

胺基亚胺金属配合物及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种胺基亚胺金属配合物及其制备方法和应用。

5

背景技术

聚烯烃树脂与其它树脂材料相比具有优良的环境协调性，因此被广泛应用在工业和生活中。聚乙烯树脂是一种重要的聚烯烃树脂。工业化的聚乙烯催化剂有 Ziegler-Natta 型催化剂(参见例如 DE Pat 889229 (1953); IT Pat 545332 (1956) 和 IT Pat 536899 (1955); Chem. Rev., 2000, 100, 1169 及该特辑相关文献), Phillips 型催化剂(参见例如 Belg. Pat. 530617 (1955); Chem. Rev. 1996, 96, 3327)和茂金属型催化剂(参见例如 W. Kaminsky, M 乙基 alorganic Catalysts for Synthesis and Poly 甲基 rization, Berlin: Springer, 1999), 以及近年来快速发展的后过渡金属配合物型的高效乙烯齐聚和聚合催化剂。例如 1995 年, Brookhart 等报道了一类 α -二亚胺 Ni(II) 的配合物, 可以高活性的聚合乙烯。

15 α -二亚胺镍催化剂由于具有高活性且聚合物分子量和支化度可以在很大范围内调控而倍受关注。Du Pont 等公司申请了多个专利(WO 96/23010, WO 98/03521, WO 98/40374, WO 99/05189, WO 99/62968, WO 00/06620, US 6,103,658, US 6,660,677)。这类 α -二亚胺镍催化剂在甲基铝氧烷或者烷基铝作用下, 在常温或低温下能高活性的催化乙烯齐聚或聚合。但当升高反应温度高于 50°C 时, 这类 α -二亚胺镍催化剂活性通常迅速降低, 所制备的聚乙烯的分子量随聚合温度提高而迅速下降。

20 Bazan 等报道了 α -二亚胺酰胺镍催化剂可催化乙烯活性聚合(Macromolecules, 2003, 36, 9731-9735), 并在此基础上合成了 α -酮- β -二亚胺镍催化剂 (Chem. Commun. 2009, 6177-6179)。使用该催化剂在 -10°C 下催化乙烯、丙烯活性聚合, 得到分子量分布 1.1 以下的烯烃产物。Long 等人报道了一种大位阻的 α -二亚胺镍催化剂能在 60°C 下催化乙烯活性聚合, 分子量分布为 1.11 (ACS Catalysis 2014, 4, 2501-2504)。中山大学伍青研究组开发研究的 2-氨基甲基吡啶镍催化剂也可实现乙烯活性聚合 (Chem. Commun, 2010, 46, 4321-4323)。

25 当前的后过渡金属催化剂乙烯活性聚合的方式, 一种是降低聚合温度, 在低温下 (<5°C) 下抑制链转移的发生以达到活性聚合, 另一种是依靠增大配体位阻来抑制链转移, 以达到更高温度下的活性聚合。然而过低的温度不适用于现有的工业反应装置, 过大的配体位阻又使得催化剂的设计合成变得更加困难。因而开发合成较为简单, 且耐高温的活性聚合催化剂具有重要的意义。

发明内容

35 本发明目的之一是克服现有技术存在的不足, 提供一种具有良好热稳定性的胺基亚胺金属配合物, 以实现较高温度下催化乙烯聚合, 制备高分子量的支化聚乙烯。

在第一个方面, 本发明提供了如式 I 所示的胺基亚胺金属配合物:

式 I

其中, R_1 和 R_2 各自独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C30 烷基; R_3 独立地选自氢和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基; R_5 - R_8 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基, 并且 R_5 - R_8 任选地相互连接以形成环或环体系; R_{12} 独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基; Y 独立地选自 VIA 族非金属原子; M 独立地选自 VIII 族金属; X 独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷氧基。

10 在一些实施方案中，在所述式 I 中，R₁ 和 R₂ 独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C₁-C₂₀ 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C₆-C₂₀ 芳基。优选地，R₁ 和/或 R₂ 是如式 A 所示的基团：



式 A

其中, R^1-R^5 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 烯基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 炔基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 烯氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 炔氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳氧基, 并且 R^1-R^5 任选地相互连接形成环或环体系。优选地, R^1-R^5 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 烯基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 炔基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 烯氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 炔氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C15 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C15 芳氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 芳烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 芳烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 烷芳基和含取代基 O 或不含取代基 O 的 C7-C15 烷芳氧基。

在一些实施方案中，M 独立地选自镍和钯。

在一些实施方案中，Y 独立地选自 O 和 S。

30 在一些实施方案中，X 独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷氧基，优选独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 O 的 C1-C6 烷基和含取代基 O 或不含取代基 O 的 C1-C6 烷氧基。

在一些实施方案中，在所述式 I 中， R_{12} 独立地选自含取代基 O 或不含取代基 O 的

C1-C20 烷基, 优选含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基, 更优选含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷基。

在一些实施方案中, 在所述式 I 中, R_3 选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳基。优选地, R_3 选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C10 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 芳烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 烷芳基。更优选地, R_3 选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷基, 如甲基、乙基、丙基或丁基。

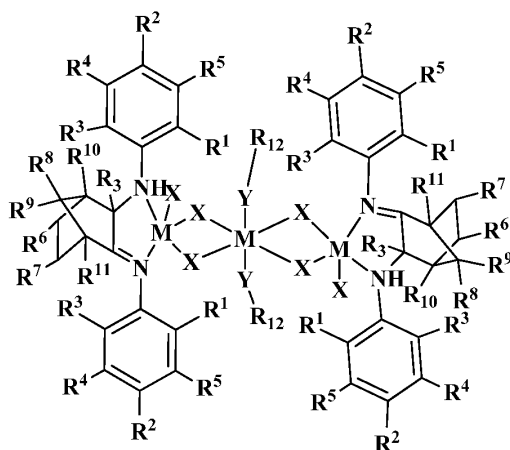
在一些实施方案中, 所述取代基 Q 选自卤素、羟基、C1-C10 烷基、卤代的 C1-C10 烷基、C1-C10 烷氧基和卤代的 C1-C10 烷氧基, 优选选自卤素、羟基、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基和卤代的 C1-C6 烷氧基。

所述 C1-C6 烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基和 3,3-二甲基丁基。

所述 C1-C6 烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、异己氧基和 3,3-二甲基丁氧基。

本文中使用的术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘。

在一些实施方案中, 本发明的胺基亚胺金属配合物如式 III 所示:



式 III

其中, R^1 - R^{11} 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 烯基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 炔基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 烯氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 炔氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳氧基; R_3 、 R_{12} 、Y、M 和 X 如前面针对式 I 所定义。

在一些实施方案中, 所述 R^1 - R^{11} 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 烯基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 炔基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 烯氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 炔氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳氧基。

- 基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 烯氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 炔氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C15 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C15 芳氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 芳烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 芳烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 烷芳基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 烷芳氧基。优选地， R^1 - R^{11} 各自独立地选自氢、C1-C10 烷基、卤代的 C1-C10 烷基、C1-C10 烷氧基、卤代的 C1-C10 烷氧基和卤素，更优选选自氢、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、卤代的 C1-C6 烷氧基和卤素。

在一些实施方案中，本发明的胺基亚胺金属配合物选自下组：

- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =异丙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ， R_{12} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =异丙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， R_3 =乙基， R_{12} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =乙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ， R_{12} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =乙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， R_3 =乙基， R_{12} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ， R_{12} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， R_3 =乙基， R_{12} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =异丙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ， R_{12} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =异丙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， R_3 =乙基， R_{12} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =乙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ， R_{12} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =乙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， R_3 =乙基， R_{12} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ， R_{12} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， R_3 =乙基， R_{12} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ， R_{12} =i-Pr， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 R^1 - R^3 =甲基， R^4 - $R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， R_3 =乙基， R_{12} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 R^1 - R^3 =甲基， R^4 - $R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ， R_{12} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=Br$ ， R^4 - $R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=R_3=CH_3$ ，

