

四氢萘酚-膦后过渡金属配合物及其制备方法和应用

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 05 月 19 日提交的中国专利申请 202310573961.0 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及烯烃聚合催化剂技术领域，具体涉及一种四氢萘酚-膦后过渡金属配合物及其制备方法和应用。

背景技术

聚乙烯材料因具有化学耐受性好、价格低廉、制备简单、密度低、机械性能良好等特点而受到广泛的应用，其中后过渡金属催化剂因具有较高的乙烯均聚合活性，对极性基团的耐受性良好，能在较为温和的条件下通过烯烃与极性单体的直接配位共聚的优点而受到科研界的广泛关注（参见例如 S. D. Ittel, *Chem Rev*, 2000, 100(4), 1169-1203; H. Mu, *Coord Chem Rev*, 2021, 435, 213802）。

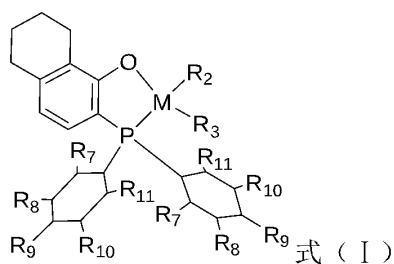
1995 年，Brookhart 等报道了一类 α -二亚胺 Ni(II) 的配合物，可以高活性的聚合乙烯，其开发的阳离子 α -二亚胺钯合物成功应用于乙烯或丙烯与丙烯酸酯的共聚反应，由于独特的“ β -H 消除”和“链行走”特性，高度支化的共聚物中极性基团大多位于链端（参见例如 M. Brookhart, *J Am Chem Soc*, 1996, 118(1), 267-268）；2000 年，Grubbs 等开发了对杂原子容忍性较好的水杨醛亚胺中性镍催化剂，实现了乙烯和功能化降冰片烯共聚形成高插入率线型共聚物（参见例如 R. H. Grubbs, *Science*, 2000, 287, 460-462）；2002 年，Drent 等报道的电子不对称中性膦磺酸中性钯配合物是另一个经典的乙烯均/共聚的催化剂（参见例如 E. Drent, *Chem Commun*, 2002, 7, 744-745），可以催化乙烯与多种简单工业大宗极性单体（丙烯腈、醋酸乙烯酯、丙烯酸和丙烯酸酯等）共聚合成线型共聚物（参见例如 E. Drent, *Chem. Commun.* 2002, 7, 744-745）；Mecking, Nozaki, Jordon 等多个课题组深入研究了该类催化剂引发乙烯的共聚反应行为以及催化机理，进一步推动了后过渡金属催化剂的发展。

然而，上述催化剂在高温下应用，其乙烯聚合活性较低，不能直接和乙烯均聚且不能和丙烯酸酯类配位共聚，同时其制备方法复杂，成本较高。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的催化剂在高温下乙烯聚合活性较低的问题, 提供一种四氢萘酚-膦后过渡金属配合物及其制备方法和应用。该四氢萘酚-膦后过渡金属配合物具有良好的热稳定性, 在较高温度下具有较高的乙烯聚合活性, 且具有较高的与丙烯酸酯类单体的共聚合性能, 所制备的聚合物具有较好的性能, 如分子量分布较窄。

为了实现上述目的, 本发明一方面提供了一种四氢萘酚-膦后过渡金属配合物, 其结构式如式 (I) 所示,

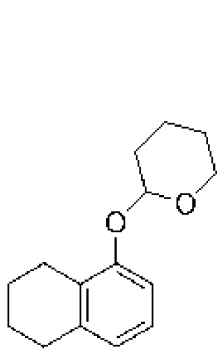


M 选自VIII族金属, R_7 - R_{11} 各自独立地选自氢、卤素、羟基以及取代或未取代的 C1-C15 的烷基, R_2 和 R_3 各自独立地选自卤素、C1-C10 烷基、 $P(R_4)_3$ 、 NR_5R_6 和 $OR_{12}R_{13}$;

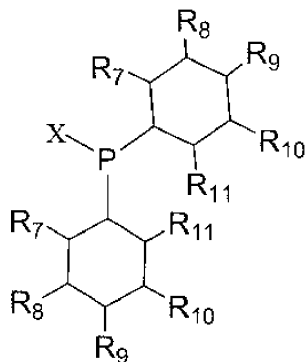
其中, R_4 选自取代或未取代的 C1-C10 的烷基以及取代或未取代的 C6-C10 芳基; R_5 和 R_6 各自独立选自 C1-C10 烷基, 或者 R_5 、 R_6 与 N 相互连接形成五元环或六元环; R_{12} 和 R_{13} 各自独立选自 C1-C10 烷基, 或者 R_{12} 、 R_{13} 与 O 相互连接形成五元环或六元环。

本发明第二方面提供了一种四氢萘酚-膦后过渡金属配合物的制备方法, 该方法包括以下步骤:

- (1) 将式 (II) 所示的化合物与式 (III) 所示的化合物进行反应, 得到配体;
- (2) 将所述配体与 M 金属化合物进行反应;



式 (II)



式 (III)

其中, 所述 M 金属化合物中的金属 M 选自 VIII 族金属;

