37。

Ni3 的元素分析：计算值 C₄₄H₃₄Br₂N₂NiS₂：C, 60.51; H, 3.92; N, 3.21. 实际值 C, 60.34; H, 3.79; N, 3.41。

通过配体核磁分析与镍配合物元素分析，表明成功制备化合物 Ni1-Ni3。

2.2.4 催化剂 Pd1-Pd3 的合成及表征

催化剂 Pd1-Pd3 的合成步骤如图 2-4 所示。

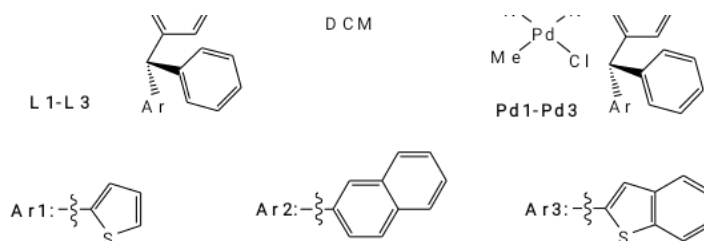


图 2-4 催化剂 Pd1-Pd3 的合成

0.2 mmol 的配体 L1-L3 与 (COD) PdMeCl (53 mg, 0.2 mmol) 在 10 mL 二氯甲烷中混合, 室温搅拌 24 h。在搅拌过程中, 溶液的颜色逐渐加深。在反应结束时, 溶剂在减压下部分蒸发。减压下蒸发多余溶剂并用 4×5 mL 乙醚洗涤后沉淀出固体, 在真空下干燥得到 Pd1-Pd3。

Pd1 (100 mg, 70%) 的核磁数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.39 (t, $J = 31.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.99 – 7.87 (m, 1H, Ar-H), 7.74 – 7.67 (m, 1H, Ar-H), 7.45 – 7.27 (m, 1H, Ar-H), 7.21 – 6.77 (m, 16H, Ar-H), 6.63 – 6.55 (m, 2H, Ar-H), 6.13 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, CHAr_2), 6.04 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H, CHAr_2), 2.32, 2.26, 2.20 (s, s, s, 3H, Ar- CH_3), 0.88, 0.87, 0.86 (s, s, s, 3H, Pd- CH_3), 0.54, 0.18, -0.20 (s, s, s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 178.91 ($\text{C}=\text{N}$), 178.68 ($\text{C}=\text{N}$), 178.51 ($\text{C}=\text{N}$), 152.34, 152.30, 152.27, 149.38, 146.73, 146.65, 145.13, 145.10, 142.02, 141.92, 141.61, 140.16, 139.88, 138.59, 136.68, 136.49, 135.86, 135.50, 135.30, 134.93, 129.56, 129.44, 128.89, 128.85, 128.70, 128.67, 128.60, 128.28, 127.07, 127.00, 126.89, 126.83, 126.50, 124.96, 124.90, 124.12, 47.65 (CHAr_2), 47.54 (CHAr_2), 45.95 (CHAr_2), 45.84 (CHAr_2), 21.60 (Ar- CH_3), 21.54 (Ar- CH_3), 21.48 (Ar- CH_3), 17.14 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 17.01 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 16.88 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}$), 2.59 (Pd- CH_3), 2.40 (Pd- CH_3), 2.17 (Pd- CH_3). (见附图 2-7 及附图 2-8)。

Pd1 的元素分析: 计算值 $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{ClN}_2\text{PdS}_2$: C, 62.45; H, 4.67; N, 3.94. 实际值 C, 62.27; H, 4.58; N, 3.79。

Pd2 (109 mg, 68%) 的核磁数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.73 – 9.36 (m, 1H, Ar-H), 8.05 – 7.75 (m, 3H, Ar-H), 7.73 – 7.56 (m, 5H, Ar-H), 7.44 – 7.27 (m, 9H, Ar-H), 7.21 – 6.99 (m, 10H, Ar-H), 6.84 – 6.53 (m, 2H, Ar-H), 6.43 –

6.05 (m, 2H, CHAr_2), 2.30, 2.21, 2.14, 2.11 (s, s, s, s, 3H, Ar-CH_3), 1.18, 1.13, 1.09, 1.05 (s, s, s, s, 3H, Pd-CH_3), -0.11, -0.13, -0.34, -0.37, -0.58, -0.61 (s, s, s, s, s, s, 3H, $\text{C(CH}_3\text{)=N}$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 178.48 (C=N), 152.39, 151.62, 149.34, 142.31, 142.06, 141.43, 140.92, 140.27, 138.64, 136.28, 135.54, 133.29, 133.22, 133.08, 132.20, 131.92, 131.83, 130.33, 130.27, 129.76, 129.46, 128.84, 128.78, 128.71, 128.65, 128.21, 127.97, 127.89, 127.53, 127.36, 127.26, 126.65, 126.53, 126.18, 126.02, 125.87, 125.71, 124.04, 123.88, 100.86, 52.05 (CHAr_2), 51.99 (CHAr_2), 21.48 (Ar-CH_3), 21.36 (Ar-CH_3), 17.54 ($\text{C(CH}_3\text{)=N}$), 17.52 ($\text{C(CH}_3\text{)=N}$), 2.66 (Pd-CH_3). (见附图 2-9 及附图 2-10)。

Pd2 的元素分析: 计算值 $\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{ClN}_2\text{Pd}$: C, 73.59; H, 5.17; N, 3.50. 实际值 C, 73.51; H, 5.08; N, 3.46。

Pd3 (120 mg, 74%) 的核磁数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.38 (d, J = 4.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.90 (t, J = 7.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.77 – 7.57 (m, 5H, Ar-H), 7.47 (d, J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.28 (d, J = 3.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.21 – 6.96 (m, 12H, Ar-H), 6.79 (s, 2H, Ar-H), 6.21, 6.13, 6.09 (s, s, s, 2H, CHAr_2), 2.28 (s, 3H, Ar-CH_3), 1.04, 0.95 (s, s, 3H, Pd-CH_3), 0.21, -0.16 (s, s, 3H, $\text{C(CH}_3\text{)=N}$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 178.73 (C=N), 178.69 (C=N), 152.26, 149.46, 147.62, 147.50, 146.10, 141.20, 140.92, 140.44, 140.25, 139.59, 139.42, 139.37, 138.59, 136.92, 135.05, 134.74, 134.30, 129.66, 129.57, 129.20, 129.03, 128.95, 128.81, 128.51, 128.41, 127.23, 127.07, 124.51, 124.29, 124.11, 123.97, 123.86, 123.77, 123.61, 123.27, 123.19, 122.28, 122.15, 48.38 (CHAr_2), 48.26 (CHAr_2), 46.75 (CHAr_2), 21.54 (Ar-CH_3), 21.52 (Ar-CH_3), 17.49 ($\text{C(CH}_3\text{)=N}$), 2.60 (Pd-CH_3), 2.56 (Pd-CH_3). (见附图 2-11 及附图 2-12)。

Pd3 的元素分析: 计算值 $\text{C}_{45}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{PdS}_2$: C, 66.58; H, 4.59; N, 3.45. 实际值 C, 66.46; H, 4.65; N, 3.51。

通过钯配合物核磁分析与钯配合物元素分析, 表明成功制备配合物 **Pd1-Pd3**。

2.2.5 聚合方法

聚合方法如图 2-5 所示。

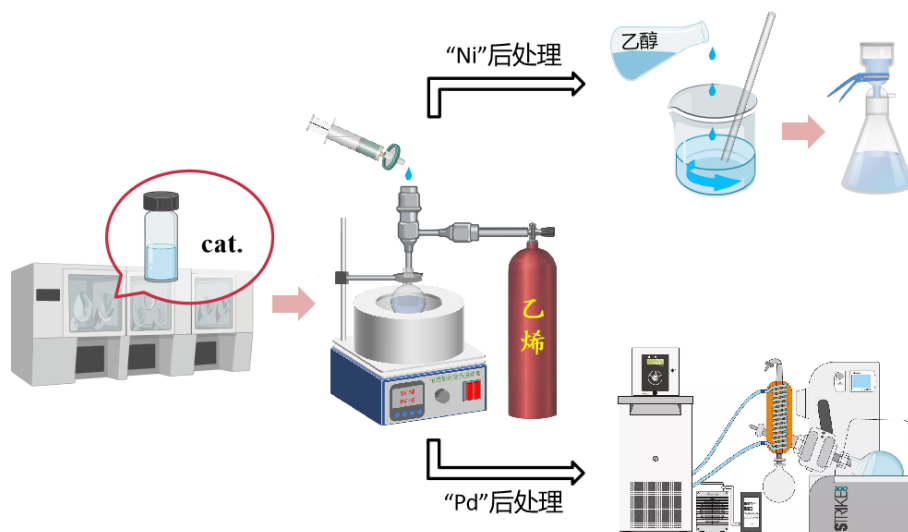


图 2-5 聚合方法简图

首先，将厚壁耐压瓶在 60 °C 烘箱中干燥至少 24 小时，然后将油浴锅调节到所需的聚合温度。

镍催化乙烯均聚过程：在手套箱中，取 10 μmol 的镍催化剂溶于 5 mL 二氯甲烷，用 2 mL 针管抽取 1 mL 溶解好的镍催化剂并将针头插入软木塞中保持真空。向厚壁耐压瓶中加入 200（或 500、1000）当量助催化剂 Et_2AlCl （二乙基氯化铝）以及 20 mL 甲苯，旋紧旋塞并关闭旋塞阀门带出手套箱。将厚壁耐压瓶与高压气体管道相连，缓慢增加乙烯压力至 2 atm，用乙烯气体置换管道内空气 3 次，每次 5 秒，然后用长针头将溶解好的镍催化剂注入聚合体系并迅速关闭管道阀门，开启快速搅拌，缓慢增加乙烯压力至 6 atm。10 分钟后反应结束，缓慢打开高压气体管道阀门进行排气泄压，向厚壁耐压瓶中加入乙醇淬灭反应并沉淀出聚合物，过滤除去溶剂后对聚合物进行真空干燥。

钯催化乙烯均聚过程：向厚壁耐压瓶中加入 10 μmol 的钯催化剂和 2 当量的助催化剂 NaBARf （四（3，5-二（三氟甲基）苯基）硼酸钠）以及 40 mL 二氯甲烷，随后将厚壁耐压瓶旋塞旋紧并与高压气体管道相连并快速搅拌，缓慢增加乙烯压力至 4 atm。3 小时后反应结束，缓慢打开高压气体管道阀门进行排气泄压，溶液转移至圆底烧瓶内并经旋转蒸发仪除去剩余溶剂，真空干燥后得到聚合物。

钯催化乙烯与 MA 共聚过程：向厚壁耐压瓶中加入 20 μmol 的钯催化剂和 2 当量的助催化剂 NaBARf （四（3，5-二（三氟甲基）苯基）硼酸钠）以及分别向厚壁耐压瓶中加入 1M 或 2M 丙烯酸甲酯与二氯甲烷的混合溶液 20 mL，随后

将厚壁耐压瓶旋塞旋紧并与高压气体管道相连并快速搅拌, 缓慢增加乙烯压力至 2 atm。12 小时后反应结束, 缓慢打开高压气体管道阀门进行排气泄压, 溶液转移至圆底烧瓶内并经旋转蒸发仪除去剩余溶剂, 真空干燥后得到聚合物。

2.3 结果与讨论

2.3.1 催化剂的合成方法

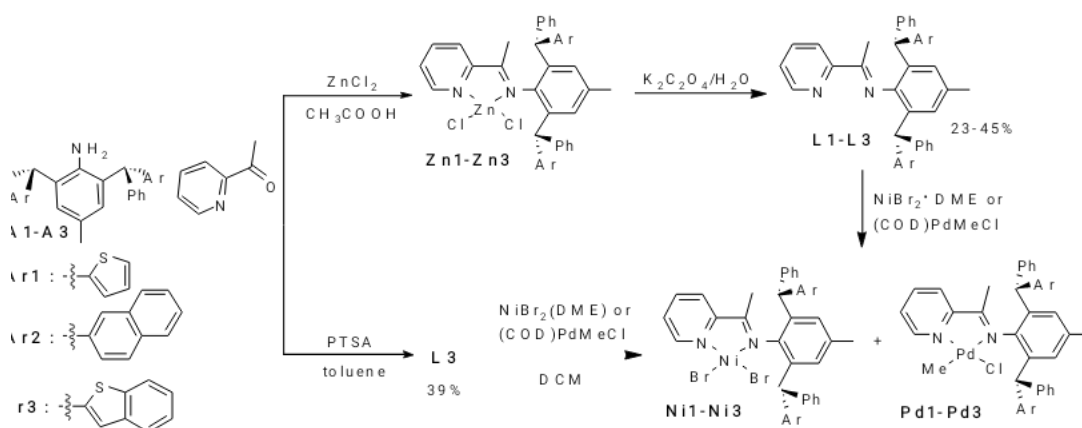


图 2-6 配体 L1-L3 及其镍钯催化剂的合成路线

吡啶亚胺钯和镍催化剂的合成如图 2-6 所示, 用噻吩、萘基或苯并噻吩取代其中一个苯基合成了不对称二芳基甲基苯胺 **A1-A3**^[101]。使用氯化锌的模板法可以通过 2-乙酰基吡啶与芳胺 **A1-A3** 缩合制备相应的吡啶亚胺配体。两步合成得到的配体的产率不是很令人满意 (23-45%), 尤其是 **L3** (23%)。因此, 我们也尝试了用对甲苯磺酸催化 2-乙酰基吡啶与 **A3** 的直接缩合反应, 得到了较高的产率 (39%)。所有配体均通过核磁共振氢谱、碳谱和质谱 (ESI-MS) 证实。通过与催化剂前体 (DME) NiBr_2 和 (COD) PdMeCl 在二氯甲烷中反应, 直接合成了吡啶亚胺镍钯配合物。经过一夜反应, 除去大部分二氯甲烷, 然后加入无水乙醚沉淀出镍和钯配合物。配合物 **Ni1-Ni3** 和 **Pd1-Pd3** 均通过元素分析 (C、H、N 模式) 进行了表征, **Pd1-Pd3** 也通过 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱进行了鉴定。在室温下, 用 CH_2Cl_2 溶液与乙醚分层扩散得到 **Pd1** 的单晶 (图 2-7)。配合物 **Pd1** 在 Pd (II) 中心呈近似平面方形几何形状, 噻吩和苯取代基位于金属中心的轴向位置。硫原子与金属中心的距离 (4.94 Å) 大于它们之间的范德华半径 (3.43 Å), 表明它们之间没有直接的相互作用, 但硫原子可能在聚合过程中与生长的聚合物的 $\beta\text{-H}$ 相互作用。

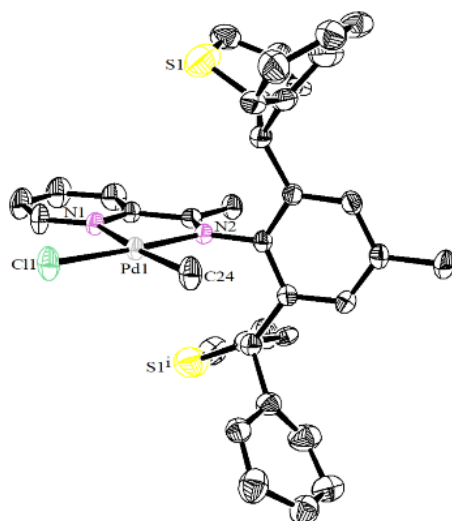


图 2-7 Pd1 的单晶结构

2.3.2 镍催化乙烯低聚反应研究

将合成的镍配合物 **Ni1-Ni3** 根据 2.2.5 中描述的镍催化乙烯均聚反应条件进行聚合实验，测得聚合结果见表 2-3 及表 2-4。

表 2-3 镍催化的乙烯均聚^a

Entry	Complex	<i>T</i> (°C)	Yield (mg)	Act. ^b	<i>M_n</i> (NMR) ^c	<i>brs</i> ^d
1	Ni1	30	697	2.09	1864	76
2	Ni1	50	684	2.05	1394	86
3	Ni2	30	308	0.92	2790	75
4	Ni2	50	396	1.19	1667	89
5	Ni3	30	340	1.02	3184	66
6	Ni3	50	406	1.22	3065	71

注：^a聚合条件：2 μmol 镍催化剂，200 当量 Et₂AlCl，1 mL CH₂Cl₂，20 mL 甲苯，聚合时间 10 分钟，乙烯压力 6 atm。^b活性 (Act.) 单位为 10⁶ g/(mol Ni·h)。^c分子量 (*M_n*) 的单位为 g·mol⁻¹，由 ¹H NMR 测定。^d支化度 (*brs*) = 1000 × 2(I_{CH3})/3(I_{CH2+CH} + I_{CH3})，表示每 1000 个碳原子上的支链数，由 ¹H NMR 测定。

表 2-4 不同 Al/Ni 当量比条件下 **Ni2** 催化的聚合物产量表

Entry	Al/Ni	Yield (mg)
1	200	308
2	500	390
3	1000	408

注：^a聚合条件：2 μmol 镍催化剂，200 当量 Et₂AlCl，1 mL CH₂Cl₂，20 mL 甲苯，聚合温度 30 °C，聚合时间 10 分钟，乙烯压力 6 atm。

得到的吡啶亚胺镍配合物在 200 当量二乙基氯化铝的助催化剂作用下, 乙烯低聚反应活性很高 ($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。当反应温度从 30 °C 升高到 50 °C 时, 活性基本保持不变 (**Ni1**) 或略有增加 (**Ni2-Ni3**)。所有的镍配合物都催化乙烯的低聚反应生成高支化的低聚乙烯 ($M_n(\text{NMR}) = 1.4\text{-}3.2 \text{ kg/mol}$) , 随着温度的升高, 其分子量逐渐降低。对于 **Ni2**, 随着 Al/Ni 的比值从 200 当量逐渐增加到 500 当量和 1000 当量, 聚合活性略有提高 (表 2-4)。与噻吩取代的 **Ni1** 相比, 具有体积较大的萘基和苯并噻吩基团的配合物 **Ni2-Ni3** 具有较低的活性, 并产生相对较高的分子量的聚乙烯 (表 2-3, 条目 1-2 与条目 3-6)。在催化中心附近较大的位阻可能不利于乙烯分子的配位和插入, 但有利于抑制低聚过程中的链转移, 造成上述现象^[66]。更有趣的是, 与萘基的 **Ni2** 相比, 带有苯并噻吩基团的 **Ni3** 表现出更高的活性, 并产生分子量更高、支化度略低的聚乙烯 (表 2-3, 条目 3-4 与条目 5-6)。这表明, 与萘基团相比, 苯并噻吩取代基在这里的功能是延缓链转移并提高聚合活性。这与先前报道的全取代苯并噻吩吡啶亚胺镍体系相反 (**Ni4**, 图 2-8)^[100]。在相同的条件下, 部分苯并噻吩取代的 **Ni3** 表现出更高的活性, 与之前报道的完全取代的 **Ni4** 相比, 生成的低聚乙烯分子量高出一个数量级 (图 2-8)^[100]。确切的原因尚不清楚, 但苯并噻吩肯定与金属中心作用模式的转变有关。由于其相对低的分子量和高度的支化, 所有得到的聚乙烯都表现出粘稠的蜡状或油状, 随着温度的升高, 流动性和粘度增加。进一步深入的 ^{13}C NMR 分析表明, 低聚乙烯具有丰富的支链类型, 包括甲基、乙基、丙基、 C_3+ 支链和支上支链的微观结构, 其中甲基支链占有所有支链的主要部分 (图 2-9)^[102-104]。

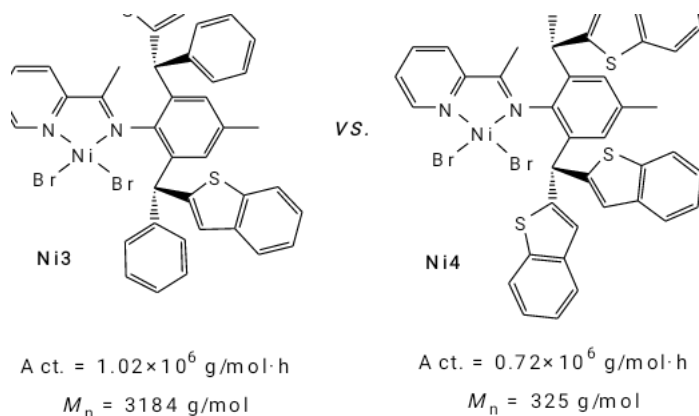
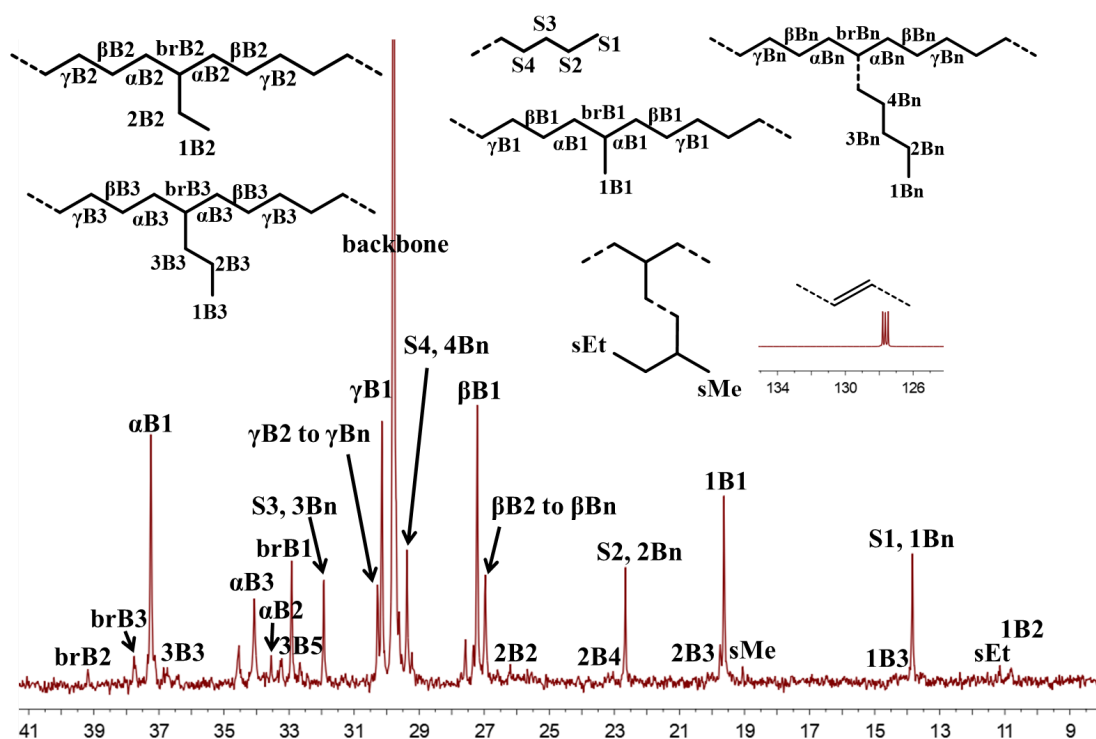


图 2-8 在 30 °C, 6 atm 条件下, **Ni3** 与先前报道的 **Ni4** 合成的聚乙烯的活性和分子量比较

图 2-9 在 50 °C 下, Ni1 催化得到聚乙烯 ^{13}C NMR 谱图分析

2.3.3 钯催化乙烯低聚反应研究

将合成的钯配合物 Pd1-Pd3 根据 2.2.5 中描述的钯催化乙烯均聚反应条件进行聚合实验, 测得聚合结果见表 2-5。

表 2-5 钯催化的乙烯均聚^a

Entry	Complex	$T(^{\circ}\text{C})$	Yield (g)	Act. (10^4) ^b	$M_n(\text{NMR})$ ^c	brs^d
1	Pd1	30	0.94	3.13	551	109
2	Pd1	50	3.28	10.9	369	125
3	Pd2	30	0.60	2.00	451	103
4	Pd2	50	2.50	8.33	400	113
5	Pd3	30	0.68	2.27	626	104
6	Pd3	50	1.43	4.77	469	126

注: ^a聚合条件: 10 μmol 钯催化剂, 2 当量 NaBARF, 40 mL CH_2Cl_2 , 聚合时间 3 小时, 乙烯压力 4 atm。 ^b活性 (Act.) 单位为 $10^4 \text{ g}/(\text{mol Pd}\cdot\text{h})$ 。 ^c分子量 (M_n) 的单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 由 ^1H NMR 测定。 ^d支化度 (brs) = $1000 \times 2(I_{\text{CH}_3})/3(I_{\text{CH}_2+\text{CH}} + I_{\text{CH}_3})$, 表示每 1000 个碳原子上的支链数, 由 ^1H NMR 测定。

在 2.0 当量的助催化剂四 (3, 5-二 (三氟甲基) 苯基) 硼酸钠 (NaBARF) 存在下, 钯配合物用于乙烯低聚, 结果如表 2-5 所示。所有钯配合物都表现出中等的催化活性 ($10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), 并且随着温度从 30 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 50 $^{\circ}\text{C}$, 活性显著

提高 (2-4 倍)。用这些钯配合物制备了低分子量、高支化度 (103-126/1000C) 的聚乙烯, 温度升高会导致分子量显著降低。上述实验结果与大多数已报道的吡啶亚胺钯体系一致^[86-92]。在这些配合物中, 在相同条件下, **Pd3** 产生的聚乙烯分子量最高。这可能是由于苯并噻吩取代基在钯催化的乙烯低聚反应中作为链转移抑制剂的作用, 类似于它在镍体系中的作用。此外, 与已报道的完全取代苯并噻吩的吡啶亚胺钯配合物 **Pd4** 相比, 部分取代苯并噻吩的 **Pd3** 在乙烯低聚反应中表现出更高的活性和更高的分子量 (图 2-10)。进一步深入的 ^{13}C NMR 分析表明, 低聚乙烯具有丰富的支链类型, 包括甲基、乙基、丙基、 C_{3+} 支链和支上支链的微观结构, 其中长链 (C_{3+}) 支链构成了所有支链的主要部分 (图 2-11)。

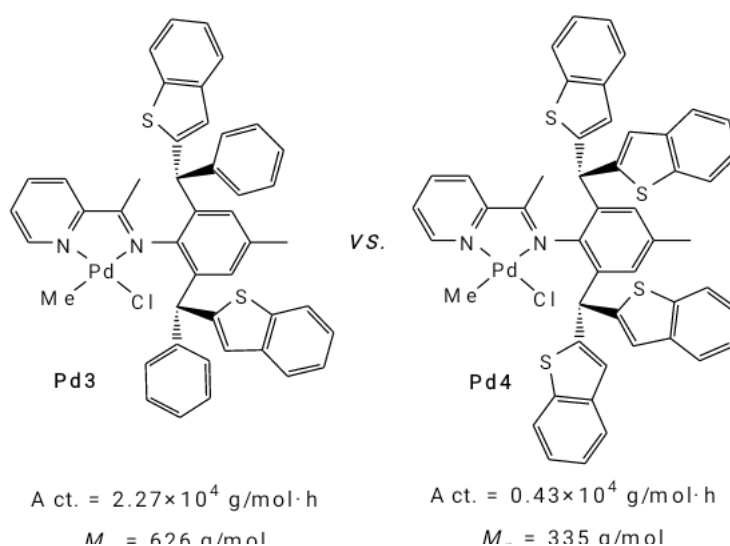
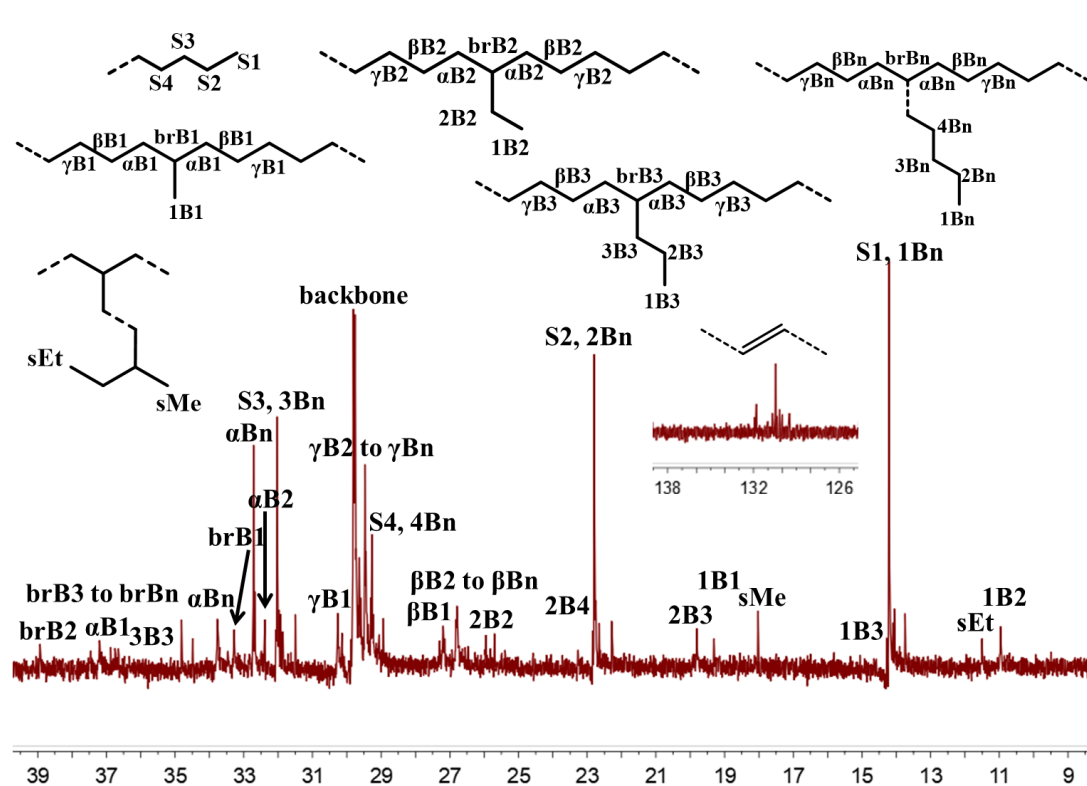


图 2-10 在 30 °C, 4 atm 条件下, **Pd3** 与先前报道的 **Pd4** 合成的低聚乙烯的活性和分子量比较

图 2-11 在 50 °C 下, Pd1 催化得到聚乙烯 ^{13}C NMR 谱图分析

2.3.4 钯催化的乙烯-丙烯酸甲酯共聚研究

将合成的钯配合物 Pd1-Pd3 根据 2.2.5 中描述的钯催化乙烯与丙烯酸甲酯共聚反应条件进行聚合实验, 测得聚合结果见表 2-6。

表 2-6 钯催化的乙烯与丙烯酸甲酯共聚^a

Entry	Complex	[MA]	Yield (g)	$\frac{\text{TOF}^b}{\text{E/MA}}$	$X_{\text{MA}} (\text{mol} \%)^c$	$M_n (\text{NMR})^d$	N^e	brs^e
1	Pd1	1	1.14	136/11	7.44	381	0.88	123
2	Pd1	2	0.42	41/7	14.16	408	1.60	130
3	Pd2	1	0.82	100/7	6.86	428	0.95	108
4	Pd2	2	0.20	12/2	12.73	441	1.59	118
5	Pd3	1	0.93	113/8	6.94	393	0.85	119
6	Pd3	2	0.28	29/4	13.02	423	1.55	122

注: ^a聚合条件: 20 μmol 钯催化剂, 2 当量 NaBARf, 20 mL CH_2Cl_2 和 MA, 聚合时间 12 小时, 乙烯压力 2 atm, 聚合温度 40 °C。 ^bTOF 的单位为 h^{-1} 。 ^c表示 MA 的插入比。 ^d分子量 (M_n) 的单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, N = 每摩尔共聚物链上官能团的平均摩尔数, 均由 ^1H NMR 测定。 ^e支化度 (brs) 表示每 1000 个碳原子上的支链数, 由 ^1H NMR 测定。

近年来对吡啶亚胺钯催化剂的研究表明,它们能有效地催化乙烯与丙烯酸甲酯 (MA) 的共聚^[82-84,86-92]。在这项工作中,这些钯配合物也被用于乙烯与 MA 的共聚,以研究它们的共聚能力,结果见表 2-6。由于 MA 插入后极性基团的螯合作用,所有钯配合物对乙烯和 MA 的 TOFs 都很低(表 2-6)。在 40 °C 和 2 atm 乙烯压力的条件下,用 **Pd1-Pd3** 制得高插入率 (6.86-14.16 mol%) 的低分子量乙烯/MA 共低聚物。随着 MA 起始浓度的增加,共聚的 TOFs 显著降低,MA 的插入比几乎增加了一倍,分子量略有增加。分子量的矛盾增加主要是由于高分子量 MA 共聚物组成的增加。在这些钯配合物中,在相同条件下,**Pd1** 的 MA 插入比最高,共聚物产率最高(表 2-6)。与 **Pd2** 和 **Pd3** 相比,**Pd1** 的空间位阻较小,有利于乙烯与 MA 的共聚反应。平均每条共聚物链上有 1 个以上的酯基 (1.55-1.60),表明大多数共聚物链是极性功能化的。表 2-6 条目 1 中乙烯/MA 共聚物的 ¹³C NMR 谱分析显示,共聚物也具有丰富的支链类型,类似于钯配合物获得的低聚乙烯(图 2-12)。除了上述分支类型外,还发现了酯官能化的长链分支。

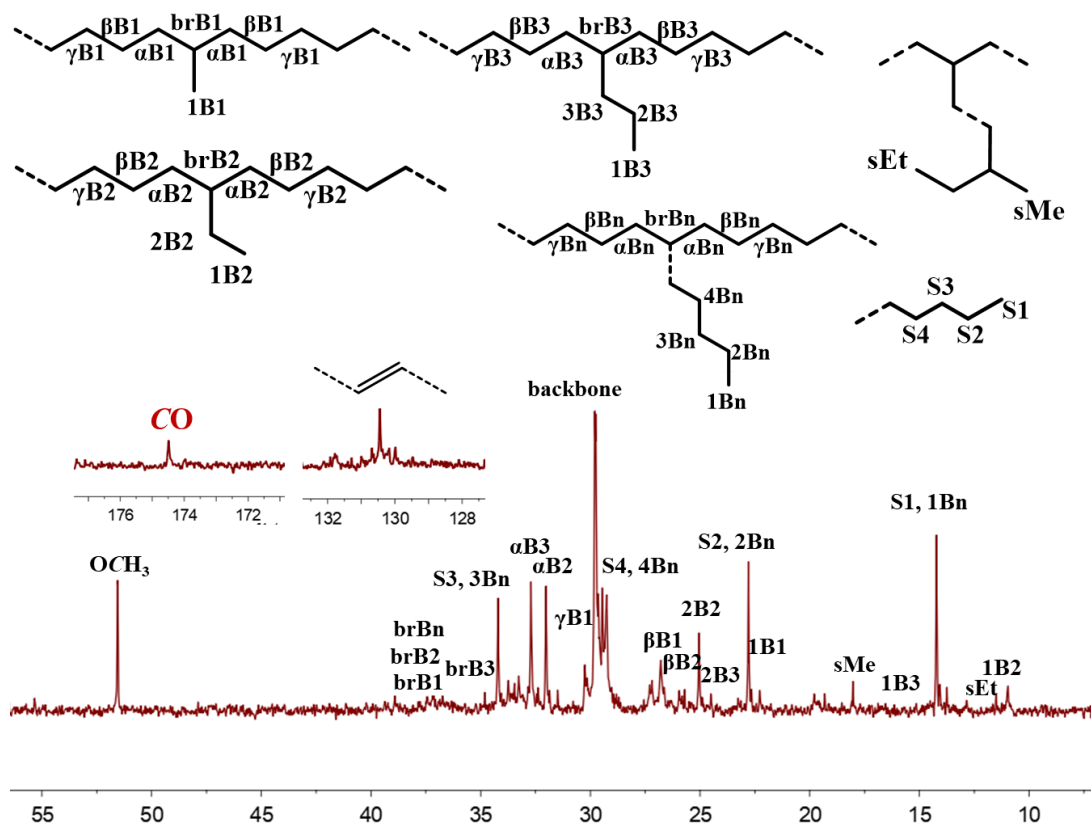


图 2-12 丙烯酸甲酯为 1 M 时, **Pd1** 催化得到共聚物 ¹³C NMR 谱图分析

2.4 结论

综上所述,合成了三种不对称二芳基甲基吡啶亚胺配体和相应的镍钯配合物,并将其用于乙烯低聚反应。镍配合物在催化乙烯低聚反应生成高支化(66-89/1000C)低聚乙烯(1.4-3.2 kg/mol)方面具有高活性($10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。所得的低聚乙烯的分子量随着温度的升高而降低。在相同的条件下,部分苯并噻吩取代的 **Ni3** 表现出更高的活性,确切的原因尚不清楚,但苯并噻吩肯定与金属中心作用模式的转变有关。部分苯并噻吩取代的 **Ni3** 生成的低聚乙烯分子量比完全苯并噻吩取代的 **Ni4** 高一个数量级,可能是由于过量的苯并噻吩基团的存在导致催化剂金属中心被毒化,导致聚合活性降低。在钯催化乙烯低聚反应中,所有配合物的催化活性均为中等水平($10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$),随着温度的升高,配合物的活性显著提高(提高 2-4 倍)。用钯配合物制备了低分子量(0.4-0.6 kg/mol)、高支化度(103-126/1000C)的聚乙烯,温度升高会导致分子量显著降低。与已报道的完全取代苯并噻吩的吡啶亚胺钯配合物 **Pd4** 相比,部分取代苯并噻吩的 **Pd3** 具有更高的活性(高 5 倍)和更高的分子量(高 2 倍)的聚乙烯。此外,这些钯配合物还可以得到高插入比(6.86-14.16 mol%)的低分子量(约 0.4 kg/mol) MA 功能化聚乙烯。随着 MA 起始浓度的增加,共聚的 TOFs 显著降低,MA 的插入比几乎增加了一倍,分子量略有增加。镍配合物合成的低聚乙烯主要以甲基支化为主,钯配合物合成的低聚乙烯主要以长链支化为主。所得的低聚乙烯和 MA 功能化的低聚物均存在超支化的微观结构。利用硫原子与催化剂金属中心之间的次级弱相互作用设计出的苯并噻吩取代基的部分取代策略大大提高了吡啶亚胺体系的活性和分子量。

第3章二芳基甲基中 2-甲氧基促进吡啶亚胺催化乙烯聚合

3.1 研究背景

α -二亚胺镍和钯催化剂，特别是吡啶亚胺变体，能够通过链行走聚合机理催化乙烯的聚合，从而产生支链聚乙烯。此外，钯催化剂还能催化乙烯与丙烯酸甲酯的共聚，生成极性功能化聚烯烃^[1 8,25,74,75,82-84,105-108]。除了上述相似之处以外，具有单侧位阻的催化剂通常可以得到低分子量聚乙烯和极性共聚物^[73,74,109]。这一特征给人的印象是，吡啶亚胺镍钯体系只能够催化乙烯（共）低聚。一些含有大体积邻芳基取代基的策略可以显著抑制 α -二亚胺体系中的链转移。然而，这些相同的策略在吡啶亚胺体系中可能没有相同的效果，甚至可能促进链转移。例如，邻芳基二芳基甲基和芳基取代基可以有效抑制 α -二亚胺体系中的链转移，从而合成更高分子量的聚乙烯^[99,110-117]。相反，在相应的吡啶亚胺体系中，它们促进链转移，导致低分子量乙烯低聚物的合成（图 3-1 a-b）^[88-91,118]。我们的进一步研究表明，在二芳基甲基 α -二亚胺体系中取代苯并噻吩可以有效地减少链转移和链行走，从而产生低支化的超高分子量聚乙烯（UHMWPE）^[32]。相反，在相应的吡啶亚胺体系中，这种取代作用相反，进一步抑制了链的生长，导致活性很低（图 3-1 c）^[100,119]。我们最近在抑制吡啶亚胺体系中的链转移合成高分子量聚乙烯和共聚物方面取得了一些进展。例如，在吡啶亚胺镍和钯催化的乙烯聚合过程中，8-芳基萘基取代基（图 3-1 d）和限制旋转的二苯并环庚基（图 3-1 e）已被证明能有效抑制链转移，从而产生高分子量聚乙烯和共聚物^[8 2-84,87,120]。本研究采用两类取代基来限制吡啶亚胺体系二芳基甲基中芳基的旋转，从而调节烯烃聚合过程（图 3-1 f）。在该体系中，甲氧基比相应的乙基更有效地抑制链转移和促进链生长，从而产生分子量更高的聚合物，具有更大的乙烯聚合活性。

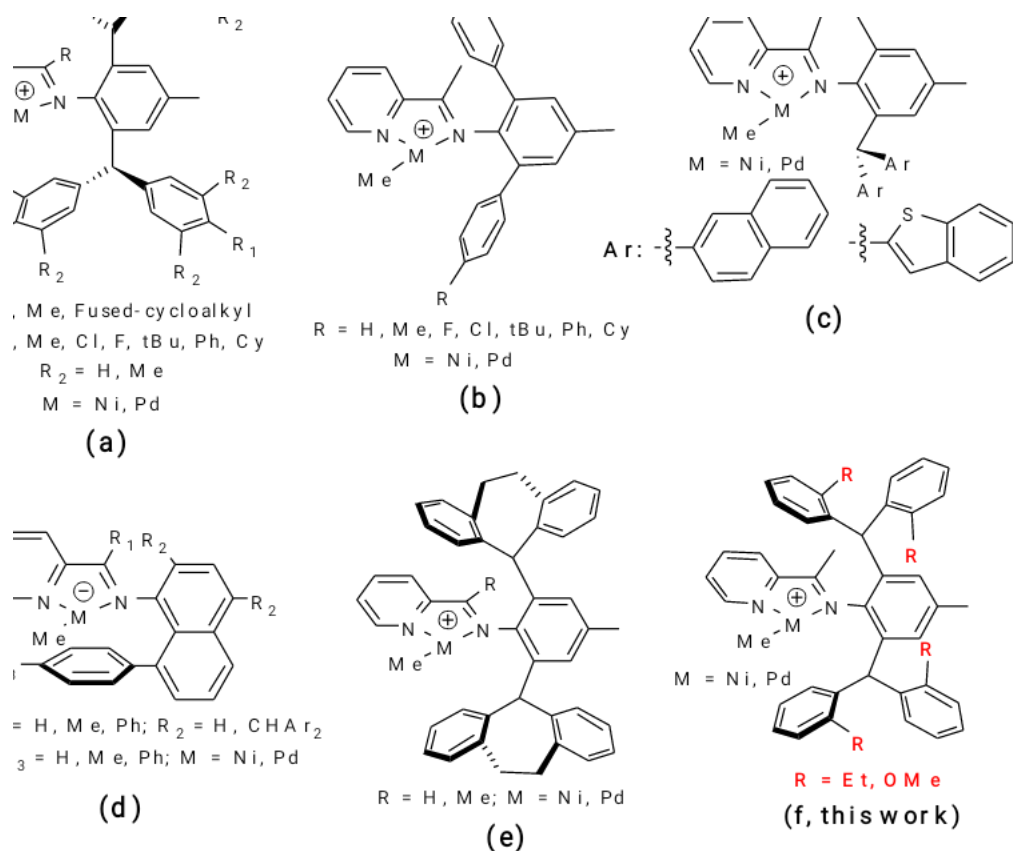


图 3-1 最近发表的吡啶亚胺镍和钯催化剂 (a-e) 及目前的工作 (f)。

3.2 实验部分

3.2.1 实验药品及仪器

本章所需实验药品试剂及仪器如下表 3-1 和表 3-2 所示。

表 3-1 实验药品

药品名称	生产厂家	规格/含量
1-溴-2-乙基苯	安耐吉	A.R
1-溴-2-甲氧基苯	安耐吉	A.R
正丁基锂	安耐吉	A.R
氯化铵	安耐吉	A.R
2-乙酰基吡啶	安耐吉	A.R

药品名称	生产厂家	规格/含量
无水氯化锌	安耐吉	A.R
对甲苯胺	安耐吉	A.R
草酸钾	安耐吉	A.R
无水硫酸镁	安耐吉	A.R
甲酸乙酯	国药	A.R
冰醋酸	国药	A.R
乙醚	国药	A.R
盐酸	国药	A.R
四氢呋喃	国药	A.R
甲苯	国药	A.R
二氯甲烷	天津富宇精细化工	A.R
乙醇	天津富宇精细化工	A.R

表 3-2 实验仪器

仪器名称	仪器型号	备注
旋转蒸发仪	N-1300D-W	东京理化旋转蒸发仪
低温反应槽	PSL-1820	东京理化低温反应槽
磁力搅拌器	RCH-1000	东京理化加热搅拌器
电子天平	CP1502C	奥豪斯仪器
真空泵	Edwards	英国爱德华真空泵
手套箱	VIGOR	威格科技（苏州）
核磁	Bruker Ascend [™] 400	布鲁克科技有限公司
元素分析仪	Vario EL-3	德国元素 Elementar
质谱	LTQ Orbitrap XL	美国 Thermofisher

3.2.2 芳胺 A1-A2 的合成及表征

芳胺 A1-A2 合成步骤如图 3-2 所示。

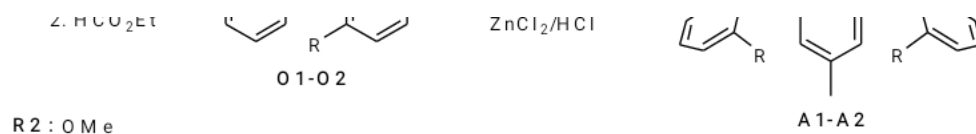


图 3-2 芳香胺 A1-A2 的合成

在氮气气氛下, 向干燥的 500 mL 施伦克烧瓶中加入 2-取代溴苯 (40 mmol) 和无水四氢呋喃 (100 mL) 并将溶液冷却至 -78 °C, 在 10 分钟内缓慢滴加 *n*-BuLi (2.5 mol/L, 20 mL)。在 -78 °C 下搅拌 1 小时后, 滴加甲酸乙酯 (1.48 g, 20 mmol)。将混合物缓慢加热至室温, 搅拌 3 小时。反应结束后用饱和氯化铵溶液淬灭, 再用二氯甲烷萃取。有机相经无水硫酸镁干燥、过滤、减压浓缩得到粗产物二芳基甲醇 01-02。

将二芳基甲醇 (10 mmol) 和对甲基苯胺 (5 mmol) 加入厚壁耐压瓶, 并将混合物加热至 120 °C。向浓盐酸 (0.5 mL) 中加入无水氯化锌 (2.8 mmol), 溶解后将溶液加入厚壁耐压瓶 (放热+剧烈起泡) 并迅速旋紧旋塞, 升温至 160 °C。A2 在 160 °C 下反应时间为 30 分钟 (A1 在 160 °C 下需要延长反应时间至 2 小时), 然后将反应混合物冷却至室温, 溶解于 200 mL 二氯甲烷中。用水 (3 × 100 mL) 洗涤二氯甲烷层, 在无水硫酸镁上干燥。过滤后浓缩至 20 mL, 二氯甲烷和乙醚重结晶纯化苯胺, 真空干燥得到白色固体 A1-A2。

A1 (1.19 g, 43%) 的核磁数据: ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.28 (d, *J* = 22.0 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.24 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.12 (t, *J* = 5.6 Hz, 4H, Ar-*H*), 6.89 (s, 4H, Ar-*H*), 6.31 (s, 2H, Ar-*H*), 5.77 (s, 2H, CHAr₂), 3.17 (s, 2H, NH₂), 2.63 (s, 8H, CH₂), 2.02 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.13 (t, *J* = 7.5 Hz, 12H, CH₃)。 ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 142.63, 140.55, 139.44, 129.41, 129.27, 129.00, 128.63, 127.15, 126.90, 125.78, 44.75 (CHAr₂), 25.34 (CH₂), 21.15 (Ar-CH₃), 14.61 (CH₃)。 (见附图 3-1 及附图 3-2)。

质谱分析数据为: ESI-MS (*m/z*): calcd for C₄₁H₄₆N⁺: 552.3625, Found, 552.3627, [M+H]⁺ (见附图 3-13)。

A2 (1.60 g, 57%) 的核磁数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.89 – 6.80 (m, 18H, Ar-*H*), 6.35 (s, 2H, Ar-*H*), 6.11 (d, $J = 4.3$ Hz, 2H, CHAr_2), 3.67 (s, 12H, O- CH_3), 2.01 (s, 3H, Ar- CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 157.44, 139.57, 131.48, 130.00, 128.88, 127.54, 127.37, 125.80, 120.15, 110.84, 55.78 (O- CH_3), 38.12 (CHAr_2), 21.15 (Ar- CH_3). (见附图 3-3 及附图 3-4)。

质谱分析数据为: ESI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{NO}_4^+$: 560.2796, Found, 560.2803, $[\text{M}+\text{H}]^+$ (见附图 3-14)。

通过核磁分析与质谱分析表明成功制备化合物 **A1-A2**。

3.2.3 配体 L1-L2 的合成及表征

配体 **L1-L2** 的合成步骤如图 3-3 所示。

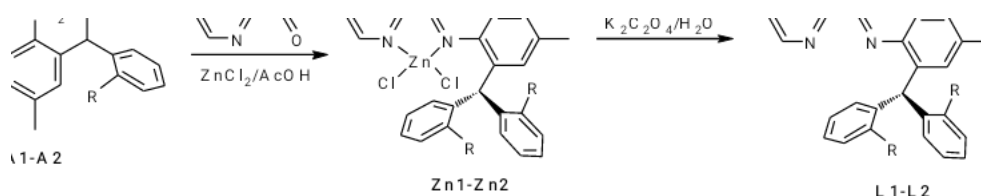


图 3-3 配体 **L1-L2** 的合成

配体 **L1-L2** 的制备方法为: 将 ZnCl_2 (0.34 g, 2.5 mmol) 和 2-乙酰基吡啶 (2.0 mmol), 悬浮于 5 mL 冰醋酸中。加入相对应的苯胺 **A1-A2** (2 mmol), 搅拌回流反应 4h, 冷却至室温, 沉淀出亮黄色固体。固体经过滤分离, 用乙酸 (3×5 mL) 和乙醚 (5×5 mL) 洗涤, 过滤去除残留的乙酸。真空干燥后呈亮黄色, 为难溶固体。然后将锌从吡啶亚胺络合物中去除。将上一步产物悬浮于 30 mL 二氯甲烷中, 加入草酸钾 (0.41 g, 2.2 mmol) 水溶液 (15 mL)。将反应混合物大力搅拌 1 h, 将两相分离, 用 3×20 mL 水洗涤有机层, 用 MgSO_4 干燥。过滤后, 真空除去溶剂, 所得产品 **L1-L2** 为黄色粉末, 在高真空下干燥。

