

· 研究论文 ·

新型 β -酮亚胺钛配合物异构体的合成及催化乙烯聚合性能

王蝶¹ 周明¹ 雷禄² 李哲¹ 唐万军¹ 谢光勇^{1*} 李琳^{1*}

(¹中南民族大学 化学与材料科学学院 武汉 430074)

(²百色学院 化学与环境工程学院 百色 533000)

摘要 合成了2对含羟基的不对称 β -酮亚胺异构体及相应的三齿钛配合物异构体 **Ti1/Ti2** 和 **Ti3/Ti4**, 通过傅里叶红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、核磁共振碳谱(¹³C-NMR)、元素分析以及单晶X射线衍射(XRD)等表征证实了异构的配体和配合物的结构. 在助催化剂甲基铝氧烷(MAO)作用下, 2对钛配合物异构体均能高活性地催化乙烯聚合以及乙烯与 α -烯烃共聚. 边臂靠近主链上苯基的配合物 **Ti2** 和 **Ti4** 催化乙烯(共)聚合的活性均明显高于边臂靠近羟基苯基的对应异构体 **Ti1** 和 **Ti3** 的活性. 在催化乙烯聚合时, 具有甲硫基苯胺边臂的配合物 **Ti4** 的活性最高, 是它的异构体 **Ti3** 的3倍, 是类似结构的含甲硫基乙胺边臂的配合物 **Ti2** 以及不含羟基的对照钛配合物 **Ti5** 的2倍以上; 此外, **Ti4** 还具有极高的热稳定性, 在1.0 MPa的乙烯压力和100 °C高温下仍保持 $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{Ti}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上的极高活性, 并且在120 °C时仍具有较高活性. 在乙烯与 α -烯烃(1-己烯、1-辛烯)共聚中, 含甲硫基苯胺边臂的配合物 **Ti3** 和 **Ti4** 的共聚活性及共聚单体插入率均显著高于甲硫基乙胺边臂的配合物 **Ti1** 和 **Ti2**, 共聚活性均达 $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{Ti}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上. **Ti4** 表现出最高的乙烯共聚活性, 而 **Ti3** 所得共聚物中共聚单体插入率最高. 采用密度泛函理论(DFT)计算对 β -酮亚胺钛配合物进行结构优化, 计算结果与配合物催化乙烯(共)聚合活性和配合物热稳定性的趋势一致, 配合物 **Ti4** 只需要克服较少的活化能势垒就能完成链的增长, 具有最高的催化活性及最强的热稳定性.

关键词 钛配合物; β -酮亚胺; 异构体; 乙烯聚合; 共聚

引用: 王蝶, 周明, 雷禄, 李哲, 唐万军, 谢光勇, 李琳. 新型 β -酮亚胺钛配合物异构体的合成及催化乙烯聚合性能. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26007.

Citation: Wang, D.; Zhou, M.; Lei, L.; Li, Z.; Tang, W. J.; Xie, G. Y.; Li, L. Synthesis of a kind of novel β -ketoimine titanium complex isomers and their catalytic performance for ethylene polymerization. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26007.

近年来, 烯烃聚合技术的进步使聚烯烃成为世界上产量最高、应用最广的合成高分子材料. 催化剂是烯烃聚合领域的核心, 自 Ziegler-Natta 催化剂问世以来, 新型催化剂的研发始终是该领域的前沿问题^[1-9]. 20世纪80年代, 多种茂金属催化剂被开发出来, 茂金属催化剂与甲基铝氧烷(MAO)的组合在乙烯聚合反应中展现出卓越性能. 但茂金属催化剂也存在一些缺点, 不仅合成路线

复杂, 而且在催化烯烃聚合时往往需要大量昂贵的助催化剂MAO, 生产成本较高. 最近, 一些非茂金属催化剂因其在乙烯聚合反应中展现出的前所未有的催化性能而备受关注^[10-38]. Fujita等^[5]报道了一类双(酚氧亚胺)过渡金属配合物(FI催化剂, 图1, **I**), 该类催化剂在聚乙烯、乙烯/ α -烯烃共聚物以及乙烯-丙烯嵌段共聚物的合成中展现出优异的催化性能. 然而, 由于活性中心周围

2026-01-11收稿, 2026-03-02录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 21172269).

* 通信联系人, E-mail: xiegy@scu.ec.edu.cn; lilinchem@mail.scu.ec.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26007; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7570

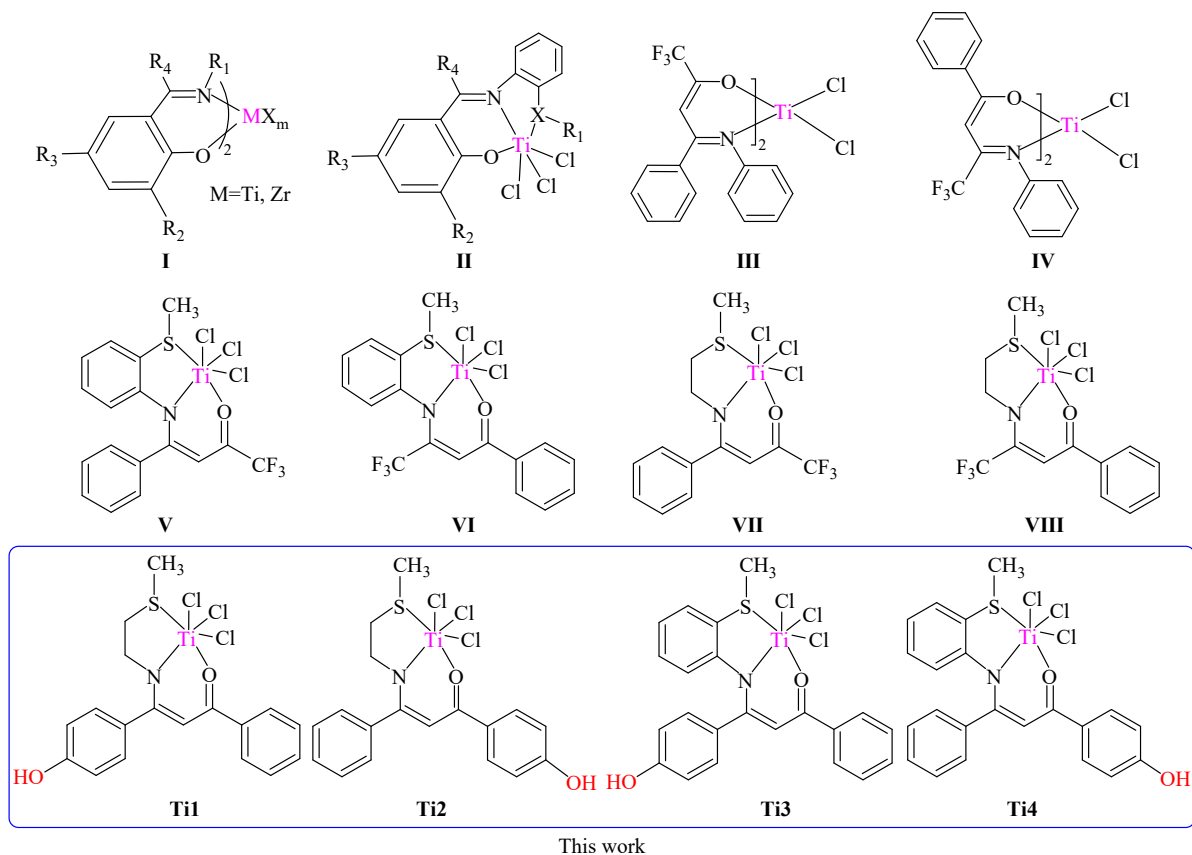


Fig. 1 Selected examples of Ti-based catalysts employed in olefin polymerization.

的空间过于拥挤, FI 催化剂(I)在乙烯与大位阻烯烃的共聚反应中表现出较低的活性. Tang 等^[6,39-42]在 FI 催化剂的基础上提出“边臂策略”,即在 I 的氮芳环上引入一些含有配位能力的杂原子 X, 得到了一系列三齿 [O, N, X] 型催化剂(图 1, II). 通过系统调节边臂基团的空间位阻和电子效应, 这些催化剂在乙烯聚合以及乙烯与 α -烯烃、环烯烃或极性单体的共聚反应中展现出显著提升的催化活性及共聚单体插入率.

