

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 10/00

C08F 4/602

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00121820.4

[43]公开日 2001年8月1日

[11]公开号 CN 1306012A

[22]申请日 2000.7.13 [21]申请号 00121820.4

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 刘长坤 周光远 金国新

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书4页 说明书9页 附图页数0页

[54]发明名称 高分子化“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法

[57]摘要

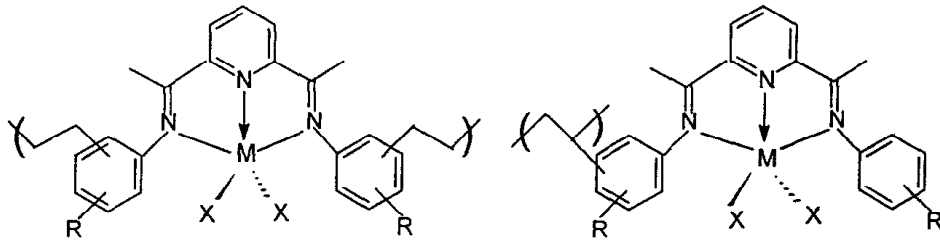
本发明是属于高分子化后过渡金属“茂后”烯烃聚合催化剂的制备,催化剂由A和B两组分组成,A组分表达式为 $[P(S-co-Cat)]$ ,P表示共聚物,S为聚苯乙烯,co表示共聚,Cat表示“茂后”催化剂。Cat是由三齿氮中性配体与金属M所形成的配位化合物,B组份为甲基铝氧烷或五氟苯硼。这两类催化剂催化乙烯聚合催化活性高,聚合产物不含无机灰分。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 一种高分子化“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于催化剂由 A 和 B 两组分组成，A 组分表达式为  $[P(S-co-Cat)]$ ，P 表示共聚物，S 为聚苯乙烯，co 表示共聚，Cat 表示“茂后”催化剂，具体结构如下：

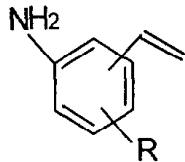


其中  $M = Fe, Co$ ;  $X = Cl, Br$ ; R 为 H、Me、i-Pr、t-Bu 其中的任意一种，Cat 是由三齿氮中性配体与金属 M 所形成的配位化合物，B 组份为甲基铝氧烷或五氟苯硼；

催化剂的制备过程如下：

### 1)、烯烷基芳胺的制备

其结构为：



在无氧无水的条件下，以干燥的四氢呋喃 50-70ml 为溶剂，冰水冷却，加入 51mmol-74mmol 甲基三苯基溴化磷与 51mmol-78mmol 正丁基锂进行反应，30-60 分钟后，加入硝基芳甲醛 50mmol-74mmol，反应 12-18 小时，所得混合液经盐水洗涤，三氯甲烷萃取，无水硫酸钠干燥后真空浓缩，残留液通过硅胶柱分离，淋洗剂为甲苯/己烷 1:1，得硝基芳乙烯，产率 72-89%，再经过铁-醋酸-乙醇体系还原制得烯烷基芳胺，产率 56-60%；

## 2)、含有两个烯烃基团的对称型三齿配体的制备

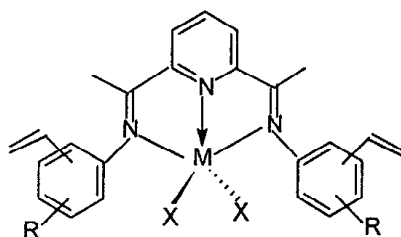
以 20-30ml 甲醇为溶剂，同时加入 1-2ml 冰醋酸，0.94-1.5ml 烯炔基芳胺，与 3.05-4.9mmol 2,6-二乙酰基吡啶，氩气保护下加热至微沸回流 4 小时，真空浓缩，倾入 30ml 的去离子水中，用乙醚萃取，无水硫酸钠干燥，浓缩，冷却结晶得黄色二亚胺配体的结晶，产率 80—85%；