R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, R_3 =乙基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, R_3 =乙基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, R_3 =乙基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, R_3 =乙基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, R_3 =乙基, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3$ =乙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, $R_3=CH_3$, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3$ =异丙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, $R_3=CH_3$, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 R^1-R^3 =甲基, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, $R_3=CH_3$, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_3 =异丙基, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, R_3 =异丙基, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, R_3 =异丙基, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, R_3 =异丙基, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=CH_3$, R^{11} =溴代甲基, R_3 =异丙基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3$ =乙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=CH_3$, $R^{11}=CH_2Br$, R_3 =异丙基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3$ =异丙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=CH_3$, $R^{11}=CH_2Br$, R_3 =乙基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 R^1-R^3 =甲基, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=CH_3$, $R^{11}=CH_2Br$, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

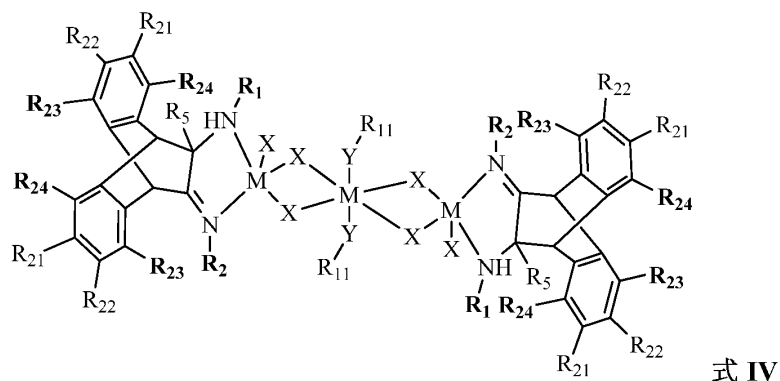
式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, R_3 =乙基, $R^{11}=CH_2Br$, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, $R^{11}=CH_2Br$, R_3 =异丁基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, $R^{11}=CH_2Br$, R_3 =异丁基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=$ 甲基, $R^{11}=CH_2Br$, $R_3=$ 异丁基, $R_{12}=$ 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

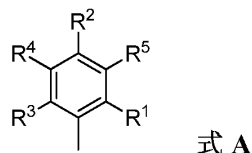
在一个亚方面, 本发明的胺基亚胺金属配合物具有如式 IV 所示的结构:



- 5 其中, R_1 和 R_2 各自独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C30 烃基; $R_{21}-R_{24}$ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烃基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烃氧基, 并且 $R_{21}-R_{24}$ 任选地相互连接形成环或环体系, 优选取代或未取代的苯环; R_5 独立地选自氢和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烃基; R_{11} 独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烃基; Y 独立地选自 VIA 族非金属
- 10 原子; M 独立地选自 VIII 族金属; X 独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烃基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烃氧基。

本文中使用的术语“取代的”是指例如被取代基 Q 取代。

- 在此亚方面的一些实施方案中, 所述 R_1 和 R_2 独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳基。优选地, R_1 和/或 R_2 是如
- 15 式 A 所示的基团:



- 其中, R^1-R^5 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 烯基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 炔基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 烯氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 炔氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳氧基, 并且 R^1-R^5 任选地相互连接形成环或环体系。优选地, R^1-R^5 各自独立地选自氢、卤
- 20 素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 烯基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 炔基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 烯氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 炔氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C15 芳基、含取代基 Q 或
- 25

不含取代基 Q 的 C6-C15 芳氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 芳烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 芳烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 烷芳基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 烷芳氧基。更优选地， R^1 - R^5 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C6 烯基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C6 炔基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C6 烯氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C6 炔氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C10 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C10 芳烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C10 烷芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C10 芳氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C10 芳烷氧基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C10 烷芳氧基。

在此亚方面的一些实施方案中，M 独立地选自镍和钯。

在此亚方面的一些实施方案中，Y 独立地选自 O 和 S。

在此亚方面的一些实施方案中，X 独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷氧基，优选独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷氧基。

在此亚方面的一些实施方案中， R_{11} 独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基，优选含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基，更优选含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷基。

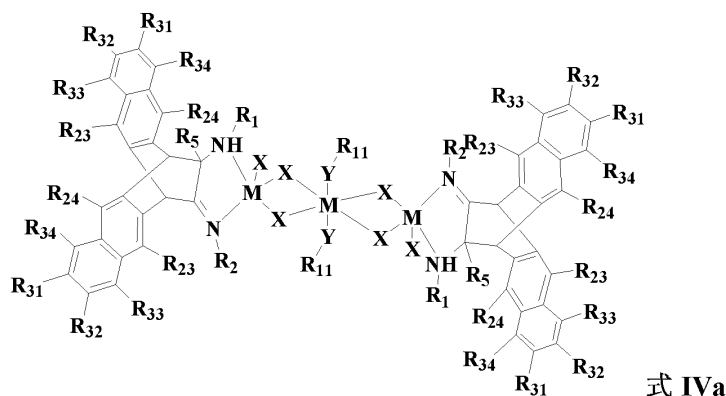
在此亚方面的一些实施方案中， R_5 独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳基。优选地， R_5 独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C10 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 芳烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 烷芳基。更优选地， R_5 独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷基，如甲基、乙基、丙基或丁基。

在此亚方面的一些实施方案中，所述取代基 Q 选自卤素、羟基、C1-C10 烷基、卤代的 C1-C10 烷基、C1-C10 烷氧基和卤代的 C1-C10 烷氧基，优选选自卤素、羟基、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基和卤代的 C1-C6 烷氧基。优选地，所述 C1-C6 烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基和 3,3-二甲基丁基。优选地，所述 C1-C6 烷氧基选自甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、异己氧基和 3,3-二甲基丁氧基。

在此亚方面的一些实施方案中， R_{21} - R_{24} 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 烯基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 炔基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 烯氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 炔氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳基、取代基或不含取代基的 C6-C20 芳氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷氧基和含取代基 Q 或不含取代基 Q

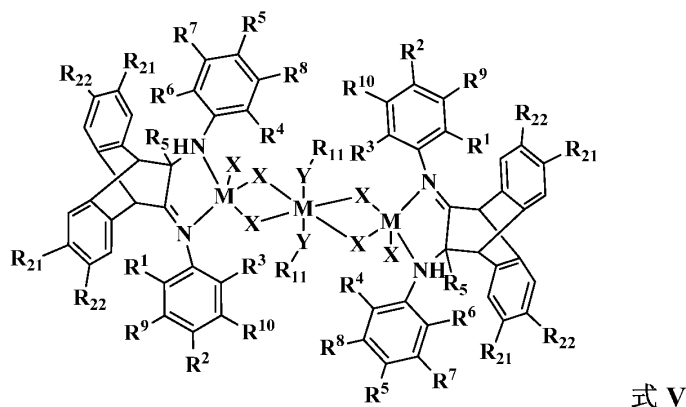
的 C7-C20 烷芳氧基, 并且 R_{21} - R_{24} 任选地相互连接形成环或环体系。优选地, R_{21} - R_{24} 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 烯基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 炔基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 烯氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C10 炔氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C15 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 芳烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 烷芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C15 芳氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 芳烷氧基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 烷芳氧基。更优选地, R_{21} - R_{24} 各自独立地选自氢、C1-C10 烷基、卤代的 C1-C10 烷基、C1-C10 烷氧基、卤代的 C1-C10 烷氧基和卤素, 更优选选自氢、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基、卤代的 C1-C6 烷氧基和卤素。