催化剂中配体的结构可以极大影响金属中心的配位环境, 从而对配合物的催化性能起决定性作用. Li 等^[43-45]曾报道了 2 类 β -酮亚胺钛配合物异构体(图 1, III 和 IV). 配体的电子效应、空间位阻、对称性和热稳定性是调控催化剂性能的关键因素, 异构配合物表现出不同的催化性能. 2025 年, 我们团队设计并合成了 2 对异构的分别具有甲硫基苯胺和甲硫基乙胺边臂的三齿 β -酮亚胺钛配合物(图 1, V/VI 和 VII/VIII)^[34]. 它们在乙烯聚合以及乙烯与 α -烯烃(1-己烯、1-辛烯)或极性单体(9-癸烯-1-醇)的共聚方面表现出中等到超过 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的极高活性. 研究表明, 配合物中

与钛配位的硫原子“侧臂”及电子特性对乙烯聚合和共聚起着关键作用.

在本工作中, 通过在 β -酮亚胺配体上引入羟基, 合成了两对不对称 β -酮亚胺三齿钛配合物异构体 Ti1/Ti2 和 Ti3/Ti4 (图 1), 羟基的引入, 一方面希望通过电子效应调控配合物的催化性能, 另一方面拟后续将配合物进行负载, 进一步改善配合物的催化性能. 系统考察了配体结构对乙烯聚合及乙烯与 α -烯烃(1-己烯、1-辛烯)共聚性能的影响, 并采用密度泛函理论(DFT)对配合物过渡态结构、配位活化能垒等进行了系统计算, 研究催化剂分子结构与聚合性能的构效关系.

1 实验部分

1.1 主要原料

对羟基苯乙酮、咪唑、对甲苯磺酸、氯化钠、叔丁基二甲基氯硅烷、2-甲硫基苯胺、1-己烯和 1-辛烯购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司. 甲硫基乙胺、苯甲酸甲酯、四氯化钛购于国药集团化学试剂有限公司. 1-己烯和 1-辛烯用氯化钙浸泡过夜后, 在氮气氛围下蒸出, 现用现

蒸. MAO购于武汉甲基科技有限公司. 商用乙烯购于武汉纽瑞德气体公司, 直接用于聚合反应.

1.2 实验仪器及测试条件

所有对空气和水敏感的实验操作, 均在干燥的氮气气氛下进行标准 Schlenk 操作或在米开罗那手套箱中完成. 甲苯、正己烷、THF 等溶剂使用活化后的 4Å 分子筛浸泡数小时初步除水, 再将溶剂倒入装有钠丝的三口瓶中浸泡一天, 在氮气氛围下, 以二苯甲酮为指示剂回流蒸出使用. 二氯甲烷在装有氯化钙的烧瓶中浸泡数小时后, 在氮气保护下回流蒸出, 现用现蒸.

钛配合物的核磁共振谱 ($^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$) 用 Bruker-400 MHz 或 Bruker-600 MHz 核磁共振波谱仪测定, 溶剂为氘代氯仿 (CDCl_3) 和氘代丙酮 (acetone-d_6). 聚合物的熔点使用示差扫描量热仪 (DSC200 F3 型) 测得, 样品取 5~10 mg, 程序升温范围为 30~160 °C, 采用第二段程序升温曲线. 聚合物的分子量及分子量分布使用高温凝胶渗透色谱仪 (PL-GPC 220 型) 测得, 样品取 5~10 mg, 以 1,2,4-三氯苯做溶剂, 在温度 150 °C、流速 1.00 mL/min 下测试. 共聚单体插入率使用高温 $^{13}\text{C-NMR}$ (Bruker Avance-400) 测试计算, 以氘代邻二氯苯做溶剂, 测试温度为 120 °C, 扫描 1000 次, 弛豫时间为 2~5 s.

1.3 配合物异构体的合成

配体化合物 **L1**~**L4** 的合成: 以对羟基苯乙酮为原料, 经过羟基保护后, 与苯甲酸甲酯发生 Claisen 缩合并脱羟基保护一步反应, 得到两侧基团分别为苯基和苯酚的不对称 β -二酮 **L**, 与甲硫基乙胺或甲硫基苯胺一锅反应可同时制备得到两对异构配体 **L1/L2** 和 **L3/L4**, 异构体通过柱层析分离.

1.3.1 配合物 **Ti1** 的合成

在 50 mL 干燥的 Schlenk 瓶中, 加入 β -酮亚胺配体 **L1** (0.3 g, 1 mmol), N_2 置换 3 次后加入干燥的 CH_2Cl_2 (20 mL); 另取一个 50 mL 的 Schlenk 瓶置于 -78 °C 的低温反应器中, N_2 置换 3 次后加入干燥过的 CH_2Cl_2 (10 mL) 和 TiCl_4 (1.5 mmol, 0.2 mL). 再将溶解的配体溶液缓慢滴加到装有 TiCl_4 溶液的 Schlenk 瓶中, 保持低温反应 1 h 后, 关闭冷浴, 自然升温到室温反应 12 h. 反应结束后, 真空除去溶剂, 用二氯甲烷/己烷重结晶, 得到橘黄色粉末 **Ti1**, 收率为 89.5%. $^1\text{H-NMR}$

(400 MHz, acetone-d_6 , δ): 8.29~8.25 (m, 1H, ArH), 8.20 (d, $J=7.4$ Hz, 2H, ArH), 8.17 (s, 1H, OH), 7.67~7.60 (m, 2H, ArH), 7.58~7.53 (m, 2H, ArH), 7.05 (d, $J=8.1$ Hz, 2H, ArH), 5.64 (s, 1H, CH), 4.06 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, CH_2), 3.03 (s, 2H, CH_2), 2.17 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, acetone-d_6 , δ): 163.58 (s, $-\text{C}-\text{NH}$), 131.72 (s), 130.62 (s), 129.64 (s), 128.98 (s), 128.34 (s), 128.13 (s), 127.01 (s), 115.31 (s), 68.42 (s, $-\text{C}=\text{CH}$), 46.58 (s, CH_2), 43.69 (s, CH_2), 14.30 (s, $-\text{S}-\text{CH}_3$). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3144, 2582, 2162, 2028, 1979, 1595, 1501, 1482, 1293, 1174, 846, 689, 637, 621, 602, 590, 567, 552. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{C}_{13}\text{NO}_2\text{STi}$ 元素分析, 计算值: C, 46.33; H, 3.89; N, 3.00%. 实验值: C, 46.52; H, 3.93; N, 2.85%.

1.3.2 配合物 **Ti2** 的合成

方法同 **Ti1**, 得到橘黄色粉末 **Ti2**, 收率为 89.6%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, acetone-d_6 , δ): 8.27~8.18 (m, 3H, ArH), 8.17 (s, 1H, OH), 7.72~7.59 (m, 2H, ArH), 7.56 (q, $J=7.4$ Hz, 2H, ArH), 7.07~6.98 (m, 2H, ArH), 5.65 (s, 1H, CH), 4.03 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, CH_2), 3.05 (d, $J=6.9$ Hz, 2H, CH_2), 2.18 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, acetone-d_6 , δ): 197.40 (s, $-\text{C}=\text{O}$), 163.68 (s, $-\text{C}-\text{NH}$), 153.50 (s), 133.40 (s), 131.73 (s), 129.01 (s), 128.73 (s), 128.35 (s), 116.10 (s), 66.92 (s, $-\text{C}=\text{CH}$), 46.74 (s, CH_2), 38.94 (s, CH_2), 14.52 (s, $-\text{S}-\text{CH}_3$). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3182, 2362, 2154, 2028, 1599, 1218, 1168, 837, 640, 624, 599, 582. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{C}_{13}\text{NO}_2\text{STi}$ 元素分析, 计算值: C, 46.33; H, 3.89; N, 3.00%. 实验值: C, 46.25; H, 3.98; N, 3.11%.

1.3.3 配合物 **Ti3** 的合成

方法同 **Ti1**, 得到棕黑色粉末 **Ti3**, 收率为 92.3%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, acetone-d_6 , δ): 8.09 (d, $J=7.1$ Hz, 2H, ArH), 7.66 (d, $J=3.9$ Hz, 1H, ArH), 7.53 (dd, $J=12.8, 7.2$ Hz, 3H, ArH), 7.38~7.33 (m, 2H, ArH), 7.32 (s, 1H, OH), 7.10 (t, $J=7.5$ Hz, 1H, ArH), 6.91 (t, $J=7.3$ Hz, 1H, ArH), 6.83 (d, $J=8.6$ Hz, 2H, ArH), 6.60 (d, $J=5.5$ Hz, 1H, ArH), 5.64 (s, 1H, CH), 2.58 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, acetone-d_6 , δ): 197.34 (s, $-\text{C}=\text{O}$), 163.59 (s, $-\text{C}-\text{NH}$), 153.47 (s), 134.91 (s), 133.42 (s), 132.98 (s), 131.73 (s), 131.21 (s), 129.02 (s),

128.76 (s), 128.63 (s), 128.36 (s), 128.21 (s), 128.02 (s), 126.55 (s), 125.86 (s), 116.06 (s), 115.69 (s), 54.11 (s, $-\text{C}=\text{CH}$), 15.01 (s, $-\text{S}-\text{CH}_3$). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3223, 1594, 1214, 753, 627, 584, 565. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{C}_{13}\text{NO}_2\text{STi}$ 元素分析, 计算值: C, 51.34; H, 3.53; N, 2.72%. 实验值: C, 51.43; H, 3.60; N, 2.94%.

