

二亚胺金属配合物及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及二亚胺金属配合物及其制备方法和应用。

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，因此被广泛应用于工业和生活中。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, Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization, 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。

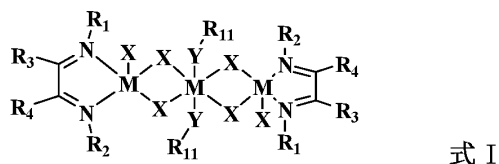
α -二亚胺镍催化剂由于具有高活性且聚合物分子量和支化度可以在很大范围内调控而倍受关注。Du Pont 等公司申请了多个专利(WO 96/23010, WO 98/03521, WO 98/40374, WO 99/05189, WO 99/62968, WO 00/06620, US 6,103,658, US 6,660,677)。这类 α -二亚胺镍催化剂在甲基铝氧烷或者烷基铝作用下, 在常温或低温下能高活性的催化乙烯齐聚或聚合。但当升高反应温度高于 50°C 时, 这类 α -二亚胺镍催化剂活性通常迅速降低, 所制备的聚乙烯的分子量随聚合温度提高而迅速下降。

现有乙烯气相聚合工艺通常要求聚合温度为 85°C 以上, 乙烯溶液聚合工艺通常要求聚合温度为 130-250°C。因此, 需要开发适合在相对高的温度如 80°C 或更高的温度下使用的后过渡金属催化剂, 以满足现有气相、溶液法乙烯聚合装置的要求。

发明概述

为了克服现有技术存在的不足, 本发明人进行了勤勉的研究。结果发现, 一类二亚胺金属配合物具有良好的热稳定性。特别地, 该二亚胺金属配合物在较高温度下仍可保持较高的乙烯聚合活性, 且所得聚合物分子量分布较窄。

本发明的一个目的是提供如式 I 所示的二亚胺金属配合物:



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 和 R_4 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, 并且相邻的 R_3 和 R_4 任选地相互连接形成环或环体系; 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。

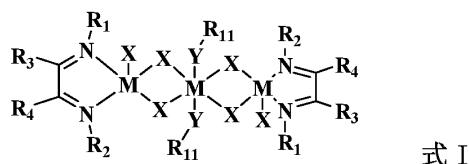
本发明的另一个目的是提供制备所述二亚胺金属配合物的方法。

本发明的另一个目的是提供所述二亚胺金属配合物在烯烃聚合中的应用。

5 本发明的又一个目的是提供烯烃聚合方法，包括在所述二亚胺金属配合物或包含其的催化剂的存在下进行烯烃聚合反应。

优选实施方案的详细描述

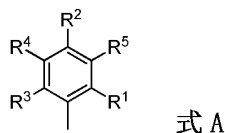
在第一个方面，本发明提供了一种如式 I 所示的二亚胺金属配合物：



其中，R₁和R₂各自独立地选自含取代基Q或不含取代基Q的C1-C30 烃基；R₃和R₄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，并且相邻的R₃和R₄任选地相互连接形成环或环体系；R₁₁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。

15 在一些实施方案中，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。

在一些优选的实施方案中，R₁和/或R₂是如式 A 所示的基团：



20 其中，R¹-R⁵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R¹-R⁵任选地相互连接形成环或环体系。

30 优选地，在式 A 中，R¹-R⁵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C3-C10 环烷基、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 C3-C10 环烷氧基、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。

在一些实施方案中，M 独立地选自镍和钨。

在一些实施方案中，Y 独立地选自 O 和 S。

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 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。

在一些实施方案中，R₁₁ 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。

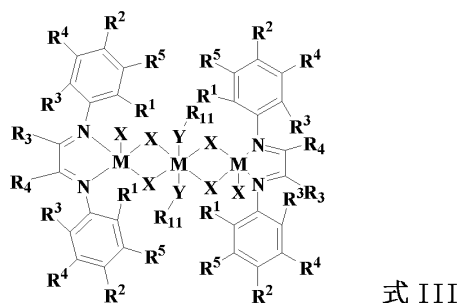
在一些实施方案中，R₃ 和 R₄ 各自独立地选自氢、卤素、羟基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 烯基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 炔基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 烯氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C2-C20 炔氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳氧基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷基、含取代基 Q 或不含取代基 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。优选地，R₃ 和 R₄ 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 C3-C10 环烷基、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 C3-C10 环烷氧基、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。更优选地，R₃ 和 R₄ 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，更优选独立地选自氢、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，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。

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。

本公开中使用的术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘。

在一些实施方案中，本发明的二亚胺金属配合物如式 III 所示：



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-C10 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C3-C10 环烷基、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 C3-C10 环烷氧基、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 芳烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 烷芳基；

R_3 和 R_4 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，更优选独立地选自氢、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；

M 为镍；

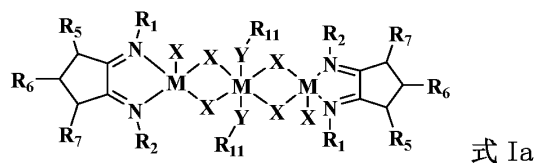
Y 为 O；

X 独立地选自氟、氯和溴；

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；

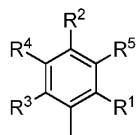
优选地，所述取代基 Q 独立地选自卤素、羟基、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基和卤代的 C1-C6 烷氧基。

在一个亚方面，本发明的二亚胺金属配合物如式 Ia 所示：



其中， R_5 - R_7 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_7 任选地相互连接形成环或环体系； R_1 、 R_2 、 R_{11} 、Y、M 和 X 如前面针对式 I 所定义。

在此亚方面的一些实施方案中， 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 C3-C10 环烷基、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 C3-C10 环烷氧基、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。

在此亚方面的一些实施方案中, M 独立地选自镍和钯。

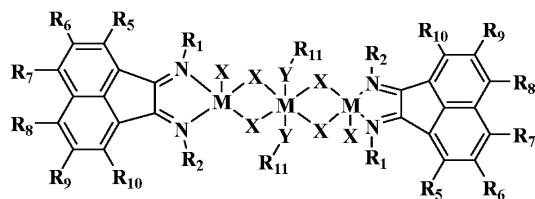
在此亚方面的一些实施方案中, Y 独立地选自 O 和 S。

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, 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, 所述二亚胺金属配合物如式 IIa 所示:



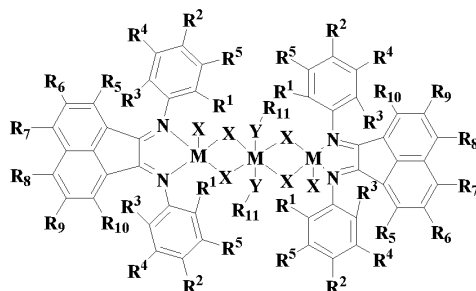
式 IIa

其中, R_5-R_{10} 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_1 、 R_2 、M、X、Y 以及 R_{11} 如前面针对式 Ia 所定义。

在此亚方面的一些实施方案中, 式 Ia 中的 R_5-R_7 和式 IIa 中的 R_5-R_{10} 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 C3-C10 环烷基、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 C3-C10 环烷氧基、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, 式 Ia 中的 R_5-R_7 和式 IIa 中的 R_5-R_{10} 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, 更优选独立地选自氢、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, 所述二亚胺金属配合物如式 IIIa 所示:



式 IIIa

其中, R^1-R^5 独立地选自氢、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; R_5-R_{10} 独立地选自氢、卤素、C1-C6 烷基和 C1-C6 烷氧基; M 是镍; Y 是 O; X 独立地选自卤素; R_{11} 独立地选自含取代基 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，本发明的二亚胺金属配合物选自下组：

1) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =异丙基， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

2) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =乙基， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

3) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

4) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

5) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=Br$ ， $R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

6) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3=Br$ ， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

7) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3=Cl$ ， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

8) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3=F$ ， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

9) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =异丙基， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

10) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =乙基， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

11) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

12) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

13) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=Br$ ， $R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

14) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3=Br$ ， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

15) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3=Cl$ ， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

16) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3=F$ ， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =乙基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

17) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =异丙基， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =异丁基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

18) 式 IIIa 所示配合物，其中 $R^1=R^3$ =乙基， $R^2=R^4=R^5=R_5-R_{10}=H$ ， R_{11} =异丁基， $M=Ni$ ，

Y=O, X=Br;

19) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=R^4=R^5=R_6-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

20) 式 IIIa 所示配合物, 其中 R^1-R^3 =甲基, $R^4=R^5=R_6-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

21) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4=R^5=R_6-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

22) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4=R^5=R_6-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

23) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4=R^5=R_6-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

24) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4=R^5=R_6-R_{10}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

25) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =异丙基, $R^2=R^4=R^5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

26) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =乙基, $R^2=R^4=R^5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

27) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=R^4=R^5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

28) 式 IIIa 所示配合物, 其中 R^1-R^3 =甲基, $R^4=R^5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

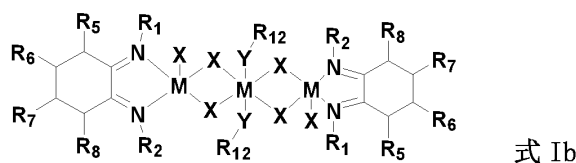
29) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4=R^5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

30) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4=R^5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, Y=O, X=Br;

31) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4=R^5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, Y=O, X=Br; 和

32) 式 IIIa 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4=R^5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10}=H$, $R_7=R_8$ =甲基, R_{11} =乙基, $M=Ni$, Y=O, X=Br。

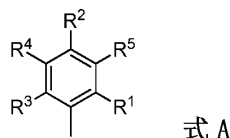
在一个亚方面, 本发明的二亚胺金属配合物如式 Ib 所示:



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_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 烃基, 并且 R_5-R_8 任选

地相互连接形成环或环体系； 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。

在此亚方面的一些实施方案中， 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 C3-C10 环烷基、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 C3-C10 环烷氧基、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。；

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。

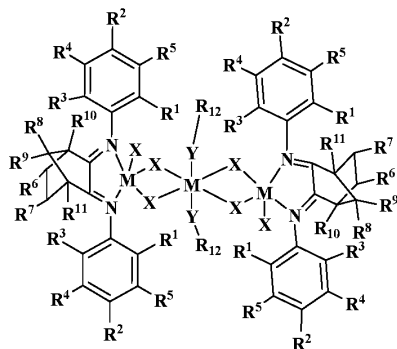
在此亚方面的一些实施方案中，X 独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷氧基，优选独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷氧基。

在此亚方面的一些实施方案中， R_{12} 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，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。

5 在此亚方面的一些实施方案中，所述二亚胺金属配合物如式 IIIb 所示：



式 IIIb

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，

M、X、Y 和 R_{12} 如前面针对式 Ib 所定义。

15 在此亚方面的一些实施方案中， 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-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 C3-C10 环烷基、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 C3-C10 环烷氧基、
20 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，更优选独立地选自氢、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。
25

在此亚方面的一些实施方案中，本发明的二亚胺金属配合物选自下组：

1) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物，其中 $R^1=R^3$ =甲基， $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=R_{12}$ =甲基， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；

2) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物，其中 $R^1=R^3$ =乙基， $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$ ， $R^8=R^9=R^{11}=R_{12}$ =

甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

3) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ = 异丙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=R_{12}$ = 甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

4) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 R^1-R^3 = 甲基, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=R_{12}$ = 甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

5) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ = 甲基, $R^2=Br$, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=R_{12}$ = 甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

6) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=R_{12}$ = 甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

7) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=R_{12}$ = 甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

8) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=R_{12}$ = 甲基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

9) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ = 甲基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ = 甲基, R_{12} = 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

10) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ = 乙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ = 甲基, R_{12} = 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

11) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ = 异丙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ = 甲基, R_{12} = 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

12) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 R^1-R^3 = 甲基, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ = 甲基, R_{12} = 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

13) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 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_{12} = 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

14) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ = 甲基, R_{12} = 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

15) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ = 甲基, R_{12} = 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

16) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ = 甲基, R_{12} = 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

17) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ = 甲基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ = 甲基, R_{12} = 异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

18) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ = 乙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ = 甲基, R_{12} = 异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

19) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ = 异丙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ = 甲基, R_{12} = 异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

20) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 R^1-R^3 = 甲基, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =

甲基, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

21) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 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_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

22) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

23) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

24) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{12} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

25) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, R^{11} =溴代甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

26) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =乙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, R^{11} =溴代甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

27) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =异丙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, R^{11} =溴代甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

28) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, R^{11} =溴代甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

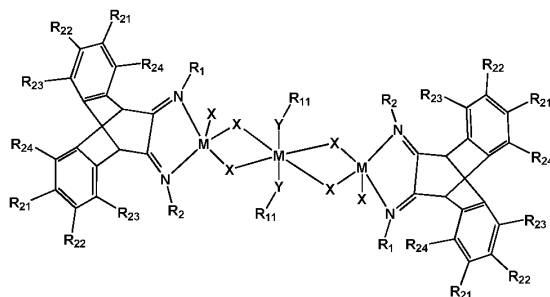
29) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, R^{11} =溴代甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

30) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, R^{11} =溴代甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

31) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, R^{11} =溴代甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

32) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, R^{11} =溴代甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

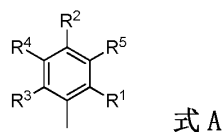
在另一个亚方面, 本发明的二亚胺金属配合物如式 Ic 所示:



式 Ic

其中, $R_{21}-R_{24}$ 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 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷氧基, 并且 $R_{21}-R_{24}$ 任选地相互连接形成环或环体系; R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 Y 、 M 和 X 如前面针对式 I 所定义。

在此亚方面的一些实施方案中, 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 C3-C10 环烷基、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 C3-C10 环烷氧基、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。

在此亚方面的一些实施方案中, M 独立地选自镍和钯。

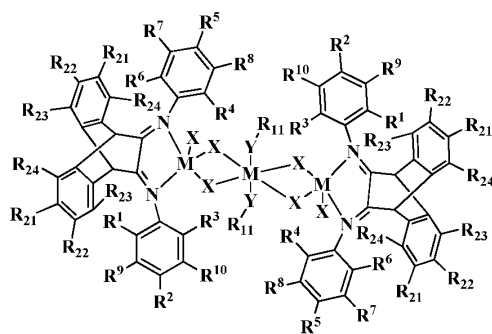
在此亚方面的一些实施方案中, Y 独立地选自 O 和 S。

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, 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，本发明的二亚胺金属配合物具有式 IIIc 所示的结构：

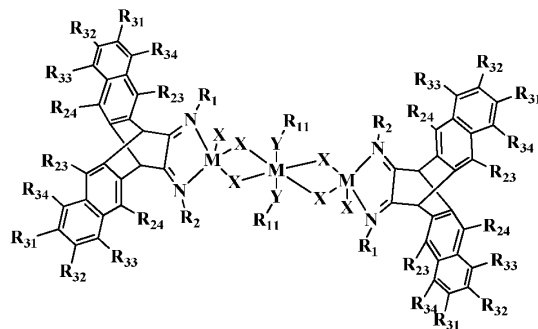


式 IIIc

其中， R^1 - R^{10} 、 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 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^{10} 任选地相互连接形成环或环体系， R_{21} - R_{24} 任选地相互连接形成环或环体系； R_{11} 、Y、M 和 X 如前面针对式 Ic 所定义。

在此亚方面的一些实施方案中， R^1 - R^{10} 、 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 C3-C10 环烷基、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 C3-C10 环烷氧基、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^{10} 、 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，更优选独立地选自氢、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，本发明的二亚胺金属配合物具有式 IIc 所示的结构：



式 IIc

其中, R_{31} - R_{34} 与式 Ic 中 R_{21} - R_{24} 具有相同含义, 优选地 R_{33} 和 R_{34} 为氢; R_{11} 、Y、M 和 X 具有与针对式 Ic 所定义的同含义。

在一些实施方案中, R_{31} - R_{34} 各自独立地选自氢、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、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳氧基和卤素。优选地, R_{31} - R_{34} 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 C3-C10 环烷基、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 C3-C10 环烷氧基、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。更优选地, R_{31} - R_{34} 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。

在此方面的一些实施方案中, 本发明的二亚胺金属配合物选自下组:

1) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =异丙基, $R^2=R^5=R^7$ - $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}$ =H, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

2) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7$ - $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}$ =H, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

3) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基, $R^2=R^5=R^7$ - $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}$ =H, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

4) 式 IIIc 所示配合物, 其中 R^1 - R^6 =甲基, R^7 - $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}$ =H, R_{11} =乙基, $M=Ni$,

Y=O, X=Br;

5) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$, $R^2=R^5=R^7$, $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

6) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7$, $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

7) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7$, $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

8) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =异丙基, $R^2=R^5=R^7$, $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

9) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7$, $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

10) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基, $R^2=R^5=R^7$, $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