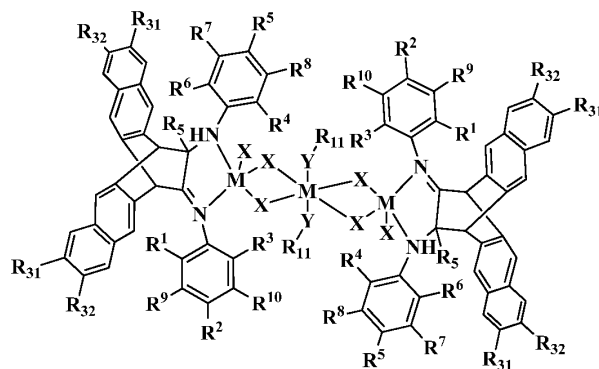
在此亚方面的一些实施方案中, 本发明的胺基亚胺金属配合物具有如式 IVa 所示的结构:



其中 R_{31} - R_{34} 具有与式 IV 中 R_{21} - R_{24} 相同的含义, 优选地 R_{33} 和 R_{34} 为氢, 并且 R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_{11} 、Y、M 和 X 如前面针对式 IV 所定义。

在此亚方面的一些实施方案中, 本发明的胺基亚胺金属配合物如下式 V 或者 V' 所示:





式 V'

其中各符号如前面所定义。

在此方面的一些实施方案中，本发明的胺基亚胺金属配合物选自下组：

- 1) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =异丙基， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=CH_3$ ，
 5 R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 2) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=CH_3$ ，
 R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 3) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=CH_3$ ，
 R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 10 4) 式 V 所示配合物，其中 R^1-R^6 =甲基， $R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=CH_3$ ， R_{11} =乙基，
 $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 5) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$ ， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=CH_3$ ，
 R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 6) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$ ， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=CH_3$ ，
 15 R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 7) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$ ， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=CH_3$ ，
 R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 8) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =异丙基， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=R_{11}$ =
 乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 20 9) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=R_{11}$ =
 乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 10) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=R_{11}$ =
 乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 11) 式 V 所示配合物，其中 R^1-R^6 =甲基， $R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=R_{11}$ =乙基， $M=Ni$ ，
 25 $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 12) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$ ， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=R_{11}$ =
 乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 13) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$ ， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=R_{11}$ =
 乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 30 14) 式 V 所示配合物，其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$ ， $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$ ， $R_5=R_{11}$ =
 乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

- 15) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =异丙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 16) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 5 17) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 18) 式 V 所示配合物, 其中 R^1-R^6 =甲基, $R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 19) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 10 20) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 21) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 15 22) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =异丙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 23) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 24) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 20 25) 式 V 所示配合物, 其中 R^1-R^6 =甲基, $R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 26) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 25 27) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 28) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 29) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =异丙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 30 30) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 31) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 35 32) 式 V 所示配合物, 其中 R^1-R^6 =甲基, $R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 33) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 34) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基,

$R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

35) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

36) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =异丙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

37) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

38) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

39) 式 V' 所示配合物, 其中 R^1-R^6 =甲基, $R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

40) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

41) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

42) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

43) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =异丙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

44) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

45) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

46) 式 V' 所示配合物, 其中 R^1-R^6 =甲基, $R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

47) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

48) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

49) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

50) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =异丙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=R_{11}$ =乙基, $R_5=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

51) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=R_{11}$ =乙基, $R_5=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

52) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=R_{11}$ =乙基, $R_5=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

53) 式 V' 所示配合物, 其中 R^1-R^6 =甲基, $R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=R_{11}$ =乙基, $R_5=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

54) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=R_{11}=乙基$, $R_5=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

55) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=R_{11}=乙基$, $R_5=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

56) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=R_{11}=乙基$, $R_5=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

57) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=异丙基$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=R_{11}=乙基$, $R_5=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

58) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=乙基$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=乙基$, $R_5=CH_3$, $R_{11}=异丁基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

59) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=甲基$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=乙基$, $R_5=CH_3$, $R_{11}=异丁基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

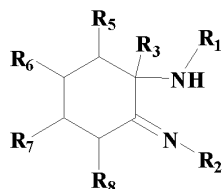
60) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1-R^6=甲基$, $R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=乙基$, $R_5=CH_3$, $R_{11}=异丁基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

61) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=乙基$, $R_5=CH_3$, $R_{11}=异丁基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

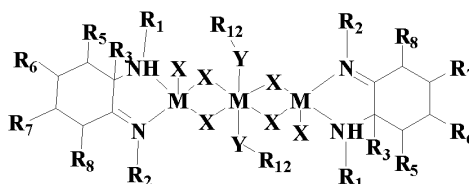
62) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=乙基$, $R_5=CH_3$, $R_{11}=异丁基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

63) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=乙基$, $R_5=CH_3$, $R_{11}=异丁基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

在第二个方面, 本发明提供了一种所述的胺基亚胺金属配合物的制备方法, 包括: 步骤 1) 使式 VI 所示的胺基亚胺化合物与 MX_n 和 $R_{12}YH$ 进行反应, 生成所述式 I 所示的胺基亚胺金属配合物,



式 VI



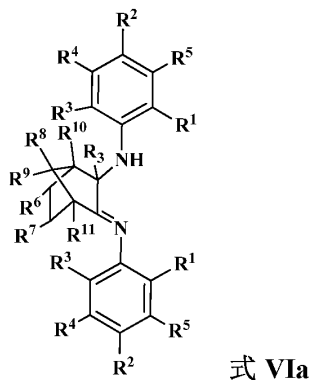
式 I

式 VI 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 - R_8 具有与式 I 中相同的定义;

MX_n 中的 M 和 X 具有与式 I 中相同的定义, n 为满足 M 价态的 X 的个数;

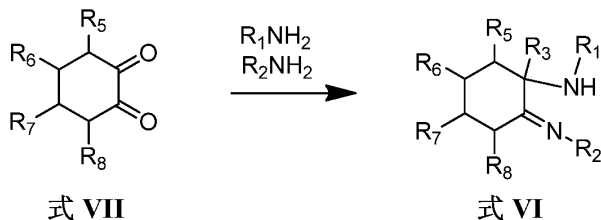
$R_{12}YH$ 中的 Y 和 R_{12} 具有与式 I 中相同的定义。

根据本发明的一些实施方式, 所述式 VI 所示的胺基亚胺化合物如下式 VIa 所示:



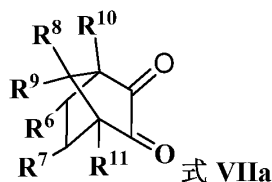
其中, R^1 - R^{11} 、 R_3 具有与式 III 中相同的定义。

根据本发明的一些实施方式, 所述式 VI 所示的胺基亚胺化合物的制备包括步骤 2) 使式 VII 所示的二酮化合物与 $A(R_3)_a$ 和胺类化合物反应, 生成所述式 VI 所示的胺基亚胺化合物, 所述胺类化合物为 R_1NH_2 和 R_2NH_2 ;



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 - R_8 具有与式 I 相同的定义, A 选自铝、锌、锂和镁中的一种或多种。优选地, $A(R_3)_a$ 与所述胺类化合物的摩尔比大于等于 2.0, 优选为 2.0-6.0, 更优选为 3.0-6.0。