1.3.4 配合物 **Ti4** 的合成

方法同 **Ti1**, 得到暗红色粉末 **Ti4**, 收率为 91.2%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, acetone- d_6 , δ): 8.23~8.19 (m, 2H, ArH), 7.93~7.87 (m, 3H, ArH), 7.61 (d, $J=3.8$ Hz, 2H, ArH), 7.49 (s, 1H, OH), 7.42 (dd, $J=8.1, 4.4$ Hz, 1H, ArH), 7.07~6.98 (m, 2H, ArH), 6.94 (d, $J=8.7$ Hz, 3H, ArH), 5.64 (s, 1H, CH), 2.58 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, acetone- d_6 , δ): 197.34 (s, $-\text{C}=\text{O}$), 161.72 (s, $-\text{C}-\text{NH}$), 153.47 (s), 134.90 (s), 133.42 (s), 133.07 (s), 131.74 (s), 131.23 (s), 131.10 (s), 130.62 (s), 129.59 (s), 129.01 (s), 128.75 (s), 128.62 (s), 128.36 (s), 128.21, 128.14 (s), 128.04 (s), 126.54 (s), 125.80 (s), 123.74 (s), 123.50 (s), 115.02 (s), 54.10 (s, $-\text{C}=\text{CH}$), 15.00 (s, $-\text{S}-\text{CH}_3$). FTIR (KBr, cm^{-1}): 1586, 1279, 1169, (s)841, 756, 697, 625, 609, 593, 572. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{C}_{13}\text{NO}_2\text{STi}$ 元素分析, 计算值: C, 51.34; H, 3.53; N, 2.72%. 实验值: C, 51.46; H, 3.40; N, 2.62%.

1.4 聚合实验

1.4.1 乙烯常压聚合

常压聚合在 100 mL 的聚合瓶中进行. 依次用氮气和乙烯气对干燥好的聚合瓶进行气氛置换, 使聚合瓶内保持乙烯气氛, 向聚合瓶中加入 30 mL 新蒸的氯苯溶剂, 升温至设定温度, 搅拌恒温 10 min 后, 加入对应比例的助催化剂 MAO, 继续搅拌 10 min, 迅速加入一定量的催化剂并开始计时. 计时结束后, 迅速关闭乙烯气终止反应, 并将反应液倒入提前配置好的 10% 盐酸酸化的工业乙醇中, 充分搅拌 30 min, 静置后过滤, 依次用水和乙醇洗涤, 然后在 60 °C 真空烘箱中干燥, 称重, 计算活性.

1.4.2 乙烯高压聚合

高压聚合反应在 250 mL 不锈钢高压釜中进行. 将干燥好的高压釜分别用氮气和乙烯各置换 3 次, 将 80 mL 干燥的氯苯溶剂注入高压反应釜中, 同时启动搅拌和升温程序, 使溶剂达到预定温度, 然后注入助催化剂 MAO, 继续搅拌 5 min

后注入催化剂, 反应器立即加压到一定的乙烯压力并开始计时, 到达预定的聚合时间之后, 迅速关闭高压气阀停止搅拌并将乙烯压力从高压反应釜中释放出来, 开釜后将反应液倒入提前配置好的 10% 盐酸酸化的工业乙醇中, 充分搅拌 15 min, 静置后过滤, 聚合物用水和乙醇洗涤, 然后在 60 °C 烘箱中干燥, 称重计算活性.

1.4.3 乙烯常压共聚

乙烯与共聚单体的共聚反应流程参考 1.4.1 节, 只需在加入助催化剂 MAO 之前加入一定量的共聚单体即可.

1.5 DFT 计算

DFT 的所有计算均用 Gaussian09 程序进行, 对配合物几何优化均采用 WB97XD 密度泛函理论进行, 在计算中金属 Ti 原子使用赝势基组 LANL2DZ, 对于配合物其他原子(C、H、O、N、S、Cl)均采用 6-31* 基组进行, 优化后的结构通过 Gaussian09 程序计算其能量并绘制成势能图.

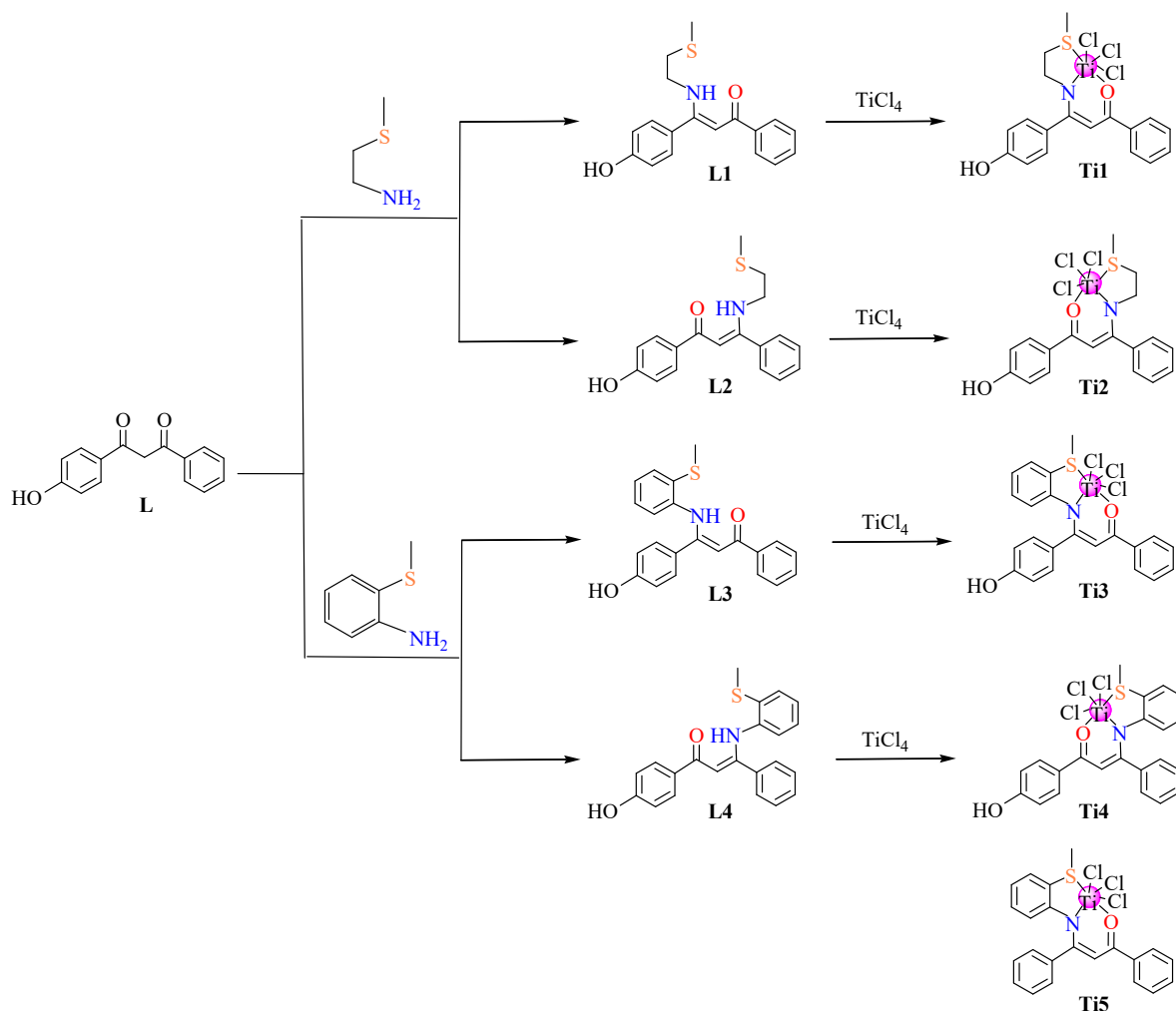
2 结果与讨论

2.1 异构配体与配合物的合成与表征

含羟基的不对称 β -二酮 **L** 中含两种类型的羰基, 与过量的甲硫基乙胺或甲硫基苯胺进行一锅席夫碱反应可同时制备得到两对同分异构的配体 **L1/L2** 和 **L3/L4**, 异构体通过柱层析分离得到. 其中 **L3** 是 2-甲硫基苯胺与羟基苯相邻的羰基反应所得配体, **L4** 则是 2-甲硫基苯胺与苯基相邻的羰基反应所得的异构配体. 配体 **L1~L4** 分别与四氯化钛配位后合成了 2 对 [O,N,S] 三齿钛配合物异构体 **Ti1/Ti2** 和 **Ti3/Ti4** (示意图 1). 所有催化剂均由二氯甲烷和正己烷重结晶所得.

