

功能材料

# 膦-磷酰胺型镍催化剂的制备及催化合成聚酮树脂

杨建伟, 李世环, 陈世瑜, 刘野\*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 基于配体的电子调控策略, 设计、合成了一系列膦-磷酰胺 (PNPO) 型镍配合物, 采用  $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR、HRMS 对其进行了表征。将其用于催化乙烯/CO 合成二元聚酮, 探究了催化剂结构对催化剂转化数 (即单位质量 Ni 制备的聚酮质量)、聚酮产量、数均相对分子质量 ( $M_n$ ) 和相对分子质量分布的影响, 并考察了最佳催化剂的反应条件。最后, 将最佳催化剂用于催化乙烯、丙烯与 CO 的三元共聚反应。结果表明, 催化剂转化数与聚酮的  $M_n$  随着配体膦端与氧化膦端的给电子能力的增强而升高, 随着抗衡阴离子空间体积的增大而增加, 膦端取代基与金属镍中心的弱配位相互作用对催化活性也有显著作用。胺端为 *N,N*-二甲基对苯基、氧化膦端为二乙氨基、膦端为 2,6-二甲氧基苯基、抗衡阴离子为四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根离子的配合物 (Ni15) 具有最佳的催化乙烯/CO 二元共聚反应的活性, 在 300 mL 高压反应釜中, 反应温度 90 °C、反应溶剂为二氯甲烷、 $V(\text{C}_2\text{H}_4) : V(\text{CO}) = 2 : 1$  的最佳反应条件下, Ni15 的转化数为 15982 g/(g Ni), 二元聚酮的  $M_n$  为 234000。Ni15 可催化乙烯、丙烯与 CO 的三元共聚反应, 制备的三元聚酮丙烯插入率为 4.3%, 熔点 (241 °C) 低于乙烯/CO 二元聚酮的熔点 (258 °C)。

**关键词:** 配位聚合; 镍系催化剂; 聚酮; 一氧化碳; 乙烯; 功能材料

**中图分类号:** O631.5; O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 04-0743-10

## Preparation of diphosphazane monoxide nickel catalysts for synthesis of polyketone resins

YANG Jianwei, LI Shihuan, CHEN Shiyu, LIU Ye\*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

**Abstract:** A series of nickel coordinated diphosphazane monoxide (PNPO) complexes were designed and synthesized based on electronic modulation, characterized by  $^1\text{H}$ NMR,  $^{13}\text{C}$ NMR and HRMS, and used to catalyze the synthesis of binary polyketones from ethylene/CO. The effect of catalyst structure on the turnover number (that is the mass of polyketone prepared per unit mass of Ni), the yield of polyketones, the number-average relative molecular mass ( $M_n$ ) and relative molecular mass distribution of catalysts was investigated. The reaction conditions for the optimal catalyst were further explored, and the optimal catalyst was used to catalyze the terpolymerization of ethylene, CO with propylene. The results showed that an increase in the electron-donating nature at the phosphine and phosphine oxide moiety led to a progressive increase in the catalyst turnover number and  $M_n$  of polymer. The increase in the space at the counter-anions led to a progressive increase, and the weak interaction between the phosphorus and the metal-nickel also had a significant effect on the catalytic activity. Complex (Ni15) with an amine terminal of *N,N*-dimethyl *p*-phenyl, phosphine oxide terminal of diethylamino, phosphine terminal of 2,6-dimethoxyphenyl, counteranion of tetrakis[3,5-bis-(trifluoromethyl)phenyl]borate had the best catalytic activity of ethylene/CO binary copolymerization. The turnover number of Ni15 was 15982 g/(g Ni) and  $M_n$  of binary polyketone was 234000 in the 300 mL autoclave under the optimal reaction conditions of 90 °C, dichloromethane as solvent and  $V(\text{C}_2\text{H}_4) : V(\text{CO}) = 2 : 1$ . Ni15 could catalyze the terpolymerization of

收稿日期: 2024-04-24; 定用日期: 2024-06-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240342

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52273004)

作者简介: 杨建伟 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 17320053850@163.com. 联系人: 刘野 (1984—), 男, 教授, E-mail: liuye@dlut.edu.cn.

ethylene, propylene with CO, and the penetration rate of propylene was 4.3%, while the melting point (241 °C) of ternary polyketone was lower than that of ethylene/CO binary polyketone (258 °C).

**Key words:** coordination polymerization; nickel catalysts; polyketone; carbon monoxide; ethylene; functional materials

聚酮是由乙烯与一氧化碳 (CO) 反应共聚制备的高分子材料, 具有耐冲击强度高、耐化学性、耐高温、抗磨损以及气体阻隔能力强等优异性能, 广泛应用于产品包装、机械零件加工、电子器件制造等诸多领域<sup>[1-3]</sup>。乙烯是工业上一种廉价易得的原料, CO 作为重要的碳一资源, 直接通过配位聚合的方式将其转化为功能高分子材料, 既可实现煤炭与石油资源的高值化利用, 也可以利用化学化工过程中产生的 CO 副产物, 因此, 聚酮受到学术界与工业界的广泛关注。

目前, 工业上制备聚酮材料使用的催化剂为双膦配体螯合的阳离子钯配合物<sup>[4]</sup>, 价格昂贵且难以回收。因此, 廉价的替代金属镍配合物一直是该领域研究的重点<sup>[5]</sup>。自 REPPE 等<sup>[6]</sup>首次使用  $K_2Ni(CN)_4$  制备出聚酮以来, 现已涌现出了多种镍催化剂可以实现乙烯与 CO 的共聚。例如: 双膦配体螯合的阳

离子镍催化剂 (图 1, A、B) 和基于 P,O-和 N,O-螯合配体的中性镍催化剂 (图 1, C、D、E)<sup>[7-11]</sup>。CHEN 等<sup>[12]</sup>、ZOU 等<sup>[13]</sup>开发了一类膦-磷酰胺 (PNPO) 型镍催化剂, 可以很好地实现乙烯均聚及其与多种极性单体共聚, 并且该配合物在乙烯与 CO 共聚中也表现出了良好的效果 (图 1, F), 其中配体膦端与胺端取代基的电子效应对聚合活性有着重要的影响<sup>[14]</sup>。因此, 全方位考察 PNPO 型配体取代基对乙烯碳化聚合的影响规律具有重要的意义。

本文拟设计并合成具有不同膦端、胺端、氧化膦端与抗衡阴离子的 PNPO 型镍配合物 (图 1, G), 详细探究催化剂的电子/位阻效应对乙烯与 CO 共聚的影响, 并将该类型催化剂应用于乙烯、丙烯与 CO 的三元共聚反应中, 以期为新型的廉价替代金属镍磷氧催化剂的设计奠定理论基础。

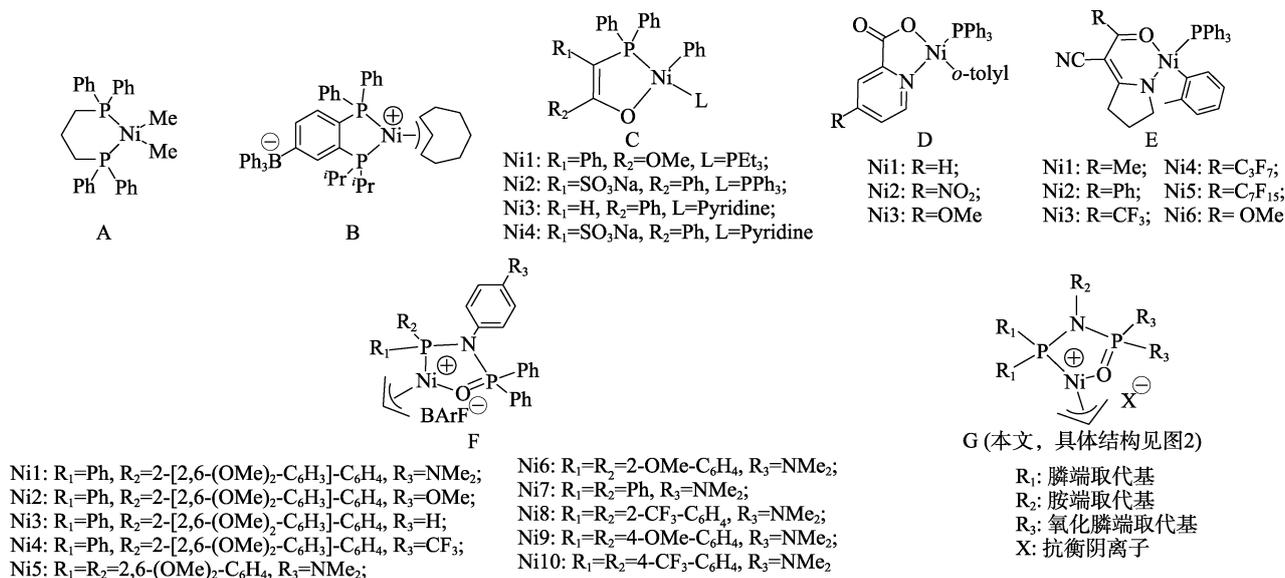


图 1 用于制备聚酮的镍系催化剂结构示意图  
 Fig. 1 Structural diagram of nickel-based catalysts for polyketone preparation

