

吡啶亚胺镍配合物的合成、表征及催化1,3-丁二烯聚合

韩超^a 刘恒^b 杨凤^{a*} 胡雁鸣^b 张学全^{b*}

(^a沈阳化工大学材料科学与工程学院 沈阳 110142;

^b中国科学院长春应用化学研究所,中国科学院合成橡胶重点实验室 长春 130022)

摘要 合成了一系列吡啶亚胺二齿 Ni(II) 配合物(4a~4e),并通过红外光谱、元素分析及单晶衍射等对配合物进行了表征。配合物 4b 属于单斜晶系,以 Ni 原子为中心形成扭曲的三角双锥构型。该系列配合物在倍半乙基氯化铝(EASC)的活化下,对 1,3-丁二烯聚合表现出较高的顺-1,4 选择性,得到了相对分子质量为 4500~9000、顺-1,4 含量在 91% 左右的液体聚丁二烯。随着取代基空间位阻的增大,催化活性逐渐减低。进一步详细研究了 Al/Ni 摩尔比和温度对聚合的影响。在 20~60 °C 范围内,催化活性随着聚合温度的升高而提高,聚合温度为 80 °C 时,聚合物收率仅略有降低,表明该系列催化剂产生的活性中心具有良好的高温稳定性。

关键词 吡啶亚胺;镍配合物;液体聚丁二烯;配位聚合

中图分类号:O632.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)08-0909-07

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.08.140425

液体橡胶作为合成橡胶的一个重要品种,可用于制造密封胶和胶黏剂等产品^[1-3]。其中二烯烃(丁二烯、异戊二烯)类液体橡胶因其与天然橡胶和顺丁橡胶等有良好的相容性,可替代低分子油类作为这些橡胶的增塑剂或软化剂,并可在硫化过程中参与交联反应。这种反应型增塑剂在制品中不会发生迁移、挥发,也不会被溶剂抽出,从而使硫化胶获得良好的物理机械性能和化学稳定性。

目前,二烯类液体橡胶主要采用自由基和阴离子聚合技术制备,但聚合物的立构规整性不能得到很好的控制^[4-7]。采用配位聚合方法,可制备高顺-1,4 结构含量的液体橡胶。本实验室曾采用吡啶双亚胺酰氯 Ni(II)/倍半乙基氯化铝(EASC)^[8]和 Nd(Oi-Pr)₃/AlR₃/RCl^[9]催化体系制备了液体聚丁二烯,但顺-1,4 结构含量均偏低(<80%)。本文合成了一系列新型吡啶亚胺 Ni(II) 配合物,在倍半乙基氯化铝(EASC)活化下催化丁二烯聚合,制备了相对分子质量为 4500~9000、顺-1,4 结构含量为 89.5%~91.1% 的液体聚丁二烯,并考察了配体空间位阻、聚合时间和温度等条件对丁二烯聚合的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

所用溶剂均经二苯甲酮/钠或氢化钙回流后蒸出使用。1,3-丁二烯由中国石油锦州分公司提供,用前经串联的氢氧化钠和硅胶柱精制;2,6-二甲基苯胺(Aladdin),纯度 97%;二氯亚砷,纯度 99.5%;苯甲酰氯,纯度 99.5%(Aladdin);三乙胺,纯度 99%(北京试剂厂);NiBr₂·DME,纯度 97%(德国 Aldrich 公司);2,6-二异丙基苯胺,纯度 90+% ;吡啶,纯度 98%;3,5-二甲基吡啶,纯度 99%;3,5-二苯基吡啶,纯度 98%(美国 Alfa 公司),直接使用;倍半乙基铝(Al₂Et₃Cl₃,EASC)购于 Akzo Nobel 公司,经甲苯稀释至 1.0 mol/L 后使用。

BRUKE Vertex-70 型傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司),KBr 涂膜;Unity-400 型核磁共振仪(美

