

双吡啶亚胺镍/甲基铝氧烷催化降冰片烯的聚合

王媛媛, 祝方明, 林尚安

(中山大学化学与化学工程学院高分子科学研究所, 广州 510275)

摘要 合成了两种双吡啶亚胺镍配合物: 双-*N*-(苯基-1-3,5-二甲基吡啶基亚甲基)苯基亚胺二溴化镍 (Cat. 1) 和双-4-甲氧基-*N*-(苯基-1-3,5-二甲基吡啶基亚甲基)苯基亚胺二溴化镍 (Cat. 2). 研究了 Cat. 1/MAO 和 Cat. 2/MAO 催化体系对降冰片烯 (NBE) 单体聚合的催化性能, 考察了各种聚合条件, 如温度、Al/Ni 摩尔比及催化剂浓度对降冰片烯的催化效率、单体转化率、聚合物分子量及分子量分布的影响. 研究表明, Cat. 1/MAO 和 Cat. 2/MAO 催化体系对降冰片烯聚合具有较高的催化效率, 可达到 10^5 g PNBE/(mol Ni) 数量级, 所得聚降冰片烯 (PNBE) 的重均分子量在 10^5 以上, 分子量分布指数在 2 左右. 聚合产物的 $^1\text{H NMR}$ 和 FTIR 谱分析结果表明, 该聚合反应是以单体的乙烯基加成聚合机理进行的.

关键词 双吡啶亚胺镍配合物; 聚降冰片烯聚合; 乙烯基加成聚合

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)08-1684-05

降冰片烯 (NBE) 是一种重要的环烯烃单体, 因其特殊的环状结构可以开环易位聚合 (ROMP)^[1]、阳离子或自由基聚合^[2] 及乙烯基配位聚合 (加成聚合)^[3] 三种方式进行聚合. 每种聚合方式得到的聚合产物的结构和性质都不同于其它两种. 经乙烯基配位聚合机理得到聚降冰片烯 (PNBE) 是一类高性能的聚合物. 它与开环易位聚合机理得到的聚合物不同, 乙烯基配位聚合仅打开环上的 π 键而不会发生开环反应, 聚合物链骨架结构中不含有双键, 而且链单元保留了聚合单体的环状结构. 这种链骨架含环状结构的聚合物分子链间的作用力非常大, 具有很高的耐热性、良好的力学性能、高透明性、低介电常数、低吸水性和高阻隔性、抗酸碱和耐化学腐蚀等优异性能.

在甲基铝氧烷 (MAO) 的活化下, 茂金属虽然也可催化降冰片烯聚合反应, 但活性较低, 而且所得聚降冰片烯为高熔点的结晶性聚合物, 一般溶解性较差, 甚至完全不溶于普通的烃类溶剂中, 也不能熔融加工^[4]. 而最近几年兴起的后过渡金属催化剂能够催化环烯烃进行乙烯基加成聚合, 而且得到的聚合物具有良好的溶解性. 近期国内外将研究的热点之一放在用后过渡金属镍和钯配合物为催化剂制备环烯烃 (如降冰片烯) 的加成聚合物上^[5]. 钯催化剂对降冰片烯聚合具有很高的催化活性, 所得聚降冰片烯溶于氯苯等有机溶剂, 但钯催化剂的成本较高. 近年来人们努力研究高效镍系催化剂, 但已见文献报道的高活性镍系催化剂相对较少^[6~11]. 本文合成了两种吡啶亚胺配体 *N*-(苯基-1-3,5-二甲基吡啶基亚甲基)苯基亚胺和 4-甲氧基-*N*-(苯基-1-3,5-二甲基吡啶基亚甲基)苯基亚胺及对应的两种双配体镍配合物, 研究了两种镍配合物在 MAO 作用下对 NBE 聚合的催化性能. 这两种新型催化体系的特点是 NBE 按乙烯基配位聚合方式进行, 具有较高的催化活性, 所得 PNBE 的分子量较高, 分子量分布较窄, 具有很好的耐热性能, 并且可溶于环己烷、氯苯及多氯苯等溶剂.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲苯、二氯甲烷和正己烷为分析纯, 广州化学试剂厂, 使用前经严格除水纯化; 苯胺、对甲氧基苯胺和苯甲酰氯, 上海国药试剂公司; 3,5-二甲基吡啶 (纯度 99%), Alfa Aecar 公司; 三乙胺, 分析纯,

收稿日期: 2007-12-13.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20734004, 20674097) 和广东省自然科学基金 (批准号: 039184) 资助.