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

*N,N*-二甲基对苯二胺、氯磷酸二甲酯、2-溴苯甲醚、正丁基锂、二氯(二乙氨基)膦、盐酸乙酸乙酯、双(1,5-环辛二烯)镍、3-氯丙烯、四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠 (NaBArF)、二苯基次膦酰氯、三氯氧磷、吗啉、双(*N,N*-二乙基氨基)膦酰氯、氯二异

丙基膦、二环己基氯化膦、二乙基亚磷酰氯、1,3-二甲氧基苯、乙胺、六氟磷酸钠、六氟磷酸钠、四氟硼酸钠、异丙胺、苯甲胺、甲醇 (MeOH), 分析纯, 萨恩化学技术(上海)有限公司, 使用前无需处理直接使用; 乙烯/CO 混合气 (两者体积比为 1 : 1~5 : 1)、丙烯 (体积分数 99.5%), 大连特种气体研究所, 直接用于聚合反应; 四氢呋喃、正己烷、甲苯经金属钠精馏除水后, 氮气保护封存, 待用; 三乙胺、

二氯甲烷 (DCM) 经氢化钙精馏除水后, 氮气保护封存, 待用; 烯丙基氯化镍  $\{[\text{Ni}(\text{allyl})\text{Cl}]_2\}$  通过文献 [15] 的方法合成; 氯双(2-甲氧基苯基)膦、氯双(2,6-二甲氧基苯基)膦通过文献 [16] 方法合成; 配合物 Ni2、Ni8 (图 2) 参照文献 [14] 方法合成; 合成配合物 Ni3、Ni4 与 Ni9 所需的配体 L3、L4、L9 参照文献 [17] 方法合成, 其结构经核磁、质谱表征正确。

AVANCE NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪、AVANCE NEO 500 MHz 型核磁共振波谱仪、AVANCE NEO 400 MHz 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; Agilent 1260 型凝胶渗透色谱仪 (GPC), 美国 Agilent 公司; NETZSCH DSC 206 型差示扫描量热仪 (DSC), 瑞士 Mettler Toledo 公司; XevoG2-XS 型电喷雾质谱仪 (MS), 美国 Waters 公司。

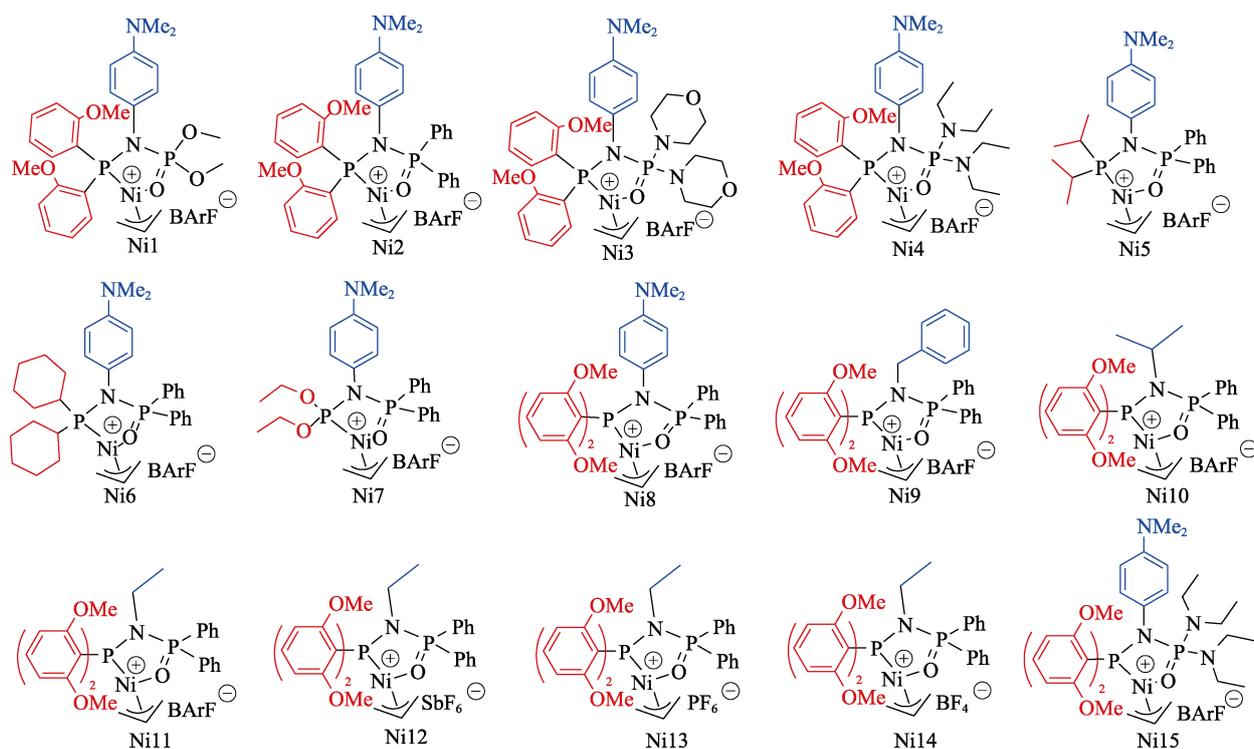


图 2 用于乙烯与 CO 共聚的 PNPO 镍配合物的结构

Fig. 2 Structure of PNPO nickel complexes used for copolymerization of ethylene with CO

## 1.2 方法

### 1.2.1 配体的合成

在氮气氛围下, 将 *N,N*-二甲基对苯二胺 (0.27 g, 2 mmol)、精制的三乙胺 (0.2 g, 2 mmol)、精制的二氯甲烷 20 mL 加入 100 mL 三口烧瓶中。0 °C 下, 通过恒压滴液漏斗缓慢地滴加用 10 mL 二氯甲烷稀释过的氯磷酸二甲酯 (0.29 g, 2 mmol)。滴加结束后, 升温至室温反应过夜。反应结束后, 萃取分液, 水层用二氯甲烷 (3 × 15 mL) 洗涤。抽滤, 滤液减压除去溶剂后, 得到白色的粗产物 4-[(二甲基氨基)苯基]磷酰胺二甲酯。在氮气氛围下, 将上述产品溶解在 20 mL 精制的四氢呋喃中, 0 °C 下, 使用注射器逐滴滴加 0.8 mL 的正丁基锂 (浓度为 2.5 mol/L, 2 mmol), 室温下反应 12 h。随后, 通过恒压滴液漏斗缓慢滴加 20 mL 四氢呋喃溶解的氯双(2-甲氧基苯基)膦 (0.56 g, 2 mmol)。滴加结束后, 在 25 °C 下反应 1 h, 于 45 °C 真空干燥后通过柱层析法 [硅胶柱, 展开剂:  $V(\text{DCM}) : V(\text{MeOH}) = 200 : 1$ ] 提纯,

得到配体 L1: 白色固体, 0.52 g, 收率为 53%。<sup>1</sup>HNMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.39 (br, 2H), 7.31 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.07 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 6.92 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 6.82 (dd,  $J = 8.2, 5.2$  Hz, 2H), 6.45 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 3.77 (s, 6H), 3.60 (d,  $J = 11.1$  Hz, 6H), 2.82 (s, 6H)。<sup>13</sup>CNMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 160.70 (d,  $J = 19.0$  Hz), 148.87, 133.15, 131.62, 130.51, 129.15, 124.75, 120.54, 112.46, 109.81, 55.38, 53.58, 40.77。<sup>31</sup>PNMR (243 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 49.29 (d,  $J = 17.7$  Hz), 8.26 (d,  $J = 17.7$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/z$ :  $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2[\text{M}+\text{H}]^+$ , 理论值 489.1703, 测定值 489.1705。