L1 (747 mg, 57%) 的核磁数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.47 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.65 (s, 1H, Ar-*H*), 7.24 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.20 – 7.00 (m, 15H, Ar-*H*), 6.80 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, Ar-*H*), 6.54 (s, 2H, Ar-*H*), 5.54 (s, 2H, CHAr_2), 2.61 – 2.09 (m, 11H, CH_2 and Ar- CH_3), 0.99, 0.66 (s, s, 15H, CH_3 and $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 156.14 ($\text{C}=\text{N}$), 148.17, 145.35, 142.39, 142.01, 140.08, 135.82, 131.82, 131.52, 130.67, 128.99, 128.77, 128.25, 126.46,

126.24, 125.55, 125.26, 124.43, 120.96, 44.58 (CHAr_2), 25.29 (Ar-CH_2), 25.15 (Ar-CH_2), 21.44 (Ar-CH_3), 16.73 (N=C-CH_3), 14.47 (CH_3), 13.90 (CH_3). (见附图 3-5 及附图 3-6)。质谱分析数据为: ESI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{N}_2^+$: 655.4047, Found, 655.4061, $[\text{M}+\text{H}]^+$ (见附图 3-15)。

L2 (862 mg, 65%) 的核磁数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.54 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, Ar- H), 7.72 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, Ar- H), 7.58 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ar- H), 7.22 (t, 1H, Ar- H), 7.14 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H, Ar- H), 6.98 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, Ar- H), 6.83 (t, $J = 7.6$ Hz, 6H, Ar- H), 6.69 (dd, $J = 16.0, 8.1$ Hz, 4H, Ar- H), 6.45 (s, 2H, Ar- H), 5.85 (s, 2H, CHAr_2), 3.35 (s, 6H, O- CH_3), 3.26 (s, 6H, O- CH_3), 2.10 (s, 3H, Ar- CH_3), 1.57 (s, 3H, N=C- CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 166.00 (N=C- CH_3), 157.38, 157.24, 156.92, 147.68, 145.61, 135.63, 132.56, 132.33, 131.28, 131.10, 130.04, 127.15, 126.86, 126.61, 123.93, 121.81, 120.08, 119.89, 110.84, 110.46, 55.41 (O- CH_3), 55.19 (O- CH_3), 38.33 (CHAr_2), 21.48 (Ar- CH_3), 16.04 (N=C- CH_3). (见附图 3-7 及附图 3-8)。

质谱分析数据为: ESI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_4^+$: 663.3218, Found, 663.3248, $[\text{M}+\text{H}]^+$ (见附图 3-16)。

通过核磁分析与质谱分析表明成功制备化合物 **L1-L2**。

3.2.4 催化剂 Ni1-Ni2 的合成及表征

催化剂 **Ni1-Ni2** 的合成步骤如图 3-4 所示。

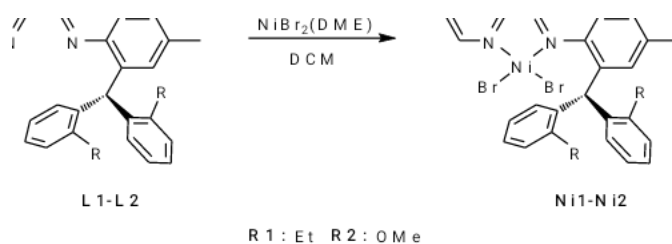


图 3-4 催化剂 **Ni1-Ni2** 的合成

在氮气气氛下, 以 1 当量 (DME) NiBr_2 与相应的配体在二氯甲烷中反应合成了 **Ni1-Ni2** 配合物。将 (DME) NiBr_2 (0.1 mmol, 31 mg) 与相应的配体 **L1-L2** (0.1 mmol) 加入到 5 mL 的二氯甲烷中。将所得混合物在室温下搅拌一夜。溶剂在减压下蒸发并用 4×5 mL 乙醚洗涤后沉淀出固体, 在真空下干燥得到

Ni1-Ni2。

Ni1 的元素分析: 计算值 $C_{48}H_{50}Br_2N_2Ni$: C, 66.01; H, 5.77; N, 3.21. 实际值 C, 66.12; H, 5.65; N, 3.13。

Ni2 的元素分析: 计算值 $C_{44}H_{42}Br_2N_2NiO_4$: C, 59.96; H, 4.80; N, 3.18. 实际值 C, 60.05; H, 4.85; N, 3.19。

通过配体核磁分析与镍配合物元素分析, 表明成功制备配合物 **Ni1-Ni2**。

3.2.5 催化剂 Pd1-Pd2 的合成及表征

催化剂 **Pd1-Pd3** 的合成步骤如图 3-5 所示。

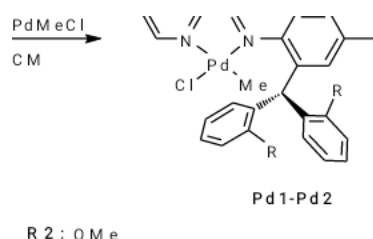


图 3-5 催化剂 Pd1-Pd2 的合成

0.2 mmol 的配体 **L1-L2** 与 (COD) PdMeCl (53 mg, 0.2 mmol) 在混合于 10 mL 二氯甲烷中, 室温搅拌 24 h。在搅拌过程中, 溶液的颜色逐渐加深。在反应结束时, 溶剂在减压下部分蒸发。溶剂在减压下蒸发并用 4×5 mL 乙醚洗涤后沉淀出固体, 在真空下干燥得到 **Pd1-Pd2**。

Pd1 (122 mg, 75%) 的核磁数据: 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.60, 9.50, 9.33 (d, d, d, 1H, Ar-H), 7.93, 7.80 (t, t, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.66 – 7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.18 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-H), 7.09 – 6.94 (m, 11H, Ar-H), 6.86 – 6.70 (m, 6H, Ar-H), 6.36, 6.15 (s, s, 2H, $CHAr_2$), 3.15 – 2.36 (m, 8H, Ar- CH_2), 2.17, 2.13 (s, s, 3H, Ar- CH_3), 1.20, 0.95, 0.63, 0.54 (dd, s, t, t, 15H, CH_3 and $N=C-CH_3$), -0.15, -0.27, -0.29 (s, s, s, 3H, Pd- CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 178.06 ($C=N$), 152.65, 148.98, 143.26, 141.83, 140.30, 138.66, 137.94, 136.79, 135.88, 135.63, 132.89, 132.51, 130.77, 130.49, 129.49, 128.87, 128.41, 128.18, 127.78, 126.81, 126.69, 125.54, 125.40, 125.13, 124.85, 124.15, 53.50 ($CHAr_2$), 44.13 ($CHAr_2$), 29.78 (CH_2), 26.78 (CH_2), 25.88 (CH_2), 25.44 (CH_2), 21.58 (Ar- CH_3), 20.02 ($C(CH_3)=N$), 19.86 ($C(CH_3)=N$), 14.95 (CH_3), 14.53 (CH_3), 13.84

(CH₃), 13.41 (CH₃), 3.27 (Pd-CH₃), 1.10 (Pd-CH₃). (见附图 3-9 及附图 3-10)。

Pd1 的元素分析: 计算值 C₄₉H₅₃ClN₂Pd: C, 72.49; H, 6.58; N, 3.45. 实际值 C, 72.35; H, 6.71; N, 3.51。

Pd2 (116 mg, 71%) 的核磁数据: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.33 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.88 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.59 (t, 1H, Ar-*H*), 7.19 (dd, *J* = 17.2, 8.1 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.05 (t, *J* = 11.8, 4.9 Hz, 6H, Ar-*H*), 6.82 (dd, *J* = 15.8, 8.0 Hz, 9H, Ar-*H*), 6.44 (s, 2H, CHAr₂), 3.56 (s, 6H, O-CH₃), 3.11 (s, 6H, O-CH₃), 2.17 (s, 3H, Ar-CH₃), 0.82, 0.65, 0.56 (s, s, s, 3H, N=C-CH₃), 0.49, 0.34, 0.30 (s, s, s, 3H, Pd-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 175.02 (N=C), 157.69, 156.70, 153.33, 148.72, 141.30, 137.56, 135.46, 134.76, 132.41, 131.67, 130.93, 128.82, 127.82, 127.51, 127.41, 127.20, 123.65, 120.01, 119.84, 111.01, 110.28, 54.82 (O-CH₃), 54.48 (O-CH₃), 38.11 (CHAr₂), 21.61 (Ar-CH₃), 18.63 (N=C-CH₃), 1.38 (Pd-CH₃). (见附图 3-11 及附图 3-12)。

Pd2 的元素分析: 计算值 C₄₅H₄₅ClN₂O₄Pd: C, 65.94; H, 5.53; N, 3.42. 实际值 C, 65.87; H, 5.73; N, 3.44。

通过钯配合物核磁分析与钯配合物元素分析, 表明成功制备配合物 **Pd1-Pd2**。

3.2.6 聚合方法

聚合方法如图 2-5 所示。首先, 将厚壁耐压瓶在 60 °C 烘箱中干燥至少 24 小时, 然后将油浴锅调节到所需的聚合温度。

镍催化乙烯均聚过程: 在手套箱中, 取 10 μmol 的镍催化剂溶于 5 mL 二氯甲烷, 用 2 mL 针管抽取 1 mL 溶解好的镍催化剂并将针头插入软木塞中保持真空。向厚壁耐压瓶中加入 200 当量助催化剂 Et₂AlCl (二乙基氯化铝) 和 20 mL 甲苯, 旋紧旋塞并关闭旋塞阀门带出手套箱。将厚壁耐压瓶与高压气体管道相连, 缓慢增加乙烯压力至 2 atm, 用乙烯气体置换管道内空气 3 次, 每次 5 秒, 然后用长针头将溶解好的镍催化剂注入聚合体系并迅速关闭管道阀门, 开启快速搅拌, 缓慢增加乙烯压力至 6 atm。30 分钟后反应结束, 缓慢打开高压气体管道阀门进行排气泄压, 向厚壁耐压瓶中加入乙醇淬灭反应并沉淀出聚合物, 过滤除去溶剂后对聚合物进行真空干燥。

钯催化乙烯均聚过程: 向厚壁耐压瓶中加入 10 μmol 的钯催化剂和 2 当量的助催化剂 NaBArF (四 (3, 5-二 (三氟甲基) 苯基) 硼酸钠) 以及 40 mL 二

氯甲烷, 随后将厚壁耐压瓶旋塞旋紧并与高压气体管道相连并快速搅拌, 缓慢增加乙烯压力至 4 atm。3 小时后反应结束, 缓慢打开高压气体管道阀门进行排气泄压, 溶液转移至圆底烧瓶内并经旋转蒸发仪除去剩余溶剂, 真空干燥后得到聚合物。

钯催化乙烯与 MA 共聚过程: 向厚壁耐压瓶中加入 20 μmol 的钯催化剂和 2 当量的助催化剂 NaBARF (四 (3, 5-二 (三氟甲基) 苯基) 硼酸钠) 以及分别向厚壁耐压瓶中加入 1M 或 2M 丙烯酸甲酯与二氯甲烷的混合溶液 20 mL, 随后将厚壁耐压瓶旋塞旋紧并与高压气体管道相连并快速搅拌, 缓慢增加乙烯压力至 4 atm。12 小时后反应结束, 缓慢打开高压气体管道阀门进行排气泄压, 溶液转移至圆底烧瓶内并经旋转蒸发仪除去剩余溶剂, 真空干燥后得到聚合物。

3.3 结果与讨论

3.3.1 催化剂的合成

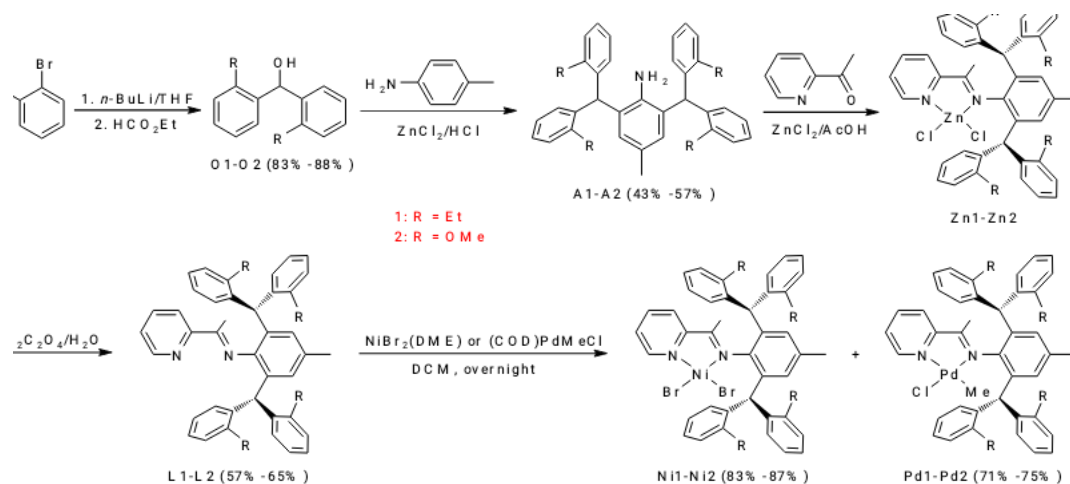


图 3-6 吡啶亚胺配体 L1-L2 及相应的镍钯配合物的合成

吡啶亚胺镍和钯催化剂的合成路线如图 3-6 所示, 根据我们之前报道的方法^[32,83], 通过原位生成芳基锂与甲酸乙酯的亲核加成制备了芳基甲醇原料, 用 Lucas 试剂将对甲苯胺与相应的二芳基甲醇烷基化, 合成了 2 位芳基部分为乙基或甲氧基的二芳基苯胺 A1-A2。2-乙酰基吡啶与 A1-A2 用氯化锌模板法缩合制备吡啶亚胺配体 L1-L2。二芳基苯胺 A1-A2 和配体 L1-L2 的产率中等 (43-65%), 低于相应的未取代类似物的报道产率^[89,111]。这种较低的产率可能是由于邻位取代基的存在。采用 ^1H 、 ^{13}C 核磁共振谱和高分辨率质谱对二芳基甲基苯胺及其配体进

行了表征。吡啶亚胺配体与催化剂前驱体 NiBr_2 (DME) 和 (COD) PdMeCl 在 DCM 溶剂中反应合成镍钯配合物。经过一夜反应后, 除去大部分 DCM, 加入乙醚沉淀镍和钯配合物。采用元素分析 (C、H、N 模式) 和 MALDI-TOF 质谱分析 **Ni1-Ni2** 和 **Pd1-Pd2** 配合物的组成和分子质量。此外, 通过 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱对 **Pd1-Pd2** 进行了鉴定。

3.3.2 镍催化乙烯低聚反应研究

将合成的镍配合物 **Ni1-Ni2** 根据 3.2.6 中描述的镍催化乙烯均聚反应条件进行聚合实验, 测得聚合结果见表 3-3。

表 3-3 镍催化的乙烯均聚^a

Entry	Complex	T ($^{\circ}\text{C}$)	Yield (mg)	Act. ^b	M_n ^c	M_w/M_n ^c	brs ^d
1	Ni1	30	22	0.22	3.1	1.64	49
2	Ni1	50	10	0.10	3.3	1.55	43
3	Ni2	30	340	3.40	13.0	1.75	41
4	Ni2	50	236	2.36	13.2	2.95	45

注: ^a聚合条件: $2\ \mu\text{mol}$ 镍催化剂, 200 当量 Et_2AlCl , 1 mL CH_2Cl_2 , 20 mL 甲苯, 聚合时间 30 分钟, 乙烯压力 6 atm。 ^b活性 (Act.) 单位为 $10^5\ \text{g}/(\text{mol Ni}\cdot\text{h})$ 。 ^c分子量 (M_n) 的单位为 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 用聚苯乙烯为标准样品, 在 $40\ ^{\circ}\text{C}$ 下四氢呋喃为流动相的 GPC 测定。 ^d支化度 (brs) = $1000 \times 2(I_{\text{CH}_3})/3(I_{\text{CH}_2+\text{CH}} + I_{\text{CH}_3})$, 表示每 1000 个碳原子上的支链数, 由 ^1H NMR 测定。

在 200 当量的二乙基氯化铝活化下, OMe 为取代基的 **Ni2** 的聚合活性比 Et 为取代基的 **Ni1** 聚合活性高一个数量级 (表 3-3, 图 3-7)。两种催化剂的活性都随着温度的升高而降低。值得注意的是, **Ni2** 生成的聚乙烯分子量也比 **Ni1** 高一个数量级 (图 3-7)。温度升高导致两种催化剂的分子量增加。这种现象的原因还没有明确的解释, 但可能是由于 OMe 和金属中心之间的弱相互作用。这种弱相互作用在聚合过程中促进链生长, 阻碍链转移。此外, 该体系生产的聚乙烯具有中等程度的支化。

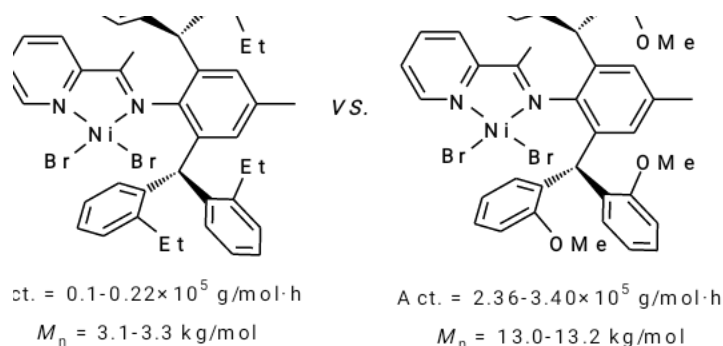


图 3-7 在 6 atm 下 Ni1 和 Ni2 制备聚乙烯的活性和分子量比较

3.3.3 钯催化乙烯低聚反应研究

将合成的钯配合物 **Pd1-Pd2** 根据 3.2.6 中描述的钯催化乙烯均聚反应条件进行聚合实验，测得聚合结果见表 3-4。

表 3-4 钯催化的乙烯均聚^a

Entry	Complex	<i>T</i> (°C)	Yield (g)	Act. ^b	M_n^c	M_w/M_n^c	<i>brs</i> ^d
1	Pd1	30	0.16	0.53	1.6	1.17	45
2	Pd1	50	0.11	0.37	1.4	1.09	44
3	Pd2	30	1.31	4.37	2.8	1.35	54
4	Pd2	50	2.44	8.13	2.2	1.15	53

注：^a聚合条件：10 μmol 钯催化剂，2 当量 NaBARf，40 mL CH_2Cl_2 ，聚合时间 3 小时，乙烯压力 4 atm。^b活性 (Act.) 单位为 $10^4 \text{ g}/(\text{mol Pd} \cdot \text{h})$ 。^c分子量 (M_n) 的单位为 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，用聚苯乙烯为标准样品，在 40 °C 下四氢呋喃为流动相的 GPC 测定。^d支化度 (*brs*) = $1000 \times 2(I_{\text{CH}_3})/3(I_{\text{CH}_2+\text{CH}} + I_{\text{CH}_3})$ ，表示每 1000 个碳原子上的支链数，由 ^1H NMR 测定。

经 2.0 当量 (3, 5-二 (三氟甲基) 苯基) 硼酸钠 (NaBARf) 的活化，OMe 为取代基的 **Pd2** 的聚合活性比 Et 为取代基的 **Pd1** 聚合活性高一个数量级 (表 3-4, 图 3-8)。Pd1 的活性随着温度的升高而降低，而 Pd2 的活性则显著提高。与镍体系类似，Pd2 催化的聚乙烯分子量高于 Pd1，但差异相对较小 (图 3-8)。活性的提高可归因于 OMe 与金属中心的弱相互作用以及其通过 C-H 活化阻止钯催化剂发生失活反应的能力。此外，该体系生产的聚乙烯支化程度适中，明显低于其他吡啶亚胺钯体系^[82-84]，这可能是由于其旋转受限的空间结构。进一步的 ^{13}C 核磁共振分析表明，聚乙烯具有多种类型的分支结构，包括甲基、乙基、丙基、 C_3+ 分支和支上支的微观结构^[104,121,122]。长链 (C_3+) 分支占有所有分支的大多数 (图 3-9)。

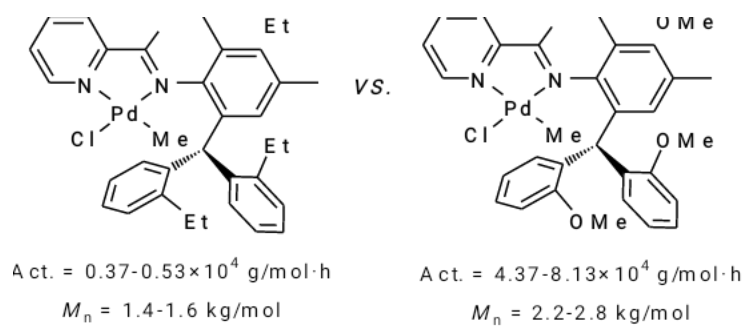
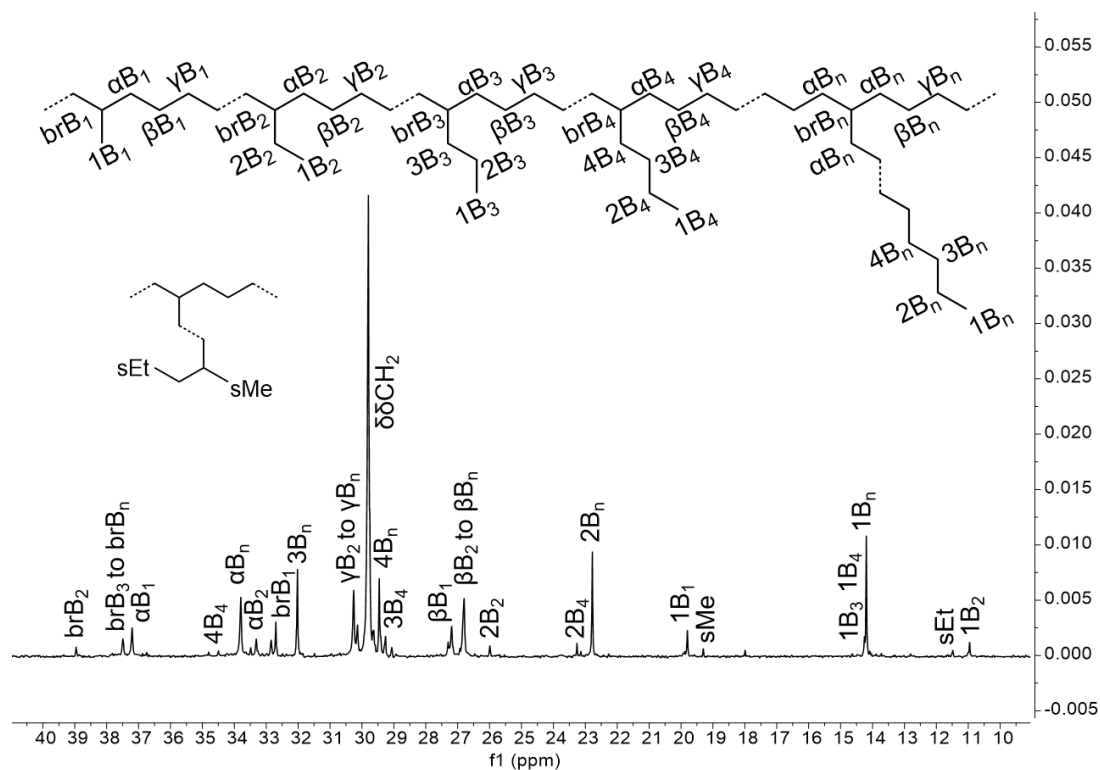


图 3-8 在 4 atm 下 Pd1 和 Pd2 制备聚乙烯的活性和分子量比较

图 3-9 在 50 °C 下, Pd1 催化得到聚乙烯 ^{13}C NMR 谱图分析

3.3.4 钯催化的乙烯-丙烯酸甲酯共聚研究

将合成的钯配合物 Pd1-Pd2 根据 3.2.6 中描述的钯催化乙烯与丙烯酸甲酯共聚反应条件进行聚合实验, 测得聚合结果见表 3-5。

表 3-5 钯催化的乙烯与丙烯酸甲酯共聚^a

Entry	Complex	[MA]	Yield (g)	TOF ^ν E/MA	X_{MA} (mol %) ^ν	M_n^d	M_w/M_n^d	$N^ν$	brs_ϵ
1	Pd1	1	0.13	18.38/0.3 ₁	1.68	1.6	1.0 ₈	0.9 ₃	85
2	Pd1	2	0.11	16.34/0.7 ₁	4.74	1.5	1.0 ₅	2.3 ₁	99

Entry	Complex	[MA]	Yield (g)	TOF ^u E/MA	X_{MA} (mol %) ^v	M_n ^d	M_w/M_n ^d	N ^e	brs ^e
3	Pd2	1	3.50	448.4/23.60	5.00	2.2	1.18	2.87	79
4	Pd2	2	1.18	124.8/16.57	11.73	2.2	1.18	7.41	89

注: ^a 聚合条件: 20 μ mol 钯催化剂, 2 当量 NaBARF, 20 mL CH₂Cl₂ 和 MA, 聚合时间 12 小时, 乙烯压力 4 atm, 聚合温度 40 °C。 ^b TOF 的单位为 h⁻¹。 ^c 表示 MA 的插入比。 ^d 分子量 (M_n) 的单位为 kg·mol⁻¹, N = 每摩尔共聚物链上官能团的平均摩尔数, 均由 ¹H NMR 测定。 ^e 支化度 (brs) 表示每 1000 个碳原子上的支链数, 由 ¹H NMR 测定。

近年来的研究表明, 吡啶亚胺钯催化剂能有效催化乙烯与丙烯酸甲酯 (MA) 的共聚^[82-84,99]。在乙烯与 MA 的共聚过程中, Pd2 的共聚活性明显高于 Pd1 (11-27 倍), 这与其在乙烯均聚过程中的表现一致, 两者的差异更为明显 (表 3-5)。此外, Pd2 的分子量也高于 Pd1。有趣的是, Pd2 的 MA 插入容量明显高于 Pd1 (图 3-10), 尽管它们的空间立体结构相似。这可能是由于甲氧基与金属中心之间的弱相互作用, 促进了 MA 插入后酯螯合环的打开。正如预期的那样, 较高浓度的 MA 导致两种催化剂的共聚活性降低, MA 插入率增加 (表 3-5)。共聚物具有高度的分支, 平均每个共聚物链上有几个 MA 插入 (表 3-5)。表 3-5 条目 1 中共聚物的 ¹³C NMR 谱分析表明, 共聚物具有丰富的支链类型, 类似于钯配合物得到的聚乙烯 (图 3-11)^[82,83,99,104,121,122]。此外, 还观察到酯功能化的长链分支。

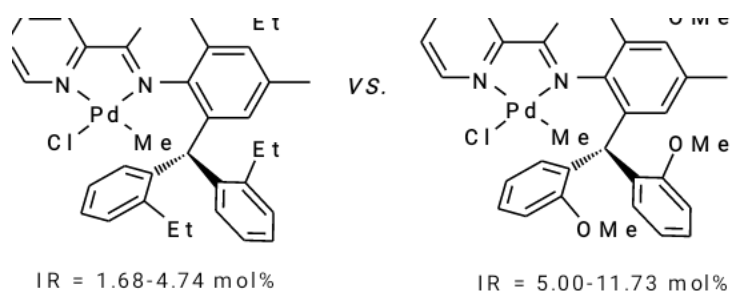


图 3-10 在 4 atm 下, Pd1 和 Pd2 制备的 E-MA 共聚物的 MA 插入率比较

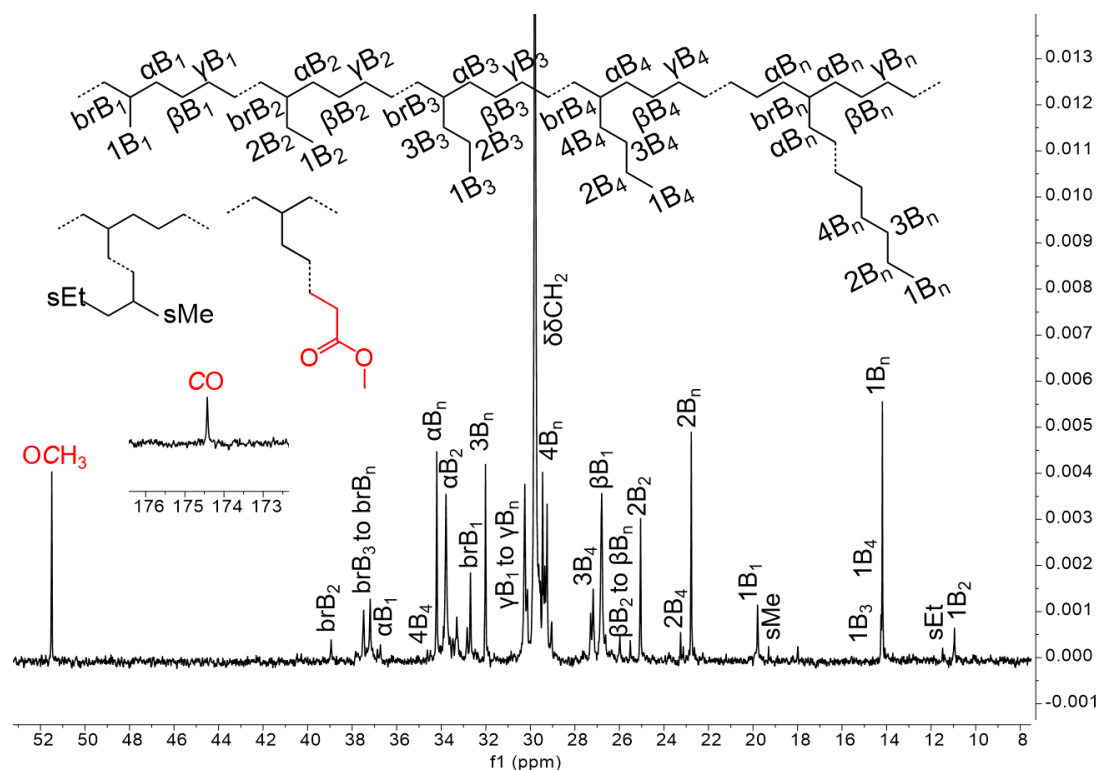


图 3-11 丙烯酸甲酯为 1 M 时, Pd1 催化得到共聚物 ^{13}C NMR 谱图分析

3.4 结论

综上所述,我们合成了两种二芳基甲基吡啶亚胺配体,在二芳基甲基 2 位上分别含有乙基和甲氧基,以及相应的镍和钯配合物,并将其用于乙烯(共)聚合。OMe 为取代基的 Ni2 的聚合活性比 Et 为取代基的 Ni1 的聚合活性高一个数量级,产生的聚乙烯分子量也比 Ni1 高一个数量级。在钯催化的乙烯聚合和乙烯与 MA 的共聚中也观察到类似的结果。值得注意的是,尽管 Pd2 具有相似的空间结构,但 Pd2 的 MA 插入容量明显高于 Pd1 (3 倍)。 ^{13}C 核磁共振分析表明,钯催化的聚乙烯和 E-MA 共聚物是超支化聚合物,极性基团位于分支的末端。所观察到的现象可能归因于 OMe 与金属中心之间的弱相互作用,这种弱相互作用在聚合过程中促进链生长,阻碍链转移。

第4章钯催化下低粘度超支化液态聚乙烯及其极性共聚物的合成研究

4.1 研究背景

近年来,学术界对后过渡金属催化的乙烯链行走聚合反应产生了极大的兴趣和探索,目的是制备超支化聚乙烯油(HBPEOs)^[18,71,123-128]。这些 HBPEO 因其独特的性能而有望成为合成润滑油基础油^[71,125]。具体来说,具有低分子量的 HBPEO 具有低倾点和 高粘度指数,使其特别适合商业应用。然而,这些低分子量 HBPEO 的合成带来了挑战,因为它需要具有特殊链行走和链转移能力的催化剂。目前,只有少数数量的催化剂,如特殊结构的中性镍催化剂和具有最小位阻的阳离子 α -二亚胺钯催化剂,能够实现这种具有挑战性的合成^[20,124-130]。最近,一些学者开发了几种新型吡啶亚胺类镍和钯催化剂,用于合成 HBPEOs 及其极性共聚物(图 4-1)^[25,73,79,80]。这些催化剂在乙烯聚合和共聚反应中表现出显著的链行走和链转移能力。在这一领域的各种进展中,分子量的调节尤为重要。自从对吡啶亚胺钯催化剂的最初报道以来,人们已经做出了许多努力来微调它们的性质并增加所得聚合物的分子量。例如,Gao 和 Dai 等人报道了在乙烯聚合中使用体积较大的二芳基甲基吡啶亚胺钯催化剂(图 4-1 a),获得了高催化活性并产生了低分子量支化聚乙烯^[3,72,75,89,100,119]。此外,Dai 等人利用这些钯催化剂(图 4-1 a)合成了低分子量、高极性单体插入比的超支化极性聚乙烯^[3,89,100,119]。虽然这种催化剂迭代并没有导致所得 HBPEO 分子量的显著增加,但 Dai 等人的后续工作取得了突破。他们利用 8-芳基萘基和二苯并环庚基取代吡啶亚胺钯催化剂(图 4-1 b-c)制备了高分子量 HBPEO 和极性 HBPEO,显著改善了聚合物的粘度特性^[82,84,86,131]。此外,还合成了一系列 N-三联苯吡啶亚胺钯配合物(图 4-1 d)及其变式(图 4-1 e),并测试了它们在乙烯(共)聚合中的有效性^[87,90,91]。由于长链分支的普遍存在,这些配合物已被证明在生产具有理想流动和粘度特性的 HBPEO 和极性 HBPEO 方面效率很高。在这项研究中,我们提出了一类新的吡啶亚胺钯催化剂,专门用于催化乙烯聚合,从而产生低分子量 HBPEO。此外,

这些催化剂表现出独特的催化乙烯与丙烯酸甲酯 (MA) 共聚的能力, 产生低分子量的超支化 E-MA 共聚物。这些 HBPEO 和极性 HBPEO 具有非常低的粘度和高粘度指数的特点, 在润滑油领域具有潜在的应用前景。

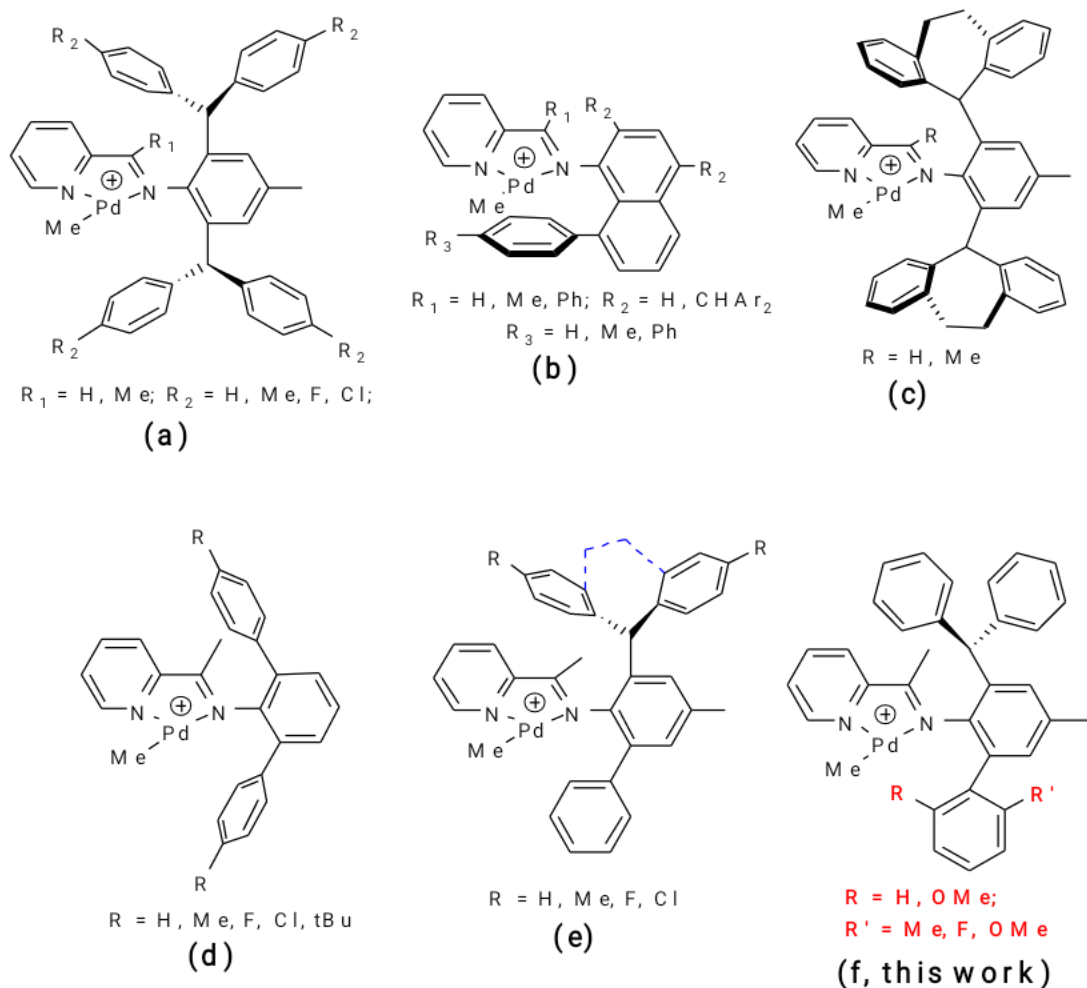


图 4-1 最近具有代表性的吡啶亚胺钯催化剂用于合成超支化聚乙烯及其极性官能团共聚物 (a-e) 及目前的工作 (f)。

4.2 实验部分

4.2.1 实验药品及仪器

本章所需实验药品试剂及仪器如下表 4-1 和表 4-2 所示。

表 4-1 实验药品

药品名称	生产厂家	规格/含量
2-乙酰基吡啶	安耐吉	A.R
2-溴-4-甲基苯胺	安耐吉	A.R

药品名称	生产厂家	规格/含量
2-甲基苯硼酸	安耐吉	A.R
2-氟苯硼酸	安耐吉	A.R
2-甲氧基苯硼酸	安耐吉	A.R
2, 6-二甲氧基苯硼酸	安耐吉	A.R
四（三苯基膦）钯	安耐吉	A.R
碳酸钾	安耐吉	A.R
无水氯化锌	安耐吉	A.R
草酸钾	安耐吉	A.R
四氢呋喃	国药	A.R
甲苯	国药	A.R
冰醋酸	国药	A.R
乙醚	国药	A.R
二氯甲烷	天津富宇精细化工	A.R
石油醚	天津富宇精细化工	A.R

表 4-2 实验仪器

仪器名称	仪器型号	备注
旋转蒸发仪	N-1300D-W	东京理化旋转蒸发仪
磁力搅拌器	RCH-1000	东京理化加热搅拌器
电子天平	CP1502C	奥豪斯仪器
真空泵	Edwards	英国爱德华真空泵
手套箱	VIGOR	威格科技（苏州）
核磁	Bruker Ascend Tm 400	布鲁克科技有限公司
质谱	LTQ Orbitrap XL	美国 Thermofisher

4.2.2 芳胺 A1-A4 的合成及表征

芳胺 A1-A4 合成步骤如图 4-2 所示。

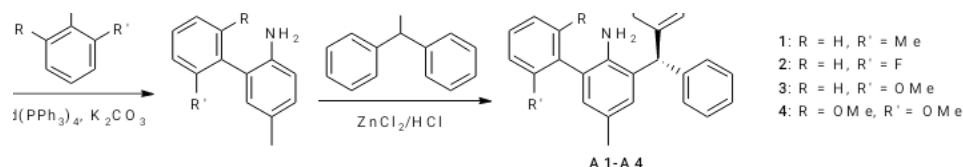


图 4-2 苯胺 A1-A4 的合成

在氮气下，将 2, 6-取代苯硼酸 (15 mmol, 1.5 eq.)、2-溴-4-甲基苯胺 (10 mmol, 1 eq.)、Pd(PPh₃)₄ (0.86 mmol, 0.086 eq.)、K₂CO₃ (50 mmol, 5 eq.) 的 50 mL 水溶液混合后加入施伦克瓶，并加入 200 mL 四氢呋喃溶解混合物。将混合物加热至 75 °C，剧烈搅拌 24 h，减压除去溶剂后，用二氯甲烷萃取，水洗，用 MgSO₄ 干燥。过滤后，将有机相浓缩至干燥。然后用柱层析法（硅胶；二氯甲烷）提纯后得到棕色油状的中间产物。

将二苯甲醇 (6 mmol) 和单侧取代的中间产物 (6 mmol) 的混合物加入厚壁耐压瓶中并加热至 120 °C。将无水氯化锌 (6mmol) 溶于 0.5 mL 浓盐酸后加入厚壁耐压瓶并立刻旋紧旋塞，加热混合物至 160 °C (放热+剧烈起泡)。在 160 °C 下反应 30 分钟后，将反应体系冷却至室温并溶解于 200 mL 二氯甲烷中。用水 (3 × 150 mL) 洗涤有机相。有机相经无水硫酸镁干燥、过滤、减压浓缩得到粗产品。然后用柱层析法（硅胶；DCM/PE = 2: 1）提纯得到黄色油状产物 A1-A4。

A1 (1.57 g, 72%) 的核磁数据: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.33 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H, Ar-*H*), 7.27 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.26 – 7.11 (m, 8H, Ar-*H*), 6.80 (s, 1H, Ar-*H*), 6.50 (s, 1H, Ar-*H*), 5.55 (s, 1H, CHAr₂), 3.20 (s, 2H, NH₂), 2.19 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.13 (s, 3H, Ar-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 142.90, 139.11, 139.10, 136.99, 130.30, 130.27, 129.76, 129.67, 129.59, 129.33, 128.91, 128.69, 128.62, 127.72, 126.96, 126.71, 126.68, 126.23, 52.63 (CHAr₂), 20.86 (Ar-CH₃), 19.79 (Ar-CH₃). (见附图 4-1 及附图 4-2)。

质谱分析数据为: ESI-MS (*m/z*): calcd for C₂₇H₂₆N⁺: 364.2060, Found, 364.2054, [M+H]⁺ (见附图 4-28)。

A2 (1.70 g, 77%) 的核磁数据: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.37 – 7.29 (m, 6H, Ar-*H*), 7.23 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.18 (t, *J* = 7.3 Hz, 5H, Ar-*H*), 7.12 (d, *J*

= 8.9 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.88 (s, 1H, Ar-*H*), 6.52 (s, 1H, Ar-*H*), 5.54 (s, 1H, CHAr₂), 3.35 (s, 2H, NH₂), 2.17 (s, 3H, Ar-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 161.21, 158.76, 142.69, 139.67, 132.28, 132.25, 130.64, 129.74, 129.69, 129.47, 129.39, 128.66, 127.13, 127.09, 126.93, 126.75, 124.55, 124.51, 122.59, 116.23, 116.01, 52.62 (CHAr₂), 20.79 (Ar-CH₃). (见附图 4-3 及附图 4-5)。

质谱分析数据为：ESI-MS (*m/z*): calcd for C₂₆H₂₃FN⁺: 368.1810, Found, 368.1805, [M+H]⁺ (见附图 4-29)。

A3 (1.84 g, 81%) 的核磁数据：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.33 (t, *J* = 7.1 Hz, 5H, Ar-*H*), 7.26 – 7.17 (m, 7H, Ar-*H*), 7.03 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.88 (s, 1H, Ar-*H*), 6.50 (s, 1H, Ar-*H*), 5.58 (s, 1H, CHAr₂), 3.76 (s, 3H, O-CH₃), 3.33 (s, 2H, NH₂), 2.19 (s, 3H, Ar-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156.88, 142.97, 139.90, 132.03, 129.97, 129.82, 129.76, 129.44, 129.02, 128.60, 128.54, 127.01, 126.63, 126.05, 121.15, 111.31, 55.83 (O-CH₃), 52.61 (CHAr₂), 20.90 (Ar-CH₃). (见附图 4-6 及附图 4-7)。

质谱分析数据为：ESI-MS (*m/z*): calcd for C₂₇H₂₆NO⁺: 380.2009, Found, 380.2003, [M+H]⁺ (见附图 4-30)。

A4 (1.67 g, 68%) 的核磁数据：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.32 – 7.27 (m, 5H, Ar-*H*), 7.24 – 7.16 (m, 6H, Ar-*H*), 6.80 (s, 1H, Ar-*H*), 6.62 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.44 (s, 1H, Ar-*H*), 5.56 (s, 1H, CHAr₂), 3.69 (s, 6H, O-CH₃), 3.11 (s, 2H, NH₂), 2.16 (s, 3H, Ar-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 158.34, 143.14, 140.32, 130.31, 129.86, 129.81, 129.19, 128.47, 126.86, 126.53, 121.55, 116.46, 104.55, 56.15 (O-CH₃), 52.62 (CHAr₂), 21.05 (Ar-CH₃). (见附图 4-8 及附图 4-9)。

质谱分析数据为：ESI-MS (*m/z*): calcd for C₂₈H₂₈NO₂⁺: 410.2115, Found, 410.2107, [M+H]⁺ (见附图 4-31)。

通过核磁分析与质谱分析表明成功制备化合物 **A1-A4**。

4.2.3 配体 L1-L4 的合成及表征

配体 **L1-L4** 的合成步骤如图 4-3 所示。



图 4-3 配体 L1-L4 的合成

配体 **L1-L4** 的制备方法为：将 ZnCl_2 (0.30 g, 2.2 mmol) 和 2-乙酰基吡啶 (2.5 mmol) 悬浮在 4 mL 冰醋酸中。加入 2.0 mmol 相对应的苯胺 **A1-A4**，搅拌反应混合物，90 °C 回流 4 h，冷却至室温，沉淀黄色固体。固体经过滤分离，用乙醚 (5 × 5 mL) 洗涤，去除残留的乙酸。真空干燥后呈黄色，为难溶固体。然后将锌从吡啶亚胺络合物中去除。将上一步产物悬浮于 30 mL 二氯甲烷中，加入 20 mL 草酸钾 (0.4 g, 2.4 mmol) 水溶液。将反应混合物大力搅拌 1 h，将两相分离，用 3 × 20 mL 水洗涤有机层，用 MgSO_4 干燥。过滤后的溶剂在真空下除去，加入石油醚沉淀得到黄色粉末，在高真空下干燥得到固体 **L1-L4**。

L1 (0.57 g, 61%) 的核磁数据： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.45 (d, J = 4.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 8.08 (d, J = 7.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.67 (t, J = 7.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.29 (t, J = 7.1 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.23 (d, J = 6.6 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.16 (dd, J = 16.0, 8.8 Hz, 6H, Ar-*H*), 7.10 – 6.98 (m, 5H, Ar-*H*), 6.95 (s, 1H, Ar-*H*), 6.81 (s, 1H, Ar-*H*), 5.54 (s, 1H, CHAr_2), 2.75, 2.37, 2.31, 2.20 (s, s, s, s, 6H, Ar- CH_3), 1.24, 1.21, 1.09 (s, s, s, 3H, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 167.04 ($\text{C}=\text{N}$), 156.15, 148.26, 144.96, 143.95, 142.58, 140.19, 136.34, 136.07, 133.69, 132.27, 131.11, 130.00, 129.94, 129.67, 129.43, 129.31, 129.19, 128.28, 128.11, 126.99, 126.22, 126.07, 125.39, 124.40, 121.00, 52.43 (CHAr_2), 21.16 (Ar- CH_3), 20.36 (Ar- CH_3), 19.96 (Ar- CH_3), 17.1 ($\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$), 16.67 ($\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$). (见附图 4-10 及附图 4-11)。

质谱分析数据为：ESI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{N}_2^+$: 467.2482, Found, 467.2484, $[\text{M}+\text{H}]^+$ (见附图 4-32)。

L2 (0.64 g, 68%) 的核磁数据： ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.45 (d, J = 4.3 Hz, 1H, Ar-*H*), 8.17 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.70 (t, J = 7.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.29 (d, J = 7.4 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.26 – 7.14 (m, 6H, Ar-*H*), 7.08 (d, J = 10.8 Hz, 5H,

Ar-*H*), 6.94 (dd, $J = 17.0, 8.1$ Hz, 4H, Ar-*H*), 6.83 (s, 1H, Ar-*H*), 5.58 (s, 1H, CHAr₂), 2.30 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.18 (s, 3H, N=C-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168.05 (C=N), 158.24, 156.19, 148.29, 145.52, 143.73, 142.46, 136.16, 134.72, 132.36, 132.13, 132.09, 129.93, 129.76, 128.73, 128.64, 128.27, 128.17, 127.68, 127.53, 126.24, 126.16, 124.86, 124.49, 123.60, 123.56, 121.26, 115.80, 115.57, 52.42 (CHAr₂), 21.16 (Ar-CH₃), 16.54 (N=C-CH₃). (见附图 4-12 及附图 4-14)。

