

用于制备烯烃-极性单体共聚物的方法

技术领域

5 本发明属于高分子聚合物制备领域，具体涉及一种用于制备烯烃-极性单体共聚物的方法。

背景技术

聚烯烃产品价格低廉，性能优异，应用范围广。在保留聚烯烃原有优异的物理化学性能的前提下，将极性基团通过化学合成方法引入聚烯烃分子链中，可以改善其化学惰性、印染性、润湿性及与其它材料的相容性，赋予其原料不具备的新特性。目前工业上大多使用高压自由基聚合来促使烯烃与极性单体的直接共聚，如乙烯-醋酸乙烯酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物都在使用这种方法。虽然用高压自由基共聚可以直接把共聚极性单体引入聚烯烃链中，但该方法需要高温高压条件，能量消耗高，设备费用昂贵。

15 乙烯-乙烯醇（EVOH 或 EVAL）共聚物是一种集乙烯聚合物的加工性和乙烯醇聚合物的隔气性于一体的新型高分子材料，是目前世界上工业化生产的三大阻隔树脂之一，被广泛地用于包装食品、医疗用溶液和其他产品。由于乙烯醇不能以单体形式独立存在，因此其通常是通过由自由基聚合制备乙烯-醋酸乙烯酯共聚物并且然后将共聚物醇解制得。但醇解过程中需要使用大量的溶剂，而且最终的皂化产物中含有大量的醋酸及碱金属盐等杂质，需要大量的水进行洗涤。

20 配位催化共聚作为一种常温常压的聚合物制备技术，因其在降低能耗，提高反应效率等方面的显著作用而受到了广泛关注。催化剂参与反应过程使得烯烃单体与极性单体的共聚反应活化能大幅度降低，从而有利于在较低的温度和压力下得到较高分子量的功能聚合物。目前，只有少量文献报导采用过渡金属配合物催化烯烃与不饱和醇或者不饱和羧酸共聚。但是，现有技术中无论是采用何种方法进行聚合所得聚合物为粘稠的块状固体，容易在聚合设备中结垢，给聚合物的运输、溶剂脱除、造粒等带来困难。

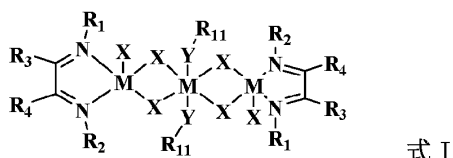
发明内容

30 本发明目的之一是克服现有技术存在的不足，提供一种用于制备烯烃-极性单体共聚物的方法。本发明所提供的方法无需造粒等后续加工，可直接得到球形和/或类球形聚合物，聚合物的形貌良好，因此本发明的方法具有良好的工业应用前景。

35 在第一方面，本发明提供了一种制备烯烃-极性单体共聚物的方法，该方法包括在催化剂和任选地链转移剂存在下使烯烃和极性单体共聚，生成所述烯烃-

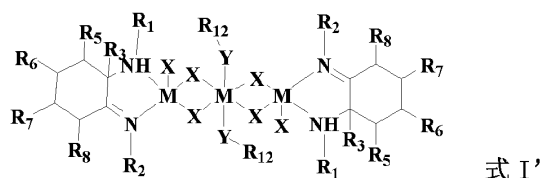
极性单体共聚物，

其中，所述催化剂包括主催化剂和任选地助催化剂，所述主催化剂包括如式 I 所示的二亚胺金属配合物：



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_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 烃基，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，或者

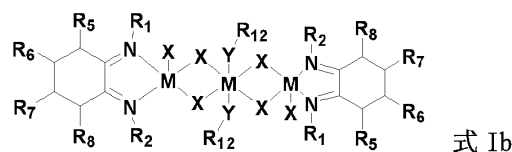
式 I' 所示的胺基亚胺金属配合物：



15 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_3 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_4 - 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_4 - 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 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。

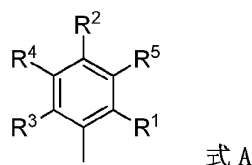
20 本文中使用的术语“极性单体”是指带有至少一个极性基团如羟基、羧基、酸酐和至少一个可配位聚合的不饱和键的单体。所述极性单体具有 2-20 个碳原子，例如 2-16 个碳原子，例如 2-12 个碳原子，例如 2-10 个碳原子。在一些实施方案中，所述极性单体选自带有一个或多个羟基和/或一个或多个羧基的烯烃单体，优选选自带有一个或多个羟基和/或一个或多个羧基的 α -烯烃单体（也称为乙烯基单体）。

25 在本发明方法的一个亚方面中，所述极性单体选自带有一个或多个羟基的烯烃单体，或者所述极性单体选自带有一个或多个羧基的烯烃单体，并且所述主催化剂包括如式 Ib 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 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 烷基，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，在所述二亚胺金属配合物中， 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 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 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，在所述二亚胺金属配合物中，M 独立地选自镍和钯。

在此亚方面的一些实施方案中，在所述二亚胺金属配合物中，Y 独立地选自

O 和 S。

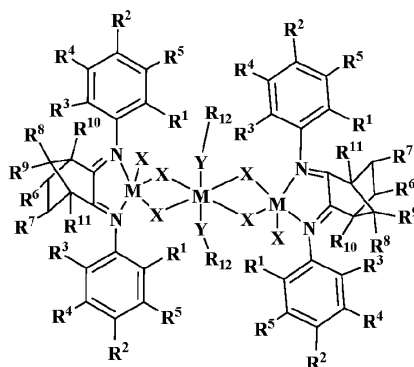
在此亚方面的一些实施方案中，在所述二亚胺金属配合物中，X 独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷氧基，优选独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷氧基。

在此亚方面的一些实施方案中，在所述二亚胺金属配合物中， 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，在所述二亚胺金属配合物中，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。

本文中使用的术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘。

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，并且 M、X、Y 和 R_{12} 如前面针对式 Ib 所定义。

在一些优选的实施方案中, 在所述式 IIIb 的二亚胺金属配合物中, 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 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 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。

在此方面的一些实施方案中, 所述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, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 2) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =乙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 3) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =异丙基, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 4) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 5) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^2=Br$, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 6) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=F$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 7) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 8) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3=Br$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}$ =甲基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 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} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 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} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 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} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 12) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1=R^3$ =甲基, $R^4-R^7=R^{10}=H$,

$R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{12} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

13) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{甲基}$, $R^2 = \text{Br}$, $R^4 - R^7 = R^{10} = \text{H}$,

$R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{12} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

14) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{F}$, $R^2 = R^4 - R^7 = R^{10} = \text{H}$,

5 $R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{12} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

15) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{Cl}$, $R^2 = R^4 - R^7 = R^{10} = \text{H}$,

$R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{12} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

16) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{Br}$, $R^2 = R^4 - R^7 = R^{10} = \text{H}$,

$R^8 = R^9 = R^{11} = \text{甲基}$, $R_{12} = \text{异丁基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

10 17) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{甲基}$, $R^2 = R^4 - R^7 = R^{10} = \text{H}$,

$R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{12} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

18) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{乙基}$, $R^2 = R^4 - R^7 = R^{10} = \text{H}$,

$R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{12} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

19) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{异丙基}$, $R^2 = R^4 - R^7 = R^{10} = \text{H}$,

15 $R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{12} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

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

$R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{12} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

21) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{甲基}$, $R^2 = \text{Br}$, $R^4 - R^7 = R^{10} = \text{H}$,

$R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{12} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

20 22) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{F}$, $R^2 = R^4 - R^7 = R^{10} = \text{H}$,

$R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{12} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

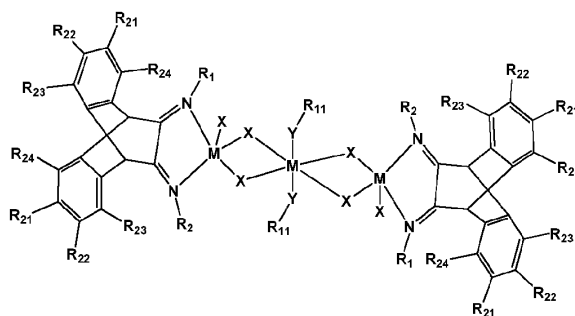
23) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{Cl}$, $R^2 = R^4 - R^7 = R^{10} = \text{H}$,

$R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{12} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$;

24) 式 IIIb 所示的二亚胺金属配合物, 其中 $R^1 = R^3 = \text{Br}$, $R^2 = R^4 - R^7 = R^{10} = \text{H}$,

25 $R^8 = R^9 = \text{甲基}$, $R^{11} = \text{溴代甲基}$, $R_{12} = \text{乙基}$, $M = \text{Ni}$, $Y = \text{O}$, $X = \text{Br}$ 。

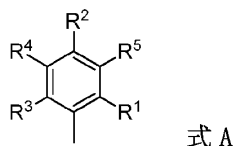
在本发明方法的另一个亚方面中, 所述极性单体选自带有一个或多个羟基的烯烃单体, 或者所述极性单体选自带有一个或多个羧基的烯烃单体, 并且所述主催化剂包括如式 Ic 所示的二亚胺金属配合物:



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, 在如式 Ic 所示的二亚胺金属配合物中, 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 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 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, 在如式 Ic 所示的二亚胺金属配合物中, M 独立地选自镍和钯。

在此亚方面的一些实施方案中, 在如式 Ic 所示的二亚胺金属配合物中, Y 独立地选自 O 和 S。

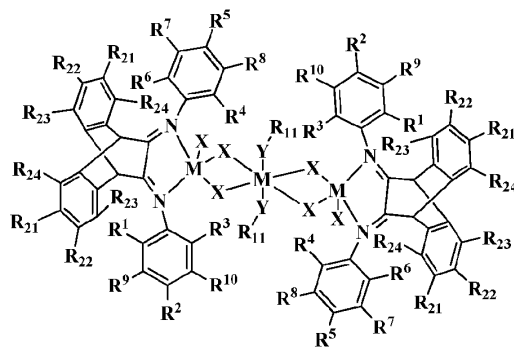
在此亚方面的一些实施方案中, 在如式 Ic 所示的二亚胺金属配合物中, X 独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷氧基, 优选独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷氧基。

在此亚方面的一些实施方案中, 在如式 Ic 所示的二亚胺金属配合物中, 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

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, 在如式 Ic 所示的二亚胺金属配合物中, 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:



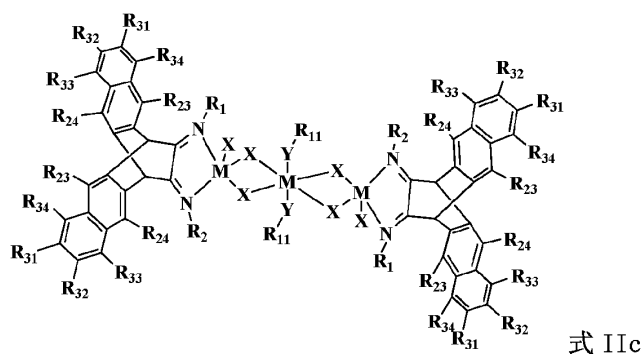
式 IIIc

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, 在如式 IIIc 所示的二亚胺金属配合物中, 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 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 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, 所述二亚胺金属配合物具有式 IIc 所示的结构:



- 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 所定义的不同含义。

- 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 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 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。

在此亚方面的一些实施方案中，所述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， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 5 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， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 10 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， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 15 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， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 20 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， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 25 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， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 30 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， $M=Ni$ ， $Y=O$ ， $X=Br$ ；
- 35 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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

5 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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

10 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, $R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

23) 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} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

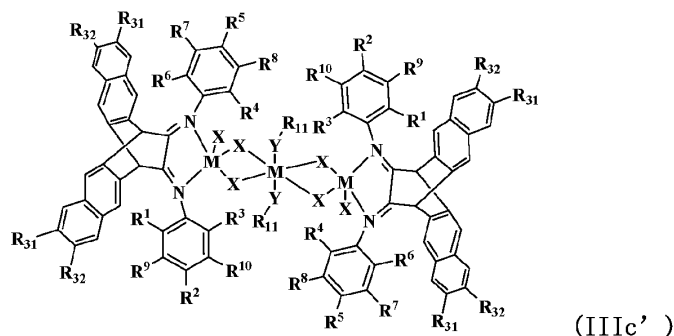
24) 式 IIIc 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{22}=H$, R_{21} =叔丁基, $R_{23}=R_{24}=H$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

15 25) 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} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

26) 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} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

20 27) 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} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

28) 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} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;



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

30) 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} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

31) 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} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

32) 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} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

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

34) 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} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

35) 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} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

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

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, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$,
15 R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

20 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, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=R_{11}$ =
25 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

30 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 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=R_{11}$ =
35 乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

51) 式(IIIc')所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=$

5 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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

10 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 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=$

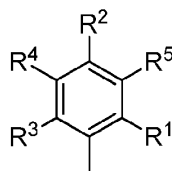
乙基, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