联系人简介: 林尚安, 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事聚烯烃优质材料合成及功能高分子研究.

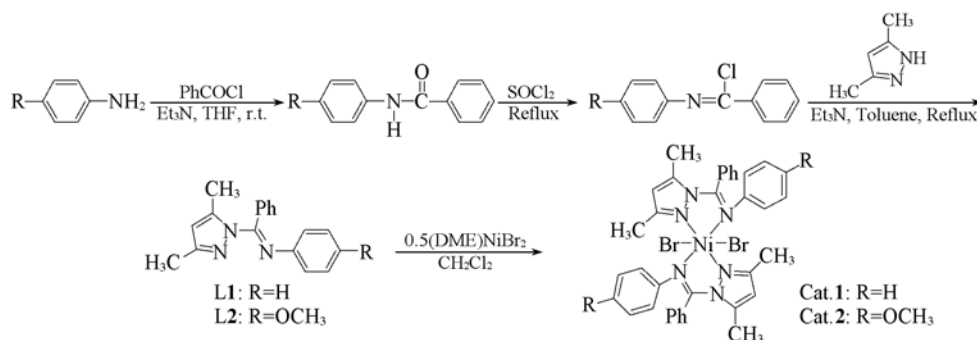
E-mail: ceszfm@mail.sysu.edu.cn

天津化学试剂厂; 氯化亚砷和四氢呋喃, 分析纯, 广州化学试剂厂; 降冰片烯为 Aldrich 试剂, 在 60 °C 下经金属钾熔融干燥并回流 12 h 后蒸出, 配成 0.4 g/mL 甲苯溶液待用; MAO 用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 部分水解三甲基铝 (AlMe_3) 自制 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 摩尔比 1.3); (DME) NiBr_2 按文献[12]方法自制.

^1H NMR 表征采用美国 Varian 公司 Mercury-Plus 300 型核磁共振谱仪, 常温测试, 溶剂为氘代氯仿和氘代邻二氯苯, TMS 为内标. 元素分析采用德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪进行. FAB-MS 表征采用 VG ZAB-HS 扫描仪, 3-硝基苄醇为基体. 红外光谱 (FTIR) 分析采用 Nicolet 205 FTIR 红外光谱仪, KBr 压片法测定. 热失重分析 (TGA) 采用 NETZSCH 公司的 TG-209 型热失重分析仪测定, N_2 气氛, 升温速率 20 °C/min, 在 50 ~ 600 °C 范围内记录失重曲线. 示差扫描量热 (DSC) 分析采用 Perkin-Elmer 公司 MDSC TA-2910 差热扫描仪测定, N_2 气氛, 以 20 °C/min 升温速率升温至 350 °C, 恒温 2 min, 以 20 °C/min 降温至 20 °C, 再以 10 °C/min 升温至 350 °C, 记录二次升温曲线. 聚合物分子量及分子量分布采用 Waters Alliance GPC 2000 型凝胶色谱仪测定, 溶剂为 1,2,4-三氯苯, 测试温度为 135 °C, 流速为 1.0 mL/min, 并用标准的聚苯乙烯样品校正.

1.2 配体和配合物的合成与表征

参考文献[13]方法, 合成了两个吡唑亚胺配体 **L1** 和 **L2** (Scheme 1).