11) 式 IIIc 所示配合物, 其中 R^1 , R^6 =甲基, R^7 , $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

12) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$, $R^2=R^5=R^7$, $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

13) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7$, $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

14) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7$, $R^{10}=R_{21}=R_{22}=R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

15) 式 IIIc 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, $R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

16) 式 IIIc 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, $R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

17) 式 IIIc 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, $R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

18) 式 IIIc 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, $R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

19) 式 IIIc 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, $R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

20) 式 IIIc 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, $R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

21) 式 IIIc 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, $R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

22) 式 IIIc 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,

37) 式(IIIc')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_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

38) 式(IIIc')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_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

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

40) 式(IIIc')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_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

10 41) 式(IIIc')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_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

42) 式(IIIc')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_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

43) 式(IIIc')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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

15 44) 式(IIIc')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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

45) 式(IIIc')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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

20 46) 式(IIIc')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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

47) 式(IIIc')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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

48) 式(IIIc')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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

25 49) 式(IIIc')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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

50) 式(IIIc')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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

30 51) 式(IIIc')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_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

52) 式(IIIc')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_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

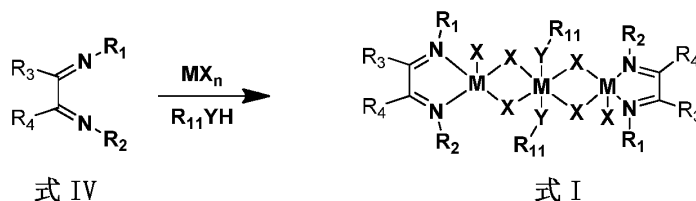
53) 式(IIIc')所示配合物, 其中 R^1-R^6 =甲基, $R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}$ =乙基, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

35 54) 式(IIIc')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_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

55) 式(IIIc')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, $R_{11}=$ 异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

56) 式(IIIc')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, $R_{11}=$ 异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

5 在第二个方面, 本发明提供了一种制备如上所述的二亚胺金属配合物的方法, 包括步骤 1) 使所述式 IV 所示的二亚胺化合物与 MX_n 和 $R_{11}YH$ 进行反应, 生成所述式 I 所示的二亚胺金属配合物,



10 式 IV 中的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 具有与式 I 相同的定义;

MX_n 中的 M 和 X 具有与式 I 相同的定义, n 为满足 M 价态的 X 的个数, 如 1、2 或 3;

$R_{11}YH$ 中的 Y 和 R_{11} 具有与式 I 相同的定义。

根据本发明的一些实施方式, 步骤 1) 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独立地选自二氯甲烷、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 1) 所述反应在 15-40°C 的温度下进行。

15 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, 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, 本发明提供了上述的二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含有极性基团的 α -烯烃。

20 在第四个方面, 本发明提供了一种烯烃聚合用催化剂, 所述催化剂包括上述二亚胺金属配合物。

根据本发明的一些实施方式, 所述催化剂还包括助催化剂, 所述助催化剂独立地选自有机铝化合物和/或有机硼化合物; 所述有机铝化合物独立地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 、 C_1-C_{20} 的烷基或 C_1-C_{20} 烷氧基, 优选 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_7-C_{20} 芳烷基或 C_6-C_{20} 芳基; X^1 为卤素, 优选为氯或溴; $0 < n \leq 3$ 。

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)。

30 根据本发明的一些实施方式, 所述有机硼化合物独立地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 -二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐和/或四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基盐。

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 $(10-10^7):1$ ，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 $(0.1-1000):1$ ，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，所述催化剂还包括链转移剂，所述链转移剂独立地选自烷基铝、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 $(0.1-5000):1$ 。

本发明提供的催化剂可以用于烯烃的均聚合或共聚合反应，特别适用于乙烯均聚合或乙烯与其它 α -烯烃以及带有羟基、羧基等极性官能团的烯烃的共聚合反应，其中 α -烯烃独立地选自丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯或 4-甲基戊烯-1 等中的至少一种。带有极性官能团的烯烃可以是含有一个或多个羟基和/或一个或多个羧基的乙烯基单体。同一分子乙烯基单体中可以含有多个不同的极性基团。

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。

在第五个方面，本发明提供了一种烯烃聚合方法，包括在上述二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，所述聚合反应的温度为 $-78^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ；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，所述烯烃包括乙烯和含有极性基团的 α -烯烃。

根据本发明的一些实施方式，所述聚合的温度为 $-78^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

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，聚合用溶剂独立地选自烷烃、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，聚合用溶剂独立地选自己烷、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。

本发明中，烷基是指直链烷基、支链烷基或环烷基，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、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、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，实例包括但不限于：乙烯基、烯丙基、丁烯基。

5 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。

本发明与现有技术相比有如下优点：

10

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。

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。

15

实施例

以下结合实施例对本发明进行详细描述，但需要理解的是，所述实施例仅用于对本发明进行示例性的描述，而并不能对本发明的保护范围构成任何限制。所有包含在本发明的发明宗旨范围内的合理的变换和组合均落入本发明的保护范围。

20

本发明中所使用的分析表征仪器和测试方法如下：

1、核磁共振仪：Bruker DMX 300 (300 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：1.0 mL/min，色谱柱：3×PLgel 10um M1×ED-B 300×7.5nm）。

25

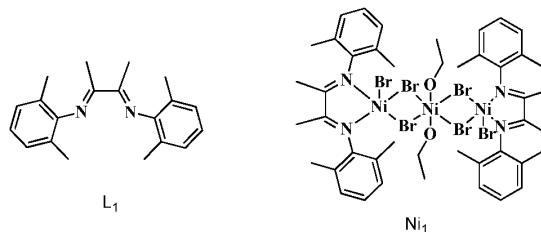
3、活性测量方法：聚合物重量 (g) / 镍 (mol) × 2（不需要任何描述？）。

4、配合物结构分析：单晶测试分析，采用 Rigaku RAXIS Rapid IP 衍射仪。

5、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。

30

实施例 1-配合物 Ni₁ 的制备



将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) $NiBr_2$ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.175 g (0.6 mmol) 配体 L_1 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中, 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, 真空干燥后得到黄色粉末状固体 Ni_1 。产率: 70.2 %。

5 元素分析 ($C_{44}H_{58}Br_2N_4Ni_2O_2$): C, 39.72; H, 4.39; N, 4.21; 实验值 (%): C, 39.38; H, 4.60; N, 3.96。

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 3.3 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni_1 。在 60 ° C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力,

10 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 2

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 3.3 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni_1 。在 80 ° C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力,

15 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 3

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 10ml 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 3.3 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni_1 。在 80 ° 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 1 所示。

20 实施例 4

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷, 同时加入 3.3 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni_1 , 6 mL 10-十一烯-1-醇, 30 mL $AlEt_3$ (1.0mol/L 的己烷溶液), 5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60°C 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

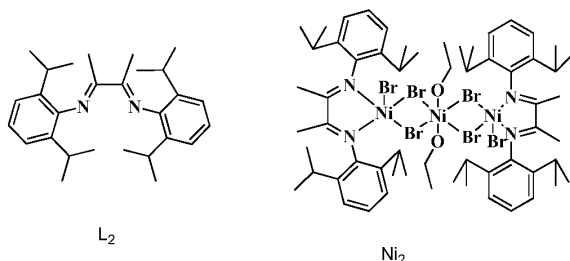
25 实施例 5

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷, 同时加入 3.3 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni_1 , 5.52 g 10-十一烯酸, 30 mL $AlEt_3$ (1.0mol/L 的己烷溶液), 5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液),

30

在 60℃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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 6-配合物 Ni₂ 的制备



将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.243g (0.6 mmol) 配体 L₂ 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中, 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, 真空干燥后得到黄色粉末状固体 Ni₂。产率为 74.0 %。元素分析 (C₆₀H₉₀Br₆N₄Ni₂O₂): C, 46.35; H, 5.83; N, 3.60; 实验值 (%): C, 46.48; H, 6.12; N, 3.50。

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。向聚合釜注入 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 3.9 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₂。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 1 所示。

实施例 7

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。向聚合釜注入 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 3.9 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₂。在 80 ° 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 1 所示。

实施例 8

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。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 10ml 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 3.9 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₂。在 80 ° 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 1 所示。

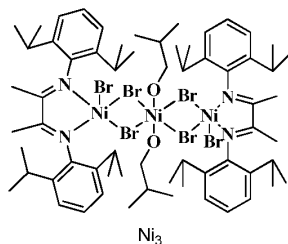
实施例 9

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 3.9 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₂, 6 mL 10-十一烯-1-醇, 30 mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60℃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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 10