## 3)、含有单个烯烃基团的不对称型三齿配体的制备

以 20-30ml 无水乙醇为溶剂，冰醋酸 0.5-1ml 为催化剂，0.8-1.5ml 烯炔基芳胺与 6.1-11.4mmol 2,6-二乙酰基吡啶在室温下搅拌反应 3-4 天，溶液呈亮黄色，抽去溶剂，加入 30-40ml 去离子水，出现黄色沉淀，过滤，沉淀用正己烷重结晶，得单亚胺化合物，取 3.8-5.0mmol 该单亚胺化合物，8.3-10.9mmol 芳胺，1-2ml 冰醋酸加入到 20-30ml 甲醇中，氩气保护下回流 2-3 小时，抽去溶剂，冷却结晶，得不对称型的二亚胺配体，产率 53-65%；

## 4)、对称型含有两个烯烃基团的后过渡金属催化剂的制备

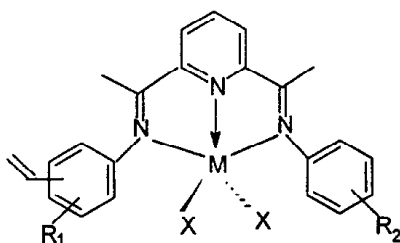
其结构式为：



催化剂的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行，以 30-40ml 四氢呋喃为溶剂，对称型二亚胺配体与四水合二氯化铁或无水二氯化钴按 1.1:1 投料，室温搅拌 1-2 小时，真空浓缩，加正己烷沉淀出固体粉末，并用正己烷洗涤 3-5 次，真空干燥，产率 95—98%；

## 5)、不对称型含单个烯烃基团的后过渡金属催化剂的制备

其结构式为：



催化剂的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行，以

30-40ml 四氢呋喃为溶剂，不对称型配体与四水合二氯化铁或无水二氯化钴按 1.05: 1 投料，室温搅拌 1.5-3 小时，真空浓缩，加正己烷沉淀出固体粉末，并用正己烷洗涤 3-5 次，真空干燥，产率 92-96%；

#### 6)、高分子化“茂后”催化剂的制备

在无氧无水条件下，将含有烯烃基团的“茂后”催化剂 2—10mmol，苯乙烯 5—10ml，偶氮二异丁腈 0.05-0.14g,依次加入到蒸过的二甲基酰胺中混合均匀，然后在 80℃的水浴中共聚 12—15 小时，在加热条件下，抽去二甲基甲酰胺，得到胶状物，用甲苯 30ml 溶解,离心，清液用正己烷作沉淀剂，得固体粉末，再用正己烷洗涤三次，烘干；乙烯聚合在无水无氧条件下进行，在反应体系中依次加入甲苯或己烷 100ml、甲基铝氧烷、高分子化催化剂 Al/M=500-2500、乙烯，于 25-50℃反应 1 小时，用含 1%盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得产物过滤，用乙醇洗涤 3 次，并于 40℃真空干燥 24 小时。

2.如权利要求 1 所述的高分子化“茂后” 烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于，对称型二亚胺配体与四水合二氯化铁按 1.1: 1 投料。

3. 如权利要求 1 所述的高分子化“茂后” 烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于，对称型二亚胺配体与无水二氯化钴按 1.1: 1 投料。

4.如权利要求 1 所述的高分子化“茂后” 烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于，不对称型二亚胺配体与四水合二氯化铁按 1.05: 1 投料。

5. 如权利要求 1 所述的高分子化“茂后” 烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于，不对称型二亚胺配体与无水二氯化钴按 1.05: 1 投料。

6. 如权利要求 1 所述的高分子化“茂后” 烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于，所述乙烯聚合在无水无氧条件下进行，在反应体系中加入甲苯 100ml。

7. 如权利要求 1 所述的高分子化“茂后” 烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于，所述乙烯聚合在无水无氧条件下进行，在反应体系中加入己烷 100ml。

8. 如权利要求 1 所述的高分子化“茂后” 烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于，所述乙烯聚合在无水无氧条件下进行，在反应体系中加入甲基铝氧烷、高分子化催化剂 Al/M=500-2500。