根据本发明的一些实施方式, 所述式 VII 所示的二酮化合物如下式 VIIa 所示:

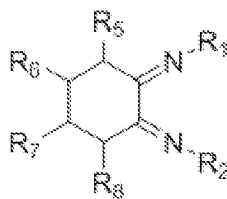


其中 R^6 - R^{11} 具有与式 III 中相同的定义。

根据本发明的一些实施方式, 步骤 1) 中所述反应在有机溶剂中进行, 优选所述有机溶剂为卤代烷烃, 更优选所述有机溶剂选自二氯甲烷、三氯甲烷和 1,2-二氯乙烷中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式, 步骤 2) 中所述反应在非质子溶剂中进行, 优选所述非质子溶剂为甲苯、苯、二甲苯中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式, 所述式 VI 所示的胺基亚胺化合物的制备包括将式 VIII 所示的二亚胺化合物与 $A(R_3)_a$ 或格氏试剂接触反应, 生成所述式 VI 所示的胺基亚胺化合物,



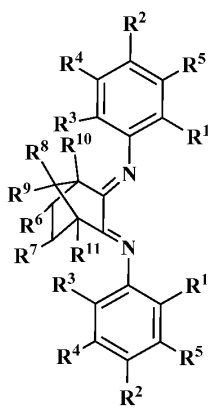
式 VIII

式 VIII 中, R_1 、 R_2 、 R_5 - R_8 具有与式 I 中相同的定义;

$A(R_3)_a$ 中, A 选自铝、锌、锂和镁中的一种或多种, R_3 具有与式 I 中相同的定义, a 为满足 A 价态 R_3 的个数;

- 5 格氏试剂的通式为 R_3MgX , 其中, R_3 具有与式 I 中相同的定义, X 为卤素, 优选为溴和/或氯。

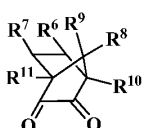
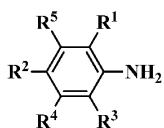
根据本发明的一些实施方式, 所述式 VIII 所示的二亚胺化合物如下式 VIIIa 所示:



式 VIIIa

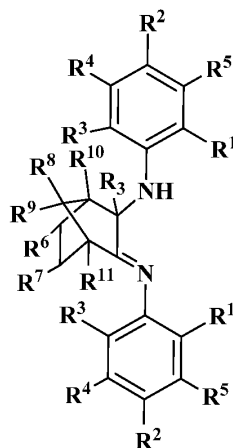
其中, R^1 - R^{11} 具有与式 III 中相同的定义。

- 10 根据本发明的一些实施方式, 所述制备方法包括将式 (a) 所示的胺类化合物与 $A(R_3)_a$ 于溶剂中进行第一回流反应, 然后再与式 VIIa 所示的二酮化合物进行第二回流反应, 生成式 VIa 所示的化合物,



式 (a)

式 VIIa



式 VIa

- 15 根据本发明的优选实施方式, 胺类化合物的实例可以为 2,6-二甲基苯胺、2,6-二乙基苯胺、2,6-二异丙基苯胺、2,4,6-三甲基苯胺、2,4,6-三乙基苯胺和 2,4,6-三异丙基苯胺、2,6-二氟苯胺、2,6-二溴苯胺、2,6-二氯苯胺、2,6-二甲基-4-溴苯胺。

根据本发明的优选实施方式，胺类化合物与 $A(R_3)_a$ 在溶剂甲苯中进行回流反应。

根据本发明的优选实施方式，第一回流反应的条件包括：反应的温度为 10-120℃，反应的时间为 2-12 小时。

根据本发明的优选实施方式，第二回流反应的时间为 2-12 小时，优选为 4-12 小时。

5 采用上述方法制备胺基亚胺配体的过程中，在第一回流反应之后无需将产物进行后处理，可直接加入二酮进行第二回流反应，操作简单。

根据本发明的优选实施方式， $A(R_3)_a$ 包括烷基铝、烷基锌和烷基锂，优选选自 C1-C6 烷基铝、C1-C6 烷基锌和 C1-C6 烷基锂，更优选选自三 C1-C6 烷基铝、二 C1-C6 烷基锌和 C1-C6 烷基锂中的一种或多种，例如三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、二乙基锌和丁基
10 锂。

在本发明的一些实施方式中，所述 MX_n 包括卤化镍，例如溴化镍和氯化镍， MX_n 的衍生物包括 1,2-二甲氧基乙烷卤化镍，例如 1,2-二甲氧基乙烷溴化镍和 1,2-二甲氧基乙烷氯化镍。

在第三个方面，本发明还提供了上述的胺基亚胺金属配合物在烯烃聚合中的应用。优选地，所述烯烃包括乙烯和带有极性基团的 α -烯烃。
15

在第四个方面，本发明还提供了一种烯烃聚合用催化剂，所述催化剂包括上述胺基亚胺金属配合物。

根据本发明的一些实施方式，所述催化剂还包括助催化剂，所述助催化剂选自有机铝化合物和/或有机硼化合物；所述有机铝化合物选自烷基铝氧烷或通式为 $AlR_nX^{1}_{3-n}$ 的有机铝化合物（烷基铝或烷基铝卤化物），通式 $AlR_nX^{1}_{3-n}$ 中，R 为 H、C₁-C₂₀ 的烷基或 C₁-C₂₀ 烷氧基，优选 C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₇-C₂₀ 芳烷基或 C₆-C₂₀ 芳基；X¹ 为卤素，优选为氯或溴；0<n≤3。
20

根据本发明的一些实施方式，所述有机铝化合物的具体实例包括但不限于：三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝、二氯乙基铝、甲基铝氧烷（MAO）和改性甲基铝氧烷（MMAO）。优选地，所述有机铝化合物为甲基铝氧烷（MAO）。
25

根据本发明的一些实施方式，所述有机硼化合物选自芳烃基硼和硼酸盐。所述芳烃基硼优选为取代或未取代的苯基硼，更优选为三(五氟苯基)硼。所述硼酸盐优选为 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐和/或四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基盐。

30 根据本发明的一些实施方式，当所述助催化剂为有机铝化合物时，所述助催化剂中铝与所述主催化剂中 M 的摩尔比为(10-10⁷):1，例如，10:1、20:1、50:1、100:1、200:1、300:1、500:1、700:1、800:1、1000:1、2000:1、3000:1、5000:1、10000:1、100000:1、1000000:1、10000000:1 以及它们之间的任意值，优选为(10-100000):1，更优选为(100-10000):1；当所述助催化剂为有机硼化合物时，所述助催化剂中硼与所述主催化剂中 M 的摩尔比为
35 (0.1-1000):1，例如，0.1:1、0.2:1、0.5:1、1:1、2:1、3:1、5:1、8:1、10:1、20:1、50:1、100:1、200:1、300:1、500:1、700:1、800:1、1000:1 以及它们之间的任意值，优选为(0.1-500):1。

根据本发明的一些实施方式，利用本发明的催化剂聚合的烯烃为 C₂-C₁₆ 烯烃，优选地，所述烯烃为乙烯或具有 3-16 个碳原子的 α -烯烃。

根据本发明的一些实施方式，所述催化剂还包括链转移剂，所述链转移剂选自烷基铝、

烷基镁、烷基硼和烷基锌中的一种或多种，所述链转移剂与所述主催化剂中 M 的摩尔比为(0.1-5000):1。

在第五个方面，本发明还提供了一种烯烃聚合方法，包括在上述胺基亚胺金属配合物或上述催化剂的存在下，进行烯烃聚合反应如均聚或共聚。优选地，所述聚合反应的温度为-78℃~200℃，优选为-20℃~150℃；聚合压力为 0.01~10.0MPa，优选 0.01~2.0MPa。