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 3.9 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₂, 5.52 g 10-十一烯酸, 30 mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60℃ 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

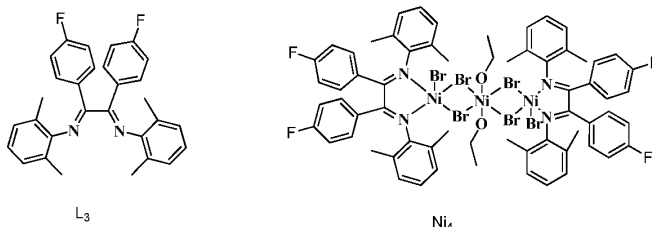
实施例 11-配合物 Ni₃ 的制备



将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的 2-甲基-1-丙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.243 g (0.6 mmol) 配体 L₂ 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中, 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, 真空干燥后得到黄色粉末状固体 Ni₃。产率为 74.5 %。元素分析 (C₆₄H₉₆Br₆N₄Ni₃O₂): C, 47.71; H, 6.13; N, 3.48; 实验值(%): C, 47.48; H, 6.42; N, 3.29。

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。向聚合釜注入 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 4.0 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₃。在 80 ° 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 1 所示。

实施例 12-配合物 Ni₄ 的制备

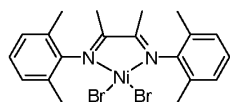


将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.272g (0.6 mmol) 配体 L₃ 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6 h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni₄。产率为 74.1 %。元素分析 (C₆₄H₆₂Br₆F₄N₄Ni₃O₂): C, 46.57; H, 3.79; N, 3.39; 实验值(%): C, 46.72; H, 3.97; N, 3.48。

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。向聚合釜注入 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 μmol) 配合物 Ni₄。在 80 ° 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 1 所示。

对比例 1

10atm 乙烯：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。向聚合釜注入 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 7.7 mg (15 μmol) 催化剂化合物 A，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 1 所示。



催化剂化合物 A

对比例 2

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。向聚合釜注入 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 7.7 mg (15 μmol) 催化剂化合物 A。在 80 ° 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 1 所示。

对比例 3

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。向聚合釜注入 500 mL 的己烷，10ml 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 7.7 mg (15 μmol) 催化剂化合物 A。在 80 ° 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 1 所示。

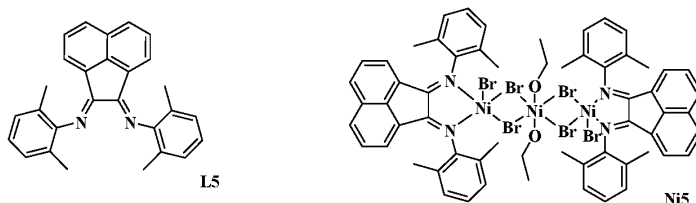
表 1

实施例	配合物	活性/(10 ⁶ g/molcat.h)	Mw×10 ⁻⁴	Mw/Mn
实施例 1	Ni ₁	3.53	20.9	2.10
实施例 2	Ni ₁	1.27	11.4	2.08
实施例 3	Ni ₁	1.53	11.0	2.03
实施例 4	Ni ₁	3.12	18.4	2.12
实施例 5	Ni ₁	3.21	17.3	2.13
实施例 6	Ni ₂	6.04	70.2	2.04
实施例 7	Ni ₂	3.22	33.1	2.03
实施例 8	Ni ₂	3.41	32.8	2.02
实施例 9	Ni ₂	4.73	48.4	2.10
实施例 10	Ni ₂	4.20	41.6	2.12
实施例 11	Ni ₃	3.02	30.3	2.02
实施例 12	Ni ₄	1.25	8.9	2.06
对比例 1	A	1.96	15.4	2.65

对比例 2	A	0.82	8.3	2.62
对比例 3	A	0.96	8.7	2.57

由表 1 可以看出, 相对于对比例的配合物, 使用本发明的金属配合物作为主催化剂使用时, 在高温聚合条件下聚合活性更高, 所得聚合物的分子量分布明显低于对比例所得聚合物。

5 实施例 13-配合物 Ni₅ 的制备



将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.233 g (0.6 mmol) 配体 L₅ 的二氯甲烷溶液 (10mL) 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 Ni₅。产率: 78.2%。元素分析 (C₆₀H₅₈Br₆N₄Ni₅O₂): C, 47.33; H, 3.84; N, 3.68; 实验值 (%): C, 47.38; H, 4.00; N, 3.46。

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。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/l 的甲苯溶液), 加入 3.8 mg (2.5 μmol) 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 1 所示。

实施例 14

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。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/l 的甲苯溶液), 加入 3.8 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₅。在 80 ° C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 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 15

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。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 10ml 1-己烯, 再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/l 的甲苯溶液), 加入 3.8 mg (5 μmol) 配合物 Ni₅。在 80 ° 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 1 所示。

实施例 16

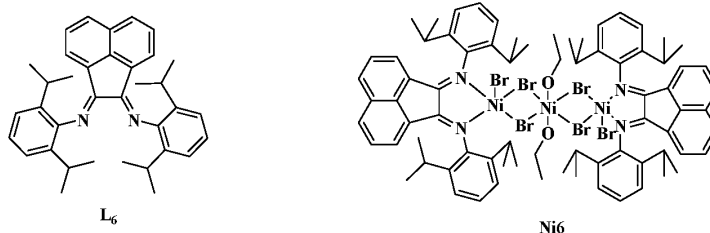
将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷, 同时加入 3.8 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₅, 6 mL 10-

十一烯-1-醇, 30 mL AlEt_3 (1.0 mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60°C 下, 保持 10 atm 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 17

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷, 同时加入 3.8 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni_5 , 5.52 g 10-十一烯酸, 30 mL AlEt_3 (1.0 mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60°C 下, 保持 10 atm 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 18-配合物 Ni_6 的制备



将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr_2 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.300g (0.6 mmol) 配体 L_6 的二氯甲烷溶液 (10mL) 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 Ni_6 。产率为 74.0 %。元素分析 ($\text{C}_{76}\text{H}_{90}\text{Br}_6\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 52.25; H, 5.19; N, 3.21; 实验值(%): C, 52.48; H, 5.52; N, 3.10。

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 6.5 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 Ni_2 。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 19

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 6.5 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 Ni_6 。在 80 ° 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 20

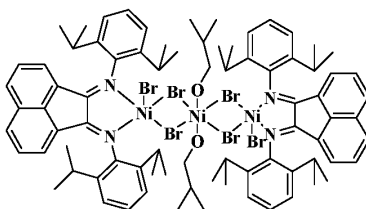
将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 10ml 1-己烯, 再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/l 的甲苯溶液), 加入 4.4 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni_6 。在 80 ° C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 结果如表 2 所示。

实施例 21

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 Ni₆, 6 mL 10-十一烯-1-醇, 30 mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60℃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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 2 所示。

实施例 22

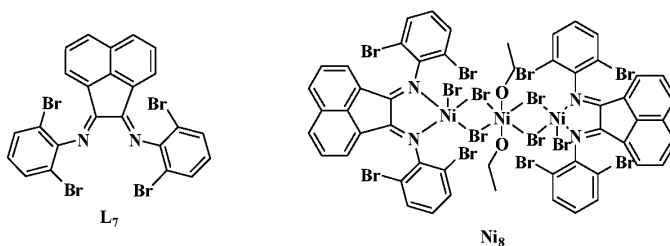
将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷, 同时加入 4.4mg (2.5 μmol)配合物 Ni₆, 5.52 g 10-十一烯酸, 30 mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30 min。最后用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 12 所示。

实施例 23-配合物 Ni₇的制备Ni₇

将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂的 2-甲基-1-丙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.300 g (0.6 mmol) 配体 L₂的二氯甲烷溶液 (10mL) 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 Ni₇。产率为 74.0 %。元素分析 (C₈₀H₉₈Br₆N₄Ni₃O₂): C, 53.29; H, 5.48; N, 3.11; 实验值(%): C, 53.28; H, 5.82; N, 3.29。

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。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/l 的甲苯溶液), 加入 4.5 mg (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。