9. 如权利要求 1 所述的高分子化“茂后” 烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于，所述乙烯聚合在无水无氧条件下进行，在反应体系中加入乙烯。

## 说 明 书

---

### 高分子化“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法

本发明属于高分子化“茂后”后过渡金属烯烃聚合催化剂的制备方法。

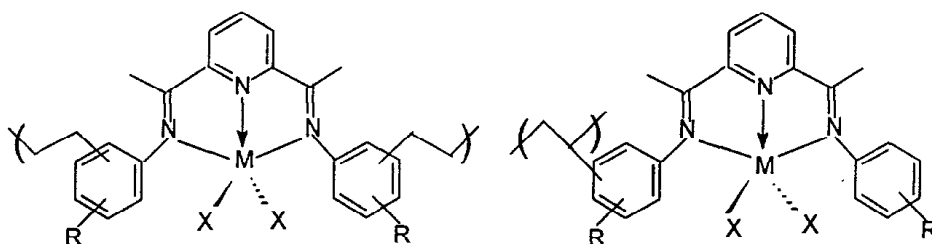
聚烯烃是现代高分子材料工业的支柱产业之一，全球每年生产千万吨聚烯烃产品，这些产品改善了人类的生存环境和生活条件。烯烃在催化剂的作用下，形成聚合物，变化催化剂的结构可以得到特定结构、特定性能的聚烯烃产物，所以催化剂是聚烯烃产业的核心。最近几年，人们在茂金属催化剂的基础上发现了一系列新型单活性中心烯烃聚合催化剂，这系列催化剂大致可以分为两类：**a.** 非茂体系化合物以及含有环戊二烯基的非 IVB 族过渡金属化合物；**b.** 后过渡金属镍、钨、铁、钴等多亚胺类化合物。因为这系列催化剂是在茂金属催化剂之后发现的，所以人们把它们统称为“茂后”烯烃聚合催化剂。

一九九八年，Brookhart 等人以及 Du Pont 公司(*J. Am. Chem. Soc.* 120. 4049(1998), WO98/30612, WO98/27124.)和 Gibson 等人以及 BP 公司(*Chem. commun.* 849. 1998, WO99/12981)分别报道了铁、钴的多亚胺类化合物在助催化剂 MMAO 存在下具有催化烯烃聚合的能力，而且活性极高。这一发现为“茂后”烯烃聚合催化剂的研究开拓了一个新的领域。这种铁、钴的多亚胺类化合物催化乙烯聚合生成线型高密度聚乙烯，聚合物分子量则容易受取代基、中心金属原子及活性点浓度的影响。Brookhart 小组和 Gibson 小组分别详细研究了芳胺中 2、4、6 位上取代基团对于催化剂结构及催化性能的影响。取代基团包括甲基、异丙基和叔丁基。研究表明，特别是 2、6 位取代基团越大，越有利于产生高分子量的聚乙烯。后过渡金属“茂后”催化剂的固载化的工作至今还未见报道，为了使这类催化剂能够适应工业化装置，固载化的工作具有一定的意义。

本发明的目的是提供一种高分子化的“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法。该方法采用含烯烃取代基团的铁、钴多胺类化合物与苯乙烯在引发剂作用下，将“茂后”催化剂通过  $\sigma$  键连接到高分子链上形成高分子化的“茂后”烯烃聚合催化剂。

高分子化的“茂后”催化剂对烯烃聚合同样具有很高的催化活性，而且将“茂后”催化剂高分子化可以很容易地控制催化剂在分子链上的组成、分布，通过调节催化剂在分子链上的分布可以最大限度地发挥活性中心的催化作用，另外高分子化“茂后”催化剂催化烯烃聚合所得到的聚合物不含无机灰分。

本发明制备的催化剂由 A 和 B 两组分组成，A 组分表达式为  $[P(S-co-Cat)]$ ，P 表示共聚物，S 为聚苯乙烯，co 表示共聚，Cat 表示“茂后”催化剂。具体结构如下：