配体 **L3** 和 **L4** 的 $^1\text{H-NMR}$ 结果表明(图 2), 2 种异构体最明显的差异是苯环区域的氢峰, 配体 **L3** 苯环上的氢峰相对分散, 而配体 **L4** 苯环上的氢峰则相对集中; 其次, 配体 **L3** 的亚胺基氢峰位移为 $\delta=12.80$, 羟基峰位移为 8.84; 而配体 **L4** 的亚胺基氢峰位移为 12.70, 羟基峰位移为 8.99, 其它处的氢峰也都有轻微移动.

含羟基的 β -二酮化合物 **L**、配体 **L4** 和配合物 **Ti4** 的 $^1\text{H-NMR}$ 见图 3. **L** 中 $\delta=9.28$ 和 17.45 处的峰分别为苯环上的羟基氢峰和烯醇式结构上的羟基氢峰, $\delta=7.17$ 处的峰为 $-\text{C}=\text{CH}$ 的氢峰. 化合物 **L** 与甲硫基苯胺发生席夫碱形成配体 **L4**,



Scheme 1 Synthesis of β -ketimino ligands and corresponding titanium catalysts **Ti1**–**Ti4**.

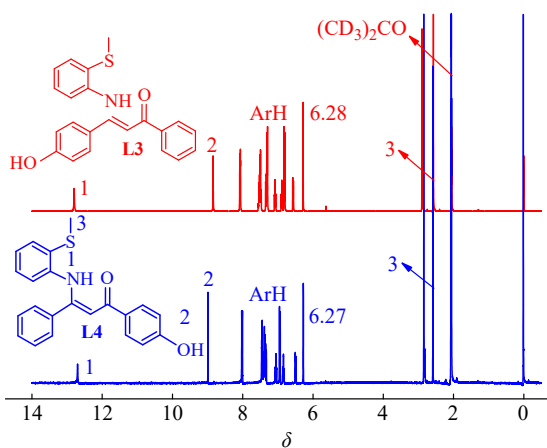


Fig. 2 Comparative $^1\text{H-NMR}$ spectra of ligands **L3** and **L4**.

此时烯醇式结构上的羟基峰消失了，并在 12.70 和 2.59 处分别出现了 $-\text{NH}$ 和 $-\text{CH}_3$ 的特征氢峰；同时，苯环上的羟基峰和 $-\text{C}=\text{CH}$ 氢峰向高场迁移到 8.99 和 6.27。配体 **L4** 与四氯化钛配位形成配合物 **Ti4** 后，最显著变化是在 $\delta=12.70$ 处

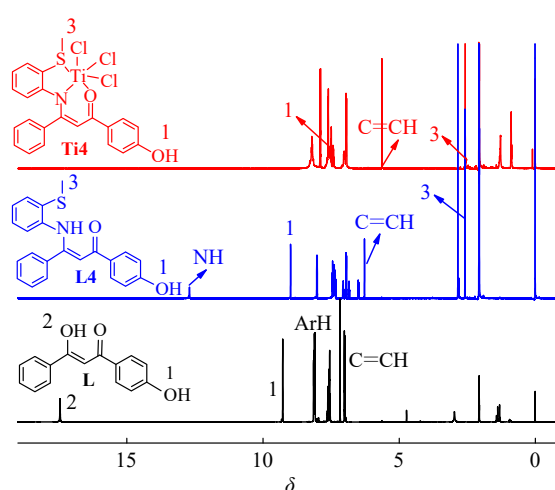


Fig. 3 Comparative $^1\text{H-NMR}$ spectra of compound **L**, ligand **L4** and complex **Ti4**.

的 $-\text{NH}$ 氢峰消失。其次，化学位移为 6.27 的 $-\text{C}=\text{CH}$ 峰偏移至高场 5.69，苯环上的羟基峰从 8.99 偏移至高场 7.49。

配体 **L4** 和配合物 **Ti4** 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 如图4所示, 配体 **L4** 在 $\delta=188.46$ 处的 -C=O 特征峰在配合物 **Ti4** 中向低场位移至 197.3, 160.60 处的 -C-NH 的特征峰位移至 161.72, $\delta=97.14$ 处的 -C=CH 的特征峰向高场位移至 54.10, $\delta=14.35$ 处的 -CH_3 特征峰位移至 15.00. 化学环境的变化引起了化学位移的偏移, 证明配体 **L4** 与金属钛成功配位.

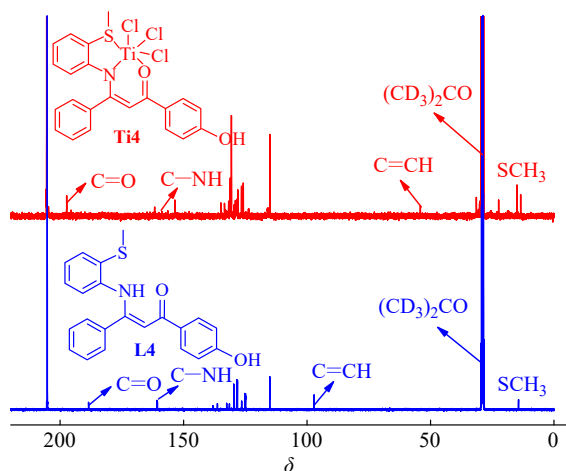


Fig. 4 Comparative $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of ligand **L4** and complex **Ti4**.

为进一步确认异构体的空间结构, 我们尝试培养配合物的单晶, 但是没有成功. 在二氯甲烷和石油醚的混合溶剂中通过自然挥发法分别培养了侧臂含甲硫基乙胺的配体 **L2** 和侧臂为甲硫基苯胺的配体 **L3** 的单晶, 其单晶结构如图5和图6所示. 可以看出, **L2** 中甲硫基乙胺与邻近苯基的羰基反应, 形成烯胺式结构; 而配体 **L3** 为甲硫基苯胺与羟基苯相连的羰基反应所得, 同样倾向于烯胺式的结构, **L2** 与 **L3** 的结构与核磁氢谱分析结果完全一致, 有力证明了几个配体和配合物异构体的结构.

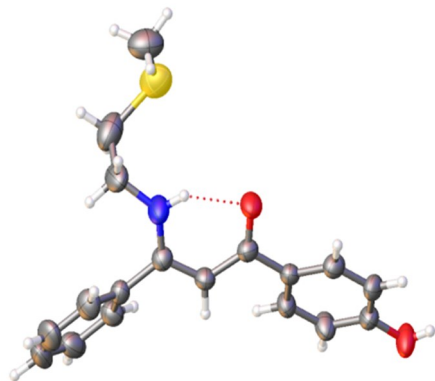


Fig. 5 Single-crystal X-ray diffraction structure of ligand **L2**.

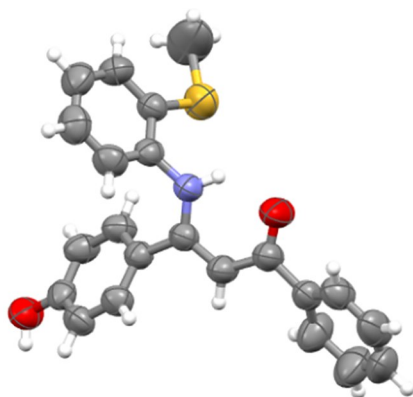


Fig. 6 Single-crystal X-ray diffraction structure of ligand **L3**.

2.2 配合物异构体催化乙烯聚合

2对 β -酮亚胺型钛配合物异构体 **Ti1/Ti2** 和 **Ti3/Ti4** 以及不含羟基的对照配合物 **Ti5** 对乙烯聚合的催化性能列于表1.