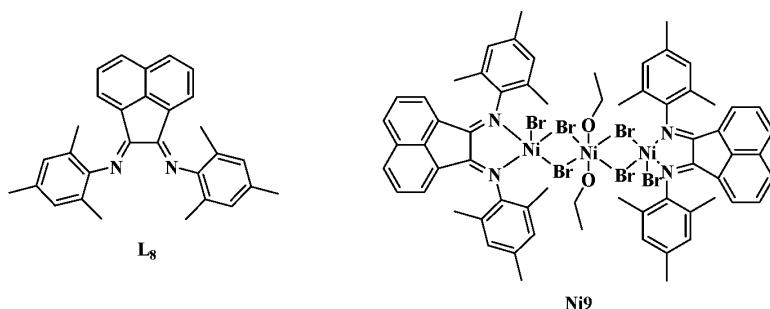
实施例 24-配合物 Ni₈的制备Ni₈

将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr_2 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.389g (0.6 mmol) 配体 L_7 的二氯甲烷溶液 (10mL) 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 Ni_8 。产率为 74.1 %。元素分析 ($\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{Br}_{14}\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 30.59; H, 1.68; N, 2.74; 实验值(%): C, 30.72; H, 1.97; N, 2.48。

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 6.5 mL 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 5.1 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni_8 。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 25-配合物 Ni_9 的制备

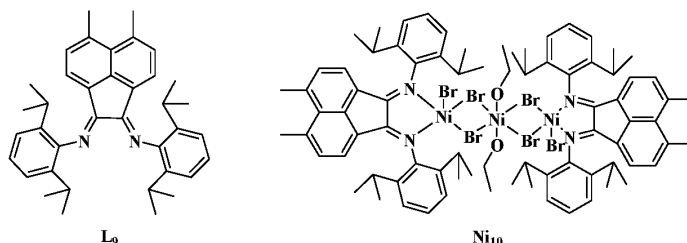


将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr_2 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.249g (0.6 mmol) 配体 L_8 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6 h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni_9 。产率为 78.6 %。元素分析 ($\text{C}_{64}\text{H}_{66}\text{Br}_6\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 48.69; H, 4.21; N, 3.55; 实验值(%): C, 48.54; H, 4.47; N, 3.21。

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 6.5 mL 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 3.9 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni_9 。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 26-配合物 Ni_{10} 的制备



将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr_2 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.317g (0.6 mmol) 配体 L_9 的二氯甲烷溶液 (10mL) 中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量

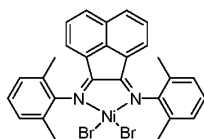
沉淀生成。室温下搅拌 6 h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni_{10} 。产率为 75.2 %。元素分析 ($\text{C}_{80}\text{H}_{98}\text{Br}_6\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 53.29; H, 5.48; N, 3.11; 实验值(%): C, 53.62; H, 5.87; N, 3.00。

乙烯聚合:

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 6.5 mL 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 4.5 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni_{10} 。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 1 所示。

10 对比例 4

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 6.5 mL 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 4.6 mg (7.5 μmol) 催化剂化合物 B, 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。



催化剂化合物 B

对比例 5

20 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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 6.5 mL 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 4.6 mg (7.5 μmol) 催化剂化合物 B, 在 80 °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。

对比例 6

25 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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 10 mL 1-己烯, 再加入 6.5 mL 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 4.6 mg (7.5 μmol) 催化剂化合物 B。在 80 °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 1 所示。

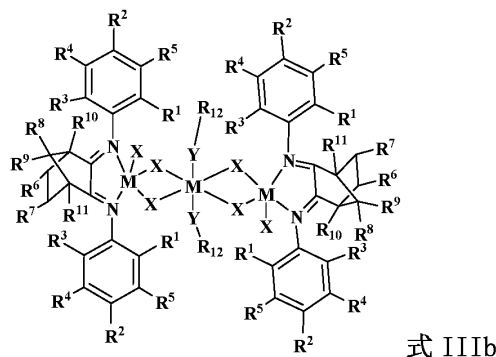
表 2

实施例	配合物	活性/(10^6g/molcat.h)	$\text{Mw} \times 10^{-4}$	Mw/Mn
实施例 13	Ni_5	11.4	10.3	2.08
实施例 14	Ni_5	4.2	6.7	2.09
实施例 15	Ni_5	5.1	6.9	2.06

实施例 16	Ni ₅	10.6	10.4	2.12
实施例 17	Ni ₅	10.2	9.3	2.16
实施例 18	Ni ₆	22.9	41.2	2.03
实施例 19	Ni ₆	13.6	22.7	2.04
实施例 20	Ni ₆	14.4	21.9	2.04
实施例 21	Ni ₆	16.3	33.8	2.10
实施例 22	Ni ₆	15.2	31.2	2.16
实施例 23	Ni ₇	18.1	40.4	2.02
实施例 24	Ni ₈	10.3	14.8	2.07
实施例 25	Ni ₉	13.6	8.6	2.03
实施例 26	Ni ₁₀	19.4	37.2	2.06
对比例 4	B	9.6	9.3	2.40
对比例 5	B	3.7	6.0	2.32
对比例 6	B	4.3	6.2	2.37

由表 2 可以看出, 相对于对比例的配合物, 使用本发明的金属配合物作为主催化剂使用时, 在高温聚合条件下聚合活性更高很多, 所得聚合物的分子量分布明显低于对比例所得聚合物。

5 以下实施例 27-40 中涉及的配合物的结构式如下:



实施例 27

配合物 Ni₁₁ (结构式 IIIb 中 R¹、R³ 为乙基, R²、R⁴-R⁷、R¹⁰ 为氢, R⁸、R⁹ 和 R¹¹ 为甲基, R₁₂ 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br) 的制备:

10 在氮气保护下, 2,6-二乙基苯胺 (2.0 ml, 12 mmol) 溶于 20 ml 甲苯中, 常温滴入三甲基铝 12ml (1.0M, 12mmol), 反应回流 2 小时, 体系降温至室温, 加入樟脑酮 (0.831 g, 5 mmol), 体系回流反应 6h。反应产物经氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取干燥, 柱层析得黄色配体 L₁₀, 产率为 69.2 %。¹H-NMR (CDCl₃): δ 6.94-6.92 (m, 6H, C_{Ar}-CH₃), 2.56-2.51 (m, 4H, C_{Ar}-CH₃), 2.36-2.31 (m, 4H, C_{Ar}-CH₃), 1.82-1.78 (m, 4H, CH₂), 1.54 (m, 1H), 1.24-1.18 (m, 12H), 1.09 (s, 3H, CH₃), 0.94 (m, 6H, CH₃)。

15

将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇 (10 ml) 溶液缓慢滴加到含有 0.258 g (0.6 mmol) 配体 L₁₀ 的二氯甲烷 (10 ml) 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 Ni₁₁。产率: 78.2 %。元素分析 (C₆₄H₉₀Br₆N₄Ni₃O₂): C, 47.96; H, 5.66; N, 3.50; 实验值 (%): C, 47.48; H, 6.00; N, 3.26。

乙炔聚合:

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。向聚合釜注入 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 4.0 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₁₁。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 3 所示。

实施例 28

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。向聚合釜注入 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 4.0 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₁₁。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 3 所示。

实施例 3

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。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 10ml 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 4.0 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₁₁。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 1 所示。

实施例 29

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。向聚合釜注入 500mL 的己烷, 同时加入 4.0 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₁₁, 6 mL 10-十一烯-1-醇, 30 mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60°C 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 3 所示。

实施例 30

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。向聚合釜注入 500mL 的己烷, 同时加入 4.0 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₁₁, 5.52 g 10-十一烯酸, 30 mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60°C 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30 min。最后用 10 wt % 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 3 所示。

实施例 31

配合物 Ni_{12} (结构式 IIIb 中 R^1 、 R^3 为异丙基, R^2 、 R^4 – R^7 、 R^{10} 为氢, R^8 、 R^9 和 R^{11} 为甲基, R_{12} 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br) 的制备:

在氮气保护下, 2,6-二异丙基苯胺 (2.4 ml, 12 mmol) 溶于 20 ml 甲苯中, 常温滴入三甲基铝 12ml (1.0M, 12mmol), 反应回流 2 小时, 体系降温至室温, 加入樟脑醌 (0.831 g, 5 mmol), 体系回流反应 6h。反应产物经氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取干燥, 柱层析得黄色配体 L_{11} , 产率: 41.3%。 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 7.06–6.81 (m, 6H, Ar–H), 2.88 (m, 4H, $CH(CH_3)_2$), 2.36 (m, 1H), 1.86 (m, 4H, CH_2), 1.24 (d, 24H, $CH(CH_3)_2$), 0.96 (s, 6H, CH_3 at camphyl), 0.77 (s, 3H, CH_3)。