根据本发明的一些实施方式，所述烯烃包括 C2-C16 烯烃。

根据本发明的一些实施方式，所述烯烃包括 C2-C16 的 α -烯烃。

根据本发明的一些实施方式，所述烯烃包括乙烯。

根据本发明的一些实施方式，所述聚合的温度为-78℃-200℃，优选为-20℃-150℃。

10 根据本发明的一些实施方式，所述聚合的压力 0.01-10.0MPa，优选为 0.01~2.0MPa。

根据本发明的一些实施方式，所述聚合由烯烃单体在溶剂内进行，聚合用溶剂选自烷烃、芳香烃和卤代烃中的一种或多种。

根据本发明的一些具体实施方式，聚合用溶剂选自己烷、戊烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、氯仿和二氯乙烷中的一种或多种，优选为己烷、甲苯和庚烷中的一种或多种。

15 本申请中不同通式或结构式中使用的符号如 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R_3 、X、M、A、Y 等，若无特别说明，则在各通式或结构式中具有相同定义。

20 本发明中，烷基是指直链烷基、支链烷基或环烷基。例如， C_1 - C_{20} 烷基是指 C_1 - C_{20} 的直链烷基、 C_3 - C_{20} 的支链烷基或者 C_3 - C_{20} 的环烷基。实例包括但不限于：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基和正癸基。 C_3 - C_{20} 环烷基的实例包括但不限于：环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-正丙基环己基和 4-正丁基环己基。

C_6 - C_{20} 芳基的实例包括但不限于：苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、二甲基苯基、乙烯基苯基。

25 本发明中，烯基是指直链烯基、支链烯基或环烯基。例如， C_2 - C_{20} 烯基是指 C_2 - C_{20} 的直链烯基、 C_3 - C_{20} 的支链烯基或者 C_3 - C_{20} 的环烯基。实例包括但不限于：乙烯基、烯丙基、丁烯基。

C_7 - C_{20} 芳烷基的实例包括但不限于：苯基甲基、苯基乙基、苯基正丙基、苯基异丙基、苯基正丁基和苯基叔丁基。

30 C_7 - C_{20} 烷芳基的实例包括但不限于：甲苯基、乙苯基、正丙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基和叔丁基苯基。

本发明与现有技术相比有如下优点：

1、本发明所述配合物合成方法简单易行，可由配体直接制得三核配合物。

35 2、本发明所述的催化剂在有机铝或者有机硼助催化剂作用下，能高活性的催化乙烯聚合。特别可在较高聚合温度下（高于 90 度）仍保持较高的聚合活性。（以往文献或专利报道的二亚胺镍催化剂在 50 度以上活性即大幅度衰减，且分子量大幅度降低）。

3、本发明所述的催化剂具有更高的同 α -烯烃或极性单体更好的共聚合性能。

实施例

以下结合实施例对本发明进行详细说明，但本发明并不受下述实施例限定。

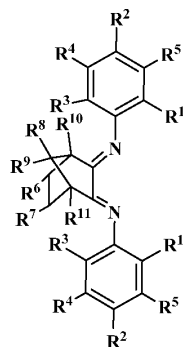
本发明中所使用的分析表征仪器和分析方法如下：

核磁共振仪：**Bruker DMX 300 (300 MHz)**，四甲基硅(TMS)为内标。

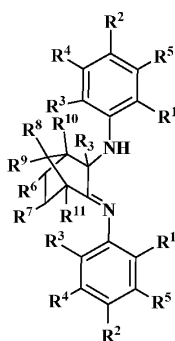
- 聚合物的分子量及分子量分布 **PDI** ($PDI=M_w/M_n$)：采用 **PL-GPC220**，以三氯苯为溶剂，在 **150℃** 下测定（标样：**PS**，流速：**1.0 mL/min**，柱子：**3×Plgel 10um M1×ED-B 300×7.5nm**）。

活性测量方法：重量分析法，活性表示为聚合物重量 (g) / 镍 (mol) × 2。

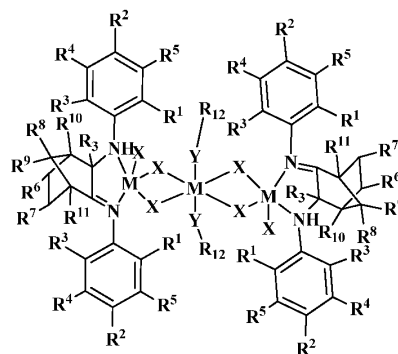
在以下实施例中涉及以下化合物、配体和配合物：



式 VIIIa



式 VIa



式 III

10

二亚胺化合物 A1: 式 VIIIa 所示的 α -二亚胺化合物，其中 $R^1=R^3$ =异丙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ；

二亚胺化合物 A2: 式 VIIIa 所示的 α -二亚胺化合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ；

15

配体 L1: 式 VIa 所示的胺基亚胺化合物，其中 $R^1=R^3$ =异丙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ；

配体 L2: 式 VIa 所示的胺基亚胺化合物，其中 $R^1=R^3$ =i-Pr， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， R_3 =乙基；

20

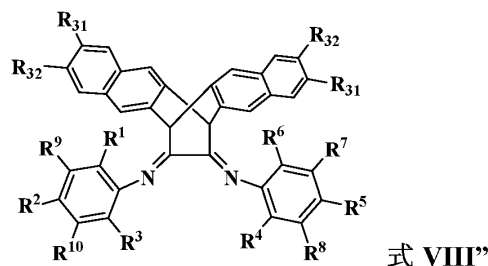
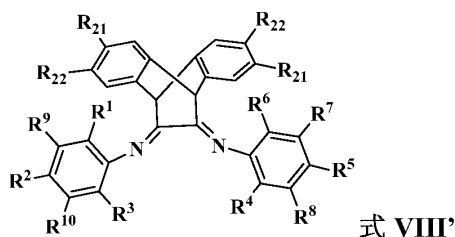
配体 L3: 式 VIa 所示的胺基亚胺化合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ；

配合物 Ni1: 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =异丙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ， R_{12} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

配合物 Ni2: 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =异丙基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， R_3 =乙基， R_{12} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

25

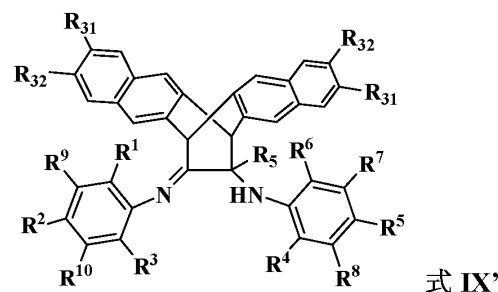
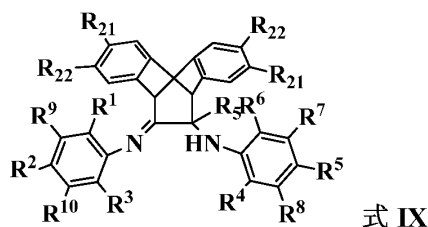
配合物 Ni3: 式 III 所示的配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$ ， $R_3=CH_3$ ， R_{12} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ 。



二亚胺化合物 A3: 式 VIII'所示的 α -二亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=CH_3$, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$;

二亚胺化合物 A4 为式 VIII'所示的 α -二亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=i-Pr$, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$;

二亚胺化合物 A5 为式 VIII''所示的 α -二亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=$ 甲基, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$;