Scheme 1 Synthesis route of pyrazolylimine ligands and bispyrazolylimine nickel complexes

1.2.1 *N*-(苯基-1,3,5-二甲基吡唑基亚甲基)苯基亚胺 (**L1**) 的制备 室温下将苯胺 (1.5 mL, 12 mmol) 加入到 50 mL 四氢呋喃溶剂中, 然后加入三乙胺 (2.0 mL, 14.6 mmol) 和苯甲酰氯 (1.4 mL, 12.4 mmol), 混合, 于室温搅拌 12 h. 反应结束后, 过滤除去 $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$, 减压除去四氢呋喃, 得到白色固体酰胺. 向酰胺 (1.97 g, 10.0 mmol) 中滴加氯化亚砷 (1.1 mL, 15.1 mmol), 于 80 °C 回流反应 2 h, 减压除去未反应的氯化亚砷, 加入 50 mL 甲苯、三乙胺 (1.7 mL, 12.2 mmol) 和 3,5-二甲基吡唑 (0.96 g, 10.0 mmol), 于室温反应 12 h. 反应结束后, 过滤除去 $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$, 减压除去溶剂甲苯, 所得固体用正己烷重结晶, 得淡黄色晶体 (**L1**) 2.14 g (7.78 mmol), 产率为 77.8%. 元素分析 (%) 实测值 ($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3$ 计算值): C 78.22 (78.52), H 6.25 (6.22), N 15.23 (15.26). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.67 ~ 7.64 (d, 2H, Ar—H); 7.50 ~ 7.39 (m, 3H, Ar—H); 7.20 ~ 7.08 (m, 2H, Ar—H); 6.81 ~ 6.71 (m, 3H, Ar—H); 5.80 (s, 1H, Pz—H); 2.28 (s, 3H, Pz— CH_3); 1.78 (s, 3H, Pz— CH_3). FAB⁺-MS, m/z : 274, 275, 276, [M^+]; 196, 197, 198, [M^+ -Ph]; 179, 180, 181, [M^+ - $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2$].

1.2.2 4-甲氧基-*N*-(苯基-1,3,5-二甲基吡唑基亚甲基)苯基亚胺 (**L2**) 的制备 制备方法和 **L1** 相同, 酰胺 3.41 g (15.0 mmol), 3,5-二甲基吡唑 1.44 g (15.0 mmol). 产物用石油醚/乙酸乙酯 (体积比 5/1) 为淋洗剂通过柱层析分离, 除去溶剂, 得黄色粘稠物 (**L2**) 2.69 g (8.8 mmol), 产率为 58.6%. 元素分析 (%) 实测值 ($\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ 计算值): C 74.41 (74.73); H 6.25 (6.27); N 13.70 (13.76); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.65 ~ 7.62 (d, 2H, Ar—H); 7.48 ~ 7.37 (m, 3H, Ar—H); 6.78 ~ 6.67 (m, 4H, Ar—H); 5.84 (s, 1H, Pz—H); 3.78 (s, 3H, OCH_3); 2.31 (s, 3H, Pz— CH_3); 1.77 (s, 3H, Pz— CH_3). FAB⁺-MS, m/z : 304, 305, 306, 307, [M^+]; 226, [M^+ -Ph]; 210, 211, 212, [M^+ - $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2$].

1.2.3 双-*N*-(苯基-1,3,5-二甲基吡唑基亚甲基)苯基亚胺二溴化镍 (Cat. 1) 的制备 在 N_2 气保护下, 将 4.0 mmol **L1** 加到反应瓶中, 用 40 mL 干燥 CH_2Cl_2 溶解配体. 加入 2.0 mmol (DME) NiBr_2 , 于室温搅

拌 18 h. 反应结束后, 减压除去部分溶剂, 加正己烷沉淀配合物. 真空干燥称量. Cat. **1** 为绿色固体, 产率 96.2%. 元素分析 (%) 实测值 ($C_{36}H_{34}N_6NiBr_2$ 计算值): C 56.42 (56.17); H 4.28 (4.46); N 10.62 (10.93). FAB⁺-MS, m/z : 687, 689, 691, $[M^+-Br]$; 608, 610, $[M^+-2Br]$; 411, 412, 413, 414, 415, $[M^+-Br-L1]$; 331, 332, 333, 334, 335, $[M^+-2Br-L1]$; 180, 181, $[L1-C_5H_7N_2]^+$.

1.2.4 双-4-甲氧基-*N*-(苯基-1,3,5-二甲基吡唑基亚甲基)苯基亚胺二溴化镍 (Cat. **2**) 的制备 制备方法同 Cat. **1**. Cat. **2** 为绿色固体, 产率 98.0%. 元素分析 (%) 实测值 ($C_{38}H_{38}N_6O_2NiBr_2$ 计算值): C 55.40 (55.01); H 4.63 (4.26); N 9.73 (10.14). FAB⁺-MS, m/z : 746, 748, $[M^+-Br]$; 668, $[M^+-2Br]$; 441, 442, 443, 444, 445, $[M^+-Br-L2]$; 362, 363, 364, 365, $[M^+-2Br-L2]$; 210, 211, $[L2-(C_5H_7N_2)]^+$.