对于烯烃聚合反应, 温度往往对催化剂性能有着较大的影响. 在 Al/Ti 摩尔比为 1500/1、聚合时间 10 min 的条件下, 探究在常压下不同温度对催化剂 **Ti4** 催化乙烯均聚活性的影响(表1, Entries 1~6). 在 30~80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, 催化剂 **Ti4** 的催化活性随温度升高呈现先上升后下降的趋势, 当温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 催化剂 **Ti4** 的催化活性最高, 为 $8.41 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{Ti}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 随着温度升高, 有利于加强反应物分子间的碰撞频率, 使乙烯单体向活性中心的扩散速率加快, 因此催化活性有所增加; 但当温度升高到一定程度后, 一般来说, 一方面由于高温环境导致催化剂活性中心的配位结构发生不可逆变化, 可能发生部分分解; 另一方面, 乙烯气体在高温下的溶解度下降, 这2个原因都可能导致催化剂整体性能降低; 结合催化剂在高压高温时仍保持极高活性的情况分析, 催化剂活性下降主要是后面一个原因引起. 而随着温度升高, 所得聚合物分子量有逐渐下降的趋势.

研究了异构配合物结构对催化乙烯聚合性能的影响. 配合物的活性顺序为: **Ti4** > **Ti2** > **Ti5** > **Ti3** > **Ti1**, 含甲硫基苯胺侧臂且靠近主链上苯基的配合物 **Ti4** 的活性最高, 可达 $8.41 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{Ti}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. 对于异构体 **Ti1/Ti2** 和 **Ti3/Ti4** 来说, 在相同的聚合条件下, 侧臂靠近主链上苯基的配合物 **Ti2** 和 **Ti4** 的活性均明显高于对应的侧臂靠近苯酚的异构体 **Ti1** 和 **Ti3** 的活性, **Ti2** 和 **Ti4** 的活性均分别是对应异构体 **Ti1** 和 **Ti3** 活性的三倍以上; 可能是苯环上羟基电子效应的影响, 后面

Table 1 Ethylene polymerization catalyzed by Ti1-Ti5/MAO ^a.

Entry	Cat.	Temp. (°C)	<i>P</i> (MPa)	Yield (g)	Activity ^b	<i>T_m</i> (°C)	<i>M_w</i> ^c	PDI ^c
1	Ti4	30	0.1	0.1313	1.97	134.1	19.95	2.65
2	Ti4	40	0.1	0.1790	2.69	132.9	27.27	2.94
3	Ti4	50	0.1	0.5604	8.41	134.3	9.44	3.06
4	Ti4	60	0.1	0.4575	6.86	132.4	15.38	4.31
5	Ti4	70	0.1	0.3861	5.79	131.6	3.95	2.08
6	Ti4	80	0.1	0.2796	4.19	132.6	3.02	2.13
7	Ti1	50	0.1	0.0754	1.13	136.6	33.85	1.78
8	Ti2	50	0.1	0.2294	3.44	135.9	23.01	1.77
9	Ti3	50	0.1	0.1866	2.80	133.4	31.91	2.03
10	Ti5	50	0.1	0.2023	3.03	132.6	7.66	1.26
11 ^d	Ti1	50	1.0	0.7005	10.50	134.9	51.28	1.75
12 ^d	Ti2	50	1.0	0.8742	13.11	136.0	31.17	4.87
13 ^d	Ti3	50	1.0	0.7585	11.38	135.6	52.23	3.78
14 ^d	Ti4	50	1.0	0.9145	13.72	135.8	26.63	2.90
15 ^d	Ti5	50	1.0	0.5366	8.05	136.3	22.85	1.95
16 ^d	Ti1	100	1.0	0.0164	0.25	134.9	–	–
17 ^d	Ti2	100	1.0	0.2959	4.44	131.1	–	–
18 ^d	Ti3	100	1.0	0.0076	0.11	133.7	–	–
19 ^d	Ti4	100	1.0	0.8176	12.26	136.1	23.06	3.76
20 ^d	Ti5	100	1.0	0.0306	0.46	135.6	–	–
21 ^d	Ti4	120	1.0	0.5811	8.72	135.9	18.17	2.26

^a Polymerization conditions: [Ti catalyst]=4 μmol , [Chlorobenzene]=30 mL, Al/Ti=1500/1, time=10 min; ^b Activity unit: $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; ^c 10^4 g/mol , determined by GPC in 1,2,4-trichlorobenzene at 150 °C; ^d [Chlorobenzene]=80 mL.

将结合DFT计算进一步予以讨论. 而不同侧臂对配合物催化活性的影响也很大. 对于类似结构的配合物**Ti1/Ti3**和**Ti2/Ti4**来说, **Ti3**和**Ti4**的活性均是类似结构的配合物**Ti1**和**Ti2**活性的两倍以上, 异构体**Ti1**和**Ti2**含有甲硫基乙胺侧臂, 而**Ti3**和**Ti4**含有甲硫基苯胺侧臂, 说明这类配合物中甲硫基苯胺侧臂更有利于乙烯的配位和插入.

含羟基的 β -酮亚胺钛配合物异构体中, 侧臂的影响正好相反, 即含甲硫基乙胺侧臂的异构配合物活性更高, 进一步说明苯环上的羟基对配合物催化性能的重大影响. 此外, 还合成了不含羟基的对照配合物**Ti5**, 相同条件下催化乙烯聚合活性明显低于配合物**Ti4**, 说明配合物**Ti4**中羟基的电子效应作用明显, 有利于配合物活性的提高. 还比较了配合物**Ti1~Ti5**所得聚合物的分子量, 无论常压和高压聚合下, 侧臂靠近苯酚的配合物**Ti1**和**Ti3**所得聚合物分子量均高于侧臂靠近主链上苯基的相应异构体**Ti2**和**Ti4**, 说明由于羟基的电子效应, 侧臂靠近苯酚的配合物**Ti1**和

Ti3更有利于聚合物链的增长; 此外, 含羟基的配合物**Ti1~Ti4**催化乙烯聚合所得聚乙烯分子量均高于不含羟基的配合物**Ti5**所得聚合物的分子量.

在相同聚合条件下, 探究了2对不对称异构体**Ti1/Ti2**和**Ti3/Ti4**以及**Ti5**在1.0 MPa下催化乙烯聚合的性能. 在50 °C时, 当乙烯压力从0.1 MPa提高到1.0 MPa, 催化剂活性及分子量均有显著提高. 活性规律与常压聚合类似. 其中配合物**Ti1~Ti4**的活性均超过了 $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{Ti}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 均高于不含羟基的对照配合物**Ti5**的活性, 而催化剂**Ti4**的活性仍然最高, 可达 $13.72\times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{Ti}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. **Ti1~Ti5**所得聚合物的分子量也随着乙烯压力的升高而增大, 其中**Ti3**所得聚合物的分子量高达 $52.23\times 10^4 \text{ g/mol}$.

为探究配合物异构体的热稳定性, 研究了异构配合物在10大气压下100 °C时催化乙烯聚合的性能. 如图7所示, 升高温度, 配合物**Ti1~Ti5**的活性均有所下降, 其中侧臂靠近苯酚的配合物**Ti1**和**Ti3**以及不含羟基的对照配合物**Ti5**的活性

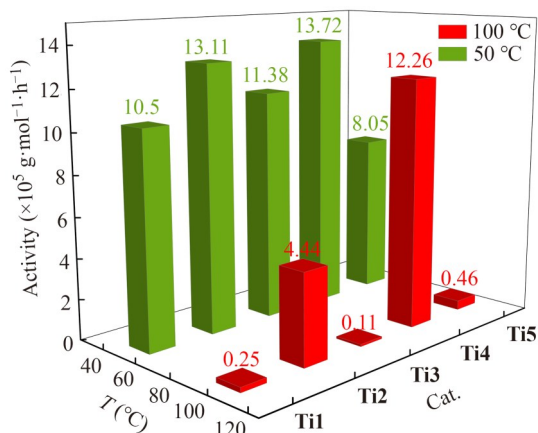


Fig. 7 Catalytic activity of **Ti1**–**Ti5** complexes for ethylene polymerization at 1 MPa ethylene pressure.