质谱分析数据为：ESI-MS (m/z): calcd for C₃₃H₂₈FN₂⁺: 471.2232, Found, 471.2224, [M+H]⁺ (见附图 4-33)。

L3 (0.68 g, 70%) 的核磁数据：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.46 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H, Ar-*H*), 8.14 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.69 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.30 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.26 – 7.16 (m, 5H, Ar-*H*), 7.16 – 7.08 (m, 5H, Ar-*H*), 7.01 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, Ar-*H*), 6.89 – 6.72 (m, 3H, Ar-*H*), 5.59 (s, 1H, CHAr₂), 3.72 (s, 3H, O-CH₃), 2.31 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.21 (s, 3H, N=C-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156.48 (C=N), 156.38 (C=N), 148.25, 145.48, 143.96, 142.77, 135.97, 131.93, 131.82, 129.96, 129.80, 129.24, 128.27, 128.20, 128.09, 126.12, 126.04, 124.29, 121.11, 120.15, 110.93, 55.57 (O-CH₃), 52.51 (CHAr₂), 21.24 (Ar-CH₃), 16.49 (N=C-CH₃). (见附图 4-15 及附图 4-16)。

质谱分析数据为：ESI-MS (m/z): calcd for C₃₄H₃₁N₂O⁺: 483.2431, Found, 483.2435, [M+H]⁺ (见附图 4-34)。

L4 (0.77 g, 75%) 的核磁数据：¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.44 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H, Ar-*H*), 8.04 (d, 1H, Ar-*H*), 7.63 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.34 – 7.27 (m, 1H, Ar-*H*), 7.25 – 7.00 (m, 12H, Ar-*H*), 6.76 (s, 1H, Ar-*H*), 6.50 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-*H*), 6.38 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-*H*), 5.56 (s, 1H, CHAr₂), 3.68 (s, 6H, O-CH₃), 2.29 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.29 (s, 3H, N=C-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 166.39 (C=N), 157.64, 157.39, 156.61, 148.09, 145.97, 144.00, 142.93, 135.78, 133.65, 131.36, 130.56, 129.92, 129.73, 129.14, 128.49, 128.09, 127.88, 125.95, 125.81, 124.07, 123.07, 120.87, 117.26, 104.02, 103.71, 56.23 (O-CH₃), 55.47 (O-CH₃), 52.57 (CHAr₂), 21.28 (Ar-CH₃), 15.80 (N=C-CH₃). (见附图 4-17 及附图 4-18)。

质谱分析数据为：ESI-MS (m/z): calcd for $C_{35}H_{33}N_2O_2^+$: 513.2537, Found, 513.2529, $[M+H]^+$ (见附图 4-35)。

通过核磁分析与质谱分析表明成功制备化合物 L1-L4。

4.2.4 催化剂 Pd1-Pd4 的合成及表征

催化剂 Pd1-Pd4 的合成步骤如图 4-4 所示。

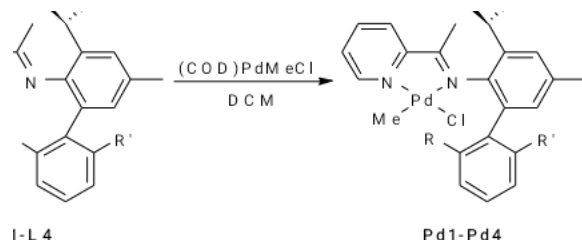


图 4-4 催化剂 Pd1-Pd4 的合成

将配体 L1-L4 (0.3 mmol)，(COD) PdMeCl (80 mg, 0.3 mmol) 混合溶解在 20 mL 二氯甲烷中，室温搅拌 48 h。在搅拌过程中，溶液的颜色逐渐加深。在反应结束时，减压蒸发除去大部分溶剂。向剩余混合物中加入 20 mL 乙醚沉淀出黄色固体，所得的黄色固体经过滤收集，在真空中干燥得到钯配合物 Pd1-Pd4。

Pd1 (112 mg, 60%) 的核磁数据： 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.44, 9.20, 8.66, 8.53, 8.30, 8.01, 7.80, 7.57, 7.48, 7.43 (d, d, d, t, d, d, t, t, d, d, 4H, Ar-H), 7.29 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.22 (d, $J = 7.3$ Hz, 3H, Ar-H), 7.15 – 6.97 (m, 11H, Ar-H), 6.89 (s, 1H, Ar-H), 6.74, 6.66, 6.56, 6.51 (s, s, s, s, 1H, $CHAr_2$), 2.58, 2.32, 2.26, 2.22, 2.19 (s, s, s, s, s, 6H, Ar- CH_3), 1.15, 0.93, 0.87, 0.85 (s, s, s, s, 6H, N=C- CH_3 and Pd- CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 175.20 (C=N), 152.44, 149.22, 141.75, 141.63, 140.48, 138.34, 137.47, 136.71, 135.99, 135.01, 132.84, 130.76, 130.69, 130.47, 129.76, 129.25, 128.46, 128.34, 128.25, 127.98, 127.58, 126.61, 126.45, 125.96, 124.28, 52.48 ($CHAr_2$), 21.35 (Ar- CH_3), 20.29 (Ar- CH_3), 17.67 (N=C- CH_3), 1.77 (Pd- CH_3). (见附图 4-19 及附图 4-20)。

Pd2 (115 mg, 61%) 的核磁数据： 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 9.45, 9.22, 8.68 (d, d, d, $J = 6.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.31, 7.99 (t, t, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.86 (dt, $J = 24.8, 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.60 (t, $J = 12.5, 5.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.31 – 7.26 (m,

2H, Ar-*H*), 7.25 – 7.08 (m, 7H, Ar-*H*), 7.07 – 6.92 (m, 7H, Ar-*H*), 6.79, 6.72, 6.64, 6.52 (s, s, s, s, 1H, CHAr₂), 2.31, 2.28 (s, s, *J* = 21.1 Hz, 3H, Ar-CH₃), 1.15, 1.03, 0.96, 0.93 (s, s, s, s, *J* = 6.0 Hz, 6H, CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 176.03 (C=N), 160.65, 158.20, 152.41, 149.28, 141.70, 141.43, 140.56, 138.39, 137.36, 136.44, 132.14, 132.12, 130.79, 130.77, 130.53, 130.49, 130.21, 130.10, 129.95, 129.70, 129.62, 129.54, 128.66, 128.48, 128.37, 128.28, 128.26, 128.14, 127.77, 126.66, 126.50, 125.43, 125.29, 124.36, 124.31, 124.28, 115.90, 115.68, 52.34 (CHAr₂), 21.31 (Ar-CH₃), 17.57 (N=C-CH₃), 17.55 (N=C-CH₃), 1.70 (Pd-CH₃). (见附图 4-21 及附图 4-23)。

Pd3 (134 mg, 70%) 的核磁数据: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.41, 9.18, 8.64 (d, d, d, 1H, Ar-*H*), 7.96, 7.86, 7.80 (t, t, t, 2H, Ar-*H*), 7.54 (t, 1H, Ar-*H*), 7.29 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.21 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H, Ar-*H*), 7.18 – 7.07 (m, 4H, Ar-*H*), 7.02 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H, Ar-*H*), 6.99 – 6.95 (m, 2H, Ar-*H*), 6.90 (d, *J* = 11.1 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.82 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Ar-*H*), 6.55 (s, 1H, CHAr₂), 3.78 (s, 3H, O-CH₃), 2.32, 2.26 (s, s, 3H, Ar-CH₃), 1.12, 0.95 (s, s, 3H, N=C-CH₃), 1.25, 0.89 (s, s, 3H, Pd-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156.24 (C=N), 152.62, 149.13, 141.94, 141.78, 140.55, 138.24, 137.02, 135.75, 131.77, 131.21, 130.56, 129.76, 129.33, 129.07, 128.37, 128.28, 127.85, 126.52, 126.33, 124.22, 110.84, 55.35 (O-CH₃), 52.36 (CHAr₂), 21.37 (Ar-CH₃), 17.55 (N=C-CH₃), 1.91 (Pd-CH₃). (见附图 4-24 及附图 4-25)。

Pd4 (132 mg, 66%) 的核磁数据: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.73, 9.52, 9.22 (s, d, d, *J* = 4.0 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.91, 7.78 (td, td, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.71 – 7.46 (m, 2H, Ar-*H*), 7.44 – 7.26 (m, 3H, Ar-*H*), 7.25 – 7.17 (m, 2H, Ar-*H*), 7.14 – 6.97 (m, 7H, Ar-*H*), 6.93, 6.86, 6.81 (s, s, s, 1H, Ar-*H*), 6.56, 6.53 (s, s, 1H, CHAr₂), 6.45 (dd, *J* = 15.5, 8.3 Hz, 2H, Ar-*H*), 4.19, 3.94 (s, s, 3H, O-CH₃), 3.64, 3.63 (s, s, 3H, O-CH₃), 2.32, 2.24 (s, s, 3H, Ar-CH₃), 1.56 (s, 3H, N=C-CH₃), 0.97, 0.90 (s, s, 3H, Pd-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 175.08 (C=N), 157.59, 157.48, 152.72, 148.97, 142.14, 142.03, 141.03, 137.96, 136.87, 135.14, 131.80, 130.67, 129.81, 129.51, 129.07, 128.27, 128.10, 127.71, 127.53, 126.30, 126.12, 123.95, 114.72, 103.71, 103.01, 55.96 (O-CH₃), 55.37 (O-CH₃),

52.31 (CHAr_2), 21.34 (Ar-CH_3), 17.34 (N=C-CH_3), 2.49 (Pd-CH_3). (见附图 4-26 及附图 4-27)。

通过钯配合物核磁分析表明成功制备化合物 **Pd1-Pd4**。

4.2.5 聚合方法

聚合方法如图 2-5 所示。首先, 将厚壁耐压瓶在 60 °C 烘箱中干燥至少 24 小时, 然后将油浴锅调节到所需的聚合温度。

钯催化乙烯均聚过程: 向厚壁耐压瓶中加入 10 μmol 的钯催化剂和 2 当量的助催化剂 NaBArF (四 (3, 5-二 (三氟甲基) 苯基) 硼酸钠) 以及 20 mL 二氯甲烷, 随后将厚壁耐压瓶旋塞旋紧并与高压气体管道相连, 开启快速搅拌, 缓慢增加乙烯压力至 4 atm。3 小时后反应结束, 缓慢打开高压气体管道阀门进行排气泄压, 溶液转移至圆底烧瓶内并经旋转蒸发仪除去剩余溶剂得到聚合物。

钯催化乙烯与 MA 共聚过程: 向厚壁耐压瓶中加入 20 μmol 的钯催化剂和 2 当量的助催化剂 NaBArF (四 (3, 5-二 (三氟甲基) 苯基) 硼酸钠) 以及分别向厚壁耐压瓶中加入 1M、2M 丙烯酸甲酯与二氯甲烷的混合溶液 20 mL, 随后将厚壁耐压瓶旋塞旋紧并与高压气体管道相连, 开启快速搅拌, 缓慢增加乙烯压力至 4 atm。12 小时后反应结束, 缓慢打开高压气体管道阀门进行排气泄压, 溶液转移至圆底烧瓶内并经旋转蒸发仪除去剩余溶剂后得到聚合物。

4.3 结果与讨论

4.3.1 催化剂的合成

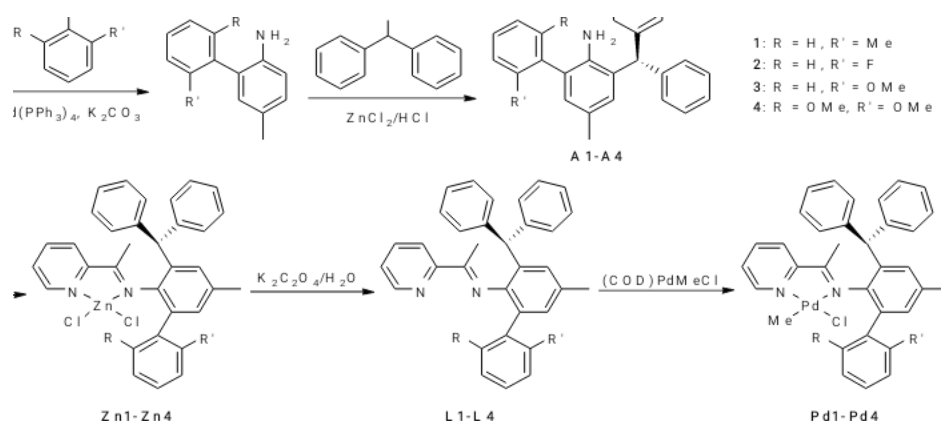


图 4-5 吡啶亚胺配体及相应钯配合物的合成路线

如图 4-5 所示, 以 2, 6 位取代的苯硼酸与 2-溴-4-甲基苯胺为原料, 通过

Suzuki 偶联反应合成了含有所需取代基的单侧苯胺。这些单侧苯胺在盐酸和氯化锌的催化下与二苯甲醇进行 Friedel-Crafts 烷基化反应，得到双侧不对称苯胺 **A1-A4**，产率为 68-81%。随后，采用模板法将 2-乙酰基吡啶与四种不对称苯胺中的每一种进行缩合反应，以 61-75% 的产率得到吡啶亚胺配体 **L1-L4**^[132,133]。通过 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{19}F NMR 以及高分辨率质谱对这些配体进行了表征。吡啶亚胺配体 **L1-L4** 与 1 当量 (COD) PdMeCl (COD = 1, 5-环辛二烯) 在二氯甲烷中室温配位反应合成目标钯配合物 **Pd1-Pd4**，产率为 60-70%。采用 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F NMR 和元素分析对钯配合物进行了表征。在室温下，以二氯甲烷为良溶剂，石油醚为不良溶剂，采用扩散法制备了 **Pd2** 单晶。这些晶体通过单晶 X 射线衍射进一步表征 (图 4-6)。**Pd2** 配合物的 Pd (II) 中心呈现出大致平面的正方形几何形状，配合物的轴向空间高度开放。

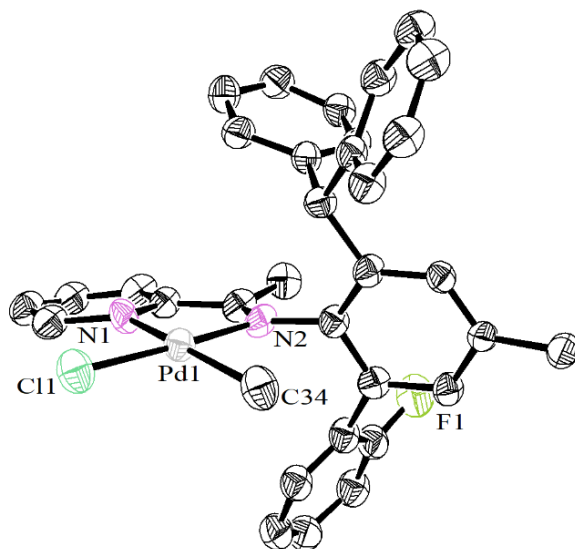


图 4-6 Pd2 的单晶结构

4.3.2 超支化聚乙烯润滑油的合成研究

将合成的钯配合物 **Pd1-Pd4** 根据 4.2.5 中描述的钯催化乙烯均聚反应条件进行聚合实验，测得聚合结果见表 4-3。

表 4-3 HBPEO 的合成^a

Entry	Complex	$T(^{\circ}\text{C})$	yield (g)	Act. (10^4) ^b	M_n (NMR) ^c	brs ^d
1	Pd1	30	0.89	2.97	388	132
2	Pd1	50	3.81	12.70	307	138
3	Pd2	30	1.48	4.93	500	116

4	Pd2	50	5.30	17.67	345	128
5	Pd3	30	0.93	3.10	365	113
6	Pd3	50	3.25	10.83	335	121
Entry	Complex	$T(^{\circ}\text{C})$	yield (g)	Act. (10^4) ^b	$M_n(\text{NMR})$ ^c	brs ^d
7	Pd4	30	1.51	5.03	362	119
8	Pd4	50	2.39	7.97	338	122

注: ^a聚合条件: 10 μmol 钯催化剂, 2 当量 NaBArF, 20 mL CH_2Cl_2 , 聚合时间 3 小时, 乙烯压力 4 atm. ^b活性 (Act.) 单位为 $10^4 \text{ g}/(\text{mol Pd}\cdot\text{h})$. ^c分子量 (M_n) 的单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 由 ^1H NMR 测定. ^d支化度 (brs) = $1000 \times 2(I_{\text{CH}_3})/3(I_{\text{CH}_2+\text{CH}} + I_{\text{CH}_3})$, 表示每 1000 个碳原子上的支链数, 由 ^1H NMR 测定。

以 2 当量的四 (3, 5-二 (三氟甲基) 苯基) 硼酸钠 (NaBArF) 为助催化剂, 以吡啶亚胺钯为催化剂, 催化乙烯聚合合成 HBPEOs。这些催化剂表现出高聚合活性 ($2.97\text{-}17.67 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), 产生低分子量 (307-500 g/mol), 高支化度 (113-138/1000C) 的聚乙烯油 (表 4-3)。由于这些 HBPEOs 的分子量低于 GPC 最低检测限度, 因此 ^1H NMR 测量末端双键含量作为分子量测定的替代方法。升高聚合温度可显著提高 HBPEOs 的活性 (图 4-7 a)。同时, 所得 HBPEOs 的分子量降低 (图 4-7 b), 而分支密度增加 (图 4-7 c)。这主要是由于钯催化剂催化的乙烯聚合的能垒随着温度的升高而显著降低。相反, 相对于链增长, 链转移和链行走一定程度上有所增加, 这与在类似系统中报道的观察结果一致 [33,72,82,84,86,87,89-91,100,119,131]。在催化剂的聚合实验中, Pd2 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 时表现出最高的活性, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 时产生的 HBPEOs 分子量最高 (图 4-7 a-b)。这一观察结果背后的确切原理尚不清楚; 然而, 这可能归因于 F 原子施加的微妙的吸电子效应。通过 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱 (图 4-8 a-b) 的综合分析, 阐明了具有代表性的 HBPEO 的微观结构 (表 4-3, 条目 2) [102-104]。HBPEO 的 ^1H NMR 谱显示出明显的特征, 表明存在一个内部双键, 一个突出的 $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ 基团, 以及末端甲基的优势 (图 4-8 a)。此外, 相应的 ^{13}C NMR 谱揭示了不同链长的分支 (包括甲基, 乙基, 正丙基和长链分支), 内部双键以及复杂的支上支结构的存在 (图 4-8 b)。值得注意的是, 长链分支和链端基构成了 HBPEO 中主要的分支形式, 并且还有令人信服的证据表明存在超支化结构, 如检测到的仲丁基 [102-104]。

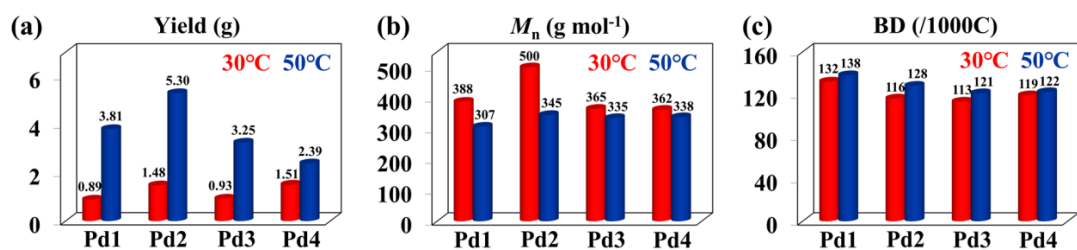
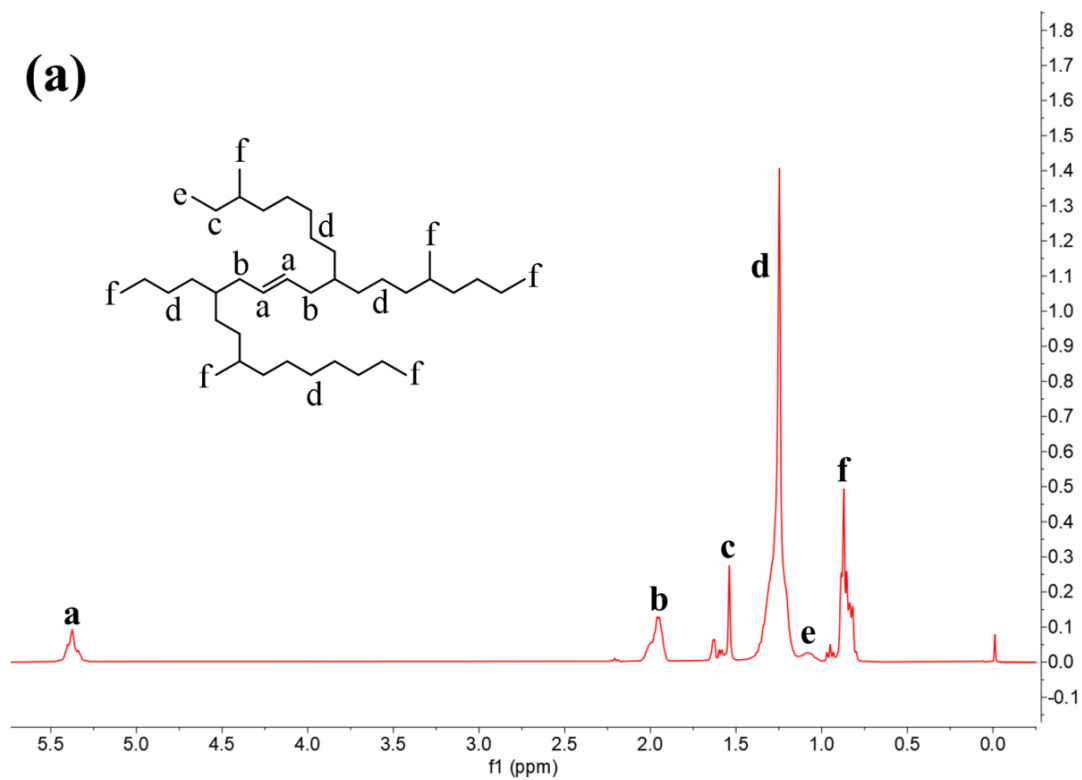


图 4-7 Pd1-Pd4 催化剂在 30 °C 和 50 °C 条件下得到 HBPEO 产量 (a)、分子量 (b) 和支化度 (c) 的比较。



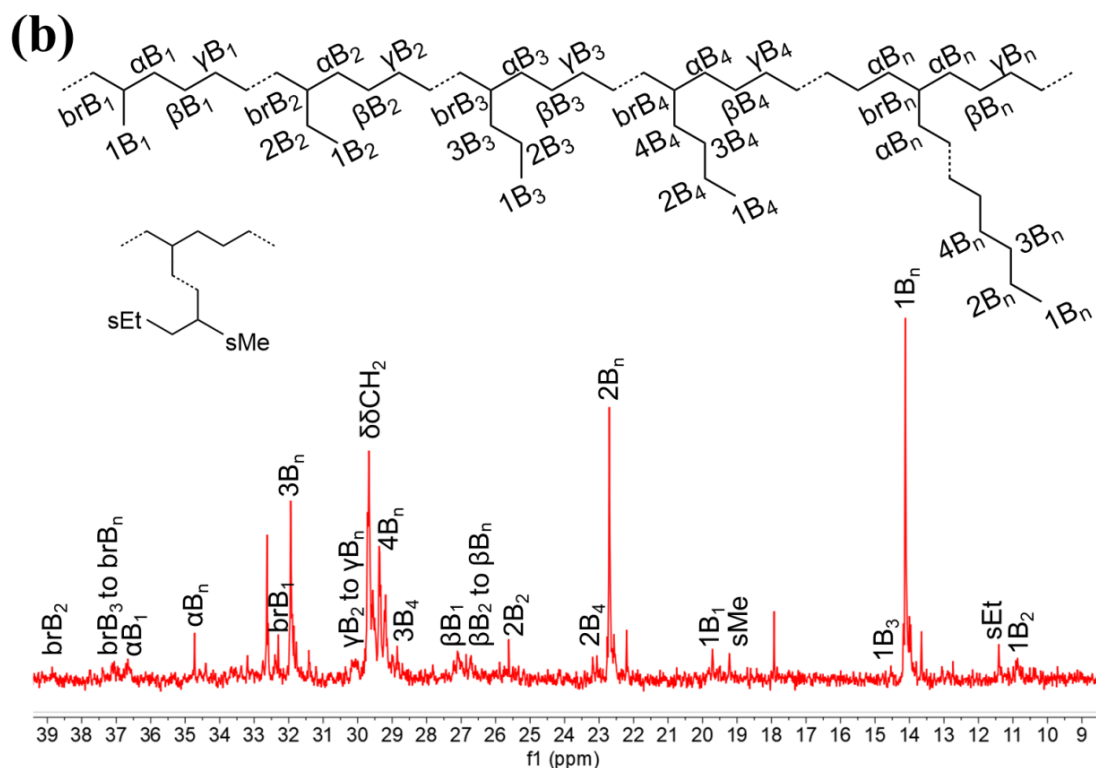


图 4-8 Pd1 在 50 °C 下得到 HBPEO 的 ^1H (a) 和 ^{13}C (b) NMR 谱详细分析。

4.3.3 极性功能化超支化聚乙烯油的合成研究

将合成的钯配合物 Pd1-Pd4 根据 4.2.5 中描述的钯催化乙烯与丙烯酸甲酯共聚反应条件进行聚合实验，测得聚合结果见表 4-4。

表 4-4 极性功能化 HBPEO 的合成^a

Entry	Complex	[MA]	Yield(g)	Act. ^u	X_{MA} (mol %) ^u	M_n^u	N^u	brs^e
1	Pd1	1	0.60	2.5	9.9	325	0.95	141
2	Pd1	2	0.17	0.7	16.0	375	1.61	139
3	Pd2	1	1.49	6.2	7.4	374	0.85	127
4	Pd2	2	0.35	1.5	13.6	420	1.59	130
5	Pd3	1	0.74	3.1	8.3	368	0.93	122
6	Pd3	2	0.25	1.0	15.2	405	1.67	128
7	Pd4	1	0.54	2.3	8.6	397	1.03	112
8	Pd4	2	0.22	0.9	15.0	436	1.78	123

注: ^a 聚合条件: 20 μmol 钯催化剂, 2 当量 NaBARf, 20 mL CH_2Cl_2 和 MA, 聚合时间 12 小时, 乙烯压力 4 atm, 聚合温度 40 °C。 ^b 活性 (Act.) 单位为 $10^3 \text{ g}/(\text{mol Pd}\cdot\text{h})$ 。 ^c 表示 MA 的插入比。 ^d 分子量 (M_n) 的单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, N = 每摩尔共聚物链上官能团的平均摩尔数, 均由 ^1H NMR 测定。 ^e 支化度 (brs) 表示每 1000 个碳原子上的支链数, 由 ^1H NMR 测

定。

在非极性聚乙烯中插入极性基团增强了其与极性物质的混溶性和表面附着力^[134-141]。本研究中,在钯催化剂的催化下,通过乙烯与丙烯酸甲酯(MA)的共聚合成了极性功能化 HBPEOs (PFHBPEOs) (表 4-4)。这些 PFHBPEOs 的催化剂具有中等活性 ($0.7-6.2 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$),得到分子量低 (325-436 g/mol), MA 插入率高 (7.4-16.0 mol%), 支化度高 (112-141/1000C) 的聚合物 (图 4-9)。极性单体的高插入率主要归因于催化剂的半开放空间结构,有利于体积较大的极性单体的插入。这一发现与之前关于类似催化系统的报道一致^[3,82,84,86,87,89-91,100,119,131]。当 MA 初始浓度加倍时,催化活性显著降低 (图 4-9 a)。同时,由此产生的 PFHBPEO 的分子量和支化度略有增加,同时插入率几乎增加了一倍 (图 4-9 b-c)。活性的降低主要是由于插入的 MA 对催化中心的抑制作用。而插入比的升高主要是由于单体的插入可能随其浓度成比例地增强。有趣的是,分子量随着 MA 浓度的升高而增加。先前的高分子量钯共聚体系中^[134-141], MA 浓度的增加会阻碍链的生长,导致分子量的显著降低,而使用低分子量和低插入比的 PFHBPEOs 导致了高分子量 MA 单体的掺入,从而导致最终产品分子量的显著增加。此外,支化度的增加主要归因于分支 MA 本身的插入。最后,我们发现 Pd2 在 1M MA 时具有最高的共聚活性,而 Pd1 在 2M MA 时具有最高的插入率,并且由此产生的 PFHBPEO 平均每个共聚物链具有多个极性基团 (表 4-4, 图 4-9)。通过 ^1H 和 ^{13}C NMR 分析阐明了具有代表性的 PFHBPEO (表 4-4 条目 5) 的微观结构 (图 4-10)^[33,89,100,102-104,119]。PFHBPEO 的 ^1H NMR 谱显示出明显的特征,表明存在一个内部双键,一个突出的甲氧基 (OCH_3), 一个可识别的 $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ 基团,以及 CH_2COOMe , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$ 基团和末端甲基 (图 4-10 a)。与此相补充的是,相应的 ^{13}C NMR 谱揭示了不同链长的分支 (包括甲基、乙基、正丙基和长链分支)、一个内部双键、一个明显的 OCH_3 基团、一个酯羰基部分和一个复杂的支上支结构 (图 4-10 b)。值得注意的是,长链分支和链端酯功能化分支在所有链分支中占很大比例,还可以检测到超支化结构,这可以从仲丁基的存在中得到证明^[102]。在这些 PFHBPEO 中,酯基主要结合在共聚物分支的末端。

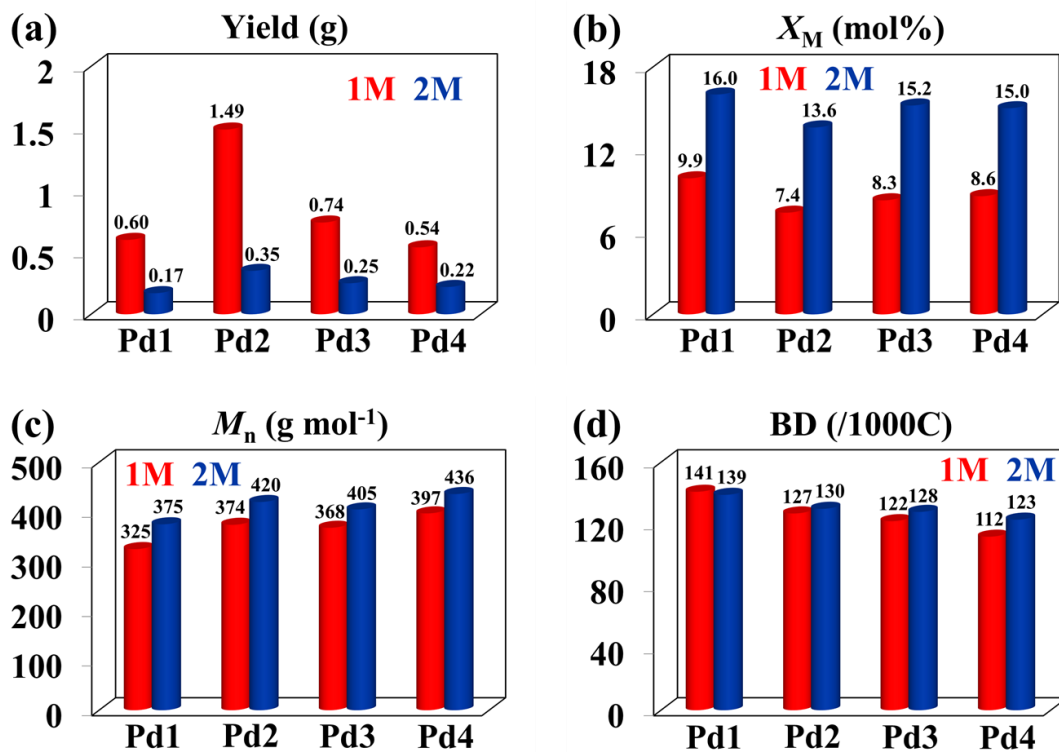
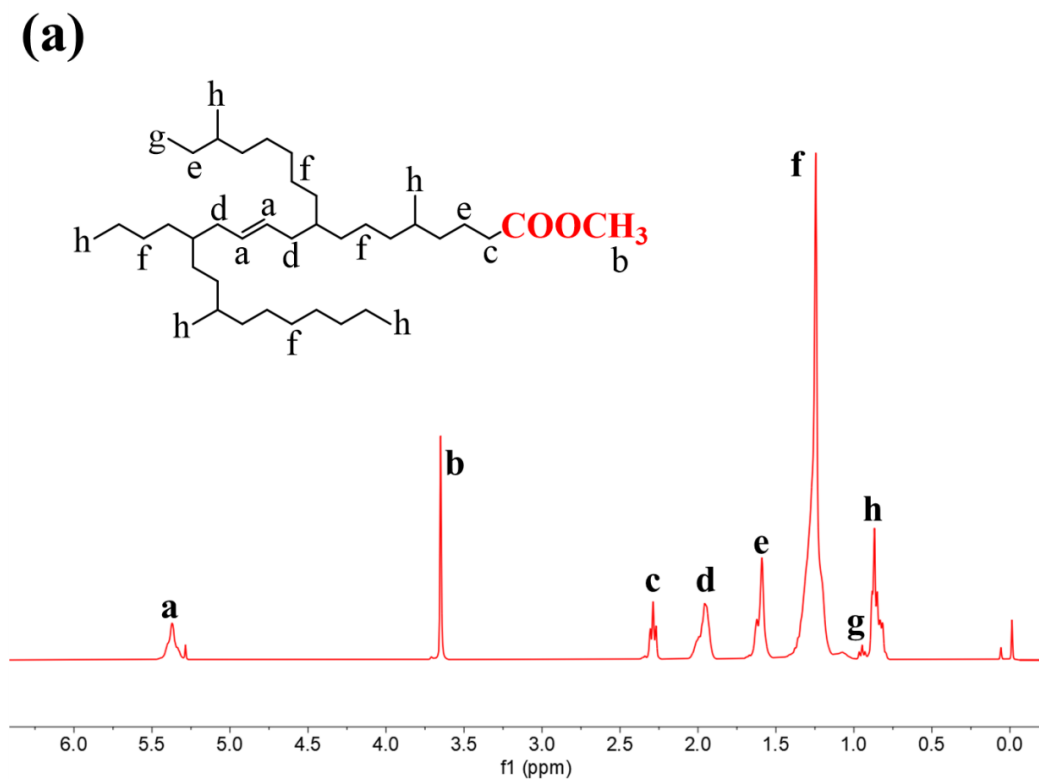


图 4-9 Pd1-Pd4 催化剂在丙烯酸甲酯为 1 M 和 2 M 时制备的 PEHBPEO 的产率 (a)、插入比 (b)、分子量 (c) 和支化度 (d) 的比较。



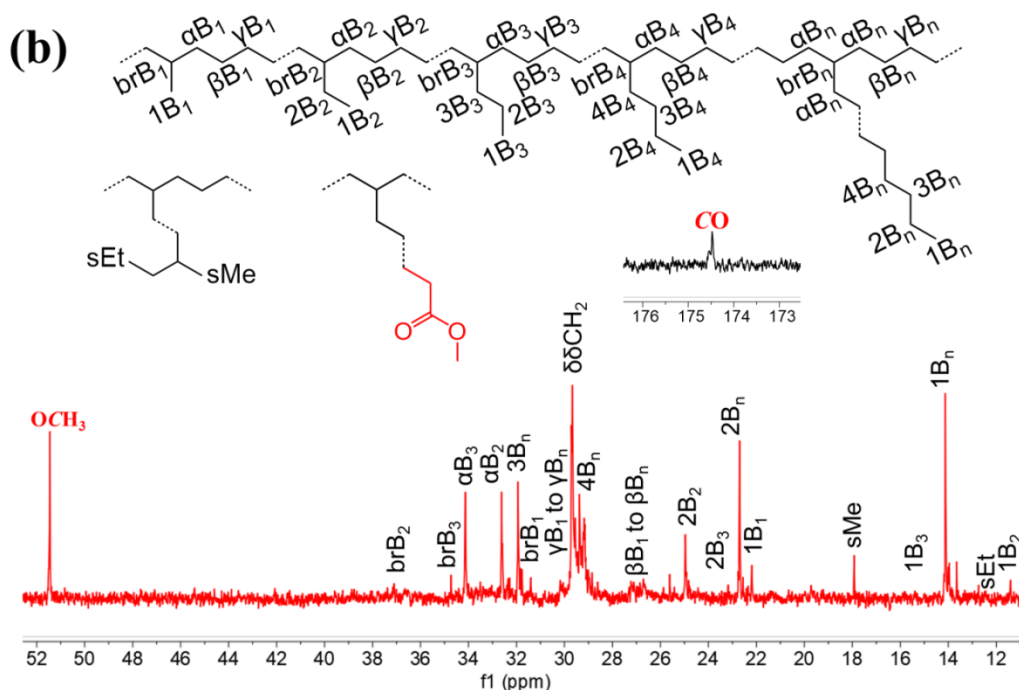


图 4-10 Pd3 在丙烯酸甲酯为 1M 时得到 PFHBPEO 的 ^1H (a) 和 ^{13}C (b) NMR 谱详细分析。

4.4 结论

综上所述，我们成功地合成并表征了一系列吡啶亚胺钯催化剂，这些催化剂被用于制备 HBPEO 和 PFHBPEO。这些催化剂在 HBPEO 合成中表现出高活性 ($2.97\text{-}17.67 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)，产物分子量低 (307-500 g/mol)，支化度高 (113-138/1000C)，相应的聚合物粘度低。尤其是 Pd2 在 50 °C 时表现出最高的活性，在 30 °C 时产生的 HBPEOs 分子量最高，以上聚合结果可能归因于 F 原子施加的微妙的吸电子效应，产生与金属中心之间的弱相互作用，促进链增长，抑制链转移。Pd1-Pd4 制备的极性 HBPEO 具有低分子量 (325-436 g/mol)、高支化度 (112-141/1000C) 和低粘度等特点，且活性中等 ($0.7\text{-}6.2 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。此外，所获得的 PFHBPEO 表现出异常高的 MA 插入率，酯基位于长链分支的末端。核磁共振分析进一步证实了 HBPEO 和 PFHBPEO 中存在多种分支结构，其中有相当比例的超支化结构。值得注意的是，催化剂结构和聚合条件的变化会影响所得 HBPEO 和 PFHBPEO 的活性、结构特征和性能。

第5章利用次级弱相互作用有效抑制链行走制备高线性低支化聚乙烯材料

5.1 研究背景

链行走现象是一些后过渡金属催化的乙烯聚合体系的独特特征，如 α -二亚胺镍钯体系和水杨醛镍体系^[18,25,54,142]。它描述了链增长中的聚合物链在金属中心的可逆、分子内迁移插入。从本质上讲，随着乙烯分子插入金属-碳键，金属催化剂能够沿着聚合物主链“行走”，从一个碳原子转移到另一个碳原子。由于金属催化剂不仅可以在末端碳上插入乙烯，而且可以在链的内部位置插入乙烯，因此这种作用有利于聚合物链内分支点的产生。因此，链行走机制为调控聚乙烯的分支结构提供了一种新的途径。改变催化条件，包括温度、压力和催化剂的结构，可以精确调整聚合物中分支的密度和分布^[64,66,67,143-152]。这些修饰直接影响材料的性能，如密度、熔化温度和结晶度。通过适当地设计配体环境和金属中心，化学家们已经设计出可以促进或抑制链行走的催化剂，从而能够生产具有特定结构和性能的聚合物。一个突出的例子是 Mecking 等人报道的 N-三联苯水杨醛镍催化剂（图 5-1 a），它在相同的条件下产生具有吸电子取代基的高分子量线性聚合物（例如 CF_3 , SF_5 , NO_2 ）和具有供电子取代基的高支化低分子量聚合物（例如 Me, OMe）^[124,153-160]。这种控制聚合物结构的能力源于通过改变催化剂的空间和电子效应来直接调节链行走，这代表了该领域的重大进展。进一步的进展包括通过催化剂内部的次级弱相互作用调节后过渡金属链行走。例如，Guan 介绍了一种基于氟化环烷的 α -二亚胺催化剂（图 5-1 b），其中战略性定位的氟原子与金属中心相互作用，显著减少了链行走，从而减少了支链聚合物^[161]。同样，Chen 和 Dai 等人报道了含氮 α -二亚胺镍催化剂催化的乙烯聚合体系（图 5-1 c-d），其中氮原子或其附着的芳基环与金属中心相互作用，大大降低了聚合物的支化度^[162,163]。在我们最近的工作中，我们探索了取代不同的杂原子对相邻芳基和金属中心之间相互作用的影响，有效地抑制了链行走（图 5-1 e）。利用定制的金属- π 相互作用与杂原子二苯基取代基，使我们能够调节链转移和链行走过程，最终

显著降低聚乙烯和共聚物的分子量和支化度^[164]。这一贡献详细说明了我们在乙烯聚合过程中显著抑制链行走的成功。通过在一组杂化位 α -二亚胺镍催化剂的催化位点附近引入过量具有配位能力的 OMe 基团 (图 5-1 f)，我们得到了高度线性的、极小支化的聚乙烯。

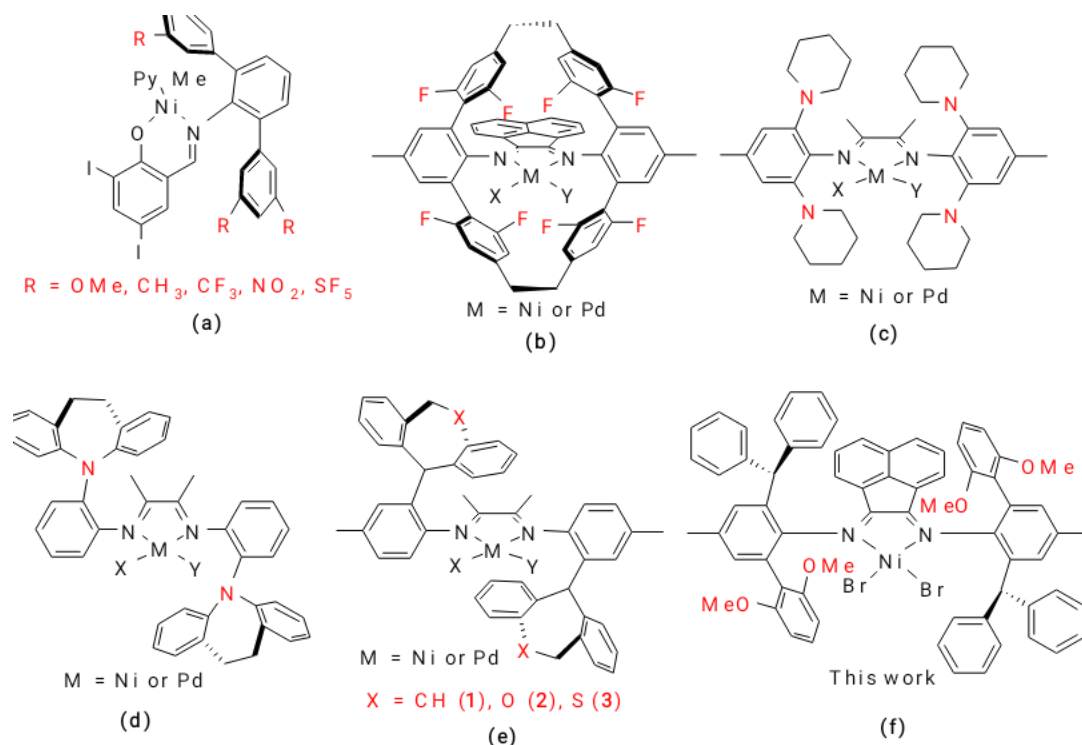


图 5-1 乙烯聚合中通过次级弱相互作用抑制链走的典型案例 (a-e) 和我们的工作 (f)。

5.2 实验部分

5.2.1 实验药品及仪器

本章所需实验药品试剂及仪器如下表 5-1 和表 5-2 所示。

表 5-1 实验药品

药品名称	生产厂家	规格/含量
茚-1, 2-二酮	安耐吉	A.R
2-溴-4-甲基苯胺	安耐吉	A.R
2-甲基苯硼酸	安耐吉	A.R
2-氟苯硼酸	安耐吉	A.R
2-甲氧基苯硼酸	安耐吉	A.R

药品名称	生产厂家	规格/含量
2, 6-二甲氧基苯硼酸	安耐吉	A.R
四（三苯基膦）钯	安耐吉	A.R
碳酸钾	安耐吉	A.R
无水氯化锌	安耐吉	A.R
草酸钾	安耐吉	A.R
四氢呋喃	国药	A.R
甲苯	国药	A.R
冰醋酸	国药	A.R
乙醚	国药	A.R
二氯甲烷	天津富宇精细化工	A.R
石油醚	天津富宇精细化工	A.R

表 5-2 实验仪器

仪器名称	仪器型号	备注
旋转蒸发仪	N-1300D-W	东京理化旋转蒸发仪
磁力搅拌器	RCH-1000	东京理化加热搅拌器
电子天平	CP1502C	奥豪斯仪器
真空泵	Edwards	英国爱德华真空泵
手套箱	VIGOR	威格科技（苏州）
核磁	Bruker Ascend Tm 400	布鲁克科技有限公司
元素分析仪	Vario EL-3	德国元素 Elementar
高温 GPC	安捷伦 PL-220	安捷伦科技有限公司
质谱	LTQ Orbitrap XL	美国 Thermofisher

5.2.2 芳胺 A1-A4 的合成及表征

芳胺 A1-A4 合成步骤及表征如第四章所述。

5.2.3 配体 L1-L4 的合成及表征

配体 L1-L4 的合成步骤如图 5-2 所示。



图 5-2 配体 L1-L4 的合成

将苯胺 A1-A4 (2.0 mmol) 与茚醌 (1.0 mmol)、 ZnCl_2 (0.15 g, 1.0 mmol)、冰醋酸 (4 mL) 混合。在 90 °C 下搅拌回流 4 小时。冷却到室温后有红色固体沉淀下来。固体经过滤分离，用无水乙醚 (5 × 5 mL) 洗涤以去除残留的乙酸。在真空下干燥得到一种红色的难溶固体。然后，将前一步的红色的难溶固体产物溶解在 30 mL 二氯甲烷中。然后将 0.17 g (1.0 mmol) 草酸钾 5 mL 水中并加入有机相，将反应混合物剧烈搅拌 1 小时。将两相分离，用 3 × 20 mL 水洗涤有机层，用 MgSO_4 干燥。过滤后，在真空下除去多余溶剂，加入乙醇后沉淀处黄色粉末，将黄色粉末过滤并在高真空下干燥得到 L1-L4。

L1 (1.12 g, 66 %) 为已知物^[165]。

L2 (1.32 g, 75 %) 的核磁数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.79 (d, J = 6.2 Hz, 2H, Ar- H), 7.40 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Ar- H), 7.29 (d, J = 7.2 Hz, 3H, Ar- H), 7.22 (t, J = 7.1 Hz, 3H, Ar- H), 7.12 (d, J = 8.4 Hz, 6H, Ar- H), 6.98 – 6.83 (m, 10H, Ar- H), 6.27 (d, J = 7.1 Hz, 2H, Ar- H), 6.11 (d, J = 6.6 Hz, 4H, Ar- H), 6.00 – 5.87 (m, 6H, Ar- H), 5.40 (s, 2H, CHAr_2), 2.38 (s, 6H, Ar- CH_3). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 163.05 ($\text{C}=\text{N}$), 161.21 ($\text{C}=\text{N}$), 158.76, 146.15, 143.90, 140.82, 140.07, 134.01, 132.89, 132.81, 130.58, 130.16, 129.70, 129.53, 129.35, 129.22, 129.15, 128.66, 128.03, 127.72, 127.19, 126.66, 125.97, 124.95, 124.43, 123.78, 123.24, 116.05, 115.83, 51.92, 21.30 (Ar- CH_3). (见附图 5-1 及附图 5-3)。

质谱分析数据为: ESI-MS (m/z): calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{47}\text{F}_2\text{N}_2^+$: 881.3702, Found, 881.3696, $[\text{M}+\text{H}]^+$ (见附图 5-8)。

L3 (1.18 g, 65 %) 的核磁数据: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.39 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Ar- H), 7.28 (d, J = 8.6 Hz, 4H, Ar- H), 7.24 – 7.06 (m, 7H, Ar- H), 7.06 – 6.62 (m, 14H, Ar- H), 6.10 (dd, J = 51.3, 24.8 Hz, 11H, Ar- H), 5.42 – 5.23 (s, 2H,

CHAr_2), 2.37 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.55, 2.14 (s, s, 6H, O-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 160.88, 145.71, 144.04, 141.17, 139.69, 137.35, 132.37, 130.20, 129.85, 129.72, 129.39, 129.11, 127.96, 127.42, 127.18, 126.64, 125.79, 124.90, 124.76, 122.18, 51.98 (O-CH₃), 51.72 (O-CH₃), 29.35 (CHAr₂), 21.25 (Ar-CH₃), 20.43 (Ar-CH₃). (见附图 5-4 及附图 5-5)。

质谱分析数据为: ESI-MS (m/z): calcd for C₆₆H₅₃N₂O₂⁺: 905.4102, Found, 905.4052, [M+H]⁺ (见附图 5-9)。

L4 (1.41 g, 73 %) 的核磁数据: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.40 (d, J = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.35 – 7.27 (m, 4H, Ar-H), 7.22 (t, J = 6.9 Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (d, J = 7.4 Hz, 4H, Ar-H), 7.08 (s, 2H, Ar-H), 6.88 (t, 4H, Ar-H), 6.77 (t, J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.51 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 6.30 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Ar-H), 6.23 (t, J = 8.3 Hz, 6H, Ar-H), 6.12 (dt, J = 26.4, 7.0 Hz, 6H, Ar-H), 5.29 (s, 2H, CHAr₂), 4.02 (s, 6H, O-CH₃), 3.37 (s, 6H, O-CH₃), 2.36 (s, 6H, Ar-CH₃). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 161.32 (C=N), 158.31, 157.85, 146.84, 144.49, 141.68, 139.97, 132.19, 131.71, 131.04, 129.92, 129.44, 129.22, 129.13, 129.03, 128.34, 127.96, 127.14, 126.91, 126.19, 125.80, 125.39, 125.01, 123.38, 122.49, 117.35, 105.17, 103.43, 56.93 (O-CH₃), 55.18 (O-CH₃), 51.91 (CHAr₂), 21.46 (Ar-CH₃). (见附图 5-6 及附图 5-7)。