2014-12-12 收稿,2015-01-19 修回,2015-04-02 接受

国家自然科学基金青年科学基金项目(51203092)资助项目

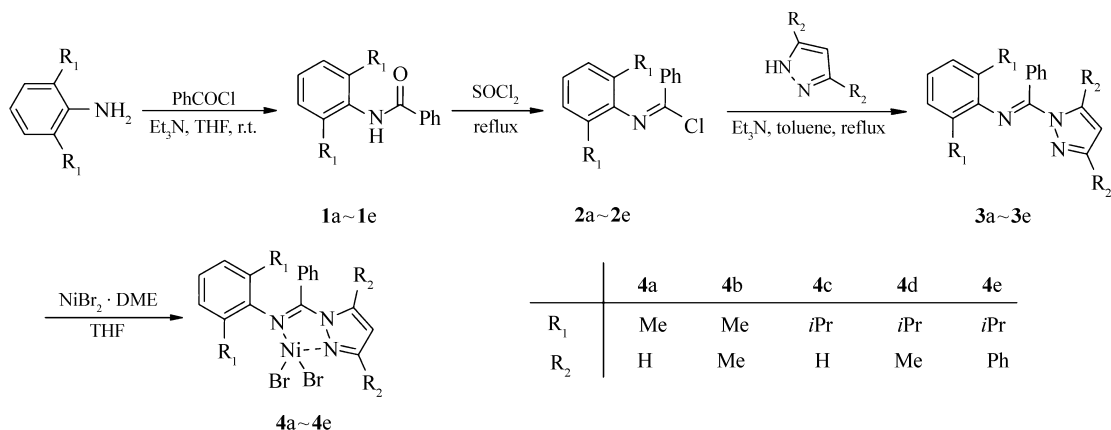
通讯联系人:杨凤,副教授;Tel:024-89388092;Fax:024-89388092;E-mail:yf18231@163.com;研究方向:烯烃可控聚合

共同通讯联系人:张学全,研究员;Tel:0431-85262303;Fax:0431-85262303;E-mail:xqzhang@ciac.ac.cn;研究方向:烯烃可控聚合

国 Varian 公司),以 CDCl_3 或 DMSO 为溶剂, TMS 为内标; Waters 515 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司),以四氢呋喃为流动相,流速为 1.0 mL/min ,以窄分布聚苯乙烯标准样品为内标; Series II CHN/O 2400 型元素分析仪(美国 PERKIN ELMER 公司)。Bruker Smart Apex 型 X 射线单晶衍射仪(德国布鲁克公司),低温(-88.5°C)或常温下测定。CCD 检测器, $\text{MoK}\alpha$ 射线为光源,波长为 0.071073 nm 。晶系和晶胞参数等由 SMART 程序确定,用 SAINT 和 SADABS 对衍射数据进行初步处理,采用 SHELXTL-97 软件解出。

1.2 配体及配合物的合成

配体 **3a~3e** 按文献[10]方法制备,配体 **3a~3e** 和配合物 **4a~4e** 的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of complexes **4a~4e**

配体 **3a** 的合成:室温下将 2,6-二甲苯胺(3.2 g, 26.4 mmol)加入到 50 mL 四氢呋喃溶剂中,加入三乙胺(4.2 mL, 30 mmol),通过恒压漏斗滴加苯甲酰氯(2.8 mL, 24 mmol),于室温下搅拌 12 h。反应结束后,过滤掉 $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$,减压除去四氢呋喃,得到的固体经己烷洗两次后,过滤、干燥,得到白色固体 **1a**(5.2 g),产率 96.3%。化合物 **1a**(2 g, 8.9 mmol)置于 50 mL 甲苯中,向其中滴加二氯亚砷(1 mL, 13.3 mmol),于 80°C 回流反应 4 h,减压除去未反应的二氯亚砷和甲苯,加入 50 mL 甲苯、三乙胺(1.5 mL, 10.8 mmol)和吡啶(0.61 g, 8.9 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,所得固体用正己烷重结晶,得到黄绿色晶体 **3a**(0.53 g),产率 21.6%。元素分析实测值($\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3$ 计算值)/%: C 78.34(78.52), H 6.26(6.22), N 15.4(15.26)。 ^1H NMR(400 MHz, DMSO), δ : 8.68(s, 1H, Pz—H); 7.74(s, 1H, Pz—H); 7.36~6.78(m, 8H, Ar—H), 1.99(s, 6H, Ar— CH_3)。

配体 **3b** 的合成方法与 **3a** 相同,收率 55.2%。元素分析实测值($\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3$ 计算值)/%: C 79.12(79.17), H 7.01(6.98), N 13.87(13.85)。 ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3), δ : 7.29~7.12(m, 5H, Ar—H); 6.91~6.82(m, 3H, Ar—H); 6.05(s, 1H, Pz—H); 2.62(s, 3H, Pz— CH_3); 2.22(s, 3H, Pz— CH_3); 2.06(s, 6H, Ar— CH_3)。

