

膦-酚后过渡金属配合物及其制备方法和应用

技术领域

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

背景技术

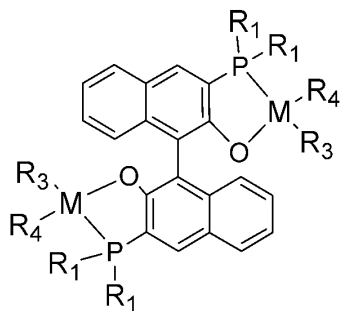
聚烯烃树脂与其它树脂材料相比具有优良的环境协调性，因此被广泛应用在工业和生
活中。聚乙烯树脂是一种重要的聚烯烃树脂。工业化的聚乙烯催化剂有 Ziegler-Natta 型催
10 化剂（参见例如 DE Pat 889229 (1953); IT Pat 545332 (1956) 和 IT Pat 536899 (1955); Chem.
Rev., 2000, 100, 1169 及该特辑相关文献），Phillips 型催化剂（参见例如 Belg. Pat. 530617
(1955); Chem. Rev. 1996, 96, 3327）和茂金属型催化剂（参见例如 W. Kaminsky, Metalorganic
Catalysts for Synthesis and Polymerization, Berlin: Springer, 1999），以及近年来快速发展的
后过渡金属配合物型的高效乙烯齐聚和聚合催化剂。例如，1995 年 Brookhart 等报道了一
15 类 α -二亚胺 Ni(II)的配合物，可以高活性的聚合乙烯。但是由于该类催化剂存在明显的“链
行走”，得到的聚合物支化度较高。此外，膦磺酸中性钯配合物是另一个经典的乙烯均/共
聚的催化剂，自 2002 年首次被 Pugh 课题组报道以来受到广泛关注。Mecking, Nozaki, Jordon
等多个课题组深入研究了该类催化剂引发乙烯的共聚反应行为以及催化机理，进一步推动
了后过渡金属催化剂的发展。

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

发明内容

本发明的目的是提供一种膦-酚后过渡金属配合物及其制备方法和应用，该膦-酚后过
25 渡金属配合物具有良好的热稳定性，特别地，该金属配合物在较高温度下仍可保持较高的
乙烯聚合活性，且所得聚合物分子量分布较窄。

为了实现上述目的，本发明一方面提供了一种膦-酚后过渡金属配合物，其结构式如
式 (I) 所示，



式 (I)

其中, M 选自VIII族金属, R₁选自取代或未取代的 C6-C20芳基, R₃和 R₄各自独立选自卤素、C1-C10烷基、P(R₅)₃、NR₆R₇和 OR₈R₉, 或者 R₃和 R₄相互连接形成八元环, 其中 R₅选自取代或未取代的 C1-C10烷基以及取代或未取代的 C6-C10芳基, R₆、R₇、R₈和 R₉各自独立选自 C1-C10烷基, 或者 R₆、R₇与 N 相互连接形成五元环或六元环, 或者 R₈、R₉与 O 相互连接形成五元环或六元环。

优选地, R₅包括 C1-C6烷基(例如甲基、乙基、丙基或其组合)、C6-C10芳基(例如苯基、苯甲基、苯乙基或其组合)或其组合。

优选地, C6-C20芳基(包括 C6-C15芳基)选自苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、二甲苯基、乙烯基苯基、蒽基、萘基、或联苯基。

优选地, 对于取代的 C6-C20芳基, 其取代基选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的烷氧基(优选 C1-C6烷氧基)、取代或未取代的 C1-C20烷基。

优选地, 对于取代的烷氧基和取代的 C1-C20烷基, 其取代基选自卤素、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。

15 优选地, 卤代选自氟代、氯代、溴代或碘代。

优选地, 卤代包括单卤代、二卤代或全卤代, 例如单氟代、二氟代或全氟代。

优选地, C1-C10烷基包括 C1-C8烷基(如 C1-C6烷基)或 C7-C10芳烷基, 所述芳烷基包括但不限于: 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。

20 优选地, C1-C20烷基包括 C1-C8烷基(如 C1-C6烷基), 优选甲基、乙基或丙基; 以及或 C6-C15芳基。

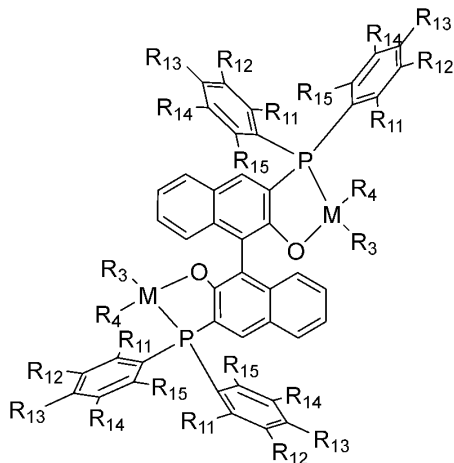
优选地, 所述 C1-C6烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基和 3,3-二甲基丁基。

25 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。

优选地, 所述卤素选自氟、氯、溴和碘。

除非另有明确说明,上述基团定义同样适用于上下文所述的其它优选或相关结构中基团的定义。

优选地,所述膦-酚后过渡金属配合物的结构式如式(II)所示,



式(II)

- 5 其中, R_{11} - R_{15} 各自独立选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的烷氧基或取代或未取代的 C1-C20 烷基; 优选地, 对于取代的烷氧基和取代的 C1-C20 烷基, 其取代基选自卤素、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, M 选自镍和钯。

- 10 优选地, R_{11} - R_{15} 各自独立选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的烷氧基或取代或未取代的 C1-C10 烷基以及取代或未取代的 C6-C15 芳基。

优选地, R_3 和 R_4 中的至少一个选自卤素以及 C1-C8 烷基, 或者 R_3 和 R_4 相互连接形成八元环。

- 15 优选地, 对于取代的烷氧基和取代的 C1-C10 烷基以及取代的 C6-C15 芳基, 取代基独立地选自卤素、羟基、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基和卤代的 C1-C6 烷氧基。

优选地, 卤代选自氟代、氯代、溴代或碘代。

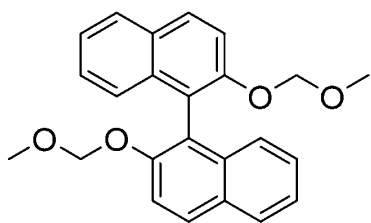
优选地, 卤代包括单卤代、二卤代或全卤代。优选地, 所述 C1-C6 烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基和 3,3-二甲基丁基。

- 20 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。

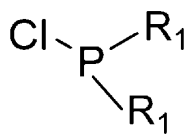
优选地, 所述卤素选自氟、氯、溴和碘。本发明第二方面提供了一种制备上述膦-酚后过渡金属配合物的方法, 该方法包括:

(1) 将式 (III) 所示的化合物与式 (IV) 所示的化合物进行反应, 生成配体;

(2) 将所述配体与 M 金属化合物进行反应;



式 (III)



式 (IV)

其中, M 金属选自VIII 族金属, 优选为镍和/或钯; R₁ 的定义与前文描述的相同。

- 5 优选地, 所述 M 金属化合物选自所述 M 金属化合物选自二甲基二吡啶镍、双(1,5-环辛二烯)镍、二氯四吡啶镍、乙二醇二甲醚溴化镍、乙二醇二甲醚氯化镍、二氯二(三甲基膦)合镍、二(吡啶)二[(三甲硅基)甲基]镍、氯(苯基)(N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺)镍、二苄基二吡啶镍、苯基(三甲基膦)溴化镍、苯基(三乙基膦)氯化镍、二苄基二(三甲基膦)合镍、二氯二(三甲基膦)合镍、二甲基二吡啶合钯、二氯二吡啶钯、二(吡啶)二[(三甲硅基)甲基]钯、二苄基二吡啶钯和甲基-1,5-环辛二烯-氯化钯中的至少一种。