56) 式(IIIc')所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=$

15 乙基, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

在本发明方法的另一个亚方面中, 所述极性单体选自带有一个或多个羟基的烯烃单体, 或者所述极性单体选自带有一个或多个羧基的烯烃单体, 并且所述主催化剂包括所述如式 I' 所示的胺基亚胺金属配合物。

在此亚方面的一些实施方案中, 在所述胺基亚胺金属配合物中, 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^6 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^6 任选地相互连接形成环或环体系。优选地, R^1-R^6 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
5 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，在所述胺基亚胺金属配合物中，M 独立地选自镍和钯。

在此亚方面的一些实施方案中，在所述胺基亚胺金属配合物中，Y 独立地选自 O 和 S。

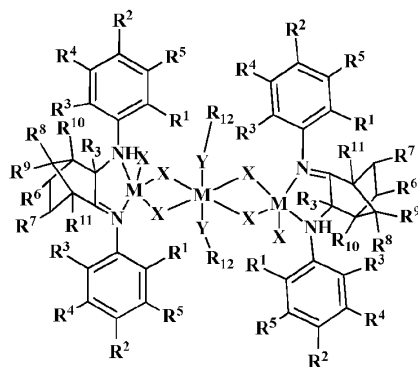
在此亚方面的一些实施方案中，在所述胺基亚胺金属配合物中，X 独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷氧基，优选独立地选自卤素、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C6 烷氧基。

在此亚方面的一些实施方案中，在所述胺基亚胺金属配合物中，R₂ 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，在所述胺基亚胺金属配合物中，R₃ 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，R₃ 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，R₃ 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，在所述胺基亚胺金属配合物中，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。

在此亚方面的一些实施方案中, 在所述式 III' 的胺基亚胺金属配合物中, 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 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 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。

在此亚方面的一些实施方案中, 所述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, $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$,

5 $R_3=CH_3$, 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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

10 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, $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$,

15 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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

20 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, $R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, $R_3=CH_3$,

25 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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

30 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

35 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, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$,

5 $R_3=CH_3$, 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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

10 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

15 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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

20 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,

25 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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

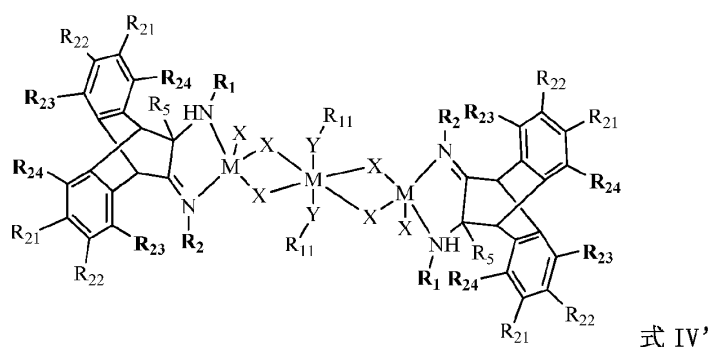
式 III' 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=Cl$, $R^2=R^4-R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9$ =甲基, $R^{11}=CH_2Br$,

R_3 =异丁基, R_{12} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

30 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, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

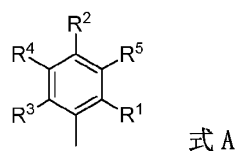
在此亚方面的一些实施方案中, 所述胺基亚胺金属配合物具有如式 IV' 所示的结构:



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_{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 烷基; R_{11} 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 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。

在此方面的一些实施方案中, 在所述式 IV' 的胺基亚胺金属配合物中, 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 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。

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。更优选地，R¹-R⁵各自独立地
5 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
10 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，在所述式 IV' 的胺基亚胺金属配合物中，M 独立地选自镍和钯。

15 在此亚方面的一些实施方案中，在所述式 IV' 的胺基亚胺金属配合物中，Y 独立地选自 O 和 S。

在此亚方面的一些实施方案中，在所述式 IV' 的胺基亚胺金属配合物中，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
20 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，在所述式 IV' 的胺基亚胺金属配合物中，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。

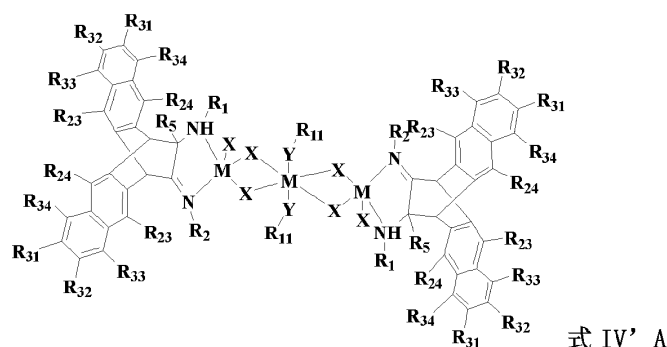
在此亚方面的一些实施方案中，在所述式 IV' 的胺基亚胺金属配合物中，R₆
25 独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C20 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C20 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 芳烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C20 烷芳基；优选地，R₆独立地选自含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C1-C10 烷基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C6-C10 芳基、含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 芳烷基和含取代基 Q 或不含取代基 Q 的 C7-C15 烷芳基，
30 更优选地 R₆独立地选自含取代基 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，在所述式 IV' 的胺基亚胺金属配合物中，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、
35 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，在所述式 IV' 的胺基亚胺金属配合物中， 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。

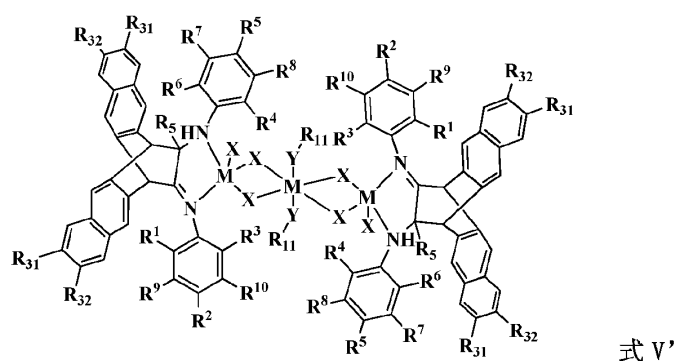
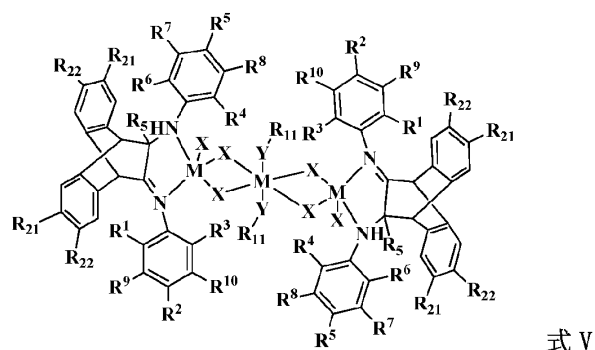
在此亚方面的一些实施方案中，所述胺基亚胺金属配合物具有如式 IV' A 所示的结构：



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_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} 、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} 如前面针对式 IV' 所定义。

在此亚方面的一些实施方案中，在所述胺基亚胺金属配合物如下式 V 或者 V'

所示:



其中各符号如前面所定义。优选地, 所述胺基亚胺金属配合物选自下组:

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

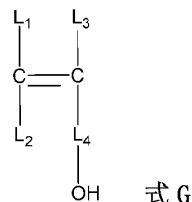
- 9) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=R_{11}$ =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 10) 式 V 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =甲基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=R_{11}$ =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 5 11) 式 V 所示配合物, 其中 R^1-R^6 =甲基, $R^7-R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$,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

- 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, $R_6=CH_3$, 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, $R_6=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 5 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, $R_6=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 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, $R_6=CH_3$, 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, $R_6=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 10 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, $R_6=CH_3$, 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, $R_6=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 15 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, $R_6=CH_3$, 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, $R_6=CH_3$, 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, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 20 37) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, 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, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 25 39) 式 V' 所示配合物, 其中 R^1-R^6 =甲基, $R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 40) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 41) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, R_{11} =乙基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 30 42) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, 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, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 35 44) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6$ =乙基, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, 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, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, 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, $R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 5 47) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Br$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 48) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Cl$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 49) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_6=CH_3$,
10 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, $R_6=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 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, $R_6=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 15 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, $R_6=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 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, $R_6=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 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, $R_6=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 20 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, $R_6=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 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, $R_6=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 25 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, $R_6=CH_3$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 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, $R_6=CH_3$, 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, $R_6=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 30 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, $R_6=CH_3$, 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, $R_6=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;
- 35 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, $R_6=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

63) 式 V' 所示配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=F$, $R^2=R^5=R^7-R^{10}=H$, $R_{31}=R_{32}=\text{乙基}$, $R_5=\text{CH}_3$, $R_{11}=\text{异丁基}$, $M=\text{Ni}$, $Y=O$, $X=\text{Br}$ 。

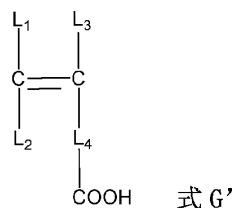
在本发明的一些实施方案中, 所述极性单体是选自式 G 所示的烯炔醇中的一种或多种:



其中, $\text{L}_1\text{-L}_3$ 各自独立地选自 H 和含或不含取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基, L_4 为任选具有侧基的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 亚烷基。优选地, L_4 为具有侧基的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 亚烷基。

在本发明的一些实施方案中, 所述共聚物中, 衍生自式 G 所示的烯炔醇的单体单元的含量为 0.4-10.0 mol%, 基于所有单体单元计。

在本发明的一些实施方案中, 所述极性单体是选自式 G' 所示的不饱和羧酸中的一种或多种:



其中, $\text{L}_1\text{-L}_3$ 各自独立地选自 H 和含或不含取代基的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基, L_4 为任选具有侧基的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 亚烷基。优选地, L_4 为具有侧基的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 亚烷基。

在本发明的一些实施方案中, 所述共聚物中, 衍生自式 G' 所示的不饱和羧酸的单体单元的含量为 0.2-15.0 mol%, 更优选为 0.7-10.0 mol%, 基于所有单体单元计。

在本发明的一些实施方案中, 式 G 或 G' 中, L_1 和 L_2 为 H。

在本发明的一些实施方案中, 式 G 或 G' 中, L_3 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基, 优选为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基, 更优选为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基。

在本发明的一些实施方案中, 式 G 或 G' 中, L_4 为任选具有侧基的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 亚烷基, 优选为任选具有侧基的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 亚烷基, 更优选为任选具有侧基的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 亚烷基, 仍更优选为任选具有侧基的 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 亚烷基。

在本发明的一些实施方案中, $\text{L}_1\text{-L}_3$ 中所述任选的取代基选自卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基、氰基和羟基, 优选选自 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、卤素和 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷氧基。

在本发明的一些实施方案中, L_4 中所述任选的侧基选自卤素、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$

烷基和 C₁-C₂₀ 烷氧基, 所述 C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₂₀ 烷基和 C₁-C₂₀ 烷氧基任选地被取代基取代, 优选所述取代基选自卤素、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基和羟基。优选地, 所述 L₄ 中的任选的侧基选自卤素、C₆-C₂₀ 芳基、C₁-C₂₀ 烷基、羟基取代的 C₁-C₂₀ 烷基和烷氧基取代的 C₁-C₂₀ 烷基。更优选地, 所述任选的侧基选自卤素、C₆-C₂₀

5 芳基、C₁-C₁₀ 烷基、羟基取代的 C₁-C₁₀ 烷基和烷氧基取代的 C₁-C₁₀ 烷基; 更优选地, 所述任选的侧基选自卤素、苯基、C₁-C₆ 烷基和羟基取代的 C₁-C₆ 烷基。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、叔丁基、戊基和己基。

10 根据本发明的一个优选实施方式, 式 G 或 G' 中, L₁ 和 L₂ 为 H, L₃ 为 H 或 C₁-C₃₀ 烷基, L₄ 为任选具有侧基的 C₁-C₃₀ 亚烷基; 所述 C₁-C₃₀ 烷基任选地被取代基取代, 优选所述取代基选自卤素、C₁-C₁₀ 烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基、氰基和羰基。

根据本发明的一个优选实施方式, 式 G 或 G' 中, L₁ 和 L₂ 为 H, L₃ 为 H、C₁-C₁₀ 烷基或卤素取代的 C₁-C₁₀ 烷基, 优选 L₃ 为 H 或 C₁-C₁₀ 烷基; L₄ 为任选具有侧基的 C₁-C₂₀ 亚烷基, 例如 L₄ 为具有侧基的亚甲基、具有侧基的亚乙基、具有侧基的亚丙基、具有侧基的亚丁基、具有侧基的 C₅ 亚烷基、具有侧基的 C₆ 亚烷基、具有侧基的 C₇ 亚烷基、具有侧基的 C₈ 亚烷基、具有侧基的 C₉ 亚烷基、具有侧基的 C₁₀ 亚烷基、具有侧基的 C₁₂ 亚烷基、具有侧基的 C₁₄ 亚烷基、具有侧基的 C₁₈ 亚烷基、具有侧基的 C₂₀ 亚烷基, 优选为具有侧基的 C₁-C₁₀ 亚烷基。