配体 **3c** 的合成方法与 **3a** 相同,收率 25.2%。元素分析实测值($\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3$ 计算值)/%: C 79.68(79.72), H 7.61(7.6), N 12.71(12.68)。 ^1H NMR(400 MHz, DMSO), δ : 8.61(s, 1H, Pz—H); 7.76(s, 1H, Pz—H); 7.64~6.98(m, 8H, Ar—H); 6.63(s, 1H, Pz—H); 2.84(s, 2H, *i*-Pr—H); 1.06~0.89(d, 12H, *i*-Pr— CH_3)。

配体 **3d** 的合成方法与 **3a** 相同,收率 60.1%。元素分析实测值($\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3$ 计算值)/%: C 80.11(80.18), H 8.08(8.13), N 11.81(11.69)。 ^1H NMR(400 MHz, DMSO), δ : 7.28~6.99(m, 8H, Ar—H); 6.18(s, 1H, Pz—H); 3.24(s, 3H, Pz— CH_3); 2.89(m, 2H, *i*-Pr—H); 2.09(s, 3H, Pz— CH_3); 1.07~0.89(d, 12H, *i*-Pr— CH_3)。

配体 **3e** 的合成方法与 **3a** 相同,收率 15.2%。元素分析实测值($\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{N}_3$ 计算值)/%: C 84.39(84.43), H 6.91(6.88), N 8.68(8.69)。 ^1H NMR(400 MHz, DMSO), δ : 7.8~6.94(m, 18H, Ar—H);

2. 73 (m, 2H, *i*-Pr—H); 1. 23 ~ 0. 73 (m, 12H, *i*-Pr—CH₃)。

配合物 **4a** 的合成: 参照文献[8]方法, 在 N₂ 气保护下, 向装有搅拌子的圆底烧瓶中依次加入配体 **3a** (0. 2 g, 0. 73 mmol)、NiBr₂·DME (0. 224 g, 0. 73 mmol) 和 THF (3 mL), 搅拌 4 h, 减压抽去部分溶剂, 加入大量乙醚后析出沉淀, 过滤得到浅绿色粉末, 经真空干燥处理, 产率 82%。元素分析实测值 (C₁₈H₁₇N₃Br₂Ni 计算值)/% : C 43. 51 (43. 78), H 3. 36 (3. 47), N 8. 36 (8. 51)。FTIR (KBr), σ/cm^{-1} : 2926, 2856, 1636, 1533, 1492, 1446, 1403, 1360, 1320, 1209, 1164, 1096, 1059, 1001, 945, 913, 767, 702。

配合物 **4b** 的合成方法与 **4a** 类似。由配体 **3b** 与 NiBr₂·DME 在 THF 中反应得到黄棕色粉末, 收率 77. 9%。元素分析实测值 (C₂₀H₂₁N₃Br₂Ni 计算值)/% : C 45. 89 (46. 03), H 3. 92 (4. 06), N 7. 88 (8. 05)。FTIR (KBr), σ/cm^{-1} : 3110, 3045, 3002, 2924, 1615, 1591, 1567, 1494, 1443, 1386, 1365, 1214, 1176, 1160, 1123, 1092, 1059, 992, 921, 846, 832, 797, 780, 746, 703。

配合物 **4c** 的合成方法与 **4a** 类似。由配体 **3c** 与 NiBr₂·DME 在 THF 中反应得到淡绿色粉末, 收率 71. 2%。元素分析实测值 (C₂₂H₂₅N₃Br₂Ni 计算值)/% : C 47. 93 (48. 05), H 4. 49 (4. 58), N 7. 51 (7. 64)。FTIR (KBr), σ/cm^{-1} : 2974, 2945, 2865, 1638, 1534, 1492, 1458, 1425, 1406, 1381, 1357, 1328, 1210, 1158, 1094, 1059, 1002, 945, 915, 773, 706。