制备方法同 L1, 将氯磷酸二甲酯换为二苯基次膦酰氯, 将氯双(2-甲氧基苯基)膦换为氯二异丙基膦, 制备得到配体 L5: 白色固体, 0.49 g, 收率 54%。<sup>1</sup>HNMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.87 (m, 4H), 7.40~7.28 (m, 6H), 7.08 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 6.45 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 2.84 (s, 6H), 2.03~1.91 (m, 2H), 1.14 (dd,  $J = 14.6, 7.1$  Hz, 6H), 0.88 (dd,  $J = 14.6, 7.1$  Hz, 6H)。<sup>13</sup>CNMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 148.60, 134.07,

132.94, 132.80, 130.92, 130.20, 127.81, 112.26, 40.51, 26.31, 26.10, 20.29, 17.97。<sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 73.05 (d,  $J = 74.5$  Hz), 27.35 (d,  $J = 74.5$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/Z$ : C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>[M+H]<sup>+</sup>, 理论值 453.2225, 测定值 453.2216。

制备方法同 L1, 将氯磷酸二甲酯换为二苯基次膦酰氯, 将氯双(2-甲氧基苯基)膦换为二环己基氯化膦, 制备得到配体 L6: 白色固体, 0.50 g, 收率 47%。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.92~7.80 (m, 4H), 7.39~7.29 (m, 6H), 7.05 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.46 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 2.84 (s, 6H), 2.14~1.00 (22H, 环己基)。<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 148.61, 134.19, 132.89, 130.86, 130.56, 130.15, 127.78, 112.33, 40.61, 36.71, 29.93, 28.16, 27.36, 27.01, 26.47。<sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 67.82 (d,  $J = 74.6$  Hz), 27.17 (d,  $J = 74.6$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/Z$ : C<sub>32</sub>H<sub>43</sub>N<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>[M+H]<sup>+</sup>, 理论值 533.2851, 测定值 533.2841。

制备方法同 L1, 将氯磷酸二甲酯换为二苯基次膦酰氯, 将氯双(2-甲氧基苯基)膦换为二乙基亚膦酰氯, 制备得到配体 L7: 白色固体, 0.58 g, 收率 59%。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.92~7.82 (m, 4H), 7.46~7.40 (m, 2H), 7.40~7.34 (m, 4H), 7.08 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 6.49 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 3.83~3.71 (m, 4H), 2.84 (s, 6H), 1.18 (t,  $J = 7.1$  Hz, 6H)。<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 149.03, 133.12, 132.70, 132.27, 131.37, 128.06, 124.91 (s), 112.39, 60.34, 40.61, 16.78。<sup>31</sup>P NMR (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 137.73 (d,  $J = 73.2$  Hz), 23.70 (d,  $J = 73.2$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/Z$ : C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>[M+H]<sup>+</sup>, 理论值 457.1810, 测定值 457.1805。

制备方法同 L1, 将氯磷酸二甲酯换为二苯基次膦酰氯, 将 *N,N*-二甲基对苯二胺换为异丙胺, 调整氯双(2-甲氧基苯基)膦为氯双(2,6-二甲氧基苯基)膦, 制备得到配体 L10: 白色固体, 0.79 g, 收率 70%。<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.89 (br, 4H), 7.36 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.29 (m, 4H), 7.17 (t,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 6.42 (dd,  $J = 8.3$ 、2.9 Hz, 4H), 4.19 (m, 1H), 3.46 (s, 12H), 1.25 (d,  $J = 6.7$  Hz, 6H)。<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 161.65, 136.54, 135.73, 132.78, 130.36, 129.87, 127.27, 116.83, 104.25 (s), 56.79, 55.41, 24.23。<sup>31</sup>P NMR (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 33.16 (d,  $J = 128.0$  Hz), 22.61 (d,  $J = 128.0$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/Z$ : C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>NO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>[M+H]<sup>+</sup>, 理论值 564.2069, 测定值 564.2058。

制备方法同 L1, 将氯磷酸二甲酯换为二苯基次膦酰氯, 将 *N,N*-二甲基对苯二胺换为乙胺, 将氯双(2-甲氧基苯基)膦换为氯双(2,6-二甲氧基苯基)膦, 制备得到配体 L11: 白色固体, 0.82 g, 收率 74%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.90 (dd,  $J = 12.3$ 、

7.5 Hz, 4H), 7.42~7.27 (m, 6H), 7.18 (t,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 6.44 (dd,  $J = 8.3$ 、2.9 Hz, 4H), 3.68 (m, 2H), 3.54 (s, 12H), 0.67 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H)。<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 161.54, 135.17, 133.92, 132.69, 130.86, 129.90, 127.58, 115.97, 103.91, 55.46, 45.25, 17.12。<sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 32.46 (d,  $J = 106.9$  Hz), 20.97 (d,  $J = 106.9$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/Z$ : C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>[M+H]<sup>+</sup>, 理论值 550.1912, 测定值 550.1912。

制备方法同 L1, 将氯磷酸二甲酯换为双(*N,N*-二乙基氨基)膦酰氯, 将氯双(2-甲氧基苯基)膦换为氯双(2,6-二甲氧基苯基)膦, 制备得到配体 L15: 白色固体, 0.62 g, 收率 49%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.08 (t,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 6.96 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 6.36~6.28 (m, 6H), 3.48 (s, 12H), 3.29~3.08 (m, 8H), 2.74 (s, 6H), 0.94 (t,  $J = 7.1$  Hz, 12H)。<sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 160.02, 146.74, 132.95, 129.29, 128.00, 116.70, 110.70, 102.27, 54.01, 40.36, 39.12, 13.41。<sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 31.57 (d,  $J = 107.0$  Hz), 21.05 (d,  $J = 107.0$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/Z$ : C<sub>32</sub>H<sub>49</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>[M-BArF]<sup>+</sup>, 理论值 631.3178, 测定值 631.3171。

### 1.2.2 配合物的合成

以 Ni1 的合成步骤为例: 在手套箱中, 向 100 mL 单口瓶中加入配体 L1 (98 mg, 0.2 mmol) 和四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠 (186 mg, 0.21 mmol), 再加入 30 mL 精制的二氯甲烷, 在 25 °C 下搅拌 5 min。与此同时, 在恒压滴液漏斗中加入用 10 mL 精制的二氯甲烷稀释的 [Ni(allyl)Cl]<sub>2</sub> (30 mg, 0.11 mmol)。待混合均匀后, 逐滴滴加 [Ni(allyl)Cl]<sub>2</sub> 的二氯甲烷溶液反应过夜。反应结束后, 过滤除去过量的 [Ni(allyl)Cl]<sub>2</sub> 与四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠, 减压除去溶剂。将粗产物用正己烷洗涤后, 过滤, 即得目标产物: 黄色固体, 240 mg, 产率 83%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.71 (s, 8H), 7.53 (s, 6H), 7.21~7.11 (m, 2H), 7.08~7.01 (m, 2H), 6.97 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 6.40 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 6.33 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 5.55~5.43 (m, 1H, 烯丙基), 3.87 (s, 6H), 3.73 (d,  $J = 11.4$  Hz, 6H), 2.83 (s, 6H)。<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 162.47, 161.97, 161.48, 160.98, 160.43, 150.12, 134.85, 133.94, 129.61, 129.40, 129.06, 128.78, 128.63, 125.92, 123.21, 121.28, 120.50, 117.48, 113.72, 111.85, 111.57, 55.56, 39.93, 14.11。<sup>31</sup>P NMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 64.22 (d,  $J = 107.1$  Hz), 26.33 (d,  $J = 107.1$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/Z$ : C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>[M-BArF]<sup>+</sup>, 理论值 587.1375, 测定值 587.1471。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L3, 制备得到配