在式 (III) 中, X 为卤素; R_7-R_{11} 各自独立地选自氢、卤素、羟基以及取代或未取代的 C1-C15 的烃基, R_2 和 R_3 各自独立地选自卤素、C1-C10 烃基、 $P(R_4)_3$ 、 NR_5R_6 和 $OR_{12}R_{13}$, 其中, R_4 选自取代或未取代的 C1-C10 的烷基以及取代或未取代的 C6-C10 芳基; R_5 和 R_6 各自独立选自 C1-C10 烃基, 或者 R_5 、 R_6 与 N 相互连接形成五元环或六元环; R_{12} 和 R_{13} 各自独立选自 C1-C10 烃基, 或者 R_{12} 、 R_{13} 与 O 相互连接形成五元环或六元环。

本发明第三方面提供了一种烯烃聚合方法, 该方法包括在本发明提供的所述四氢萘酚-膦后过渡金属配合物的存在下进行烯烃聚合反应。

按照本发明的技术方案, 所述四氢萘酚-膦后过渡金属配合物具有良好的热稳定性, 在较高温度下具有较高的乙烯聚合活性, 且具有较高的与丙烯酸酯类单体的共聚合性能, 所制备的聚合物具有较好的性能, 如分子量分布较窄。

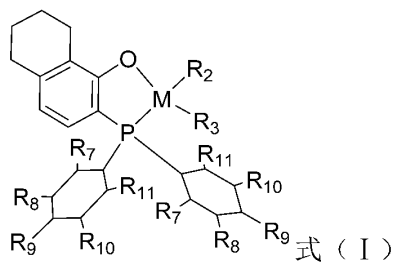
与现有技术相比, 本发明的技术方案具有如下优点:

- (1) 本发明所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物的合成方法简单, 产率较高, 成本较低;
- (2) 本发明所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物能高活性地催化乙烯聚合, 在较高聚合温度下具有较高的聚合活性, 且可制备相对分子质量可调的线性聚乙烯;
- (3) 本发明所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物具有较高的与丙烯酸酯类单体的共聚合性能。

具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是, 此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明, 并不用于限制本发明。

本发明所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物的结构式如式 (I) 所示,



M 选自 VIII 族金属, R_7-R_{11} 各自独立地选自氢、卤素、羟基以及取代或未取代的 C1-C15 的烃基, R_2 和 R_3 各自独立地选自卤素、C1-C10 烃基、 $P(R_4)_3$ 、 NR_5R_6 和 $OR_{12}R_{13}$;

其中, R_4 选自取代或未取代的 C1-C10 的烷基以及取代或未取代的 C6-C10 芳基; R_5 和 R_6

各自独立选自 C1-C10 烷基，或者 R₅、R₆ 与 N 相互连接形成五元环或六元环；R₁₂ 和 R₁₃ 各自独立选自 C1-C10 烷基，或者 R₁₂、R₁₃ 与 O 相互连接形成五元环或六元环。

在较优选的实施方式中，R₇-R₁₁ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的 C1-C15 的烷基以及取代或未取代的 C6-C15 芳基，取代基选自卤素、羟基、C1-C10 烷基、卤代的 C1-C10 烷基、C1-C10 烷氧基或卤代的 C1-C10 烷氧基。

在较优选的实施方式中，M 为镍或钯。

在较优选的实施方式中，R₂ 和 R₃ 各自独立地选自卤素、C1-C8 烷基、P(R₄)₃、NR₅R₆ 或 OR₁₂R₁₃，其中，R₄ 选自取代或未取代的 C1-C10 的烷基以及取代或未取代的 C6-C10 的芳基；R₅ 和 R₆ 各自独立选自 C1-C6 烷基，或者 R₅、R₆ 与 N 相互连接形成五元环或六元环；R₁₂ 和 R₁₃ 各自独立选自 C1-C6 烷基，或者 R₁₂、R₁₃ 与 O 相互连接形成五元环或六元环。

在优选情况下，R₂ 和 R₃ 中至少一个选自卤素或 C1-C10 烷基。

在一些实施方式中，R₂ 和 R₃ 各自独立选自卤素和 C1-C10 烷基（如 C1-C10 烷基或 C6-C10 芳基）。

在另一些实施方式中，R₂ 选自卤素或 C1-C8 烷基（如 C1-C8 烷基或 C6-C8 芳基），R₃ 选自 P(R₄)₃、NR₅R₆ 或 OR₁₂R₁₃，其中 R₄ 选自取代或未取代的 C1-C10 的烷基以及取代或未取代的 C6-C10 芳基；R₅ 和 R₆ 各自独立选自 C1-C6 烷基，并且 R₅、R₆ 与 N 相互连接形成五元环或六元环；R₁₂ 和 R₁₃ 各自独立选自 C1-C10 烷基，并且 R₁₂、R₁₃ 与 O 相互连接形成五元环或六元环。

在优选情况下，当 R₂ 和 R₃ 各自独立选自 P(R₄)₃ 时，P(R₄)₃ 可以为 PMe₃、PPh₃ 或 PEt₃；当 R₂ 和 R₃ 各自独立选自 NR₅R₆ 时，NR₅R₆ 可以为吡啶（C₅H₅N）、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶或 4-甲基吡啶；当 R₂ 和 R₃ 各自独立选自 OR₁₂R₁₃ 时，OR₁₂R₁₃ 可以为四氢呋喃（C₄H₈O）、2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃、2,5-二甲基四氢呋喃或 2,2-二甲基四氢呋喃。