急剧下降了1到2个数量级,而**Ti2**和**Ti4**的活性下降得相对较少,说明侧臂靠近苯基所得配合物**Ti2**和**Ti4**具有更好的热稳定性,可能是羟基的孤对电子通过与苯环形成 $p-\pi$ 共轭影响了金属中心的电荷密度,有效增强了金属-配体配位键的稳定性.我们将在2.4节结合DFT计算进一步予以探讨.特别对于含甲硫基苯胺侧臂的配合物**Ti4**来说,100 °C时活性未见明显下降,仍然保持了 $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上的极高活性;温度进一步升

高到120 °C,催化剂仍具有 $8.72\times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 的较高活性,在如此高温下还能保持较高活性的钛配合物非常少见,说明含甲硫基苯胺侧臂的配合物**Ti4**具有极高的热稳定性.这种优异的热稳定性是由苯环上的羟基和甲硫基苯胺侧臂共同作用的结果.升高温度,配合物**Ti4**催化乙烯聚合所得聚合物的分子量逐渐由 $26.63\times 10^4 \text{ g/mol}$ 降低到 $18.17\times 10^4 \text{ g/mol}$.主要是高温会加速 $\beta\text{-H}$ 消除反应,导致分子量降低.然而高温下聚合物分子量分布仍然较窄,说明催化剂仍然保持了单活性中心.

2.3 乙烯与 α -烯烃共聚

通过乙烯与 α -烯烃(如1-己烯、1-辛烯)的共聚反应,在聚乙烯主链中引入支链结构,能够显著改善材料性能.相较于线性聚乙烯,乙烯/1-己烯共聚物在冲击韧性和耐穿刺性方面表现出明显优势.而1-辛烯与乙烯形成的共聚物(POE)兼具弹性体特性,已成为商业化聚烯烃材料的重要品类.以甲基铝氧烷(MAO)作为助催化剂,探究了两对 β -酮亚胺钛配合物异构体**Ti1/Ti2**和**Ti3/Ti4**催化乙烯与1-己烯或1-辛烯共聚的性能,聚合结果如表2所示.

Table 2 Ethylene/ α -olefin copolymerization catalyzed by **Ti1**–**Ti4**/MAO^a.

Entry	Cat.	Comonomer	Yield (g)	Activity ^b	T_m (°C)	M_w ^c	PDI ^c	Incorp ^d (%)
1	Ti1	C6	0.0896	1.34	116.8	32.42	1.71	9.8
2	Ti2	C6	0.2365	3.55	113.6	9.88	2.02	12.7
3	Ti3	C6	0.7434	11.15	92.8	25.93	1.76	30.4
4	Ti4	C6	0.8756	13.13	93.6	8.24	2.05	23.2
5	Ti1	C8	0.2268	3.40	114.0	–	–	12.3
6	Ti2	C8	0.4295	6.44	72.4	–	–	17.5
7	Ti3	C8	1.0022	15.03	58.4	–	–	27.5
8	Ti4	C8	1.4056	21.08	61.5	–	–	21.0

^a Polymerization conditions: [Ti catalyst]=4 μmol , [Chlorobenzene]=30 mL, Al/Ti=1500/1, time=10 min, [Comonomer]=12 mmol; ^b Activity: $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; ^c 10^4 g/mol , determined by GPC in 1,2,4-trichlorobenzene at 150 °C; ^d Calculated using high-temperature ^{13}C -NMR.

由表2可以看出,配合物异构体**Ti1**~**Ti4**催化乙烯/1-己烯或乙烯/1-辛烯共聚活性均高于乙烯聚合活性,尤其是以甲硫基苯胺为侧臂的异构体**Ti3**和**Ti4**,其共聚活性均高达 $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上,表现出明显的“正共单体效应”.此外,具有甲硫基苯胺侧臂的不对称异构体**Ti3**和**Ti4**的共聚活性及共单体插入率均显著高于甲硫基乙胺侧臂的异构体**Ti1**和**Ti2**.对于结构相似的配合

物,**Ti4**催化乙烯/1-己烯或乙烯/1-辛烯共聚的活性是**Ti2**的3倍以上;而**Ti3**催化乙烯/1-己烯或乙烯/1-辛烯共聚的活性则分别是**Ti1**的8倍和4倍以上.图8为**Ti1**~**Ti4**催化乙烯/1-己烯共聚所得共聚物的高温碳谱图,经计算发现**Ti3**和**Ti4**催化所得的乙烯/1-己烯共聚物中共聚单体插入率高达30.4%和23.2%,分别对应钛配合物**Ti1**和**Ti2**的3倍和2倍左右.而**Ti3**和**Ti4**催化乙烯/1-辛

作用下, 2对钛配合物均能高活性地催化乙烯聚合以及乙烯与 α -烯烃共聚. 侧臂靠近主链上苯基的配合物 **Ti2** 和 **Ti4** 催化乙烯(共)聚合的活性均明显高于对应的侧臂靠近苯酚的异构体 **Ti1** 和 **Ti3**. **Ti1~Ti4/MAO** 催化乙烯聚合中, 含甲硫基苯胺侧臂的配合物 **Ti4** 催化活性最高, 是它的异构体 **Ti3** 的3倍, 是类似结构的含甲硫基乙胺侧臂配合物 **Ti2** 以及不含羟基的对照钛配合物 **Ti5** 的2倍以上; 此外, 与其它配合物相比, 配合物 **Ti4** 具有极高的热稳定性, 在 1.0 MPa 和 100 °C 高温下, **Ti4** 仍保持 $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{Ti}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上的极高活性. 在 **Ti1~Ti4/MAO** 体系催化乙烯与 α -烯烃(1-己烯、1-辛烯)共聚中, 具有甲硫基苯胺侧臂的配合物

Ti3 和 **Ti4** 的共聚活性及共聚单体插入率均显著高于甲硫基乙胺侧臂的配合物 **Ti1** 和 **Ti2**, 共聚活性均达 $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{Ti}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上. 对于结构相似的配合物, **Ti4** 催化乙烯/1-己烯或乙烯/1-辛烯的共聚活性是 **Ti2** 的3倍以上; 而 **Ti3** 催化乙烯/1-己烯或乙烯/1-辛烯的共聚活性则分别是 **Ti1** 的8倍和4倍以上, **Ti4** 表现出最高的乙烯共聚活性, 而 **Ti3** 所得共聚物中共聚单体插入率最高. 通过结构优化和密度泛函理论 DFT 计算, 发现配合物 **Ti4** 只需要克服较少的活化能势垒就能完成链的增长, 具有最高的催化活性及最强的热稳定性, 与配合物催化乙烯(共)聚合活性和配合物热稳定性的趋势一致.

REFERENCES

- 1 Mahmood, Q.; Hu, Z. X.; Ren, G.; Sun, W. H. Recent advances in nickel catalysis for thermoplastic polyethylene elastomers: synthesis strategies, properties, and future perspectives. *Coord. Chem. Rev.*, **2025**, 541, 216833.
- 2 Chen, C. L. Designing catalysts for olefin polymerization and copolymerization: beyond electronic and steric tuning. *Nat. Rev. Chem.*, **2018**, 2(5), 6–14.
- 3 Bariashir, C.; Huang, C. B.; Solan, G. A.; Sun, W. H. Recent advances in homogeneous chromium catalyst design for ethylene tri-, tetra-, oligo- and polymerization. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**, 385, 208–229.
- 4 Yuan, S. F.; Yan, Y.; Solan, G. A.; Ma, Y. P.; Sun, W. H. Recent advancements in *N*-ligated group 4 molecular catalysts for the (co)polymerization of ethylene. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 411, 213254.
- 5 Makio, H.; Terao, H.; Iwashita, A.; Fujita, T. FI catalysts for olefin polymerization: a comprehensive treatment. *Chem. Rev.*, **2011**, 111(3), 2363–2449.
- 6 Redshaw, C.; Tang, Y. Tridentate ligands and beyond in group IV metal α -olefin homo-/ co-polymerization catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41(12), 4484–4510.
- 7 Antonov, A. A.; Bryliakov, K. P. Post-metallocene catalysts for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene: recent advances. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 142, 110162.
- 8 Alzamy, A.; Bakiro, M.; Hussein Ahmed, S.; Siddig, L. A.; Nguyen, H. L. Linear α -olefin oligomerization and polymerization catalyzed by metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 462, 214522.
- 9 Mu, H. L.; Zhou, G. L.; Hu, X. Q.; Jian, Z. B. Recent advances in nickel mediated copolymerization of olefin with polar monomers. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 435, 213802.
- 10 Ghana, P.; Xiong, S. Y.; Tekpor, A.; Bailey, B. C.; Spinney, H. A.; Henderson, B. S.; Agapie, T. Catalyst editing via post-synthetic functionalization by phosphonium generation and anion exchange for nickel-catalyzed ethylene/acrylate copolymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(28), 18797–18803.
- 11 Medina, J. T.; Tran, Q. H.; Hughes, R. P.; Wang, X. Q.; Brookhart, M.; Daugulis, O. Ethylene polymerizations catalyzed by fluorinated “sandwich” diimine-nickel and palladium complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(22), 15143–15154.
- 12 Liu, Y.; Wang, C. Q.; Mu, H. L.; Jian, Z. B. Aqueous coordination-insertion copolymerization for producing high molecular weight polar polyolefins. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63(23), e202404392.
- 13 Goller, A.; Obenauf, J.; Kretschmer, W. P.; Kempe, R. The highly controlled and efficient polymerization of ethylene. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(8), e202216464.
- 14 Yang, J. S.; Tang, Z. X.; Zhang, Y. X.; Jian, Z. B. A facile and scalable α -diimine platform for nickel-catalyzed ethylene polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, 64(41), e202512735.
- 15 Zou, C.; Si, G. F.; Chen, C. L. A general strategy for heterogenizing olefin polymerization catalysts and the synthesis of polyolefins and composites. *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 1954.
- 16 Li, J.; Peng, D.; Tan, C.; Chen, C. L. Outer-shell self-supported nickel catalysts for the synthesis of polyolefin composites. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(18), e202300359.