优选地, 步骤 (2) 的反应在反应溶剂的存在下进行, 所述反应溶剂为四氢呋喃。

本发明第三方面提供了上述膦-酚后过渡金属配合物在烯烃聚合中的应用。

本发明第四方面提供了一种烯烃聚合方法, 包括在上述膦-酚后过渡金属配合物的存在下进行烯烃聚合反应。

- 15 优选地, 所述烯烃聚合反应的温度为-78°C~200°C, 优选为-20°C~150°C, 压力为0.01~10MPa, 优选 0.01~5MPa。

本发明所述的膦-酚后过渡金属配合物用作烯烃聚合催化剂, 具有较高的均/共聚合活性, 能够实现较高温度下催化烯烃聚合, 制备的烯烃聚合物具有明显较高的分子量。

与现有技术相比, 本发明的技术方案具有以下优点:

- 20 (1) 本发明所述的膦-酚后过渡金属配合物合成方法简单易行。
- (2) 本发明所述的膦-酚后过渡金属配合物能高活性地催化乙烯聚合, 特别是, 可在较高聚合温度下仍保持较高的聚合活性。
- (3) 本发明所述的膦-酚后过渡金属配合物作为烯烃聚合催化剂具有更高的乙烯与 α -烯烃或极性单体的共聚合性能。

25

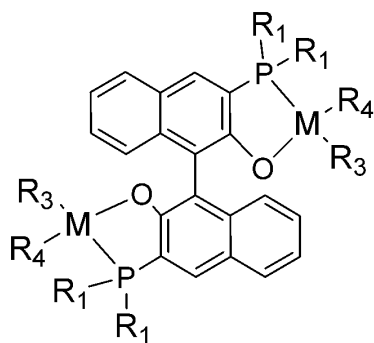
具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是, 此处所描述的具体实施

方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

- 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

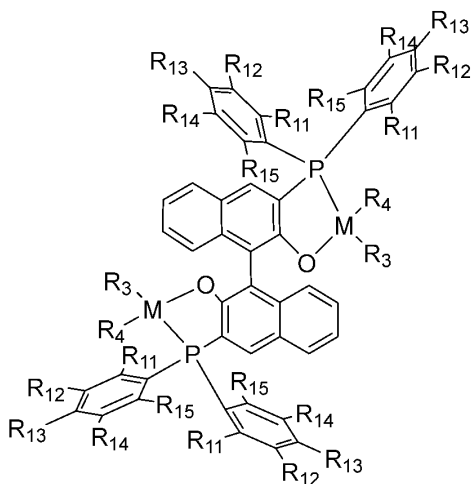
本发明所述的膦-酚后过渡金属配合物的结构式如式 (I) 所示，



式 (I)。

- 其中，M 选自VIII 族金属，R₁ 选自取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基，R₃ 和 R₄ 各自独立选自卤素、C₁-C₁₀ 烷基、P(R₅)₃、NR₆R₇ 和 OR₈R₉，或者 R₃ 和 R₄ 相互连接形成八元环，其中 R₅ 选自取代或未取代的 C₁-C₁₀ 烷基以及取代或未取代的 C₆-C₁₀ 芳基，R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 各自独立选自 C₁-C₁₀ 烷基，或者 R₆、R₇ 与 N 相互连接形成五元环或六元环，或者 R₈、R₉ 与 O 相互连接形成五元环或六元环。

在较优选的实施方式中，所述膦-酚后过渡金属配合物的结构式如式 (II) 所示，



式 (II)

- 其中，R₁₁-R₁₅ 各自独立选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的烷氧基或取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基。在优选情况下，R₁₁-R₁₅ 各自独立选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的 C₁-C₆ 烷氧基或取代或未取代的 C₁-C₁₀ 烷基以及取代或未取代的 C₆-C₁₅ 芳基。

在式(I)和式(II)中,优选情况下,M选自镍和钯。

在式(I)和式(II)中,优选情况下,R₃和R₄中的至少一个选自卤素以及C1-C8烷基,或者R₃和R₄相互连接形成八元环。在一种实施方式中,R₃和R₄各自独立选自卤素以及C1-C8烷基(如C1-C8烷基或芳基)。在另一种实施方式中,R₃选自卤素以及C1-C8
5 烷基(如C1-C8烷基或芳基),R₄选自P(R₅)₃、NR₆R₇和OR₈R₉,其中R₅选自取代或未取代的C1-C10烷基以及取代或未取代的C6-C10芳基,R₆、R₇、R₈和R₉各自选自C1-C6烷基,并且R₆、R₇与N相互连接形成五元环或六元环,R₈、R₉与O相互连接形成五元环或六元环。在再一种实施方式中,R₃和R₄相互连接形成八元环。

在本发明中,当R₃和R₄相互连接形成八元环时,R₃、R₄可以相互连接形成环辛烯等。

10 当R₃和/或R₄各自独立选自P(R₅)₃时,例如可以为PMe₃、PPh₃、PEt₃等。当R₃和/或R₄各自独立选自NR₆R₇时,例如可以为吡啶(C₅H₅N)、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶等。当R₃和/或R₄各自独立选自OR₈R₉时,例如可以为四氢呋喃(C₄H₈O)、2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃、2,5-二甲基四氢呋喃、2,2-二甲基四氢呋喃等。在本文中,“Me”是指甲基,“Ph”是指苯基,“Et”是指乙基。

15 在本发明中,“取代或未取代的”中的“取代”是指含有取代基,这里的取代基可以独立地选自卤素、羟基、C1-C6烷基、卤代的C1-C6烷基、C1-C6烷氧基和卤代的C1-C6烷氧基。优选地,卤代选自氟代、氯代、溴代或碘代。

在本发明中,烷基(如C1-C6烷基、C1-C8烷基或C1-C10烷基)可以独立地选自甲基、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-
20 二甲基丁基。

在本发明中,烷氧基(如C1-C6烷氧基)可以独立地选自甲氧基、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。

在本发明中,芳基(如C6-C10芳基或C6-C15芳基)可以独立地选自苯基、4-甲基
25 苯基、4-乙基苯基、二甲基苯基、乙烯基苯基、蒎基、萘基、或联苯基等。

在本发明中,所述卤素独立地选自氟、氯、溴和碘。

在进一步优选的实施方式中,所述膦-酚后过渡金属配合物选自由以下配合物所组成的组中,

配合物1:式(II)所示配合物,其中M为Ni,R₁₁-R₁₅为H,R₃为甲基,R₄为吡啶(此
30 时,吡啶上的N与金属Ni形成配位);

配合物2:式(II)所示配合物,其中M为Ni,R₁₁-R₁₅为F,R₃为甲基,R₄为吡啶;

- 配合物 3: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 配合物 4: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 5 配合物 5: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 配合物 6: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 配合物 7: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 F, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 10 配合物 8: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 Cl, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 配合物 9: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为甲基, R₁₂ 和 R₁₄ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 15 配合物 10: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 配合物 11: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 配合物 12: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 20 配合物 13: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 配合物 14: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 和 R₁₅ 为甲氧基, R₁₂-R₁₄ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 25 配合物 15: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲氧基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;
- 配合物 16: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁-R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 配合物 17: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 和 R₁₅ 为 F, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 配合物 18: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 30 配合物 19: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基,

- R₄为PMe₃;
- 配合物 20: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 配合物 21: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为-CF₃, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 5 配合物 22: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 F, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 配合物 23: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 Cl, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 10 配合物 24: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为甲基, R₁₂ 和 R₁₄ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 配合物 25: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 配合物 26: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 15 配合物 27: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 配合物 28: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为-CF₃, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 20 配合物 29: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 和 R₁₅ 为甲氧基, R₁₂-R₁₄ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 配合物 30: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲氧基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;
- 配合物 31: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁-R₁₅ 为 H, R₃、R₄ 相互连接形成环辛烯;
- 25 配合物 32: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃、R₄ 相互连接形成环辛烯;
- 配合物 33: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃、R₄ 相互连接形成环辛烯;
- 30 配合物 34: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃、R₄ 相互连接形成环辛烯;