合物 Ni3: 亮黄色固体, 272 mg, 收率 87%。<sup>1</sup>HNMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.64 (s, 8H), 7.46 (m, 6H), 7.11~6.83 (m, 6H), 6.48 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 2H), 6.40 (d,  $J$  = 9.1 Hz, 2H), 5.45 (m, 1H, 烯丙基), 4.02~3.35 (m, 8H), 2.78 (s, 14H)。<sup>13</sup>CNMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 161.21, 160.88, 160.54, 160.22, 148.94, 133.81, 128.21, 128.00, 127.77, 127.58, 126.27, 124.46, 123.17, 122.66, 120.85, 116.67~116.15, 111.92, 110.95, 110.55, 65.40, 54.71, 44.37, 38.89。<sup>31</sup>PNMR (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 60.12 (d,  $J$  = 96.4 Hz), 41.40 (d,  $J$  = 96.4 Hz)。HRMS(ESI),  $m/z$ : C<sub>33</sub>H<sub>45</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>[M-BArF]<sup>+</sup>, 理论值 697.2219, 测定值 697.2283。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L4, 制备得到配合物 Ni4: 亮黄色固体, 270 mg, 收率 88%。<sup>1</sup>HNMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.75~7.68 (s, 8H), 7.52 (s, 6H), 7.14~6.93 (m, 6H), 6.47 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 6.35 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 5.47 (m, 1H, 烯丙基), 3.84 (s, 6H), 2.88 (m, 8H), 2.83 (s, 6H), 0.98 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 12H)。<sup>13</sup>CNMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 162.24, 161.91, 161.58, 161.25, 160.47, 149.63, 134.84, 134.58, 129.76, 129.25, 129.04, 128.83, 128.62, 127.29, 125.48, 123.68, 121.87, 121.02, 117.46, 112.58, 111.78, 111.37, 55.45, 40.00, 39.43, 13.38。<sup>31</sup>PNMR (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 61.02 (d,  $J$  = 94.3 Hz), 45.24 (d,  $J$  = 94.3 Hz)。HRMS(ESI),  $m/z$ : C<sub>33</sub>H<sub>49</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>[M-BArF]<sup>+</sup>, 理论值 669.2633, 测定值 669.3599。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L5, 制备得到配合物 Ni5: 亮黄色固体, 238 mg, 收率 84%。<sup>1</sup>HNMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.73~7.60 (m, 12H), 7.50 (m, 10H), 6.44 (m, 4H), 5.61 (m, 1H, 烯丙基), 4.65 (m, 1H, 烯丙基), 3.57 (m, 1H, 烯丙基), 2.89 (s, 6H), 2.79 (m, 1H, 烯丙基), 2.31 (m, 1H), 2.14 (m, 1H), 1.81 (m, 1H, 烯丙基), 1.32 (dd,  $J$  = 18.2、7.1 Hz, 3H), 1.17 (dd,  $J$  = 18.2、7.1 Hz, 3H), 1.09 (dd,  $J$  = 16.4、7.0 Hz, 3H), 0.88 (dd,  $J$  = 11.5、4.6 Hz, 3H)。<sup>13</sup>CNMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 162.23, 161.90, 161.57, 161.24, 150.43, 134.82, 134.48, 132.07, 131.11, 129.75~128.31, 127.28, 125.47, 123.66, 121.86, 120.10, 117.70~117.10, 114.17, 112.11, 39.80, 27.56, 17.63。<sup>31</sup>PNMR (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 116.23 (d,  $J$  = 56.2 Hz), 60.19 (d,  $J$  = 56.2 Hz)。HRMS(ESI),  $m/z$ : C<sub>29</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub>NiOP<sub>2</sub>[M+H]<sup>+</sup>, 理论值 551.1891, 测定值 551.0814。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L6, 制备得到配合物 Ni6: 亮黄色固体, 234 mg, 收率 84%。<sup>1</sup>HNMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.76~7.57 (m, 12H), 7.50 (m, 10H), 6.44 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 6.40 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 5.63 (m, 1H, 烯丙基), 4.59 (s, 1H, 烯丙基), 3.69~3.42 (m, 1H, 烯丙基), 2.90 (s, 6H), 2.78 (s, 1H,

烯丙基), 2.09~1.01 (22H, 环己基, 1H, 烯丙基)。<sup>13</sup>CNMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 162.24, 161.91, 161.58, 161.25, 150.38, 134.83, 134.43, 132.06, 131.06, 129.34~128.51, 127.30, 125.49, 123.68, 121.88, 120.39, 117.47, 114.16, 112.11, 41.06, 39.80, 37.30, 36.68, 28.32, 27.90, 26.85~26.20, 25.61。<sup>31</sup>PNMR (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 108.86 (d,  $J$  = 56.0 Hz), 60.23 (d,  $J$  = 56.0 Hz)。HRMS(ESI),  $m/z$ : C<sub>35</sub>H<sub>47</sub>N<sub>2</sub>NiOP<sub>2</sub>[M+H]<sup>+</sup>, 理论值 631.2517, 测定值 631.3393。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L7, 制备得到配合物 Ni7: 亮黄色固体, 263 mg, 收率 82%。<sup>1</sup>HNMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.63 (m, 10H), 7.46 (m, 12H), 6.47 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 6.41 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 5.53 (m, 1H, 烯丙基), 3.89 (s, 4H), 2.80 (s, 6H), 1.17 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 6H)。<sup>13</sup>CNMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 162.47, 161.97, 161.48, 160.98, 150.47, 132.31, 131.04, 129.19, 128.72, 125.92(s), 124.59, 123.22, 120.51, 117.48, 116.12, 112.04, 64.14, 39.87, 16.07。<sup>31</sup>PNMR (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 128.34 (d,  $J$  = 89.8 Hz), 57.52 (d,  $J$  = 89.8 Hz)。HRMS(ESI),  $m/z$ : C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>[M-BArF]<sup>+</sup>, 理论值 555.1476, 测定值 555.0814。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L9, 制备得到配合物 Ni9: 亮黄色固体, 283 mg, 收率 90%。<sup>1</sup>HNMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.72 (s, 8H), 7.57 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.52 (m, 4H), 7.48~7.34 (m, 10H), 6.96 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 6.82 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H), 6.67~6.50 (m, 4H), 6.33 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 5.47 (m, 1H, 烯丙基), 4.50 (dd,  $J$  = 16.0、6.4 Hz, 2H), 3.37 (s, 12H)。<sup>13</sup>CNMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 162.25, 161.92, 161.59, 161.26, 160.41, 134.84, 134.66, 133.89, 133.74, 132.54, 129.27, 129.06, 128.96, 128.83, 128.59, 128.13, 127.98, 127.27, 126.42, 125.48, 123.68, 121.87, 117.84~116.92, 113.21, 107.65, 107.32, 104.23, 55.25, 52.12。<sup>31</sup>PNMR (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 65.4 (d,  $J$  = 64.9 Hz), 61.10 (d,  $J$  = 65.4 Hz)。HRMS(ESI),  $m/z$ : C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>NNiO<sub>5</sub>P<sub>2</sub>[M-BArF]<sup>+</sup>, 理论值 710.1735, 测定值 710.1734。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L10, 制备得到配合物 Ni10: 亮黄色固体, 265 mg, 收率 87%。<sup>1</sup>HNMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.72~7.69 (m, 9H), 7.68~7.62 (m, 5H), 7.51 (m, 8H), 7.39 (t,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 6.55 (dd,  $J$  = 8.5、4.7 Hz, 4H), 5.38 (m, 1H, 烯丙基), 4.18 (m, 1H), 3.50 (s, 12H), 0.81 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 6H)。<sup>13</sup>CNMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 162.22, 161.88, 161.55, 161.23, 160.65, 134.81, 133.83, 132.58, 129.56, 129.24, 129.04, 129.01, 128.88, 128.73, 128.62, 127.2, 125.46, 123.65, 121.84, 117.50, 112.55, 108.11, 107.78, 104.02, 55.19, 52.83, 21.92。<sup>31</sup>PNMR (243 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 62.91 (d,  $J$  = 72.9 Hz), 48.00 (d,  $J$  = 72.9 Hz)。