配合物 **4d** 的合成方法与 **4a** 类似。由配体 **3d** 与 NiBr₂·DME 在 THF 中反应得到紫红色粉末, 收率 80. 1%。元素分析实测值 (C₂₄H₂₉N₃Br₂Ni 计算值)/% : C 49. 77 (49. 87), H 5. 9 (5. 06), N 7. 11 (7. 27)。FTIR (KBr), σ/cm^{-1} : 2965, 2869, 1612, 1562, 1489, 1458, 1447, 1383, 1362, 1335, 1319, 1205, 1178, 1155, 1131, 1099, 1066, 992, 933, 819, 797, 771, 749, 717。

配合物 **4e** 的合成方法与 **4a** 类似。由配体 **3e** 与 NiBr₂·DME 在 THF 中反应得到浅绿色粉末, 收率 65. 8%。元素分析实测值 (C₃₄H₃₃N₃Br₂Ni 计算值)/% : C 58. 93 (58. 16), H 4. 63 (4. 74), N 5. 89 (5. 98)。FTIR (KBr), σ/cm^{-1} : 2971, 2865, 1625, 1560, 1508, 1486, 1460, 1403, 1349, 1327, 1307, 1281, 1173, 1154, 1080, 1026, 941, 921, 804, 757, 727, 693。

1.3 聚合反应

聚合反应在经真空烘烤并充氮气处理的 30 mL 安瓿瓶中进行。按照催化剂、1,3-丁二烯/甲苯溶液、EASC/甲苯溶液的顺序依次加入到安瓿瓶中, 在设定温度的水浴中聚合至给定时间后, 用含有 1% 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚及少量盐酸的乙醇溶液终止聚合反应, 将其倒入约 50 mL 乙醇中搅拌, 静置过夜, 倒出上层乙醇溶液, 得到白色油状物置于真空干燥箱中干燥至恒重。

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外表征

FTIR 表征发现, 配体 **3b** 中 C=N 基团伸缩振动吸收峰出现在 1661 ~ 1651 cm⁻¹ (图 1); 配合物 **4b** 的 C=N 基团伸缩振动吸收峰向低频方向移动, 出现在 1636 ~ 1614 cm⁻¹ 处; 表明 C=N 基团的 N 原子与 Ni 发生了配位。

2.2 配合物的晶体结构

配合物的结构对催化剂的活性及选择性有着深远的影响, 为此对其结构进行精确表征, 其中配合物 **4b** 得到了单晶。配合物 **4b** 的单晶由乙醚向其 DMF 饱和和溶液缓慢扩散获得, 晶体结构与选取的部分键长和键角数据如图 2 所示。配合物 **4b** 属于单斜晶系 P2₁/c 空间群, 具有近似 Cs 对称性, 呈扭曲三角双锥构型, 以 N3、Br1、Br2 构成赤道平面, O1 和 N1 位于轴向位, 处于三角双锥 2 个顶点位置。Ni 与

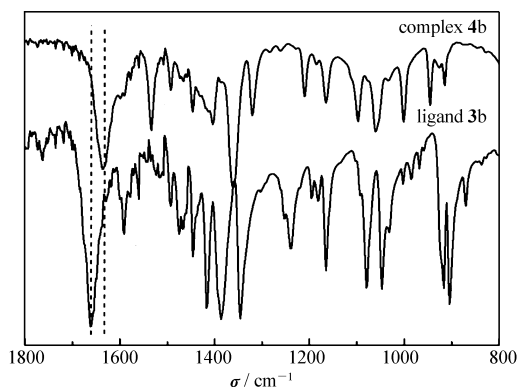


图 1 配合物 **4b** 与配体 **3b** 的红外谱图

Fig. 1 IR spectra of of complex **4b** and ligand **3b**

N3、N1、O 的配位键长分别为0.2062(2)、0.2060(3)和0.2038(2) nm; N1—Ni—N3、Ni—N1—C15 和 Ni—N3—C2夹角分别为 76.88°、121.28°和 139.3°。