在本文中，“Me”是指甲基，“Ph”是指苯基，“Et”是指乙基。

在本发明中，“取代或未取代的”中的“取代”是指含有取代基，这里的取代基可以选自卤素、羟基、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基或卤代的 C1-C6 烷氧基。

在优选情况下，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、异己或 3,3-二甲基丁基。

在优选情况下，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、异己氧基或 3,3-二甲基丁氧基。

在本发明中，所述卤素选自氟、氯、溴或碘。

在进一步优选的实施方式中，所述四氢萘酚-膦后过渡金属配合物选自以下配合物所组成的组中：

配合物 1：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Ni， R_7 - R_{11} 为 H， R_2 为甲基， R_3 为 $-NC_5H_5$ ；

配合物 2：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Ni， R_7 - R_{11} 为 H， R_2 为苯基， R_3 为 PMe_3 ；

配合物 3：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Ni， R_7 - R_{11} 为 H， R_2 为 Cl， R_3 为 $-OC_4H_8$ ；

配合物 4：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Ni， R_7 - R_{11} 为 H， R_2 为 Br， R_3 为 $-OC_4H_8$ ；

配合物 5：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Ni， R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H， R_8 为甲基， R_{11} 为异丙基， R_2 为甲基， R_3 为 $-NC_5H_5$ ；

配合物 6：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Ni， R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H， R_8 为甲基， R_{11} 为异丙基， R_2 为苯基， R_3 为 PMe_3 ；

配合物 7：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Ni， R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H， R_8 为甲基， R_{11} 为异丙基， R_2 为 Cl， R_3 为 $-OC_4H_8$ ；

配合物 8：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Ni， R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H， R_8 为甲基， R_{11} 为异丙基， R_2 为 Br， R_3 为 $-OC_4H_8$ ；

配合物 9：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Pd， R_7 - R_{11} 为 H， R_2 为甲基， R_3 为 $-NC_5H_5$ ；

配合物 10：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Pd， R_7 - R_{11} 为 H， R_2 为 Cl， R_3 为 PMe_3 ；

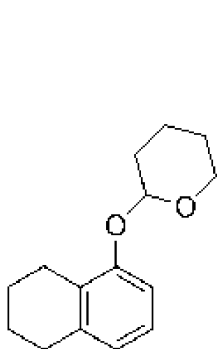
配合物 11：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Pd， R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H， R_8 为甲基， R_{11} 为异丙基， R_2 为甲基， R_3 为 $-NC_5H_5$ ；

配合物 12：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Pd， R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H， R_8 为甲基， R_{11} 为异丙基， R_2 为 Cl， R_3 为 PMe_3 。

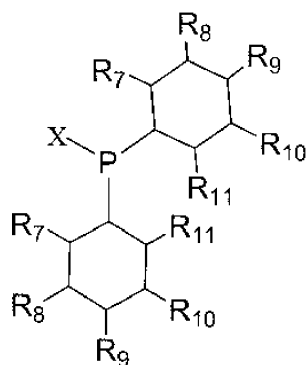
本发明所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物的制备方法可以包括：

(1) 将式 (II) 所示的化合物与式 (III) 所示的化合物进行反应，得到配体，所述配体如式 (IV) 所示；

(2) 将所述配体与 M 金属化合物进行反应。



式 (II)



式 (III)

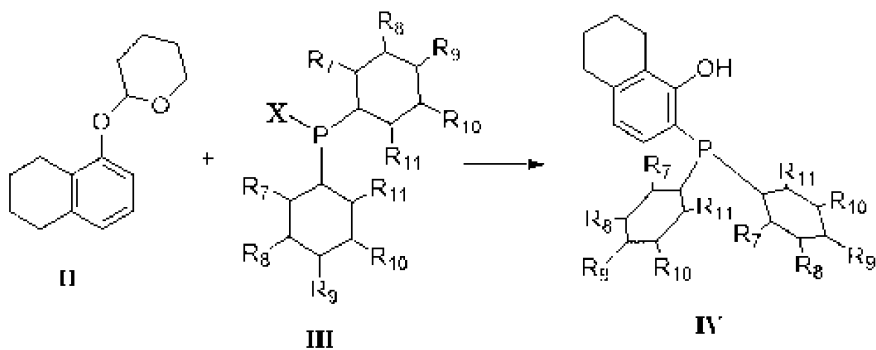
在式 (III) 中, X 为卤素, 具体的, 例如可以为氯或溴, 最优选为氯。