HRMS(ESI),  $m/Z$ :  $C_{34}H_{40}NNiO_5P_2[M-BArF]^+$ , 理论值 662.1735, 测定值 662.2714。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L11, 制备得到配合物 Ni11: 亮黄色固体, 278 mg, 收率 92%。 $^1H$ NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 7.76~7.63 (m, 10H), 7.58~7.45 (m, 12H), 7.40 (t,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.56 (dd,  $J = 8.5$ 、4.6 Hz, 4H), 5.42 (m, 1H, 烯丙基), 3.38 (s, 12H), 3.25 (m, 2H), 0.75 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H)。 $^{13}C$ NMR (126 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 162.33, 161.93, 161.53, 161.14, 160.41, 134.82, 134.03, 133.76, 132.32, 129.02, 128.91, 128.80, 128.53, 128.10, 127.81, 127.10, 125.64, 123.48, 121.30, 117.45, 112.97, 107.08, 106.69, 104.03, 55.12, 42.93, 14.30。 $^{31}P$ NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 67.00 (d,  $J = 68.5$  Hz), 54.43 (d,  $J = 68.5$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/Z$ :  $C_{33}H_{38}NNiO_5P_2[M-BArF]^+$ , 理论值 648.1579, 测定值 648.0366。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L11, 将四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠为六氟锑酸钠, 制备得到配合物 Ni12: 红色固体, 275 mg, 收率 91%。 $^1H$ NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 7.70 (m, 2H), 7.61~7.41 (m, 10H), 6.64 (dd,  $J = 8.4$ 、4.7 Hz, 4H), 5.45 (m, 1H, 烯丙基), 3.44 (s, 12H), 3.28 (m, 2H), 0.78 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H)。 $^{13}C$ NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 160.46, 134.10, 133.90, 132.38, 129.09, 128.21(s), 126.97, 113.02, 107.06, 106.55, 104.20, 55.40, 42.99, 14.44。 $^{31}P$ NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 66.86 (d,  $J = 68.4$  Hz), 54.43 (d,  $J = 68.4$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/Z$ :  $C_{33}H_{38}NNiO_5P_2[M-SbF_6]^+$ , 理论值 648.1579, 测定值 648.1743。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L11, 将四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠换为六氟磷酸钠, 制备得到配合物 Ni13: 红色固体, 272 mg, 收率 90%。 $^1H$ NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 7.70 (m, 2H), 7.52 (m, 10H), 6.65 (dd,  $J = 8.6$ 、4.7 Hz, 4H), 5.45 (m, 1H, 烯丙基), 3.44 (s, 12H), 3.29 (m, 2H), 0.78 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H)。 $^{13}C$ NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 160.46, 134.11, 133.89, 132.36, 129.10, 128.00, 127.17, 113.01, 104.21, 55.42, 42.97, 14.43。 $^{31}P$ NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 66.84 (d,  $J = 68.4$  Hz), 54.44 (d,  $J = 68.4$  Hz), -135.56(s), -139.96(s), -144.35(s), -148.76(s), -153.15(s)。HRMS(ESI),  $m/Z$ :  $C_{33}H_{38}NNiO_5P_2[M-PF_6]^+$ , 理论值 648.1579, 测定值 648.1743。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L11, 将四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸钠换为四氟硼酸钠, 制备得到配合物 Ni14: 红色固体, 280 mg, 收率 89%。 $^1H$ NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 7.71 (m, 2H), 7.59~7.47 (m, 10H), 6.66 (dd,  $J = 8.4$ 、4.6 Hz, 4H), 5.46 (m, 1H, 烯丙基), 3.45 (s, 12H), 3.29 (m, 2H), 0.78 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H)。 $^{13}C$ NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 160.46, 134.10,

133.90, 132.38, 129.09, 128.21, 126.97, 113.02, 107.06, 106.55, 104.20, 55.40, 42.99, 14.44。 $^{31}P$ NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 66.84 (d,  $J = 68.4$  Hz), 54.46 (d,  $J = 68.4$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/Z$ :  $C_{33}H_{38}NNiO_5P_2[M-BF_4]^+$ , 理论值 648.1579, 测定值 648.1847。

制备方法同 Ni1, 将 L1 换为 L15, 制备得到配合物 Ni15: 亮黄色固体, 293 mg, 收率 92%。 $^1H$ NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 7.72~7.69 (m, 8H), 7.52 (m, 4H), 7.34 (t,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.58 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 6.49 (m, 4H), 6.39 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 5.32 (m, 1H, 烯丙基), 3.50 (s, 12H), 2.97~2.85 (m, 8H), 2.82 (s, 6H), 0.94 (t,  $J = 7.0$  Hz, 12H)。 $^{13}C$ NMR (151 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 162.21, 161.88, 161.56, 161.22, 160.82, 134.81, 133.65, 129.63, 129.23, 129.02, 128.82, 128.61, 127.28, 125.47, 123.66, 121.86, 117.46, 111.71, 103.81, 55.55(s), 40.35, 39.59, 13.40。 $^{31}P$ NMR (162 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 50.27 (d,  $J = 105.9$  Hz), 44.23(d,  $J = 105.9$  Hz)。HRMS(ESI),  $m/Z$ :  $C_{35}H_{53}N_4NiO_5P_2[M-BArF]^+$ , 理论值 729.2845, 测定值 729.2722。

### 1.2.3 聚酮树脂的制备

以 Ni1 为催化剂, 催化乙烯/CO 二元共聚反应。具体操作如下: 在手套箱中, 于 75 mL 高压反应釜中加入 5  $\mu$ mol 的 Ni1 和 20 mL 二氯甲烷, 密封反应釜, 在手套箱外, 室温下将反应釜连接至乙烯/CO 混合气聚合管线, 利用真空/氮气操作置换管路 3 次, 随后缓慢充入 4.0 MPa 的乙烯/CO 混合气至稳定后, 断开管线, 放入设定好反应温度 80  $^{\circ}C$  的油浴锅中, 开动搅拌待温度升至反应温度时计时进行聚合反应 1 h。反应结束后, 在冰水浴下冷却反应釜, 随后释放釜内剩余气体, 加入甲醇淬灭反应, 过滤, 在 60  $^{\circ}C$  真空干燥 3 h, 即得聚酮。

采用相同操作步骤, 将催化剂换为 Ni2~Ni15, 考察配体膦端、胺端、氧化膦端及其配合物的抗衡阴离子修饰对乙烯与 CO 催化共聚反应的影响。

以 Ni15 为催化剂, 催化乙烯、CO、丙烯的三元共聚反应。具体操作如下: 在手套箱中, 于 75 mL 高压反应釜中加入 10  $\mu$ mol 的 Ni15 和 10 mL 二氯甲烷, 密封反应釜, 在手套箱外, 室温下将反应釜连接至丙烯气体聚合管线, 利用真空/氮气操作置换管路 3 次, 随后通过质量流量计缓慢充入 1.0 g 的丙烯气体, 断开管线, 将反应釜连接至乙烯/CO 混合气聚合管线, 利用真空/氮气操作置换管路 3 次, 随后缓慢充入 4.0 MPa 的乙烯/CO 混合气至稳定后, 断开管线, 放入设定好反应温度 90  $^{\circ}C$  的油浴锅中, 开动搅拌待温度升至反应温度时计时进行聚合反应 1 h。反应结束后, 在冰水浴下冷却反应釜, 随后释放釜内剩余气体, 加入甲醇淬灭反应, 过滤, 即得聚合物, 在 60  $^{\circ}C$  真空干燥 3 h, 即得聚酮 2.57 g,

白色固体。

### 1.3 表征和测试

NMR 测试:  $^1\text{H}$ NMR 和  $^{13}\text{C}$ NMR 根据氘代试剂的残留溶剂定标。 $^1\text{H}$ NMR 以氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 为溶剂, 四甲基硅烷为内标 ( $\delta=0$ ),  $^{13}\text{C}$ NMR 以氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ) 为溶剂, 四甲基硅烷内标 ( $\delta=77.16$ )。

DSC 测试: 取 3~5 mg 聚酮, 升/降温速率设定为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 从  $25\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 10 min 以去除聚合物热历史, 随后降至  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , 再升温至  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , 熔融温度 ( $T_m$ ) 以第 2 次升温段为准。

GPC 测试: 温度为  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , 六氟异丙醇为洗脱剂, 洗脱速率为  $1.00\text{ mL}/\text{min}$ , 测试时间为 40 min, 样品质量浓度为  $1\sim 2\text{ g}/\text{L}$ , 进样量为  $20\text{ }\mu\text{L}$ , 聚甲基丙烯酸甲酯为标样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PNPO 型镍催化剂性能

按 1.2.3 节进行反应, 不同 PNPO 型镍 (PNPO-Ni) 催化剂催化乙烯/CO 二元共聚反应结果, 见表 1。

表 1 镍配合物催化乙烯与 CO 羰化聚合反应  
Table 1 Carbonylation polymerization of ethylene with CO catalyzed by nickel complexes