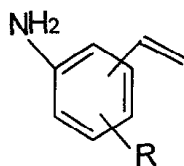
其中  $M = Fe, Co$ ;  $X = Cl, Br$ ; R 为 H、Me、i-Pr、t-Bu 其中的任意一种

Cat 是由三齿氮中性配体与金属 M 所形成的配位化合物，其中胺的邻、间、对位上含有烯烃基团通过与苯乙烯共聚使得催化剂通过  $\sigma$  键与高分子链联结，得到高分子化“茂后”烯烃聚合催化剂。B 组份为甲基铝氧烷或五氟苯硼。

催化剂的制备过程如下：

### 1)、烯烃基芳胺的制备

其结构为：



在无氧无水的条件下，以干燥的四氢呋喃 50-70ml 为溶剂，冰水冷却，加入 51mmol-74mmol 甲基三苯基溴化磷与 51mmol-78mmol 正丁基锂进行反应，30-60 分钟后，加入硝基芳甲醛 50mmol-74mmol，反应 12-18 小时，所得混合液经盐水洗涤，三氯甲烷萃取，无水硫酸钠干燥后真空浓缩，残留液通过硅胶柱分

离，淋洗剂为甲苯/己烷 1:1，得硝基芳乙烯，产率 72—89%，再经过铁—醋酸—乙醇体系还原制得烯烃基芳胺，产率 56—60%

## 2)、含有两个烯烃基团的对称型三齿配体的制备

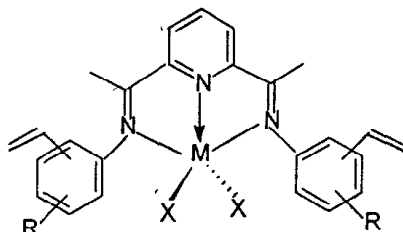
以 20-30ml 甲醇为溶剂，同时加入 1-2ml 冰醋酸，0.94-1.5ml 烯烃基芳胺，与 3.05-4.9mmol 2,6-二乙酰基吡啶，氩气保护下加热至微沸回流 4 小时，真空浓缩，倾入 30ml 的去离子水中，用乙醚萃取，无水硫酸钠干燥，浓缩，冷却结晶得黄色二亚胺配体的结晶，产率 80—85%。

## 3)、含有单个烯烃基团的不对称型三齿配体的制备

以 20-30ml 无水乙醇为溶剂，冰醋酸 0.5-1ml 为催化剂，0.8-1.5ml 烯烃基芳胺与 6.1-11.4mmol 2,6-二乙酰基吡啶在室温下搅拌反应 3-4 天，溶液呈亮黄色，抽去大部分溶剂，加入 30-40ml 去离子水，出现黄色沉淀，过滤，沉淀用正己烷重结晶，得单亚胺化合物。取 3.8-5.0mmol 该单亚胺化合物，8.3-10.9mmol 芳胺，1-2ml 冰醋酸加入到 20-30ml 甲醇中，氩气保护下回流 2-3 小时，抽去部分溶剂，冷却结晶，得不对称型的二亚胺配体，产率 53-65%。

## 4)、对称型含有两个烯烃基团的后过渡金属催化剂的制备

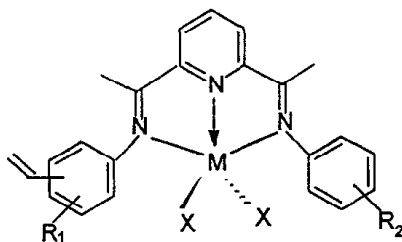
其结构式为：



催化剂的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行。以 30-40ml 四氢呋喃为溶剂，对称型二亚胺配体与四水合二氯化铁或无水二氯化钴按 1.1:1 投料，室温搅拌 1-2 小时，真空浓缩，加正己烷沉淀出固体粉末，并用正己烷洗涤 3-5 次，真空干燥，产率 95—98%。