在式 (III) 中, R_7 - R_{11} 的定义与前文的描述相同。

在本发明所述的方法中, 所述 M 金属化合物中的金属 M 选自 VIII 族金属, 优选为镍或钯。

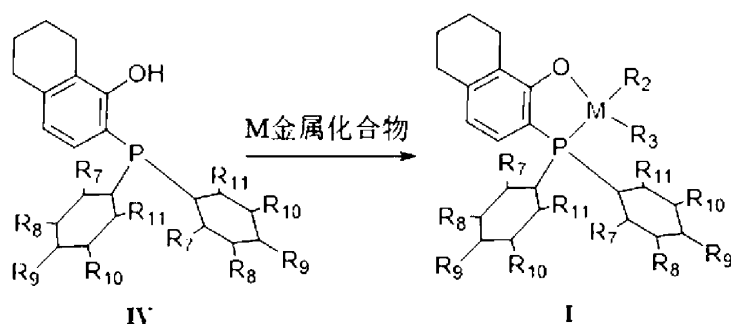
在较优选的实施方式中, 所述 M 金属化合物选自二甲基二吡啶镍 (Py_2NiMe_2)、双(1,5-环辛二烯)镍 ($\text{Ni}(\text{COD})_2$)、二氯四吡啶镍 ($\text{Ni}_2\text{Cl}_2\text{Py}_4$)、乙二醇二甲醚溴化镍 ($(\text{DME})\text{NiBr}_2$)、乙二醇二甲醚氯化镍 ($(\text{DME})\text{NiCl}_2$)、二氯二(三甲基膦)合镍 ($\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$)、二(吡啶)二[(三甲硅基)甲基]镍 ($\text{Ni}(\text{Py})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$)、溴(苯基)(N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺)镍 ($\text{NiArBr}(\text{TMEDA})$)、二苄基二吡啶镍 ($\text{Ni}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Py}_2$)、苯基(三甲基膦)溴化镍 ($\text{NiPhBr}(\text{PMe}_3)_2$)、苯基(三乙基膦)氯化镍 ($\text{NiPhCl}(\text{PET}_3)_2$)、二苄基二(三甲基膦)合镍 ($\text{NiPh}_2(\text{PMe}_3)_2$)、二氯二(三甲基膦)合镍 ($\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$)、二甲基二吡啶合钯 ($\text{Pd}(\text{Me})_2\text{Py}_2$)、二氯二吡啶钯 (PdCl_2Py_2)、二(吡啶)二[(三甲硅基)甲基]钯 ($\text{Pd}(\text{Py})_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$)、二苄基二吡啶钯 ($\text{Pd}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Py}_2$)、甲基-1,5-环辛二烯-氯化钯 ($\text{Pd}(\text{COD})\text{ClMe}$) 和二甲基(N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺)钯 ($(\text{TMEDA})\text{PdMe}_2$) 中的一种或两种以上。

在本发明所述的方法中, 步骤 (1) 的反应过程如以下反应式所示,



其中, X 和 R_7 - R_{11} 的定义与前文的描述相同。

在本发明所述的方法中，步骤（2）的反应过程如以下反应式所示，



其中，M、R₂、R₃、R₇-R₁₁ 的定义与前文的描述相同。

在优选的实施方式中，步骤（1）的反应在溶剂的存在下进行。在具体的实例中，所述溶剂可以为乙醚。

在优选的实施方式中，步骤（2）的反应在反应溶剂的存在下进行。在具体的实例中，所述反应溶剂可以为甲苯或四氢呋喃。

在优选的实施方式中，步骤（2）中，所述 M 金属化合物和所述配体的摩尔比为 1.1-1.3:1。

在一种具体的实施方式中，步骤（1）的制备过程包括：在保护气体（如氮气）的氛围中，将式（II）所示的化合物溶解于无水乙醚中，-78℃条件下滴加 n-BuLi（正丁基锂）溶液，反应后逐渐恢复至室温；之后，滴加式（III）所示化合物的无水乙醚溶液（冰水浴），缓慢升至室温，搅拌反应过夜。用水淬灭，无水乙醚萃取有机相，将得到的有机相浓缩，冷冻循环脱氧，在氮气氛围下加入 15mL 浓盐酸反应，用 TLC 跟踪反应完成，然后加入 NaHCO₃ 水溶液进行中和，用水淬灭，无水乙醚萃取有机相，无水 MgSO₄ 干燥，过滤，浓缩，柱层析得到式（IV）所示配体。

在一种具体的实施方式中，步骤（2）的制备过程包括：在保护气体（如氮气）的氛围中，将步骤（1）得到的配体和所述 M 金属化合物分别溶解于反应溶剂（如甲苯、四氢呋喃等）中，之后将配体溶液与 M 金属化合物的溶液搅拌混合在室温下反应 8~10h，过滤，将滤液浓缩，加入庚烷重结晶，得到本发明所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物。

本发明还提供了一种烯烃聚合方法，该方法包括在本发明提供的所述四氢萘酚-膦后过渡金属配合物的存在下进行烯烃聚合反应。

在本发明所述的烯烃聚合方法中，所述烯烃聚合反应可以为均聚或共聚。

在一些实施方式中，聚合单体为乙烯。在该实施方式中，所述烯烃聚合反应为乙烯的均聚

合。

在另一些实施方式中，聚合单体包括乙烯和 α -烯烃。在该实施方式中，所述烯烃聚合反应为共聚合反应。所述 α -烯烃可以为 C3-C16 的 α -烯烃，具体的，可以选自但不限于丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯和 4-甲基戊烯-1 中的至少一种。作为可选的实例，所述 α -烯烃可以带有一个或多个极性官能团，所述极性官能团例如可以为羟基、羧基、酯基等。

在另一些实施方式中，聚合单体包括乙烯和丙烯酸酯类单体。在该实施方式中，所述烯烃聚合反应为共聚合反应。所述丙烯酸酯类单体的通式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_{31})\text{CO}_2(\text{R}_{32})$ ，其中， R_{31} 可以为 H 或 C1-C10 烷基，其可具有支链、环和/或不饱和键； R_{32} 可以为 C1-C30 烷基，其可具有支链、环和/或不饱和键，并且 R_{32} 可在其中任何位置含有杂原子。