序号	催化剂	聚酮产量 <sup>①</sup> /g	转化数 <sup>①</sup> /[g/(g Ni)]	$M_n$ <sup>②</sup> /10 <sup>3</sup>	$D$ <sup>②</sup>
1	Ni1	<0.01	—	—	—
2	Ni2	0.31	1056	312	1.76
3	Ni3	0.38	1295	334	1.69
4	Ni4	1.02	3476	504	1.58
5	Ni5	0.46	1567	347	1.64
6	Ni6	0.62	2112	403	1.66
7	Ni7	<0.01	—	—	—
8	Ni8	2.04	6950	1243	1.49
9	Ni9	1.61	5486	1032	1.22
10	Ni10	1.32	4498	1046	1.42
11	Ni11	1.64	5589	1059	1.26
12	Ni12	1.09	3714	860	1.30
13	Ni13	0.79	2692	825	1.32
14	Ni14	<0.01	—	—	—
15	Ni15	2.57	8757	876	1.30

①产量和转化数是至少两次运行的平均值, 转化数=聚酮产量/( $5 \times 58.69$ ) $\times 10^6$ ; ② $M_n$ 和相对分子质量分布 ( $D$ ) 由凝胶渗透色谱法测定; “—”代表不适用, 下同。

从表 1 可以看出, 当以具有不同给电子能力的

氧化膦取代基配合物 Ni1~Ni4 为催化剂时, 聚酮产量高低顺序为 Ni4 (1.02 g) > Ni3 (0.38 g) > Ni2 (0.31 g) > Ni1 (<0.01 g), 催化剂转化数和数均相对分子质量 ( $M_n$ ) 高低顺序也是同样规律, 表明聚酮产量、转化数与  $M_n$  随着配体氧化膦端取代基给电子能力的增加而增加, 这是因为, 各催化剂配体氧化膦端取代基给电子能力的高低顺序为 Ni4 (二乙氨基) > Ni3 (吗啉基) > Ni2 (苯基) > Ni1 (甲氧基), 氨基与烷氧基的加入为调控这些配体的电子性质提供了额外的灵活性, 与  $\text{O}=\text{PPh}_2$  基团相比,  $\text{O}=\text{P}(\text{NR}_2)_2$  基团的给电子性更强, 而  $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_2$  基团的给电子性更弱 [Hammett 常数 ( $\sigma_m$ ):  $\text{O}=\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ ,  $\sigma_m=0.30$ ;  $\text{O}=\text{PPh}_2$ ,  $\sigma_m=0.38$ ;  $\text{O}=\text{P}(\text{OMe})_2$ ,  $\sigma_m=0.42$ ] [18]。

从表 1 还可以看出, 在配体氧化膦端引入吸电子能力的甲氧基的配合物 Ni1 与在膦端取代基为吸电子性的配合物 Ni7 在乙烯/CO 共聚过程中几乎没有表现出活性 (表 1, 序号 1、7)。其原因在于, 吸电子能力强的取代基导致金属镍中心在聚合过程中容易形成 18 电子、5 配位的螯合物, 无法发生 CO 的解离和乙烯的配位 [19-21]。此外, 膦端具有强给电性的 2,6-二甲氧基苯基取代基的配合物 Ni8 在乙烯与 CO 共聚过程中催化活性远高于膦端为给电性的 2-二甲氧基苯基镍配合物 (Ni2) 催化乙烯与 CO 羰化聚合反应, 这说明, 与氧化膦端规律性一致的是, 配合物催化活性也随着膦端给电子能力的增强而增加。然而, 当膦端取代基为强给电性的烷基 (Ni5、Ni6) 时, 其催化活性远低于配合物 Ni8, 这可能是由于金属镍中心与其配体骨架的膦端取代基中苯环的邻位甲氧基之间存在弱相互作用, 会削弱 CO 与金属中心的配位作用, 从而有利于打破镍中心形成的休眠态以促进乙烯的插入。

从表 1 还可以看出, 脂肪胺 (苄胺、异丙胺和乙胺) 衍生的镍配合物催化活性差别不大 (表 1, 序号 9~11)。相较于  $N,N$ -二甲基对苯二胺, 脂肪胺廉价易得, 配体合成的活性高且易分离, 使得此类配体的合成产率高达 70% 以上。最关键的是, 此类配体表现出优异的耐空气/潮气稳定性, 具有潜在的工业应用价值。

抗衡阴离子作为后过渡金属阳离子型镍与钯配合物的重要组成部分, 在催化剂合成成本中往往占据较高的比例。到目前为止, 关于抗衡阴离子对乙烯聚合以及乙烯与各类极性单体共聚反应影响的研究甚少 [22-23]。从表 1 可以看出, 具有不同抗衡阴离子的 PNPO 型镍催化剂 Ni11~Ni14, 在乙烯与 CO 共聚过程中的催化活性有明显差异, 催化剂转化数及其  $M_n$  随抗衡阴离子空间位阻的增加而增加, 空间位阻高低排序为 Ni11 ( $-\text{BARf}$ ) > Ni12 ( $-\text{SbF}_6$ )

>Ni13(—PF<sub>6</sub>)>Ni14(—BF<sub>4</sub>), 主要原因可能在于, 空间位阻大的抗衡阴离子有利于金属镍中心正电荷的裸露, 从而在聚合过程中容易离去, 使链增长反应进行。

综上所述, 对 PNPO 型配体进行磷端、胺端、氧化磷端及其配合物的抗衡阴离子修饰后, 合成了配合物 Ni15, 其催化乙烯/CO 共聚反应的转化数为 8757 g/(g Ni),  $M_n = 876000$ 。

### 2.2 二元聚酮结构表征

图 3 为采用混合溶剂 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇 (HFIP) 与氘代苯 (体积比 1:2) 对聚酮产物进行 <sup>1</sup>HNMR 和 <sup>13</sup>CNMR 表征的结果。

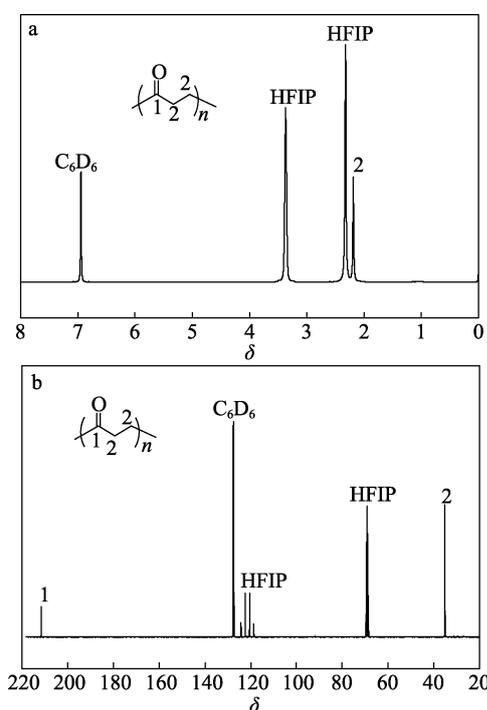


图 3 二元聚酮的 <sup>1</sup>HNMR (a) 与 <sup>13</sup>CNMR (b) 谱图  
Fig. 3 <sup>1</sup>HNMR (a) and <sup>13</sup>CNMR (b) spectra of binary polyketone

从图 3 可以看出, —CH<sub>2</sub>—基团的 <sup>1</sup>HNMR 信号出现在  $\delta$  2.40 (图 3a), <sup>13</sup>CNMR 信号中  $\delta$  35.66、212.07 分别对应—CH<sub>2</sub>—和 C=O 基团的信号峰。结果表明, 尽管对 PNPO 型镍催化剂中配体磷端、胺端、氧化磷端取代基以及抗衡阴离子进行了修饰, 但是上述配合物催化乙烯与 CO 所得的聚酮仍均为完全交替聚酮。

### 2.3 聚合条件优化

表 2 为不同反应条件对 Ni15 催化乙烯/CO 二元共聚反应的影响。

溶剂对反应的影响如表 2 中序号 1~3 所示。以二氯甲烷为溶剂, Ni15 的转化数为 8757 g/(g Ni), 而以甲苯、正己烷为溶剂, Ni15 的转化数分别为

2862、681 g/(g Ni)。这是因为, 配合物 Ni15 在极性溶剂二氯甲烷中溶解性最好, 在弱极性溶剂甲苯和正己烷中的溶解性较低。表明增加溶剂极性可能有利于 PNPO 型配合物在催化过程中电荷的分离, 进而提高催化活性。