- 17 Lin, F.; Voccia, M.; Odenwald, L.; Göttker-Schnetmann, I.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Mecking, S. Origin of suppressed chain transfer in phosphinephenolato Ni(II)-catalyzed ethylene polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(51), 27950–27957.
- 18 Xie, G. Y.; Qian, C. T. Dramatic electronic effect of fluoro substituents on the olefin polymerization activity of mono β -diiminato titanium complexes. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2008**, 46(1), 211–217.
- 19 Xie, G. Y.; Li, Y. X.; Sun, J.; Qian, C. T. Titanium complexes with β -ketoiminate chelate ligands for ethylene polymerization: the significant influence of substituents on structures and catalytic activities. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, 12(8), 796–799.
- 20 Xie, G. Y.; Li, T. C.; Zhang, A. Q. Highly active and selective ethylene oligomerization catalysts: asymmetric 2,6-bis(imino)pyridyl iron (II) complexes with alkyl and halogen substituents. *Inorg. Chem. Commun.*, 2010, 13(10), 1199–1202.
- 21 Xie, G. Y.; Zhang, X.; Li, T. C.; Li, L.; Liu, G. Y.; Zhang, A. Q. Preparation of linear low-density polyethylene from ethylene by tandem catalysis of iron and titanium non-metallocene catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2014**, 383–384, 121–127.
- 22 Xie, G. Y.; Liu, G. Y.; Li, L.; Li, T. C.; Zhang, A. Q.; Feng, J. W. Tandem catalysis of iron and titanium non-metallocene catalysts for the production of branched polyethylene. *Catal. Commun.*, **2014**, 45, 7–10.
- 23 Qin, Y. W.; Li, T. C.; Chen, X.; Li, J.; Meng, X.; You, Q. L.; Xie, G. Y. Asymmetric bis-salicylaldiminato binuclear titanium complexes for ethylene polymerization and copolymerization. *New J. Chem.*, **2021**, 45(25), 11390–11398.
- 24 Li, J.; Wang, L. W.; Qin, Y. W.; You, Q. L.; Li, T. C.; Sun, L.; Li, X. D.; Xie, G. Y. Binuclear titanium complexes coordinated by rigid *p*-phenylene linked bis- β -carbonylenamine: synthesis, structure, ethylene polymerization and copolymerization with 1,5-hexadiene. *Appl. Organomet. Chem.*, **2020**, 34(9), e5772.
- 25 Luo, Y. N.; Li, J.; Luo, D. R.; You, Q. L.; Yang, Z. F.; Li, T. C.; Li, X. D.; Xie, G. Y. Methylene-bridged tridentate salicylaldiminato binuclear titanium complexes as copolymerization catalysts for the preparation of LLDPE through [Fe]/[Ti] tandem catalysis. *Polymers*, **2019**, 11(7), 1114.
- 26 Chen, X.; Zeng, Y.; Lan, Z.; You, Q. L.; Li, T. C.; Li, X. D.; Zhang, D. H.; Xie, G. Y. A Methylene-bridged salicylaldiminato tridentate [ONS] binuclear titanium complex for ethylene-norbornene copolymerization. *J. Macromol. Sci. Part A*, **2018**, 55(6), 489–495.
- 27 Luo, D. R.; Zeng, Y.; Chen, X.; Xia, P.; Xie, G. Y.; You, Q. L.; Zhang, L.; Li, T. C.; Li, X. D.; Zhang, A. Q. Synthesis, characterization and olefin polymerization behaviors of phenylene-bridged bis- β -carbonylenamine binuclear titanium complexes. *RSC Adv.*, **2018**, 8(13), 6954–6964.
- 28 Zhang, L.; Chen, X.; Xiao, X.; Luo, D. R.; Zeng, Y.; Li, T. C.; Li, X. D.; Zhang, A. Q.; Xie, G. Y. A novel tridentate [ONS] binuclear titanium complex bearing oxo-bridged macrocyclic structure for ethylene polymerization. *J. Organomet. Chem.*, **2018**, 856, 50–55.
- 29 Li, T. C.; Lan, Z.; Xie, G. Y.; Luo, D. R.; Li, L.; Xiong, S. F.; Zhang, L.; Ouyang, L. P.; Zhang, A. Q. Binuclear titanium catalysts based on methylene-bridged tridentate salicylaldiminato ligands for ethylene homo- and copolymerization. *Catal. Lett.*, **2017**, 147(4), 996–1005.
- 30 Xue, M. Y.; Luo, Y. N.; Ren, S. L.; Li, T. C.; You, Q. L.; Xie, G. Y. Phenyl-bridged bis-salicylaldiminato binuclear titanium complexes for ethylene (co)polymerization. *J. Polym. Res.*, **2022**, 30(1), 28.
- 31 Xue, M. Y.; Lei, L.; Ren, S. L.; Li, T. C.; You, Q. L.; Xie, G. Y. Significant cooperative effects in binuclear titanium complexes based on trifluoromethyl substituted bis- β -carbonylenamine ligands for ethylene (co)polymerization. *Polymer*, **2023**, 277, 125995.
- 32 Ren, S. L.; Xiao, X.; Huang, P. Z.; Zhou, M.; Li, T. C.; You, Q. L.; Xie, G. Y. Synthesis, characterization and ethylene (co)polymerization of binuclear vanadium(IV) catalysts based on xanthene-bridged bis-salicylaldiminato ligands. *Eur. Polym. J.*, **2024**, 202, 112660.
- 33 Zhou, M.; Xue, M. Y.; Huang, P. Z.; Li, T. C.; You, Q. L.; Xie, G. Y. Design and synthesis of bis- β -ketoimine binuclear titanium complex isomers to probe bimetallic synergistic effect for ethylene polymerization. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(5), 756–768.
- 34 Huang, P. Z.; Tang, W. J.; Xue, M. Y.; Zhou, M.; Tu, W.; Li, T. C.; Xie, G. Y. Synthesis, characterization, and catalytic properties of regioisomeric β -ketoimine titanium complexes for ethylene polymerization. *Appl. Organomet. Chem.*, **2025**, 39(2), e7967.
- 35 Tu, W.; Tang, W. J.; Xue, M. Y.; Lei, L.; Li, T. C.; Xie, G. Y. Synthesis of isomeric bis- β -ketoimine binuclear titanium complexes for ethylene homo- and copolymerization. *Polymer*, **2025**, 340, 129244.
- 36 杨明萱, 郭新星, 陈龙, 孙俊芬, 李明远, 蔡正国. 基于二胺配体的钛配合物催化乙烯共聚合研究. *高分子学报*, **2025**, 56(10), 1791–1800.