当 R_{31} 的碳原子数是 11 以上时，倾向于较少显示聚合活性。因此， R_{31} 为 H 或 C1-C10 烷基。优选情况下， R_{31} 为 H 或 C1-C5 烷基。更优选地， R_{31} 为 H 或甲基。

类似地，当 R_{32} 的碳原子数大于 30 时，倾向于较少显示聚合活性。因此， R_{32} 的碳原子数为 1-30，优选为 1-12，更优选为 1-8。

此外，作为 R_{32} 中任选含有的杂原子，可以选自氧、硫、硒、磷、氮、硅、氟、硼等。这些杂原子之中，氧、硅和氟是优选的，并且氧是更优选的。另外，不含杂原子的 R_{32} 也是优选的。

进一步优选地，所述丙烯酸酯类单体的具体实例包括但不限于：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸环氧乙烷酯、(甲基)丙烯酸三氟甲基酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基乙基酯、(甲基)丙烯酸全氟乙基酯、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基二甲基酰胺、(甲基)丙烯酸 2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯等。上述丙烯酸酯类单体可以单独使用，也可以多种组合使用。

在本发明所述的烯烃聚合方法中，所述烯烃聚合反应的温度可以为 $-78^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ ，优选为 $-20^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 。本发明所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物在高温下具有较高的聚合活性，因此本发明的烯烃聚合方法特别适用于高温下的烯烃聚合反应。在一些实施方式中，所述烯烃

聚合反应的温度为 30-100℃，优选为 70-100℃。

在本发明所述的烯烃聚合方法中，所述烯烃聚合反应的聚合压力可以为 0.01~10MPa，优选为 0.01~5MPa。

在本发明所述的烯烃聚合方法中，所述烯烃聚合反应的聚合反应时间可以为 5~60min。

在本发明中，“聚合压力”是指聚合体系中的乙烯压力，用绝对压力表示。

在本发明所述的烯烃聚合方法中，所述聚合由聚合单体在溶剂内进行。聚合用溶剂可以选自烷烃、芳香烃和卤代烃中的一种或两种以上。在优选情况下，所述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两种以上，更优选为己烷、甲苯和庚烷中的一种或两种以上。

本发明中，烷基是指直链烷基、支链烷基或环烷基，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、正癸基、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。

本发明中，芳基的实例包括但不限于：苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、二甲基苯基和乙烯基苯基。

本发明中，烯基是指直链烯基、支链烯基或环烯基，包括但不限于：乙烯基、烯丙基和丁烯基。

本发明中，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。

本发明中，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。

下面通过实施例来进一步说明本发明所述的膦-酚后过渡金属配合物及其制备方法和应用，实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体操作过程，但本发明的保护范围不限于下述实施例。

以下实施例中的实验方法，如无特殊说明，均为本领域常规方法；下述实施例中所用的实验材料，如无特殊说明，均可商购得到。

以下实施例和对比例中所使用的分析表征仪器和测试方法如下：

- (1) 核磁共振仪：Avance III HD 500 (500 MHz)，以四甲基硅(TMS)为内标；
- (2) 聚合物的分子量及分子量分布 PDI ($PDI=M_w/M_n$)：采用 PL-GPC220 色谱仪，以

三氯苯为溶剂，在 150℃下测定（其中，标样：PS，流速：1.0mL/min，色谱柱：3×PLgel 10um M1×ED-B，300×7.5nm）；

（3）活性测量方法：聚合物经盐酸乙醇溶液洗涤，真空干燥，称得聚合物的重量；聚合活性的计算方法为：聚合物重量(g)/金属(mol)×60/聚合时间(min)；

（4）聚合物的共聚单体含量分析：采用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 谱测定，在 400MHz Bruker Avance 400 核磁共振波谱仪上，利用 10mm PASEX 13 探针，在 120℃下以 1,2,4-三氯苯溶解聚合物样品，分析测试得到。

实施例 1

配合物 1：式 (I) 所示配合物，其中 M 为 Ni， $\text{R}_7\text{-R}_{11}$ 为 H， R_2 为甲基， R_3 为 $-\text{NC}_5\text{H}_5$ 。

在氮气氛围中，将式 (II) 所示化合物 (2.32g, 10mmol) 溶解于无水乙醚 (20mL) 中，-78℃下滴加正丁基锂溶液 (2.7M, 4.0mL, 11mmol)，反应逐渐恢复至室温，继续搅拌 12h，得到白色沉淀，将氯化二环己基磷 (10mmol, 2.32g) 均匀分散于 10mL 无水乙醚中，冰水浴下，逐滴滴加至原反应体系中，缓慢升温至室温，搅拌过夜，用水淬灭，无水乙醚萃取有机相，将得到的有机相浓缩，冷冻循环脱氧，在氮气氛围下加入 5mL 浓盐酸反应 5h，用 TLC 跟踪反应完成后，加入 NaHCO_3 水溶液中和，用水淬灭，无水乙醚萃取有机相，无水 MgSO_4 干燥，过滤，浓缩，柱层析得到配体 L_1 ，产率为 31%。 ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ 11.65 (s, 0.9H), 6.72-6.68 (m, 1H), 6.58-6.56 (m, 1H), 2.74-2.72 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H), 2.65-2.63 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.06-1.96 (m, 4H), 1.86-1.68 (m, 12H), 1.45-1.13 (m, 10H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 163.26, 143.18, 143.16, 126.63, 126.58, 125.86, 125.79, 119.39, 119.30, 104.10, 103.39, 77.28, 77.03, 76.77, 36.01, 35.49, 29.98, 26.41, 26.31, 26.27, 26.17, 25.76, 25.27, 25.25, 24.10, 24.08, 22.78, 22.59, 22.54. ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ 60.52。