表 2 反应条件对乙烯与 CO 共聚反应的影响  
Table 2 Effects of reaction conditions on copolymerization of ethylene with CO

序号	温度/°C	V(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ): V(CO)	溶剂	聚酮 产量/g	转化数/ [g/(g Ni)]	$M_n$ / ( $\times 10^3$ )	$\bar{D}$
1	80	1:1	二氯 甲烷	2.57	8757	876	1.30
2	80	1:1	甲苯	0.84	2862	833	1.30
3	80	1:1	正己烷	0.20	681	299	1.93
4	40	1:1	甲苯	0.12	409	187	2.50
5	50	1:1	甲苯	0.21	715	345	2.17
6	60	1:1	甲苯	0.37	1261	583	1.71
7	70	1:1	甲苯	0.56	1908	654	1.54
8	90	1:1	甲苯	1.12	3817	1098	1.23
9	100	1:1	甲苯	1.07	3646	875	1.29
10	110	1:1	甲苯	0.97	3306	845	1.34
12	120	1:1	甲苯	0.90	3067	786	1.33
13	90	2:1	甲苯	1.86	6338	393	1.88
14	90	3:1	甲苯	1.74	5929	611	1.51
15 <sup>①</sup>	90	5:1	甲苯	2.56	8723	706	1.45
16 <sup>②</sup>	90	2:1	二氯 甲烷	4.69	15982	234	2.65
17 <sup>③</sup>	90	1:1	二氯 甲烷	2.57	4380	647	1.53

①有聚乙烯生成; ②反应釜体积 300 mL; ③PNPO 镍催化剂 Ni15 用量 10  $\mu$ mol, 丙烯用量 1.0 g。

因为 CO 是剧毒气体, 鉴于安全考虑, 本实验使用的最高压力为 4.0 MPa。在混合气 4.0 MPa 反应压力下, 本实验使用的 75 mL 高压釜可充入质量为 4.0 g 的混合气。为了避免因高活性催化剂在反应初期产生大量聚合物而导致后期压力不足进而影响活性, 故在后续的条件优化过程中选择催化活性适中的甲苯作为聚合溶剂, 而不是最佳溶剂二氯甲烷。反应温度的影响如表 2 中序号 4~12 和图 4 所示。在过渡金属镍配合物催化乙烯与极性单体共聚过程中, 往往对聚合温度有严苛的要求<sup>[24-25]</sup>。若温度太低, 聚合反应无法进行, 温度太高会导致催化剂快速失活。结果表明, 在考察的温度范围内 (40~120 °C), 当反应温度为 90 °C 时, 配合物 Ni15 转化数最高为 3817 g/(g Ni), 二元聚酮  $M_n = 1098000$  (表 2, 序号 8)。继续提高聚合反应温度, 高温可能会使催化剂部

分失活, 进而导致其转化数略有降低。即便是在 120 °C 的高温条件下, Ni15 的转化数也高达 3067 g/(g Ni) (表 2, 序号 12)。以上结果表明, 配合物 Ni15 骨架上胺端的 *N,N*-二甲基对苯基取代基、氧化膦端的二乙氨基、膦端的 2,6-二甲氧基苯基取代基的强给电子能力降低了镍中心的亲电性, 而大空间位阻的抗衡阴离子四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根离子促进了金属中心正电荷的裸露, 这二者可能是配合物 Ni15 在高温下能保持高活性的原因。

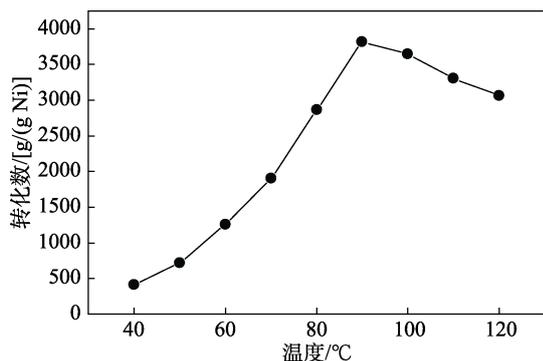


图 4 反应温度对配合物 Ni15 转化数的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on turnover number of complex Ni15

在最优温度为 90 °C 的基础上, 考察乙烯/CO 混合气体积比对反应的影响, 结果如表 2 中序号 8、13~15 所示。结果表明, 在  $V(\text{C}_2\text{H}_4) : V(\text{CO}) = 1 : 1 \sim 5 : 1$  的范围内, 当  $V(\text{C}_2\text{H}_4) : V(\text{CO}) = 2 : 1$  时, Ni15 的转化数达到最高, 为 6338 g/(g Ni); 提高  $V(\text{C}_2\text{H}_4) : V(\text{CO}) = 3 : 1$  时, CO 浓度的降低会导致催化剂转化数下降; 继续提高  $V(\text{C}_2\text{H}_4) : V(\text{CO}) = 5 : 1$  时, 在反应初期得到聚酮产物, 但当 CO 被消耗尽后, 此时尚未失活的配合物会催化剩下的乙烯生成聚乙烯 (表 2, 序号 15)。

综上所述, 以 Ni15 为催化剂催化乙烯/CO 二元共聚反应的最佳条件为: 反应温度 90 °C, 反应溶剂为二氯甲烷,  $V(\text{C}_2\text{H}_4) : V(\text{CO}) = 2 : 1$ 。

在考察的最佳反应条件下, 进行 300 mL 高压反应釜的放大实验 (表 2, 序号 16), 可以得到 4.69 g 聚酮, 反应转化数为 15982 g/(g Ni), 略高于工业上 dppp 类衍生物/ $\text{Pd}(\text{OAc})_2/p\text{-TsOH}$ /醌类 (dppp 为 1,3-双二苯基膦丙烷) 组成的双膦配体整合钯催化体系 {反应转化数为 6000 g/[(g Ni)·h]}<sup>[1,4]</sup>, 聚酮的  $M_n = 234000$ 。

#### 2.4 三元聚酮的制备和表征

在 Ni15 为催化剂、反应温度 90 °C、反应溶剂为二氯甲烷、1.0 g 丙烯、4.0 MPa 乙烯/CO ( $V(\text{C}_2\text{H}_4) : V(\text{CO}) = 1 : 1$ ) 混合气条件下, 10  $\mu\text{mol}$  的 Ni15 催化所得聚酮产量为 2.57 g (表 2, 序号 17)。

图 5 为采用混合溶剂 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇/氩

代苯 (体积比 1 : 2) 对三元聚酮产物进行  $^1\text{H}$ NMR 和  $^{13}\text{C}$ NMR 的表征结果。

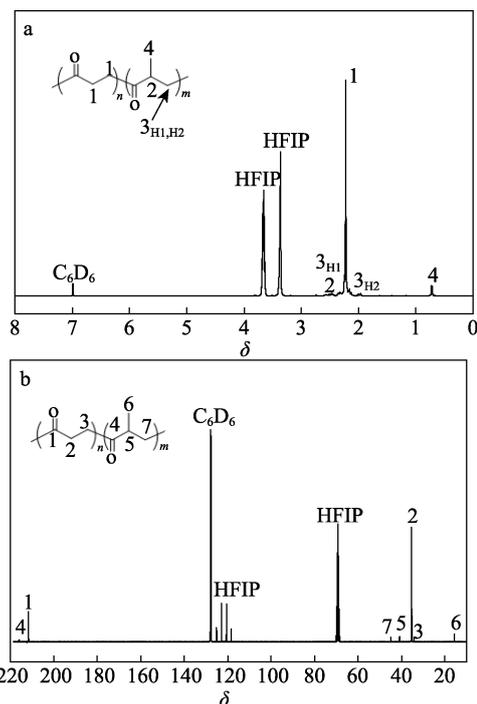


图 5 三元聚酮的  $^1\text{H}$ NMR (a) 和  $^{13}\text{C}$ NMR (b) 谱图  
Fig. 5  $^1\text{H}$ NMR (a) and  $^{13}\text{C}$ NMR (b) spectra of ternary polyketone