20 根据本发明的一个优选实施方式, 式 G 或 G' 中, L₁ 和 L₂ 为 H, L₃ 为 H 或 C₁-C₆ 烷基; L₄ 为具有侧基的 C₁-C₁₀ 亚烷基。

本发明中, C_n 亚烷基的碳数 n 是指直链上 C 的个数, 不包含侧基上 C 的数目, 例如, 亚异丙基 (-CH₂-CH(CH₃)-) 在本文中叫作具有侧基 (甲基) 的 C₂ 亚烷基。

根据本发明的优选实施方式, 式 G 所示的烯醇的具体实例包括但不限于:

25 2-甲基-3-丁烯-1-醇、2-乙基-3-丁烯-1-醇、1,1-二苯基-3-丁烯-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2,2-二甲基-3-丁烯-1-醇、3-甲基-1-戊烯-3-醇、2,4-二甲基-4-戊烯-2-醇、4-烯基-2-戊醇、4-甲基-4-戊烯-2-醇、2-甲基-4-戊烯-2-醇、2-苯基-4-戊烯-2-醇、2-烯丙基-丙醇、2-羟基-5-己烯、3-丁烯-2-醇、3-甲基-5-己烯-3-醇、2-甲基-2-羟基-5-己烯、1-烯丙基环己醇、2,3-二甲基-2-羟基-5-己烯、1-庚烯-4-醇、4-甲基-1-庚烯-4-醇、4-正丙基-1-庚基-4-醇、6-庚烯-3-醇、2-甲基-2-羟基-6-庚烯、5-甲基-2-羟基-6-庚烯、2-羟基-3-甲基-6-庚烯、2-羟基-3-乙基-6-庚烯、2-羟基-4-甲基-6-庚烯、2-羟基-5-甲基-6-庚烯、2,5-二甲基-1-庚烯-4-醇、2,6-二甲基-7-辛烯-2-醇、2-羟基-2,4,5-三甲基-6-庚烯、2-甲基-3-羟基-7-辛烯、3-甲基-3-羟基-6-庚烯、2-甲基-2-羟基-7-辛烯、3-甲基-3-羟基-7-辛烯、4-甲基-2-羟基-7-辛烯、4-甲基-3-羟基-7-辛烯、5-甲基-3-羟基-7-辛烯、6-甲基-3-羟基-7-辛烯、3-乙基-3-羟基-7-辛烯、1,2-二

羟基-7-辛烯、2,6-二甲基-2,6-二羟基-7-辛烯、2,6-二甲基-2,3-二羟基-7-辛烯、2-甲基-2-羟基-3-氯-7-辛烯、2-甲基-2-羟基-3,5-二氯-7-辛烯、3,4-二甲基-4-羟基-8-壬烯、4-甲基-4-羟基-8-壬烯、4-乙基-4-羟基-8-壬烯、4-丙基-4-羟基-8-壬烯、7-辛烯-2-醇、3,5-二氯-2-甲基-7-辛烯-2-醇、3-氯-2-甲基-7-辛烯-2,3-二醇、和2,6-二甲基-7-辛烯-2,6-二醇。

式 G' 所示的不饱和羧酸的具体实例包括但不限于：2-甲基-4-戊烯酸、2,3-二甲基-4-戊烯酸、2,2-二甲基-4-戊烯酸、2-乙基-4-戊烯酸、2-异丙基-4-戊烯酸、2,2,3-三甲基-4-戊烯酸、2,3,3-三甲基-4-戊烯酸、2-乙基-3-甲基-4-戊烯酸、2-(2-甲基丙基)-4-戊烯酸、2,2-二乙基-4-戊烯酸、2-甲基-2-乙基-4-戊烯酸、2,2,3,3-四甲基-4-戊烯酸、2-甲基-5-己烯酸、2-乙基-5-己烯酸、2-丙基-5-己烯酸、2,3-二甲基-5-己烯酸、2,2-二甲基-5-己烯酸、2-异丙基-5-己烯酸、2-甲基-2-乙基-5-己烯酸、2-(1-甲基丙基)-5-己烯酸、2,2,3-三甲基-5-己烯酸、2,2-二乙基-5-己烯酸、2-甲基-6-庚烯酸、2-乙基-6-庚烯酸、2-丙基-6-庚烯酸、2,3-二甲基-6-庚烯酸、2,4-二甲基-6-庚烯酸、2,2-二甲基-6-庚烯酸、2-异丙基-5-甲基-6-庚烯酸、2-异丙基-6-庚烯酸、2,3,4-三甲基-6-庚烯酸、2-甲基-2-乙基-6-庚烯酸、2-(1-甲基丙基)-6-庚烯酸、2,2,3-三甲基-6-庚烯酸、2,2-二乙基-6-庚烯酸、2-甲基-7-辛烯酸、2-乙基-7-辛烯酸、2-丙基-7-辛烯酸、2,3-二甲基-7-辛烯酸、2,4-二甲基-7-辛烯酸、2,2-二甲基-7-辛烯酸、2-异丙基-5-甲基-7-辛烯酸、2-异丙基-7-辛烯酸、2,3,4-三甲基-7-辛烯酸、2-甲基-2-乙基-7-辛烯酸、2-(1-甲基丙基)-7-辛烯酸、2,2,3-三甲基-7-辛烯酸、2,2-二乙基-7-辛烯酸、2-甲基-8-壬烯酸、2-乙基-8-壬烯酸、2-丙基-8-壬烯酸、2,3-二甲基-8-壬烯酸、2,4-二甲基-8-壬烯酸、2,2-二甲基-8-壬烯酸、2,2-二乙基-8-壬烯酸、2-异丙基-5-甲基-8-壬烯酸、2-甲基-9-癸烯酸、2,3-二甲基-9-癸烯酸、2,4-二甲基-9-癸烯酸或2-甲基-10-十一烯酸。

根据本发明的优选实施方式，所述助催化剂选自有机铝化合物和/或有机硼化合物。

根据本发明的优选实施方式，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、 C_1-C_{20} 的饱和或不饱和的烃基或 C_1-C_{20} 饱和或不饱和的烃氧基，优选为 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； $0 < n \leq 3$ 。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）。

根据本发明的优选实施方式，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。

根据本发明的优选实施方式，所述主催化剂在反应体系中的浓度为
5 0.00001-100mmol/L，例如，0.00001mmol/L、0.00005mmol/L、0.0001mmol/L、0.0005mmol/L、0.001mmol/L、0.005mmol/L、0.01mmol/L、0.05mmol/L、0.1mmol/L、0.3mmol/L、0.5mmol/L、0.8mmol/L、1mmol/L、5mmol/L、8mmol/L、10mmol/L、20mmol/L、30mmol/L、50mmol/L、70mmol/L、80mmol/L、100mmol/L 以及它们之间的任意值，优选为 0.0001-1mmol/L，更优选为 0.001-0.5mmol/L。

10 根据本发明的优选实施方式，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 (10-10000000):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，
15 0.1:1、0.2:1、0.5:1、0.8:1、1:1、1.2:1、1.4:1、1.6:1、1.8:1、2:1、2.5:1、3:1、4:1、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。

根据本发明的优选实施方式，所述烯烃包括具有 2-16 个碳原子的烯烃，在
20 本发明的一些实施方式中，所述烯烃包括乙烯或具有 3-16 个碳原子的 α -烯烃。在本发明的另一些实施方式中，所述烯烃为 C_3 - C_{16} 环烯烃，优选为 5 元环或 6 元环。优选地，所述烯烃为乙烯或具有 3-16 个碳原子的 α -烯烃，更优选为乙烯或 C_2 - C_{10} α -烯烃，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯。

根据本发明的优选实施方式，所述极性单体如式 G 所示的烯烃醇单体或者式
25 G' 所示的不饱和羧酸单体在反应体系中的浓度为 0.01-6000mmol/L，优选为 0.1-1000 mmol/L，更优选为 1-500 mmol/L，例如可以为 1mmol/L、10mmol/L、20mmol/L、30mmol/L、50mmol/L、70mmol/L、90mmol/L、100mmol/L、200mmol/L、300mmol/L、400mmol/L、500mmol/L 以及它们之间的任意值。

根据本发明的优选实施方式，所述链转移剂选自烷基铝、烷基镁、烷基硼和
30 烷基锌中的一种或多种。本公开中使用的某些链转移剂如烷基铝在本领域中也认为清除剂。

根据本发明的优选实施方式，所述链转移剂为三烷基铝和/或二烷基锌，优选选自三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝、二甲基锌和二乙基锌中的一种或多种。

35 根据本发明的优选实施方式，所述链转移剂与主催化剂中 M 的摩尔比为 (0.1-2000):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、600:1、800:1、1000:1、2000:1 以及它们之间的任意值，优选为(10-600):1。

根据本发明的优选实施方式，所述聚合在烷烃溶剂中进行，所述烷烃溶剂选自 C₃-C₂₀ 烷烃中的一种或多种，优选选自 C₃-C₁₀ 烷烃，例如，可以选自丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷和环己烷中的一种或多种，优选为己烷、庚烷和环己烷中的一种或多种。

根据本发明的优选实施方式，所述极性单体预先经脱活泼氢预处理。优选地，使用上面所述的助催化剂或链转移剂对所述极性单体进行预处理以除去极性单体中的活泼氢。优选地，在预处理的过程中，极性单体中的官能团如羟基和/或羧基与助催化剂或链转移剂的摩尔比为 10:1-1:10。

根据本发明的优选实施方式，所述反应在无水无氧的条件下进行。

根据本发明的优选实施方式，反应的条件包括：反应的温度-50℃-50℃，优选为-20-50℃，更优选为 0-50℃，例如可以为 0℃、10℃、20℃、30℃、40℃、50℃ 以及它们之间的任意数值；和/或，反应的时间为 10-200min，优选为 20-60min。本发明中，对反应的压力没有特别地限制，只要能使单体进行配位共聚合反应即可。当烯烃为乙烯时，从降低成本以及简化聚合工艺的角度出发，在反应器中，优选乙烯的压力 1-1000atm，进一步优选为 1-200atm，更优选为 1-50atm。

本发明中，所述“反应体系”是指包括溶剂、烯烃、极性单体、催化剂以及任选地链转移剂所形成的总体。

本发明还提供了上述制备方法制得的烯烃-极性单体共聚物，其包含球形和/或类球形聚合物。

根据本发明的优选实施方式，所述球形和/或类球形聚合物的平均粒径为 0.1-50.0mm，例如可以为 0.1mm、0.5mm、1.0mm、2.0mm、3.0mm、5.0mm、8.0mm、10.0mm、15.0mm、20.0mm、25.0mm、30.0mm、35.0mm、40.0mm、45.0mm、50.0mm 以及它们之间的任意值，优选为 0.5-20.0mm。

根据本发明的优选实施方式，在所述烯烃-烯烃醇共聚物中，衍生自式 G 所示的烯烃醇的结构单元的含量为 0.4-30.0mol%，例如可以为 0.4mol%、0.5mol%、0.7mol%、0.8mol%、1.0mol%、1.5mol%、2.0mol%、5.0mol%、8.0mol%、10.0mol%、15.0mol%、20.0mol%、25.0mol%、30.0mol% 以及它们之间的任意值，优选为 0.7-10.0mol%。

根据本发明的优选实施方式，所述烯烃-烯烃醇共聚物的重均分子量为 30000-500000，优选为 50000-400000。

根据本发明的优选实施方式，所述烯烃-烯烃醇共聚物的分子量分布≤4.0，例如可以为 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 以及它们之间的任意值，优选地，分子量分布为 1.0-4.0。

根据本发明的优选实施方式，在所述烯烃-不饱和羧酸共聚物中，衍生自式 G'

所示的不饱和羧酸的结构单元的含量为 0.2-30.0mol%，例如可以为 0.4mol%、0.5mol%、0.7mol%、0.8mol%、1.0mol%、1.5mol%、2.0mol%、5.0mol%、8.0mol%、10.0mol%、15.0mol%、20.0mol%、25.0mol%、30.0mol%以及它们之间的任意值，优选为 0.7-10.0mol%。

- 5 根据本发明的优选实施方式，所述烯烃-不饱和羧酸共聚物的重均分子量为 30000-500000，优选为 50000-400000。

根据本发明的优选实施方式，所述烯烃-不饱和羧酸共聚物的分子量分布 $\leq$ 4.0，例如可以为 0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 以及它们之间的任意值，优选地，分子量分布为 1.0-4.0。