在氮气氛围中，将配体 L_1 (0.517g, 1.5mmol) 和金属镍源 (Py_2NiMe_2) (0.366g, 1.5mmol) 分别溶于甲苯 (10mL) 中，之后将配体溶液逐滴滴入金属镍源溶液中，剧烈搅拌，室温下反应 10h，过滤得到棕黄色溶液，浓缩溶剂，-30℃冷冻结晶，得到配合物 1，产率为 72%。 ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ 60.61。元素分析测试 $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{NNiOP}$ ：理论计算值为：C, 67.76; H, 8.12; N, 2.82; 测试值为：C, 67.45; H, 8.42; N, 2.67。

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 N_2 气置换 3 次，向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入 5.0mg (10 μmol) 配合物 1，在 70℃下，保持 10atm 的

乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min，用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 2

配合物 1：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ni，R₇-R₁₁ 为 H，R₂ 为甲基，R₃ 为-NC₅H₅。

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 的甲苯，加入 5.0mg (10μmol)配合物 1，在 80℃下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min，用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 3

配合物 1：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ni，R₇-R₁₁ 为 H，R₂ 为甲基，R₃ 为-NC₅H₅。

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 的甲苯，加入 5.0mg (10μmol)配合物 1，在 100℃下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min，用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 4

配合物 1：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ni，R₇-R₁₁ 为 H，R₂ 为甲基，R₃ 为-NC₅H₅；

将装有机械搅拌的 100mL 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 50mL 的甲苯，0.45mL (5mmol) 丙烯酸甲酯，加入 5.0mg (10μmol)配合物 1，在 70℃下，保持 15atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 60min，用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到乙烯-丙烯酸酯共聚物，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 5

配合物 1: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7-R_{11} 为 H, R_2 为甲基, R_3 为 $-NC_5H_5$ 。

将装有机械搅拌的 100mL 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 50mL 的甲苯, 0.72mL (5mmol) 丙烯酸丁酯, 加入 5.0mg (10 μ mol) 配合物 1, 在 70℃下, 保持 15atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 60min, 用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到乙烯-丙烯酸酯共聚物, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 6

配合物 4: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7-R_{11} 为 H, R_2 为 Br, R_3 为 $-OC_4H_8$ 。

按照实施例 1 的方法制备配体 L_1 。

在氮气氛围中, 将配体 L_1 (0.688g, 2mmol) 溶解于四氢呋喃中, 加入过量 NaH (0.072g, 3mmol), 室温搅拌 10h, 过滤除去 NaH, 滴入金属镍源(DME) $NiBr_2$ (0.617g, 2mmol) 四氢呋喃溶液, 常温反应过夜, 抽干溶剂, 加入二氯甲烷 (40mL) 溶解, 过滤去除滤饼, 滤液浓缩, 加入庚烷重结晶, 得到配合物 4, 产率 72%。元素分析测试 $C_{26}H_{40}BrNiO_2P$: 理论计算值为: C, 56.35; H, 7.28; 测试值为: C, 56.74; H, 7.41。

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 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入 5.5mg (10 μ mol) 配合物 4, 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 7

配合物 4: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7-R_{11} 为 H, R_2 为 Br, R_3 为 $-OC_4H_8$ 。

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 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入 5.5mg (10 μ mol) 配合物 4, 在 80℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 8

配合物 4: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7-R_{11} 为 H, R_2 为 Br, R_3 为 $-OC_4H_9$ 。

将装有机械搅拌的 100mL 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 50mL 的甲苯, 0.45mL (5mmol) 丙烯酸甲酯, 加入 5.5mg (10 μ mol) 配合物 4, 在 70℃下, 保持 15atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 60min, 用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到乙烯-丙烯酸酯共聚物, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 9

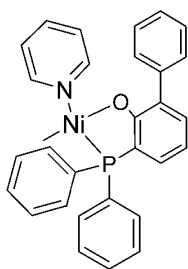
配合物 11: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R_7-R_{11} 为 H, R_2 为甲基, R_3 为 $-NC_5H_5$; 按照实施例 1 的方法制备配体 L_1 ;

在氮气氛围中, 将配体 L_1 (0.688g, 2mmol) 溶于甲苯 (20mL) 中, 金属钯源(TMEDA) $PdMe_2$ (0.51g, 2mmol) 溶于甲苯 (15mL) 溶液中, 然后将配体溶液逐滴滴入金属钯源溶液中, 剧烈搅拌, 室温反应 5h, 加入 0.6mL 吡啶, 反应过夜, 过滤得黑色溶液, 真空除去溶剂, 得到配合物 11, 产率 77 %, 元素分析测试 $C_{28}H_{40}NOPPd$: 理论计算值为: C, 61.82; H, 7.41; N, 2.57; 测试值为: C, 62.03; H, 7.58; N, 2.36;