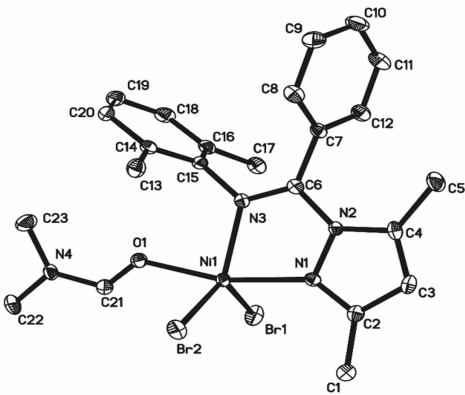


图 2 配合物 4b 的晶体结构图

Fig.2 ORTEP view of complex **4b**, drawn at 30% of probability; hydrogen atoms are omitted for clarity
Selected bond distances(nm): Ni1—N1 0.2062(2), Ni1—N(3) 0.2060(3), Ni1—Br1 0.24401(5), Ni1—Br2 0.24533(5), Ni1—O1 0.2038(2). Selected bond angle (°): N1—Ni1—N3 76.88(10), N1—Ni1—Br1 94.20(7), N1—Ni1—Br2 93.53(7), N3—Ni1—Br1 114.21(7), N3—Ni1—Br2 118.55(7), N3—Ni1—O1 88.33(9), N1—Ni1—O1 165.03(10), Ni1—N3—C6 118.0(2), Ni1—N1—N2 113.55(18), C15—N3—Ni1 121.28(19), C2—N1—Ni1 139.3(2), N3—C6—N2 115.6(3)

2.3 丁二烯聚合反应

以 EASC 为助催化剂,考察了吡唑亚胺 Ni(II)配合物催化丁二烯的聚合行为。从表 1 可见,中心金属的配位环境对催化活性影响较大。随着配体吡唑上取代基的改变(H,**4c**;Me,**4d**;Ph,**4e**),聚合物收率由 66.8%降低至 19.6%,这是由于空间位阻所致。另一方面,配体空间位阻的不同基本未影响所得聚合物的立构规整性,其顺-1,4 结构含量均为 90% 左右。

表 1 不同取代基的镍配合物/EASC 催化丁二烯聚合结果
Table1 1,3-Butadiene polymerization with **4a** ~ **4e**/EASC^a

Run	Complex	Yield/%	$M_n \times 10^{-3}^b$	M_w/M_n^b	Microstructure ^c /%		
					Cis-1,4	Trans-1,4	1,2
1	4a	73.6	24.0	4.0	89.9	7.1	3.0
2	4b	65.3	8.4	2.3	91.5	5.9	2.6
3	4c	66.8	13.0	4.0	88.7	8.1	3.2
4	4d	57.7	8.1	3.0	90.6	6.8	2.6
5	4e	19.6	17.5	2.1	91.0	5.2	3.8

a. Polymerization conditions: in toluene at 20 °C for 4 h, [Bd]/[Ni] = 2000, [Al]/[Ni] = 50, [Bd] = 1.85 mol/L; b. determined by GPC eluted with THF(polystyrenes as standards); c. determined by IR and NMR.

选用配合物 **4d** 为主催化剂,研究了反应温度和时间对聚合的影响。由表 2 可以看出,随着聚合温度的升高,聚合物收率逐渐提高,60 °C 时达到最大值 83.7%。进一步升高温度至 80 °C,聚合物收率略有降低(79.7%)。通常后过渡金属催化剂温度耐受性差,如吡啶双亚胺铁/Al(*i*Bu)₃ 催化剂进行丁二烯聚合,当反应温度由 20 °C 提高至 60 °C,聚合物收率由 99%降低至 40%^[11]。这表明该催化体系具有良好的高温稳定性。同时,所得聚合物的顺-1,4 含量下降。在 20 °C 时,所得聚合物的顺-1,4 含量为 90.6%;80 °C 时顺-1,4 含量降至 64.8%。这是由于随着温度升高,对式烯丙基(anti)向热力学更稳定的同式烯丙基(syn)转变所致。随着温度的升高,聚合物相对分子质量逐渐降低,且分布逐渐变宽,这是由于高温下链转移反应加剧导致的。随着聚合时间的延长,聚合物的顺-1,4 含量略有降低。这也是由于丁二烯聚合过程中 anti-syn 构型转换引起的,在较高单体浓度下易形成 anti-构型;随反应进行,丁二烯浓度减小使得丁二烯聚合速率下降,因此 anti-构型有充分时间向 syn-构型转换,从而导致反-1,4 含量增

加^[12-13]。

表 2 聚合温度和时间对 4d/EASC 催化丁二烯聚合的影响
Table 2 Effects of temperature and time on 1,3-butadiene polymerization with 4d/EASC^a