- 配合物 35: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{12} 和 R_{14} 为 $-CF_3$, R_{11} 、 R_{13} 和 R_{15} 为 H, R_3 、 R_4 相互连接形成环辛烯;
- 配合物 36: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 和 R_{15} 为甲氧基, R_{12} - R_{14} 为 H, R_3 、 R_4 相互连接形成环辛烯;
- 5 配合物 37: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 为甲氧基, R_{12} - R_{15} 为 H, R_3 、 R_4 相互连接形成环辛烯;
- 配合物 38: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} - R_{15} 为 H, R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃 (此时, 四氢呋喃上的 O 与金属 Ni 形成配位);
- 配合物 39: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} - R_{15} 为 F, R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;
- 10 配合物 40: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 为苯基, R_{12} - R_{15} 为 H, R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;
- 配合物 41: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 为甲基, R_{12} - R_{15} 为 H, R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;
- 配合物 42: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{13} 为甲基, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H,
- 15 R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;
- 配合物 43: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{13} 为 $-CF_3$, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H, R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;
- 配合物 44: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{13} 为 F, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H, R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;
- 20 配合物 45: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{13} 为 Cl, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H, R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;
- 配合物 46: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 、 R_{13} 和 R_{15} 为甲基, R_{12} 和 R_{14} 为 H, R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;
- 配合物 47: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{13} 为甲氧基, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H,
- 25 R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;
- 配合物 48: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{12} 和 R_{14} 为甲基, R_{11} 、 R_{13} 和 R_{15} 为 H, R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;
- 配合物 49: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{12} 和 R_{14} 为甲基, R_{13} 为甲氧基, R_{11} 和 R_{15} 为 H, R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;
- 30 配合物 50: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{12} 和 R_{14} 为 $-CF_3$, R_{11} 、 R_{13} 和 R_{15} 为 H, R_3 为 Cl, R_4 为四氢呋喃;

- 配合物 51: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 和 R₁₅ 为甲氧基, R₁₂-R₁₄ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;
- 配合物 52: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲氧基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;
- 5 配合物 53: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁-R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 配合物 54: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁-R₁₅ 为 F, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 配合物 55: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 配合物 56: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 10 配合物 57: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 配合物 58: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 15 配合物 59: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 F, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 配合物 60: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 Cl, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 配合物 61: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为甲基, R₁₂ 和 R₁₄ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 20 配合物 62: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 配合物 63: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 25 配合物 64: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 配合物 65: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 配合物 66: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 和 R₁₅ 为甲氧基, R₁₂-R₁₄ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;
- 30 配合物 67: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲氧基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br,

R₄为四氢呋喃;

配合物 68: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 69: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁-R₁₅ 为 F, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 70: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基,

5 R₄ 为吡啶;

配合物 71: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基,

R₄ 为吡啶;

配合物 72: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁ 为甲基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基,

R₄ 为吡啶;

10 配合物 73: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₃ 为甲基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H,

R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 74: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₃ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H,

R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 75: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₃ 为 F, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃

15 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 76: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₃ 为 Cl, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃

为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 77: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为甲基, R₁₂ 和 R₁₄ 为 H,

R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

20 配合物 78: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H,

R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 79: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H,

R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 80: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁ 和

25 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 81: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₂ 和 R₁₄ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H,

R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 82: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁ 和 R₁₅ 为甲氧基, R₁₂-R₁₄ 为 H, R₃ 为

甲基, R₄ 为吡啶;

30 配合物 83: 式(II)所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁ 为甲氧基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基,

R₄ 为吡啶;

配合物 84: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R_{11} - R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为 Cl;

配合物 85: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R_{11} 为苯基, R_{12} - R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为 Cl;

配合物 86: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R_{13} 为甲氧基, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为 Cl;

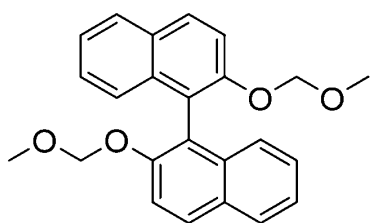
配合物 87: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R_{12} 和 R_{14} 为 $-CF_3$, R_{11} 、 R_{13} 和 R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为 Cl;

配合物 88: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R_{11} 和 R_{15} 为甲氧基, R_{12} - R_{14} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为 Cl;

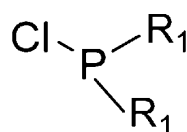
配合物 89: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R_{11} 为甲氧基, R_{12} - R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为 Cl。

上述磷-酚后过渡金属配合物的方法可以包括:

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



式 (III)



式 (IV)

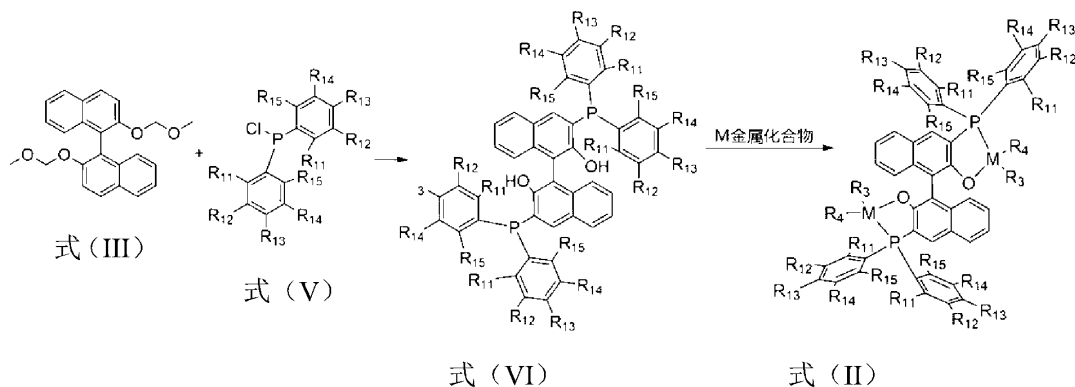
其中, M 金属选自 VIII 族金属, 优选为镍和/或钯; R_1 的定义与前文描述的相同。

在本发明所述的方法中, 所述 M 金属化合物可以选自二甲基二吡啶镍 (Py_2NiMe_2)、
 双(1,5-环辛二烯)镍 ($Ni(COD)_2$)、二氯四吡啶镍 ($Ni_2Cl_2Py_4$)、乙二醇二甲醚溴化镍
 ($(DME)NiBr_2$)、乙二醇二甲醚氯化镍 ($(DME)NiCl_2$)、二氯二(三甲基膦)合镍
 ($NiCl_2(PMe_3)_2$)、二(吡啶)二[(三甲硅基)甲基]镍 ($Ni(Py)_2(CH_2SiMe_3)_2$)、氯(苯基)(N,N',N'',N'-
 四甲基-1,2-乙二胺)镍 ($NiArBr(TMEDA)$)、二苄基二吡啶镍 ($Ni(CH_2Ph)_2Py_2$)、苯基(三
 甲基膦)溴化镍 ($NiPhBr(PMe_3)_2$)、苯基(三乙基膦)氯化镍 ($NiPhCl(PEt_3)_2$)、二苄基二(三甲
 基膦)合镍 ($NiPh_2(PMe_3)_2$)、二氯二(三甲基膦)合镍 ($NiCl_2(PMe_3)_2$)、二甲基二吡啶合钯
 ($Pd(Me)_2Py_2$)、二氯二吡啶钯 ($PdCl_2Py_2$)、二(吡啶)二[(三甲硅基)甲基]钯
 ($Pd(Py)_2(CH_2SiMe_3)_2$)、二苄基二吡啶钯 ($Pd(CH_2Ph)_2Py_2$) 和甲基-1,5-环辛二烯-氯化钯
 ($Pd(COD)ClMe$) 中的至少一种。