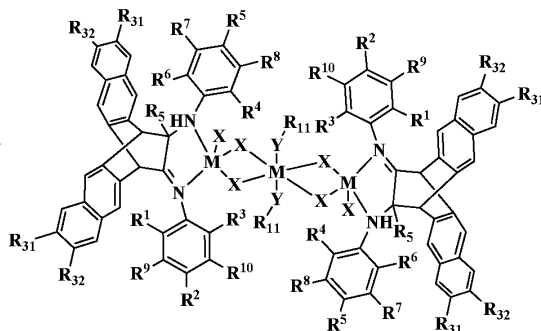
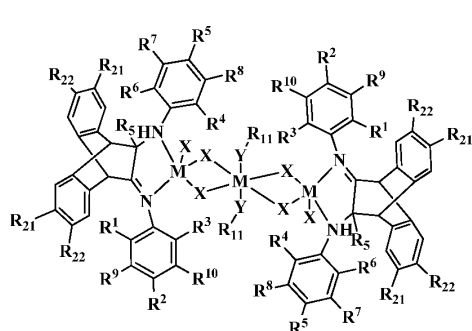


配体 L4 为式 IX 所示的胺基亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=CH_3$, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$;

配体 L5 为式 IX 所示的胺基亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=$ 异丙基, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$;

配体 L6 为式 IX 所示的胺基亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=CH_3$, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=$ 乙基;

配体 L7 为式 IX'所示的胺基亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=$ 甲基, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$;



配合物 Ni4 : 式 V 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=CH_3$, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$, $R_{11}=$ 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

配合物 Ni5 : 式 V 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=$ 异丙基,

$R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$; $R_5=CH_3$, $R_{11}=乙基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

配合物 Ni6 : 式 V 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=异丙基$, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$; $R_5=CH_3$, $R_{11}=异丁基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

配合物 Ni7 : 式 V 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=CH_3$, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$; $R_5=乙基$, $R_{11}=乙基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

配合物 Ni8 : 式 V' 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=CH_3$, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$; $R_5=甲基$, $R_{11}=乙基$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

实施例 1

10 1) 配体 L1 的制备:

向反应瓶中依次加入 α -二亚胺化合物 A1 3.88g (8mmol), 30ml 甲苯, 和 1M 三甲基铝 (16ml, 16mmol), 回流反应 8 小时。用氢氧化钠/冰水终止反应, 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 产物经石油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离, 得到无色晶体配体 L1, 产率为 84.2%。¹HNMR δ (ppm) 7.19-7.06 (m, 6H, Ar-H), 3.42 (s, 1H, NH), 2.98 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 2.88 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 2.32 (m, 1H, CH), 1.81 (m, 4H, CH₂), 1.50(s, 3H, CH₃), 1.21 (m, 24H, CH₃), 0.92 (s, 3H, CH₃), 0.75 (s, 3H, CH₃), 0.72 (s, 3H, CH₃).

2) 配合物 Ni1 的制备: 将 (DME) NiBr₂ (277 mg, 0.9 mmol) 的乙醇 (10ml) 溶液滴加到 10 ml 配体 L1 (300 mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷 (10ml) 溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤后滤饼用乙醚洗涤后干燥, 得到红色粉末固体, 产率为 78%。元素分析 (C₇₄H₁₁₄Br₆N₄Ni₃O₂): C, 50.87; H, 6.58; N, 3.21; 实验值(%): C, 50.57; H, 6.73; N, 3.04。

3) 10 atm 乙烯聚合: 将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 ml 的己烷, 再加入 5.0 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液), 加入 4.4 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni1。在 30°C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。结果见表 1。

实施例 2

按照实施例 1 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是聚合温度为 60 °C。结果如表 1 所示。

实施例 3

按照实施例 1 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是聚合温度为 60 °C 并且聚合时间为 10 min。结果如表 1 所示。

实施例 4

按照实施例 1 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是聚合温度为 60 °C 并且聚合时间为 20 min。结果如表 1 所示。

35 实施例 5

按照实施例 1 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是聚合温度为 60 °C 并且聚合时间为 60 min。结果如表 1 所示。

实施例 6

按照实施例 1 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是聚合温度为 90°C。结果如表

1 所示。

实施例 7

10 atm 乙烯聚合：将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6 hrs，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 ml 的己烷，再加入 0.8 ml 一氯二乙基铝 (2.0 mol/l 的
5 甲苯溶液)，加入 4.4 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni1。在 60℃下，保持 10 atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯。结果如表 1 所示。

实施例 8

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷，同时加入 4.4 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni1，6 mL 10-
10 十一烯-1-醇，30 mL 三乙基铝 (1.0mol/L 的己烷溶液)，5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30 min。最后用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物。结果如表 1 所示。

实施例 9

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷，同时加入 4.4 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni1，5.52 g 10-
15 十一烯酸，30 mL 三乙基铝 (1.0mol/L 的己烷溶液)，5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30 min。最后用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物。结果如表 1 所示。

实施例 10

20 1) 配体 L2 的制备：

向反应瓶中依次加入 α -二亚胺化合物 A1 3.88g (8 mmol)，30ml 乙醚，2M 二乙基锌 (4ml，8 mmol)，常温搅拌 3 小时，用冰水终止反应。将反应混合物用乙酸乙酯萃取，合并有机相，无水硫酸镁干燥，产物经石油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离，得到无色晶体配体 L2，产率为 52.1%。¹HNMR δ(ppm) 7.17-7.06 (m, 6H, Ar-H), 4.44 (s, 1H, NH), 2.98 (m, 2H,
25 CH(CH₃)₂), 2.87 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 2.33 (m, 1H), 1.86 (m, 2H, CH₂), 1.81 (m, 4H, CH₂), 1.21 (m, 24H, CH₃), 1.08 (t, 3H, CH₃), 0.93 (s, 3H, CH₃), 0.75 (s, 3H, CH₃), 0.72 (s, 3H, CH₃).

2) 配合物 Ni2 的制备：将 (DME) NiBr₂ (277 mg, 0.9 mmol) 的乙醇 (10ml) 溶液滴加到 10 ml 配体 L2 (309 mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷 (10ml) 溶液中，室温搅拌 6 小时，析
30 出沉淀，过滤后滤饼用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体，产率为 72%。元素分析 (C₇₆H₁₁₈Br₆N₄Ni₃O₂): C, 51.42; H, 6.70; N, 3.16; 实验值(%): C, 51.29; H, 6.98; N, 3.04。

3) 10 atm 乙烯聚合：将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6 hrs，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 ml 的己烷，再加入 5.0 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液)，加入 4.4 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni2。在 30℃下，保持 10 atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯。结果如表 1
35 所示。

实施例 11

按照实施例 10 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合，但是聚合温度为 60℃。结果如表 1 所示。

实施例 12

1) 配体 L3 的制备:

1.5 ml 2,6-二甲基苯胺 (12mmol) 同 57ml 1M 的三甲基铝在甲苯中反应, 回流 3h 后加入樟脑醌 (1.05g, 5mmol), 回流反应 8 小时, 冷却后, 用氢氧化钠/冰水终止反应, 反应混合物用乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 产物经石油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离, 得到无色晶体配体 L3, 产率为 70.2%。¹HNMR δ(ppm) 7.00-6.89 (m, 6H, Ar-H), 3.57 (s, 1H, NH), 2.18(s, 6H, CAr-CH₃), 2.05(s, 6H, CH₃), 1.74 (m, 4H, CH₂), 1.44 (s, 3H, CH₃), 1.35 (m, 1H, CH), 1.21 (s, 3H, CH₃), 1.01 (s, 3H, CH₃), 0.87 (s, 3H, CH₃).