Run	Temperature/℃	Time/h	Yield/%	$M_n \times 10^{-3}^b$	M_w/M_n^b	Microstructure ^c /%		
						<i>Cis</i> -1,4	<i>Trans</i> -1,4	1,2
6	0	4	51.1	11.7	2.6	90.2	6.3	4.5
7	20	4	57.7	8.1	3.0	90.6	6.8	2.6
8	20	15	74.8	5.1	3.5	88.0	9.7	2.3
9	20	24	77.9	4.5	3.5	85.5	12.5	2.0
10	40	4	81.0	7.1	3.3	82.4	15.4	2.2
11	60	4	83.7	4.0	3.5	77.5	20.6	1.9
12	80	4	79.7	2.9	3.0	64.8	33.4	1.8

a. Polymerization conditions; in toluene, [Bd]/[Ni] = 2000, [Al]/[Ni] = 50, [Bd] = 1.85 mol/L; *b.* determined by GPC eluted with THF (polystyrenes as standards); *c.* determined by IR and NMR.

由表 3 可见,随着 Al/Ni 摩尔比的增加,聚合物收率逐渐提高,这是由于所生成活性中心数目增加所致。同时聚合物相对分子质量逐渐下降,且分布变宽,这可能是由于高分子链向 EASC 链转移造成的。EASC 用量基本未影响催化剂的选择性,所得聚合物的顺-1,4 含量均在 90% 左右。

表 3 Al/Ni 摩尔比对 4d/EASC 催化丁二烯聚合的影响
Table 3 Effect of Al/Ni molar ratio on 1,3-butadiene polymerization with 4d/EASC^a

Run	$n(\text{Al})/n(\text{Ni})$	Yield/%	$M_n \times 10^{-3}^b$	M_w/M_n^b	Microstructure ^c /%		
					<i>Cis</i> -1,4	<i>Trans</i> -1,4	1,2
13	10	50.1	9.0	2.6	91.1	6.0	2.9
14	20	56.3	8.2	2.9	90.8	6.5	2.7
15	50	57.7	8.1	3.0	90.6	6.8	2.6
16	100	62.4	6.1	3.1	90.2	7.0	2.8
17	200	75.0	5.6	3.4	89.5	8.0	2.5

a. Polymerization conditions; in toluene at 20 °C for 4 h, [Bd]/[Ni] = 2000, [Bd] = 1.85 mol/L; *b.* determined by GPC eluted with THF (polystyrenes as standards); *c.* determined by IR and NMR.

采用 FTIR 对所得聚丁二烯进行了结构表征。图 3 为所得聚丁二烯 (Run 8, 表 2) 的 FTIR 谱图,其中 738、911 和 967 cm^{-1} 分别为顺-1,4、1,2 和反-1,4 结构的特征吸收峰。根据各吸收峰强度计算得出聚合物的顺-1,4、1,2 和反-1,4 结构含量分别为 88%、2.3% 和 9.7%。为了验证 FTIR 的结果,进一步以 ^1H NMR 对聚合物进行表征 (图 4)。 δ 5.40 和 δ 4.98 处分别为 1,4-和 1,2-结构的共振峰,根据各特征峰积分面积比计算得出聚合物的 1,4-和 1,2-结构含量分别为 97.2% 和 2.7%。

由于 ^1H NMR 谱图不能区分聚合物中的顺-1,4 和反-1,4 结构,因此进一步通过 ^{13}C NMR 对该聚合物进行表征。图 5 中,顺-1,4、反-1,4 结构的特征峰分别位于 δ 129.6 和 130.1 处,双键相邻的 $-\text{CH}_2-$ 的特征峰分别位于 δ 27.45 和 32.74 处;1,2-PB 中 $-\text{CH}=\text{}$ 和 $=\text{CH}_2$ 的特征峰分别在 δ 142.5 和 114.2 处。计算得出所得聚丁二烯顺-1,4、反-1,4 和 1,2 结构含量分别为 88.3%、9.0% 和 2.7%,与 FTIR 和 ^1H NMR 计算结果一致。