在本发明所述的方法中, 步骤 (2) 的反应在反应溶剂的存在下进行。在具体的实施

方式中, 所述反应溶剂可以选自甲苯和四氢呋喃。在优选情况下, 所述反应溶剂为四氢呋喃。

在较优选的实施方式中, 步骤(1)和步骤(2)的反应过程如下反应式所示。



其中, M、R₃、R₄、R₁₁-R₁₅的定义与前文描述的相同。

在一种具体实施方式中, 步骤(1)的制备过程包括: 在保护气体(如氮气)氛围中, 将式(III)所示的化合物溶解于无水乙醚中, 室温下加入拔氢剂(如正丁基锂), 室温下搅拌, 添加四氢呋喃, 将得到的含有沉淀物的黑色溶液进一步搅拌; 接着加入式(V)所示的化合物, 室温下搅拌, 添加 NH₄Cl 水溶液淬灭; 然后用乙酸乙酯萃取有机相, 将得到的有机相用无水硫酸钠干燥, 用二氯甲烷/己烷重结晶, 得到黄色晶体化合物; 之后加入甲醇、浓盐酸, 回流反应, 反应完成后去除有机溶剂, 将产物溶于乙酸乙酯, 加入 NaHCO₃ 水溶液中和, 萃取有机相, 接着依次进行干燥、过滤、浓缩、柱层析, 得到配体。

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

本发明还提供了上述膦-酚后过渡金属配合物在烯烃聚合中的应用。优选地, 所述烯烃包括乙烯和含极性基团的 α -烯烃。

本发明所述的膦-酚后过渡金属配合物可以作为催化剂用于烯烃的均聚合或共聚合反应, 特别适用于乙烯均聚合或乙烯与其它 α -烯烃以及带有羟基、羧基、酯基等极性官能团的烯烃的共聚合反应, 其中 α -烯烃独立地选自丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯和 4-甲基-1-戊烯中的至少一种。带有极性官能团的烯烃是含有一个或多个羟基、羧基、酯基的乙烯基单体, 同一分子乙烯基单体中可以含有多个不同的极性基团。

在本发明中, α -烯烃聚合物的制备方法的另一实施方式是 (a) α -烯烃和 (b) (甲基)

丙烯酸酯单体、乙烯基单体或烯丙基单体在上述膦-酚后过渡金属配合物的存在下进行共聚合反应。本发明中的(甲基)丙烯酸酯单体由通式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_{31})\text{CO}_2(\text{R}_{32})$ 表示, 其中, R_{31} 可以为 H 或 C1-C10 烷基, 其可具有支链、环和/或不饱和键; R_{32} 可以为 C1-C30 烷基, 其可具有支链、环和/或不饱和键, 并且 R_{32} 可在其中任何位置含有杂原子。当 R_{31} 的碳原子数是 11 以上时, 倾向于较少显示聚合活性。因此, R_{31} 为 H 或 C1-C10 烷基。优选情况下, R_{31} 为 H 或 C1-C5 烷基。更优选地, R_{31} 为 H 或甲基。

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

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

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

在本发明中, 所述烯烃为 C2-C16 烯烃。优选地, 所述烯烃选自乙烯以及具有 3-16 个碳原子的 α -烯烃或环烯烃。所述环烯烃包括但不限于: 环丁烯、环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、降冰片烯等。

本发明还提供了一种烯烃聚合方法, 包括在上述膦-酚后过渡金属配合物的存在下进行烯烃聚合反应。所述烯烃聚合反应可以为均聚或共聚。

所述烯烃聚合反应的温度可以为 $-78^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$, 优选为 $-20^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$, 压力可以为 $0.01\sim 10\text{MPa}$, 优选 $0.01\sim 5\text{MPa}$ 。在这里, “压力”是指聚合体系中的乙烯压力, 用绝对压力表示。

在本发明所述的烯烃聚合方法中, 所述烯烃为 C2-C16 烯烃。

根据本发明的一种实施方式，所述烯烃包括 C2-C16 的 α -烯烃或环烯烃。

根据本发明的一种实施方式，所述烯烃包括乙烯。

根据本发明的一种实施方式，所述烯烃包括乙烯和含有极性基团的 α -烯烃或环烯烃。

根据本发明的一种实施方式，所述烯烃聚合反应由烯烃单体在溶剂内进行，聚合用溶

- 5 剂选自烷烃、芳香烃和卤代烃中的一种或多种。具体地，所述聚合用溶剂选自己烷、戊烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、氯仿、氯苯和二氯乙烷中的一种或多种，优选为己烷、甲苯和庚烷中的一种或多种。

- 在本发明中，烷基是指直链烷基、支链烷基或环烷基，包括但不限于：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、
10 正己基、正庚基、正辛基、正癸基、环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-正丙基环己基和 4-正丁基环己基。

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

- 在本发明中，芳烷基的实例包括但不限于：苯基甲基、苯基乙基、苯基正丙基、苯基
15 异丙基、苯基正丁基和苯基叔丁基。

在本发明中，烷芳基的实例包括但不限于：甲苯基、乙苯基、正丙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基和叔丁基苯基。

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

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

以下实施例和对比例中所使用的分析表征仪器和测试方法如下：

- (1) 核磁共振仪：Bruker DMX 300 (300 MHz)，以四甲基硅烷(TMS)为内标。
- 25 (2) 聚合物的分子量及分子量分布 PDI ($PDI = M_w/M_n$)：采用 PL-GPC220 色谱仪，以三氯苯为溶剂，在 150°C 下测定（其中，标样：PS，流速：1.0 mL/min，色谱柱：3×PLgel 10um M1×ED-B，300×7.5nm）。
- (3) 活性测量方法：聚合物经盐酸乙醇溶液洗涤，真空干燥，称得聚合物的重量。聚合活性的计算方法为：聚合物重量(g)/金属(mol)×60/聚合时间(min)。
- 30 (4) 聚合物的共聚单体含量分析：采用 1H NMR、 ^{13}C NMR 谱测定，在 400MHz Bruker Avance 400 核磁共振波谱仪上，利用 10mm PASEX 13 探针，在 120°C 下以 1,2,4-三氯苯溶

解聚合物样品，分析测试得到。

实施例 1

配合物 1：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ni，R₁₁-R₁₅ 为 H，R₃ 为甲基，R₄ 为吡啶。

5 在氮气氛围中，将式 (III) 所示化合物 (11.23g, 30mmol, S 型) 溶解于无水乙醚 (150mL) 中，室温下滴加正丁基锂溶液 (2.7M, 33.3mL, 90mmol)，室温下搅拌 4h，添加四氢呋喃 (150mL)，将得到的含有沉淀物的黑色溶液进一步搅拌 1h。在 0°C 下添加氯化二苯基膦 (PPh₂Cl) (90mmol, 16.7mL)。室温下搅拌 1h 后，添加 NH₄Cl 水溶液 (5mL) 淬灭。用乙酸乙酯萃取有机相，将得到的有机相用无水硫酸钠进行干燥，用二氯甲烷/己烷重结晶，
10 得到黄色晶体化合物 (15.54 g)。加入甲醇 (100mL)、5mL 浓盐酸 (37wt%)，回流反应 16h，用薄层色谱法 (TLC) 跟踪反应完成后，去除有机溶剂，将产物溶于乙酸乙酯，加入 NaHCO₃ 水溶液中和，萃取有机相，用无水 MgSO₄ 干燥，过滤，浓缩，柱层析 (二氯甲烷为溶剂) 得到配体 L₁，产率为 67 %。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.41 (s, 2H), 7.13-7.15 (m, 2H), 7.24-7.29 (m, 4H), 7.38-7.45 (m, 22H), 7.62-7.64 (m, 2H). ³¹P NMR (162
15 MHz, CDCl₃): δ = -17.19 (s)。高分辨质谱测试：理论计算值为：654.19；测量值为：655.20。