1.3 降冰片烯的聚合

所有聚合实验均在严格无水、无氧的条件下进行. 将装有磁搅拌子的带有支口的 50 mL 聚合瓶在抽真空下用红外灯烘烤 1 h, 除尽水分和空气, 冷却时用氮气置换 3 次后再充氮气至瓶内有稍许正压, 依次加入计量的 MAO、甲苯、降冰片烯及催化剂溶液, 保持总体积为 16 mL. 恒温搅拌聚合反应, 加入体积分数为 10% 的盐酸-乙醇溶液终止反应, 并沉淀 24 h, 所得聚合物用乙醇洗涤 3 次后, 于 60 °C 下真空干燥至恒重, 称量聚合产物, 计算催化效率, 并进行相关表征.

2 结果与讨论

2.1 聚合温度和 Al/Ni 摩尔比对聚合的影响

聚合温度对催化效率和单体转化率的影响很大(表 1), 在 20 ~ 80 °C 范围内, Cat. **1**/MAO 和 Cat. **2**/MAO 体系对降冰片烯聚合都显示出较高的催化效率. 随着聚合温度的升高, 这两个催化体系的催化效率先升高后降低. 升高温度有助于提高单体转化率和催化效率, 但是进一步升高温度, 则会降低催化效率. 对于这两个催化体系, 催化效率均在 60 °C 时达到最大值, 分别为 5.35×10^5 g PNBE/(mol Ni) (Cat. **1**) 和 4.91×10^5 g PNBE/(mol Ni) (Cat. **2**). 聚合温度对聚合物的分子量和分子量分布也有很大的影响, 随着温度的升高, 聚合物的分子量降低, 分子量分布变宽. 通常聚合物分子量的大小是链增长反应与各种链转移反应竞争的结果, 随着聚合温度的升高, 由于链转移活化能大于链增长活化能, 链转移速率比链增长速率增加得快, 导致聚合物分子量降低. 因此, 随着聚合温度的升高, 聚合物的分子量会降低. 从表 1 还可见, 在相同的条件下, Cat. **1** 的催化效率比 Cat. **2** 的高. 这可能是给电子基团—OCH₃ 的作用使得镍活性中心周围的电子云密度较高, 不利于降冰片烯单体的配位和插入的缘故.

Table 1 Influences of temperature on nobornene polymerization with Cat. **1**/MAO and Cat. **2**/MAO catalytic systems^a

Catalyst	Run	$t_p/^\circ\text{C}$	C. E. ^b	Yield (%)	M_w	M_w/M_n
Cat. 1	1-1	20	3.43	53.4	8.93×10^5	1.79
	1-2	40	4.65	72.6	4.21×10^5	2.05
	1-3	60	5.35	83.4	4.12×10^5	2.36
	1-4	80	2.88	44.9	2.35×10^5	2.49
Cat. 2	2-1	20	0.93	14.6	8.13×10^5	1.97
	2-2	40	1.75	27.4	6.62×10^5	2.22
	2-3	60	4.91	76.6	6.25×10^5	2.36
	2-4	80	2.14	33.4	2.76×10^5	2.44

a. Polymerization conditions: solvent, toluene; total volume 16 mL; 5.0 μmol catalyst; 3.2 g NBE; time = 30 min; $n(\text{Al})/n(\text{Ni}) = 1000$; b. catalytic efficiency, in units of 10^5 g PNBE/(mol Ni).