质谱分析数据为: ESI-MS (m/z): calcd for C₆₈H₅₇N₂O₄⁺: 965.4313, Found, 965.4314, [M+H]⁺ (见附图 5-10)。

通过核磁分析与质谱分析表明成功制备化合物 L1-L4。

5.2.4 催化剂 Ni1-Ni4 的合成及表征

催化剂 Ni1-Ni4 的合成步骤如图 5-3 所示。



图 5-3 催化剂 Ni1-Ni4 的合成

在氮气气氛下, 将 0.2 mmol 对应的配体溶解于 20 mL 二氯甲烷中, 随后加入 (DME) NiBr₂ (0.2 mmol, 62 mg)。将得到的混合物在室温下搅拌过夜。

溶剂在减压下蒸发并用 4×5 mL 乙醚洗涤后沉淀出固体，在真空下干燥得到红色固体 **Ni1-Ni4**。

Ni1 为已知物^[165]。

Ni2 的元素分析：计算值 $C_{64}H_{46}Br_2F_2N_2Ni$: C, 69.91; H, 4.22; N, 2.55. 实际值 C, 69.89; H, 4.31; N, 2.49。

Ni3 的元素分析：计算值 $C_{66}H_{52}Br_2N_2NiO_2$: C, 70.55; H, 4.66; N, 2.49. 实际值 C, 70.46; H, 4.56; N, 2.41。

Ni4 的元素分析：计算值 $C_{68}H_{56}Br_2N_2NiO_4$: C, 69.00; H, 4.77; N, 2.37. 实际值 C, 68.89; H, 4.84; N, 2.51。

通过配体核磁分析与镍配合物元素分析，表明成功制备化合物 **Ni1-Ni4**。

5.2.5 聚合方法

聚合方法如图 2-5 所示。首先，将厚壁耐压瓶在 60 °C 烘箱中干燥至少 24 小时，然后将油浴锅调节到所需的聚合温度。

镍催化乙烯均聚过程：在手套箱中，取 10 μ mol 的镍催化剂溶于 5 mL 二氯甲烷，用 2 mL 针管抽取 1 mL 溶解好的镍催化剂加入厚壁耐压瓶中，再加入 200 当量助催化剂 Et_2AlCl （二乙基氯化铝）以及 20 mL 甲苯，旋紧旋塞并关闭旋塞阀门带出手套箱。将厚壁耐压瓶与高压气体管道相连，缓慢增加乙烯压力至 2 atm，用乙烯气体置换管道内空气 3 次，每次 5 秒后关闭管道阀门，开启快速搅拌，缓慢增加乙烯压力至 6 atm。30 分钟后反应结束，缓慢打开高压气体管道阀门进行排气泄压，向厚壁耐压瓶中加入乙醇淬灭反应并沉淀出聚合物，过滤除去溶剂后对聚合物进行真空干燥。

5.3 结果与讨论

5.3.1 催化剂的合成

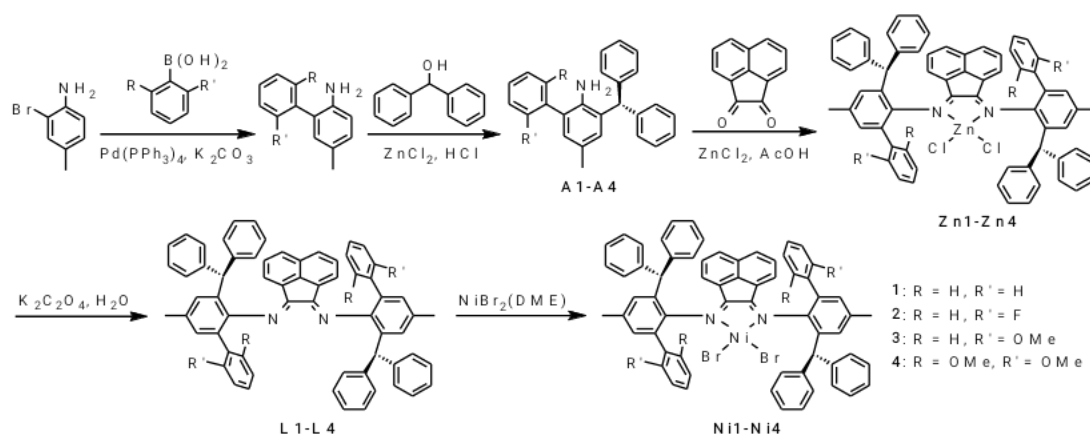


图 5-4 α -二亚胺配体及相应镍配合物的合成路线

如图 5-2 所示, 利用钯催化偶联反应, 将 2-溴-4-甲基苯胺与 2, 6-二取代苯硼酸偶联, 合成了相应的 2-芳基苯胺。这些 2-芳胺随后在 Lucas 试剂的存在下与二苯甲醇进行 Friedel-Crafts 烷基化反应, 生成杂化立体芳胺 **A1-A4**。再用这些芳胺与茚酮通过模板法制备相应的配体, 主要是合成 α -二亚胺锌配合物, 然后通过水解反应去除氯化锌得到配体 **L1-L4**。该配体制备产率较高 (65-75%), 同时避免了柱层析的步骤。其中 **L1** 为已知物, 新合成的未知配体 **L2-L4** 通过 ^1H 、 ^{13}C 和 ^{19}F NMR 以及质谱进行了表征。 α -二亚胺配体 (**L1-L4**) 与 (DME) NiBr_2 反应生成了产率为 69-80% 的镍配合物 **Ni1-Ni4** (图 5-4)。通过元素分析对合成的镍配合物进行了表征, 其中 **Ni1** 是已知的。用二氯甲烷溶液与乙醚作为溶剂扩散获得了适合 X 射线衍射分析的 **Ni4** 单晶。如图 5-5 所示, 镍配合物在镍金属中心周围呈现出扭曲的四方锥形结构。在单晶结构中, 二苯基甲基取代基有效地屏蔽了 Ni (II) 中心的轴向位置。单晶中氧原子 **O4** 与金属中心之间的距离为 2.169 (3) Å, 小于两者的范德华半径之和 (3.24 Å), 表明直接相互作用的可能性很大。单晶分辨率软件也给出了键连接结构的直接状态。由于 **Ni3** 在乙烯聚合中仍能表现出较强的活性, 表明在聚合过程中, 这种半配位甲氧基起到稳定金属中心的作用, 并在聚合过程中与 $\beta\text{-H}$ 竞争配位。

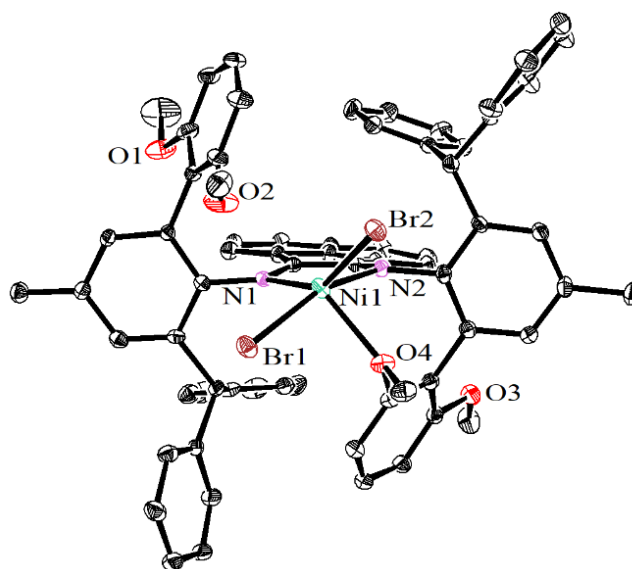


图 5-5 Ni4 的单晶结构

5.3.2 镍催化乙烯聚合反应研究

将合成的镍配合物 **Ni1-Ni4** 根据 5.2.5 中描述的镍催化乙烯均聚反应条件进行聚合实验，测得聚合结果见表 5-3。

表 5-3 镍催化的乙烯均聚^a

Entry	Complex	$T(^{\circ}\text{C})$	Yield (g)	Act. ^b	M_n^c	M_w/M_n^c	brs^d	$T_m/^{\circ}\text{C}^e$
1	Ni1	30	1.93	1.93	38.89	1.84	56	50
2	Ni1	50	1.84	1.84	33.12	2.20	67	43
3	Ni1	70	1.71	1.71	24.86	2.06	77	25
4	Ni2	30	1.83	1.83	36.72	2.02	57	59
5	Ni2	50	1.78	1.78	32.98	2.14	64	53
6	Ni2	70	0.99	0.99	19.15	1.99	67	43
7	Ni3	30	1.90	1.90	26.42	2.15	39	67
8	Ni3	50	1.81	1.81	24.20	2.00	49	64
9	Ni3	70	1.67	1.67	9.91	2.60	49	63
10	Ni4	30	0.91	0.91	53.92	2.25	3	129
11	Ni4	50	0.86	0.86	43.83	2.12	5	127
12	Ni4	70	0.95	0.95	25.89	2.15	5	124

注：^a聚合条件：2 μmol 镍催化剂，200 当量 Et_2AlCl ，1 mL CH_2Cl_2 ，20 mL 甲苯，聚合时间 30 分钟，乙烯压力 6 atm。^b活性 (Act.) 单位为 $10^6 \text{ g}/(\text{mol Ni} \cdot \text{h})$ 。^c分子量 (M_n) 的单位为 $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下的 GPC 测定。^d支化度 (brs) = $1000 \times 2(I_{\text{CH}_3})/3(I_{\text{CH}_2+\text{CH}} + I_{\text{CH}_3})$ ，表示每 1000 个碳原子上的支链数，由高温 ^1H NMR 测定。^e根据差示扫描量热法 (DSC)

测定。

经 200 当量 Et_2AlCl 活化后, 所有镍催化剂都表现出较高的乙烯聚合活性, 如表 5-3 所示。在相似的聚合条件下, **Ni1-Ni3** 在大多数条件下表现出相似的聚合活性, 均高于四甲氧基取代 **Ni4** (图 5-6 a)。活性的降低主要是由于甲氧基与金属中心的直接配位, 阻碍了链增长 (图 5-7 a)。所有催化剂的聚合活性都随着温度的升高而逐渐降低, 这是由于催化剂的稳定性和乙烯的溶解度随着温度的升高而降低 (图 5-6 a)。令人惊讶的是, 不同类型和数量的邻芳基取代基对所得聚乙烯的分子量有显著影响 (图 5-6 b)。首先, 与参考催化剂相比, 氟取代基对所得聚乙烯分子量的影响非常弱 (图 5-6 b)。这可能是由于在聚合过程中氟原子与金属中心和 $\beta\text{-H}$ 的相互作用较弱, 没有起到很好的调节作用。相比之下, 具有单侧甲氧基取代基的 **Ni3** 催化剂则起到了降低分子量的作用, 这是不可理解的。这可能是由于单侧甲氧基增加了相邻芳基与金属配位面之间的夹角, 导致有效轴向屏蔽较弱, 而取代基的旋转打断了甲氧基与金属中心之间的配位, 导致对 $\beta\text{-H}$ 的抑制较弱。当引入双侧甲氧基时, 所得聚乙烯的分子量相对于参比催化剂和单侧 OMe 取代催化剂显著增加 (图 5-6 b)。这一有趣的现象主要归因于甲氧基和金属中心持续相互作用的能力, 抑制了聚合过程中 $\beta\text{-H}$ 的消除, 显著降低了第一步链转移发生的概率 (图 5-7 b)。同时, 这进一步降低了聚合过程中第一步链行走的概率, 导致支化度降低。

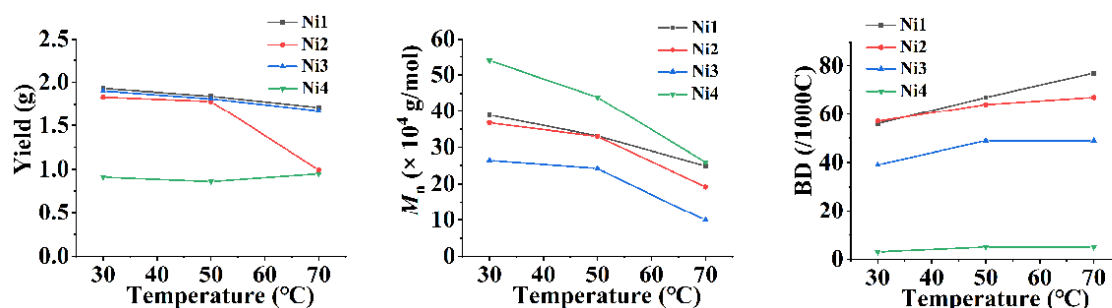


图 5-6 Ni1-Ni4 在 30~70 °C 条件下合成聚乙烯的产率 (a)、分子量 (b) 和支化度 (c) 比较。

在支化度调控方面, 这些引入的杂原子获得了可预测但意想不到的结果。引入含氟取代基并没有显著降低所得聚乙烯的支化度或提高相应的熔点, 但相对于催化剂聚合的效果, 它确实降低了温度对支化的影响。这也表明氟取代基实际上调节了金属中心。单侧甲氧基的引入也比单侧氟取代基的引入更大程度地调节金属中心, 导致支化度的更大降低和相应熔点的更大提高。同样, 单侧甲氧基的引

入也减弱了温度对链行走聚合的影响。最令人兴奋的是，引入双边甲氧基导致支化度显著降低，熔点大大提高。所得的聚乙烯具有高熔点和非常低的支化度，类似于高密度线性聚乙烯材料的特性。产生如此显著效果的原因很可能是由于双侧甲氧基可以有效地限制甲氧基芳基与 N-芳基的旋转，从而达到保持与催化中心连续性，抑制 β -H 消除的效果（图 5-7 b）。

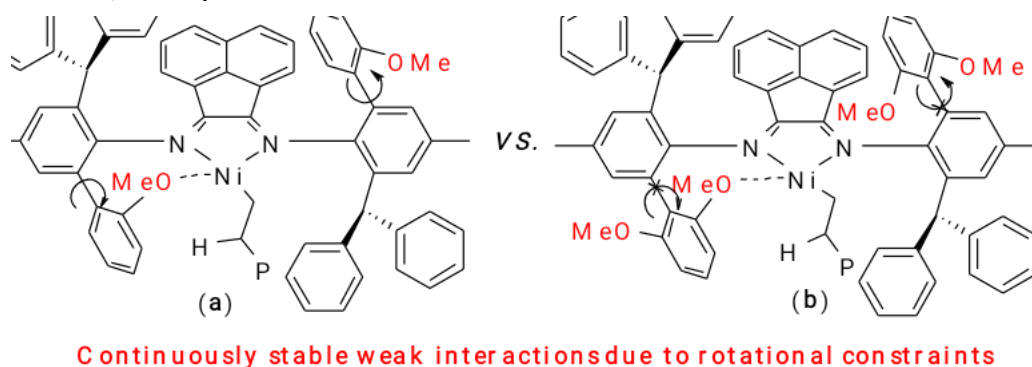


图 5-7 富电子的二苯基取代基抑制链生长和促进链转移的可能机制。

5.4 结论

综上所述,我们设计并合成了一系列具有相邻配位取代基 (F, OMe, 双 OMe) 的杂化立体 α -二亚胺镍配合物。用 200 倍的 Et_2AlCl 活化后, 这些镍催化剂表现出较高的乙烯聚合催化效率。值得注意的是, 邻芳基取代基的类型和数量的变化对所得聚乙烯的分子量产生了较大的影响, 与参考催化剂和单侧取代催化剂相比, 引入双侧甲氧基导致聚乙烯的分子量大幅增加, 可能是由于单侧甲氧基增加了相邻芳基与金属配位面之间的夹角, 导致有效轴向屏蔽较弱, 而取代基的旋转打断了甲氧基与金属中心之间的配位, 导致对 β -H 的抑制较弱。当引入双侧甲氧基时, 甲氧基可与金属中心持续相互作用, 抑制了聚合过程中 β -H 的消除, 显著降低了第一步链转移发生的概率, 所得聚乙烯的分子量相对于参比催化剂和单侧 OMe 取代催化剂显著增加。此外, 为调控支化度引入的杂原子产生了可预测和不可预测的结果。令人惊喜的是, 双侧甲氧基的存在导致支化度的显著降低和熔点的相当大的提升。因此, 由双侧甲氧基镍催化剂制备的聚乙烯具有较高的熔点和极低的支化度, 类似于高密度线性聚乙烯材料。

第6章总结与展望

在本论文的研究中,我们致力于设计和合成一系列全新的后过渡金属镍钯催化剂,系统地探究了次级弱相互对催化剂在不同聚合条件下的影响,并筛选出了较优的催化剂以及适宜的聚合条件,具体结论如下:

(1) 首先利用已知催化剂中硫原子与金属中心的次级弱相互作用,在此基础上,设计了苯并噻吩基团“部分取代”的策略,规避了过量硫原子对金属中心的毒化作用,得到可催化出更高聚合物分子量且催化活性更高的催化剂。

(2) 合成了二芳基甲基的芳基 2 位上分别含有乙基和甲氧基的二芳基甲基吡啶亚胺配合物,并将其用于乙烯(共)聚合。可能由于 OMe 与金属中心之间的弱相互作用,这种弱相互作用在聚合过程中促进链生长,阻碍链转移,导致 OMe 为取代基的 **Ni2** 的聚合活性比 Et 为取代基的 **Ni1** 的聚合活性高一个数量级,产生的聚乙烯分子量也比 **Ni1** 所得聚合物分子量高一个数量级。

(3) 我们成功地合成并表征了一系列吡啶亚胺钯催化剂,这些催化剂被用于制备 HBPEO 和 PFHBPEO。其中氟原子取代的 **Pd2** 在 50 °C 时表现出最高的活性,在 30 °C 时产生的 HBPEOs 分子量最高,可能归因于 F 原子施加的微妙的吸电子效应,产生与金属中心之间的弱相互作用,促进链增长,抑制链转移。

(4) 设计并合成了一系列具有相邻配位取代基(F, OMe, 双 OMe)的杂化立体 α -二亚胺镍配合物,当引入双侧甲氧基时,甲氧基可与金属中心持续相互作用,抑制了聚合过程中 β -H 的消除,显著降低了第一步链转移发生的概率,所得聚乙烯的分子量相对于参比催化剂和单侧 OMe 取代催化剂显著增加。

我们发现,在催化剂的苯环邻位取代基上引入适量的杂原子,杂原子与金属中心产生的弱相互作用可能起到抑制了聚合过程中 β -H 的消除,降低了第一步链转移发生的概率,抑制链转移,促进链行走,提高聚合物分子量。

基于以上的实验和研究,聚合得到了具有不同分子量和不同支化结构的聚乙烯油、蜡、极性功能化超支化聚乙烯油和聚乙烯弹性体。较低分子量的聚烯烃材料的应用场景十分丰富。润滑油是现代工业机械的血液,我们仅以乙烯为单一原料来制备聚烯烃材料,相比 α -烯烃聚合得到的 PAO 油,我们聚合所得的聚烯烃

油具有原料价廉易得、催化剂成本低、性能优异可控、工艺简单安全、设计聚合物拓扑结构等优点,降低生产成本的同时,又能符合绿色化学和环境友好的理念。同时证明了通过在一组杂化空间 α -二亚胺镍催化剂的催化位点附近引入过量具有配位能力的 OMe 基团,可以得到高密度线性聚乙烯材料类似物。这为观察到的支化度降低提供了基本原理,为合理设计定制聚烯烃合成催化剂提供了有价值的见解。

综上所述,本文系统地研究了次级弱相互作用对后过渡金属催化乙烯聚合过程的影响,这些新型催化剂在制备聚烯烃材料方面展现出巨大的潜力,为聚烯烃工业的创新发展提供了新的思路。

参考文献

- [1] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1700782.
- [2] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, etc. Plastic waste inputs from land into the ocean[J]. Science, 2015, 347(6223): 768-771.
- [3] Abel B A, Snyder R L, Coates G W. Chemically recyclable thermoplastics from reversible-deactivation polymerization of cyclic acetals[J]. Science, 2021, 373(6556): 783-789.
- [4] Sauter D W, Taoufik M, Boisson C. Polyolefins, a success story[J]. Polymers, 2017, 9(6): 185.
- [5] 彭丹. 新型镍催化剂的设计及其在烯烃聚合中的应用[D].中国科学技术大学.
- [6] Ma Z, Ji M, Pang W, etc. The synthesis and properties research of functionalized polyolefins[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(44): 21458-21463.
- [7] Ziegler K, Holzkamp E, Breil H, etc. Das mülheimer normaldruck-polyäthylen-verfahren[J]. Angewandte Chemie, 1955, 67(19-20): 541-547.
- [8] Trossarelli L, Brunella V. Polyethylene: Discovery and growth[C]//UHMWPE meeting. 2003: 5-18.
- [9] Camacho D H, Guan Z. Designing late-transition metal catalysts for olefin insertion polymerization and copolymerization[J]. Chemical Communications, 2010, 46(42): 7879-7893.
- [10] 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.
- [11] Laine T V, Piironen U, Lappalainen K, etc. Pyridinylimine-based nickel (II) and palladium (II) complexes: preparation, structural characterization and

- p>use as alkene polymerization catalysts[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2000, 606(2): 112-124.
- [12] Wang F, Chen C. A continuing legend: the Brookhart-type α -diimine nickel and palladium catalysts[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(19): 2354-2369.
- [13] Tempel D J, Johnson L K, Huff R L, etc. Mechanistic Studies of Pd (II)- α -Diimine-Catalyzed Olefin Polymerizations1[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(28): 6686-6700.
- [14] Svejda S A, Johnson L K, Brookhart M. Low-temperature spectroscopic observation of chain growth and migratory insertion barriers in (α -diimine) Ni (II) olefin polymerization catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121(45): 10634-10635.
- [15] Chen Z, Brookhart M. Exploring ethylene/polar vinyl monomer copolymerizations using Ni and Pd α -diimine catalysts[J]. Accounts of chemical research, 2018, 51(8): 1831-1839.
- [16] Guan Z, Cotts P M, McCord E F, etc. Chain walking: a new strategy to control polymer topology[J]. Science, 1999, 283(5410): 2059-2062.
- [17] 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.
- [18] Ittel S D, Johnson L K, Brookhart M. Late-metal catalysts for ethylene homo-and copolymerization[J]. Chemical Reviews, 2000, 100(4): 1169-1204.
- [19] Guan Z. Control of polymer topology through late-transition-metal catalysis[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41(22): 3680-3692.
- [20] Dong Z, Ye Z. Hyperbranched polyethylenes by chain walking polymerization: synthesis, properties, functionalization, and applications[J]. Polymer Chemistry, 2012, 3(2): 286-301.

- [21] Chen Y, Wang L, Yu H, etc. Synthesis and application of polyethylene-based functionalized hyperbranched polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 45: 23-43.
- [22] Ye Z, Xu L, Dong Z, etc. Designing polyethylenes of complex chain architectures via Pd-diimine-catalyzed "living" ethylene polymerization[J]. Chemical Communications, 2013, 49(56): 6235-6255.
- [23] Qasim M, Bashir M S, Iqbal S, etc. Recent advancements in α -diimine-nickel and-palladium catalysts for ethylene polymerization[J]. European Polymer Journal, 2021, 160: 110783.
- [24] 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.
- [25] Mahmood Q, Li X, Qin L, etc. Structural evolution of iminopyridine support for nickel/palladium catalysts in ethylene (oligo) polymerization[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(38): 14375-14407.
- [26] Camacho D H, Salo E V, Ziller J W, etc. Cyclophane-based highly active late-transition-metal catalysts for ethylene polymerization[J]. Angewandte Chemie, 2004, 116(14): 1857-1861.
- [27] Zhang D, Nades E T, Brookhart M, etc. Synthesis of highly branched polyethylene using "sandwich" (8-*p*-tolyl naphthyl α -diimine)nickel(II) catalysts[J]. Organometallics, 2013, 32(18): 5136-5143.
- [28] Allen K E, Campos J, Daugulis O, etc. Living polymerization of ethylene and copolymerization of ethylene/methyl acrylate using "sandwich" diimine palladium catalysts[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(1): 456-464.
- [29] 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.
- [30] Brown L A, Anderson Jr W C, Mitchell N E, etc. High Temperature, Living polymerization of ethylene by a sterically-demanding nickel(II) α -diimine catalyst[J]. Polymers, 2018, 10(1): 41.

- [31] Dai S, Sui X, Chen C. Highly Robust Palladium (II) α -Diimine Catalysts for Slow-Chain-Walking Polymerization of Ethylene and Copolymerization with Methyl Acrylate[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(34): 10086-10091.
- [32] Dai S, Chen C. Direct synthesis of functionalized high-molecular-weight polyethylene by copolymerization of ethylene with polar monomers[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(42): 13475-13479.
- [33] Wu X, Xu G, Lu W, etc. Ethylene (Co) oligomerization in alkane solvents facilitated by rigid-flexible double-layer steric strategy[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 177: 111459.
- [34] Dai S, Sui X, Chen C. Highly Robust Palladium(II) α -Diimine Catalysts for Slow-Chain-Walking Polymerization of Ethylene and Copolymerization with Methyl Acrylate[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(34): 10086-10091.
- [35] Mahmood Q, Zeng Y, Yue E, etc. Ultra-high molecular weight elastomeric polyethylene using an electronically and sterically enhanced nickel catalyst[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(41): 6416-6430.
- [36] Kong S, Guo C Y, Yang W, etc. 2, 6-Dibenzhydryl-*N*-(2-phenyliminoacenaphthylidene)-4-chloro-aniline nickel dihalides: Synthesis, characterization and ethylene polymerization for polyethylenes with high molecular weights[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2013, 725: 37-45.
- [37] Fan L, Du S, Guo C Y, etc. 1-(2, 6-dibenzhydryl-4-fluorophenylimino)-2-aryliminoacenaphthylnickel halides highly polymerizing ethylene for the polyethylenes with high branches and molecular weights[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 53(11): 1369-1378.
- [38] Mahmood Q, Zeng Y, Wang X, et al. Advancing polyethylene properties by incorporating NO₂ moiety in 1, 2-bis(arylimino)acenaphthylnickel precatalysts: Synthesis, characterization and ethylene polymerization[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(21): 6934-6947.

- [39] Wu R, Wang Y, Zhang R, etc. Finely tuned nickel complexes as highly active catalysts affording branched polyethylene of high molecular weight: 1-(2, 6-Dibenzhydryl-4-methoxyphenylimino)-2-(arylimino)acenaphthylenenickel halides[J]. *Polymer*, 2018, 153: 574-586.
- [40] Vignesh A, Zhang Q, Ma Y, etc. Attaining highly branched polyethylene elastomers by employing modified α -diiminonickel (II) catalysts: Probing the effects of enhancing fluorine atom on the ligand framework towards mechanical properties of polyethylene[J]. *Polymer*, 2020, 187: 122089.
- [41] Fan L, Yue E, Du S, etc. Enhancing thermo-stability to ethylene polymerization: synthesis, characterization and the catalytic behavior of 1-(2, 4-dibenzhydryl-6-chlorophenylimino)-2-aryliminoacenaphthynickel halides[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(113): 93274-93282.
- [42] Wang X, Fan L, Yuan Y, etc. Raising the N-aryl fluoride content in unsymmetrical diaryliminoacenaphthylenes as a route to highly active nickel (II) catalysts in ethylene polymerization[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(45): 18313-18323.
- [43] Zhang R, Wang Z, Ma Y, etc. Plastomeric-like polyethylenes achievable using thermally robust N, N'-nickel catalysts appended with electron withdrawing difluorobenzhydryl and nitro groups[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(5): 1878-1891.
- [44] Wu R, Wang Y, Guo L, etc. Highly branched and high-molecular-weight polyethylenes produced by 1-[2,6-bis(bis(4-fluorophenyl)methyl)-4-MeOC₆H₂N]-2-aryliminoacenaphthynickel(II) halides[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2019, 57(2): 130-145.
- [45] Zhang Q, Zhang R, Ma Y, etc. Branched polyethylenes attainable using thermally enhanced bis(imino)acenaphthene-nickel catalysts: Exploring the effects of temperature and pressure[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 573: 73-86.
- [46] Zeng Y, Mahmood Q, Liang T, etc. Judiciously balancing steric and electronic influences on 2,3-diiminobutane-based Pd(II) complexes in

- nourishing polyethylene properties[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(19): 3214-3222.
- [47] Mecking S, Johnson L K, Wang L, 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): 888-899.
- [48] Zhong S, Tan Y, Zhong L, etc. Precision synthesis of ethylene and polar monomer copolymers by palladium-catalyzed living coordination copolymerization[J]. Macromolecules, 2017, 50(15): 5661-5669.
- [49] Zhu L, Zang D, Wang Y, etc. Insight into the mechanism of thermal stability of α -diimine nickel complex in catalyzing ethylene polymerization[J]. Organometallics, 2017, 36(6): 1196-1203.
- [50] Camacho D H, Guan Z. Designing late-transition metal catalysts for olefin insertion polymerization and copolymerization[J]. Chemical Communications, 2010, 46(42): 7879-7893.
- [51] Wang H, Duan G, Fan H, et al. Second coordination sphere effect of benzothiophene substituents on chain transfer and chain walking in ethylene insertion polymerization[J]. Polymer, 2022, 245: 124707.
- [52] Fan H, Xu G, Wang H, et al. Direct synthesis of hyperbranched ethene oligomers and ethene-MA co-oligomers using iminopyridyl systems with weak neighboring group interactions[J]. Journal of Polymer Science, 2022, 60(13): 1944-1953.
- [53] Ittel S D, Johnson L K, Brookhart M. Late-metal catalysts for ethylene homo-and copolymerization[J]. Chemical Reviews, 2000, 100(4): 1169-1204.
- [54] Zhang Y, Zhang Y, Hu X, etc. Advances on controlled chain walking and suppression of chain transfer in catalytic olefin polymerization[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(22): 14304-14320.

- [55] Nakamura A, Ito S, Nozaki K. Coordination– insertion copolymerization of fundamental polar monomers[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(11): 5215-5244.
- [56] Nakamura A, Anselment T M J, Claverie J, etc. Ortho-phosphinobenzenesulfonate: A superb ligand for palladium-catalyzed coordination–insertion copolymerization of polar vinyl monomers[J]. Accounts of Chemical Research, 2013, 46(7): 1438-1449.
- [57] Lanzinger D, Giuman M M, Anselment T M J, etc. Copolymerization of ethylene and 3, 3, 3-trifluoropropene using (phosphine-sulfonate) Pd (Me)(DMSO) as catalyst[J]. ACS Macro Letters, 2014, 3(9): 931-934.
- [58] Weng W, Shen Z, Jordan R F. Copolymerization of ethylene and vinyl fluoride by (phosphine-sulfonate) Pd (Me)(py) catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(50): 15450-15451.
- [59] Chen M, Chen C. Rational design of high-performance phosphine sulfonate nickel catalysts for ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(2): 1308-1312.
- [60] Kochi T, Noda S, Yoshimura K, etc. Formation of linear copolymers of ethylene and acrylonitrile catalyzed by phosphine sulfonate palladium complexes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(29): 8948-8949.
- [61] Ravasio A, Boggioni L, Tritto I. Copolymerization of ethylene with norbornene by neutral aryl phosphine sulfonate palladium catalyst[J]. Macromolecules, 2011, 44(11): 4180-4186.
- [62] Zhang Y, Xia J, Song J, etc. Combination of ethylene, 1, 3-butadiene, and carbon dioxide into ester-functionalized polyethylenes via palladium-catalyzed coupling and insertion polymerization[J]. Macromolecules, 2019, 52(6): 2504-2512.

- [63] Dai S, Li S, Xu G, etc. Direct synthesis of polar functionalized polyethylene thermoplastic elastomer[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(7): 2539-2546.
- [64] Lu Z, Chang G, Wang H, etc. A dual steric enhancement strategy in α -diimine nickel and palladium catalysts for ethylene polymerization and copolymerization[J]. *Organometallics*, 2021, 41(2): 124-132.
- [65] Zhang Y, Wang F, Pan L, etc. Facile Synthesis of High-Molecular-Weight Vinyl Sulfone (Sulfoxide) Modified Polyethylenes via Coordination–Insertion Copolymerization[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(13): 5177-5187.
- [66] Gong Y, Li S, Gong Q, etc. Systematic investigations of ligand steric effects on α -diimine nickel catalyzed olefin polymerization and copolymerization[J]. *Organometallics*, 2019, 38(15): 2919-2926.
- [67] Lu W, Wang H, Fan W, etc. Exploring the Relationship between the Polyethylene Microstructure and Spatial Structure of α -Diimine Pd (II) Catalysts via a Hybrid Steric Strategy[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(18): 6799-6806.
- [68] Dai S, Li S, Xu G, etc. Flexible cycloalkyl substituents in insertion polymerization with α -diimine nickel and palladium species[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(7): 1393-1400.
- [69] Hai Z, Lu Z, Li S, etc. 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.
- [70] Wang Z, Liu Q, Solan G A, etc. Recent advances in Ni-mediated ethylene chain growth: Nimine-donor ligand effects on catalytic activity, thermal stability and oligo-/polymer structure[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 350: 68-83.
- [71] D'Auria I, Milione S, Caruso T, etc. Synthesis of hyperbranched low molecular weight polyethylene oils by an iminopyridine nickel (II) catalyst[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(41): 6443-6454.

- [72] Chen X L, Gao J, Liao H, etc. Synthesis, characterization, and catalytic ethylene oligomerization of pyridine-imine palladium complexes[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36: 176-184.
- [73] Bianchini C, Giambastiani G, Luconi L, etc. Olefin oligomerization, homopolymerization and copolymerization by late transition metals supported by (imino) pyridine ligands[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2010, 254(5-6): 431-455.
- [74] Laine T V, Lappalainen K, Liimatta J, etc. Polymerization of ethylene with new diimine complexes of late transition metals[J]. Macromolecular Rapid Communications, 1999, 20(9): 487-491.
- [75] 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.
- [76] Huang C, Zhang Y, Liang T, etc. 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.
- [77] Sun Z, Huang F, Qu M, etc. Targeting polyethylene waxes: 9-(2-cycloalkylphenylimino)-5, 6, 7, 8-tetrahydrocycloheptapyridylnickel halides and their use as catalysts for ethylene polymerization[J]. RSC Advances, 2015, 5(95): 77913-77921.
- [78] Yue E, Xing Q, Zhang L, etc. Synthesis and characterization of 2-(2-benzhydrylnaphthyliminomethyl) pyridylnickel halides: formation of branched polyethylene[J]. Dalton Transactions, 2014, 43(8): 3339-3346.
- [79] Wang C, Zhang Y, Mu H, etc. Systematic studies on dibenzhydryl and pentiptycenyyl substituted pyridine-imine nickel (II) mediated ethylene polymerization[J]. Dalton Transactions, 2020, 49(15): 4824-4833.
- [80] Guo L, Li S, Ji M, etc. Monoligated vs bisligated effect in iminopyridyl nickel catalyzed ethylene polymerization[J]. Organometallics, 2019, 38(14): 2800-2806.

- [81] Dai S, Sui X, Chen C. Synthesis of high molecular weight polyethylene using iminopyridyl nickel catalysts[J]. Chemical Communications, 2016, 52(58): 9113-9116.
- [82] Dai S, Li S. Effect of aryl orientation on olefin polymerization in iminopyridyl catalytic system[J]. Polymer, 2020, 200: 122607.
- [83] Peng H, Li S, Li G, etc. Rotation-restricted strategy to synthesize high molecular weight polyethylene using iminopyridyl nickel and palladium catalyst[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2021, 35(3): e6140.
- [84] 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.
- [85] Chen Z, Allen K E, White P S, etc. Synthesis of branched polyethylene with "half-sandwich" pyridine-imine nickel complexes[J]. Organometallics, 2016, 35(11): 1756-1760.
- [86] 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, 2023, 41(2): 233-239.
- [87] Ge Y, Li S, Wang H, etc. Synthesis of branched polyethylene and ethylene-MA copolymers using unsymmetrical iminopyridyl nickel and palladium complexes[J]. Organometallics, 2021, 40(17): 3033-3041.
- [88] Yan Z, Li S, Dai S. Synthesis and characterization of hyperbranched polar functionalized olefin oligomers[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2021, 29: 1033-1044.
- [89] Li S, Lu Z, Fan W, etc. Efficient incorporation of a polar comonomer for direct synthesis of hyperbranched polar functional ethylene oligomers[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(8): 4024-4031.
- [90] Fan H, Chang G, Bi H, etc. Facile Synthesis of hyperbranched ethylene oligomers and ethylene/methyl acrylate co-oligomers with different microscopic chain architectures[J]. ACS Polymers Au, 2021, 2(2): 88-96.

- [91] Yan Z, Bi H, Ding B, etc. 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*, 2022, 46(18): 8669-8678.
- [92] Fan H, Xu G, Wang H, etc. Direct synthesis of hyperbranched ethene oligomers and ethene-MA co-oligomers using iminopyridyl systems with weak neighboring group interactions[J]. *Journal of Polymer Science*, 2022, 60(13): 1944-1953.
- [93] Sampson J, Choi G, Akhtar M N, etc. Early Metal Di (pyridyl) Pyrrolide Complexes with Second Coordination Sphere Arene- π Interactions: Ligand Binding and Ethylene Polymerization[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(14): 15879-15892.
- [94] Chiu H C, Pearce A J, Dunn P L, etc. β -Oxo- δ -diimine nickel complexes: a comparison of tautomeric active species in ethylene polymerization catalysis[J]. *Organometallics*, 2016, 35(12): 2076-2085.
- [95] Smith A J, Kalkman E D, Gilbert Z W, etc. ZnCl_2 capture promotes ethylene polymerization by a salicylaldiminato Ni complex bearing a pendent 2, 2'-bipyridine group[J]. *Organometallics*, 2016, 35(15): 2429-2432.
- [96] Xiao D, Do L H. In situ generated heterometallic nickel-zinc catalysts for ethylene polymerization[J]. *Organometallics*, 2018, 37(18): 3079-3085.
- [97] Zhai F, Solomon J B, Jordan R F. Copolymerization of ethylene with acrylate monomers by amide-functionalized α -diimine Pd catalysts[J]. *Organometallics*, 2017, 36(9): 1873-1879.
- [98] Wang R, Zhao M, Chen C. Influence of ligand second coordination sphere effects on the olefin (co) polymerization properties of α -diimine Pd (II) catalysts[J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(23): 3933-3938.
- [99] Wang H, Duan G, Fan H, etc. Second coordination sphere effect of benzothiophene substituents on chain transfer and chain walking in ethylene insertion polymerization[J]. *Polymer*, 2022, 245: 124707.

- [100] Fan H, Chang G, Wang H, etc. The second coordination sphere effect of benzothiophene groups enhances chain transfer in ethylene (co) oligomerization[J]. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47(5): 2488-2494.
- [101] Na Y, Dai S, Chen C. Direct synthesis of polar-functionalized linear low-density polyethylene (LLDPE) and low-density polyethylene (LDPE)[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(11): 4040-4048.
- [102] Cotts P M, Guan Z, McCord E, etc. Novel branching topology in polyethylenes as revealed by light scattering and ^{13}C NMR[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(19): 6945-6952.
- [103] Randall J C. A review of high resolution liquid ^{13}C carbon nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 1989, 29(2-3): 201-317.
- [104] Galland G B, de Souza R F, Mauler R S, etc. ^{13}C NMR determination of the composition of linear low-density polyethylene obtained with [η^3 -methallyl-nickel-diimine] PF_6 complex[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(5): 1620-1625.
- [105] Wang Z, Liu Q, Solan G A, etc. Recent advances in Ni-mediated ethylene chain growth: Nimine-donor ligand effects on catalytic activity, thermal stability and oligo-/polymer structure[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 350: 68-83.
- [106] D'Auria I, Milione S, Caruso T, etc. Synthesis of hyperbranched low molecular weight polyethylene oils by an iminopyridine nickel (II) catalyst[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(41): 6443-6454.
- [107] Chen X L, Gao J, Liao H, etc. Synthesis, characterization, and catalytic ethylene oligomerization of pyridine-imine palladium complexes[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36: 176-184.
- [108] Bianchini C, Giambastiani G, Luconi L, etc. Olefin oligomerization, homopolymerization and copolymerization by late transition metals

- p supported by (imino) pyridine ligands[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2010, 254(5-6): 431-455.
- [109] 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.
- [110] Dai S, Sui X, Chen C. Highly Robust Palladium (II) α -Diimine Catalysts for Slow-Chain-Walking Polymerization of Ethylene and Copolymerization with Methyl Acrylate[J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(34): 10086-10091.
- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] Liu Y S, Harth E. Distorted Sandwich α -Diimine PdII Catalyst: Linear Polyethylene and Synthesis of Ethylene/Acrylate Elastomers[J]. Angewandte Chemie, 2021, 133(45): 24309-24317.
- [114] Li S, Zhao Y, Dai S. Synthesis of polyethylene thermoplastic elastomer by using robust α -diimine Ni(II) catalysts with abundant ^tbu substituents[J]. Journal of Polymer Science, 2021, 59(7): 638-645.
- [115] Hu X, Kang X, Zhang Y, etc. Facile access to polar-functionalized ultrahigh molecular weight polyethylene at ambient conditions[J]. CCS Chemistry, 2022, 4(5): 1680-1694.
- [116] Hu X, Zhang Y, Li B, etc. Horizontally and Vertically Concerted Steric Strategy in α -Diimine Nickel Promoted Ethylene (Co) Polymerization[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2021, 39(10): 2829-2836.
- [117] Xia J, Zhang Y, Kou S, etc. A concerted double-layer steric strategy enables an ultra-highly active nickel catalyst to access ultrahigh molecular weight polyethylenes[J]. Journal of Catalysis, 2020, 390: 30-36.

- [118] Guo L, Li S, Ji M, etc. Monoligated vs bisligated effect in iminopyridyl nickel catalyzed ethylene polymerization[J]. *Organometallics*, 2019, 38(14): 2800-2806.
- [119] Cai Q, Fang F, Gao J, etc. Preparation of branched oligoethylene and polar functionalized oligoethylene using unsymmetrical arylamine based cationic Ni (II) and Pd (II) iminopyridyl catalysts[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 193: 112094.
- [120] 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*, 2023, 41(2): 233-239.
- [121] Cotts P M, Guan Z, McCord E, etc. Novel branching topology in polyethylenes as revealed by light scattering and ^{13}C NMR[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(19): 6945-6952.
- [122] Randall J C. A review of high resolution liquid ^{13}C carbon nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 1989, 29(2-3): 201-317.
- [123] Saki Z, D'Auria I, Dall'Anese A, etc. Copolymerization of ethylene and methyl acrylate by pyridylimino Ni (II) catalysts affording hyperbranched poly (ethylene-co-methyl acrylate) s with tunable structures of the ester groups[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(21): 9294-9305.
- [124] Zuideveld M A, Wehrmann P, Röhr C, etc. Remote substituents controlling catalytic polymerization by very active and robust neutral nickel(II) complexes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(7): 869-873.
- [125] Wiedemann T, Voit G, Tchernook A, etc. Monofunctional hyperbranched ethylene oligomers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5): 2078-2085.

- [126] Stephenson C J, McInnis J P, Chen C, etc. Ni (II) phenoxyiminato olefin polymerization catalysis: Striking coordinative modulation of hyperbranched polymer microstructure and stability by a proximate sulfonyl group[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(3): 999-1003.
- [127] Figueira C A, Lopes P S, Gomes C S B, etc. New phenyl–nickel complexes of bulky 2-iminopyrrolyl chelates: synthesis, characterisation and application as aluminium-free catalysts for the production of hyperbranched polyethylene[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(44): 15857-15872.
- [128] Cruz T F C, Figueira C A, Veiros L F, etc. Benzylnickel(II) complexes of 2-iminopyrrolyl chelating ligands: Synthesis, structure, and catalytic oligo-/polymerization of ethylene to hyperbranched polyethylene[J]. *Organometallics*, 2021, 40(15): 2594-2609.
- [129] Figueira C A, Lopes P S, Gomes C S B, etc. Neutral mono (5-aryl-2-iminopyrrolyl) nickel(II) complexes as precatalysts for the synthesis of highly branched ethylene oligomers: Preparation, molecular characterization, and catalytic studies[J]. *Organometallics*, 2018, 38(3): 614-625.
- [130] Wang H, Lu Z, Dai S. Synthesis of hyperbranched polyethylene and carboxylate functionalized polyethylene using bis (benzocyclopentyl) α -diimine Pd (II) catalysts with axial substituent-constrained strategy[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 196: 112247.
- [131] 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.
- [132] Rosa V, Avilés T, Aullon G, etc. A new bis (1-naphthylimino) acenaphthene compound and its Pd (II) and Zn (II) complexes: synthesis, characterization, solid-state structures and density functional theory

- studies on the syn and anti isomers[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(17): 7734-7744.
- [133] Guo L, Kong W, Xu Y, etc. 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.
- [134] Zhou G, Cui L, Mu H, etc. Custom-made polar monomers utilized in nickel and palladium promoted olefin copolymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(27): 3878-3892.
- [135] Rosar V, Meduri A, Montini T, etc. The contradictory effect of the methoxy-substituent in palladium-catalyzed ethylene/methyl acrylate cooligomerization[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(8): 2778-2790.
- [136] Du C, Zhong L, Gao J, etc. Living (co) polymerization of ethylene and bio-based furfuryl acrylate using dibenzobarrelene derived α -diimine palladium catalysts[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(16): 2029-2038.
- [137] Li G, Xu G, Ge Y, etc. Synthesis of fluorinated polyethylene of different topologies via insertion polymerization with semifluorinated acrylates[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(39): 6335-6342.
- [138] Zhang Y, Jian Z. Polar additive triggered chain walking copolymerization of ethylene and fundamental polar monomers[J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13(34): 4966-4972.
- [139] Xia J, Zhang Y, Hu X, etc. Sterically very bulky aliphatic/aromatic phosphine-sulfonate palladium catalysts for ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(4): 546-554.
- [140] Li K, Ye J, Wang Z, etc. Indole-bridged bisphosphine-monoxide palladium catalysts for ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(15): 2740-2748.

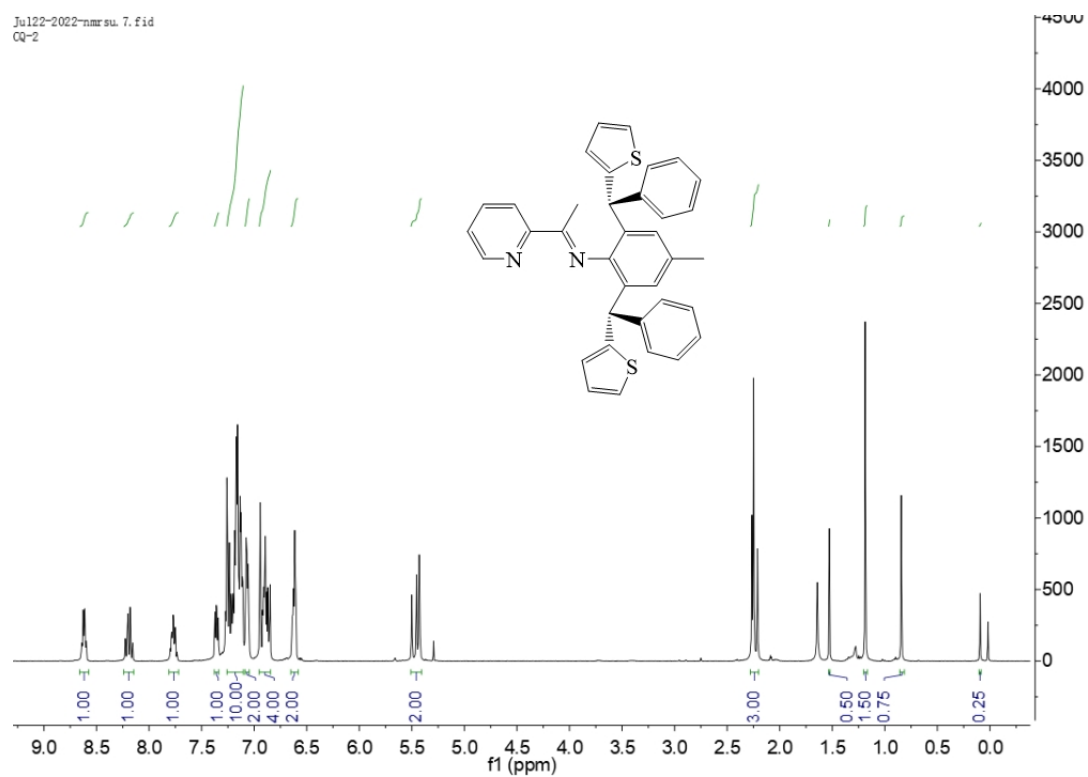
- [141] Ding L, Cheng H, Li Y, etc. Efficient ethylene copolymerization with polar monomers using palladium anilinonaphthoquinone catalysts[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9(45): 5476-5482.
- [142] Mu H, Pan L, Song D, etc. Neutral nickel catalysts for olefin homo-and copolymerization: relationships between catalyst structures and catalytic properties[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(22): 12091-12137.
- [143] Gates D P, Svejda S A, Oñate E, etc. 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.
- [144] Dai S, Zhou S, Zhang W, etc. Systematic investigations of ligand steric effects on α -diimine palladium catalyzed olefin polymerization and copolymerization[J]. Macromolecules, 2016, 49(23): 8855-8862.
- [145] Lu Z, Xu X, Luo Y, etc. Unexpected Effect of Catalyst's Structural Symmetry on the Branching Microstructure of Polyethylene in Late Transition Metal Polymerization Catalysis[J]. ACS Catalysis, 2022, 13(1): 725-734.
- [146] Lu W, Xu G, Chang G, etc. Synthesis of highly branched polyethylene and ethylene-MA copolymers using hybrid bulky α -diimine Pd (II) catalysts[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2021, 956: 122118.
- [147] Lu W, Liao Y, Dai S. Facile access to ultra-highly branched polyethylenes using hybrid "sandwich" Ni (II) and Pd (II) catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2022, 411: 54-61.
- [148] Lu Z, Ge Y, Dai S. Flexible Axial Shielding Strategy for Improving Ethylene (Co) polymerization with 8-Cycloalkylnaphthyl α -Diimine Catalysts[J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62(37): 14888-14895.
- [149] Yuan W, Li W, Dai S. Preparation of polyethylene thermoplastic elastomers using CS-symmetric nickel catalysts in ethylene polymerization[J]. Polymer, 2023, 285: 126322.