- 10 本发明中，球形或类球形聚合物的粒径在本文中视为等于体积与颗粒体积相等的球体的直径。

根据本发明的又一方面，提供了所述的烯烃-极性单体共聚物作为聚烯烃材料的应用。

- 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 C_3 - C_{20} 环烷基。直链或支链烷基的实例包括但不限于：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、二甲苯基、乙烯基苯基。

- 25 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_1 - C_{20} 的直链烯基、 C_3 - C_{20} 的支链烯基或 C_3 - C_{20} 的环烯基。烯基的实例包括但不限于：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。

本发明提供的用于制备烯烃-极性单体如烯烃醇或者不饱和羧酸共聚物的方法使用的是一种新型的含三核金属配合物的催化剂。该催化剂未见报道，因此，本发明解决的技术问题是提供了一种新的烯烃-极性单体共聚物的制备方法。

- 35 进一步地，本发明提供的烯烃-烯烃醇共聚物的制备方法中，通过选择反应的烯烃醇单体、催化剂以及合适的聚合工艺，无需后续的造粒等加工步骤而直接

制备了形态良好的球形和/或类球形聚合物，得到的聚合产物不易在反应器中结垢，方便运输。

进一步地，本发明提供的制备烯烃-烯烃醇共聚物的方法相比现有工业中使用的制备烯烃-烯烃醇共聚物的工艺，省去了皂化反应的步骤，制备过程更加简单。

进一步地，本发明提供的烯烃-不饱和羧酸共聚物的制备方法中，通过选择反应的不饱和羧酸单体、催化剂以及合适的聚合工艺，无需后续的造粒等加工步骤而直接制备了形态良好的球形和/或类球形聚合物，得到的聚合产物不易在反应器中结垢，方便运输。

进一步地，本发明提供的制备烯烃-不饱和羧酸共聚物的方法相比现有工业中使用的制备烯烃-不饱和羧酸共聚物的工艺，省去了皂化反应的步骤，制备过程更加简单。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 的镍配合物 Ni_1 的结构单元图（为使图示清晰，氢原子、二氯甲烷溶剂分子和对称操作的原子没有标记）；

图 2 是本发明实施例 2 得到的球形和/或类球形聚合物的照片。

图 3 是本发明实施例 20 得到的烯烃-不饱和羧酸聚合物的照片。

图 4 是本发明实施例 70 得到的球形和/或类球形聚合物的照片。

具体实施方式

以下结合实施例和附图对本发明进行详细描述，但需要理解的是，所述实施例和附图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。

本发明中所使用的分析表征仪器如下：

聚合物在测量前经稀酸溶液洗涤处理，使得聚合物中金属含量 $\leq 50\text{ppm}$ 。

1、核磁共振仪：Bruker DMX 300 (300 MHz)，四甲基硅(TMS)为内标，25°C 下用于测试配合物配体的结构。

2、聚合物的共聚单体含量：（衍生自式 G 所示的烯烃醇的结构单元的含量）：采用 ^{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°C 下以 1, 2, 4-三氯苯溶解聚合物样品，分析测试得到。

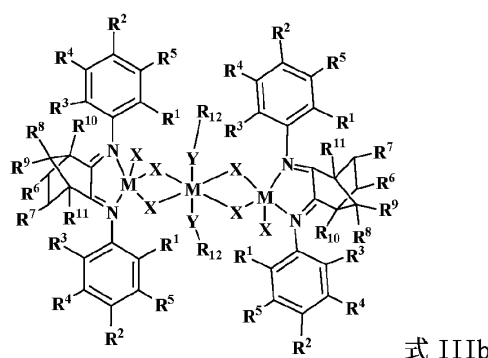
3、共聚物的共聚单体含量（衍生自式 G' 所示的不饱和羧酸的结构单元）：采用 ^{13}C NMR 谱测定，在 400MHz Bruker Avance 400 核磁共振波谱仪上，利用

10mm PASEX 13 探针, 在 130℃下以氘代四氯乙烷溶解聚合物样品进行分析测试得到。

4、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)。

5、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。

以下实施例 1-35 涉及的配合物结构如式 IIIb 所示:



10 实施例 1

1) 配体 L₁ 的制备:

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, 有机层合并后用无水硫酸镁干燥, 然后浓缩, 残余物柱层析得黄色配体 L₁, 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)。

2) 配合物 Ni₁ (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:

将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.258 g (0.6 mmol) 配体 L₁ 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 Ni₁。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。

3) 聚合:

- 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.0 mg (5 μmol) 配合物 Ni₁, 15mmol (2.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 15mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的
- 5 乙烯压力, 搅拌反应 30 min。最后用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中中和, 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 2

- 按照实施例 1 中描述的聚合程序进行乙烯和 2-甲基-2-羟基-7-辛烯的共聚, 但是使用 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯和 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的
- 10 己烷溶液)。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

图 2 示出了本实施例制得的球形和/或类球形聚合物的照片。

实施例 3

按照实施例 2 中描述的聚合程序进行乙烯和 2-甲基-2-羟基-7-辛烯的共聚, 但是聚合温度为 60℃。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

- 15 实施例 4

按照实施例 2 中描述的聚合程序进行乙烯和 2-甲基-2-羟基-7-辛烯的共聚, 但是还与催化剂一起加入 0.5mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液)。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 5

- 20 按照实施例 4 中描述的聚合程序进行乙烯和 2-甲基-2-羟基-7-辛烯的共聚, 但是采用 2 倍量的二乙基锌 (即 1.0 mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液))。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 6

- 按照实施例 1 中描述的聚合程序进行乙烯和 2-甲基-2-羟基-7-辛烯的共聚,
- 25 但是采用 3.33 倍量的 2-甲基-2-羟基-7-辛烯 (即 50mmol (8.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯) 和 3.33 倍量的 AlEt₃ (即 50mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液))。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 7

- 按照实施例 1 中描述的聚合程序进行乙烯和 2-甲基-2-羟基-7-辛烯的共聚,
- 30 但是采用 6.67 倍量的 2-甲基-2-羟基-7-辛烯 (即 100mmol (17.0 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯) 和 6.67 倍量的 AlEt₃ (即 100mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液))。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 8

1) 配体 L₂ 的制备:

- 35 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, 有机层合并后用无水硫酸镁干燥, 然后浓缩, 残余物柱层析得黄色配体 L_2 , 产率: 41.3%。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.06–6.81 (m, 6H, Ar-H), 2.88 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.36 (m, 1H,), 1.86 (m, 4H, CH_2), 1.24 (d, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (s, 6H, CH_3), 0.77 (s, 3H, CH_3)。

2) 配合物 Ni_2 (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:

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 0.291g (0.6 mmol) 配体 L_2 的二氯甲烷溶液 (10 mL) 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_2 。产率为 74.0 %。元素分析 ($\text{C}_{72}\text{H}_{106}\text{Br}_6\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 50.42; H, 6.23; N, 3.27; 实验值 (%): C, 50.28; H, 6.42; N, 3.18。

3) 聚合:

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.6 mg (5 μmol) 配合物 Ni_2 , 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃ 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 9

按照实施例 8 中描述的聚合程序进行乙烯和 2-甲基-2-羟基-7-辛烯的共聚, 但是聚合温度为 60℃。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 10

按照实施例 8 中描述的聚合程序进行乙烯共聚, 但是使用 30mmol (4.1 mL) 3-甲基-5-己烯-3-醇作为共聚单体。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 11

1) 配合物 Ni_3 (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) NiBr_2 的 2-甲基-1-丙醇溶液 (10 mL) 缓慢滴加到含有 0.291g (0.6 mmol) 配体 L_2 的二氯甲烷溶液 (10 mL) 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_3 。产率为 76.0 %。元素分析 ($\text{C}_{76}\text{H}_{114}\text{Br}_6\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 51.54; H, 6.49; N, 3.16; 实验值 (%): C, 51.28; H, 6.82; N, 3.19。

2) 聚合:

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.9 mg (5 μmol) 配合物 Ni₃, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的
5 乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 12

按照实施例 11 中描述的聚合程序进行乙烯共聚, 但是使用 30mmol (4.5 mL) 4-甲基-1-庚烯-4-醇作为共聚单体 4-甲基-1-庚烯-4-醇共聚。聚合活性以及聚合
10 物的性能参数如表 1 所示。

实施例 13

1) 配体 L₃ 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
15 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、干燥和浓缩, 柱层析得黄色配体 L₃, 产率: 62.5%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm) [an isomer ratio of 1.2:1]: major isomer: 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)。Minor isomer:
20 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)。

2) 配合物 Ni₄ (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:

将含有 0.277 g (0.9 mmol) (DME) NiBr₂ 的乙醇溶液 (10 mL) 缓慢滴加到
25 含有 0.240g (0.6 mmol) 配体 L₃ 的二氯甲烷溶液 (10 mL) 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 78.6 %。元素分析 (C₆₀H₈₂Br₆Ni₄O₂): C, 46.59; H, 5.34; N, 3.62; 实验值 (%): C, 46.24; H, 5.67; N, 3.21。

3) 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。加入 7.7 mg (5 μmol) 配合物 Ni₄ 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500 mL 的己烷, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 再加入 6.5 mL 甲基铝氧烷 (MAO) (1.53 mol/L 的甲苯
35 溶液)。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, 得到聚合物。结果如表 1 所示。

实施例 14

1) 配体 L_4 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、干燥和浓缩, 柱层析得黄色配体 L_4 , 产率: 60.7%。¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$), 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, CAr-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, CAr-CH₃), 1.85 (m, 4H, CH₂), 1.37 (m, 1H), 1.26 (s, 3H, CH₃), 0.96 (s, 6H, CH₃)。

2) 配合物 Ni_5 (结构式 IIIb 中 R^1 、 R^3 为甲基, R^2 为溴, 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:

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 0.318g (0.6 mmol) 配体 L_4 的二氯甲烷溶液 (10 mL) 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_5 。产率为 74.1 %。元素分析 ($C_{55}H_{70}Br_{10}N_4Ni_3O_2$): C, 37.24; H, 3.91; N, 3.10; 实验值 (%): C, 37.38; H, 4.30; N, 3.03。

3) 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。加入 9.0 mg (5 μ mol) 配合物 Ni_5 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500 mL 的己烷, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL $AlEt_3$ (1.0mol/L 的己烷溶液), 再加入 6.5 mL 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/L 的甲苯溶液)。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, 得到聚合物。结果如表 1 所示。

实施例 15

1) 配体 L_5 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 12mL (1.0M, 12mmol), 反应回流 2 小时, 体系降温至室温, 加入二酮 (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、干燥和浓缩, 柱层析得黄色配体 L_5 , 产率: 62.7%。¹H NMR (300 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 7.05-6.83 (m, 6H, Ar-H), 3.30 (m, 2H, CH₂), 2.80 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 1.55 (m, 1H), 1.83 (m, 4H, CH₂), 1.26 (d, 24H, CH(CH₃)₂), 0.99 (s, 6H, CH₃)。

2) 配合物 Ni_6 (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, 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 0.338g (0.6 mmol) 配体 L_6 的二氯甲烷溶液 (10 mL) 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
5 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 80.2 %。元素分析 ($\text{C}_{72}\text{H}_{104}\text{Br}_8\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 46.17; H, 5.60; N, 2.99; 实验值 (%): C, 46.24; H, 5.80; N, 3.13。

3) 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
10 并用 N_2 气置换 3 次。加入 9.4 mg (5 μmol) 配合物 Ni_6 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500 mL 的己烷, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 再加入 6.5 mL 甲基铝氧烷(MAO) (1.53 mol/L 的甲苯溶液)。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, 得到聚合物。结果如表 1 所示。

15 实施例 16

按照实施例 2 中描述的聚合程序进行乙烯共聚, 但是使用 15mL N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液 (1mmol/L 的甲苯溶液) 代替 MAO。结果如表 1 所示。

实施例 17

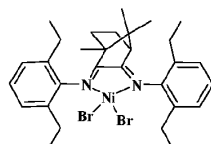
- 20 将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.0 mg (5 μmol) 配合物 Ni_1 , 30mmol (6.0 mL) 10-十一烯-1-醇, 30mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 30°C 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。
25 聚合活性以及聚合物的性能参数如表 1 所示。

实施例 18

按照实施例 2 中描述的聚合程序进行乙烯共聚, 但是使用 500mL 的甲苯代替所述己烷。结果如表 1 所示。

对比比例 1

- 30 按照实施例 1 中描述的聚合程序进行乙烯共聚, 但是使用 15 μmol 对比催化剂 A。



对比催化剂 A

对比比例 2

按照实施例 1 中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是使用 $15 \mu\text{mol}$ 对比催化剂 B。