将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) $NiBr_2$ 的乙醇 (10 ml) 溶液缓慢滴加到含有 0.291g (0.6 mmol) 配体 L_{11} 的二氯甲烷 (10 ml) 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 Ni_{12} 。产率为 74.0 %。元素分析 ($C_{72}H_{106}Br_6Ni_4O_2$): C, 50.42; H, 6.23; N, 3.27; 实验值(%): C, 50.28; H, 6.42; N, 3.18。

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 4.3 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni_{12} 。在 60 ° C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10 wt % 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 结果如表 3 所示。

实施例 32

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 4.3 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni_{12} 。在 100 ° C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10 wt % 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 结果如表 3 所示。

实施例 33

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 10ml 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 4.3 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni_{12} 。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 3 所示。

实施例 34

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷, 同时加入 4.3 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni_{12} , 6 mL 10-十一烯-1-醇, 30 mL $AlEt_3$ (1.0mol/L 的己烷溶液), 5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60°C 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 3 所示。

实施例 35

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。向聚合釜注入 500mL 的己烷, 同时加入 4.3 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₁₂, 5.52 g 10-十一烯酸, 30 mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60°C 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 3 所示。

实施例 36

配合物 Ni₁₃ (结构式 IIIIb 中 R¹、R³ 为异丙基, R²、R⁴-R⁷、R¹⁰ 为氢, R⁸、R⁹ 和 R¹¹ 为甲基, R₁₂ 为异丁基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br) 的制备:

将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的 2-甲基-1-丙醇 (10 ml) 溶液缓慢滴加到含有 0.291g (0.6 mmol) 配体 L₁₁ 的二氯甲烷 (10 ml) 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 Ni₁₃。产率为 74.0 %。元素分析 (C₇₆H₁₁₄Br₆N₄Ni₃O₂): C, 51.54; H, 6.49; N, 3.16; 实验值(%): C, 51.28; H, 6.82; N, 3.19。

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。向聚合釜注入 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 Ni₁₃。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 3 所示。

实施例 37

配合物 Ni₁₄ (结构式 IIIIb 中 R¹、R³ 为氟, R²、R⁴-R⁷、R¹⁰ 为氢, R⁸、R⁹ 和 R¹¹ 为甲基, R₁₂ 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br) 的制备:

在氮气保护下, 2,6-二氟苯胺 (1.3 ml, 12 mmol) 溶于 20 ml 甲苯中, 常温滴入三甲基铝 12ml (1.0M, 12mmol), 反应回流 2 小时, 体系降温至室温, 加入樟脑酮 (0.831 g, 5 mmol), 体系回流反应 6h。反应产物经氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取干燥, 柱层析得黄色配体 L₁₂, 产率: 50.3%。¹HNMR (CDCl₃): δ [1.2:1 的异构体比]: 主要异构体: 6.83-6.74 (m, 6H, C_{Ar}-CH₃), 1.93-1.90 (m, 4H, CH₂), 1.55 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.06 (s, 6H, CH₃), 次要异构体: 6.91-6.84 (m, 6H, C_{Ar}-CH₃), 1.96-1.94 (m, 4H, CH₂), 1.55 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.02 (s, 6H, CH₃)。

将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇 (10 ml) 溶液缓慢滴加到含有 0.233g (0.6 mmol) 配体 L₁₂ 的二氯甲烷 (10 ml) 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 Ni₁₄。产率为 74.3 %。元素分析 (C₄₈H₅₀Br₆F₈N₄Ni₃O₂): C, 37.87; H, 3.31; N, 3.68; 实验值(%): C, 37.78; H, 3.62; N, 3.28。

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。向聚合釜注入 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 (2.5 μ mol) 配合物 Ni₁₄。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, 聚结果如表 3 所示。

实施例 38

5 配合物 Ni₁₅ (结构式 IIIb 中 R¹-R³ 为甲基, R⁴-R⁷、R¹⁰ 为氢, R⁸、R⁹ 和 R¹¹ 为甲基, R₁₂ 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br) 的制备:

在氮气保护下, 2, 4, 6-三甲基苯胺 (1.7 ml, 12 mmol) 溶于 20 ml 甲苯中, 常温滴入三甲基铝 12ml (1.0M, 12mmol), 反应回流 2 小时, 体系降温至室温, 加入樟脑酮 (0.831 g, 5 mmol), 体系回流反应 6h。反应产物经氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取干燥, 柱层析得黄色配体 L₁₃, 产率: 62.5%。¹HNMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) [1.2:1 的异构体比]: 主要异构体: 6.72 (s, 4H, Ar-H), 2.26-2.13 (m, 12H, C_{Ar}-CH₃), 1.87 (s, 6H, C_{Ar}-CH₃), 1.79 (m, 4H, CH₂), 1.42 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.07 (s, 6H, CH₃)。次要异构体: 6.67 (s, 4H, Ar-H), 2.09-2.01 (m, 12H, C_{Ar}-CH₃), 1.85 (s, 6H, C_{Ar}-CH₃), 1.79 (m, 4H, CH₂), 1.40 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH₃), 0.94 (s, 6H, CH₃)。

15 将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇 (10 ml) 溶液缓慢滴加到含有 0.240g (0.6 mmol) 配体 L₁₃ 的二氯甲烷 (10 ml) 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 Ni₁₅。产率为 78.6%。元素分析 (C₆₀H₈₂Br₆N₄Ni₃O₂): C, 46.59; H, 5.34; N, 3.62; 实验值 (%): C, 46.24; H, 5.67; N, 3.21。

20 乙烯聚合: 将装有机机械搅拌的 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。向聚合釜注入 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 3.9 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni₁₅。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 3 所示。

25 实施例 39

配合物 Ni₁₆ (结构式 IIIb 中 R¹、R³ 为甲基, R² 为溴, R⁴-R⁷、R¹⁰ 为氢, R⁸、R⁹ 和 R¹¹ 为甲基, R₁₂ 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br) 的制备:

在氮气保护下, 2, 6-二甲基-4-溴-苯胺 (2.45 g, 12 mmol) 溶于 20 ml 甲苯中, 常温滴入三甲基铝 12ml (1.0M, 12mmol), 反应回流 2 小时, 体系降温至室温, 加入樟脑酮 (0.831 g, 5 mmol), 体系回流反应 6h。反应产物经氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取干燥, 柱层析得黄色配体 L₁₄, 产率: 60.7%。¹HNMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) [1.1:1 的异构体比]: 主要异构体: 7.05 (s, 4H, Ar-H), 2.18 (m, 12H, C_{Ar}-CH₃), 1.85 (m, 4H, CH₂), 1.37 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.06 (s, 6H, CH₃)。次要异构体: 7.02 (s, 4H, Ar-H), 2.04 (m, 12H, C_{Ar}-CH₃), 1.85 (m, 4H, CH₂), 1.37 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH₃), 0.96 (s, 6H, CH₃)。

35 将含有 0.278 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇 (10 ml) 溶液缓慢滴加到含有 0.318g

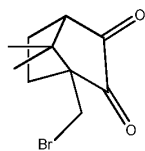
(0.6 mmol) 配体 L_{14} 的二氯甲烷 (10 mL) 溶液中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6 h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni_{16} 。产率为 74.1 %。元素分析 ($C_{56}H_{70}Br_{10}N_4Ni_3O_2$): C, 37.24; H, 3.91; N, 3.10; 实验值(%): C, 37.38; H, 4.30; N, 3.03。

5 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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 4.5 mg (2.5 μ mol) 配合物 Ni_{16} 。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 13 所示。

10 实施例 40

配合物 Ni_{17} (结构式 IIIb 中 R^1 、 R^3 为异丙基, R^2 、 R^4 、 R^7 、 R^{10} 为氢, R^8 、 R^9 为甲基, R^{11} 为 CH_2Br , R_{12} 为乙基) 的制备:

在氮气保护下, 2,6-二异丙基-苯胺 (2.30 mL, 12 mmol) 溶于 20 mL 甲苯中, 常温滴入三甲基铝 12 mL (1.0M, 12 mmol), 反应回流 2 小时, 体系降温至室温, 加入二酮