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 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入 5.4mg (10 μ mol) 配合物 11, 加入 40 μ mol $B(C_6F_5)_3$, 在 80℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

对比例 1

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 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 再加入 5.0ml 甲基铝氧烷(MAO) (1.53mol/l 的甲苯溶液), 加入 5.1mg (10 μ mol) 配合物 A (Chem Cat Chem 2022, 14, e202101736), 在 80℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。



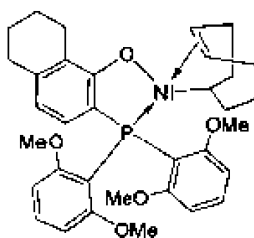
配合物 A

对比例 2

将装有机械搅拌的 100mL 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 50mL 的甲苯，0.45mL (5mmol) 丙烯酸甲酯，加入 5.1mg (10μmol) 配合物 A，在 70℃下，保持 15atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 60min，用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到乙烯-丙烯酸酯共聚物，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

对比例 3

按照专利申请 CN102197040A 公开的方法制备配合物 B。



配合物 B

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 的甲苯，加入 6.2mg (10μmol) 配合物 B，在 80℃下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min，用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

表 1

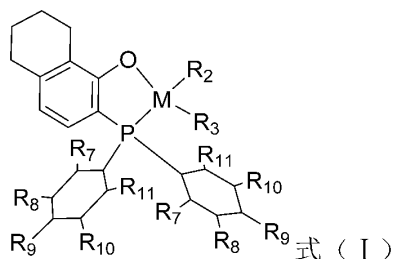
实施例	配合物	聚合活性 (g/mol·h)	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	共聚单体含量(mol%)
实施例 1	配合物 1	7.1×10^6	3.8	2.0	-
实施例 2	配合物 1	6.8×10^6	2.1	2.1	-
实施例 3	配合物 1	2.9×10^6	0.97	1.8	-
实施例 4	配合物 1	3.1×10^5	3.0	2.0	3.5
实施例 5	配合物 1	2.0×10^5	2.8	2.1	3.1
实施例 6	配合物 4	3.8×10^6	26.7	2.1	-
实施例 7	配合物 4	2.0×10^6	10.8	2.2	-
实施例 8	配合物 4	2.1×10^5	7.9	2.1	2.9
实施例 9	配合物 11	4.8×10^6	2.7	1.8	-
对比例 1	配合物 A	1.5×10^6	0.7	2.4	-
对比例 2	配合物 A	3.2×10^4	0.35	2.2	2.4
对比例 3	配合物 B	1.6×10^6	1.5	2.5	-

由表 1 可以看出，本发明所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物在较高温度下具有较高的聚合活性，且所制备的聚合物具有较好的性能。具体的，将实施例 1-3、6-7 和 9 与对比例 1 和 3 进行对比可以看出，按照本发明的配合物具有明显较高的乙烯聚合活性，并且制备的聚乙烯的分子量明显较高，且分子量分布明显较窄；将实施例 4-5 和 8 与对比例 2 进行对比可以看出，按照本发明的配合物具有明显较高的与丙烯酸酯类单体的共聚合活性，并且制备的共聚物的分子量明显较高，分子量分布较窄。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种四氢萘酚-膦后过渡金属配合物，其特征在于，其结构式如式（I）所示，



M 选自Ⅷ族金属， R_7 - R_{11} 各自独立地选自氢、卤素、羟基以及取代或未取代的 C1-C15 的烃基， R_2 和 R_3 各自独立地选自卤素、C1-C10 烃基、 $P(R_4)_3$ 、 NR_5R_6 和 $OR_{12}R_{13}$ ；

其中， R_4 选自取代或未取代的 C1-C10 的烷基以及取代或未取代的 C6-C10 芳基； R_5 和 R_6 各自独立选自 C1-C10 烃基，或者 R_5 、 R_6 与 N 相互连接形成五元环或六元环； R_{12} 和 R_{13} 各自独立选自 C1-C10 烃基，或者 R_{12} 、 R_{13} 与 O 相互连接形成五元环或六元环。

2、根据权利要求 1 所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物，其特征在于，M 为镍或钯。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物，其特征在于， R_7 - R_{11} 各自独立地选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的 C1-C15 烷基以及取代或未取代的 C6-C15 芳基，取代基选自卤素、羟基、C1-C10 烷基、卤代的 C1-C10 烷基、C1-C10 烷氧基或卤代的 C1-C10 烷氧基。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物，其特征在于， R_2 和 R_3 各自独立地选自卤素、C1-C8 烃基、 $P(R_4)_3$ 、 NR_5R_6 或 $OR_{12}R_{13}$ ，其中， R_4 选自取代或未取代的 C1-C10 的烷基以及取代或未取代的 C6-C10 的芳基； R_5 和 R_6 各自独立选自 C1-C6 烃基，或者 R_5 、 R_6 与 N 相互连接形成五元环或六元环； R_{12} 和 R_{13} 各自独立选自 C1-C6 烃基，或者 R_{12} 、 R_{13} 与 O 相互连接形成五元环或六元环。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物，其特征在于，其选自以下配合物所组成的组中：

配合物 1: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7 - R_{11} 为 H, R_2 为甲基, R_3 为 $-\text{NC}_5\text{H}_5$;

配合物 2: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7 - R_{11} 为 H, R_2 为苯基, R_3 为 PMe_3 ;