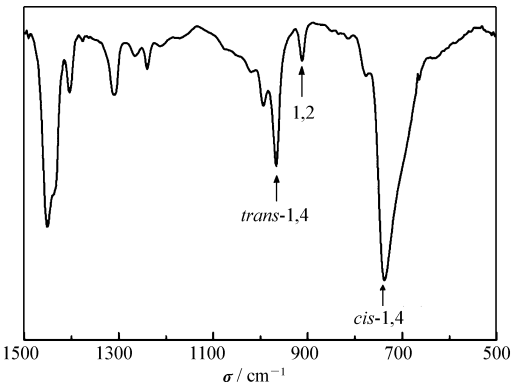
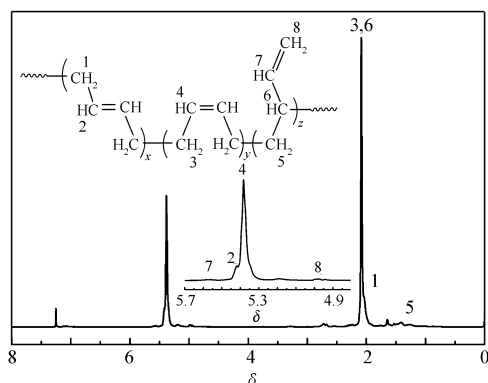
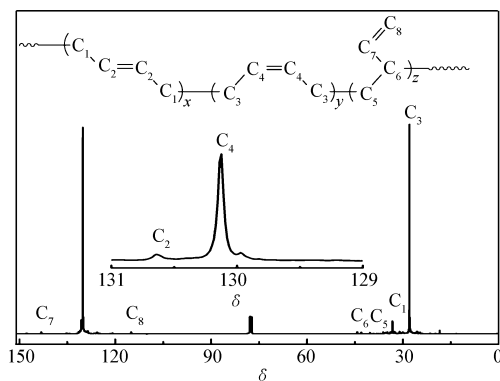


图 3 聚丁二烯的红外谱图
Fig. 3 IR spectrum of polybutadiene (Run 8, Table 2)

图4 聚丁二烯的¹H NMR 谱图Fig. 4 ¹H NMR spectrum of polybutadiene (Run 8, Table 2)图5 聚丁二烯¹³C NMR 谱图Fig. 5 ¹³C NMR spectrum of polybutadiene (Run 8, Table 2)

3 结 论

合成了一系列吡啶亚胺 Ni(II) 配合物,并对其进行了表征。该系列配合物经 EASC 活化,可制备相对分子质量为 4500 ~ 9000、顺-1,4 含量为 89.5% ~ 91.1% 的液体聚丁二烯。配体的空间位阻对配合物的催化活性有较大影响,随取代基空间位阻的增加,聚合物收率下降。随聚合温度的升高,聚合物收率增加,在聚合温度为 80 °C 时,聚合物收率仅略有降低,表明该催化体系具有良好的高温稳定性。