- [150] Lu W, Ding B, Zou W, etc. 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.
- [151] Zheng H, Li Y, Du W, etc. Unprecedented square-planar α -diimine dibromonickel complexes and their ethylene polymerizations modulated by Ni-phenyl interactions[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(9): 3533-3540.
- [152] Eagan J M, Padilla-Vélez O, O'Connor K S, etc. Chain-straightening polymerization of olefins to form polar functionalized semicrystalline polyethylene[J]. *Organometallics*, 2022, 41(22): 3411-3418.
- [153] Mecking S, Schütte M. Neutral nickel (II) catalysts: from hyperbranched oligomers to nanocrystal-based materials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(11): 2738-2752.
- [154] Göttker-Schnetmann I, Wehrmann P, Röhr C, etc. Substituent Effects in (κ^2 -*N,O*)-Salicylaldiminato Nickel(II)-Methyl Pyridine Polymerization Catalysts: Terphenyls Controlling Polyethylene Microstructures[J]. *Organometallics*, 2007, 26(9): 2348-2362.
- [155] Falivene L, Wiedemann T, Göttker-Schnetmann I, etc. Control of chain walking by weak neighboring group interactions in unsymmetrical catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(4): 1305-1312.
- [156] Schiebel E, Santacroce S, Falivene L, etc. Tailored strength neighboring group interactions switch polymerization to dimerization catalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(5): 3888-3894.
- [157] Osichow A, Göttker-Schnetmann I, Mecking S. Role of electron-withdrawing remote substituents in neutral nickel (II) polymerization catalysts[J]. *Organometallics*, 2013, 32(18): 5239-5242.
- [158] Weberski Jr M P, Chen C, Delferro M, etc. Suppression of β -hydride chain transfer in nickel (II)-catalyzed ethylene polymerization via weak

- fluorocarbon ligand-product interactions[J]. *Organometallics*, 2012, 31(9): 3773-3789.
- [159] Schnitte M, Lipinski S, Schiebel E, etc. Pentafluorophenyl groups as remote substituents in Ni(II) polymerization catalysis[J]. *Organometallics*, 2019, 39(1): 13-17.
- [160] Kenyon P, Mecking S. Pentafluorosulfanyl substituents in polymerization catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(39): 13786-13790.
- [161] Popeney C S, Rheingold A L, Guan Z. Nickel(II) and palladium(II) polymerization catalysts bearing a fluorinated cyclophane ligand: stabilization of the reactive intermediate[J]. *Organometallics*, 2009, 28(15): 4452-4463.
- [162] Li M, Wang X, Luo Y, etc. A Second-Coordination-Sphere Strategy to Modulate Nickel-and Palladium-Catalyzed Olefin Polymerization and Copolymerization[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(38): 11762-11767.
- [163] Zhai F, Solomon J B, Jordan R F. Copolymerization of ethylene with acrylate monomers by amide-functionalized α -diimine Pd catalysts[J]. *Organometallics*, 2017, 36(9): 1873-1879.
- [164] Zhai F, Solomon J B, Jordan R F. Copolymerization of ethylene with acrylate monomers by amide-functionalized α -diimine Pd catalysts[J]. *Organometallics*, 2017, 36(9): 1873-1879.
- [165] Fang J, Sui X, Li Y, etc. Synthesis of polyolefin elastomers from unsymmetrical α -diimine nickel catalyzed olefin polymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(30): 4143-4149.

附 录

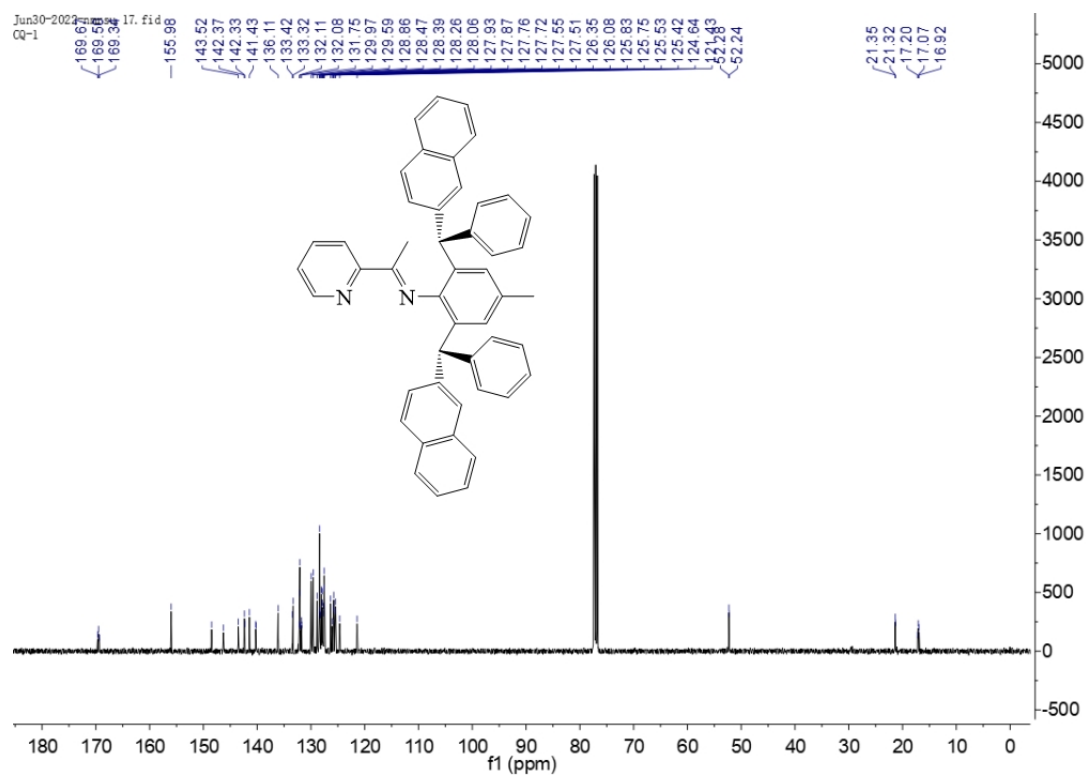
第 2 章



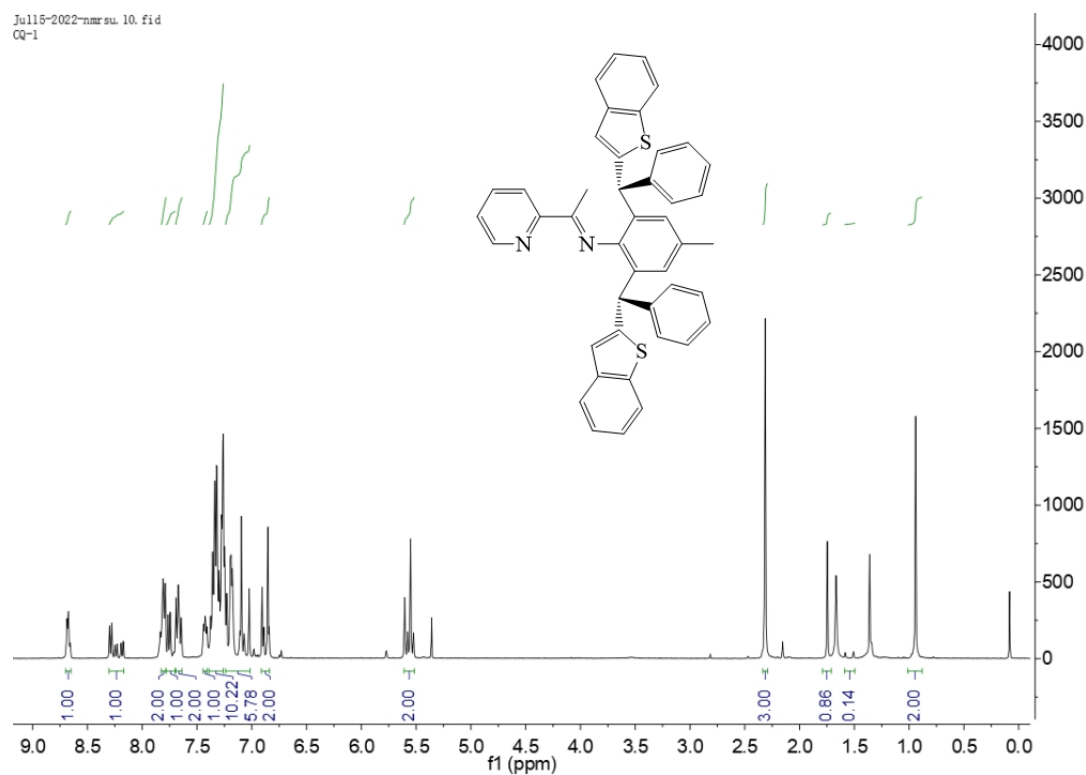
附图 2-1 L1 的 ^1H NMR

Jun30-2022-nmr-su. 16. fid
Q-1

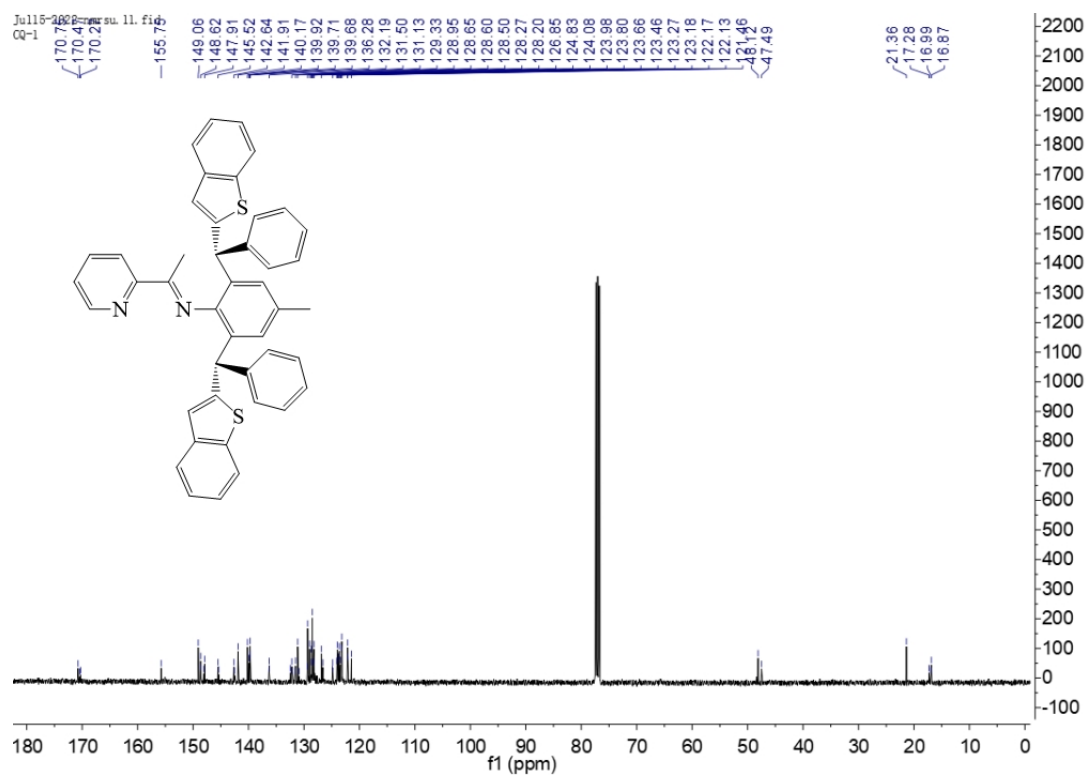
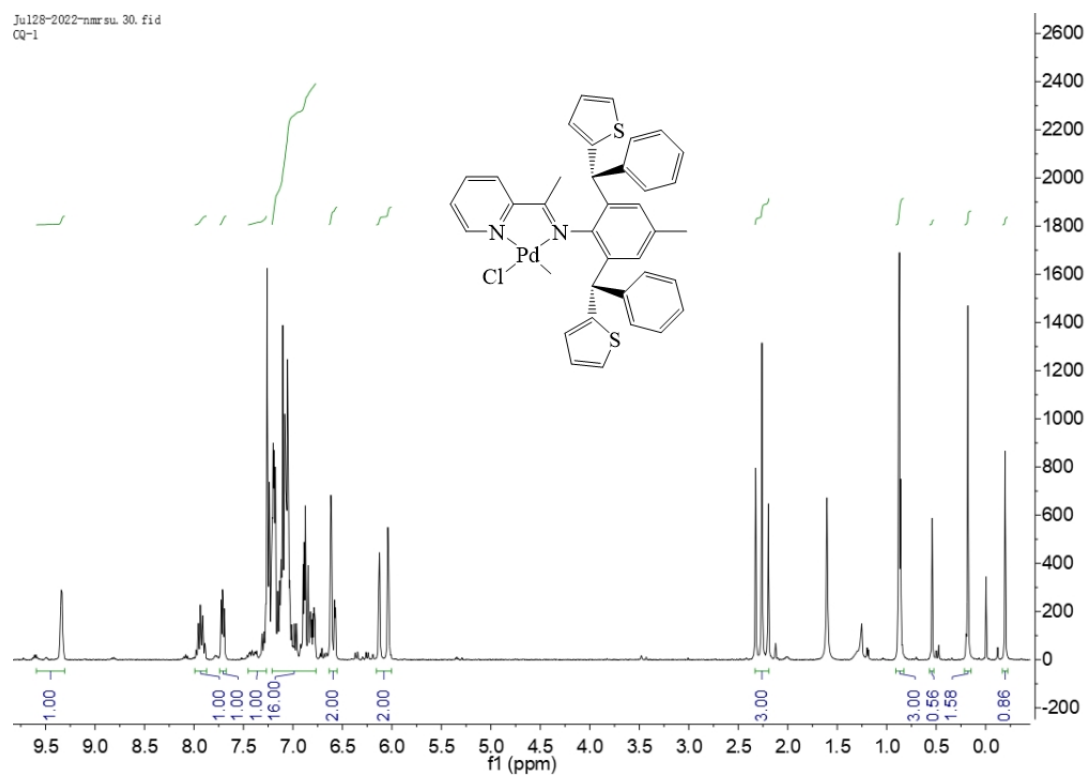
Chemical structure of the compound is shown above the spectrum. The structure is a complex organic molecule featuring a central benzene ring substituted with a pyridine ring, two phenyl groups, and a methyl group. The spectrum shows peaks corresponding to these protons, with integration values indicating the relative number of protons for each signal.

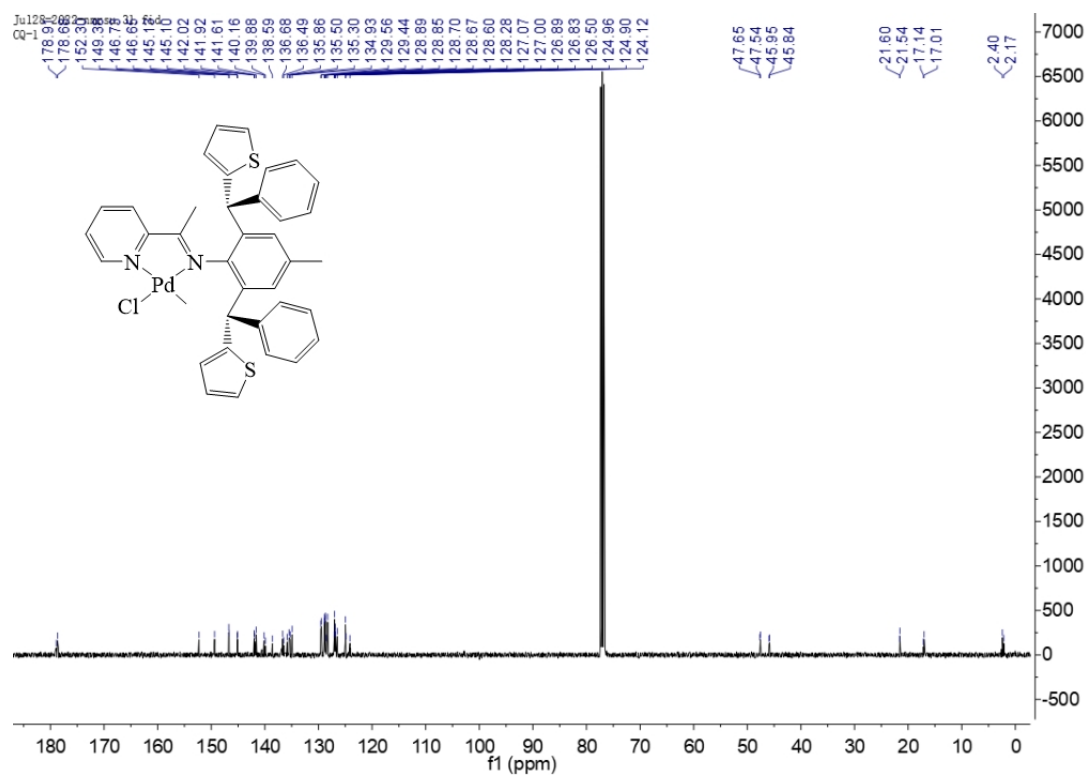


附图 2-4 L2 的 ^{13}C NMR

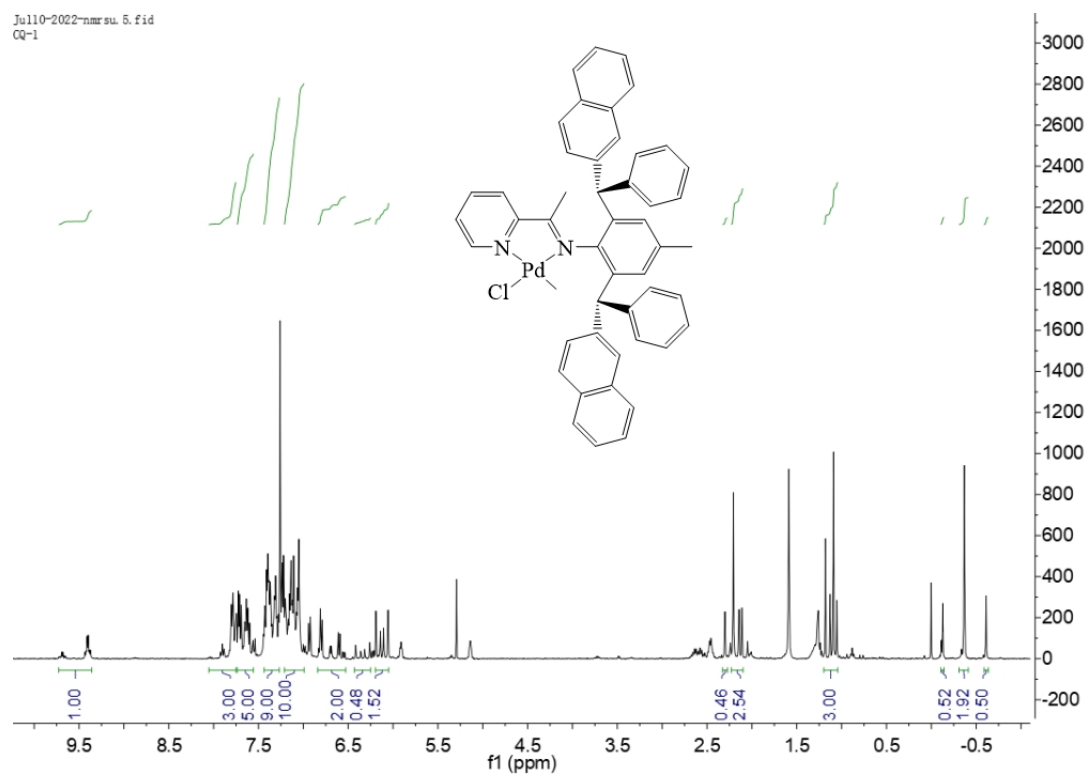


附图 2-5 L3 的 ^1H NMR

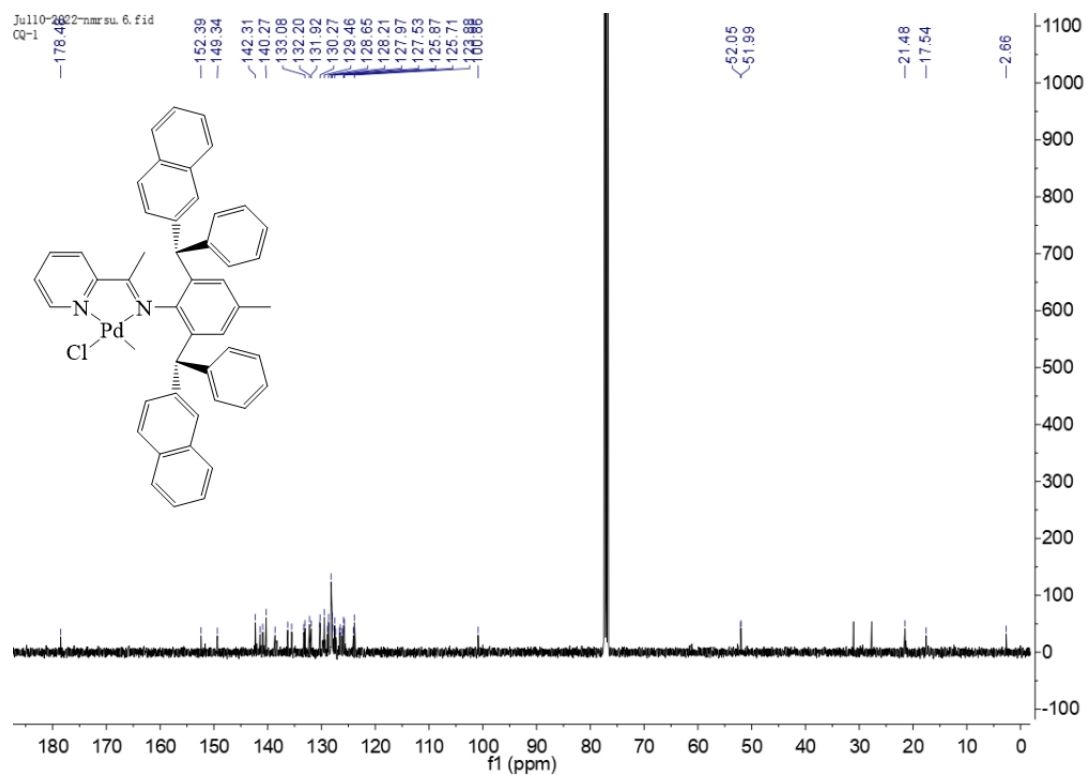
附图 2-6 L3 的 ^{13}C NMR附图 2-7 Pd1 的 ^1H NMR