对比催化剂 B

表 1

编号	配合物	聚合活性 $10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$	Mw (万)	PDI	醇含量 (mol %)	共聚物中 是否有球形或类球形聚合物	球形颗粒直径 (mm)
实施例 1	Ni ₁	20.2	34.4	2.02	0.67	有	3.5
实施例 2	Ni ₁	26.7	48.2	1.92	1.37	有	3.8
实施例 3	Ni ₁	21.7	20.2	1.98	1.21	无	
实施例 4	Ni ₁	15.2	32.4	1.90	1.14	有	2.8
实施例 5	Ni ₁	12.4	21.7	1.95	1.03	有	2.1
实施例 6	Ni ₁	28.2	58.2	1.98	2.03	有	2.9
实施例 7	Ni ₁	15.7	62.4	2.03	3.84	有	2.2
实施例 8	Ni ₂	21.4	62.7	1.96	1.02	有	3.8
实施例 9	Ni ₂	20.3	31.6	2.02	0.96	无	
实施例 10	Ni ₂	11.7	20.6	2.02	0.98	有	3.6
实施例 11	Ni ₃	16.4	51.2	2.01	0.94	有	3.4
实施例 12	Ni ₃	13.3	42.7	2.04	0.93	有	3.2
实施例 13	Ni ₄	33.2	13.4	2.01	1.48	有	2.8
实施例 14	Ni ₅	35.1	14.9	1.98	1.46	有	2.9
实施例 15	Ni ₆	18.4	40.3	2.02	0.94	有	3.0
实施例	Ni ₁	24.2	43.3	2.04	1.36	有	3.3

16							
实施例 17	Ni ₁	18.2	37.8	2.08	1.52	无	
实施例 18	Ni ₁	24.1	44.3	2.02	1.36	无	
对比例 1	A	15.2	36.3	2.32	0.97	有	3.4
对比例 2	B	3.41	64.3	2.35	0.92	无	

实施例 19

a 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 8.0 mg (5μmol) 配合物 Ni₁，15mmol (2.55g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，15mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 2 所示。

实施例 20

按照实施例 19 中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是采用 2 倍量的 2,2-二甲基-7-辛烯酸和 2 倍量的 AlEt₃。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 2 所示。

实施例 21

按照实施例 20 中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是聚合温度为 60℃。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 2 所示。

实施例 22

按照实施例 20 中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是还与催化剂一起加入 0.5mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液)。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 2 所示。

实施例 23

按照实施例 20 中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是还与催化剂一起加入 1.0 mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液)。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 2 所示。

实施例 24

按照实施例 19 中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是采用 3.33 倍量（即 50mmol（8.51g））的 2,2-二甲基-7-辛烯酸和 3.33 倍量（即 50mL）的 AlEt_3 （1.0mol/L 的己烷溶液）。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 2 所示。

实施例 25

- 5 按照实施例 19 中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是采用 6.67 倍量（即 100mmol（17.02 g））的 2,2-二甲基-7-辛烯酸和 6.67 倍量（即 100mL）的 AlEt_3 （1.0mol/L 的己烷溶液）。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 2 所示。

实施例 26

- 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
10 N_2 气置换 3 次。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 8.6 mg（5 μmol ）配合物 Ni_2 ，30mmol（5.10g）2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt_3 （1.0mol/L 的己烷溶液），6.5mL MAO（1.53mol/L 的甲苯溶液），在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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。

- 15 实施例 27

- 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 8.6mg（5 μmol ）配合物 Ni_2 ，50mmol（8.51g）2,2-二甲基-7-辛烯酸，50mL AlEt_3 （1.0mol/L 的己烷溶液），6.5mL MAO（1.53mol/L 的甲苯溶液），在 60℃下，保持 10atm 的乙烯
20 压力，搅拌反应 30min。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 28

- 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 8.6 mg（5 μmol ）配合物 Ni_2 ，30mmol（4.69g）2,2-二甲基-6-庚烯酸，30mL AlEt_3 （1.0mol/L 的己烷溶液），6.5 mL MAO（1.53mol/L 的甲苯溶液），在 30℃下，保持 10atm 的
25 乙烯压力，搅拌反应 60min。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 29

按照实施例 20 中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是使用 8.9 mg (5 μ mol) 配合物 Ni₃ 作为催化剂。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 2 所示。

实施例 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 N₂ 气置换 3 次。加入 7.7 mg (5 μ mol) 配合物 Ni₄，然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500 ml 的己烷，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液)。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，得到聚合物。结果如表 2 所示。

10 实施例 31

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。加入 9.0 mg (5 μ mol) 配合物 Ni₅，然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500 ml 的己烷，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液)。在 20 °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 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 N₂ 气置换 3 次。加入 9.4 mg (5 μ mol) 配合物 Ni₆，然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500 ml 的己烷，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MMAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液)。在 50 °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 33

25 按照实施例 20 中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是使用 15mL N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液 (1mmol/L 的甲苯溶液) 代替 MAO。结果如表 2 所示。

实施例 34

按照实施例 20 中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是使用 30mmol (5.53g)

10-十一烯酸作为共聚单体。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 2 所示。

实施例 35

按照实施例 2 中描述的聚合程序进行乙烯共聚,但是使用 500mL 的甲苯代替所述己烷。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 2 所示。

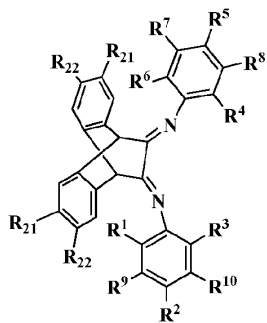
5 表 2

编号	配合物	聚合活性 $10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \text{h}^{-1}$	Mn (万)	共聚单体含量 (mol %)	共聚物中是否有球形和/或类球形聚合物
实施例 19	Ni ₁	15.3	14.2	0.78	有
实施例 20	Ni ₁	17.2	16.3	1.24	有
实施例 21	Ni ₁	16.2	9.3	1.02	无
实施例 22	Ni ₁	11.7	10.4	1.21	有
实施例 23	Ni ₁	9.3	8.4	1.17	有
实施例 24	Ni ₁	20.7	18.4	2.02	有
实施例 25	Ni ₁	16.3	16.2	3.72	有
实施例 26	Ni ₂	15.8	20.6	1.17	有
实施例 27	Ni ₂	11.3	16.4	1.02	无
实施例 28	Ni ₂	15.2	18.9	1.15	有
实施例 29	Ni ₃	11.3	10.4	1.01	有
实施例 30	Ni ₄	21.7	8.4	1.53	有
实施例 31	Ni ₅	13.2	6.3	1.40	有
实施例 32	Ni ₆	14.2	17.3	1.02	有
实施例 33	Ni ₁	15.4	14.7	1.21	有
实施例 34	Ni ₁	14.1	13.0	1.13	无
实施例 35	Ni ₁	17.0	15.4	1.23	无

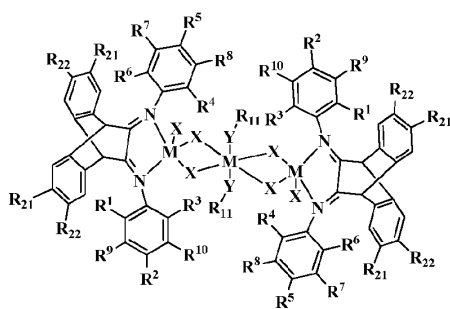
由表 2 可以看出,本发明的催化剂催化乙烯同不饱和羧酸共聚时,表现出较高的聚合活性,且所得聚合物有较高的分子量。本发明催化剂的共聚活性最高可

达 $21.7 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。聚合物的分子量可根据链转移剂的加入在较宽范围内进行调控。另外, 通过调控聚合条件, 可制得颗粒形态良好的共聚产物。

实施例 36-68 中提及了以下的配体和配合物结构式:



式 B



式 IIIc

5 实施例 36

1) 配体 L_{11} (结构式 B 的配体, 其中 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 为异丙基, R^2 、 R^5 、 R^7 、 R^{10} 、 R_{21} 、 R_{22} 为氢) 的制备参考文献 *Organometallics*, 2013, 32, 2291-2299。

2) 配合物 Ni_{11} (结构式 IIIc 中 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 为异丙基, R^2 、 R^5 、 R^7 、 R^{10} 、 R_{21} 、 R_{22} 为氢, 和 R_{11} 为乙基, M 为镍, Y 为 O , X 为 Br) 的制备:

10 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 0.332 g (0.6 mmol) 配体 L_{11} 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_{11} 。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(%):

15 C, 54.38; H, 5.72; N, 3.16。

3) 聚合: 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 9.3 mg (5 μmol) 配合物 Ni_{11} , 15mmol (2.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 15mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液), 在 30°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 37

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。向聚合釜中注入500mL的己烷，同时加入9.3 mg (5 μmol) 配合物 Ni_{II}，30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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30min。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 38

按照实施例37中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是聚合温度为60℃。聚合活性以及聚合物的性能参数如表3所示。

实施例 39

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。向聚合釜中注入500mL的己烷，同时加入9.3 mg (5 μmol) 配合物 Ni_{II}，30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃ (1.0 mol/L 的己烷溶液)，0.5mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液)，6.5 mL MAO (1.53mol/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15 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 40

按照实施例39中描述的聚合程序进行乙烯共聚，但是使用2倍量(1.0 mL)的二乙基锌(1mol/L 的己烷溶液)。聚合活性以及聚合物的性能参数如表3所示。

20 实施例 41

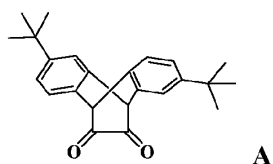
将装有机械搅拌的1L不锈钢聚合釜在130℃连续干燥6h，趁热抽真空并用N₂气置换3次。向聚合釜中注入500mL的己烷，同时加入9.3 mg (5 μmol) 配合物 Ni_{II}，50mmol (8.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，50mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在30℃下，保持10atm的25 乙烯压力，搅拌反应30min。最后用10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表3所示。

实施例 42

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。向聚合釜中注入500mL的己烷，同时加入9.3 mg (5 μmol) 配合

物 Ni_{11} , 100mmol (17.0 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 100mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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。

5 实施例 43



1) 配体 L_{12} (结构式 B 中 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 为乙基, R^2 、 R^5 、 R^7 、 R^{10} 、 R_{22} 为氢, R_{21} 为叔丁基) 的制备参考专利 CN106397264: 化合物 A (2.7 g, 7.8 mmol) 和 2, 6-二乙基苯胺 (3.0 ml, 17.4 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, 过碱性氧化铝柱子层析, 用石油醚/乙酸乙酯 (20:1) 淋洗, 第二级分为目标产物。除去溶剂得到黄色固体, 产率为 81 %。 ^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm): 1.06 (t, 12H, $J = 7.0\text{Hz}$), 1.19 ppm (s, 18H), 2.20 (dd, 8H, $J = 7.0\text{Hz}$), 4.70 (s, 2H), 7.04 (m, 10H), 7.13 (s, 2H)。

2) 配合物 Ni_{12} (结构式 IIIc 中 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 为乙基, R^2 、 R^5 、 R^7 、 R^{10} 、 R_{22} 为氢, R_{21} 为叔丁基, 和 R_{11} 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 (10mL) 缓慢滴加到含有 0.365g (0.6 mmol) 配体 L_2 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_{12} 。产率为 82.0 %。元素分析($\text{C}_{92}\text{H}_{114}\text{Br}_6\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 56.28; H, 5.85; N, 2.85; 实验值(%): C, 56.43; H, 6.12; N, 3.08。

3) 聚合: 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 9.8 mg (5 μ mol) 配合物 Ni_{12} , 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下,

保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 44

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
5 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 9.8 mg (5 μmol) 配
合物 Ni₁₂, 30mmol (8.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的
己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 60℃ 下, 保持 10atm 的
乙烯压力, 搅拌反应 30min。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。

10 实施例 45

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 9.8 mg (5 μmol) 配
合物 Ni₁₂, 30mmol (4.1 mL) 3-甲基-5-己烯-3-醇, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己
烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃ 下, 保持 10atm 的
15 乙烯压力, 搅拌反应 60min。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 46

1) 配体 L₁₃ (结构式 B 中 R¹、R³、R⁴、R⁶ 为甲基, R²、R⁵ 为溴, R⁷-R¹⁰、
R₂₂ 为氢, R₂₁ 为叔丁基) 的制备: 化合物 A (1.77 g, 5.1 mmol) 和 2, 6-二甲基
20 -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 L₁₃, 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 Ni₁₃ (结构式 IIIc 中 R¹、R³、R⁴、R⁶ 为甲基, R²、R⁵ 为溴, R⁷-R¹⁰、
25 R₂₂ 为氢, R₂₁ 为叔丁基, 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) NiBr₂ 的乙醇溶液缓 (10mL) 慢滴加到含
有 0.426 g (0.6 mmol) 配体 L₁₃ 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 Ni₁₃。产率为

82.0 %。元素分析($C_{84}H_{94}Br_{10}N_4Ni_3O_2$): C, 46.56; H, 4.37; N, 2.59; 实验值(%): C, 46.43; H, 4.72; N, 2.98。

- 3) 聚合: 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 10.8 mg (5 μ mol) 配合物 Ni_{13} , 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL $AlEt_3$ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 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 30min。最后用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中中和, 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 47