在氮气氛围中，将配体 L₁ (0.654g, 1mmol) 和金属镍源 (Py₂NiMe₂) (0.49g, 2mmol) 分别溶于甲苯 (10mL) 中。之后将配体溶液逐滴滴入金属镍源溶液中，剧烈搅拌，室温下反应 10h，过滤得到棕黄色溶液，浓缩溶剂，-30°C 冷冻结晶，得到萘酚-膦中性镍配合物 1，产率为 76 %。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ: 7.92 (m, 8H), 7.58-7.63 (m, 2H), 7.32-7.50 (m, 22H),
20 7.22-7.34 (m, 4H), 7.10-7.15 (m, 2H), 6.60 (m, 2H), -0.41 (d, 6H). ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ: 30.98。元素分析测试 C₅₆H₄₆N₂Ni₂O₂P₂：理论计算值为：C, 70.19; H, 4.84; N, 2.92; 测试值为：C, 69.94; H, 4.92; N, 2.84。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入 9.6mg (10μmol) 配合物 1。在 50°C 下，保持 10atm
25 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 20min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 2

30 配合物 1：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ni，R₁₁-R₁₅ 为 H，R₃ 为甲基，R₄ 为吡啶。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换

3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷，加入 9.6mg (10 μ mol)配合物 1。在 70℃下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

5

实施例 3

配合物 1：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ni，R₁₁-R₁₅ 为 H，R₃ 为甲基，R₄ 为吡啶。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷，加入 9.6mg (10 μ mol)配合物 1。在 100℃下，保持 14atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 4

15 配合物 1：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ni，R₁₁-R₁₅ 为 H，R₃ 为甲基，R₄ 为吡啶。

将装有机械搅拌的 100mL 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 50mL 的甲苯，0.9mL (10mmol)丙烯酸甲酯，加入 9.6mg (10 μ mol)配合物 1。在 70℃下，保持 15atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 60min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 5

配合物 1：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ni，R₁₁-R₁₅ 为 H，R₃ 为甲基，R₄ 为吡啶。

25 将装有机械搅拌的 100mL 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 50mL 的甲苯，1.4mL (10mmol)丙烯酸丁酯，加入 9.6mg (10 μ mol)配合物 1。在 70℃下，保持 15atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 60min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 6

30 配合物 16：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ni，R₁₁-R₁₅ 为 H，R₃ 为苯基，R₄ 为 PMe₃。

按照实施例 1 中的方法制备配体 L₁。

在氮气氛围中，将配体 L₁ (0.654g, 1mmol)、PMe₃ (1mol/L, 2mL)溶于 20mL 甲苯，在 0°C下滴入 Ni(COD)₂ (0.55g, 2mmol)的 30mL 甲苯溶液。常温下反应 16h, 50°C加热 2h, 蒸干溶剂。加入 5mL 甲苯，过滤，加入 100mL 庚烷，冷冻重结晶，得到配合物 16，产率
5 为 72%。元素分析测试 C₆₂H₅₈Ni₂O₂P₄：理论计算值为：C, 69.18; H, 5.43; 测试值为：C, 79.02; H, 5.71。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入 10.8mg (10μmol)配合物 16。在 50°C下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 20min，所得产物为 C₄-C₂₄ 的齐聚物。

10

实施例 7

配合物 53：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ni，R₁₁-R₁₅ 为 H，R₃ 为 Br，R₄ 为四氢呋喃。

按照实施例 1 中的方法制备配体 L₁。

15 在氮气氛围中，将配体 L₁ (0.654g, 1mmol)溶解于四氢呋喃中，加入过量 NaH (0.072g, 3mmol)，室温下搅拌 10h，过滤除去 NaH。滴入(DME)NiBr₂ (0.617g, 2mmol)四氢呋喃溶液，常温下反应过夜，抽干溶剂，加入二氯甲烷 (40mL) 溶解，过滤去除滤饼，滤液浓缩，加入庚烷重结晶，得到配合物 53，产率为 79%。元素分析测试 C₅₂H₄₆Br₂Ni₂O₄P₂：理论计算值为：C, 58.15; H, 4.32; 测试值为：C, 58.01; H, 4.53。

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 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入 10.7mg (10μmol)配合物 53。在 30°C下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 20 min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

25

实施例 8

配合物 53：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ni，R₁₁-R₁₅ 为 H，R₃ 为 Br，R₄ 为四氢呋喃。

30 将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷，加入 10.7mg (10μmol)配合物 53。在 80°C下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚

合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 9

5 配合物 53: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁-R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃。

将装有机械搅拌的 100mL 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 50mL 的甲苯, 0.9mL (0.01mol) 丙烯酸甲酯, 加入 10.7mg (10μmol) 配合物 53。在 70°C 下, 保持 15atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 60min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚合物, 聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 10

15 配合物 65: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃。

在氮气氛围中, 将式 (III) 所示化合物 (3.74g, 10mmol, R 型) 溶解于无水乙醚 (120mL) 中, 室温下滴加正丁基锂溶液 (2.7M, 11.1mL, 30mmol), 室温下搅拌 4h, 添加四氢呋喃 (120mL), 将得到的含有沉淀物的黑色溶液进一步搅拌 1h。在 0°C 下添加双(3,5-二(三氟甲基)苯基)氯膦 (30mmol, 14.78g)。室温下搅拌 1h 后, 添加 NH₄Cl 水溶液 (5mL) 淬灭。用乙酸乙酯萃取有机相, 将得到的有机相用无水硫酸钠进行干燥, 用二氯甲烷/己烷重结晶, 得到白色晶体化合物。加入甲醇 (100mL)、5mL 浓盐酸 (37wt%), 回流反应 16h, 用 TLC 跟踪反应完成后, 去除有机溶剂, 将产物溶于乙酸乙酯, 加入 NaHCO₃ 水溶液中和, 萃取有机相, 用无水 MgSO₄ 干燥, 过滤, 浓缩, 柱层析 (二氯甲烷为溶剂) 得到配体 L₂ 4.78g, 产率为 40%。¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ: 9.10 (s, 2H), 8.17 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 8.08 (dd, J = 13.3, 6.5 Hz, 8H), 7.81 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.56 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.27 (dd, 4H), 6.90 (d, J = 8.2 Hz, 2H)。高分辨质谱测试: 理论计算值为: 1198.09; 测试值为: 1198.95。³¹P NMR (162 MHz, DMSO): δ = -8.37 (s)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.14 (s, 2H), 7.08-7.11 (m, 2H), 7.41-7.46 (m, 4H), 7.63 (d, 2H), 7.78-7.81 (m, 2H), 7.84 (d, 4H), 7.86 (d, 4H), 7.91 (s, 2H), 7.94 (s, 2H)。

30 在氮气氛围中, 将配体 L₂ (1.20g, 1mmol) 溶解于四氢呋喃中, 加入过量 NaH (0.072g, 3mmol), 室温下搅拌 10h, 过滤除去 NaH。滴入 (DME)NiBr₂ (0.617g, 2mmol) 四氢呋喃溶

液，常温下反应过夜，抽干溶剂，加入二氯甲烷（40mL）溶解，过滤去除滤饼，滤液浓缩，加入庚烷重结晶，得到配合物 65，产率为 76%。元素分析测试 $C_{60}H_{38}Br_2F_{24}Ni_2O_4P_2$ ：理论计算值为：C, 44.54; H, 2.37; 测试值为：C, 44.31; H, 2.51。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入 8.1mg (5 μ mol) 配合物 65。在 30°C 下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 20min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