15 (1.225 g, 5 mmol), 体系回流反应 6h。反应产物经氢氧化钠水溶液中和, 二氯甲烷萃取干燥, 柱层析得黄色配体 L_{15} , 产率: 62.7%。 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 7.05–6.83 (m, 6H, Ar-H), 3.30 (m, 2H, CH_2), 2.80 (m, 4H, $CH(CH_3)_2$), 1.55 (m, 1H), 1.83 (m, 4H, CH_2), 1.26 (d, 24H, $CH(CH_3)_2$), 0.99 (s, 6H, CH_3)。

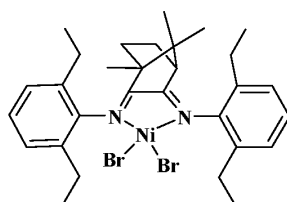
20 将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) $NiBr_2$ 的乙醇 (10 mL) 溶液缓慢滴加到含有 0.338 g (0.6 mmol) 配体 L_{15} 的二氯甲烷 (10 mL) 溶液中。溶液的颜色立刻变为深红色, 并有大量沉淀生成。室温下搅拌 6 h, 加入无水乙醚沉淀。过滤留得滤饼, 用无水乙醚洗涤滤饼, 真空干燥后得到棕红色粉末状固体 Ni_{17} 。产率为 80.2 %。元素分析 ($C_{72}H_{104}Br_8N_4Ni_3O_2$): C, 46.17; H, 5.60; N, 2.99; 实验值(%): C, 46.24; H, 5.80; N, 3.13。

25 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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 Ni_{17} 。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 3 所示。

对比例 7

30 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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 (7.5 μ mol) 催化剂化合物 C。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 3 所示。



催化剂化合物 C

对比例 8

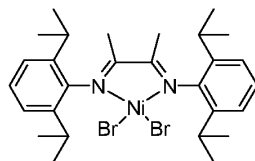
将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 hrs, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 5.0 mL 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 4.8 mg (7.5 μmol) 催化剂化合物 C。在 100°C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt % 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 结果如表 3 所示。

对比例 9

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。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 10 mL 的 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 4.8 mg (7.5 μmol) 催化剂化合物 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, 得到聚合物, 结果如表 3 所示。

对比例 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。向聚合釜注入 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 (7.5 μmol) 催化剂化合物 D。在 90°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, 聚合活性为 $0.02 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$, 结果如表 3 所示。



催化剂化合物 D

表 3

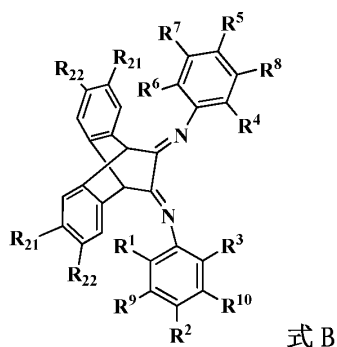
实施例	配合物	活性/(10 ⁶ g/molNi·h)	Mw × 10 ⁻⁴	Mw/Mn
实施例 27	Ni ₁₁	11.76	9.38	2.25
实施例 28	Ni ₁₁	4.14	4.32	2.21
实施例 29	Ni ₁₁	6.32	5.37	2.12
实施例 30	Ni ₁₁	17.42	12.4	2.08
实施例 31	Ni ₁₁	13.28	10.2	2.03
实施例 32	Ni ₁₂	18.32	73.4	2.02

实施例 33	Ni ₁₂	8.30	31.3	2.06
实施例 34	Ni ₁₂	9.20	32.7	2.01
实施例 35	Ni ₁₂	18.41	31.3	2.01
实施例 36	Ni ₁₂	15.42	18.7	2.04
实施例 37	Ni ₁₃	9.21	33.6	2.03
实施例 38	Ni ₁₄	5.44	3.2	2.01
实施例 39	Ni ₁₅	13.21	16.24	2.18
实施例 40	Ni ₁₆	6.03	8.96	2.09
实施例 41	Ni ₁₇	17.6	63.2	2.03
对比例 7	C	8.49	8.02	2.62
对比例 8	C	1.21	1.33	2.70
对比例 9	C	1.25	1.35	2.82
对比例 10	D	痕量		

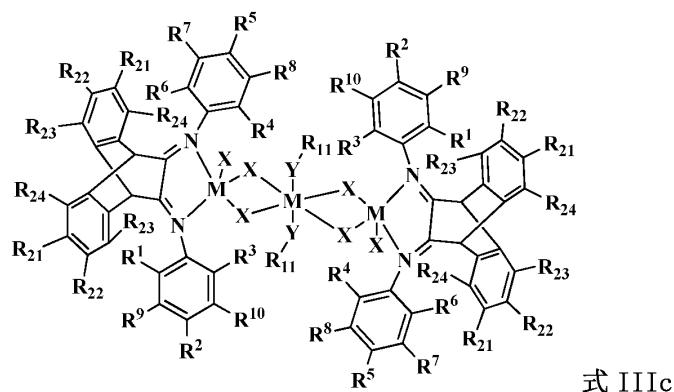
由表 3 可以看出, 相对于对比例 7 和 8 的配合物, 使用本发明的金属配合物作为主催化剂使用时, 在高温聚合条件下聚合活性要高很多, 所得聚合物的分子量明显高于对比例所得聚合物, 且所得聚合物的分子量分布比对比例所得聚合物窄。

5 实施例 41

1) 配体 L₁₆ (结构式 B 中 R¹、R³、R⁴、R⁶ 为异丙基, R²、R⁵、R⁷、R¹⁰、R₂₁、R₂₂ 为氢) 的制备参考文献 Organometallics, 2013, 32, 2291–2299。



10 2) 配合物 Ni₁₈ (结构式 IIIc 中, R¹、R³、R⁴、R⁶ 为异丙基, R²、R⁵、R⁷、R¹⁰、R₂₁、R₂₂ 为氢, 和 R₁₁ 为乙基, M 为镍, Y 为 O, X 为 Br) 的制备:



将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr_2 的乙醇溶液 (10 mL) 缓慢滴加到含有 0.332 g (0.6 mmol) 配体 L_{16} 的二氯甲烷 (10 mL) 溶液中。溶液的颜色立刻变为红色, 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, 真空干燥后得到红色粉末状固体 Ni_{18} 。产率: 78.2%。元素分析 ($\text{C}_{84}\text{H}_{98}\text{Br}_6\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 54.50; H, 5.34; N, 3.03; 实验值(%): C, 54.38; H, 5.72; N, 3.16。

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 h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 Ni_{18} 。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 4 所示。

实施例 42

按照实施例 41 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是乙烯聚合温度为 100 ° C。结果如表 4 所示。

实施例 43

将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 10 mL 的 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 4.6 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni_{18} 。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 4 所示。

实施例 44

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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 同时加入 4.6 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni_{18} , 6 mL 的 10-十一烯-1-醇, 30 mL 的 AlEt_3 (1.0 mol/L 的己烷溶液), 5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 60°C 下, 保持 10 atm 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 4 所示。

实施例 44A

按照实施例 44 中描述的聚合程序进行乙烯和 10-十一烯-1-醇的共聚，但是聚合温度为 100 ° C。结果如表 4 所示。

实施例 45

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。向聚合釜注入 500mL 的己烷，同时加入 4.6mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₁₈，5.52 g 的 10-十一烯酸，30 mL 的 AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，5.0 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液)，在 60°C 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 4 所示。

实施例 45A

按照实施例 45 中描述的聚合程序进行乙烯和 10-十一烯酸的共聚，但是聚合温度为 100 ° C。结果如表 4 所示。

实施例 46

1) 配体 L₁₇ (结构式 B 中 R¹、R³、R⁴、R⁶ 为乙基，R²、R⁵、R⁷-R¹⁰、R₂₂ 为氢，R₂₁ 为叔丁基) 的制备参考专利 CN106397264。

2) 配合物 Ni₁₉ (结构式 IIIc 中 R¹、R³、R⁴、R⁶ 为乙基，R²、R⁵、R⁷-R¹⁰、R₂₂ 为氢，R₂₁ 为叔丁基，R₁₁ 为乙基，M 为镍，Y 为 O，和 X 为 Br) 的制备：

将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇溶液 (10 mL) 缓慢滴加到含有 0.365g (0.6 mmol) 配体 L₁₇ 的二氯甲烷 (10 mL) 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 Ni₁₉，产率为 82.0 %。元素分析 (C₉₂H₁₁₄Br₆N₄Ni₃O₂)：C, 56.28; H, 5.85; N, 2.85; 实验值 (%)：C, 56.43; H, 6.12; N, 3.08。

3) 乙烯的聚合：

将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 4.9 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₁₉。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 4 所示。