Table 2 Influences of Al/Ni molar ratio on nobornene polymerization with Cat. **1**/MAO and Cat. **2**/MAO catalytic systems^a

Catalyst	Run	Molar ratio of Al to Ni	C. E. ^b	Yield (%)	M_w	M_w/M_n
Cat. 1	1-5	400	1.86	29.0	5.75×10^5	2.24
	1-6	800	4.34	67.8	4.27×10^5	2.32
	1-2	1000	4.65	72.6	4.21×10^5	2.05
	1-7	1200	4.39	68.1	3.72×10^5	2.26
Cat. 2	2-5	400	0.57	8.8	6.54×10^5	2.13
	2-6	800	1.69	26.4	6.88×10^5	2.07
	2-2	1000	1.75	27.4	6.62×10^5	2.22
	2-7	1200	1.13	17.5	6.14×10^5	2.42

a. Polymerization conditions: solvent, toluene; total volume 16 mL; 5.0 μmol catalyst; 3.2 g NBE; time = 30 min; $n(\text{Al})/n(\text{Ni}) = 1000$; b. catalytic efficiency, in units of 10^5 g PNBE/(mol Ni).

Al/Ni 摩尔比对双吡唑亚胺镍/MAO 催化体系的催化效率、聚合物的分子量和分子量分布有一定的影响, 不同 Al/Ni 摩尔比对催化降冰片烯聚合的影响列于表 2. 结果表明, Cat. **1** 和 Cat. **2** 必须在

MAO 的作用下才对降冰片烯聚合显示出活性. 随着 Al/Ni 摩尔比的增加, Cat. 1/MAO 和 Cat. 2/MAO 催化体系的催化效率先增加后降低, 对于这两个催化体系, 最佳 Al/Ni 摩尔比为 1000. 从表 1 和表 2 可见, 所得聚降冰片烯的分子量较高, 这是由于在双吡啶亚胺镍/MAO 催化体系降冰片烯聚合过程中, 降冰片烯单体的聚合增长链在结构上不具备发生 β -H 转移的条件, 难以发生链转移所致.

2.2 催化剂浓度对聚合的影响

在聚合温度为 40 °C、Al/Ni 摩尔比为 1000 时, 不同催化剂浓度对 Cat. 1/MAO 体系催化降冰片烯聚合的影响如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 在选定的条件下, 催化剂浓度的变化对 Cat. 1 的影响很大. 当镍催化剂浓度较低时 (2.5×10^{-4} mol/L), 体系的催化效率和单体转化率均较低; 提高催化剂浓度, 聚合速率加快, 体系催化效率和单体转化率都在增加; 当催化剂浓度达到 3.13×10^{-4} mol/L 时, 催化效率达到最高 [4.65×10^5 g PNBE/(mol Ni)], 此时单体转化率为 72.6%; 进一步提高镍催化剂的浓度, 催化效率降低, 而单体转化率稍有升高. 这是由于随着催化剂浓度的进一步增大, 单体转化速率加快, 聚合体系粘度增大, 单体向活性中心扩散受阻, 因而导致催化效率降低.

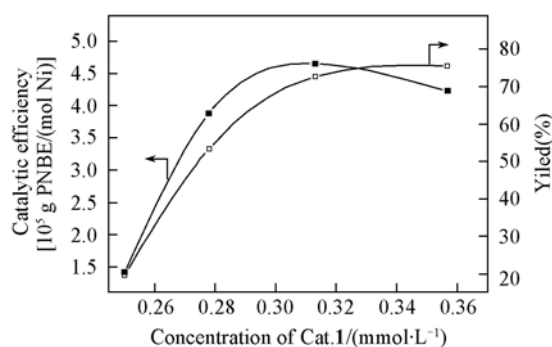


Fig. 1 Influences of concentration of Cat. 1 on polymerization of NBE in the presence of MAO

Polymerization conditions: toluene solvent; total volume 16 mL; 3.2 g NBE; $t_p = 40$ °C; Al/Ni molar ratio; 1000; time; 30 min.

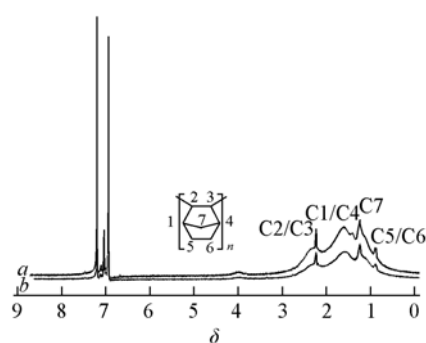


Fig. 2 ^1H NMR spectra of polynorbornene in *o*-dichlorobenzene- d_4 obtained by Cat. 1/MAO (a) and Cat. 2/MAO (b) catalytic systems
a, b are Run 1-1 and Run 2-1 in Table 1, respectively.