10 实施例 11

配合物 65：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ni， R_{12} 和 R_{14} 为 $-CF_3$ ， R_{11} 、 R_{13} 和 R_{15} 为 H， R_3 为 Br， R_4 为四氢呋喃。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷，加入 8.1mg (5 μ mol) 配合物 65。在 80°C 下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 12

20 配合物 65：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ni， R_{12} 和 R_{14} 为 $-CF_3$ ， R_{11} 、 R_{13} 和 R_{15} 为 H， R_3 为 Br， R_4 为四氢呋喃。

将装有机械搅拌的 100mL 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 50mL 的甲苯，0.9mL (10mmol) 丙烯酸甲酯，加入 8.1mg (5 μ mol) 配合物 65。在 50°C 下，保持 15atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 60min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

实施例 13

30 配合物 11：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ni， R_{12} 和 R_{14} 为甲基， R_{11} 、 R_{13} 和 R_{15} 为 H， R_3 为甲基， R_4 为吡啶。

其合成步骤同上述实施例 1 中的配合物 1 相似，将氯化二苯基膦替换为氯二(3,5-二甲

基苯基)膦。

在氮气氛围中,将式(III)所示化合物(3.74g, 10mmol, R 型)溶解于无水乙醚(120mL)中,室温下滴加正丁基锂溶液(2.5M, 12mL, 30mmol),室温下搅拌 4h,添加四氢呋喃(120mL),将含有沉淀物的黑色溶液进一步搅拌 1h。在 0℃下添加氯二(3,5-二甲基苯基)膦(30mmol, 8.30g)。室温下搅拌 1h 后,添加 NH₄Cl 水溶液(5mL)淬灭。用乙酸乙酯萃取有机相,将得到的有机相用无水硫酸钠进行干燥,用二氯甲烷/己烷重结晶,得到白色晶体化合物。加入甲醇(100mL)、5mL 浓盐酸(37wt%),回流反应 16h,用 TLC 跟踪反应完成后,去除有机溶剂,将产物溶于乙酸乙酯,加入 NaHCO₃ 水溶液中和,萃取有机相,用无水 MgSO₄ 干燥,过滤,浓缩,柱层析(二氯甲烷为溶剂)得到配体 L₃,产率为 58%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 2.28 (s, 24H), 5.43 (s, 2H), 6.96–7.05 (m, 12H), 7.17 (m, 2H), 7.24–7.29 (m, 4H), 7.43 (d, 2H), 7.65 (m, 2H)。高分辨质谱测试:理论计算值为: 766.31; 测试值为: 767.32。³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ = -15.4 (s)。

在氮气氛围中,将配体 L₃ (0.77g, 1mmol)溶解于四氢呋喃中,加入过量 NaH (0.072g, 3mmol),室温下搅拌 10h,过滤除去 NaH。滴入(DME)NiBr₂ (0.617g, 2mmol)四氢呋喃溶液,常温下反应过夜,抽干溶剂,加入二氯甲烷(40mL)溶解,过滤去除滤饼,滤液浓缩,加入庚烷重结晶,得到配合物 11,产率为 76%。元素分析测试 C₆₀H₆₂Br₂Ni₂O₄P₂: 理论计算值为: C, 60.75; H, 5.27; 测试值为: C, 60.37; H, 5.51。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h,趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的甲苯,加入 11.8mg (10μmol)配合物 11。在 50℃下,保持 10atm 的乙烯压力,剧烈搅拌反应 20min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和,得到聚乙烯,聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 14

配合物 68: 式(II)所示配合物,其中 M 为 Pd, R₁₁-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶。按照实施例 1 中的方法制备配体 L₁。

在氮气氛围中,将配体 L₁ (0.65g, 1mmol)溶于甲苯(20mL)中,滴入金属钯源(TMEDA)PdMe₂ (0.51g, 2 mmol) 的甲苯(15mL)溶液中。之后将配体溶液逐滴滴入金属钯源溶液中,剧烈搅拌,室温下反应 5h,加入 0.6mL 吡啶,反应过夜,过滤得黑色溶液。真空除去溶剂,得到钯配合物 68,产率为 84%。¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ: 8.92(m, 4H), 7.79 (m, 6H), 7.33 (m, 2H), 7.07-7.18 (m, 22H), 6.94-7.00 (m, 4H), 6.81-6.86(m, 2H), 0.73(d,

6H)。元素分析测试 $C_{56}H_{46}N_2O_2P_2Pd_2$: 理论计算值为: C, 63.83; H, 4.40; N, 2.66; 测试值为: C, 63.62; H, 4.60; N, 2.73。

将装有机械搅拌的 100mL 玻璃聚合管在 130°C连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 5.0mL 的甲苯, 5.0mL 的降冰片烯, 加入 4.2mg (4 μ mol) 配合物 68。加入 40 μ mol $B(C_6F_5)_3$, 60°C下剧烈搅拌反应 10min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚降冰片烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 15

10 配合物 62: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{13} 为甲氧基, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H, R_3 为 Br, R_4 为四氢呋喃。

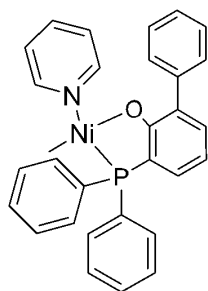
在氮气氛围中, 将式 (III) 所示化合物 (3.74g, 10mmol, S 型) 溶解于无水乙醚 (120mL) 中, 室温条件下滴加正丁基锂己烷溶液 (2.7M, 11.1mL, 30mmol), 室温下搅拌 4h, 添加四氢呋喃 (120mL), 将得到的含有沉淀物的黑色溶液进一步搅拌 1h。在 0°C下添加二(4-
15 甲氧基)氯化磷 (30mmol, 8.42g)。室温下搅拌 1h 后, 添加 NH_4Cl 水溶液 (5mL) 淬灭。用乙酸乙酯萃取有机相, 将得到的有机相用无水硫酸钠进行干燥, 用二氯甲烷/己烷重结晶, 得到白色晶体化合物。加入甲醇 (100mL)、5mL 浓盐酸 (37wt%), 回流反应 16h, 用 TLC 跟踪反应完成后, 去除有机溶剂, 将化合物溶于乙酸乙酯, 加入 $NaHCO_3$ 水溶液中和, 萃取有机相, 用无水 $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 浓缩, 柱层析 (二氯甲烷为溶剂) 得到配体 L_4 ,
20 产率为 56 %。元素分析测试 $C_{48}H_{40}O_6P_2$: 理论计算值为: C, 74.41; H, 5.20; 测试值为: C, 74.32; H, 5.38。

在氮气氛围中, 将配体 L_4 (0.77g, 1mmol) 溶解于四氢呋喃中, 加入过量 NaH (0.072g, 3mmol), 室温下搅拌 10 h, 过滤除去 NaH。滴入 (DME)NiBr₂ (0.617g, 2mmol) 四氢呋喃溶液, 常温下反应过夜, 抽干溶剂, 加入二氯甲烷 (40mL) 溶解, 过滤去除滤饼, 滤液浓
25 缩, 加入庚烷重结晶, 得到配合物 62, 产率为 77%。元素分析测试 $C_{56}H_{54}Br_2Ni_2O_8P_2$: 理论计算值为: C, 56.32; H, 4.56; 测试值为: C, 56.31; H, 5.11。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入 6.0mg (5 μ mol) 配合物 62。在 30°C下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 20min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚
30 合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

对比例 1

10atm 乙烯：将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷，再加入 5.0ml 甲基铝氧烷(MAO)(1.53mol/L
5 的甲苯溶液)，加入 10.1mg (20μmol)配合物 A（合成过程参考文献 Acta Agron. Sin. 2012, 29, 1381;ACS Catalysis 2021, 11, 5, 2902-2911），在 70°C下，保持 10atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。