参 考 文 献

- [1] Barcia F L, Soares B G, Sampaio E. Adhesive Properties of Epoxy Resin Modified by End-Functionalized Liquid Polybutadiene[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, **93**:2370-2378.
- [2] Barcia F L, Amaral T P, Soares B G. Synthesis and Properties of Epoxy Resin Modified with Epoxy-Terminated Liquid Polybutadiene[J]. *Polymer*, 2003, **14**:5811-5819.
- [3] REN Wentan, ZHANG Yong, PENG Zonglin, et al. Characteristics of Liquid Rubber and It's Application in Rubber Industry [J]. *China Rubber Sci Technol Market*, 2006, **6**:16-20 (in Chinese).
任文坛, 张勇等, 彭宗林, 等. 液体橡胶的特性及其在橡胶工业中的应用[J]. *橡胶科技市场*, 2006, **6**:16-20.
- [4] LIANG Tao, WEI Xuling, ZHANG Huiyi, et al. Progress in Research and Development of Diene Liquid Rubber[J]. *Polym Bull*, 2012, (4):11-16 (in Chinese).
梁滔, 魏绪玲, 张惠怡, 等. 双烯类液体橡胶的研究进展[J]. *高分子通报*, 2012, (4):11-16.
- [5] CHENG Qian, LIANG Jizhao. Progress in Research and Development of Polybutadiene Liquid Rubber[J]. *Special Purpose Rubber Prod*, 2013, **34**:72-76 (in Chinese).
程倩, 梁基照. 聚丁二烯液体橡胶及其研究进展[J]. *特种橡胶制品*, 2013, **34**:72-76.
- [6] LIANG Tao, WANG Hongshan, GAO Yangguang, et al. Research Progress in Liquid Rubber[J]. *China Synthetic Rubber Ind*, 2010, **33**:482-487 (in Chinese).
梁滔, 王洪山, 高阳光, 等. 液体橡胶的研究进展[J]. *合成橡胶工业*, 2010, **33**:482-487.
- [7] Lotti L, Coiai S, Ciardelli F, et al. Thiol-Ene Radical Addition of L-Cysteine Derivatives to Low Molecular Weight Polybutadiene[J]. *Macromol Chem Phys*, 2009, **210**:1471-1483.
- [8] LIU Heng, WANG Feng, ZHANG Xuequan, et al. Synthesis, Characterization of Bis(arylcarboximidoyl -chloride) pyridine Ni(II) Complexes and Their Catalytic Behavior for the Synthesis of Liquid Polybutadiene[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2014, **35**:1336-1342 (in Chinese).
刘恒, 王凤, 张学全, 等. 吡啶双亚胺酰氯 Ni(II) 配合物的合成、表征及催化合成液体聚丁二烯[J]. *高等学校化学学报*, 2014, **35**:1336-1342.
- [9] Wang F, Liu H, Zheng W J, et al. Fully-Reversible and Semi-Reversible Coordinative Chain Transfer Polymerizations of 1,3-Butadiene with Neodymium-Based Catalytic Systems[J]. *Polymer*, 2013, **54**:6716-6724.
- [10] Wang Y Y, Lin S A, Zhu F M, et al. Nickel(II) Complexes Bearing Pyrazolylimine Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties for Ethylene Oligomerization[J]. *Inorg Chim Acta*, 2009, **362**:166-172.
- [11] Gong D R, Wang F, Wang B L, et al. Highly Trans-1,4 Selective Polymerization of 1,3-Butadiene Initiated by Iron(III)

Bis(imino)pyridyl Complexes[J]. *Inorg Chim Acta*, 2011, **373**:47-53.

- [12] Liu H, Jia X Y, Wang F, *et al.* Synthesis of Bis(*N*-arylcaboximidoyl-chloride)pyridine Cobalt(II) Complexes and Their Catalytic Behavior for 1,3-Butadiene Polymerization[J]. *Dalton Trans*, 2013, **42**:13723-13732.
- [13] Porri L, Giarrusso A, Ricci G. Recent Views on the Mechanism of Diolefin Polymerization with Transition Metal Initiator Systems[J]. *Prog Polym Sci*, 1991, **16**:405-441.

Pyrazolylimine Ni(II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Behaviors for 1,3-Butadiene Polymerization

HAN Chao^a, LIU Heng^b, YANG Feng^{a*}, HU Yanming^b, ZHANG Xuequan^{b*}

(^a School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

^b Key Laboratory of Synthetic Rubber, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract A series of *NN*-bidentate nickel(II) complexes bearing pyrazolylimine ligands (**4a** ~ **4e**) was synthesized and characterized by FTIR and elemental analysis. Determined by X-ray single crystal diffraction, complex **4b** adopted distorted trigonal bipyramidal geometry around the central metal. Activated by ethylaluminum sesquichloride (EASC), all complexes exhibited high *cis*-1,4 selectivity towards 1,3-butadiene polymerization to afford liquid polybutadienes (PB) with relative molecular mass of 4500 ~ 9000 and 91% *cis*-1,4 content. The catalytic activity of the complex decreased as the hindrance of the substituent on the ligand increased. The effects of Al/Ni molar ratio and polymerization temperature on the polymerization were further investigated in details. The catalytic activity increased with the increase of polymerization temperature from 20 °C to 60 °C, and the polymer yield only slightly decreased even at a high temperature of 80 °C, indicating high thermal stability of the active species generated by the present catalytic system.

Keywords pyrazolylimine; nickel complex; liquid polybutadiene; coordination polymerization

Received 2014-12-12; Revised 2015-01-19; Accepted 2015-04-02

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 51203092)

Corresponding author: YANG Feng, associate professor; Tel: 024-89388092; Fax: 024-89388092; E-mail: yf18231@163.com; Research interests: olefin controllable polymerization

Co-corresponding author: ZHANG Xuequan, professor; Tel: 0431-85262303; Fax: 0431-85262303; E-mail: xqzhang@ciac.ac.cn; Research interests: olefin controllable polymerization