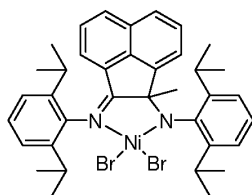
2) 配合物 Ni3 的制备: 将 (DME) NiBr₂ (277 mg, 0.9 mmol) 的乙醇 (10ml) 溶液滴加到 10 ml 配体 L3 (233 mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷 (10ml) 溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤后滤饼用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体, 产率为 70 %。元素分析 (C₅₈H₈₂Br₆N₄Ni₃O₂): C, 45.75; H, 5.43; N, 3.68; 实验值(%): C, 45.56; H, 5.83; N, 3.46。

3) 10 atm 乙烯聚合: 将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 ml 的己烷, 再加入 5.0 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液), 加入 3.8 mg (2.5μmol) 配合物 Ni3。在 60℃下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。结果如表 1 所示。

实施例 13

将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 ml 的己烷, 再加入 5.0 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液), 加入 3.8 mg (2.5μmol) 配合物 Ni3, 10ml 1-己烯。在 60℃下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。结果如表 1 所示。

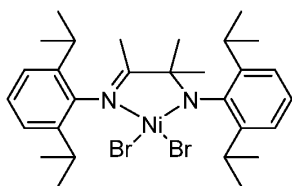
将对比例 1 中描述的 1 L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 ml 的己烷, 再加入 5.0 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液), 加入 5.5 mg (7.5μmol) 对比催化剂 A。在 60℃下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。结果如表 1 所示。



对比催化剂 A

对比例 2

按照对比例 1 中描述的程序进行乙烯聚合, 但是使用 4.8 mg (7.5μmol) 对比催化剂 B 代替对比催化剂 A。结果如表 1 所示。



对比催化剂 B

表 1

实施例号	配合物	活性/(10 ⁶ g/mol cat·h)	Mw (万)	Mw/Mn
实施例 1	Ni1	7.62	51.0	1.02
实施例 2	Ni1	8.33	38.4	1.05
实施例 3	Ni1	8.62	14.2	1.02
实施例 4	Ni1	8.42	30.4	1.03
实施例 5	Ni1	7.67	62.4	1.02
实施例 6	Ni1	4.27	13.2	1.07
实施例 7	Ni1	6.24	27.2	1.23
实施例 8	Ni1	4.72	37.2	1.53
实施例 9	Ni1	4.60	14.2	1.11
实施例 10	Ni2	4.08	15.4	1.03
实施例 11	Ni2	4.28	8.4	1.03
实施例 12	Ni3	3.21	9.3	1.05
实施例 13	Ni3	3.54	10.1	1.04
对比例 1	A	0.78	21.3	1.54
对比例 2	B	0.43	18.4	1.43

由表 1 可以看出, 本发明的配合物可在较高温度下高活性地催化乙烯聚合, 本发明催化剂的乙烯聚合活性最高可达 $8.62 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 且能高活性地催化乙烯与高级 α -烯烃的共聚合, 得到的共聚物的分子量分布窄。相比于对比例 1-2 所采用的配合物, 在高温聚合条件下, 本发明的配合物作为主催化剂使用时, 聚合活性要高很多, 且得到的聚合物的分子量分布更窄。

实施例 14

1) 配体 L4 的制备:

向反应瓶中依次加入 α -二亚胺化合物 A3 3.52g (8 mmol), 30mL 甲苯, 1M 三甲基铝 (16mL, 16 mmol), 回流反应 8 小时, 用氢氧化钠/冰水终止反应, 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 产物经石油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离, 得到无色晶体配体 L4, 产率为 85.2%。¹HNMR δ (ppm) 7.23-6.88 (m, 14H), 4.84 (s, 1H), 4.73(s, 1H), 3.85 (s, 1H, NH), 2.02 (s, 3H, CH₃), 1.87 (s, 6H, CH₃), 1.75 (s, 6H, CH₃).

2) 配合物 Ni4 的制备:

将 10 mL (DME)NiBr₂ (277 mg, 0.9 mmol) 的乙醇溶液滴加到 10 mL 配体 L4 (274 mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤后滤饼用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体 Ni4, 产率为 74 %。元素分析(C₇₀H₇₄Br₆N₄Ni₃O₂): C, 50.68; H, 4.50; N, 3.38; 实验值(%): C, 50.53; H, 4.73; N, 3.21。

3) 乙烯聚合:

将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 mL 的己烷, 再加入 5.0 mL 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液),

加入 4.1 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni4。在 60 °C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。结果如表 2 所示。

实施例 15

按照实施例 14 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是聚合温度为 100°C。结果如表 2 所示。

实施例 16

按照实施例 14 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是使用 0.75 mL 一氯二乙基铝 (2.0 mol/L 的甲苯溶液) 代替所述甲基铝氧烷。结果如表 2 所示。

实施例 17

1) 配体 L5 的制备:

向反应瓶中依次加入 α -二亚胺化合物 A4 4.42g (8mmol), 30mL 甲苯, 1M 三甲基铝 (16mL, 16mmol), 回流反应 8 小时, 用氢氧化钠/冰水终止反应, 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 产物经石油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离, 得到无色晶体配体 L5, 产率为 76.2%。¹H NMR δ (ppm) 7.21-6.95 (m, 14H), 4.96(s, 1H), 4.87(s, 1H), 3.85 (s, 1H, NH), 2.51 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 2.02(s, 3H, CH₃), 1.18 (d, 3H, CH₃), 1.11 (d, 3H, CH₃), 1.05 (d, 6H, CH₃), 0.98 (d, 6H, CH₃), 0.60 (d, 6H, CH₃)。

2) 配合物 Ni5 的制备:

将 10 mL (DME)NiBr₂ (277 mg, 0.9 mmol) 的乙醇溶液滴加到 10 mL 配体 L5 (341 mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤后滤饼用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体 Ni5, 产率为 76 %。元素分析(C₈₆H₁₀₆Br₆N₄Ni₃O₂): C, 54.85; H, 5.67; N, 2.97; 实验值(%): C, 54.61; H, 5.73; N, 3.14。

3) 乙烯聚合:

将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 mL 的己烷, 再加入 5.0 mL 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 4.7 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni5。在 60 °C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。结果如表 2 所示。

实施例 18

按照实施例 17 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是聚合时间为 10 min。结果如表 2 所示。

实施例 19

按照实施例 17 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是聚合时间为 20 min。结果如表 2 所示。

实施例 20

按照实施例 17 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是聚合时间为 60 min。结果如表 2 所示。

实施例 21

按照实施例 17 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是聚合温度为 100°C。结果如表 2 所示。

实施例 22

将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 mL 的己烷, 10 mL 1-己烯, 再加入 5.0 mL 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 4.7 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni5, 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。在 100 °C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。结果如表 2 所示。

实施例 23

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 6 mL 10-十一烯-1-醇, 30 mL 三乙基铝 (1.0mol/L 的己烷溶液), 5.0 mL 甲基铝氧烷 MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 4.7 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni5, 在 30°C 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30 min。最后用体积 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。结果如表 2 所示。

实施例 24

按照实施例 23 中描述的乙烯共聚合程序进行乙烯共聚合, 但是聚合温度为 60°C。结果如表 2 所示。

实施例 25

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 5.52 g 10-十一烯酸, 30 mL 三乙基铝 (1.0mol/L 的己烷溶液), 5.0 mL 甲基铝氧烷 MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 4.7 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni5, 在 30°C 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30 min。最后用体积 5% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。结果如表 2 所示。

实施例 26

按照实施例 25 中描述的乙烯共聚合程序进行乙烯共聚合, 但是聚合温度为 60°C。结果如表 2 所示。

实施例 27

配合物 Ni6 的制备:

将含有 277 mg (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的 2-甲基-1-丙醇 (10mL) 溶液缓慢滴加到含有 341mg (0.6 mmol) 配体 L5 的二氯甲烷 (10mL) 溶液中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6 h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni6。产率为 84.0%。元素分析 (C₉₀H₁₁₄Br₆N₄Ni₃O₂): C, 55.74; H, 5.92; N, 2.89; 实验值(%): C, 56.08; H, 6.12; N, 3.08。

3) 乙烯聚合:

将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 mL 的己烷, 再加入 5.0 mL 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 4.8 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni6。在 100 °C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。结果如表 2 所示。

实施例 28

1) 配体 L6 的制备:

向反应瓶中依次加入 α-二亚胺化合物 A3 3.52g (8 mmol), 30mL 乙醚, 2M 二乙基锌 (4mL, 8 mmol) 常温搅拌 3 小时, 用冰水终止反应, 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 无

水硫酸镁干燥, 产物经石油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离, 得到无色晶体配体 L₃, 产率为 50.1%。¹HNMR δ(ppm) 7.22-6.86 (m, 14H), 4.82 (s, 1H), 4.73(s, 1H), 3.85(s, 1H, NH), 2.04 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.89 (s, 6H, CH₃), 1.74 (s, 6H, CH₃), 0.89 (t, 3H, CH₃).

2) 配合物 Ni7 的制备:

- 5 将 10 mL (DME)NiBr₂ (277 mg, 0.9 mmol) 的乙醇溶液滴加到 10 mL 配体 L₆ (282mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤后滤饼用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体 Ni7, 产率为 73 %。元素分析(C₇₂H₇₈Br₆N₄Ni₃O₂): C, 51.26; H, 4.66; N, 3.32; 实验值(%): C, 51.39; H, 4.93; N, 3.24。

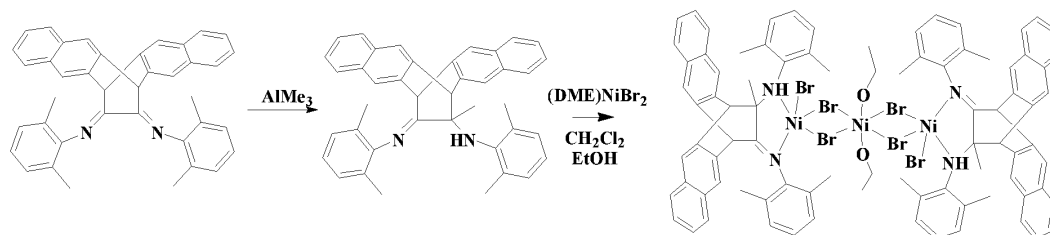
3) 乙烯聚合:

- 10 将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 mL 的己烷, 再加入 5.0 mL 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 4.2mg (2.5 μmol) 配合物 Ni7。在 60 °C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。结果如表 2 所示。

实施例 29

- 15 按照实施例 28 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是聚合温度为 100°C。结果如表 2 所示。

实施例 30



A5

- 20 1) 配体 L7 的制备:

向反应瓶中依次加入 α -二亚胺化合物 A5 4.32g (8 mmol), 30mL 甲苯, 1M 三甲基铝 (16mL, 16mmol), 常温搅拌 3 小时, 用冰水终止反应, 乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥, 产物经石油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离, 得到无色晶体配体 L₇, 产率为 72.1%。¹HNMR δ(ppm) 7.68-7.54 (m, 8H), 7.37 (m, 4H), 7.11-7.04 (m, 6H), 5.16 (s, 1H), 5.08(s, 1H), 4.05(s, 1H, NH), 1.94 (s, 3H, CH₃), 1.89 (s, 6H, CH₃), 1.73 (s, 6H, CH₃).

- 25 2) 配合物 Ni8 的制备: 将 10 mL (DME) NiBr₂ (277 mg, 0.9 mmol) 的乙醇溶液滴加到 10 mL 配体 L₇ (334 mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤后滤饼用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体, 产率为 72 %。元素分析

(C₈₆H₈₂Br₆N₄Ni₃O₂): C, 55.56; H, 4.45; N, 3.01; 实验值(%): C, 55.74; H, 4.73; N, 3.14。

- 30 3) 乙烯聚合: 将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 mL 的己烷, 再加入 5.0 mL 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 4.6 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni8。在 60 °C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯。结果如表 2 所示。

实施例 31

按照实施例 30 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合,但是聚合温度为 100°C。结果如表 2 所示。

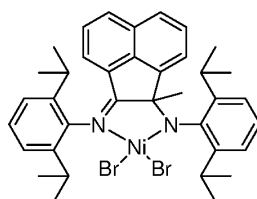
实施例 32

- 5 将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 hrs,趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 mL 的己烷,再加入 5.0 mL 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/L 的甲苯溶液),10 mL 1-己烯,加入 4.6 mg (2.5 μmol)配合物 Ni8。在 100 °C 下,保持 10 atm 的乙烯压力,剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚合物。结果如表 2 所示。

10 对比例 3

对比催化剂 C 的制备参考专利申请 CN102250152A。

- 15 乙烯聚合:将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 hrs,趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。注入 500 mL 的己烷,再加入 5.0 mL 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/L 的甲苯溶液),加入 5.5 mg (7.5 μmol)对比催化剂 C。在 100 °C 下,保持 10 atm 的乙烯压力,剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯。结果如表 2 所示。

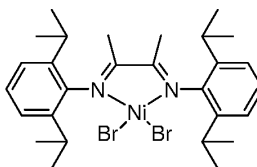


对比催化剂 C

对比例 4

对比催化剂 D 的制备参考专利申请 CN102250152A。

- 20 乙烯聚合:按照对比例 3 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合,但是使用 4.8 mg (7.5 μmol)对比催化剂 D 代替对比催化剂 C。结果如表 2 所示。



对比催化剂 D

表 2

实施例	配合物	活性/(10 ⁵ g/molcat.h)	Mw×10 ⁻⁴	Mw/Mn
实施例 14	Ni4	4.32	2.27	1.05
实施例 15	Ni4	3.09	0.96	1.68
实施例 16	Ni4	3.94	1.80	1.10
实施例 17	Ni5	8.12	50.6	1.05
实施例 18	Ni5	8.11	17.3	1.03
实施例 19	Ni5	8.14	36.1	1.02
实施例 20	Ni5	8.00	70.2	1.08

实施例 21	Ni5	6.44	20.1	1.63
实施例 22	Ni5	6.82	21.3	1.62
实施例 23	Ni5	5.27	50.2	1.26
实施例 24	Ni5	4.86	21.7	1.32
实施例 25	Ni5	4.72	17.3	1.03
实施例 26	Ni5	4.08	10.2	1.16
实施例 27	Ni6	5.33	18.3	1.72
实施例 28	Ni7	2.17	1.42	1.06
实施例 29	Ni7	1.04	0.67	1.69
实施例 30	Ni8	4.82	2.52	1.07
实施例 31	Ni8	3.67	1.76	1.80
实施例 32	Ni8	3.88	1.82	1.72
对比例 3	C	痕量		
对比例 4	D	痕量		

由表 2 可以看出，相对于对比例 3 和 4 使用的催化剂，使用本发明的胺基亚胺金属配合物作为主催化剂时，在高温聚合条件下聚合活性更高，所得聚合物的分子量高于对比例所得聚合物，且所得聚合物的分子量分布比对比例所得聚合物窄。

- 5 应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不对本发明构成任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性的词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可以扩展至其它所有具有相同功能的方法和应用。
- 10