配合物 A

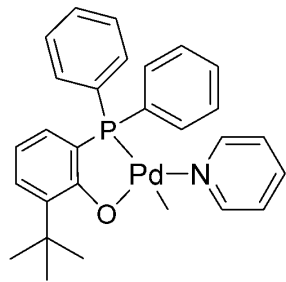
10

对比例 2

将装有机械搅拌的 100mL 不锈钢聚合釜在 130°C连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 50mL 的甲苯，0.9mL (10.0mmol)丙烯酸甲酯，加入 10.1mg (10μmol)配合物 A。在 70°C下，保持 15atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 60min。用 10wt%盐酸酸化的
15 的乙醇溶液中和，得到聚合物，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布、聚合活性和共聚单体含量的测试数据如表 1 所示。

对比例 3

将装有机械搅拌的 100mL 玻璃聚合管在 130°C连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 5.0mL 的甲苯，5.0mL 的降冰片烯，加入 4.3mg (8μmol)配合物 B（合成过程参考文献 Appl Organometal Chem. 2017; e4013）。加入 40μmol B(C₆F₅)₃，60°C
20 下剧烈搅拌反应 10min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚降冰片烯，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。



配合物 B

表 1

实施例	配合物	聚合活性 (g/molcat·h)	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	共聚单体含 量(mol%)
实施例 1	配合物 1	4.8×10^5	5.8	2.0	-
实施例 2	配合物 1	9.2×10^6	3.1	2.0	-
实施例 3	配合物 1	5.2×10^6	2.1	2.1	-
实施例 4	配合物 1	4.2×10^5	3.4	2.0	5.1
实施例 5	配合物 1	3.9×10^5	3.4	2.0	5.3
实施例 6	配合物 16	齐聚	-	-	-
实施例 7	配合物 53	8.7×10^6	33.2	2.0	-
实施例 8	配合物 53	4.1×10^6	9.3	2.3	-
实施例 9	配合物 53	4.2×10^5	8.9	2.1	5.6
实施例 10	配合物 65	8.9×10^6	27.6	2.1	-
实施例 11	配合物 65	2.8×10^6	3.2	2.2	-
实施例 12	配合物 65	3.2×10^5	11.1	2.1	5.8
实施例 13	配合物 11	6.2×10^6	20.2	2.2	-
实施例 14	配合物 68	3.2×10^6	16.1	1.1	-
实施例 15	配合物 62	8.4×10^6	22.6	2.2	-
对比例 1	配合物 A	2.2×10^6	1.1	2.5	-
对比例 2	配合物 A	2.1×10^4	0.11	2.0	4.4
对比例 3	配合物 B	8.0×10^5	9.0	1.3	-

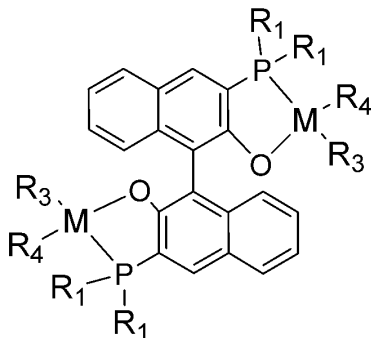
由表 1 的数据可以看出，使用本发明的金属配合物作为烯烃聚合催化剂，相似聚合条
5 件下，具有更高的均/共聚合活性，所得聚合物的分子量明显提高，分子量分布更窄。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术
构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它

的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权 利 要 求

1、一种膦-酚后过渡金属配合物，其特征在于，其结构式如式（I）所示，



式（I）

其中，M 选自VIII 族金属，R₁ 选自取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基，R₃ 和 R₄ 各自独立选自卤素、C₁-C₁₀ 烷基、P(R₅)₃、NR₆R₇ 和 OR₈R₉，或者 R₃ 和 R₄ 相互连接形成八元环，其中 R₅ 选自取代或未取代的 C₁-C₁₀ 烷基以及取代或未取代的 C₆-C₁₀ 芳基，R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 各自独立选自 C₁-C₁₀ 烷基，或者 R₆、R₇ 与 N 相互连接形成五元环或六元环，或者 R₈、R₉ 与 O 相互连接形成五元环或六元环，

优选地，C₆-C₂₀ 芳基选自苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、二甲基苯基、乙烯基苯基、蒽基、萘基、或联苯基；

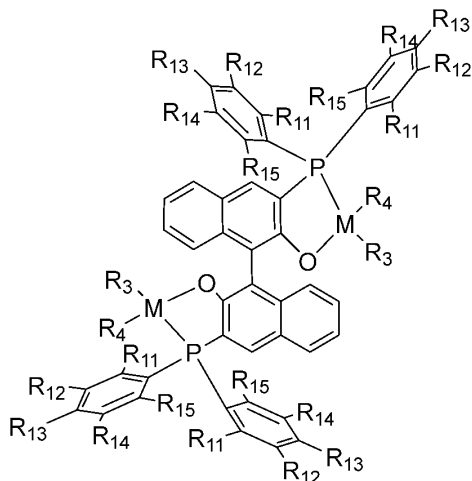
优选地，对于取代的 C₆-C₂₀ 芳基，其取代基选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基；优选地，烷氧基为 C₁-C₆ 烷氧基；

优选地，对于取代的烷氧基和取代的 C₁-C₂₀ 烷基，其取代基选自卤素、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，C₁-C₁₀ 烷基选自 C₁-C₈ 烷基；和/或

优选地，C₁-C₂₀ 烷基选自 C₁-C₁₀ 烷基或 C₆-C₁₅ 芳基。

2、根据权利要求 1 所述的膦-酚后过渡金属配合物，其特征在于，其结构式如式（II）所示，



式 (II)

其中, R_{11} - R_{15} 各自独立选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的 C1-C20 烃基; 优选地, 对于取代的烷氧基和取代的 C1-C20 烃基, 其取代基选自卤素、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。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的磷-酚后过渡金属配合物, 其特征在于, M 选自镍和钯。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的磷-酚后过渡金属配合物, 其特征在于, R_{11} - R_{15} 各自独立选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的烷氧基或取代或未取代的 C1-C10 烷基以及取代或未取代的 C6-C15 芳基;

优选地, R_3 和 R_4 中的至少一个选自卤素以及 C1-C8 烃基, 或者 R_3 和 R_4 相互连接形成八元环;

优选地, 对于取代的烷氧基、取代的 C1-C10 烷基以及取代的 C6-C15 芳基, 取代基独立地选自卤素、羟基、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基和卤代的 C1-C6 烷氧基;

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 3,3-二甲基丁基;

优选地, 所述卤素选自氟、氯、溴和碘。

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

配合物 1: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} - R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 2: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} - R_{15} 为 F, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 3: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 为苯基, R_{12} - R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 4: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 为甲基, R_{12} - R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 5: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{13} 为甲基, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 6: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{13} 为 $-CF_3$, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 7: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{13} 为 F, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 8: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{13} 为 Cl, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 9: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 、 R_{13} 和 R_{15} 为甲基, R_{12} 和 R_{14} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 10: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{13} 为甲氧基, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} 和 R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 11: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{12} 和 R_{14} 为甲基, R_{11} 、 R_{13} 和 R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 12: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{12} 和 R_{14} 为甲基, R_{13} 为甲氧基, R_{11} 和 R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 13: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{12} 和 R_{14} 为 $-CF_3$, R_{11} 、 R_{13} 和 R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 14: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 和 R_{15} 为甲氧基, R_{12} - R_{14} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 15: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 为甲氧基, R_{12} - R_{15} 为 H, R_3 为甲基, R_4 为吡啶;

配合物 16: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} - R_{15} 为 H, R_3 为苯基, R_4 为 PMe_3 ;

配合物 17: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 和 R_{15} 为 F, R_3 为苯基, R_4 为 PMe_3 ;