- 37 岳静峰, 胡小强, 齐佳俊, 王玉银, 简忠保. 电子和空间位阻协同的 α -二亚胺镍催化制备聚乙烯弹性体. 高分子学报, **2025**, 56(9), 1505–1517.
- 38 杨佳豪, 冯春玉, 周浩添, 涂广水, 郑涵斗, 高海洋. 桥连[OSSO]型钪催化4-甲基-1-戊烯等规聚合研究. 高分子学报, **2025**, 56(8), 1383–1391.
- 39 Wang, C.; Ma, Z.; Sun, X. L.; Gao, Y.; Guo, Y. H.; Tang, Y.; Shi, L. P. Synthesis and characterization of titanium(IV) complexes bearing monoanionic [O-NX] (= OX, S, Se) tridentate ligands and their behaviors in ethylene homo- and copolymerization with 1-hexene. *Organometallics*, **2006**, 25(13), 3259–3266.
- 40 Gao, M. L.; Wang, C.; Sun, X. L.; Qian, C. T.; Ma, Z.; Bu, S. Z.; Tang, Y.; Xie, Z. W. Ethylene-norbornene copolymerization by new titanium complexes bearing tridentate ligands. sidearm effects on catalytic activity. *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28(15), 1511–1516.
- 41 Yang, X. H.; Liu, C. R.; Wang, C.; Sun, X. L.; Guo, Y. H.; Wang, X. K.; Wang, Z.; Xie, Z. W.; Tang, Y. [O-NS^R] TiCl₃-catalyzed copolymerization of ethylene with functionalized olefins. *Angew. Chem.*, **2009**, 121(43), 8243–8246.
- 42 Chen, Z.; Li, J. F.; Tao, W. J.; Sun, X. L.; Yang, X. H.; Tang, Y. Copolymerization of ethylene with functionalized olefins by [ONX] titanium complexes. *Macromolecules*, **2013**, 46(7), 2870–2875.
- 43 Li, X. F.; Dai, K.; Ye, W. P.; Pan, L.; Li, Y. S. New titanium complexes with two β -enaminoketonato chelate ligands: syntheses, structures, and olefin polymerization activities. *Organometallics*, **2004**, 23(6), 1223–1230.
- 44 Hong, M.; Liu, J. Y.; Li, B. X.; Li, Y. S. Facile functionalization of polyethylene via click chemistry. *Macromolecules*, **2011**, 44(14), 5659–5665.
- 45 Yang, G. F.; Hong, M.; Li, Y. S.; Yu, S. J. Synthesis of novel bis(β -enaminoketonato)titanium catalyst with high activity and excellent ability to copolymerize olefins. *Macromol. Chem. Phys.*, **2012**, 213(21), 2311–2318.
- 46 Wang, X. B.; Lin, F.; Qu, J. P.; Hou, Z. M.; Luo, Y. DFT studies on styrene polymerization catalyzed by cationic rare-earth-metal complexes: origin of ligand-dependent activities. *Organometallics*, **2016**, 35(18), 3205–3214.
- 47 Chan, M. S. W.; Deng, L. Q.; Ziegler, T. Density functional study of neutral salicylaldiminato nickel(II) complexes as olefin polymerization catalysts. *Organometallics*, **2000**, 19(14), 2741–2750.
- 48 Sun, L. L.; Zhang, S. F.; Han, Q. Z.; Zhao, Y. H.; Hao, W. Density functional theory study on the mechanism and thermochemistry of olefins addition to nickel dithiolenes. *Mol. Simul.*, **2011**, 37(10), 813–823.
- 49 Zhang, H.; Zhang, Z. Y.; Cai, Z. G.; Li, M. Y.; Liu, Z. Influence of silica-supported alkylaluminum on heterogeneous zwitterionic anilinoanthraquinone nickel and palladium-catalyzed ethylene polymerization and copolymerization with polar monomers. *ACS Catal.*, **2022**, 12(15), 9646–9654.

Research Article

Synthesis of a Kind of Novel β -Ketoimine Titanium Complex Isomers and Their Catalytic Performance for Ethylene Polymerization

Die Wang¹, Ming Zhou¹, Lu Lei², Zhe Li¹, Wang-jun Tang¹, Guang-yong Xie^{1*}, Lin Li^{1*}

(¹School of Chemistry and Material Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074)

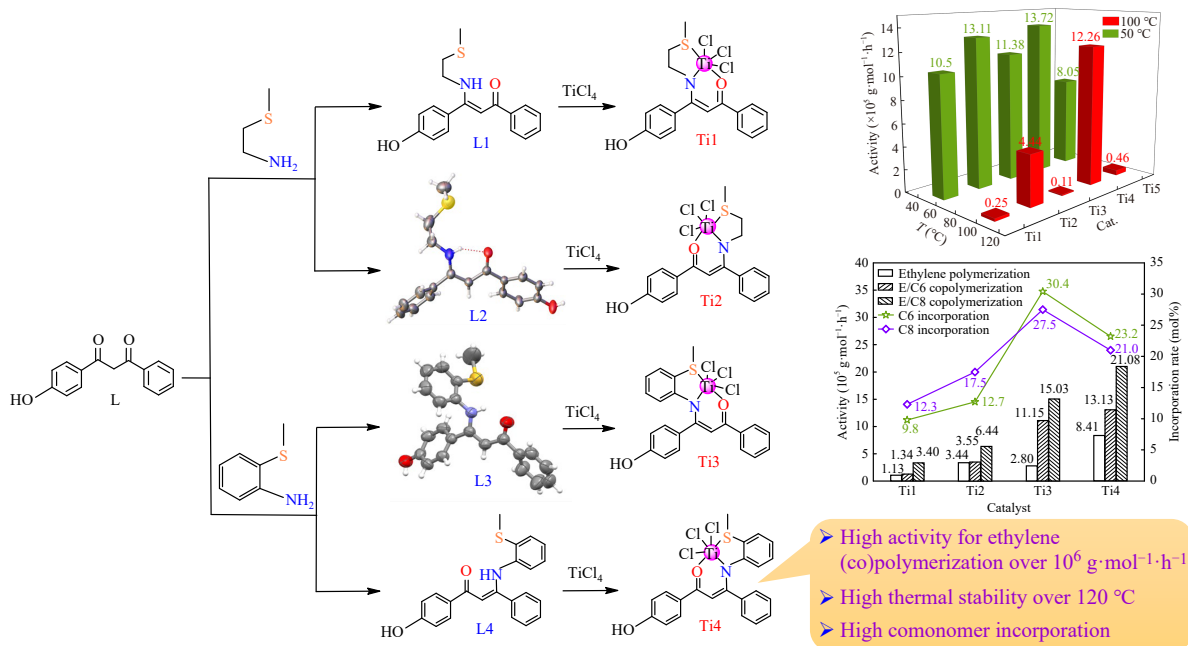
(²College of Chemistry and Environment Engineering, Baise University, Baise 533000)

Abstract Two pairs of asymmetric β -ketoimine isomers containing a hydroxyl group and the corresponding tridentate titanium complex isomers **Ti1/Ti2** and **Ti3/Ti4** were synthesized, and the isomeric ligands and complexes were confirmed by FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elemental analysis, and single-crystal X-ray diffraction (XRD) characterization. Under the action of the cocatalyst MAO, both pairs of titanium complex isomers exhibited high activity for ethylene polymerization and copolymerization with α -olefins. Furthermore, the ethylene (co)polymerization activities of complexes **Ti2** and **Ti4** with the side arm near the phenyl group were significantly higher than those of the corresponding isomers **Ti1** and **Ti3** with the side arm near the hydroxyphenyl group. For

* Corresponding authors: Guang-yong Xie, E-mail: xiegy@scuec.edu.cn

Lin Li, E-mail: lilinchem@mail.scuec.edu.cn

ethylene polymerization, the activity of complex **Ti4** with the methioaniline side arm was the highest, which was three times that of its isomer **Ti3** and more than twice that of the similar structural complex **Ti2** with the methioethylamine side arm and the control titanium complex **Ti5** without the hydroxyl group. Moreover, **Ti4** showed extremely high thermal stability, which can maintain extremely high activity above $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{Ti}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ at an ethylene pressure of 1.0 MPa and a high temperature of 100 °C, and still had high activity at 120 °C. In the copolymerization of ethylene and α -olefins (1-hexene and 1-octene), the copolymerization activity and insertion rate of the comonomer catalyzed by the complexes **Ti3** and **Ti4** containing methylaniline side arms were significantly higher than those catalyzed by **Ti1** and **Ti2** with methioethylamine side arms, with a copolymerization activity of over $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}_{\text{Ti}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. **Ti4** exhibited the highest copolymerization activity, whereas the comonomer insertion rate obtained using **Ti3** was the highest. The structure optimization of the β -ketoimine titanium complex isomers was calculated using density functional theory (DFT), and the results were consistent with the trend of the ethylene (co)polymerization activity and the thermal stability of the complexes. The complex **Ti4** only required overcoming a relatively small activation energy barrier to complete chain growth, exhibiting the highest catalytic activity and strongest thermal stability.



Keywords Titanium complex; β -Ketoimine; Isomer; Ethylene polymerization; Copolymerization