2.3 聚合物的表征

研究发现, 双吡啶亚胺镍/MAO 体系在不同条件下催化 NBE 聚合得到的 PNBE 结构相似, 其 ^1H NMR 图谱如图 2 所示. 由 ^1H NMR 可见, 在 δ 0.8 ~ 3.0 范围内出现的峰为脂肪氢的共振峰, 可分别归属为 C5/C6 上的亚甲基氢、桥碳 C7 的亚甲基氢、C1/C4 上次甲基氢和 C2/C3 上次甲基氢产生的共振峰. 此外, 在 δ 5.0 ~ 6.0 范围内未出现由开环易位聚合反应得到产物的双键共振峰, 参照文献 [14] 的结果, 说明双吡啶亚胺镍/MAO 体系催化 NBE 聚合是按 2,3-位碳双键配位加成聚合方式进行的, 聚合产物为乙烯基加成产物而没有开环聚合产物. 图 3 是 Cat. 1/MAO 和 Cat. 2/MAO 催化体系得到降冰片烯聚合物的 FTIR 光谱图. 从图 3 可知, 1450 cm^{-1} 是亚甲基的 C—H 不对称变形振动, 941 cm^{-1} 处的吸收峰为 NBE 加成聚合物的双环 [2.2.1] 庚烷的环的吸收峰 [15]. 在 $1620 \sim 1680\text{ cm}^{-1}$ 之间没有出现双

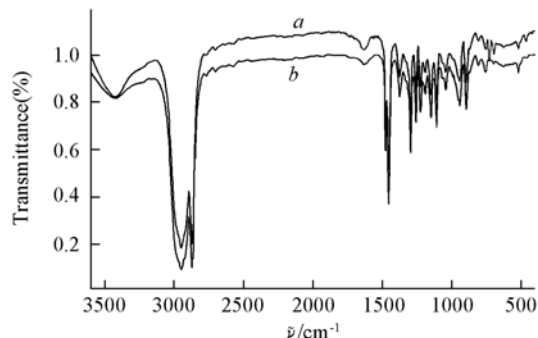


Fig. 3 FTIR spectra of polynorbornene obtained by Cat. 1/MAO (a) and Cat. 2/MAO (b) catalytic systems

a, b are Run 1-1 and Run 2-1 in Table 1, respectively.

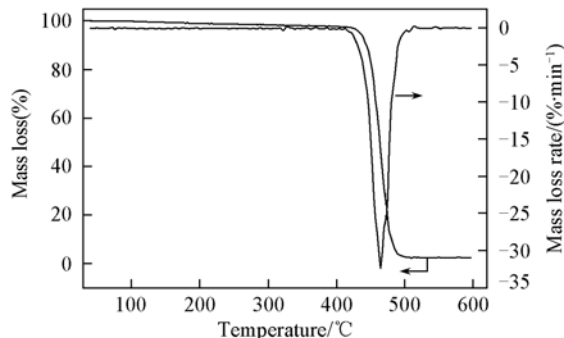


Fig. 4 TG and DTG curves of polynorbornene (Run 1-1 in Table 1)

键的伸缩振动吸收峰, 在 996 cm^{-1} (反式 C=C 的面外摇摆振动) 和 735 cm^{-1} (顺式 C=C 的面外摇摆振动) 处也没有出现 NBE 开环易位聚合物中双键反式和顺式结构的面外摇摆振动的特征吸收峰^[16], 因此, 我们认为所得聚合产物 PNBE 是按乙烯基加成聚合方式进行的, 为乙烯基加成聚合产物. 聚降冰片烯的热失重图见图 4. 在温度升高到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 聚合物开始有明显的失重, 说明双吡啶亚胺镍催化剂体系催化聚合得到的 PNBE 具有很好的热稳定性. 从热重微分曲线可以看出, 在 $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右聚合物的分解速率达到最大, 此时失重约 45.8% ; 在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右分解基本结束 (失重 $>90\%$). 对 PNBE 进行 DSC 测试, 结果表明, 在 $0\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 聚降冰片烯的 DSC 曲线上没有热量吸收的信号, 没有测得其玻璃化转变温度. 由于降冰片烯加成聚合物的玻璃化转变温度 t_g 非常接近它的分解温度, 因此难以测得其玻璃化转变温度.