配合物 18: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R_{11} 为苯基, R_{12} - R_{15} 为 H, R_3 为苯基,

R₄ 为 PMe₃;

配合物 19: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 20: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 21: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 22: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 F, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 23: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 Cl, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 24: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为甲基, R₁₂ 和 R₁₄ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 25: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 26: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 27: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 28: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 29: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 和 R₁₅ 为甲氧基, R₁₂-R₁₄ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 30: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲氧基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为苯基, R₄ 为 PMe₃;

配合物 31: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁-R₁₅ 为 H, R₃、R₄ 相互连接形成环辛烯;

配合物 32: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃、R₄ 相互连接形成环辛烯;

配合物 33: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃、R₄ 相互连接形成环辛烯;

配合物 34: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃、R₄ 相互连接形成环辛烯;

配合物 35: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃、R₄ 相互连接形成环辛烯;

配合物 36: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 和 R₁₅ 为甲氧基, R₁₂-R₁₄ 为 H, R₃、R₄ 相互连接形成环辛烯;

配合物 37: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲氧基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃、R₄ 相互连接形成环辛烯;

配合物 38: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁-R₁₅ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 39: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁-R₁₅ 为 F, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 40: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 41: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 42: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 43: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 44: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 F, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 45: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为 Cl, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 46: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为甲基, R₁₂ 和 R₁₄ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 47: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 48: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 49: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为 Cl, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 50: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₂ 和 R₁₄ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H,

R₃为Cl, R₄为四氢呋喃;

配合物 51: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₁和R₁₅为甲氧基, R₁₂-R₁₄为H, R₃为Cl, R₄为四氢呋喃;

配合物 52: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₁为甲氧基, R₁₂-R₁₅为H, R₃为Cl, R₄为四氢呋喃;

配合物 53: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₁-R₁₅为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 54: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₁-R₁₅为F, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 55: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₁为苯基, R₁₂-R₁₅为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 56: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₁为甲基, R₁₂-R₁₅为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 57: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₃为甲基, R₁₁、R₁₂、R₁₄和R₁₅为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 58: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₃为-CF₃, R₁₁、R₁₂、R₁₄和R₁₅为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 59: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₃为F, R₁₁、R₁₂、R₁₄和R₁₅为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 60: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₃为Cl, R₁₁、R₁₂、R₁₄和R₁₅为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 61: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₁、R₁₃和R₁₅为甲基, R₁₂和R₁₄为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 62: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₃为甲氧基, R₁₁、R₁₂、R₁₄和R₁₅为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 63: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₂和R₁₄为甲基, R₁₁、R₁₃和R₁₅为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 64: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₂和R₁₄为甲基, R₁₃为甲氧基, R₁₁和R₁₅为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 65: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₂和R₁₄为-CF₃, R₁₁、R₁₃和R₁₅为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 66: 式(II)所示配合物, 其中M为Ni, R₁₁和R₁₅为甲氧基, R₁₂-R₁₄为H, R₃为Br, R₄为四氢呋喃;

配合物 67: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ni, R₁₁ 为甲氧基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为 Br, R₄ 为四氢呋喃;

配合物 68: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 69: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁-R₁₅ 为 F, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 70: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 71: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁ 为苯基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 72: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁ 为甲基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 73: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₃ 为甲基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 74: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₃ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 75: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₃ 为 F, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 76: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₃ 为 Cl, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 77: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为甲基, R₁₂ 和 R₁₄ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 78: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 79: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 80: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₂ 和 R₁₄ 为甲基, R₁₃ 为甲氧基, R₁₁ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 81: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₂ 和 R₁₄ 为 -CF₃, R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 82: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁ 和 R₁₅ 为甲氧基, R₁₂-R₁₄ 为 H, R₃ 为甲基, R₄ 为吡啶;

配合物 83: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Pd, R₁₁ 为甲氧基, R₁₂-R₁₅ 为 H, R₃ 为甲基,

R₄为吡啶；

配合物 84：式（II）所示配合物，其中 M 为 Pd，R₁₁-R₁₅ 为 H，R₃ 为甲基，R₄ 为 Cl；

配合物 85：式（II）所示配合物，其中 M 为 Pd，R₁₁ 为苯基，R₁₂-R₁₅ 为 H，R₃ 为甲基，R₄ 为 Cl；

配合物 86：式（II）所示配合物，其中 M 为 Pd，R₁₃ 为甲氧基，R₁₁、R₁₂、R₁₄ 和 R₁₅ 为 H，R₃ 为甲基，R₄ 为 Cl；

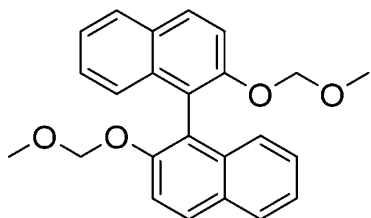
配合物 87：式（II）所示配合物，其中 M 为 Pd，R₁₂ 和 R₁₄ 为 -CF₃，R₁₁、R₁₃ 和 R₁₅ 为 H，R₃ 为甲基，R₄ 为 Cl；

配合物 88：式（II）所示配合物，其中 M 为 Pd，R₁₁ 和 R₁₅ 为甲氧基，R₁₂-R₁₄ 为 H，R₃ 为甲基，R₄ 为 Cl；

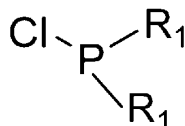
配合物 89：式（II）所示配合物，其中 M 为 Pd，R₁₁ 为甲氧基，R₁₂-R₁₅ 为 H，R₃ 为甲基，R₄ 为 Cl。

6、一种制备权利要求 1-5 中任意一项所述的膦-酚后过渡金属配合物的方法，其特征在于，该方法包括：

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



式（III）



式（IV）

其中，M 金属选自VIII 族金属，优选为镍和/或钯；R₁ 的定义与权利要求 1 相同。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述 M 金属化合物选自二甲基二吡啶镍、双(1,5-环辛二烯)镍、二氯四吡啶镍、乙二醇二甲醚溴化镍、乙二醇二甲醚氯化镍、二氯二(三甲基膦)合镍、二(吡啶)二[(三甲硅基)甲基]镍、氯(苯基)(N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺)镍、二苄基二吡啶镍、苯基(三甲基膦)溴化镍、苯基(三乙基膦)氯化镍、二苄基二(三甲基膦)合镍、二氯二(三甲基膦)合镍、二甲基二吡啶合钯、二氯二吡啶钯、二(吡啶)二[(三甲硅基)甲基]钯、二苄基二吡啶钯和甲基-1,5-环辛二烯-氯化钯中的至少一种。

8、根据权利要求 6 或 7 所述的方法，其特征在于，步骤（2）的反应在反应溶剂的存

在下进行，所述反应溶剂为四氢呋喃。

9、权利要求 1-5 中任意一项所述的磷-酚后过渡金属配合物在烯烃聚合中的应用。

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

优选地，所述烯烃聚合反应的温度为 $-78^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $-20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $0.01\sim 10\text{MPa}$ ，优选 $0.01\sim 5\text{MPa}$ 。

11、一种 α -烯烃聚合物的制备方法，其特征在于，包括将 (a) α -烯烃和 (b) (甲基)丙烯酸酯单体、乙烯基单体或烯丙基单体在权利要求 1-5 中任意一项所述的磷-酚后过渡金属配合物的存在下进行共聚合反应；

优选地，所述(甲基)丙烯酸酯单体由通式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_{31})\text{CO}_2(\text{R}_{32})$ 表示，其中，

优选地， R_{31} 为 H 或 C1-C10 烷基，其任选地具有支链、环和/或不饱和键；

优选地， R_{32} 为 C1-C30 烷基，其任选地具有支链、环和/或不饱和键，并且 R_{32} 任选地在其任何位置含有杂原子。