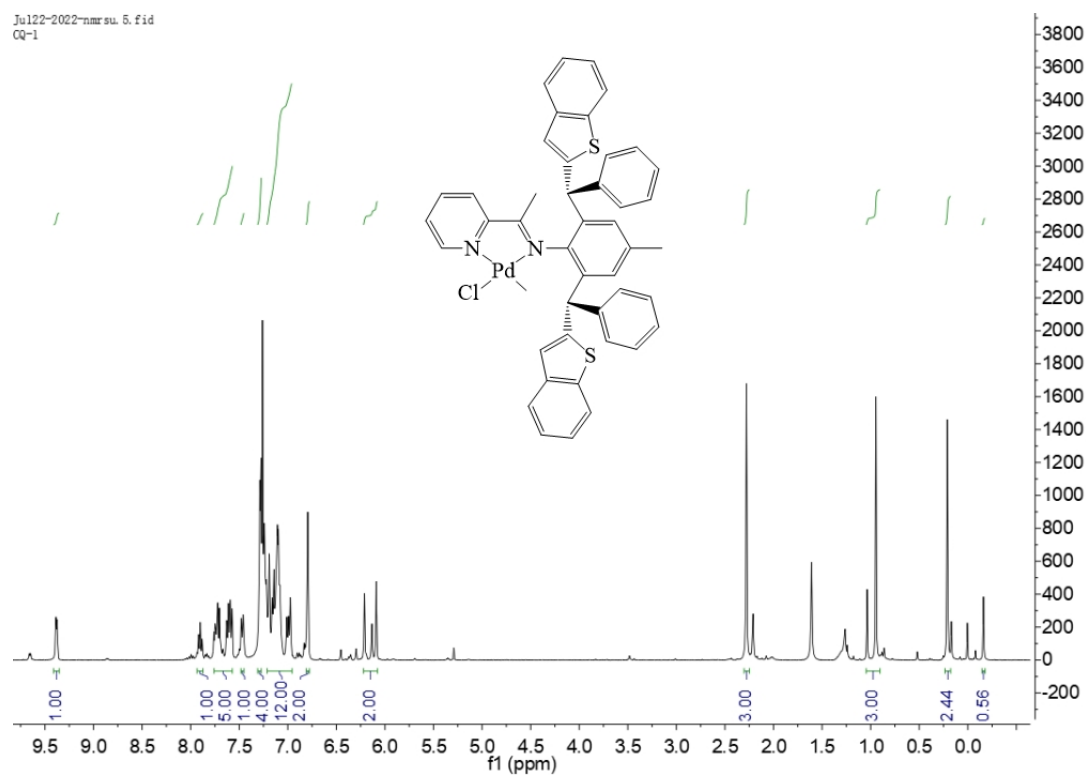
附图 2-8 Pd1 的 ¹³C NMR



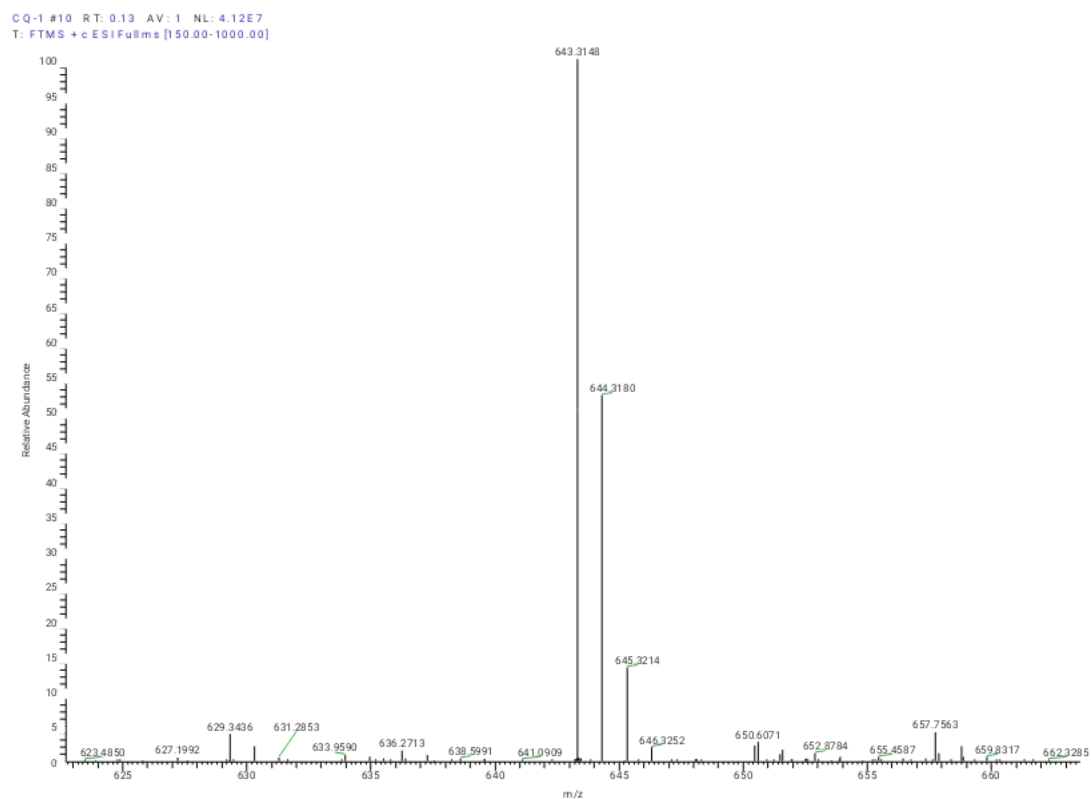
附图 2-9 Pd2 的 ¹H NMR



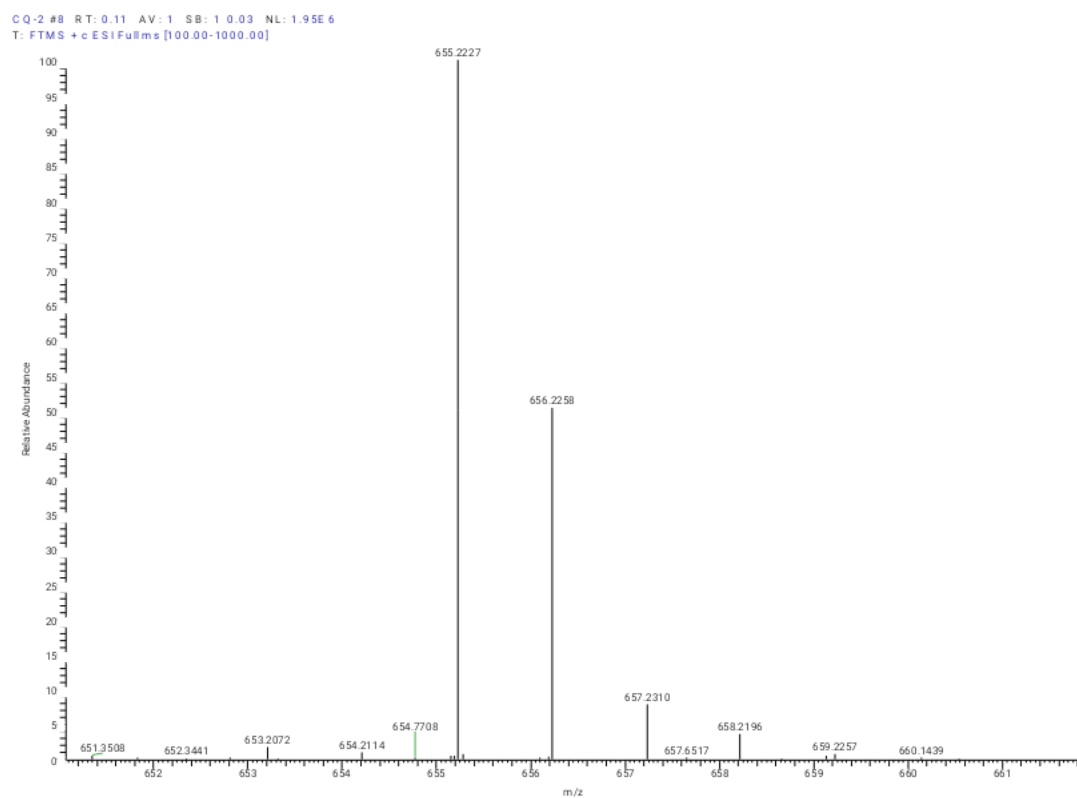
附图 2-10 Pd2 的 ^{13}C NMR



附图 2-11 Pd3 的 ^1H NMR

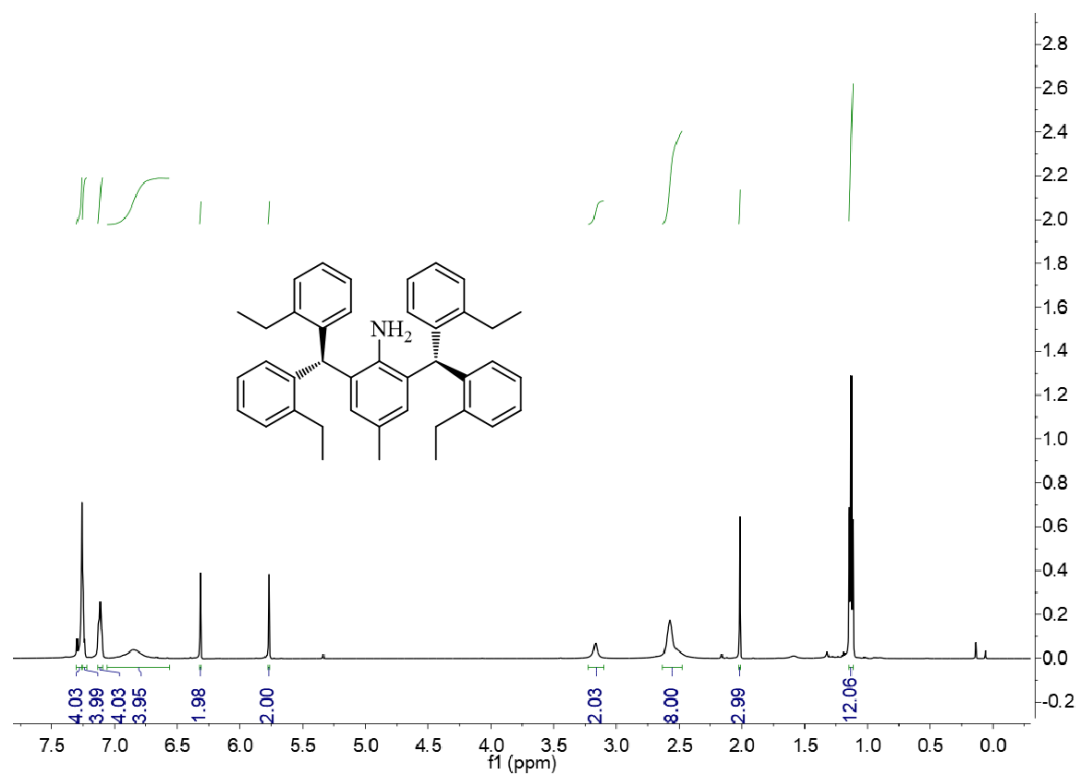


附图 2-14 L2 的质谱

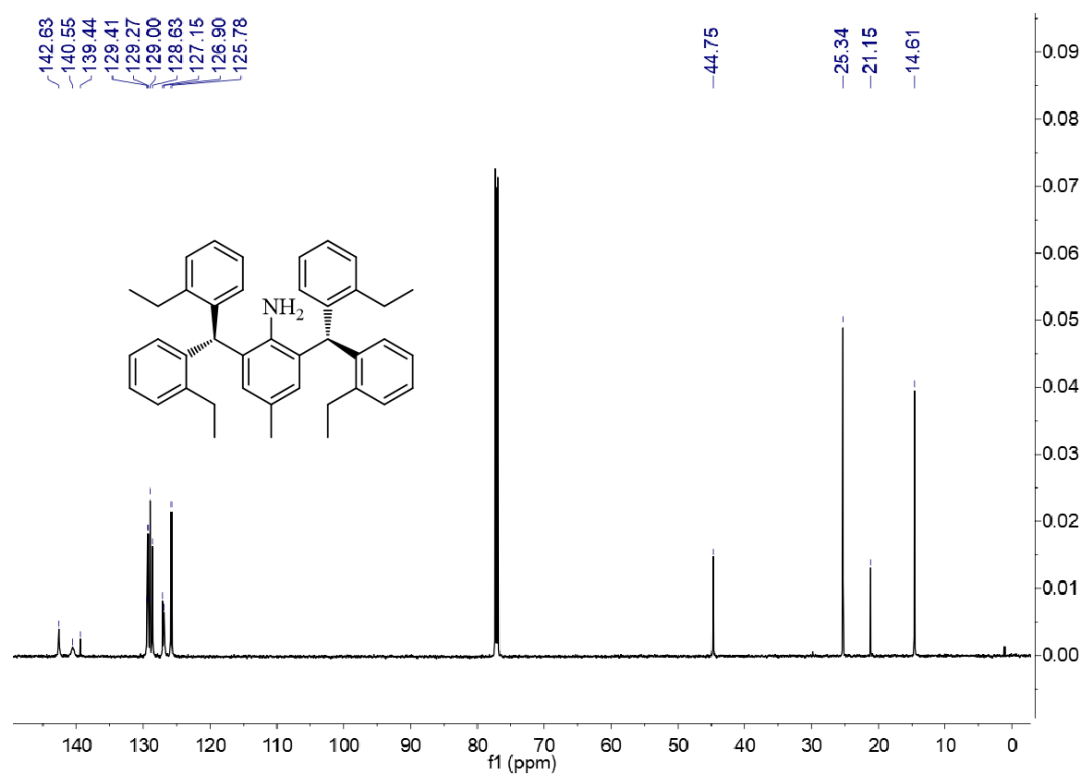


附图 2-15 L3 的质谱

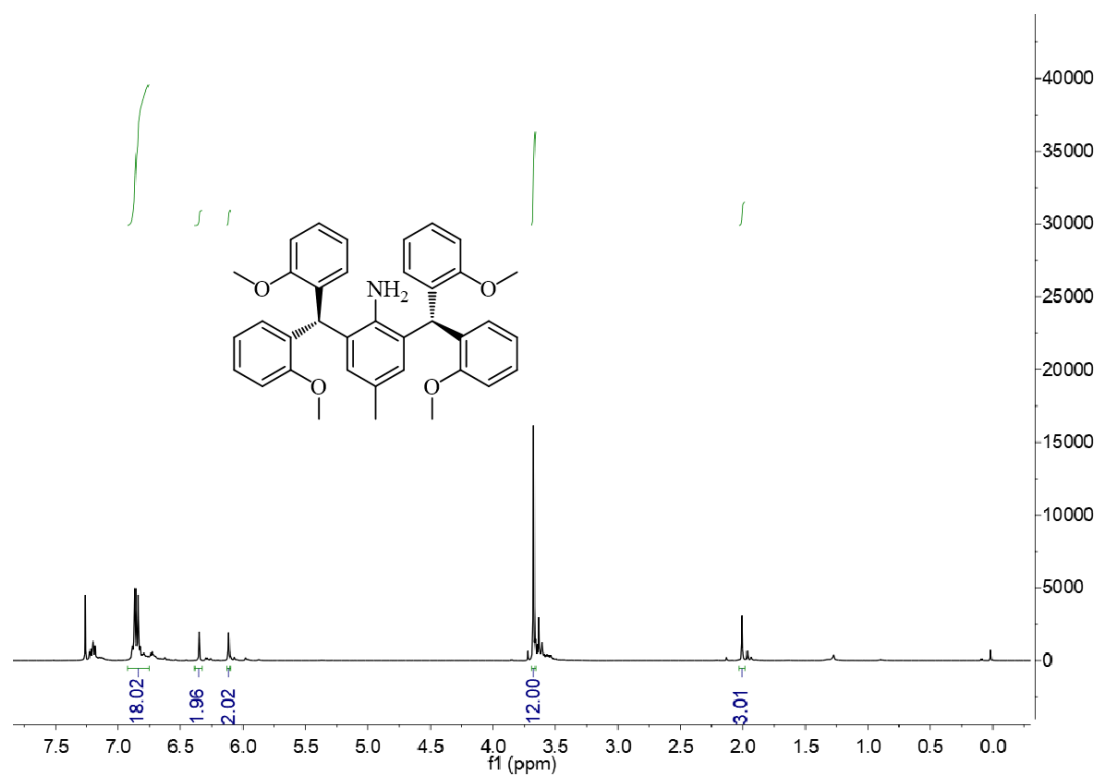
第 3 章



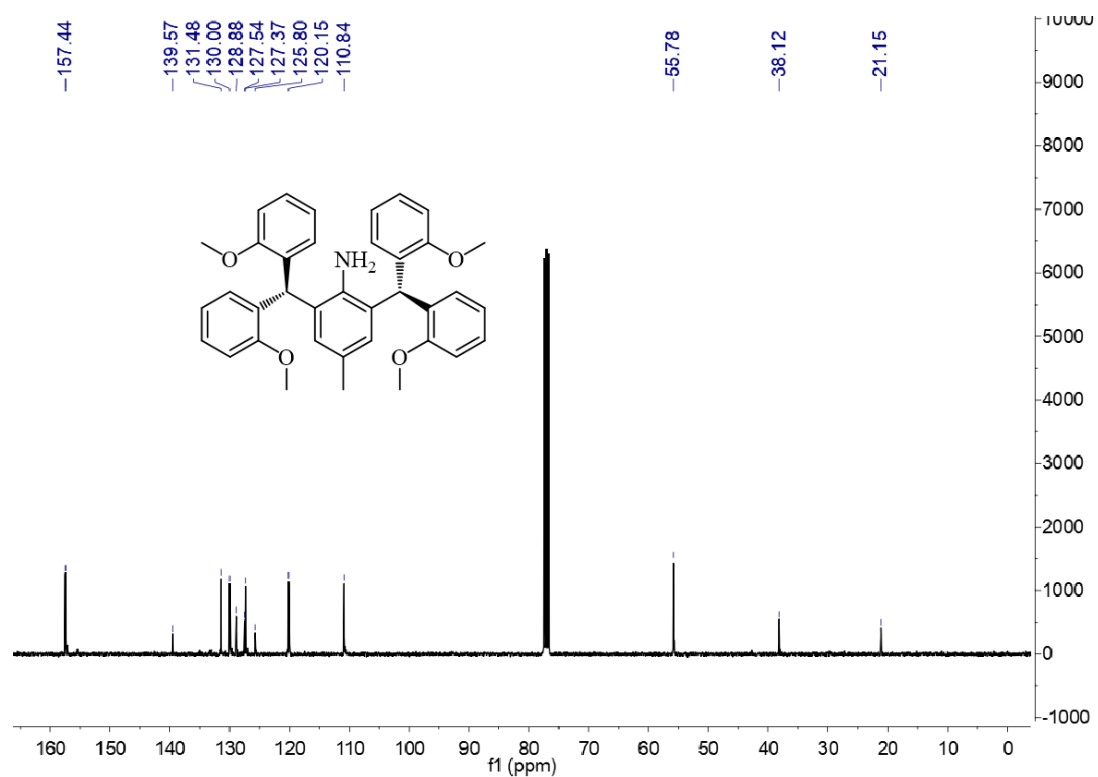
附图 3-1 A1 的 ¹H NMR



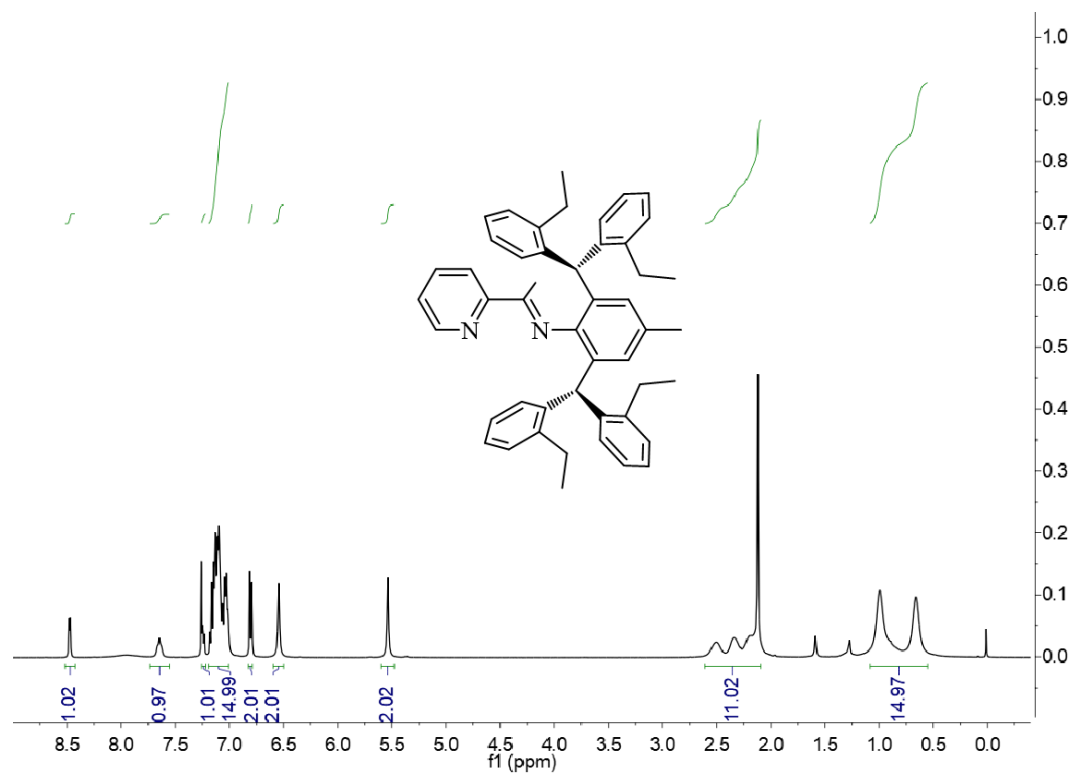
附图 3-2 A1 的 ¹³C NMR



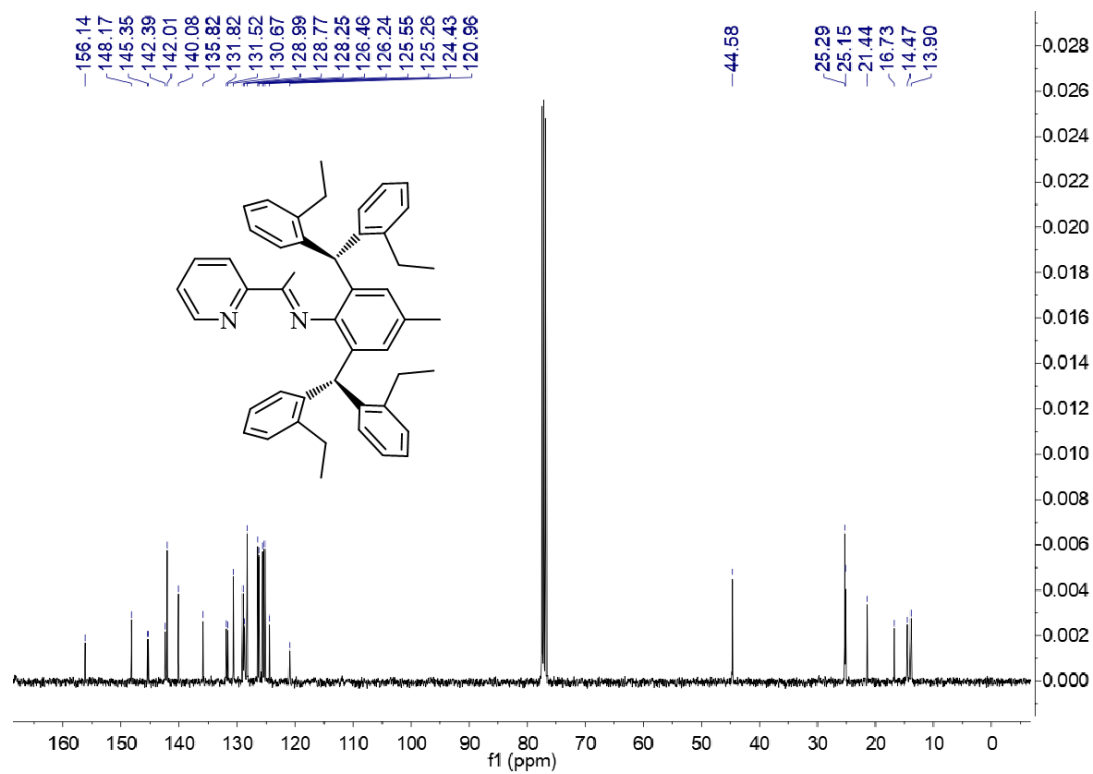
附图 3-3 A2 的 ^1H NMR



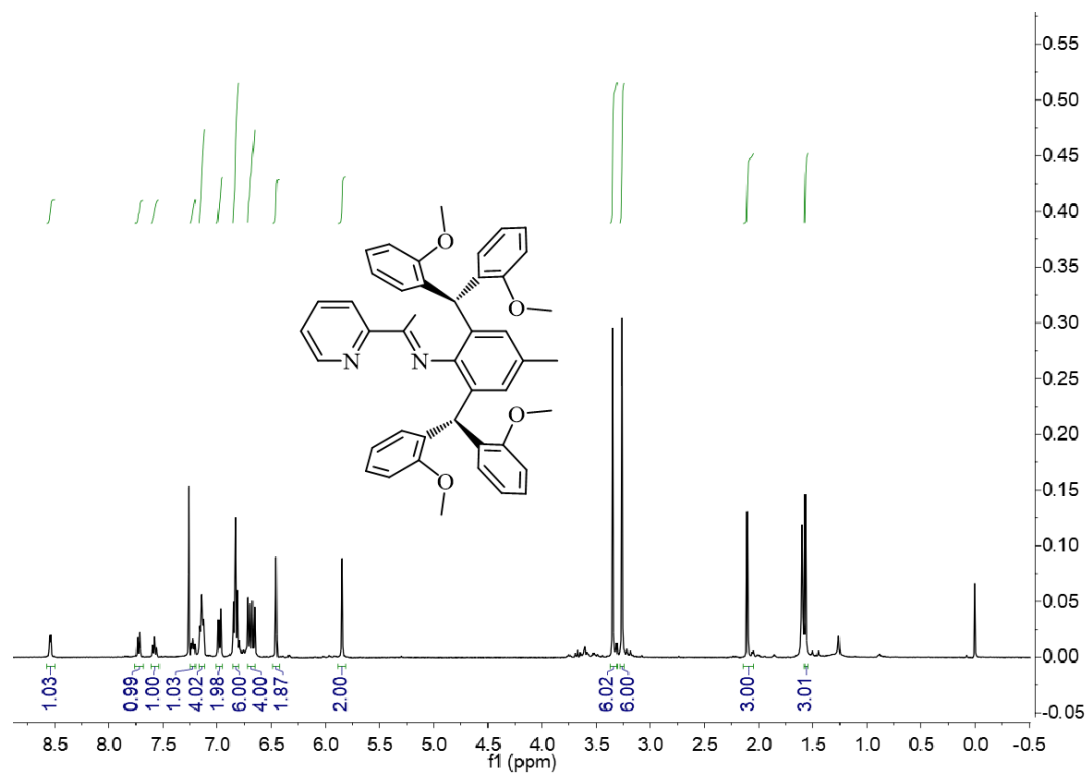
附图 3-4 A2 的 ^{13}C NMR



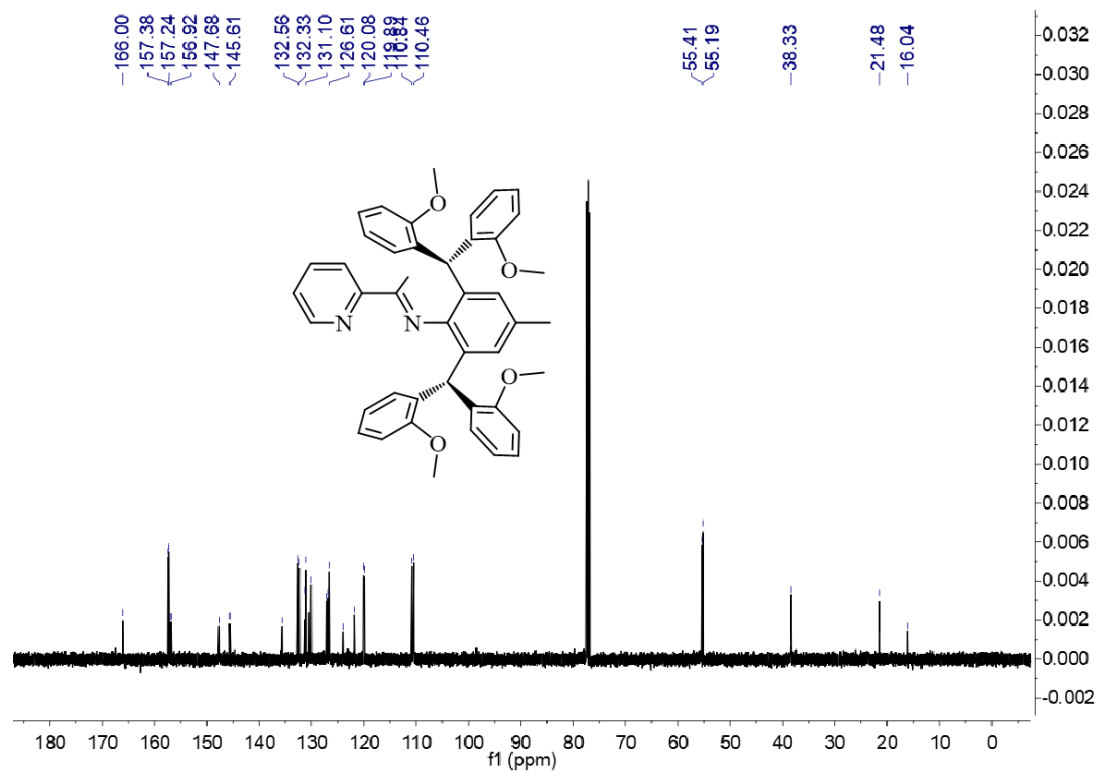
附图 3-5 L1 的 ^1H NMR



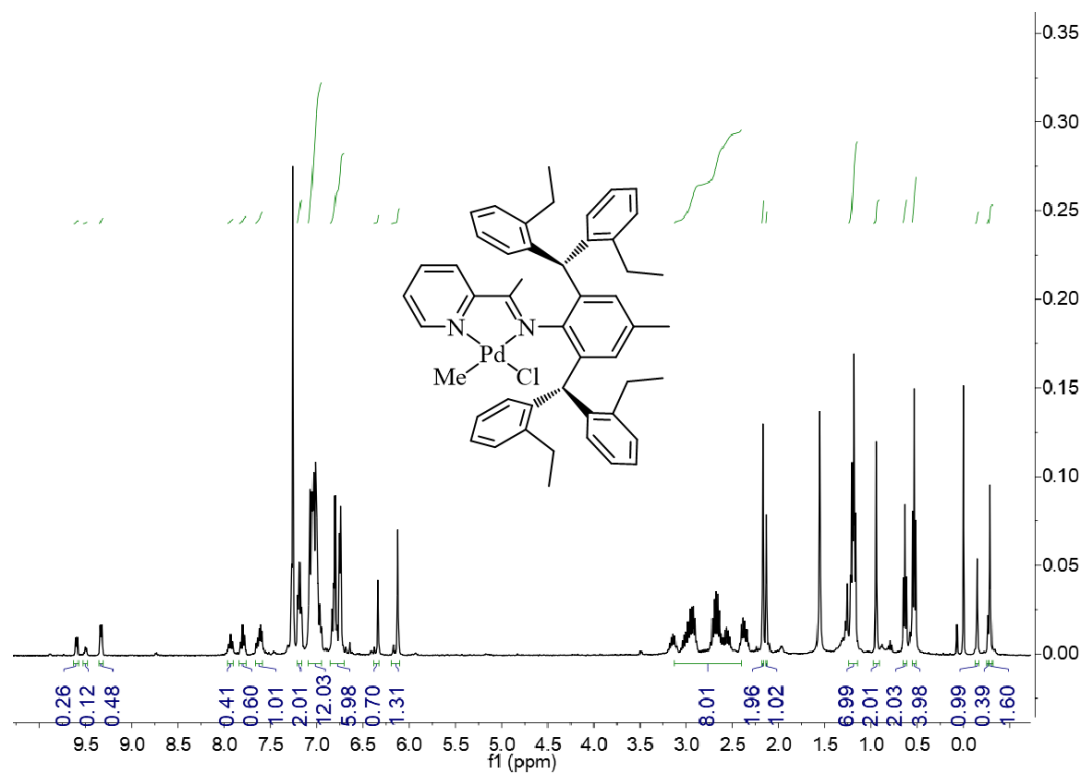
附图 3-6 L1 的 ^{13}C NMR



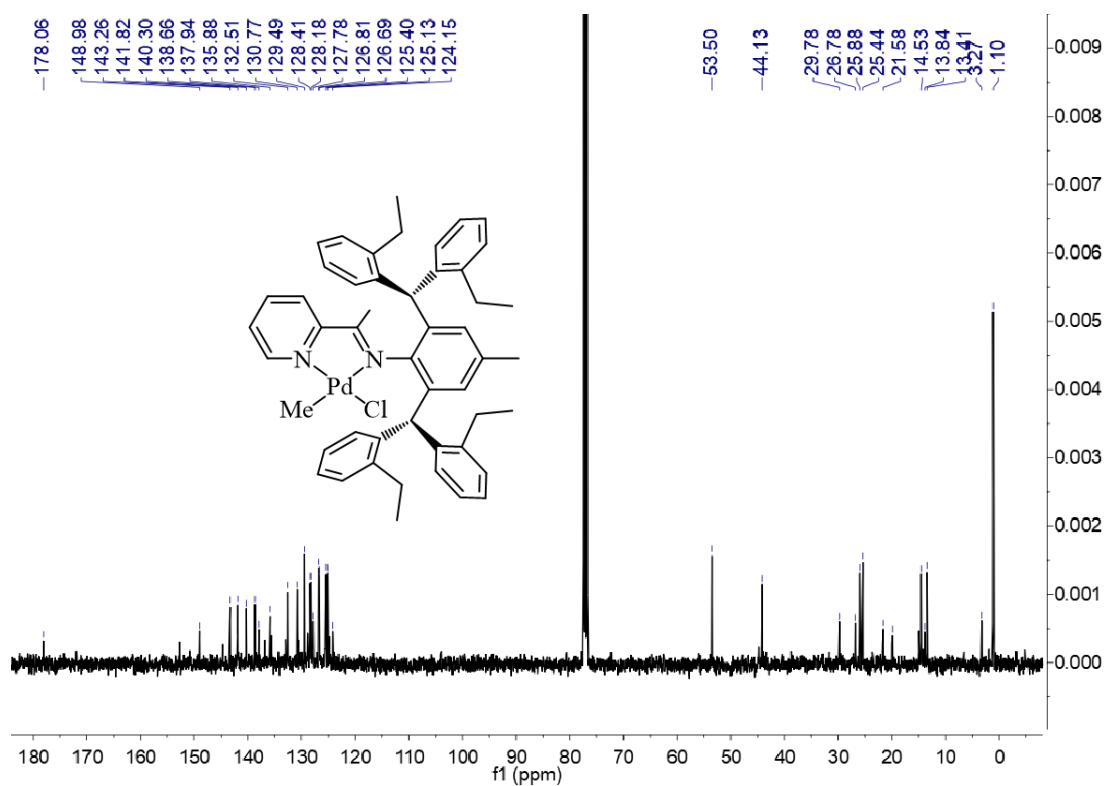
附图 3-7 L2 的 ^1H NMR



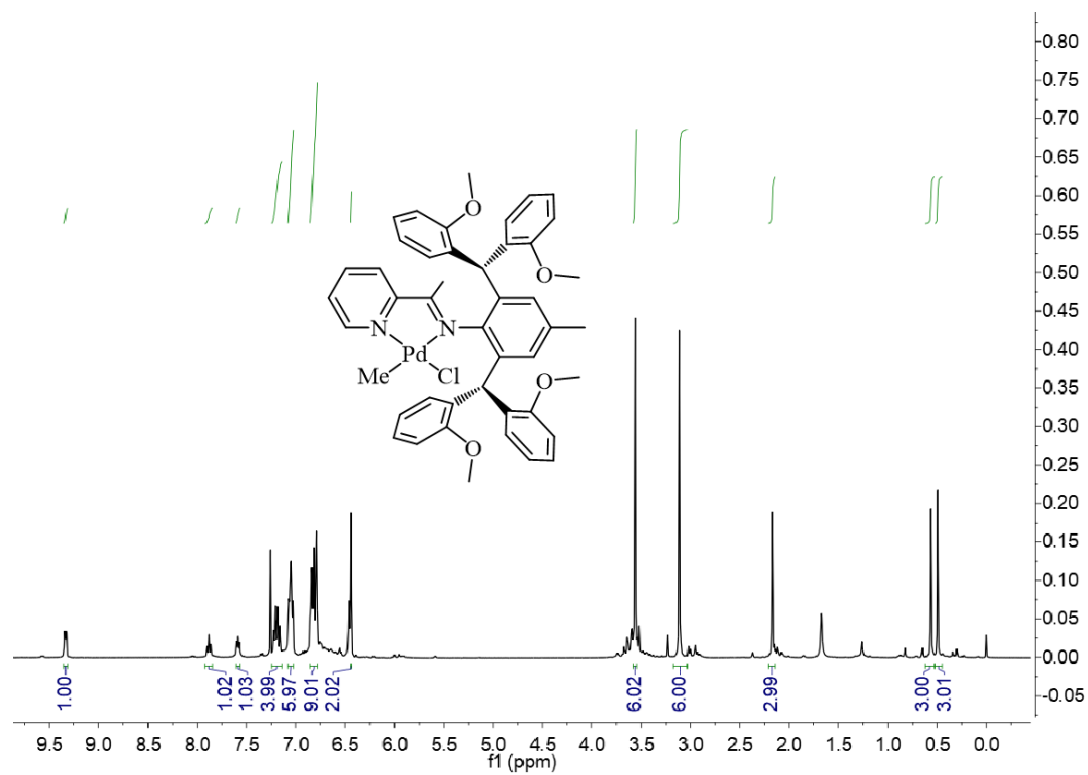
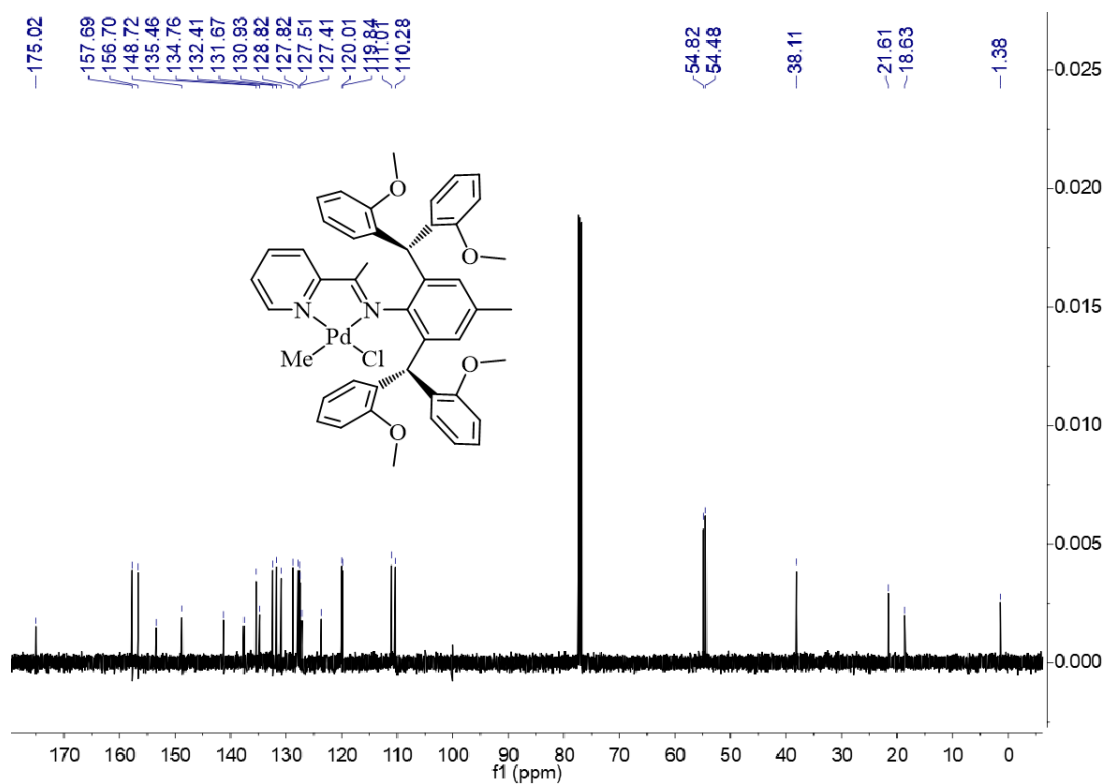
附图 3-8 L2 的 ^{13}C NMR



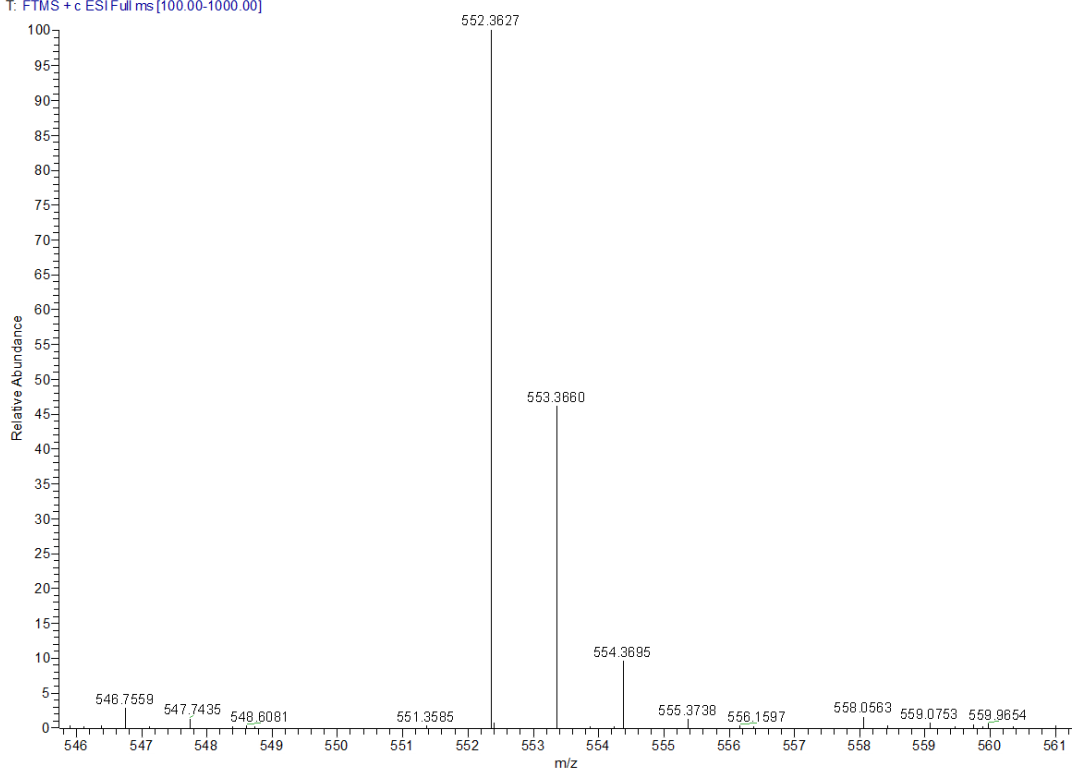
附图 3-9 Pd1 的 ^1H NMR



附图 3-10 Pd1 的 ^{13}C NMR

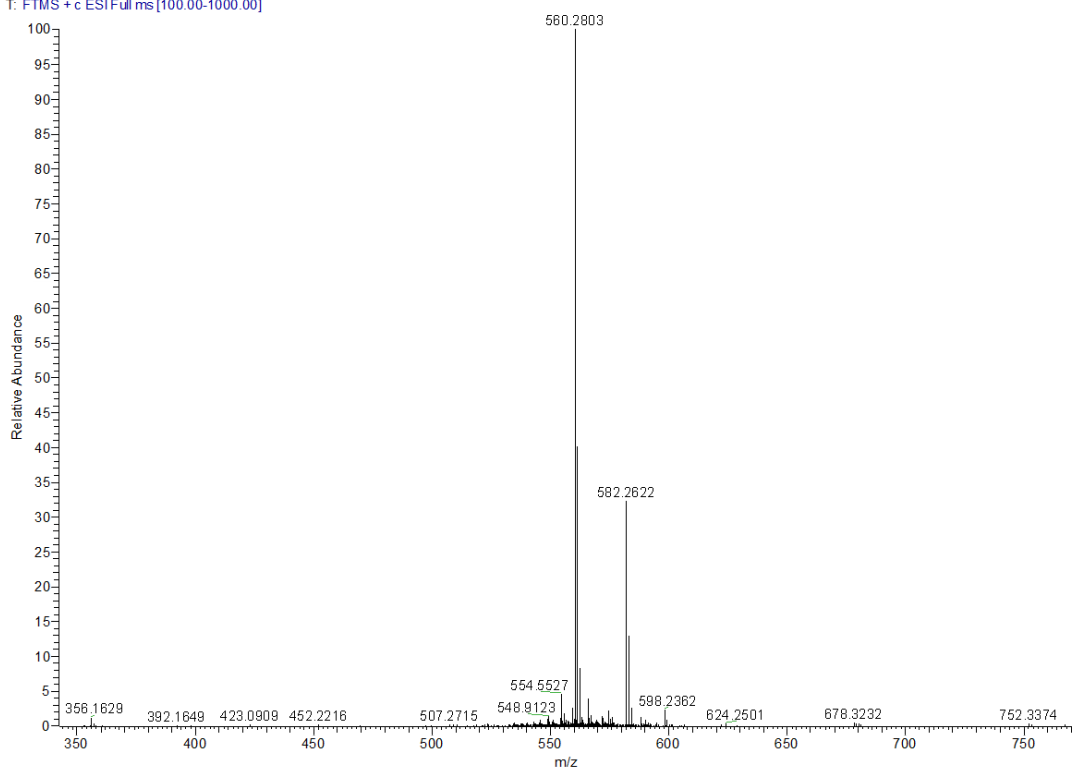
附图 3-11 Pd2 的 ¹H NMR附图 3-12 Pd2 的 ¹³C NMR

CQ-1 #22 RT: 0.19 AV: 1 SB: 1 0.03 NL: 1.21E7
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



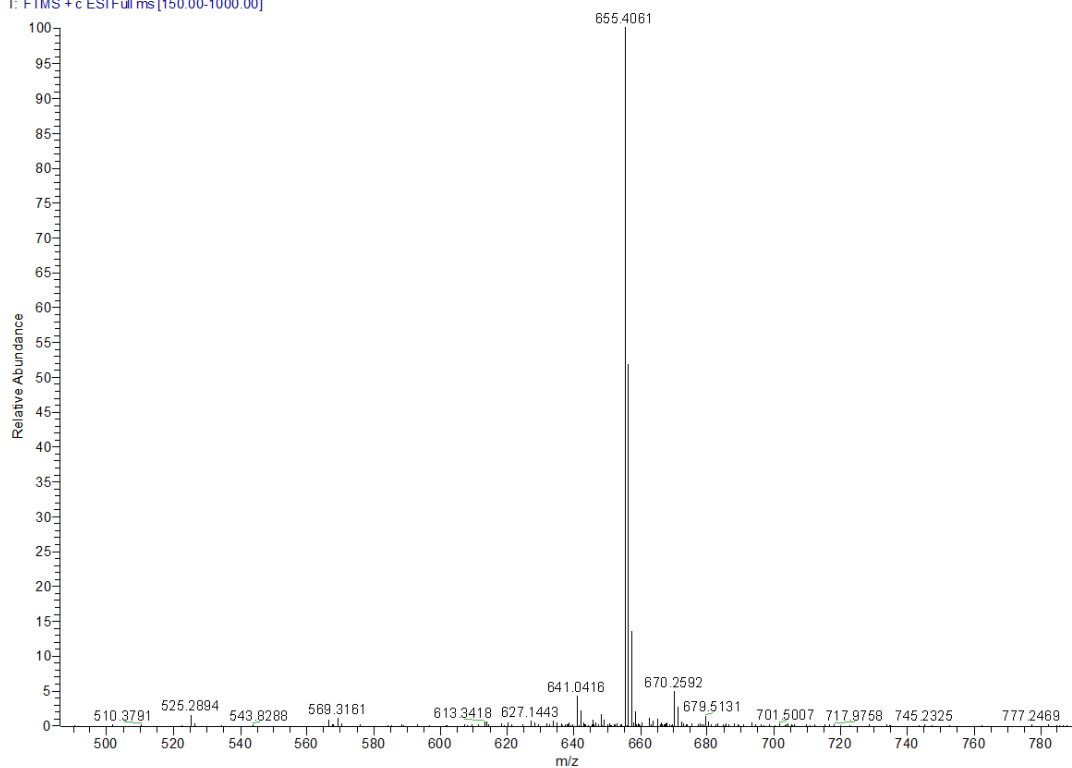
附图 3-13 A1 的质谱

CQ-1 #29 RT: 0.23 AV: 1 NL: 4.89E7
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



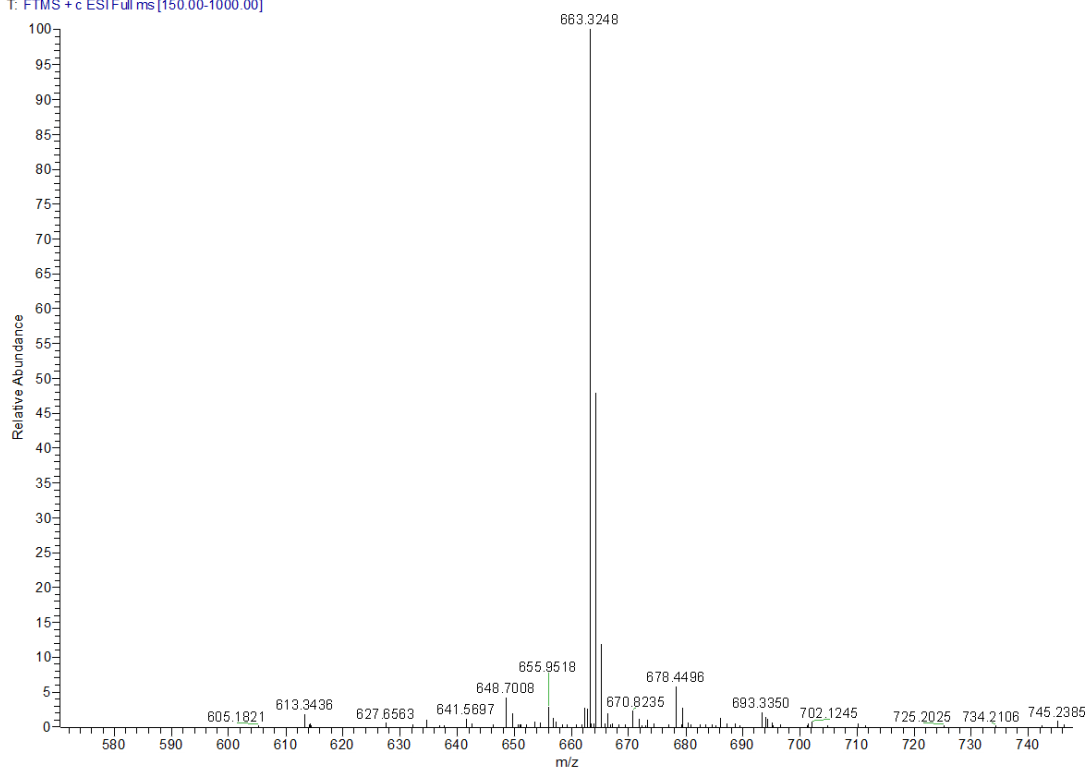
附图 3-14 A2 的质谱

CQ-3 #18 RT: 0.20 AV: 1 NL: 1.01E7
T: FTMS + c ESI Full ms [150.00-1000.00]



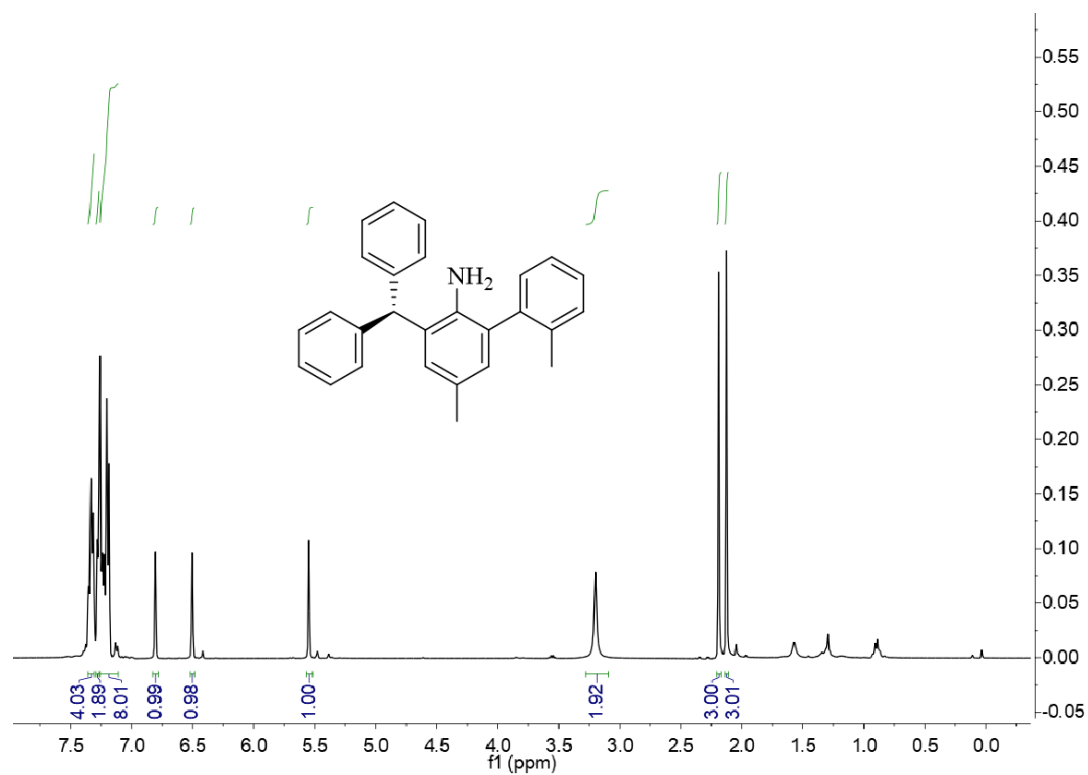
附图 3-15 L1 的质谱

CQ-2 #13 RT: 0.15 AV: 1 NL: 1.57E7
T: FTMS + c ESI Full ms [150.00-1000.00]

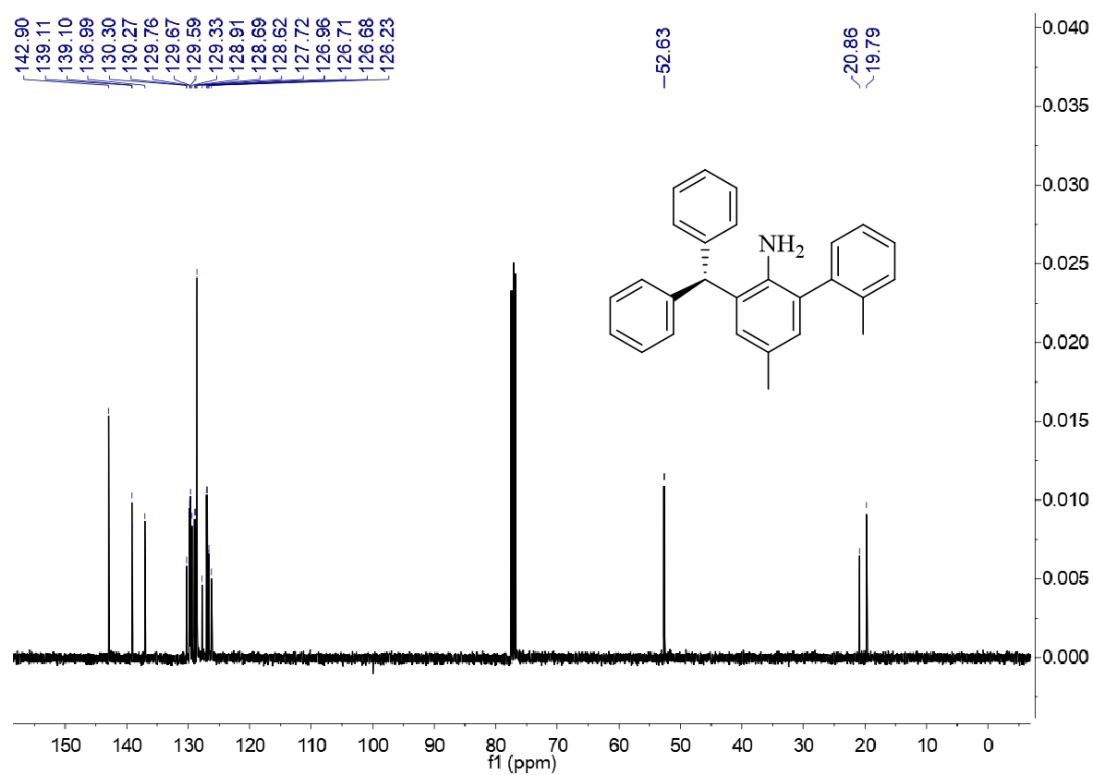


附图 3-16 L2 的质谱

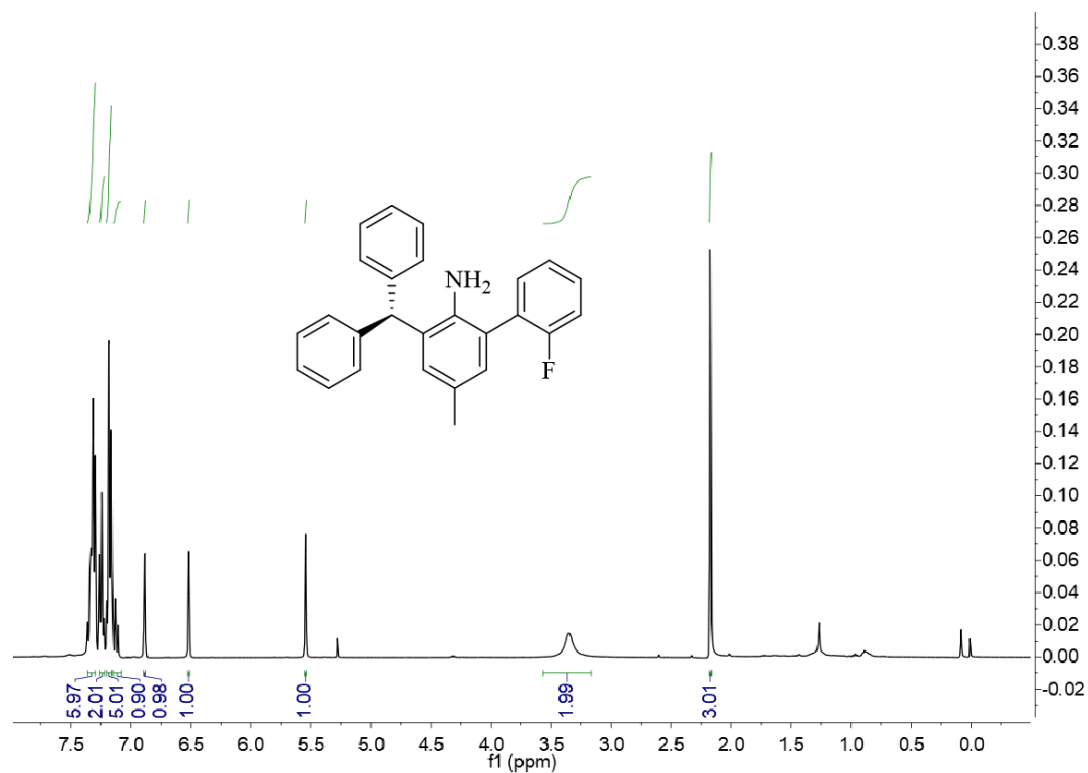
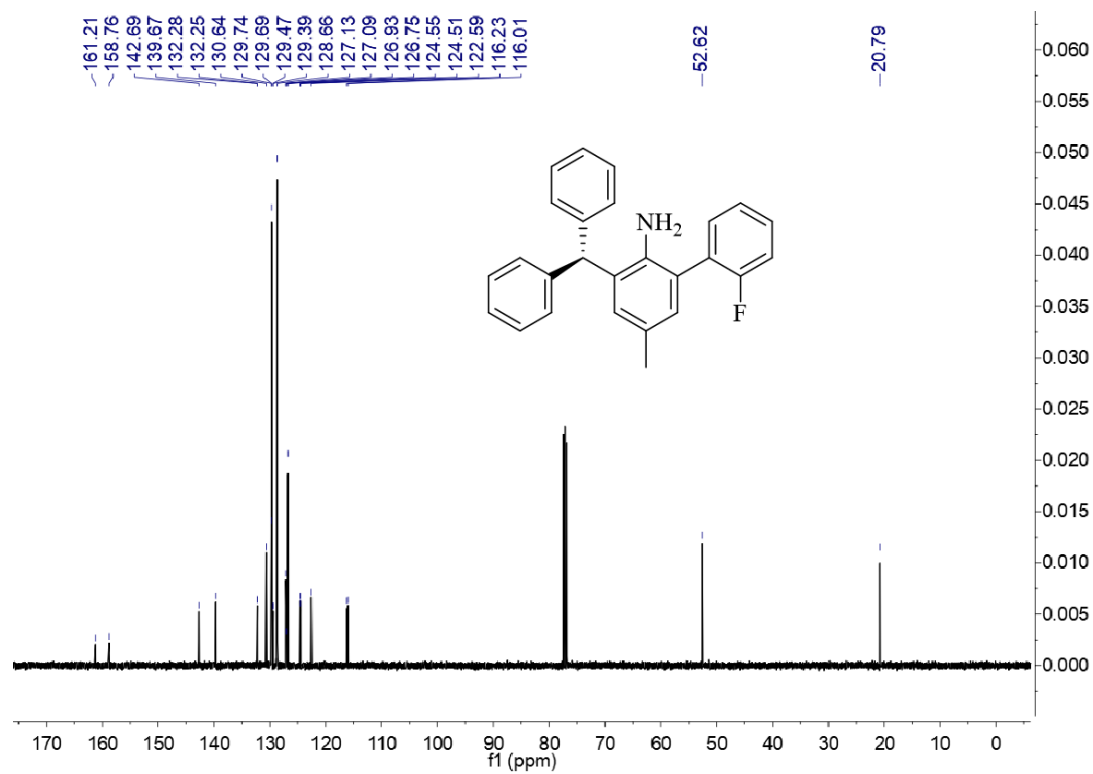
第 4 章