配合物 3: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7 - R_{11} 为 H, R_2 为 Cl, R_3 为 $-\text{OC}_4\text{H}_8$;

配合物 4: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7 - R_{11} 为 H, R_2 为 Br, R_3 为 $-\text{OC}_4\text{H}_8$;

配合物 5: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H, R_8 为甲基, R_{11} 为异丙基, R_2 为甲基, R_3 为 $-\text{NC}_5\text{H}_5$;

配合物 6: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H, R_8 为甲基, R_{11} 为异丙基, R_2 为苯基, R_3 为 PMe_3 ;

配合物 7: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H, R_8 为甲基, R_{11} 为异丙基, R_2 为 Cl, R_3 为 $-\text{OC}_4\text{H}_8$;

配合物 8: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H, R_8 为甲基, R_{11} 为异丙基, R_2 为 Br, R_3 为 $-\text{OC}_4\text{H}_8$;

配合物 9: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R_7 - R_{11} 为 H, R_2 为甲基, R_3 为 $-\text{NC}_5\text{H}_5$;

配合物 10: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R_7 - R_{11} 为 H, R_2 为 Cl, R_3 为 PMe_3 ;

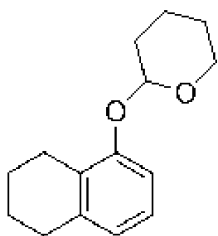
配合物 11: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H, R_8 为甲基, R_{11} 为异丙基, R_2 为甲基, R_3 为 $-\text{NC}_5\text{H}_5$;

配合物 12: 式 (I) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R_7 、 R_9 和 R_{10} 为 H, R_8 为甲基, R_{11} 为异丙基, R_2 为 Cl, R_3 为 PMe_3 。

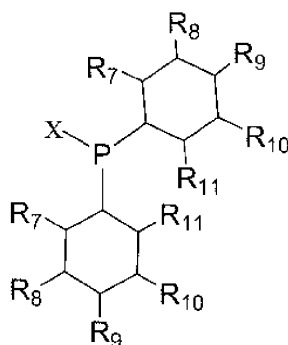
6、一种四氢萘酚-膦后过渡金属配合物的制备方法, 其特征在于, 该方法包括以下步骤:

(1) 将式 (II) 所示的化合物与式 (III) 所示的化合物进行反应, 得到配体;

(2) 将所述配体与 M 金属化合物进行反应;



式 (II)



式 (III)

其中，所述 M 金属化合物中的金属 M 选自 VIII 族金属；

在式 (III) 中，X 为卤素；R₇-R₁₁ 各自独立地选自氢、卤素、羟基以及取代或未取代的 C1-C15 的烃基，R₂ 和 R₃ 各自独立地选自卤素、C1-C10 烃基、P(R₄)₃、NR₅R₆ 和 OR₁₂R₁₃，其中，R₄ 选自取代或未取代的 C1-C10 的烷基以及取代或未取代的 C6-C10 芳基；R₅ 和 R₆ 各自独立选自 C1-C10 烃基，或者 R₅、R₆ 与 N 相互连接形成五元环或六元环；R₁₂ 和 R₁₃ 各自独立选自 C1-C10 烃基，或者 R₁₂、R₁₃ 与 O 相互连接形成五元环或六元环。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述金属 M 为镍或钯。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述 M 金属化合物选自二甲基二吡啶镍、双(1,5-环辛二烯)镍、二氯四吡啶镍、乙二醇二甲醚溴化镍、乙二醇二甲醚氯化镍、二氯二(三甲基膦)合镍、二(吡啶)二[(三甲硅基)甲基]镍、溴(苯基)(N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺)镍、二苄基二吡啶镍、苯基(三甲基膦)溴化镍、苯基(三乙基膦)氯化镍、二苄基二(三甲基膦)合镍、二氯二(三甲基膦)合镍、二甲基二吡啶合钯、二氯二吡啶钯、二(吡啶)二[(三甲硅基)甲基]钯、二苄基二吡啶钯、甲基-1,5-环辛二烯-氯化钯和二甲基(N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺)钯中的一种或两种以上。

9、根据权利要求 6-8 中任意一项所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 的反应在反应溶剂的存在下进行，所述反应溶剂为甲苯和/或四氢呋喃。

10、一种烯烃聚合方法，其特征在于，该方法包括在权利要求 1-5 中任意一项所述的四氢萘酚-膦后过渡金属配合物的存在下进行烯烃聚合反应。

11、根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述烯烃聚合反应为均聚或共聚。

12、根据权利要求 10 或 11 所述的方法，其特征在于，聚合单体为乙烯。

13、根据权利要求 10 或 11 所述的方法，其特征在于，聚合单体包括乙烯和 α -烯烃。

14、根据权利要求 10 或 11 所述的方法，其特征在于，聚合单体包括乙烯和丙烯酸酯类单体。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于，所述丙烯酸酯类单体选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-3-甲氧基丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯、(甲基)丙烯酸环氧乙烷酯、(甲基)丙烯酸三氟甲基酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基乙基酯、(甲基)丙烯酸全氟乙基酯、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基二甲基酰胺、(甲基)丙烯酸 2-羟基丁酯和(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯中的至少一种。

16、根据权利要求 10-15 中任意一项所述的方法，其特征在于，所述烯烃聚合反应的温度为 30-100℃。