从图 5 可以看出,  $^1\text{H}$ NMR 谱图中,  $\delta$  0.91 处可观察到一个双重峰, 对应于丙烯/CO (C3) 单元— $\text{CH}_3$  上的氢, 而其余— $\text{CH}_2$ —和— $\text{CH}$ —基团上的质子峰位置为  $\delta$  2.30。同样地, 在  $^{13}\text{C}$ NMR 谱图中,  $\delta$  212.09 和 35.69 处两个主峰分别对应于乙烯/CO (C2) 单元的  $\text{C}=\text{O}$  以及— $\text{CH}_2$ —基团,  $\delta$  216.34、45.21、41.30、15.93 的 4 个主峰分别对应于 C3 单元的  $\text{C}=\text{O}$ 、— $\text{CH}_2$ —、— $\text{CH}$ —、— $\text{CH}_3$  基团。聚合物主链中丙烯单元的插入率 (根据三元共聚酮氢谱) 为 4.3%。

图 6 为对 Ni15 催化乙烯与 CO 所得二元聚酮与催化乙烯、丙烯与 CO 所得三元聚酮产物进行熔点测试结果。

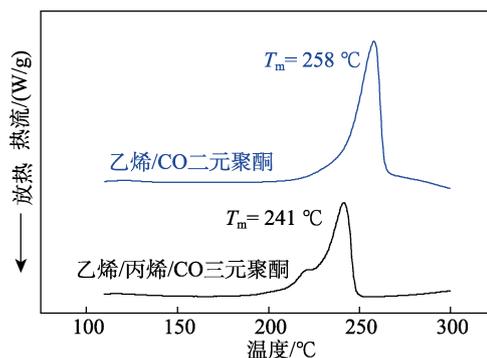


图 6 聚酮的 DSC 曲线  
Fig. 6 DSC curves of polyketone

从图 6 可以看出, 丙烯的插入使聚合物  $T_m$  由原来二元聚酮的 258 °C 显著降低至 241 °C, 与商用钨催化剂制备的聚酮  $T_m$  相当 (180~240 °C) [17], 表明该镍催化剂在乙烯、丙烯与 CO 的三元共聚中也很有效, 可用于生产具有低熔点、易加工的商用聚酮材料。

### 3 结论

设计合成了一系列 PNPO 型阳离子镍配合物, 应用于乙烯与 CO 的交替共聚反应中。

(1) 催化剂转化率与聚酮  $M_n$  随着配体磷端与氧化磷端取代基的给电子能力的增强而升高; 随着抗衡阴离子空间体积的增加而增加。磷端取代基与金属镍中心的弱配位相互作用对聚合活性也有显著的作用。

(2) 胺端为 *N,N*-二甲基对苯基、氧化磷端为二乙氨基、磷端为 2,6-二甲氧基苯基以及抗衡阴离子为四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根离子的配合物 Ni15 具有最佳的催化乙烯/CO 二元共聚反应的活性, 在反应温度 90 °C、反应溶剂为二氯甲烷、 $V(C_2H_4) : V(CO) = 2 : 1$  的最佳反应条件下, Ni15 的转化率为 15982 g/(g Ni)。

(3) Ni15 可以催化乙烯、丙烯与 CO 的三元共聚反应, 制备低熔点 (241 °C)、易加工的商用聚酮材料。

本文可为用于廉价替代金属镍磷氧催化剂的设计奠定理论基础。

#### 参考文献:

- [1] DRENT E, BUDZELAAR P H M. Palladium-catalyzed alternating copolymerization of alkenes and carbon monoxide[J]. *Chemical Reviews*, 1996, 96: 663-681.
- [2] RUBIO A L, GIMENEZ E, GAVARA R, *et al.* Gas barrier changes and structural alterations induced by retorting in a high barrier aliphatic polyketone terpolymer[J]. *Journal Applied Polymer Science*, 2010, 101: 3348-3356.
- [3] ZONG Y L, LI Q K, MU H L, *et al.* Palladium promoted copolymerization of carbon monoxide with polar or non-polar olefinic monomers[J]. *Current Organic Chemistry*, 2021, 25: 287-300.
- [4] DRENT E, BROEKHOVEN J A M V, DOYLE M J. Efficient palladium catalysts for the copolymerization of carbon monoxide with olefins to produce perfectly alternating polyketones[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1991, 417: 235-251.
- [5] WANG G X (王桂霞), GOU T T (苟田田), CHEN D (陈冬). *et al.* Research progress of transition metal complexes catalyzed radical reaction of olefin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(1): 23-33, 43.
- [6] REPPE W, MAGIN A. Production of ketone bodies: US2577208[P]. 1951-12-04.
- [7] KLABUNDE U, TULIP T H, ROE D C, *et al.* Reaction of nickel polymerization catalysts with carbon monoxide[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1987, 334: 141-156.
- [8] JIA X F, ZHANG M R, LI M H, *et al.* Zwitterionic nickel(II) catalyst for CO-ethylene alternating copolymerization[J]. *Organometallics*, 2015, 34: 4798-4801.
- [9] KLABUNDE U, ITTEL S D. Nickel catalysis for ethylene home- and co-polymerization[J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1987, 41: 123-134.
- [10] DESJARDINS S Y, CAVELL K J, HOARE J L, *et al.* Single component N—O chelated arylnickel(II) complexes as ethene polymerisation and CO/ethene copolymerisation catalysts. Examples of ligand induced changes to the reaction pathway[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, 544: 163-174.
- [11] KLAUI W, BONGARDS J, REIB G J. Novel nickel(II) complexes for the catalytic copolymerization of ethylene and carbon monoxide: Polyketone synthesis in supercritical carbon dioxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39: 3894-3896.
- [12] CHEN M, CHEN C L. A versatile ligand platform for palladium- and nickel-catalyzed ethylene copolymerization with polar monomers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57: 3094-3098.
- [13] ZOU C, LIAO D H, PANG W M, *et al.* Versatile PNPO ligands for palladium and nickel catalyzed ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 393: 281-289.
- [14] CHEN S Y, REN B H, LI S H, *et al.* Cationic P,O-coordinated nickel(II) catalysts for carbonylative polymerization of ethylene: Unexpected productivity via subtle electronic variation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(29): 1-6.
- [15] SMITH C R, ZHANG A B, MANS D J, *et al.* (*R*)-3-methyl-3-phenyl-1-pentene via catalytic asymmetric hydrovinylation[J]. *Organic Syntheses*, 2008, 85: 248-266.
- [16] NEUWALD B, CAPORASO L, CAVALLO L, *et al.* Concepts for stereoselective acrylate insertion[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2013, 135: 1026-1036.
- [17] LI S H (李世环). Study on the preparation of green polyketone resins with low melting temperature[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2023.
- [18] CORWIN H, LEO A, TAFT R W. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters[J]. *Chemical Reviews*, 1991, 91: 165-195.
- [19] SVENSSON M, MATSUBARA T, MOROKUMA K. Theoretical study of Pd(II)- and Ni(II)-catalyzed alternating copolymerization of carbon monoxide with ethylene[J]. *Organometallics*, 1996, 15: 5568-5576.
- [20] SHULTZ C S, DESIMONE J M, BROOKHART M. Cationic four- and five- coordinate nickel(II) complexes: Insights into the nickel(II)-catalyzed copolymerization of ethylene and carbon monoxide[J]. *Organometallics*, 2001, 20: 16-18.
- [21] ANGELIS F D, SGAMELLOTTI A, RE N. Four- and five-coordinate CO insertion in the copolymerization of carbon monoxide and olefins catalyzed by diphosphine nickel(II) complexes: A dynamical density functional study[J]. *Organometallics*, 2002, 21: 2036-2040.
- [22] MACCHIONI A, BELLACHIOMA G, CARDACI G, *et al.* Counterion effect on CO/styrene copolymerization catalyzed by cationic palladium(II) organometallic complexes: An interionic structural and dynamic investigation based on NMR spectroscopy[J]. *Organometallics*, 1999, 18: 3061-3069.
- [23] BINOTTI B, BELLACHIOMA G, CARDACI G, *et al.* The effect of counterion/ligand interplay on the activity and stereoselectivity of palladium(II)-diimine catalysts for CO/*p*-methylstyrene copolymerization[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13: 1570-1582.
- [24] CHEN M (陈敏), CHEN C L (陈昶乐). Polar and functionalized polyolefins: New catalysts, new modulation strategies and new materials[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2018, (11): 1372-1384.
- [25] CUI L (崔磊), HU X Q (胡小强), ZHANG Y X (张焱鑫), *et al.* Systematic study of fluorine effect on  $\alpha$ -ketiminato nickel catalyzed ethylene (co)polymerization[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2021, 52(5): 531-540.