- 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 N_2 气置换 3 次。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 10.8 mg (5 μ mol) 配合物 Ni_{13} , 30mmol (4.5mL) 4-甲基-1-庚烯-4-醇, 30mL $AlEt_3$ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中中和, 得到聚
15 合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 3 所示。

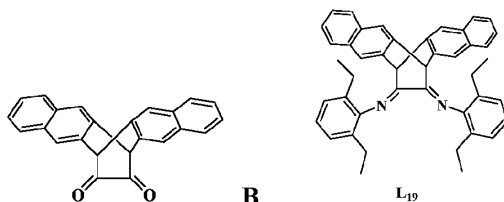
实施例 48

- 1) Ni_{14} 配合物 (结构式 IIIc 中 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^6 为乙基, R^2 、 R^5 、 R^7 、 R^{10} 、 R_{22} 为氢, R_{21} 为叔丁基, 和 R_{11} 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) $NiBr_2$ 的 2-甲基-1-丙醇溶液 (10mL) 缓
20 慢滴加到含有 0.365g (0.6 mmol) 配体 L_{12} 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_{14} 。产率为 83.0 %。元素分析($C_{96}H_{122}Br_6N_4Ni_3O_2$): C, 57.09; H, 6.09; N, 2.77; 实验值(%): C, 57.24; H, 6.32; N, 3.04。

- 25 2) 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 N_2 气置换 3 次。加入 10.1 mg (5 μ mol) 配合物 Ni_{14} 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500 ml 的己烷, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL $AlEt_3$ (1.0mol/L 的己烷溶液), 再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液)。在 30℃下, 保持 10 atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。

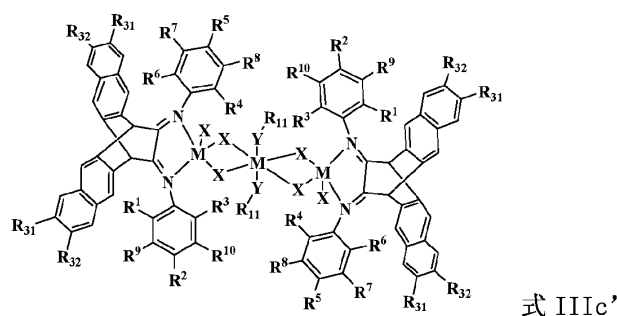
用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物，结果如表 3 所示。

实施例 49



- 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
5 配体 L₁₉。

2) 配合物 Ni₁₅ (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 的乙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含
10 有 0.358g (0.6 mmol) 配体 L₁₉ 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。

- 15 3) 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。加入 9.7mg (5 μmol) 配合物 Ni₁₅，然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500 ml 的己烷，30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液)。在 30°C 下，保持 10 atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30 min。
20 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 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 9.3 mg (5 μmol) 配合物 Ni₁₁，30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，加入 15mL N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液 (1mmol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 51

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 9.3 mg (5 μmol) 配合物 Ni₁₁，30mmol (6.0 mL) 10-十一烯-1-醇，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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 30min。最后用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物。
15 聚合活性以及聚合物的性能参数如表 3 所示。

实施例 52

20 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。向聚合釜中注入 500mL 的甲苯，同时加入 9.3 mg (5 μmol) 配合物 Ni₁₁，30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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 30min。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。

表 3

编号	配合物	聚合活性 $10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$	Mw (万)	PDI	醇含量 (mol %)	共聚物中是否有球形或类球形聚合物
实施例 36	Ni ₁₁	3.03	63.2	2.13	0.64	有
实施例 37	Ni ₁₁	4.12	68.2	2.11	1.27	有
实施例 38	Ni ₁₁	2.37	22.5	2.23	1.08	无

实施例 39	Ni ₁₁	2.64	48.3	2.08	1.04	有
实施例 40	Ni ₁₁	1.92	31.7	2.02	0.96	有
实施例 41	Ni ₁₁	4.94	71.3	2.04	2.01	有
实施例 42	Ni ₁₁	2.12	74.0	2.05	3.71	有
实施例 43	Ni ₁₂	1.96	16.2	2.32	1.33	有
实施例 44	Ni ₁₂	1.27	8.4	2.36	1.00	无
实施例 45	Ni ₁₂	1.15	13.8	2.24	1.16	有
实施例 46	Ni ₁₃	2.24	6.3	2.42	1.38	有
实施例 47	Ni ₁₃	2.41	6.8	2.31	1.36	有
实施例 48	Ni ₁₄	1.53	15.6	2.14	1.17	有
实施例 49	Ni ₁₅	2.36	17.3	2.10	1.24	有
实施例 50	Ni ₁₁	3.76	63.2	2.27	1.26	有
实施例 51	Ni ₁₁	4.42	73.1	2.02	1.26	无
实施例 52	Ni ₁₁	4.13	67.0	2.12	1.27	无

由表 3 可以看出, 本发明的催化剂催化乙烯同烯醇共聚时, 表现出较高的聚合活性, 且所得聚合物有较高的分子量。本发明催化剂的共聚活性最高可达 $4.94 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。聚合物的分子量可根据链转移剂的加入在较宽范围内进行调控。另外, 通过调控聚合条件, 可制得颗粒形态良好的共聚产物。

实施例 53

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 9.3 mg (5μmol) 配合物 Ni₁₁, 15mmol (2.55g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 15mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 4 所示。

实施例 54

按照实施例 53 的程序进行乙烯共聚, 但是使用 2 倍量 (30mmol (5.10g)) 的 2,2-二甲基-7-辛烯酸和 2 倍量 (30mL) 的 AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)。结果如表 4 所示。

实施例 55

按照实施例 54 的程序进行乙烯共聚，但是聚合温度为 60℃。结果如表 4 所示。

实施例 56

- 5 按照实施例 54 的程序进行乙烯共聚，但是还向聚合釜中加入 0.5mL 二乙基锌（1mol/L 的己烷溶液）。结果如表 4 所示。

实施例 57

按照实施例 54 的程序进行乙烯共聚，但是还向聚合釜中加入 1.0mL 二乙基锌（1mol/L 的己烷溶液）。结果如表 4 所示。

- 10 实施例 58

按照实施例 53 的程序进行乙烯共聚，但是使用 3.33 倍量（50mmol（8.51g））的 2,2-二甲基-7-辛烯酸和 3.33 倍量（50mL）的 AlEt_3 （1.0mol/L 的己烷溶液）。结果如表 4 所示。

实施例 59

- 15 按照实施例 53 的程序进行乙烯共聚，但是使用 6.67 倍量的 2,2-二甲基-7-辛烯酸和 6.67 倍量的 AlEt_3 （1.0mol/L 的己烷溶液）。结果如表 4 所示。

实施例 60

- 20 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 9.8 mg（5 μmol ）配合物 Ni_{12} ，30mmol（5.10g）2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt_3 （1.0mol/L 的己烷溶液），6.5mL MAO（1.53mol/L 的甲苯溶液），在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 4 所示。

实施例 61

- 25 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 9.8mg（5 μmol ）配合物 Ni_{12} ，50mmol（8.51g）2,2-二甲基-7-辛烯酸，50mL AlEt_3 （1.0mol/L 的己烷溶液），6.5mL MAO（1.53mol/L 的甲苯溶液），在 60℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 4 所示。

实施例 62

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 9.8 mg (5 μmol) 配合物 Ni₁₂, 30mmol (4.69g) 2,2-二甲基-6-庚烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 60min。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 4 所示。

实施例 63

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 10.8 mg (5 μmol) 配合物 Ni₁₃, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。
15 聚合活性以及聚合物的性能参数如表 4 所示。

实施例 64

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。加入 10.1 mg (5 μmol) 配合物 Ni₁₄, 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500 ml 的己烷, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液)。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, 得到聚合物。结果如表 4 所示。

实施例 65

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 N₂ 气置换 3 次。加入 9.7 mg (5 μmol) 配合物 Ni₁₅, 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500 ml 的己烷, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液)。在 20 °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 66

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 9.3 mg (5μmol) 配合物 Ni₁₁，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，加入 15mL N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液 (1mmol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 4 所示。

实施例 67

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 9.3 mg (5μmol) 配合物 Ni₁₁，30mmol (5.53g 10-十一烯酸)，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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 30min。最后用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物。聚合活
15 性以及聚合物的性能参数如表 4 所示。

实施例 68

20 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。向聚合釜中注入 500mL 的甲苯，同时加入 9.3 mg (5μmol) 配合物 Ni₁₁，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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 30min。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 4 所示。

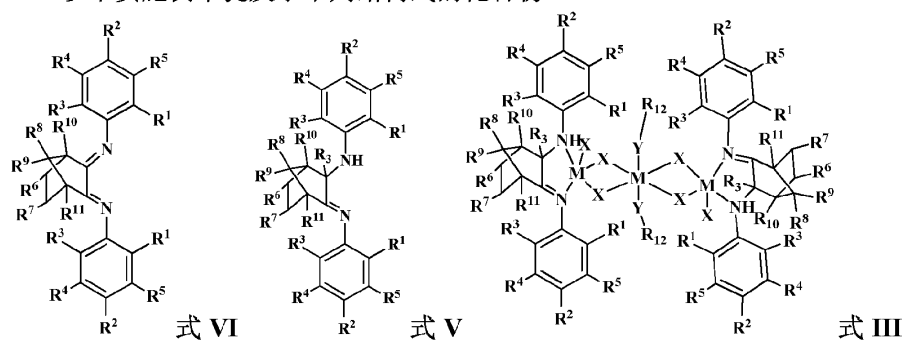
表 4

编号	配合物	聚合活性 10 ⁶ g·mol ⁻¹ (Ni) h ⁻¹	Mn (万)	共聚单体含量 (mol %)	共聚物中是否有球形和/或类球形聚合物
实施例 53	Ni ₁₁	1.54	18.4	0.72	有
实施例 54	Ni ₁₁	1.86	22.1	1.10	有
实施例 55	Ni ₁₁	1.12	10.3	0.92	无

实施例 56	Ni ₁₁	1.20	13.4	1.04	有
实施例 57	Ni ₁₁	0.98	8.4	1.01	有
实施例 58	Ni ₁₁	2.12	24.4	1.98	有
实施例 59	Ni ₁₁	1.63	19.2	3.20	有
实施例 60	Ni ₁₂	1.13	12.6	1.14	有
实施例 61	Ni ₁₂	1.20	13.4	2.02	无
实施例 62	Ni ₁₂	1.22	12.9	1.15	有
实施例 63	Ni ₁₃	2.42	8.4	1.41	有
实施例 64	Ni ₁₄	1.06	10.7	1.10	有
实施例 65	Ni ₁₅	1.37	14.4	1.14	有
实施例 66	Ni ₁₁	1.70	21.4	1.06	有
实施例 67	Ni ₁₁	1.35	20.2	1.10	无
实施例 68	Ni ₁₁	1.38	20.4	1.09	无

由表 4 可以看出, 本发明的催化剂催化乙烯同不饱和羧酸共聚时, 表现出较高的聚合活性, 且所得聚合物有较高的分子量。本发明催化剂的共聚活性最高可达 $2.42 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。聚合物的分子量可根据链转移剂的加入在较宽范围内进行调控。另外, 通过调控聚合条件, 可制得颗粒形态良好的共聚产物。

以下实施例中提及了下列结构式的化合物:



二亚胺化合物 A21: 式 VI 所示的 α -二亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=\text{Me}$, $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=\text{H}$, $R^8=R^9=R^{11}=\text{CH}_3$;

二亚胺化合物 A22: 式 VI 所示的 α -二亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=\text{iPr}$, $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=\text{H}$, $R^8=R^9=R^{11}=\text{CH}_3$;

配体 L21: 式 V 所示的胺基亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=\text{Me}$, $R^2=R^4=R^5=R^6=$

$R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, $R_3=CH_3$;

配体 L22: 式 V 所示的胺基亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=iPr$, $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$; $R_3=CH_3$;

配体 L23: 式 V 所示的胺基亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=iPr$, $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$; $R_3=Et$;

配合物 Ni21: 式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=Me$, $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$, $R_3=CH_3$, $R_{12}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

配合物 Ni22: 式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=iPr$, $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$; $R_3=CH_3$, $R_{12}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

配合物 Ni23: 式 III 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=iPr$, $R^2=R^4=R^5=R^6=R^7=R^{10}=H$, $R^8=R^9=R^{11}=CH_3$; $R_3=Et$, $R_{12}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

实施例 69

1) 配体 L21 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, 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 L21, 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), 1.21 (s, 3H, CH₃), 1.01 (s, 3H, CH₃), 0.87 (s, 3H, CH₃)。

2) 配合物 Ni21 的制备: 将 (DME) NiBr₂ (277 mg, 0.9 mmol) 的乙醇溶液 (10mL) 滴加到 10 ml 配体 L21(233 mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷溶液 (10mL) 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黄色粉末固体, 产率为 70%。元素分析(C₃₈H₈₂Br₆N₄Ni₃O₂): C, 45.75; H, 5.43; N, 3.68; 实验值 (%): C, 45.56; H, 5.83; N, 3.46。