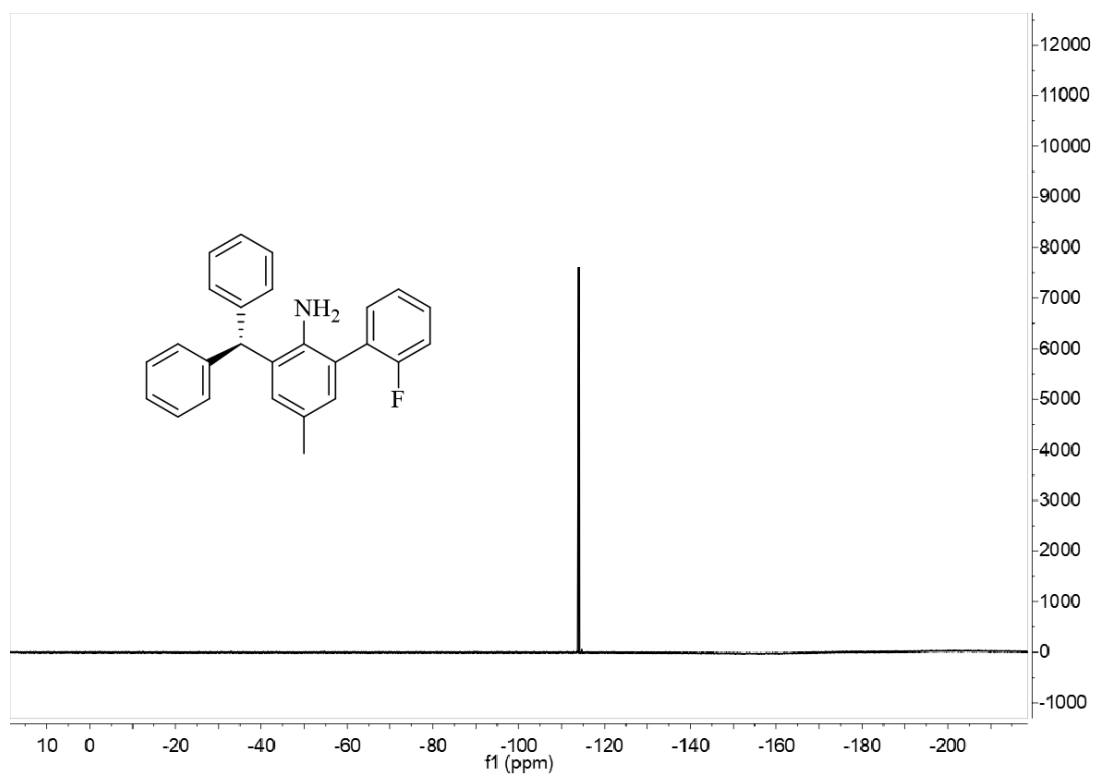


附图 4-1 A1 的 ^1H NMR

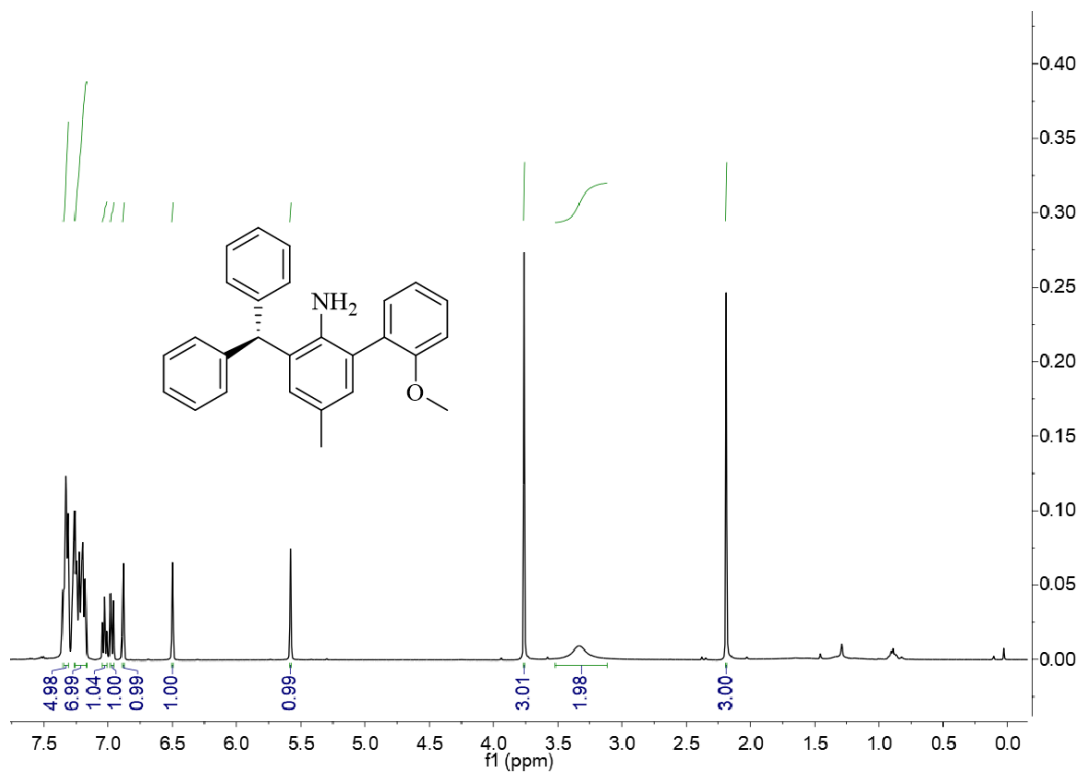


附图 4-2 A1 的 ^{13}C NMR

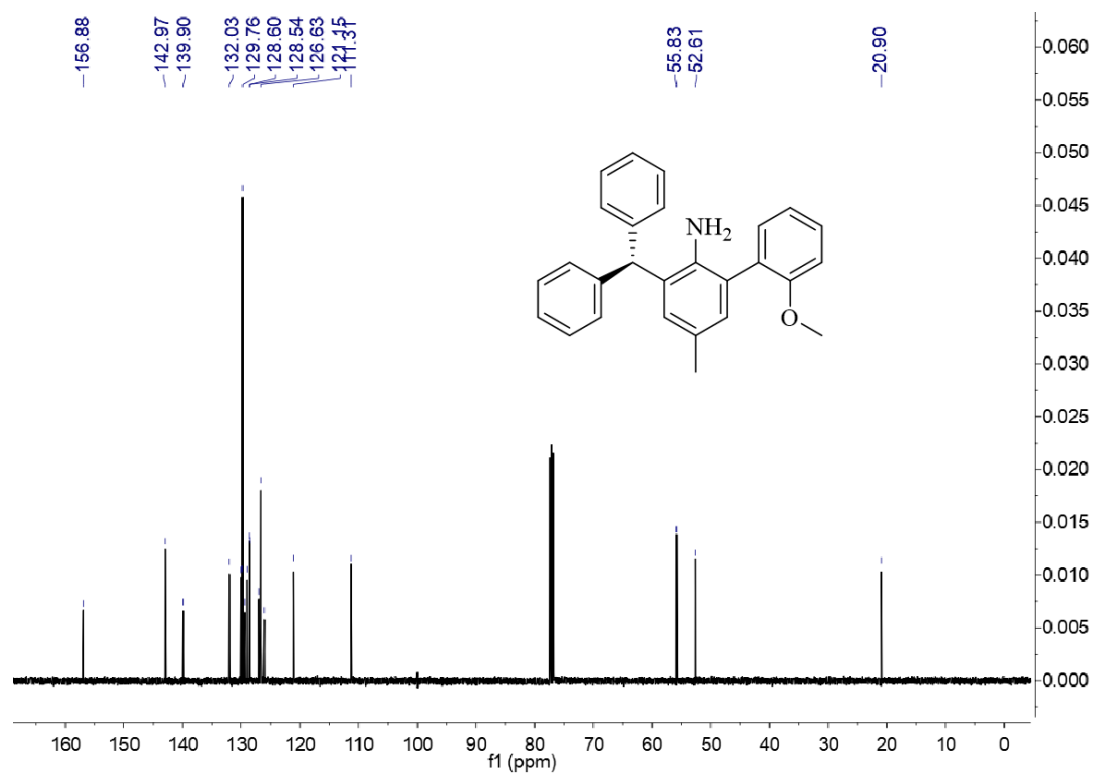
附图 4-3 A2 的 ¹H NMR附图 4-4 A2 的 ¹³C NMR



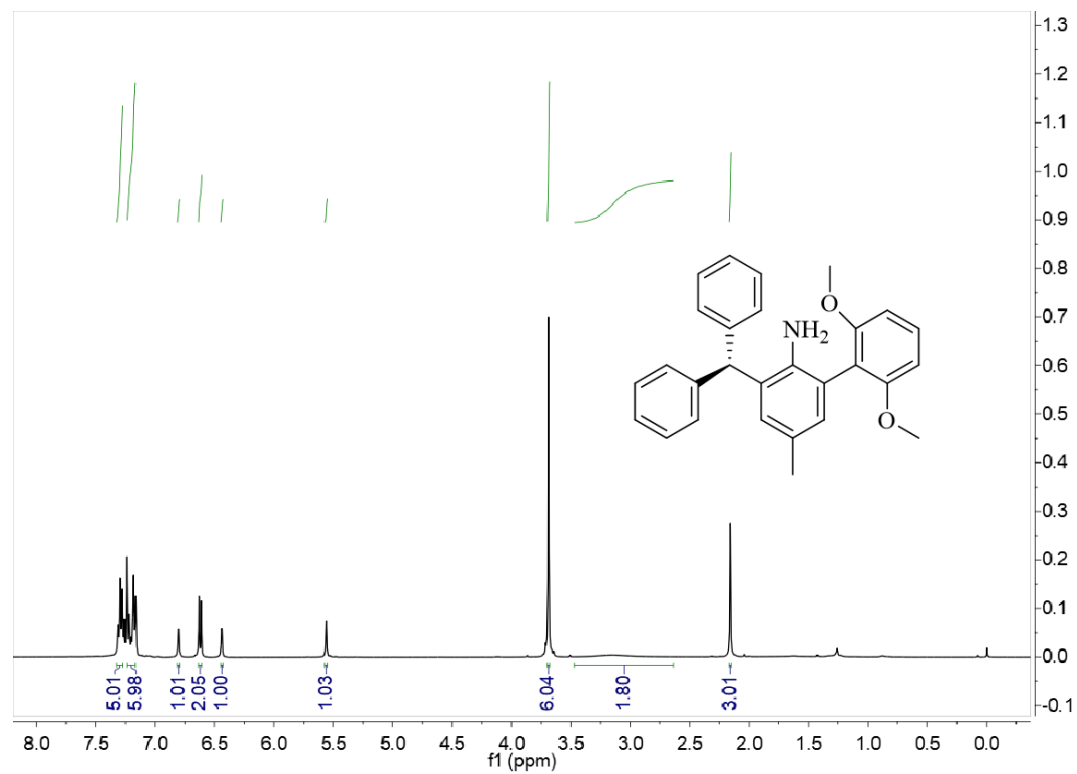
附图 4-5 A2 的 ^{19}F NMR



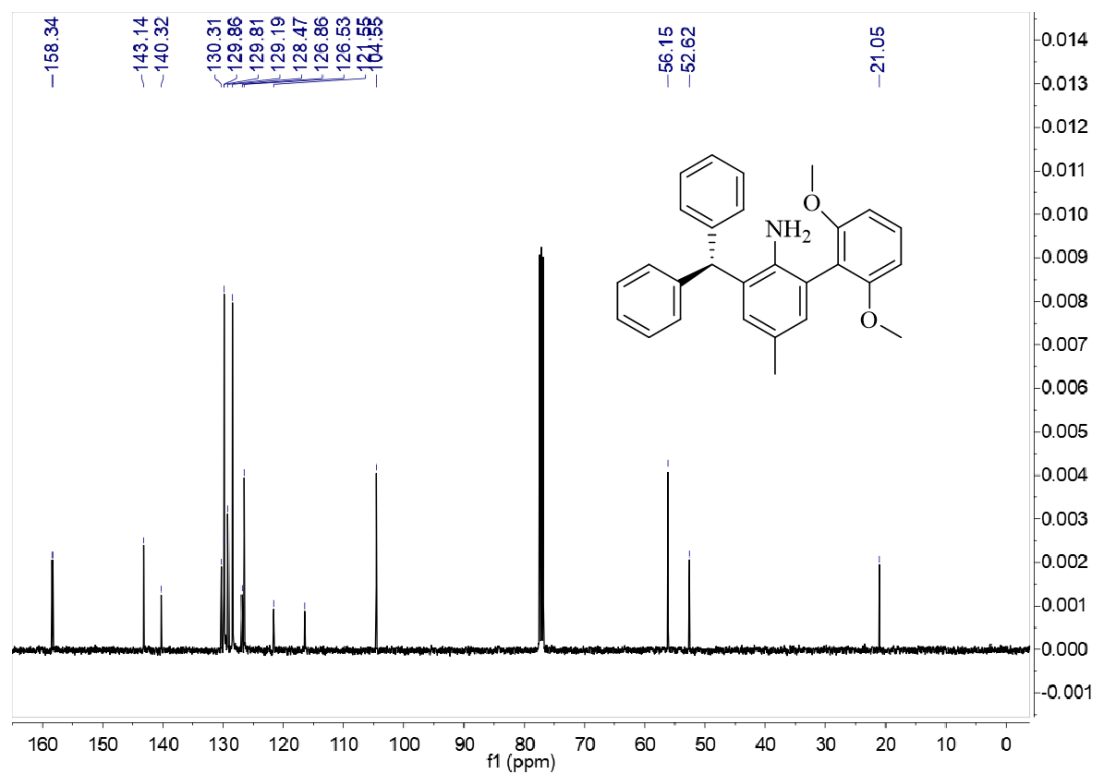
附图 4-6 A3 的 ^1H NMR



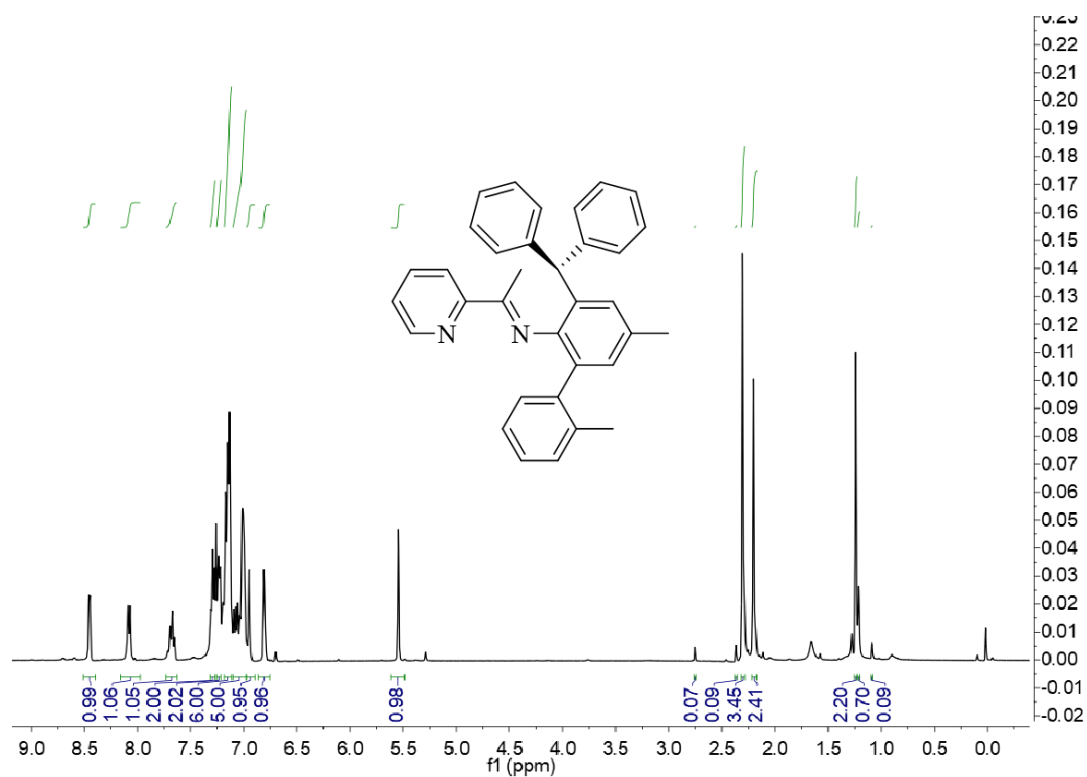
附图 4-7 A3 的 ¹³C NMR



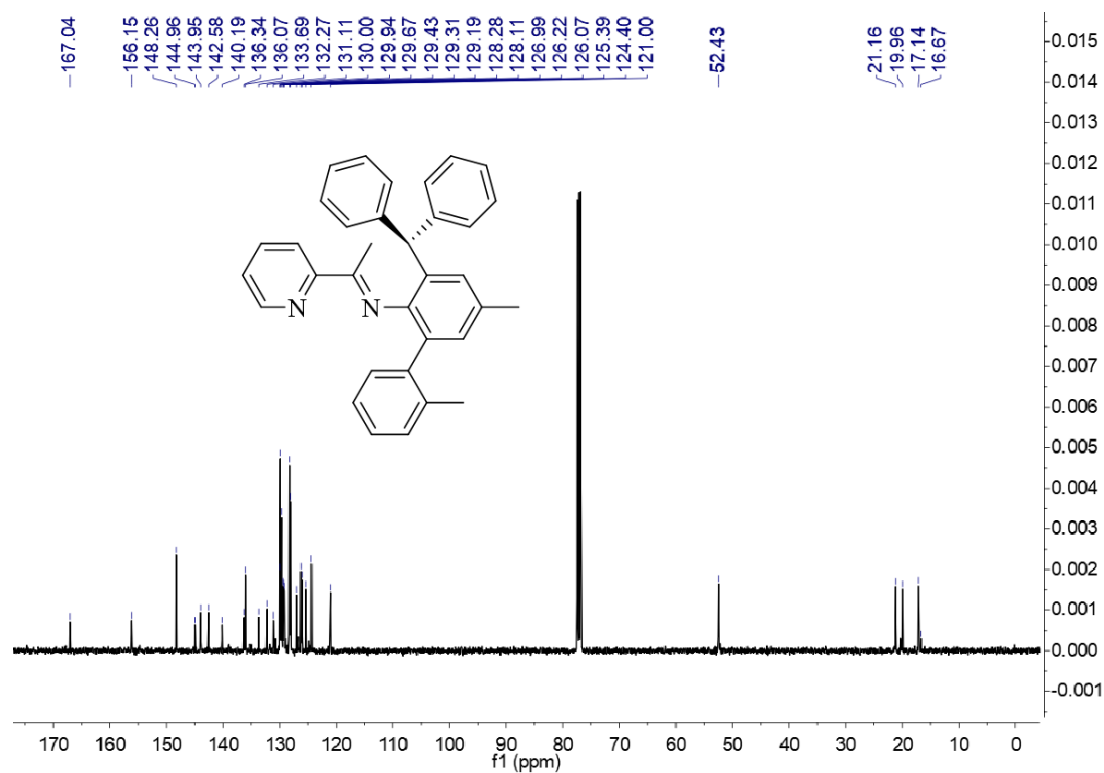
附图 4-8 A4 的 ¹H NMR



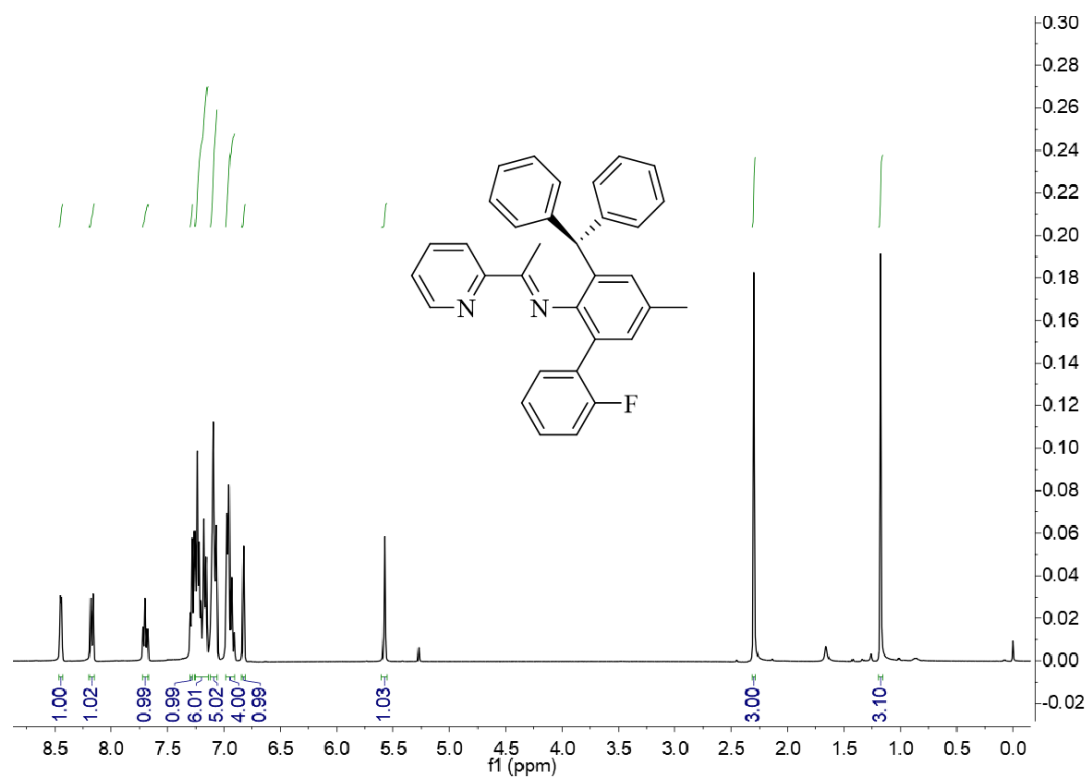
附图 4-9 A4 的 ^{13}C NMR



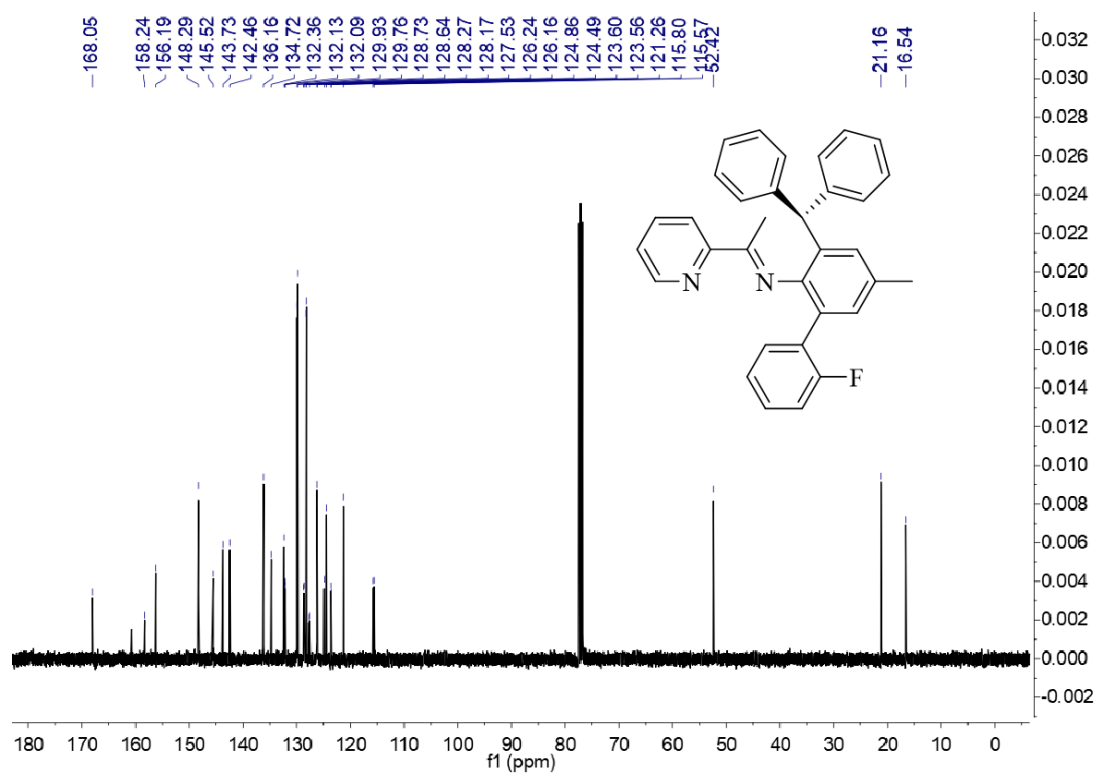
附图 4-10 L1 的 ^1H NMR



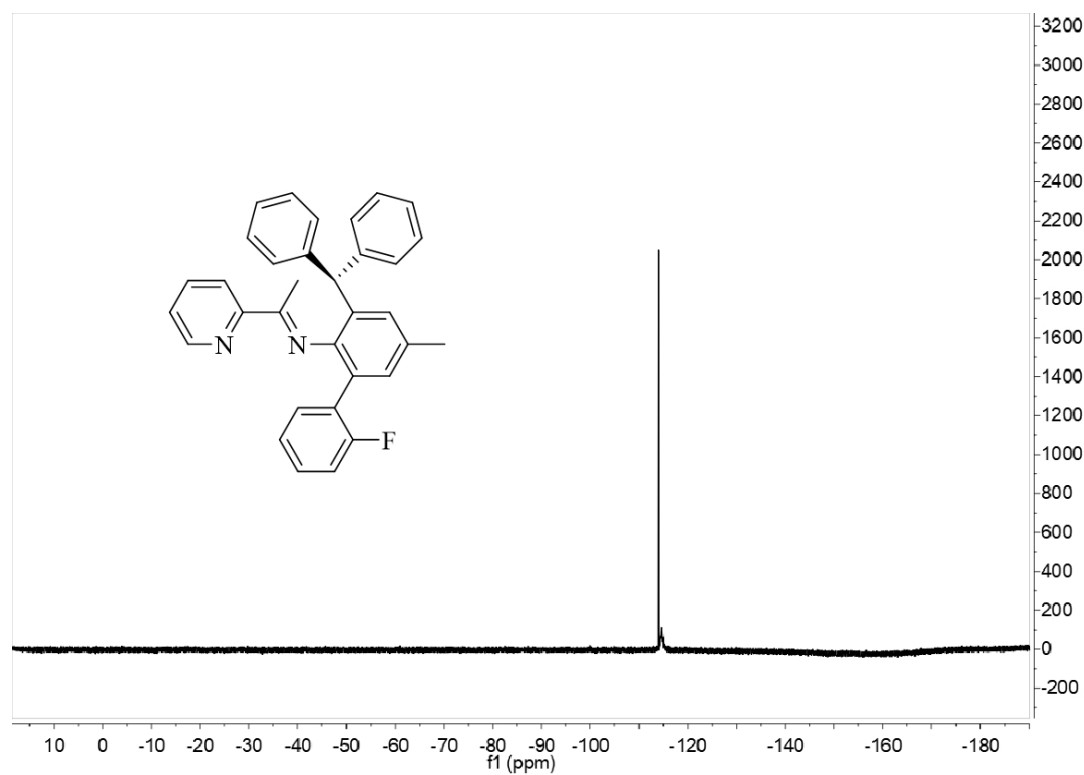
附图 4-11 L1 的 ^{13}C NMR



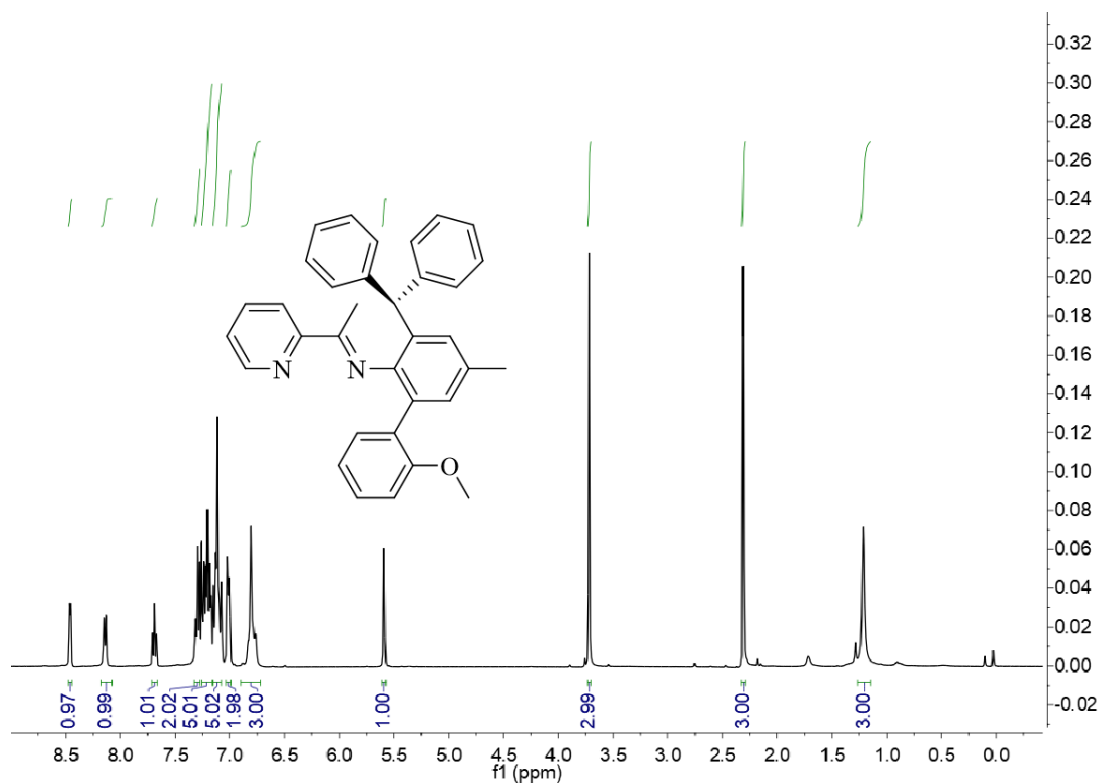
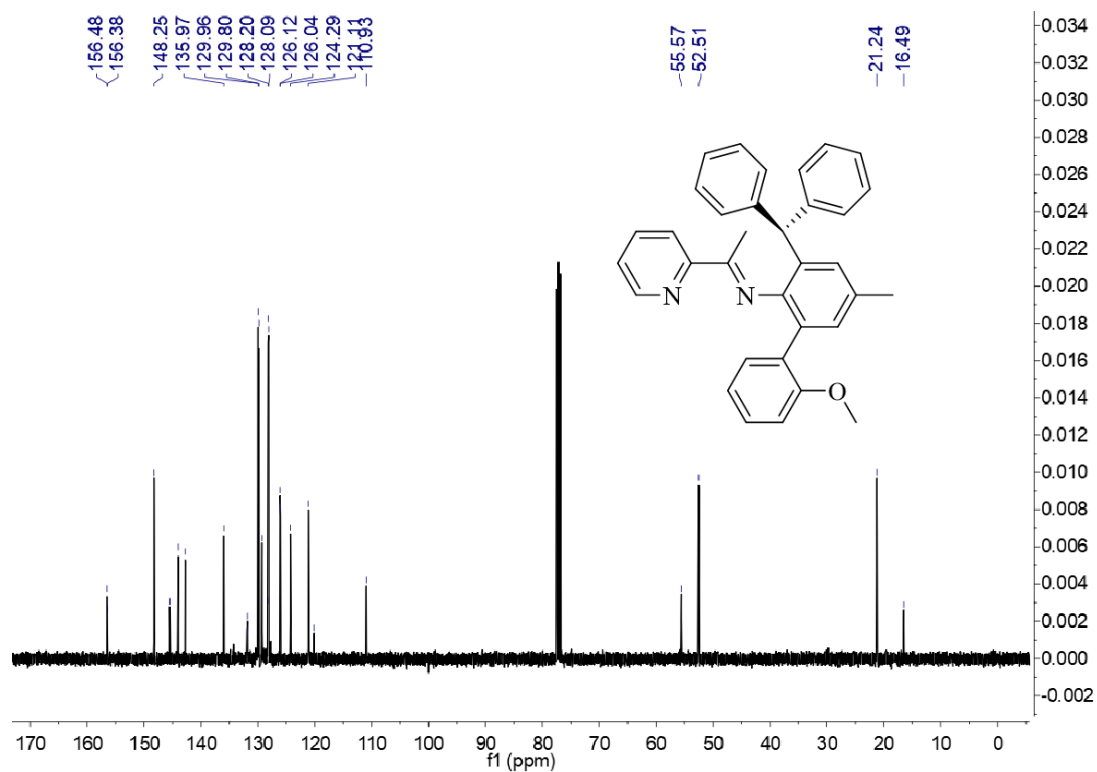
附图 4-12 L2 的 ^1H NMR

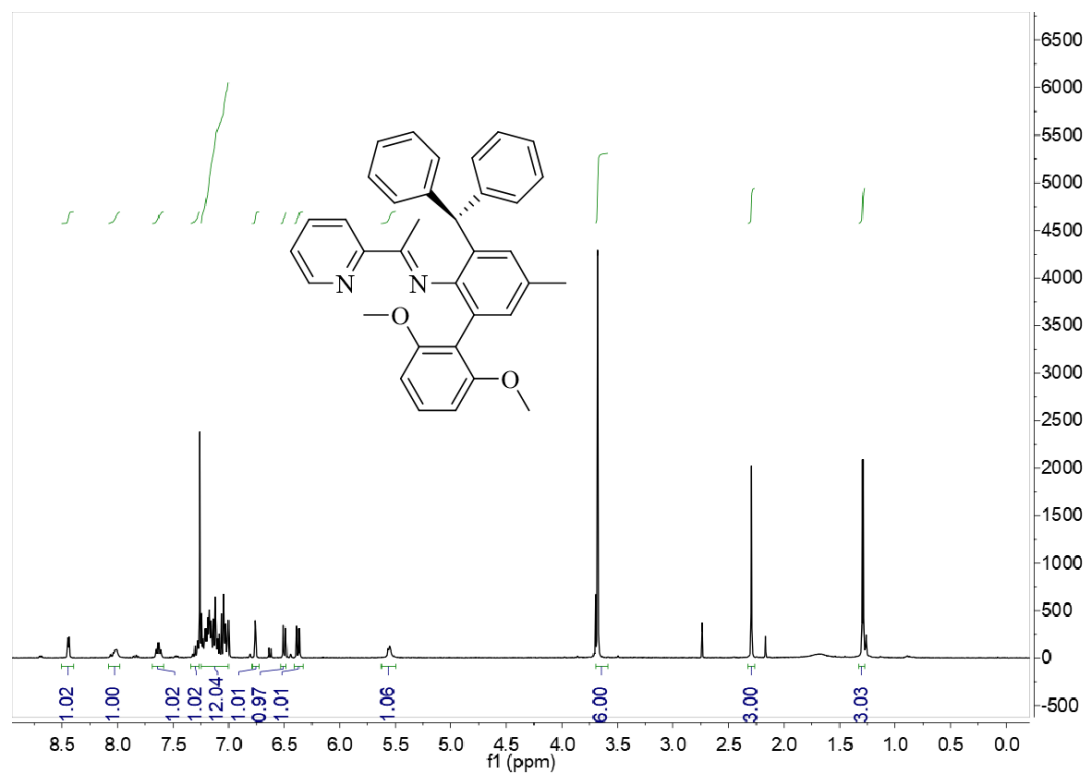
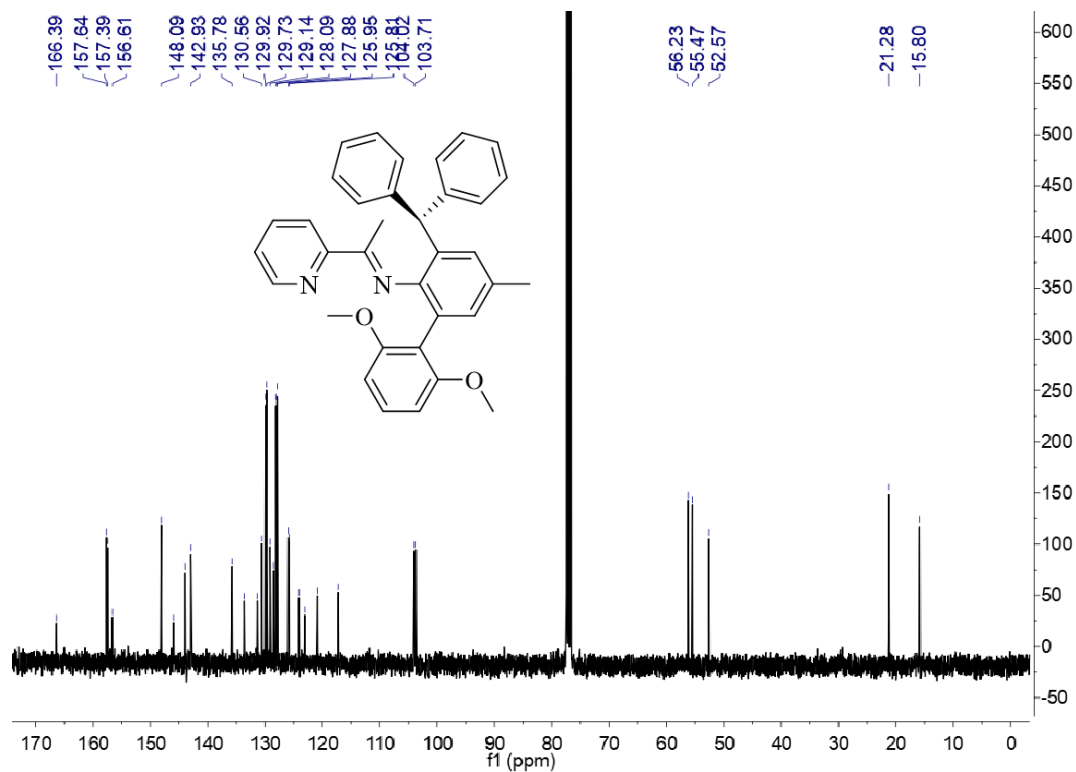


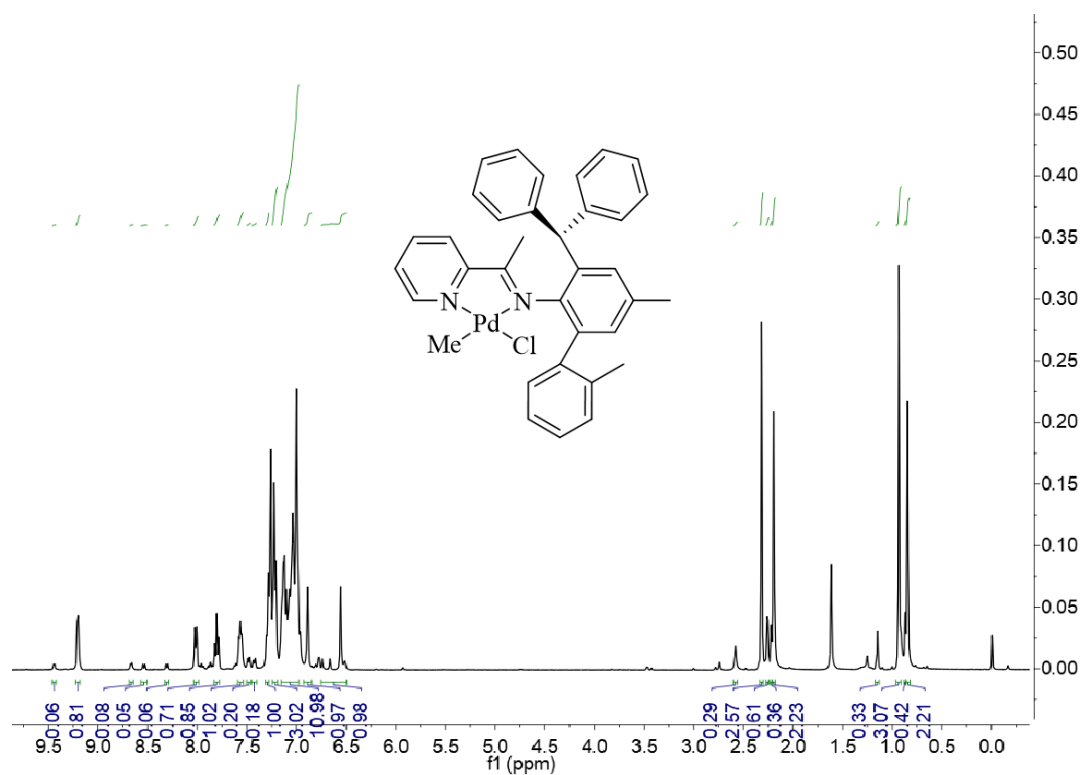
附图 4-13 L2 的 ¹³C NMR



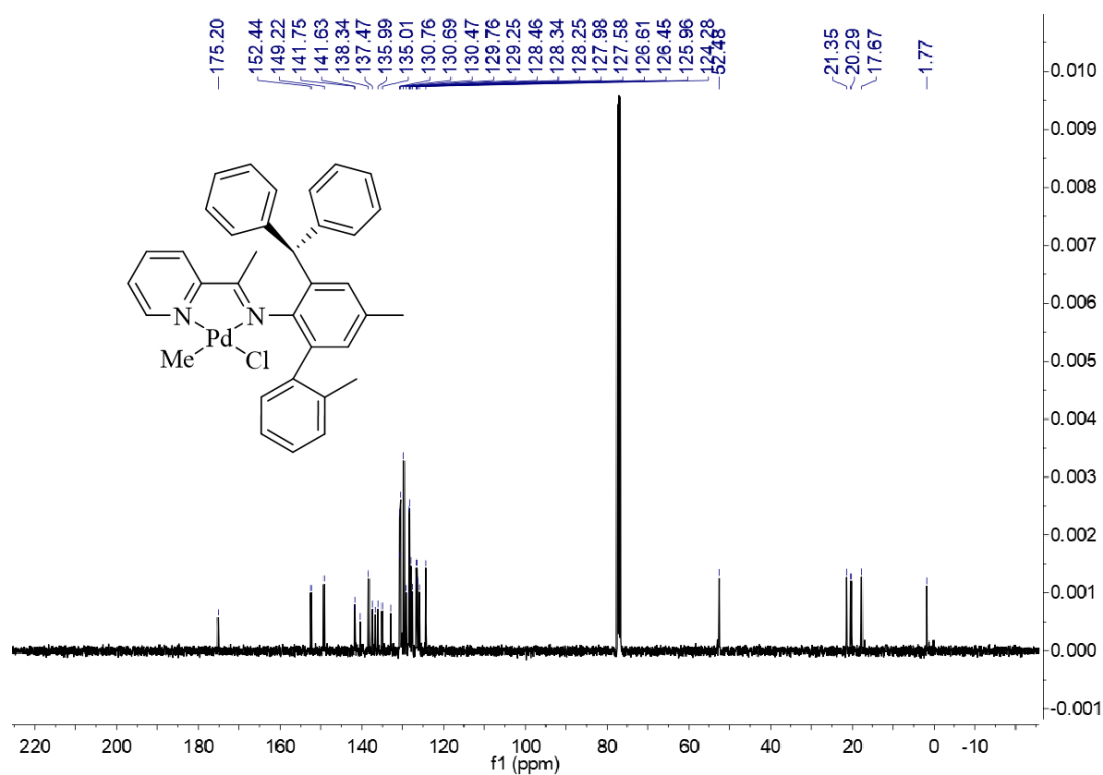
附图 4-14 L2 的 ¹⁹F NMR

附图 4-15 L3 的 ^1H NMR附图 4-16 L3 的 ^{13}C NMR

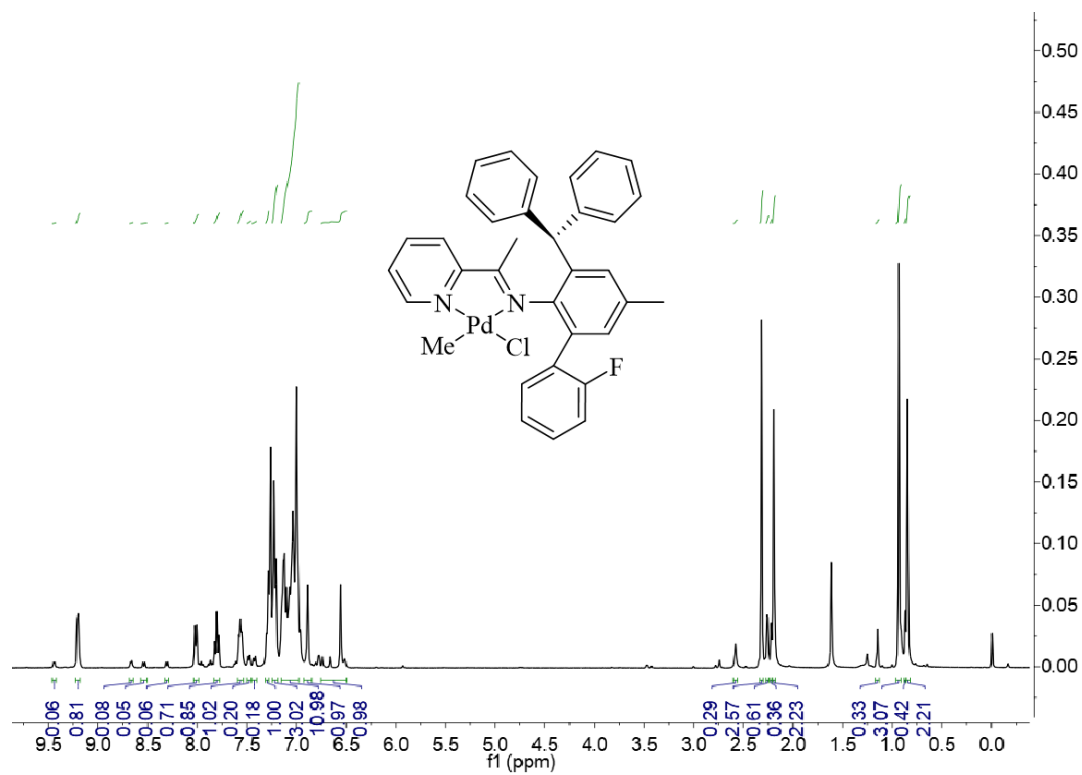
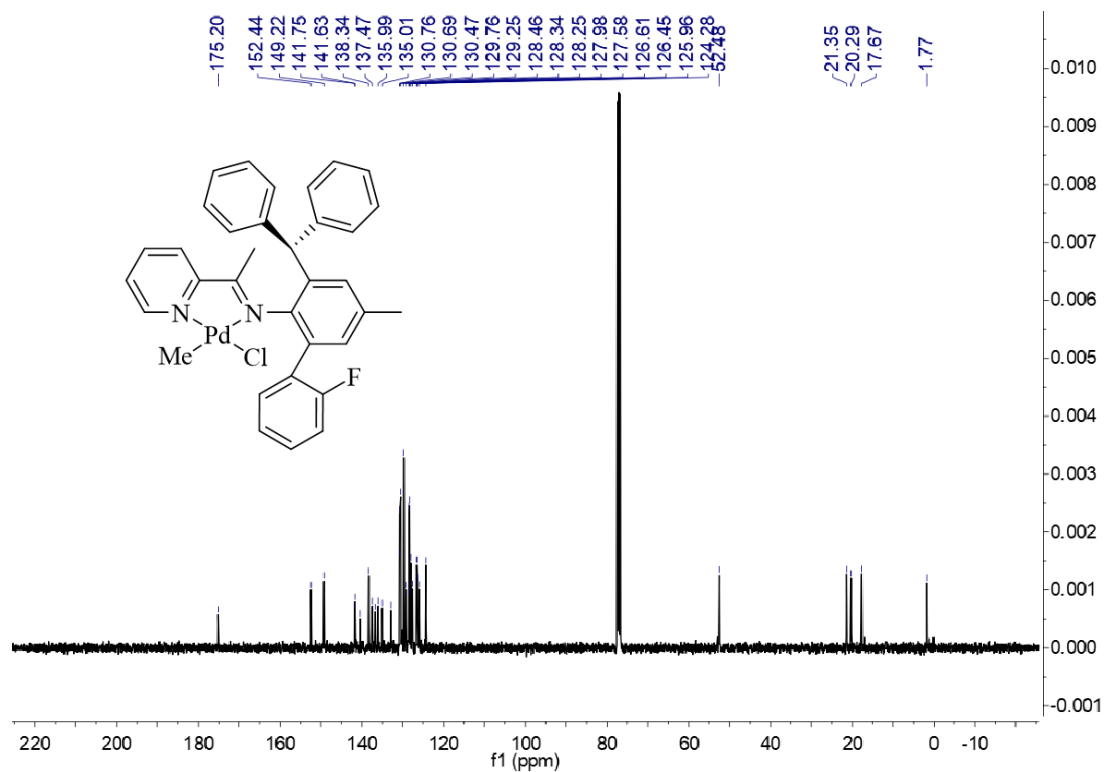
附图 4-17 L4 的 ^1H NMR附图 4-18 L4 的 ^{13}C NMR

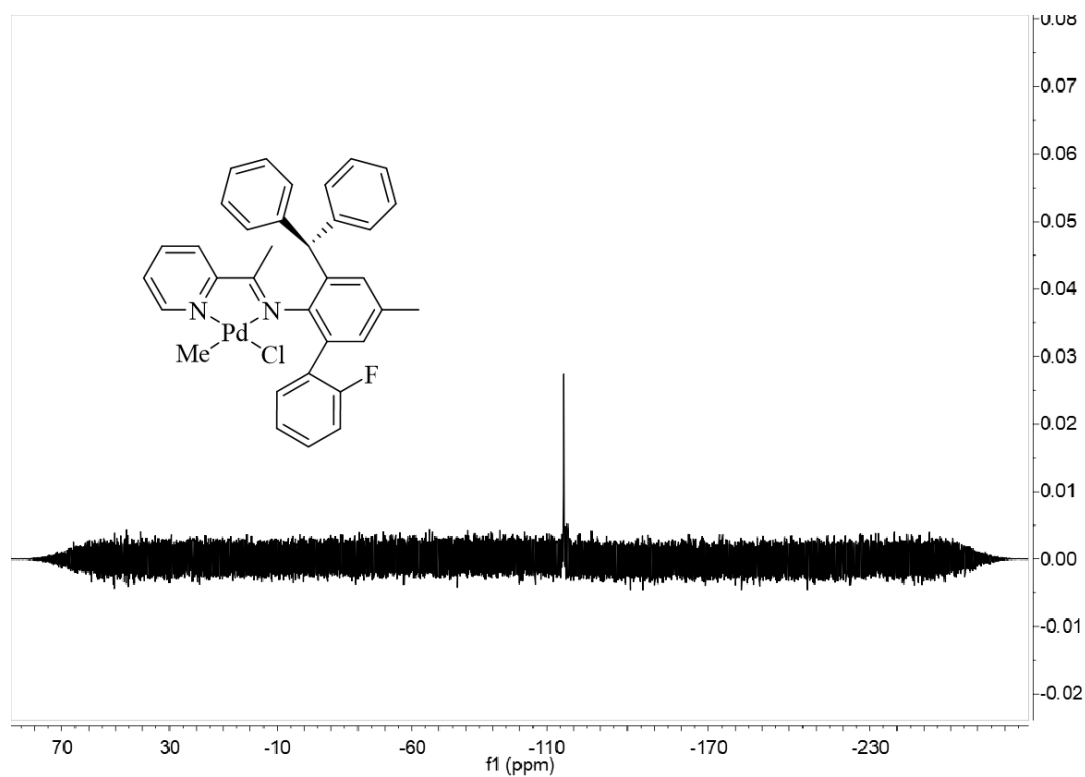


附图 4-19 Pd1 的 ^1H NMR

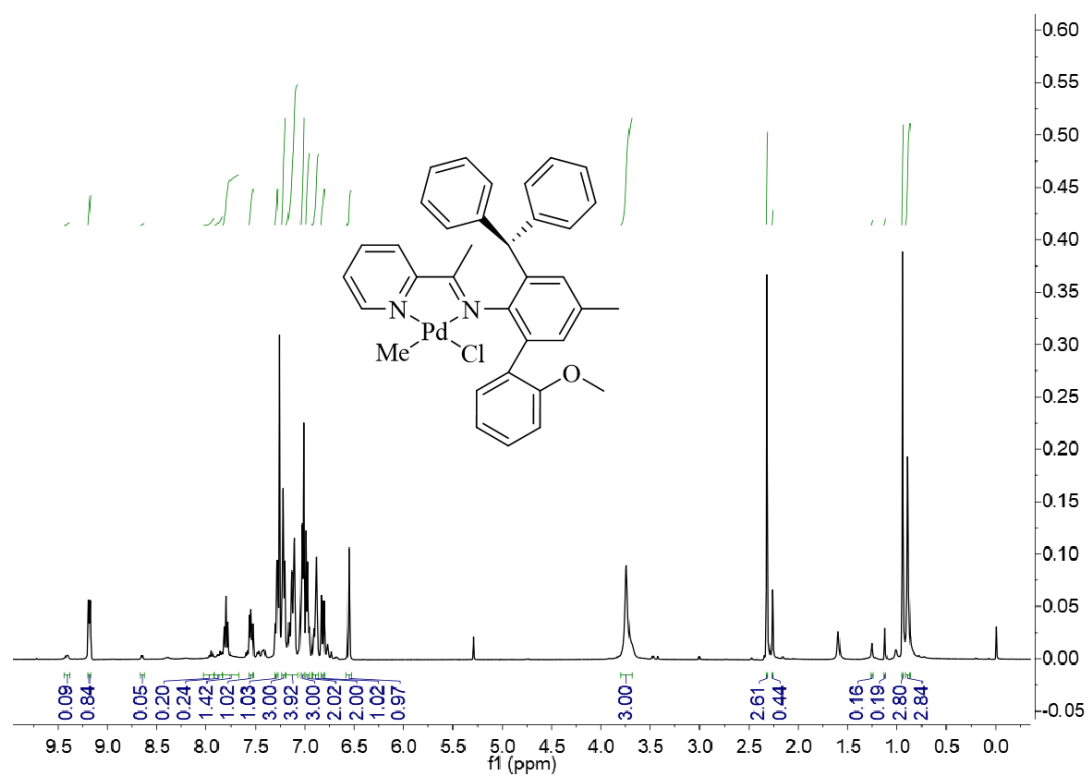


附图 4-20 Pd1 的 ^{13}C NMR

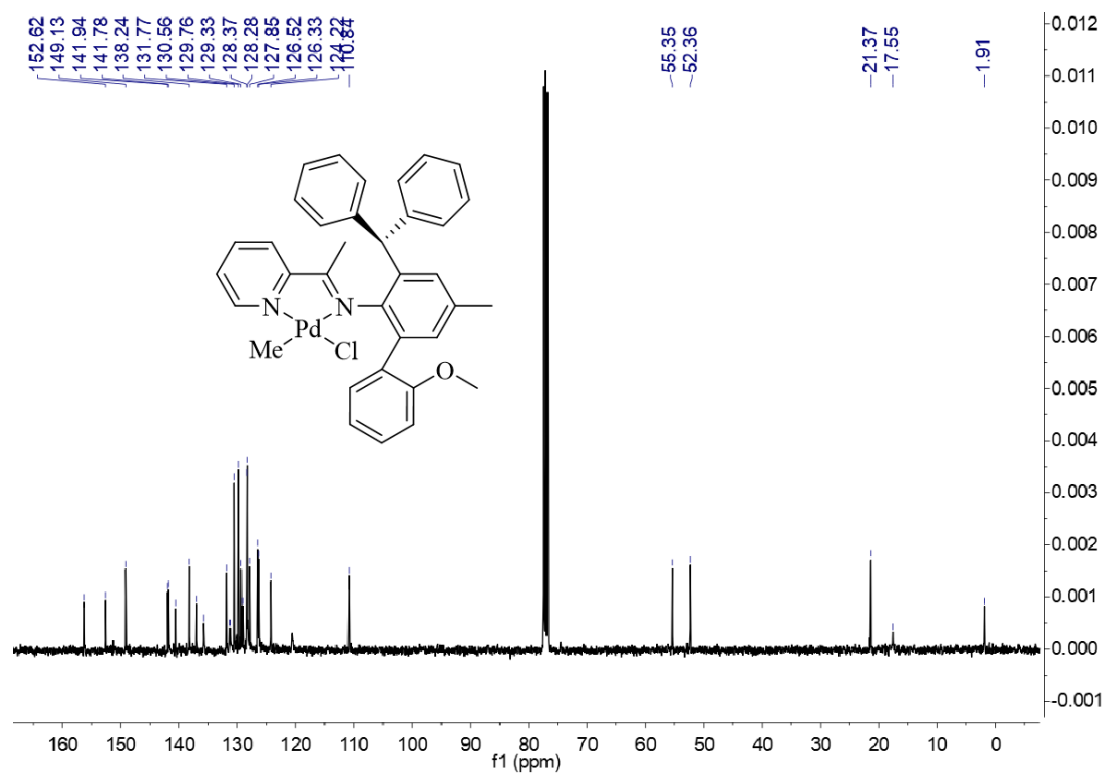
附图 4-21 Pd2 的 ¹H NMR附图 4-22 Pd2 的 ¹³C NMR



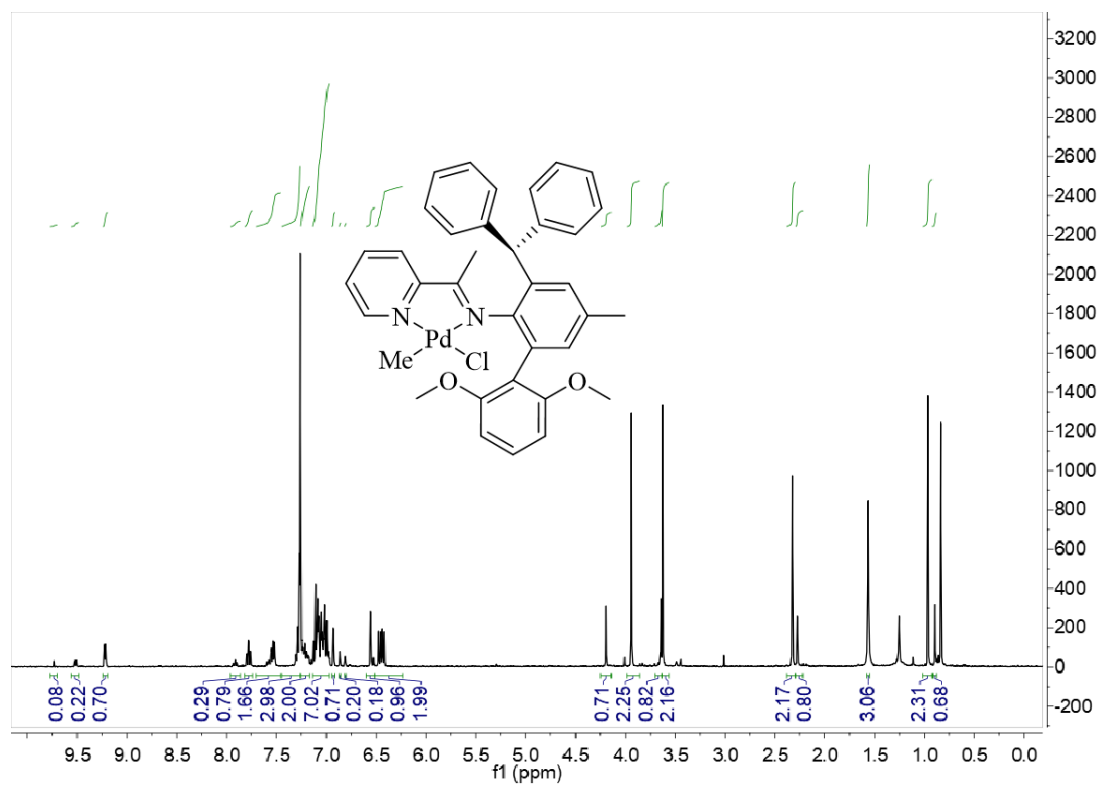
附图 4-23 Pd2 的 ^{19}F NMR



附图 4-24 Pd3 的 ^1H NMR

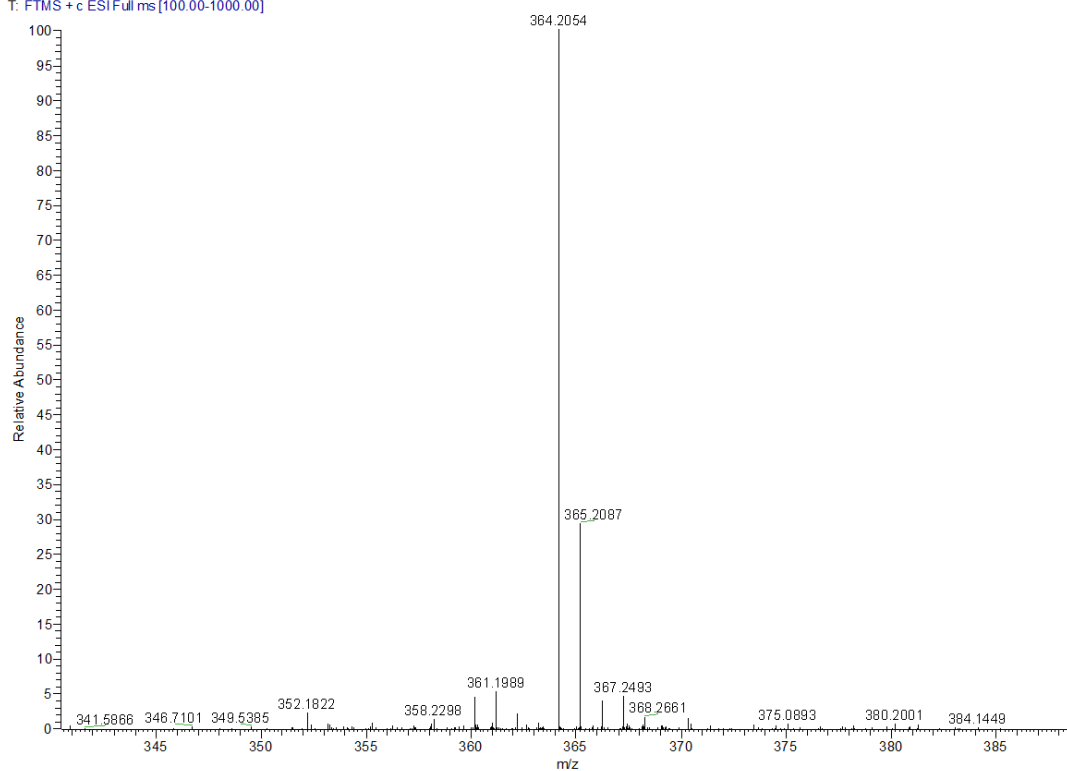


附图 4-25 Pd3 的 ^{13}C NMR



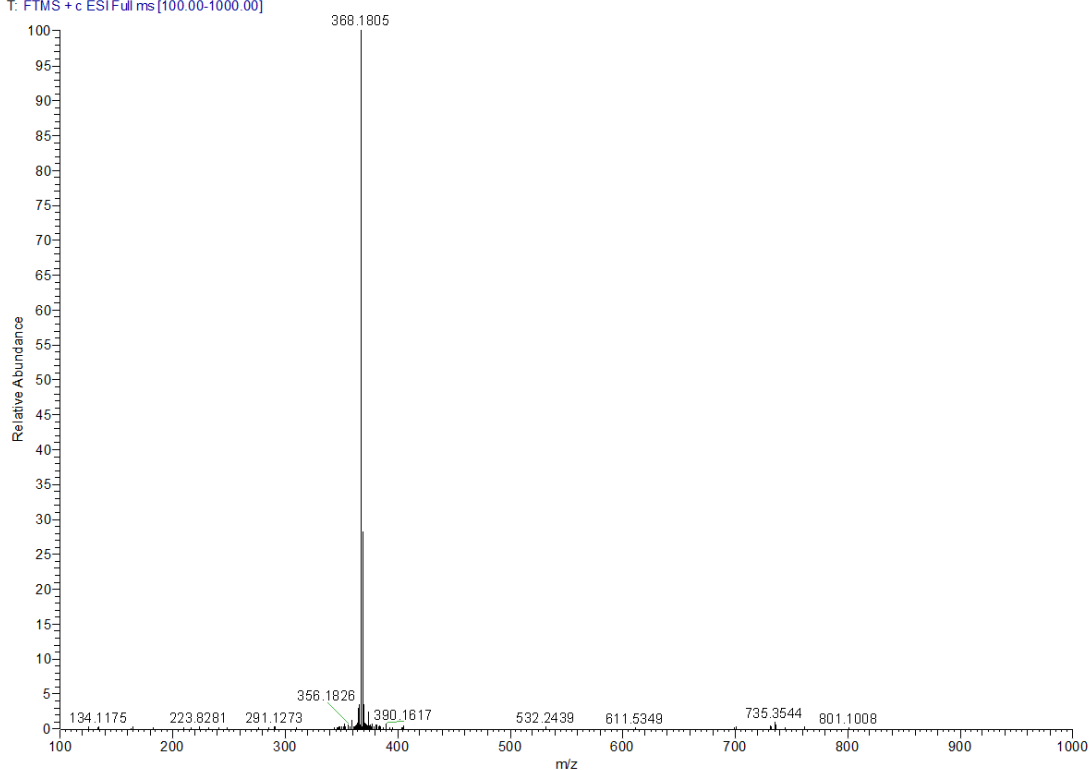
附图 4-26 Pd4 的 ^1H NMR

CQ-1 #23-24 RT: 0.18-0.19 AV: 2 SB: 1 0.06 NL: 2.87E7
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