实施例 47

按照实施例 46 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合，但是乙烯聚合温度为 100 ° C。结果如表 4 所示。

实施例 48

将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷，10mL 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 4.9 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₁₉。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 4 所示。

实施例 49

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 4.9 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₁₉, 6 mL 10-十一烯-1-醇, 30 mL AlEt₃ (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)。在 60℃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 4 所示。

实施例 49A

按照实施例 49 中描述的聚合程序进行乙烯和 10-十一烯-1-醇的共聚, 但是聚合温度为 100 ° C。结果如表 4 所示。

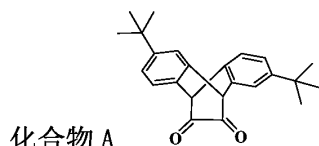
实施例 50

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 4.9 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₁₉, 5.52 g 10-十一烯酸, 30 mL AlEt₃ (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)。在 60℃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 4 所示。

实施例 50A

按照实施例 50 中描述的聚合程序进行乙烯和 10-十一烯酸的共聚, 但是聚合温度为 100 ° C。结果如表 4 所示。

实施例 51

1) 配体 L₁₈ 的制备:

化合物 A (1.77 g, 5.1 mmol) 和 2,6-二甲基-4-溴-苯胺 (2.3 g,

11.3 mmol), 对甲苯磺酸 (0.02g) 为催化剂, 在 100 mL 甲苯中回流 1 天, 过滤除去溶剂, 剩余物用二氯甲烷溶解, 用石油醚/乙酸乙酯柱层色谱分离得到黄色固体, 产率为 78 %。¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.84 (s, 12H), 1.19 ppm (s, 18H), 4.70 (s, 2H), 7.04 (8H), 7.12 (s, 2H)。

2) 配合物 Ni₂₀ (结构式 IIIc 中 R¹、R³、R⁴、R⁶为甲基, R²、R⁵为溴, R⁷-R¹⁰、R₂₂为氢, R₂₁为叔丁基, R₁₁为乙基, M 为镍, Y 为 O, 和 X 为 Br) 的制备:

将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇 (10mL) 溶液缓慢滴加到含有 0.426 g (0.6 mmol) 配体 L₁₈ 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 Ni₂₀, 产率为 82.0 %。元素分析 (C₈₄H₈₄Br₁₀N₄Ni₃O₂): C, 46.56; H, 4.37; N, 2.59; 实验值(%): C, 46.43; H, 4.72; N, 2.98。

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 h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 5.4 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₂₀。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 4 所示。

实施例 52

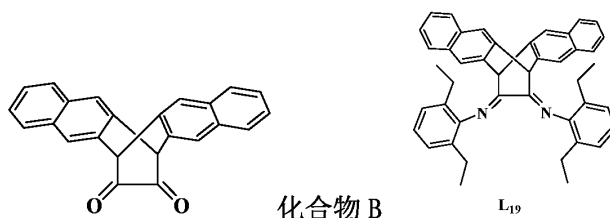
1) 配合物 Ni₂₁ (结构式 IIIc 中 R¹、R³、R⁴、R⁶ 为乙基, R²、R⁵、R⁷-R¹⁰、R₂₂ 为氢, R₂₁ 为叔丁基, R₁₁ 为异丁基, M 为镍, Y 为 O, 和 X 为 Br) 的制备:

将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的 2-甲基-1-丙醇 (10mL) 溶液缓慢滴加到含有 0.365g (0.6 mmol) 配体 L₁₇ 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 6h, 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 Ni₂₁, 产率为 83.0%。元素分析 (C₉₆H₁₂₂Br₆N₄Ni₃O₂): C, 57.09; H, 6.09; N, 2.77; 实验值(%): C, 57.24; H, 6.32; N, 3.04。

3) 乙烯聚合:

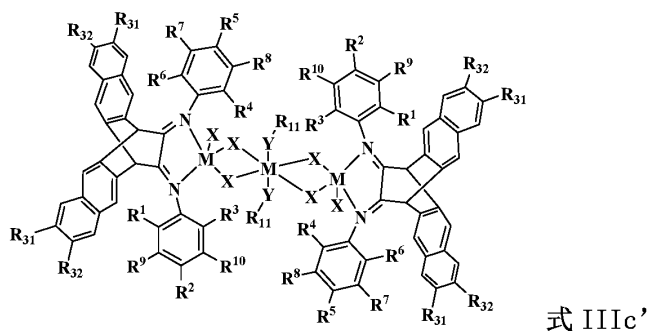
将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 再加入 5.0 mL 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 加入 5.0 mg (2.5 μmol) 配合物 Ni₂₁。在 60 °C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 结果如表 4 所示。

实施例 53



1) 参考专利申请 CN201510462932.2 中公开的方法使用化合物 B 为原料制备配体 L₁₉。

2) 配合物 Ni₂₂ (式 IIIc' 所示配合物, 其中 R¹=R³=R⁴=R⁶=Et, R²=R⁵=R⁷-R¹⁰=R₃₁=R₃₂=H, R₁₁=Et, M=Ni, Y=O, X=Br) 的制备:



将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇 (10mL) 溶液缓慢滴加到含有 0.358g

(0.6 mmol) 配体 L₁₉ 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 Ni₂₂, 产率为 84.3 %。元素分析 (C₉₂H₉₀Br₆N₄Ni₃O₂): C, 56.98; H, 4.68; N, 2.89; 实验值(%): C, 56.78; H, 4.62; N, 3.18。

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 h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 Ni₂₂。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 4 所示。

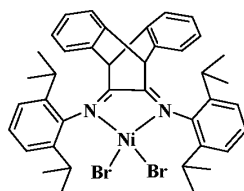
实施例 54

按照实施例 53 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是乙烯聚合温度为 100 ° C。结果如表 4 所示。

对比例 11

对比催化剂 E 的制备参考文献 Organometallics, 2013, 32, 2291–2299。

乙烯聚合: 将装有机机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 5.8 mg (7.5 μmol) 对比催化剂 A。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 4 所示。



对比催化剂 E

对比例 12

按照对比例 11 中描述的乙烯聚合程序进行乙烯聚合, 但是乙烯聚合温度为 100 ° C。结果如表 4 所示。

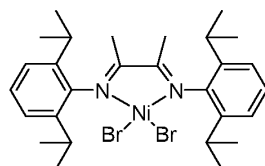
对比例 13

将装有机机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500 mL 的己烷, 10mL 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 5.8 mg (7.5 μmol) 对比催化剂 E。在 100 ° C 下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10 wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。结果如表 4 所示。

对比例 4

对比催化剂 F 的制备参考文献 J. Am. Chem. Soc, 1995, 117, 6414–6415。

将装有机械搅拌的 1 L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6 h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 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 (7.5 μmol) 对比催化剂 F。在 90 ° 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 1 所示。



对比催化剂 F

表 4

实施例	配合物	活性/(10 ⁶ g/molNi.h)	Mw × 10 ⁻⁴	Mw/Mn
实施例 41	Ni ₁₈	2.12	128.0	2.31
实施例 42	Ni ₁₈	4.24	69.1	2.51
实施例 43	Ni ₁₈	4.84	70.2	2.32
实施例 44	Ni ₁₈	5.73	46.2	2.02
实施例 44A	Ni ₁₈	1.27	13.22	2.01
实施例 45	Ni ₁₈	4.64	27.60	2.01
实施例 45A	Ni ₁₈	1.04	12.17	2.01
实施例 46	Ni ₁₉	2.03	72.4	2.56
实施例 47	Ni ₁₉	3.26	28.4	2.86
实施例 48	Ni ₁₉	3.72	29.1	2.71
实施例 49	Ni ₁₉	2.52	22.7	2.16
实施例 49A	Ni ₁₉	1.02	10.4	2.13
实施例 50	Ni ₁₉	3.26	8.7	2.14
实施 50A	Ni ₁₉	1.13	5.3	2.13
实施例 51	Ni ₂₀	2.53	4.64	2.87
实施例 52	Ni ₂₁	1.96	53.2	2.63
实施例 53	Ni ₂₂	2.58	10.37	2.42
实施例 54	Ni ₂₂	4.17	5.26	2.20
对比例 11	E	1.58	110	2.81
对比例 12	E	3.45	54.5	2.79
对比例 13	E	3.62	60.8	2.58
对比例 14	F	0.02	0.68	2.14

由表 4 可以看出, 相对于对比催化剂 E 和 F, 使用本发明的金属配合物作为主催化剂

使用时，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。

以上所述仅为本发明的较佳实施例，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。