3) 聚合: 将装有机机械搅拌的 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 7.6 mg (5 μ mol) 配合物 Ni21, 15mmol (2.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 15mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL 甲基铝氧烷 (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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 5 所示。

实施例 70

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 7.6 mg (5μmol) 配合物 Ni21, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 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 30min。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 5 所示。

图 4 示出了本实施例制得的球形和/或类球形聚合物的照片。

10 实施例 71

按照实施例 70 的程序进行乙烯共聚, 但是聚合温度为 60℃。结果如表 5 所示。

实施例 72

按照实施例 70 的程序进行乙烯共聚, 但是还向聚合釜中加入 0.5mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液)。结果如表 5 所示。

实施例 73

按照实施例 70 的程序进行乙烯共聚, 但是还向聚合釜中加入 1.0mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液)。结果如表 5 所示。

实施例 74

20 按照实施例 69 的程序进行乙烯共聚, 但是使用 3.33 倍量 (50mmol (8.5 mL)) 的 2-甲基-2-羟基-7-辛烯和 3.33 倍量 (50mL) 的 AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)。结果如表 5 所示。

实施例 75

25 按照实施例 69 的程序进行乙烯共聚, 但是使用 6.67 倍量的 2-甲基-2-羟基-7-辛烯和 6.67 倍量的 AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)。结果如表 5 所示。

实施例 76

1) 配体 L22 的制备:

向反应瓶中依次加入 α-二亚胺化合物 A22 3.88g (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 L22, 产率为 84.2%。¹H NMR 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), 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 Ni22 的制备: 将 (DME) NiBr₂ (277 mg, 0.9 mmol) 的乙醇溶液 (10mL) 滴加到 10 ml 配体 L22 (300 mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷溶液 (10mL) 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) 聚合: 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.7mg (5 μ mol) 配合物 Ni22, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 5 所示。

实施例 77

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.7mg (5 μ mol) 配合物 Ni22, 30mmol (8.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 5 所示。

实施例 78

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.7mg (5 μ mol) 配合物 Ni22, 30mmol (4.1 mL) 3-甲基-5-己烯-3-醇, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 60min。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 5 所示。

实施例 79

1) 配体 L23 的制备:

向反应瓶中依次加入 α -二亚胺化合物 A22 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, 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 L23, 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, 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 Ni23 的制备: 将 (DME) NiBr₂ (277 mg, 0.9 mmol) 的乙醇溶液 (10mL) 滴加到 10 ml 配体 L23 (309 mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷溶液 (10mL) 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(C₇₆H₁₁₈Br₆N₄Ni₃O₂): C, 51.42; H, 6.70; N, 3.16; 实验值 (%): C, 51.29; H, 6.98; N, 3.04。

3) 聚合: 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.9 mg (5 μ mol) 配合物 Ni23, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 5 所示。

实施例 80

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.9 mg (5 μ mol) 配合物 Ni23, 30mmol (4.5mL) 4-甲基-1-庚烯-4-醇, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 5 所示。

实施例 81

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 7.6 mg (5 μ mol) 配

合物 Ni21, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 加入 15mL N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液(1mmol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 5 所示。

实施例 82

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 7.6 mg (5μmol) 配合物 Ni21, 30mmol (6.0 mL) 10-十一烯-1-醇, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 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 30min。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 5 所示。

实施例 83

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。向聚合釜中注入 500mL 的甲苯, 同时加入 7.6mg (5μmol) 配合物 Ni21, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 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 30min。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 5 所示。

表 5

编号	配合物	聚合活性 10 ⁶ g·mol ⁻¹ (Ni)·h ⁻¹	Mw (万)	PDI	醇含量 (mol %)	共聚物中是 否有球形或 类球形聚合 物
实施例 69	Ni21	2.72	18.4	1.72	0.71	有
实施例 70	Ni21	3.02	20.1	1.68	1.14	有
实施例 71	Ni21	1.03	6.4	1.60	0.93	无

实施例 72	Ni21	1.63	12.0	1.50	1.02	有
实施例 73	Ni21	1.07	7.6	1.12	0.96	有
实施例 74	Ni21	2.96	20.8	1.73	1.42	有
实施例 75	Ni21	1.54	21.7	1.86	2.37	有
实施例 76	Ni22	5.17	38.6	1.57	1.02	有
实施例 77	Ni22	4.12	14.6	1.77	0.92	无
实施例 78	Ni22	4.33	33.1	1.64	1.01	有
实施例 79	Ni23	2.12	18.3	1.67	0.99	有
实施例 80	Ni23	2.07	16.4	1.70	1.02	有
实施例 81	Ni21	2.76	18.3	1.65	1.11	有
实施例 82	Ni21	3.12	21.6	1.66	1.12	无
实施例 83	Ni21	3.04	19.6	1.65	1.15	无

由表 5 可以看出，本发明的催化剂催化乙烯与烯醇共聚时，表现出较高的聚合活性，且所得聚合物有较高的分子量。本发明催化剂的共聚活性最高可达 $5.17 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。聚合物的分子量可根据链转移剂的加入在较宽范围内进行调控。另外，通过调控聚合条件，可制得颗粒形态良好的共聚产物。

实施例 84

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 7.6 mg (5μmol) 配合物 Ni21，15mmol (2.55g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，15mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 6 所示。

实施例 85

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 7.6 mg (5μmol) 配合物 Ni21，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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 30min。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 6 所示。

实施例 86

按照实施例 85 的程序进行乙烯共聚，但是聚合温度为 60℃。结果如表 6 所示。

实施例 87

按照实施例 85 的程序进行乙烯共聚，但是还向聚合釜中加入 0.5mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液)。结果如表 6 所示。

实施例 88

按照实施例 85 的程序进行乙烯共聚，但是还向聚合釜中加入 1.0mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液)。结果如表 6 所示。

实施例 89

按照实施例 84 的程序进行乙烯共聚，但是使用 3.33 倍量 (50mmol (8.51g)) 的 2,2-二甲基-7-辛烯酸和 3.33 倍量 (50mL) 的 AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)。结果如表 6 所示。

实施例 90

按照实施例 84 的程序进行乙烯共聚，但是使用 6.67 倍量的 2,2-二甲基-7-辛

烯酸和 6.67 倍量的 AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液)。结果如表 6 所示。

实施例 91

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.7mg (5 μmol) 配合物 Ni22, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 6 所示。

实施例 92

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.7mg (5 μmol) 配合物 Ni22, 50mmol (8.51g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 50mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 6 所示。

实施例 93

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.7mg (5 μmol) 配合物 Ni22, 30mmol (4.69g) 2,2-二甲基-6-庚烯酸, 30mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 60min。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 6 所示。

实施例 94

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.9 mg (5 μmol) 配合物 Ni23, 30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 30mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 6 所示。

实施例 95

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 8.9 mg (5 μmol) 配合物 Ni23，30mmol (4.26g) 2-异丙基-4-戊烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 6 所示。

实施例 96

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 7.6 mg (5 μmol) 配合物 Ni21，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，加入 15mL N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液 (1mmol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 6 所示。

实施例 97

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 7.6 mg (5μmol)配合物 Ni21，30mmol (5.53g 10-十一烯酸)，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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 30min。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 6 所示。

实施例 98

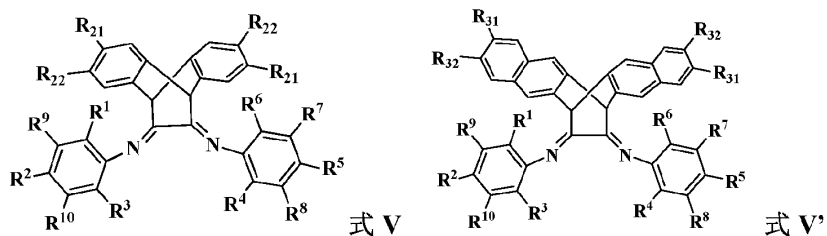
将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜中注入 500mL 的甲苯，同时加入 7.6 mg (5μmol)配合物 Ni21，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 mL MAO (1.53 mol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。最后用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 6 所示。

表 6

编号	配合物	聚合活性 $10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$	Mn (万)	共聚单体 含量 (mol %)	共聚物中是否 有球形和/或类 球形聚合物
实施例 84	Ni21	1.96	5.12	0.67	有
实施例 85	Ni21	2.02	5.43	1.10	有
实施例 86	Ni21	1.33	2.52	0.96	无
实施例 87	Ni21	1.52	2.72	1.02	有
实施例 88	Ni21	1.00	1.63	0.97	有
实施例 89	Ni21	2.12	6.33	1.44	有
实施例 90	Ni21	1.23	5.10	2.72	有
实施例 91	Ni22	4.52	14.7	1.13	有
实施例 92	Ni22	4.17	8.6	0.93	无
实施例 93	Ni22	4.07	13.3	1.13	有
实施例 94	Ni23	2.32	9.3	1.07	有
实施例 95	Ni23	1.21	5.4	0.96	有
实施例 96	Ni21	1.97	5.36	1.09	有
实施例 97	Ni21	2.07	5.53	1.11	无
实施例 98	Ni21	2.04	5.36	1.10	无

由表 6 可以看出, 本发明的催化剂催化乙烯同不饱和羧酸共聚时, 表现出较高的聚合活性, 且所得聚合物有较高的分子量。本发明催化剂的共聚活性最高可达 $4.52 \times 10^6 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。聚合物的分子量可根据链转移剂的加入在较宽范围内进行调控。另外, 通过调控聚合条件, 可制得颗粒形态良好的共聚产物。

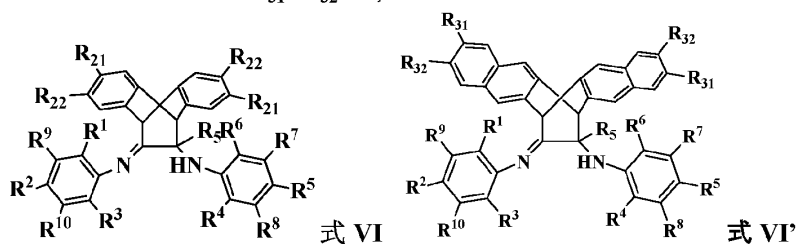
在以下实施例中提及了下列化合物、配体和配合物:



二亚胺化合物 A31: 式 V 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 A32 为式 V 所示的 α -二亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=i-Pr$,
 $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$;

5 二亚胺化合物 A33 为式 V' 所示的 α -二亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$,
 $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$;

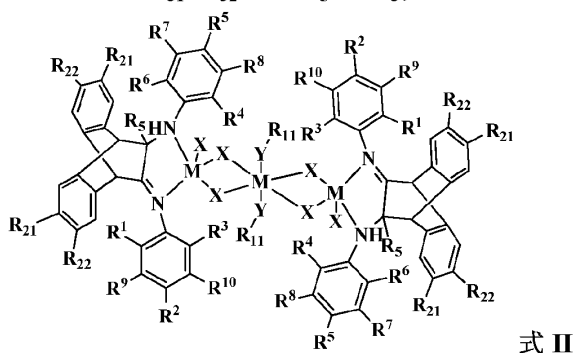


配体 L31: 式 VI 所示的胺基亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=CH_3$,
 $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$;

10 配体 L32: 式 VI 所示的胺基亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=i-Pr$, $R^2=R^5=$
 $R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$;

配体 L33: 式 VI 所示的胺基亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=CH_3$, $R^2=R^5=$
 $R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=Et$;

15 配体 L34: 式 VI' 所示的胺基亚胺化合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=Me$, $R^2=R^5=$
 $R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$, $R_5=CH_3$;



配合物 Ni31: 式 II 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=CH_3$, $R^2=R^5=R^7=R^8=$
 $R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$, $R_5=CH_3$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

20 配合物 Ni32: 为式 II 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr$, $R^2=R^5=R^7=R^8=$
 $R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$; $R_5=CH_3$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

配合物 Ni33: 式 II 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=iPr$, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$; $R_5=CH_3$, R_{11} =异丁基, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

配合物 Ni34: 式 II 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=CH_3$, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{21}=R_{22}=H$; $R_5=Et$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$;

5 配合物 Ni35: 式 (II') 所示的配合物, 其中 $R^1=R^3=R^4=R^6=CH_3$, $R^2=R^5=R^7=R^8=R^9=R^{10}=R_{31}=R_{32}=H$; $R_5=Me$, $R_{11}=Et$, $M=Ni$, $Y=O$, $X=Br$ 。

实施例 99

1) 配体 L31 制备:

10 向反应瓶中依次加入 α -二亚胺化合物 A1 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 L31, 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 Ni31 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 L31 (274 mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体, 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) 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.3 mg (5 μ mol) 配合物 Ni31, 15mmol (2.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 15mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 7 所示。