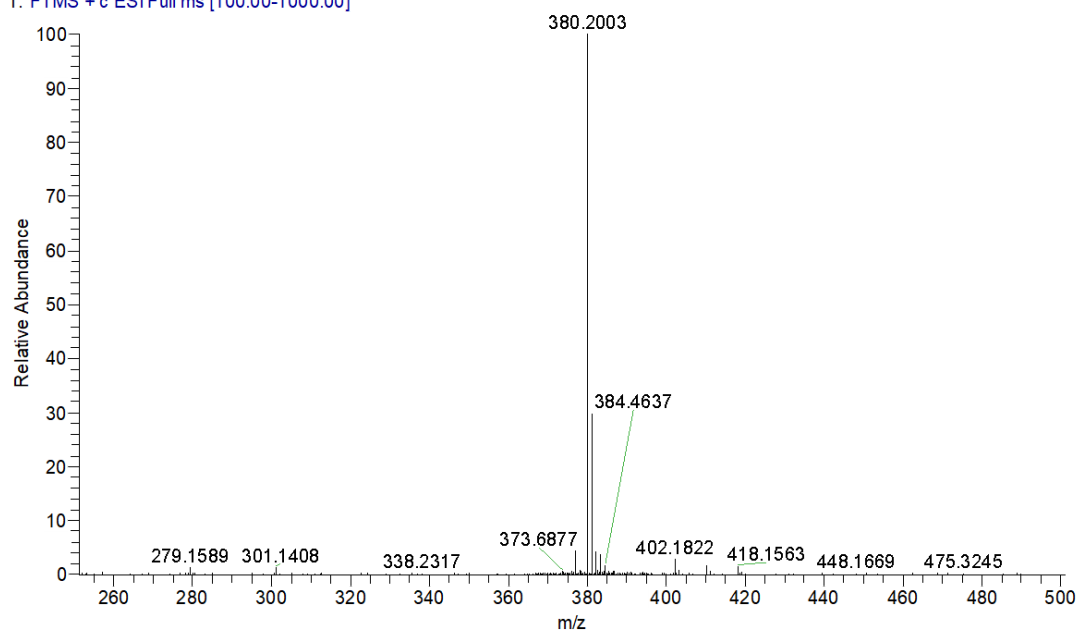
11

CQ-2 #39 RT: 0.31 AV: 1 SB: 1 0.01 NL: 9.20E6
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



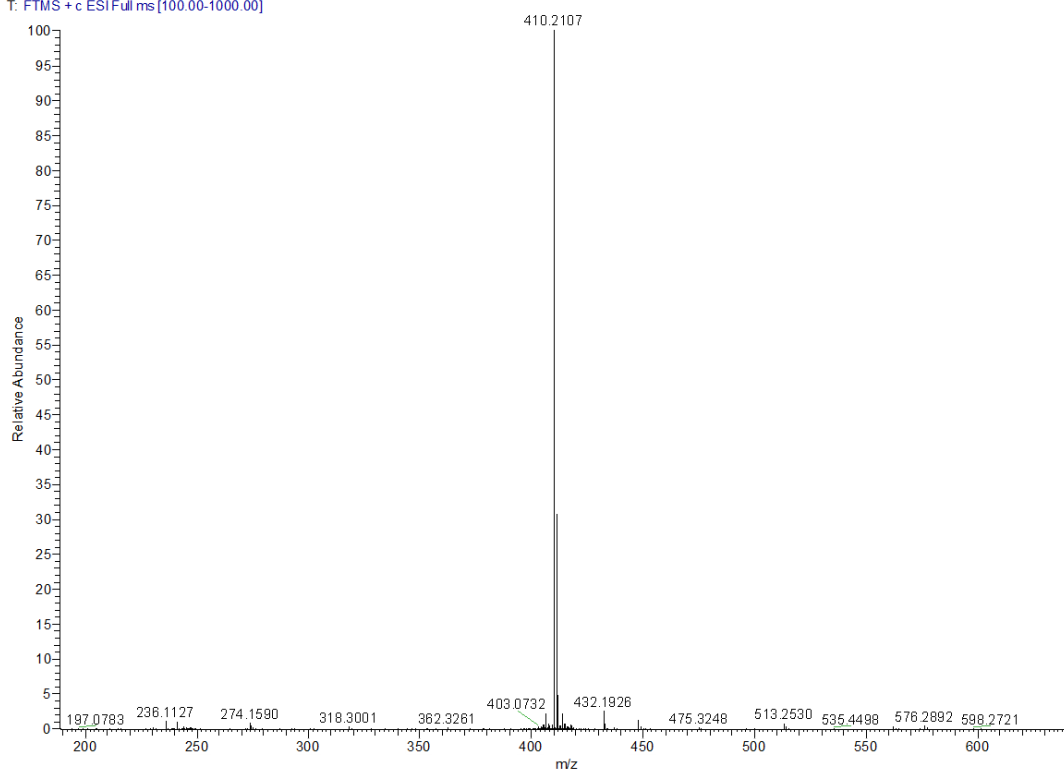
附图 4-29 A2 的质谱

CQ-3 #6 RT: 0.04 AV: 1 NL: 2.92E7
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



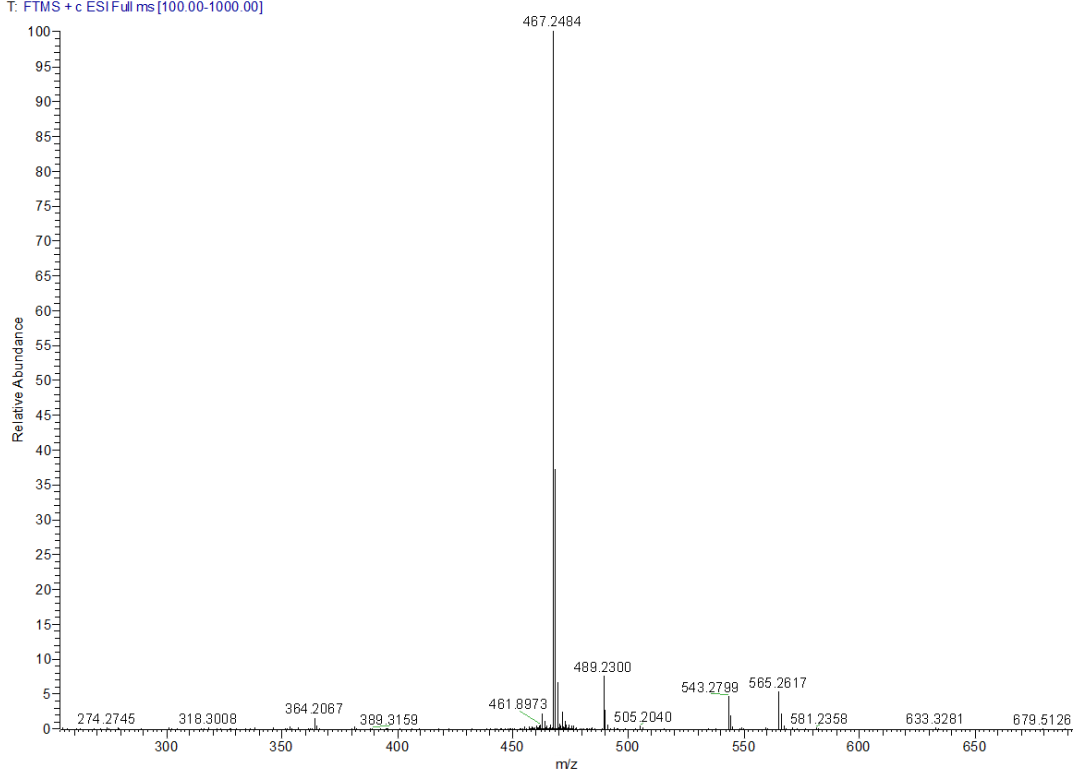
附图 4-30 A3 的质谱

CQ-2 #7 RT: 0.05 AV: 1 NL: 1.24E8
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



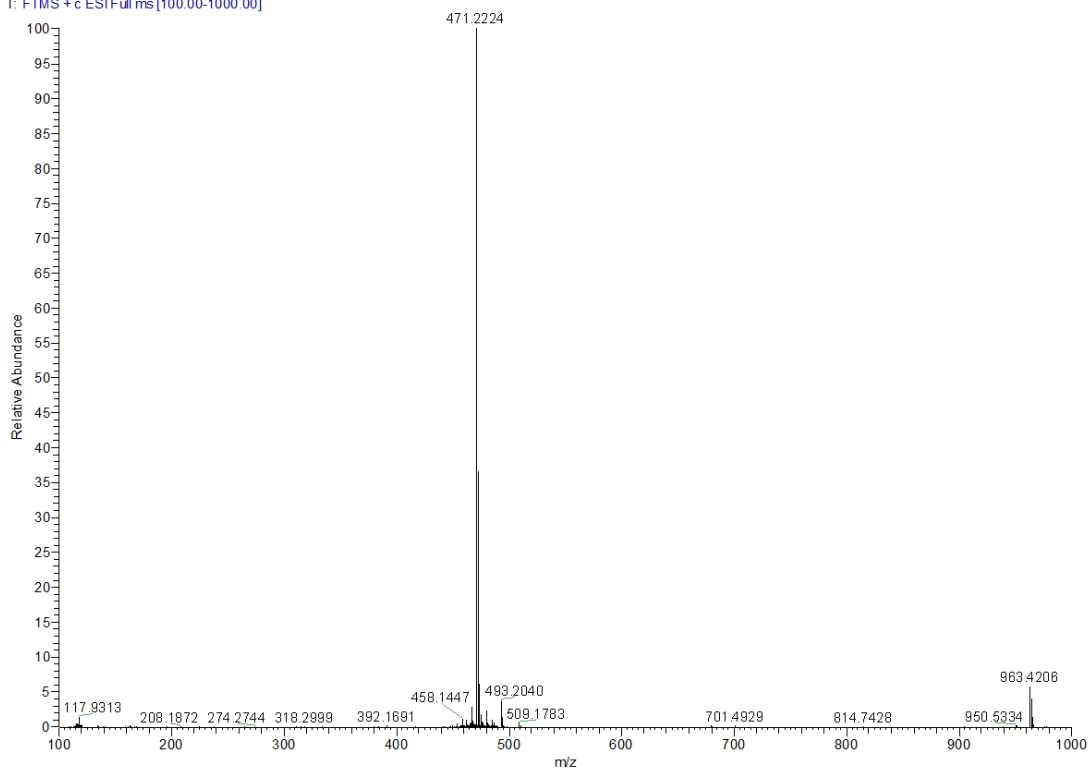
附图 4-31 A4 的质谱

CQ-4 #14 RT: 0.11 AV: 1 NL: 6.15E7
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



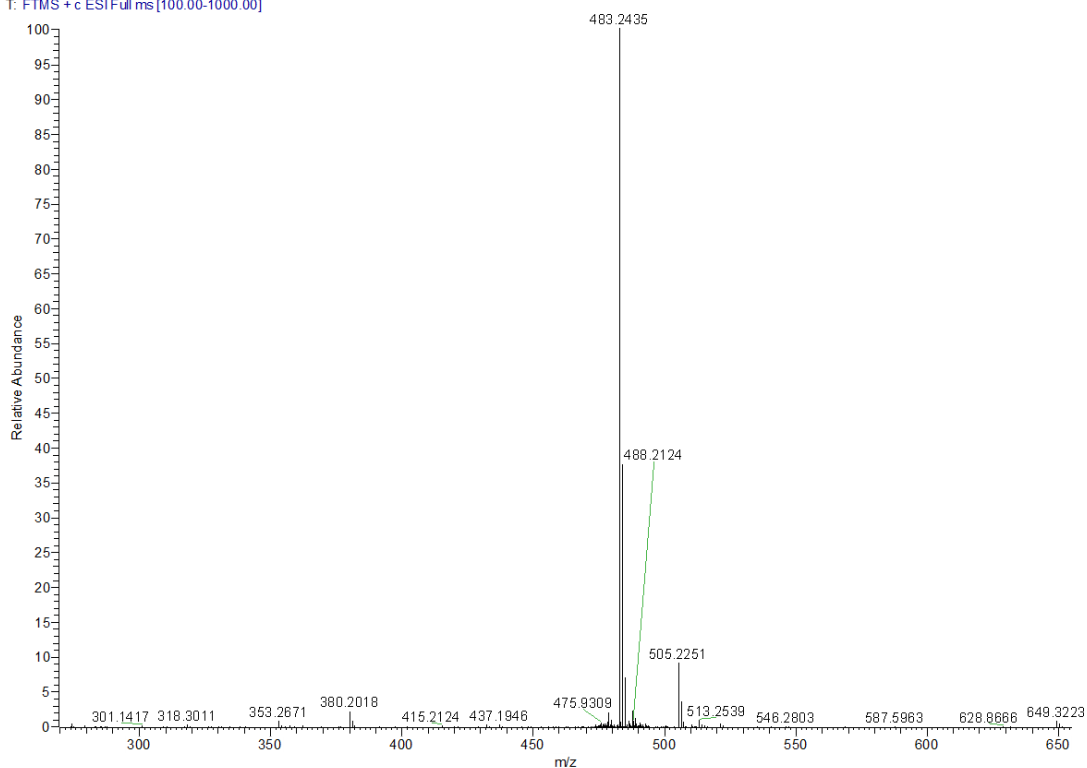
附图 4-32 L1 的质谱

CQ-1 #12 RT: 0.09 AV: 1 SB: 1 0.02 NL: 4.88E8
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



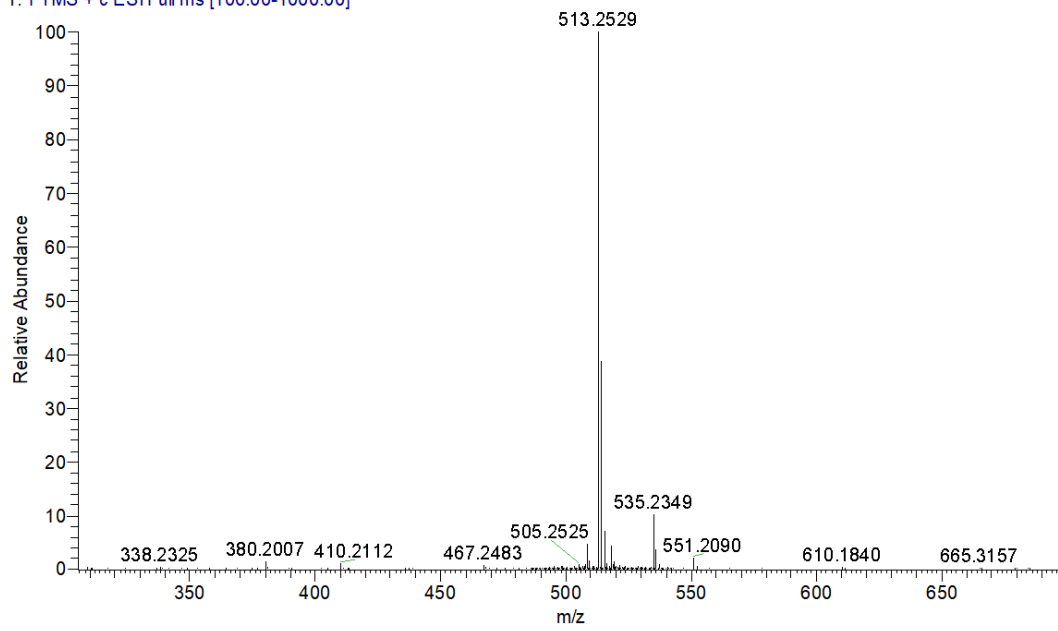
附图 4-33 L2 的质谱

CQ-6 #8 RT: 0.07 AV: 1 NL: 5.94E7
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



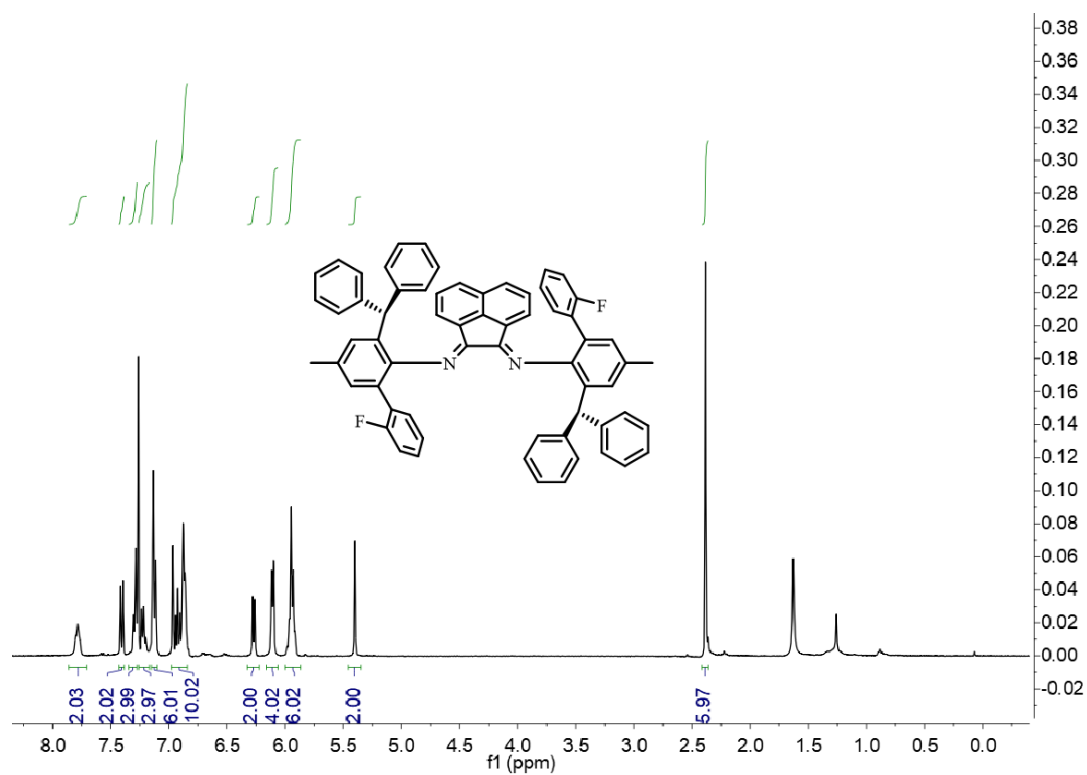
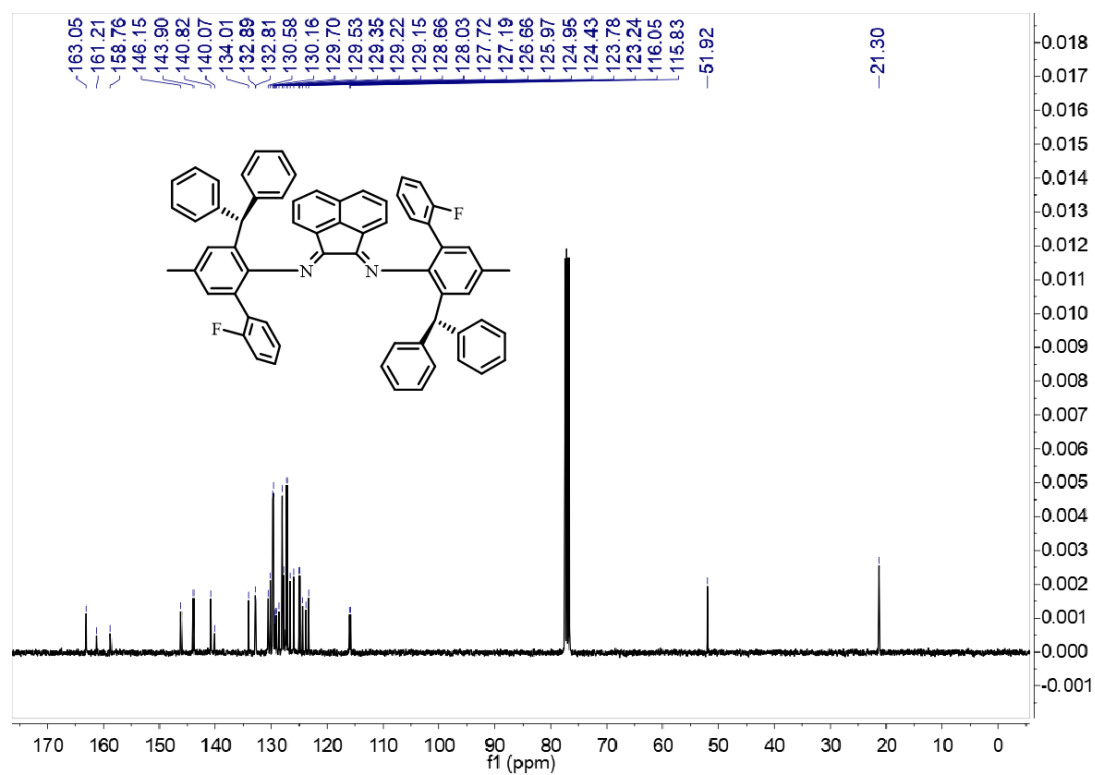
附图 4-34 L3 的质谱

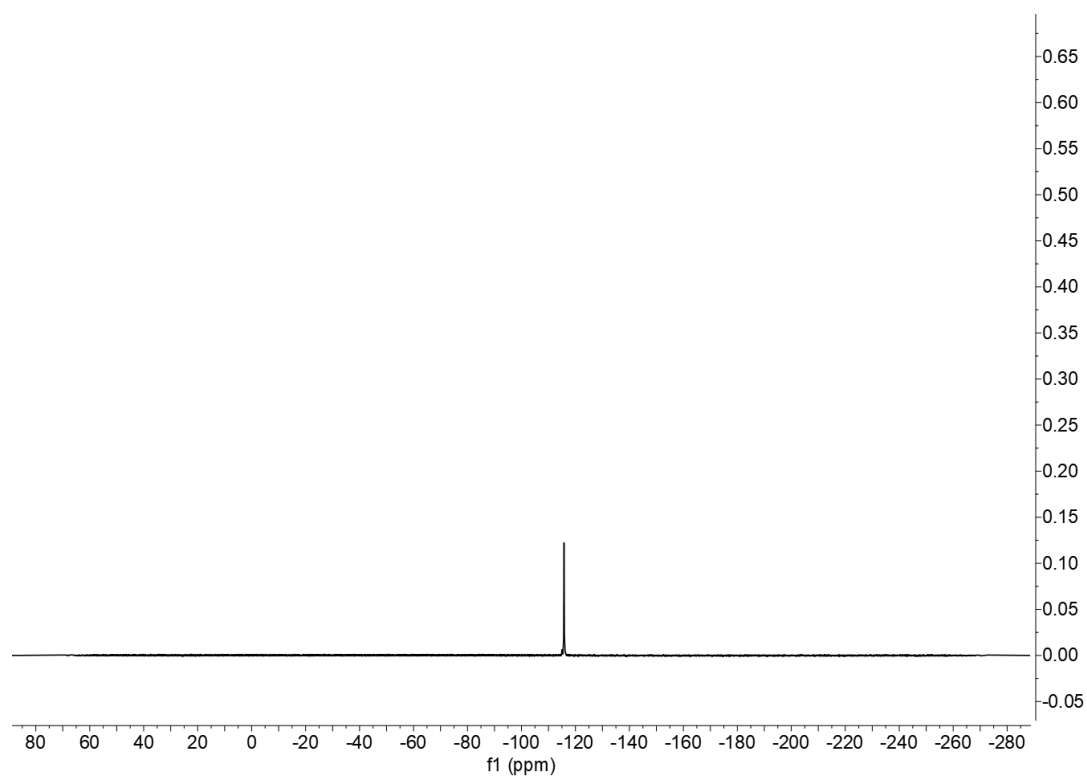
CQ-5 #6 RT: 0.04 AV: 1 NL: 1.76E7
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



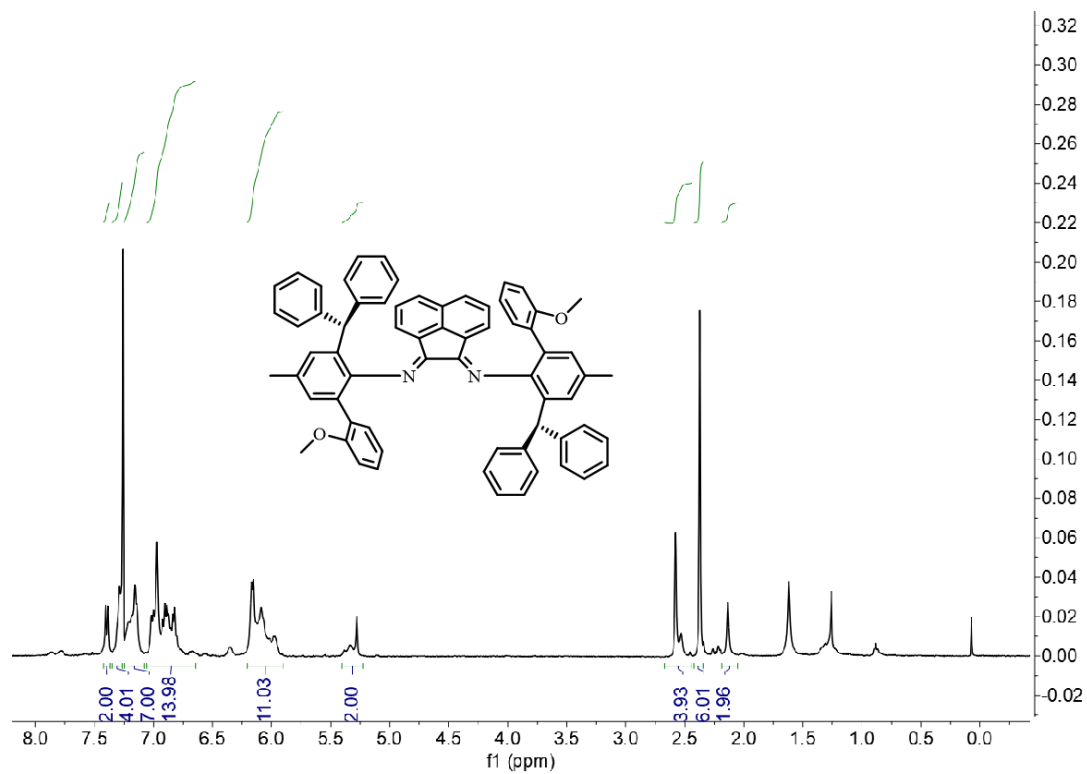
附图 4-35 L4 的质谱

第 5 章

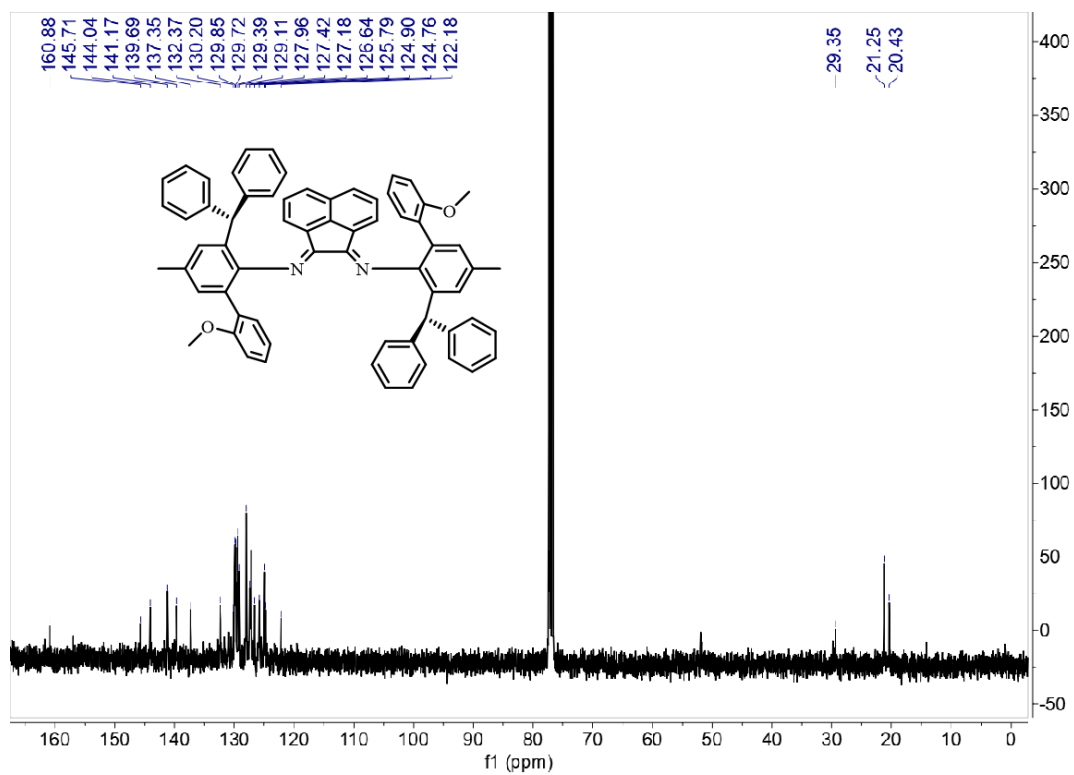
附图 5-1 L2 的 ¹H NMR附图 5-2 L2 的 ¹³C NMR



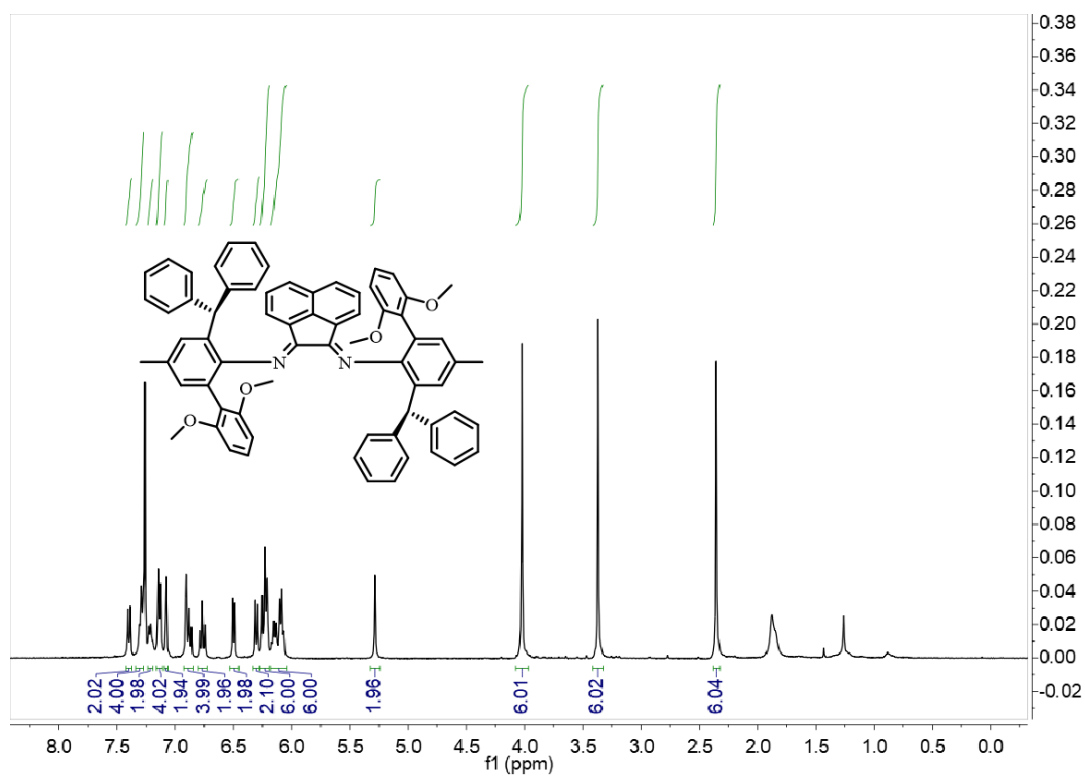
附图 5-3 L2 的 ^{19}F NMR



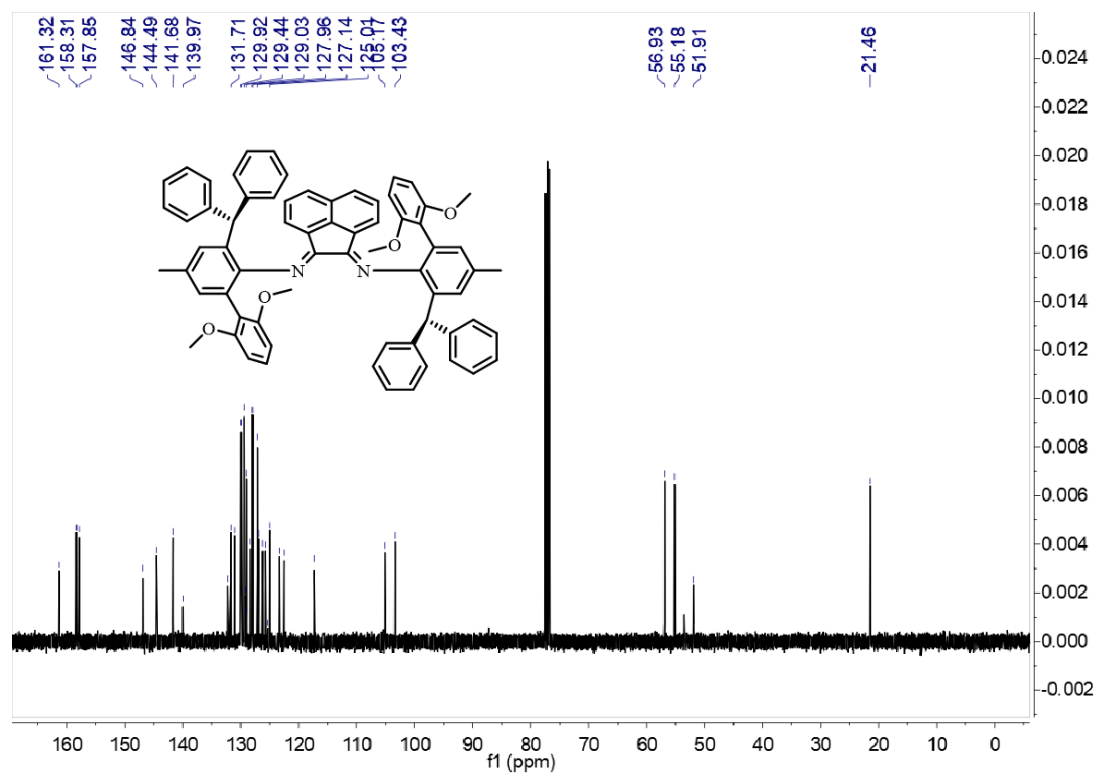
附图 5-4 L3 的 ^1H NMR



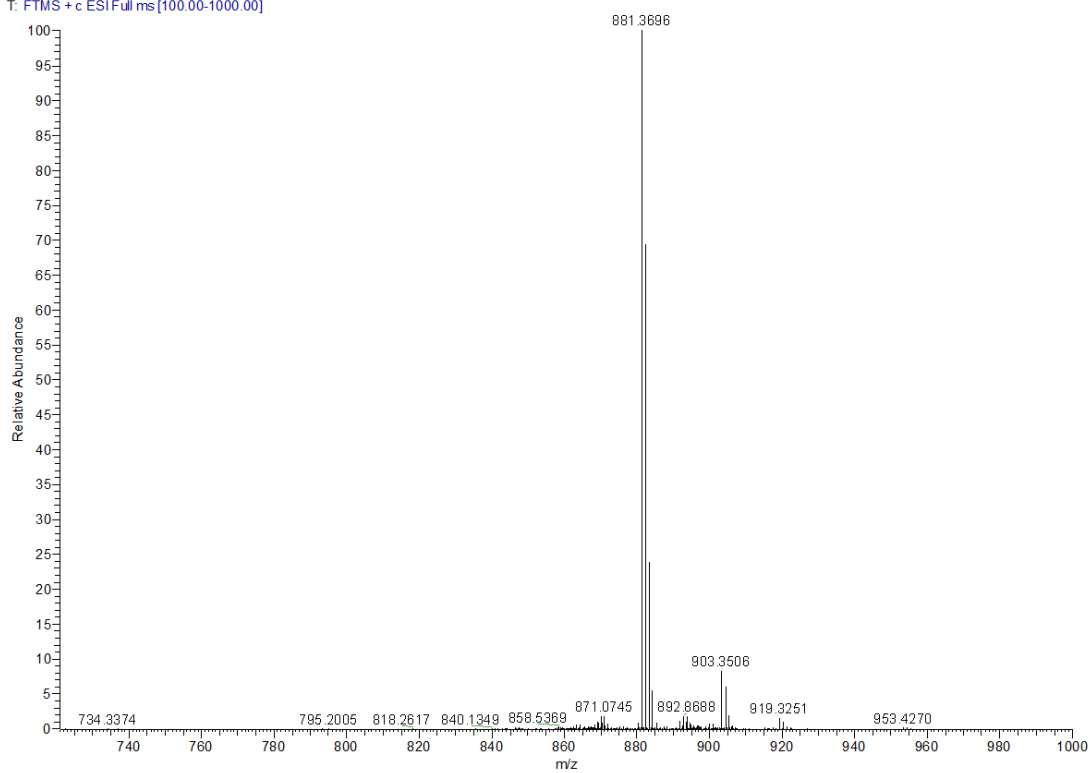
附图 5-5 L3 的 ^{13}C NMR



附图 5-6 L4 的 ^1H NMR

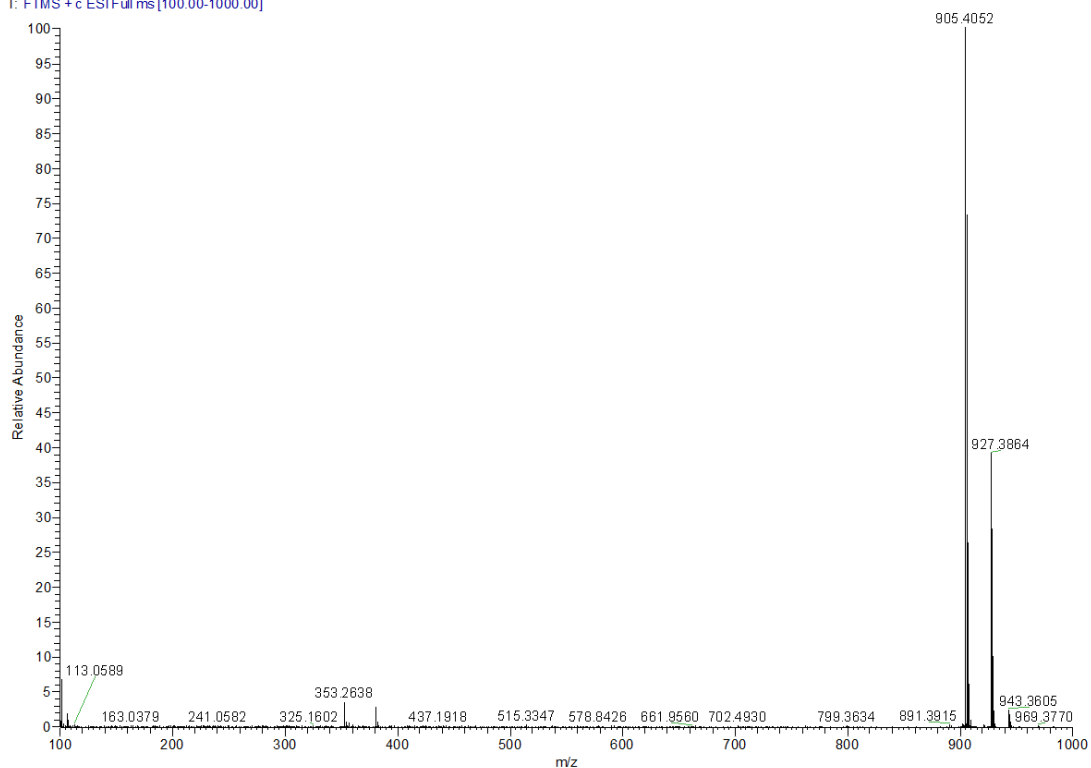
附图 5-7 L4 的 ^{13}C NMR

CQ-8 #13 RT: 0.10 AV: 1 SB: 1 0.02 NL: 5.19E7
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



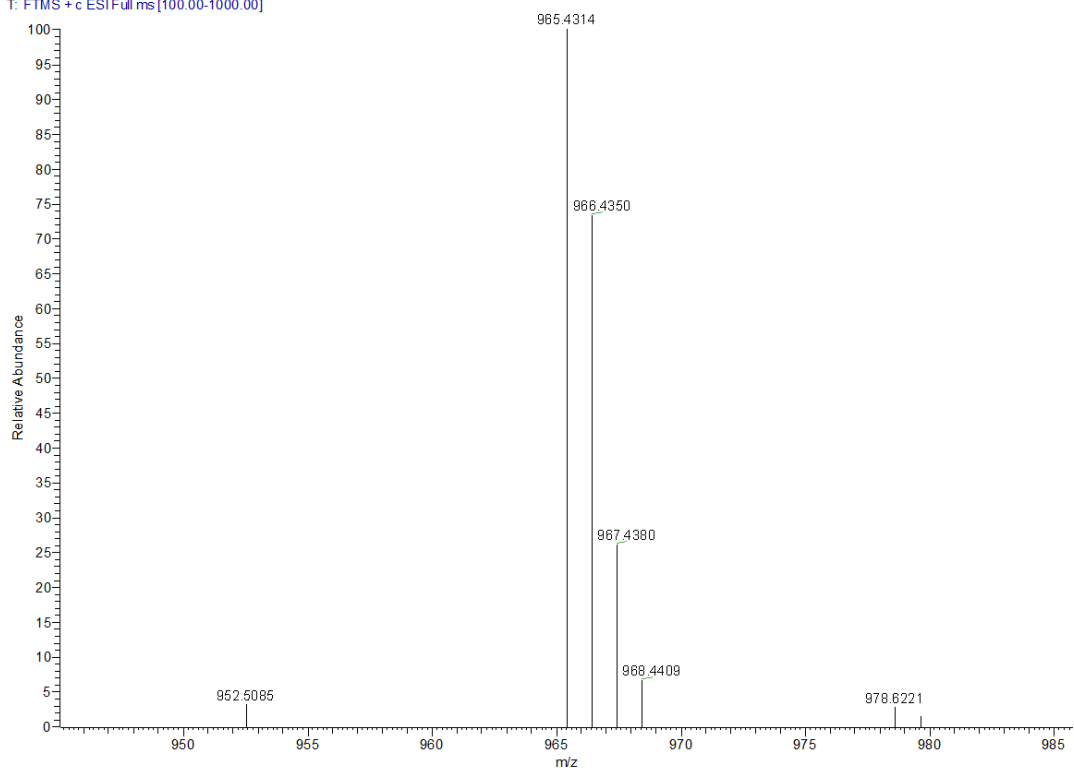
附图 5-8 L2 的质谱

CQ-1 #57 RT: 0.46 AV: 1 SB: 1 0.04 NL: 2.20E6
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



附图 5-9 L3 的质谱

CQ-9 #65 RT: 0.53 AV: 1 SB: 1 0.02 NL: 1.07E6
T: FTMS + c ESI Full ms [100.00-1000.00]



附图 5-10 L4 的质谱

攻读学位期间发表的学术论文目录

1. Ge Y[†], **Cai Q[†]**, Wang Y, Gao J*, Chi Y, Dai S Y. Synthesis of high-molecular-weight branched polyethylene using a hybrid “sandwich” pyridine-imine Ni(II) catalyst[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 886888.
2. 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*, 2023, 41(2): 233-239.
3. **Cai Q**, Fang F, Gao J*, et al. Preparation of branched oligoethylene and polar functionalized oligoethylene using unsymmetrical arylamine based cationic Ni(II) and Pd(II) iminopyridyl catalysts[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 193: 112094.
4. **Cai Q**, Xie S, Liu Z, Wang H, Gao J*. Palladium-catalyzed synthesis of low viscosity hyperbranched liquid polyethylene and its polar copolymers[J]. *Polymer*, 2024: 127096.
5. **Cai Q**, Dai S. Promotion of chain growth and suppression of chain transfer by 2-methoxy group in diarylmethyl moiety in pyridine-imine nickel-and palladium-catalyzed ethylene (co) polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2024: 113132.

致谢

凡是过往，皆为序章，漫漫人生路，我的求学生涯亦将在二十五岁画上句号。从儿时脱离父母怀抱开始蹒跚学步，到初入校园稚嫩乖巧懵懵懂懂，从中学国旗下百日誓师再到如今落笔言不舍挥手告别母校。回首十九载求学之路，希望与迷惘一同写进青春的诗篇。此番告别，是同母校、恩师以及同学告别，亦是同我的学生时代告别。

首先，我要感恩研究生期间高建纲教授和代胜瑜教授两位导师三年孜孜不倦的教诲，耐心的培养和暖心的鼓励，以及校外导师周韦明周老师在专业实践过程中对我的指导。硕士毕业论文也是由代、高两位教授一遍遍阅读纠错，才能逐步完善，从论文的选题构思、撰写、修改直到最终定稿，无不凝聚着导师的心血。这三年，三位导师不仅在专业上给予了我很大的帮助，同时也教会了我很多为人处世的道理，感恩老师们的教诲，愿老师们桃李芬芳、教泽绵长。

三年求学之路，使我不得常归家，感谢我的父母一直在背后默默地守护与支持，也是他们给予我满满的爱与关怀，让我能全身心地投入学习当中，让我在偶尔困顿疲惫时能有温暖的港湾暂歇。还要感谢丁磊先生，七年的相知相惜，谢谢你在灿烂的日子里带给我的快乐和幸福，在灰暗的间隙中抚慰我的失落，愿我们携手并进，一起奔赴更好的未来！

山水不足重，重在遇知己。三年的研究生生活，让我在两个校园里结识了更多的同学，感谢陆宙、严正鹏师兄，范慧君、陆卫青师姐，他们不仅教我基础实验操作，也教会了我如何运用科研思维。感谢师弟戴健健、甘俊，师妹马梦雅、张梦瑶，在做实验时也少不了他们的帮助。感谢同门丁北航、吴新月、袁文斌对我的帮助。我们有过欢声笑语，有过失意迷茫，但却依然并肩互助走过整个研究生生涯，感慨良多亦千般不舍。聚散终有时，唯愿待到江南好风景时，能再相逢。还有，与我相伴十年的挚友——邱露纯、郑琪琪，我们在懵懂的青春相遇，相伴了十个春夏秋冬，虽常因异地不能时常相聚，但你们的友情让我知道在我需要你们的时候你们一定在，谢谢你们一路的陪伴，愿我们都能平安喜乐，肆意潇洒。

人生味履，砥砺前行，一路走来有欣喜有失落、有欢悦有孤寂，感谢自己坚持不放弃，努力向着目标前进；感谢自己能接受不完美的自己，尽情纵歌无谓过往；感谢自己能够成为自己最好的朋友，黑夜残灯亦有孤影相伴。

水迢迢，路漫漫，未来我将胸怀感恩之心，载二十年之学识、携亲朋好友之祝福迈向人生新的阶段。追风赶月莫停留，平芜尽处是春山，愿我们都能不忘初心，追求卓越，努力成就更好的自己。

蔡琦

2024年5月20日