参 考 文 献

- [1] Andersen A. W. , Merkling N. G. . Polymeric bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, US 2721189[P] , 1955
- [2] Kennedy J. P. , Makowski H. S. . J. Macromol. Sci. Chem. [J] , 1967, **1**(3) : 345—370
- [3] Seehof N. , Mehler C. , Breuning S. , *et al.* . J. Mol. Catal. [J] , 1992, **76** : 219—228
- [4] Kaminsky W. . Micromol. Chem. Phys. [J] , 1996, **197** : 3907—3945
- [5] Janiak C. , Lassahn P. G. . J. Mol. Cat. A; Chem. [J] , 2001, **166** : 193—209
- [6] Berchtold B. , Lozan V. , Lassahn P. G. , *et al.* . J. Polym. Sci. , Part A: Poly. Chem. [J] , 2002, **40** : 3604—3614
- [7] Bao F. , Lue X. Q. , Kang B. S. , *et al.* . Eur. Poly. J. [J] , 2006, **42** : 928—934
- [8] Carlin C. , Martinelli M. , Maria G. A. M. , *et al.* . J. Poly. Sci. , Part A: Poly. Chem. [J] , 2006, **44** : 1514—1521
- [9] He X. H. , Wu Q. . J. Appl. Polym. Sci. [J] , 2006, **101** : 4172—4180
- [10] Sun Z. G. , Zhu F. M. , Wu Q. , *et al.* . J. Appl. Organomet. Chem. [J] , 2006, **20** : 175—180
- [11] SUN Zheng-Guang(孙争光) , ZHU Fang-Ming(祝方明) , LIN Shang-An(林尚安) . Acta Polymerica Sinica(高分子学报)[J] , 2007, (1) : 59—63
- [12] Hart W. P. . The Preparation and Reactivity of Functionally Substituted Cyclopentadienyl Transition Metal Compounds[D] , University of Massachusetts Amherst, Doctoral Dissertation, 1981
- [13] Shroff J. R. , Bandurco V. , Desai R. , *et al.* . J. Med. Chem. [J] , 1981, **24** : 1521—1525
- [14] Haselwander T. F. A. , Heitz W. . Macromol. Rapid Commun. [J] , 1997, **18** : 689—697
- [15] Kennedy J. P. , Makowski H. S. . J. Macromol. Sci. Chem. [J] , 1967, **1** : 345—370
- [16] Tsujino T. , Saeguss T. , Furukawa J. . Macromol. Chem. [J] , 1965, **85** : 71—79

Norbornene Polymerization Catalyzed by Bispyrazolylimineylimine Nickel(II)/MAO Catalytic Systems

WANG Yuan-Yuan, ZHU Fang-Ming, LIN Shang-An*

(Institute of Polymer Science, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Two bispyrazolylimine nickel complexes [bis-*N*-(phenyl-1,3,5-dimethylpyrazolylmethylene) phenylimine nickel dibromide] (Cat. **1**) and [bis-4-methoxy-*N*-(phenyl-1,3,5-dimethylpyrazolylmethylene) phenylimine nickel dibromide] (Cat. **2**) were synthesized. Norbornene polymerization catalyzed by Cat. **1**/MAO and Cat. **2**/MAO systems was investigated. The catalytic efficiency, molecular weight and molecular weight distribution were influenced by the polymerization conditions, such as the polymerization temperature, Al/Ni molar ratio and catalyst concentration. The results show that Cat. **1**/MAO and Cat. **2**/MAO systems displayed a high catalytic efficiency with $10^5\text{ g PNBE}/(\text{mol Ni})$ magnitude order. The molecular weights of PNBE were higher than 10^5 and the molecular weight distributions were around 2. According to $^1\text{H NMR}$ and the FTIR spectra, the mechanism of the norbornene polymerization is vinyl-addition type polymerization.

Keywords Bispyrazolylimine nickel complexes; Norbornene polymerization; Vinyl-addition type polymerization (Ed. : D, Z)