实施例 100

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.3 mg (5 μ mol) 配合

物 Ni31, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 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 30min。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 7 所示。

5 实施例 101

按照实施例 100 的程序进行乙烯共聚, 但是聚合温度为 60℃。结果如表 7 所示。

实施例 102

按照实施例 100 的程序进行乙烯共聚, 但是还向聚合釜中加入 0.5mL 二乙基
10 锌 (1mol/L 的己烷溶液)。结果如表 7 所示。

实施例 103

按照实施例 100 的程序进行乙烯共聚, 但是还向聚合釜中加入 1.0mL 二乙基
锌 (1mol/L 的己烷溶液)。结果如表 5 所示。

实施例 104

15 按照实施例 99 的程序进行乙烯共聚, 但是使用 3.33 倍量的 2-甲基-2-羟基-7-辛烯和 3.33 倍量的 AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)。结果如表 7 所示。

实施例 105

按照实施例 99 的程序进行乙烯共聚, 但是使用 6.67 倍量的 2-甲基-2-羟基-7-辛烯和 6.67 倍量的 AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)。结果如表 7 所示。

20 实施例 106

1) 配体 L32 的制备:

向反应瓶中依次加入 α-二亚胺化合物 A32 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
25 离, 得到无色晶体配体 L32, 产率为 76.2%。¹HNMR 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 Ni32 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 L2(341 mg, 0.6 mmol)的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体, 产率为 76 %。元素分析($C_{86}H_{106}Br_6N_4Ni_3O_2$): C, 54.85; H, 5.67; N, 2.97; 实验值(%): C, 54.61; H, 5.73; N, 3.14。

- 5 3) 聚合: 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 9.4 mg (5 μ mol)配合物 Ni32, 30mmol(5.1 mL)2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL $AlEt_3$ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚
10 合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 7 所示。

实施例 107

- 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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 9.4 mg (5 μ mol) 配合物 Ni32, 30mmol (8.5 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL $AlEt_3$ (1.0mol/L 的
15 己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 60℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。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 7 所示。

实施例 108

- 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
20 N_2 气置换 3 次。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 9.4 mg (5 μ mol) 配合物 Ni32, 30mmol (4.1 mL) 3-甲基-5-己烯-3-醇, 30mL $AlEt_3$ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 60min。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 7 所示。

25 实施例 109

 将含有 277 mg (0.9 mmol) (DME) $NiBr_2$ 的 2-甲基-1-丙醇溶液 (10mL) 缓慢滴加到含有 341mg (0.6 mmol) 配体 L32 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 Ni33。

产率为 84.0 %。FT-IR (KBr disc, cm^{-1}) 2969, 1677, 1628, 1462, 1342, 1109, 794, 760。元素分析($\text{C}_{90}\text{H}_{114}\text{Br}_6\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 55.74; H, 5.92; N, 2.89; 实验值(%): C, 56.08; H, 6.12; N, 3.08。

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 9.7 mg (5 μmol) 配合物 Ni33, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 60min。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 7 所示。

10 实施例 110

1) 配体 L33 的制备: 向反应瓶中依次加入 α -二亚胺化合物 A31 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 L33, 产率为 50.1%。 ^1H NMR 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, CH_2CH_3), 1.89 (s, 6H, CH_3), 1.74 (s, 6H, CH_3), 0.89 (t, 3H, CH_3)。

2) 配合物 Ni34 的制备: 将 10 ml (DME) NiBr_2 (277 mg, 0.9 mmol) 的乙醇溶液滴加到 10 ml 配体 L3 (282mg, 0.6 mmol) 的二氯甲烷溶液中, 室温搅拌 6 小时, 析出沉淀, 过滤用乙醚洗涤后干燥得到红色粉末固体, 产率为 73 %。元素分析($\text{C}_{72}\text{H}_{78}\text{Br}_6\text{N}_4\text{Ni}_3\text{O}_2$): C, 51.26; H, 4.66; N, 3.32; 实验值(%): C, 51.39; H, 4.93; N, 3.24。

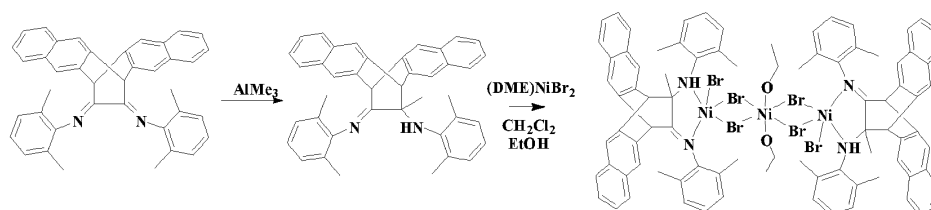
3) 将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合釜中注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.4 mg (5 μmol) 配合物 Ni34, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在 30℃下, 保持 10atm 的乙烯压力, 搅拌反应 30min。最后用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 7 所示。

实施例 111

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。向聚合釜中注入500mL的己烷，同时加入8.4 mg (5μmol) 配合物 Ni34, 30mmol (4.5mL) 4-甲基-1-庚烯-4-醇, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液), 在30℃下, 保持10atm 的乙烯压力, 搅拌反应30min。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7所示。

实施例 112



1) 配体 L34 的制备: 向反应瓶中依次加入 α-二亚胺化合物 A33 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 L34, 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).

2) 配合物 Ni35 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 L34 (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。

3) 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。加入 9.3 mg (5 μmol) 配合物 Ni35, 然后再抽真空并用乙烯置换 3 次。注入 500 ml 的己烷, 30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯, 30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液), 再加入 6.5 ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53 mol/l 的甲苯溶液)。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 7 所示。

实施例 113

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 8.3 mg (5μmol) 配合物 Ni31，30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，加入 15mL N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液 (1mmol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。

5 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 7 所示。

实施例 114

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 8.3 mg (5μmol)配合物 Ni31，30mmol (6.0 mL) 10-十一烯-1-醇，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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 30min。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 7 所示。

10

实施例 115

15 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。向聚合釜中注入 500mL 的甲苯，同时加入 8.3 mg (5μmol)配合物 Ni31，30mmol (5.1 mL) 2-甲基-2-羟基-7-辛烯，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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 30min。最后用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物。

20 聚合活性以及聚合物的性能参数如表 7 所示。

表 7

编号	配合物	聚合活性 10 ⁵ g·mol ⁻¹ (Ni)·h ⁻¹	Mw (万)	PDI	醇含量 (mol %)	共聚合物中是否有球形或类球形聚合物
实施例 99	Ni31	3.66	15.7	1.54	0.78	有

实施例 100	Ni31	3.89	16.8	1.42	1.13	有
实施例 101	Ni31	2.12	10.1	1.96	0.98	无
实施例 102	Ni31	3.12	11.7	1.24	1.09	有
实施例 103	Ni31	2.37	6.9	1.23	1.06	有
实施例 104	Ni31	4.04	18.9	1.32	1.43	有
实施例 105	Ni31	3.10	14.8	1.40	2.16	有
实施例 106	Ni32	5.27	50.4	1.25	1.02	有
实施例 107	Ni32	3.96	25.7	2.02	0.96	无
实施例 108	Ni32	4.88	49.2	1.21	1.02	有
实施例 109	Ni33	4.16	41.7	1.23	1.01	有
实施例 110	Ni34	2.02	13.4	1.40	1.10	有
实施例 111	Ni34	2.04	12.7	1.42	1.11	有
实施例 112	Ni35	4.46	18.7	1.38	1.19	有
实施例 113	Ni31	3.64	15.7	1.45	1.13	有
实施例 114	Ni31	3.84	18.7	1.37	1.16	无
实施例 115	Ni31	3.91	16.7	1.40	1.14	无

由表 7 可以看出, 本发明的催化剂催化乙烯同烯醇共聚时, 表现出较高的聚合活性, 且所得聚合物有较高的分子量。本发明催化剂的共聚活性最高可达 $5.27 \times 105 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。聚合物的分子量可根据链转移剂的加入在较宽范围内进行调控。另外, 通过调控聚合条件, 可制得颗粒形态良好的共聚产物。

实施例 116

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。向聚合体系注入 500mL 的己烷, 同时加入 8.3 mg (5 μmol) 配合物 Ni31, 15mmol (2.55g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸, 15mL AlEt_3 (1.0mol/L 的己烷溶液), 6.5 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。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 8 所示。

实施例 117

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。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 8.3 mg (5μmol) 配合物 Ni31，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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 30min。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 8 所示。

实施例 118

按照实施例 117 的程序进行乙烯共聚，但是聚合温度为 60℃。结果如表 8 所示。

实施例 119

按照实施例 117 的程序进行乙烯共聚，但是还向聚合釜中加入 0.5mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液)。结果如表 8 所示。

实施例 120

按照实施例 117 的程序进行乙烯共聚，但是还向聚合釜中加入 1.0mL 二乙基锌 (1mol/L 的己烷溶液)。结果如表 8 所示。

实施例 121

按照实施例 116 的程序进行乙烯共聚，但是使用 3.33 倍量 (50mmol (8.51g)) 的 2,2-二甲基-7-辛烯酸和 3.33 倍量 (50mL) 的 AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)。结果如表 8 所示。

实施例 122

按照实施例 116 的程序进行乙烯共聚，但是使用 6.67 倍量的 2,2-二甲基-7-辛烯酸和 6.67 倍量的 AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)。结果如表 8 所示。

实施例 123

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。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 9.4 mg (5 μmol) 配合物 Ni32，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 8 所示。

实施例 124

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。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 9.4mg (5 μmol) 配合物 Ni32，50mmol (8.51g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，50mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在 60℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 8 所示。

实施例 125

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。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 9.4 mg (5 μmol) 配合物 Ni32，30mmol (4.69g) 2,2-二甲基-6-庚烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。最后用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚
15 合物。聚合活性以及聚合物的性能参数如表 8 所示。

实施例 126

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。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 9.7 mg (5 μmol) 配合物 Ni33，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的
20 乙烯压力，搅拌反应 60min。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 8 所示。

实施例 127

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
25 N₂ 气置换 3 次。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 8.4 mg (5 μmol) 配合物 Ni34，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 8 所示。

实施例 128

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。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 8.4 mg (5 μmol) 配合物 Ni34，30mmol (4.26g) 2-异丙基-4-戊烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 8 所示。

实施例 129

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。向聚合釜中注入 500mL 的己烷，同时加入 9.3 mg (5 μmol) 配合物 Ni35，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5mL MAO (1.53mol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 8 所示。

15 实施例 130

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。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 8.3 mg (5 μmol) 配合物 Ni31，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，加入 15mL N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐的甲苯溶液 (1mmol/L 的甲苯溶液)，在 30℃下，保持 10atm 的乙烯压力，搅拌反应 30min。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 8 所示。

实施例 131

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。向聚合体系注入 500mL 的己烷，同时加入 8.3mg (5μmol) Ni31，30mmol (5.53g) 10-十一烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，6.5 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 30min。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 8 所示。

实施例 132

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。向聚合体系注入 500mL 的甲苯，同时加入 8.3mg (5μmol) Ni31，30mmol (5.10g) 2,2-二甲基-7-辛烯酸，30mL AlEt₃ (1.0mol/L 的己烷溶液)，
 5 6.5 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 30min。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 8 所示。

表 8

编号	配合物	聚合活性 $10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$	Mn (万)	共聚单体 含量 (mol %)	共聚物中是否有球形和/或类球形聚合物
实施例 116	Ni31	2.67	6.73	0.72	有
实施例 117	Ni31	3.08	7.13	1.16	有
实施例 118	Ni31	2.71	4.64	1.03	无
实施例 119	Ni31	2.52	5.37	1.09	有
实施例 120	Ni31	1.73	2.86	1.04	有
实施例 121	Ni31	3.32	7.70	1.44	有
实施例 122	Ni31	2.44	6.21	2.38	有
实施例 123	Ni32	4.64	17.26	1.02	有
实施例 124	Ni32	3.27	12.38	0.98	无
实施例 125	Ni32	4.41	15.82	1.03	有
实施例 126	Ni33	4.07	13.24	1.01	有
实施例 127	Ni34	2.42	4.67	1.02	有
实施例 128	Ni34	2.13	4.24	1.03	有
实施例 129	Ni35	3.68	7.96	1.21	有
实施例 130	Ni31	3.01	7.02	1.14	有
实施例 131	Ni31	3.02	7.14	1.15	无
实施例 132	Ni31	3.09	7.04	1.15	无

由表 81 可以看出, 本发明的催化剂催化乙烯同不饱和羧酸共聚时, 表现出较高的聚合活性, 且所得聚合物有较高的分子量。本发明催化剂的共聚活性最高可达 $4.64 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ni}) \cdot \text{h}^{-1}$ 。聚合物的分子量可根据链转移剂的加入在较宽范围内进行调控。另外, 通过调控聚合条件, 可制得颗粒形态良好的共聚产物。

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
10 请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。