## 5)、不对称型含单个烯烃基团的后过渡金属催化剂的制备

其结构式为：





催化剂的制备在无氧无水及高纯氩气保护条件下进行。以 30-40ml 四氢呋喃为溶剂，不对称型配体与四水合二氯化铁或无水二氯化钴按 1.05: 1 投料，室温搅拌 1.5-3 小时，真空浓缩，加正己烷沉淀出固体粉末，并用正己烷洗涤 3-5 次，真空干燥，产率 92-96%。

#### 6)、高分子化“茂后”催化剂的制备

在无氧无水条件下，将含有烯烃基团的“茂后”催化剂 2—10mmol，苯乙烯 5—10ml，偶氮二异丁腈 0.05-0.14g,依次加入到蒸过的二甲基酰胺中混合均匀，然后在 80℃的水浴中共聚 12—15 小时。在加热条件下尽量抽去二甲基甲酰胺，得到胶状物，用甲苯 30ml 溶解,离心，清液用正己烷作沉淀剂，得固体粉末，再用正己烷洗涤三次，烘干即可。

乙烯聚合在无氧无水条件下进行，在反应体系中依次加入甲苯或己烷 100ml、甲基铝氧烷、高分子化催化剂 Al/M=500-2500、乙烯于 25-50℃反应 1 小时，用含 1%盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得产物过滤，用乙醇洗涤 3 次，并于 40℃真空干燥 24 小时。

本发明提供的实施例如下：

#### 实施例 1: 烯烃基芳胺的制备

氩气氛下 51mmol 甲基三苯基溴化磷溶解于 50ml 干燥的四氢呋喃中，冰水冷却，依次加入 32ml 1.6M 的正丁基锂，30 分钟后向其中加入 100ml 溶有 50mmol 的邻硝基苯甲醛的四氢呋喃溶液，反应 12 小时，盐水洗涤，三氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，真空浓缩，残留液通过硅胶柱分离，淋洗剂为甲苯/己烷 1:1，得黄色液体—邻硝基苯乙烯 6.63g，产率 89.0%。将所得邻硝基苯乙烯 45mmol 溶于 50ml 冰醋酸和 50ml 无水乙醇的混合溶液中加入铁粉 0.178mol，混合溶液在氩气保护下回流 1 小时,冷却至室温，倾入 350ml 水中，用固体碳酸钠中和至中性，稠溶液用乙醚萃取，真空浓缩，残留液中加入少量对苯二酚减压蒸馏，得无色液体—邻氨基苯乙烯 3.2g，产率 60.0%。

#### 实施例 2: 烯烃基芳胺的制备

操作同实施例 1，其中间硝基苯甲醛的用量为 50mmol，制得间氨基苯乙烯 2.17g，产率 41.5%。

#### 实施例 3: 烯烃基芳胺的制备

操作同实施例 1，其中对硝基苯甲醛的用量为 50mmol，制得对氨基苯乙烯 3.02g，产率 50.7%。

#### 实施例 4: 烯炔基芳胺的制备

氩气氛下 74mmol 甲基三苯基溴化磷溶解于 70ml 干燥的四氢呋喃中，冰水冷却，依次加入 48.8ml 1.6M 的正丁基锂，50 分钟后向其中加入 100ml 溶有 74mmol 的 3-硝基 4-甲基苯甲醛的四氢呋喃溶液，搅拌反应 16 小时，盐水洗涤，三氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，真空浓缩，残留液通过硅胶柱分离，淋洗剂为甲苯/己烷 1:1，得黄色液体—3-硝基 4-甲基苯乙烯 8.68g，产率 72.0%。将所得邻硝基苯乙烯 45mmol 溶于 50ml 冰醋酸和 50ml 无水乙醇的混合溶液中加入铁粉 0.178mol，混合溶液在氩气保护下回流 1 小时，冷却至室温，倾入 350ml 水中，用固体碳酸钠中和至中性，稠溶液用乙醚萃取，真空浓缩，残留液中加入少量对苯二酚减压蒸馏，得无色液体—3-氨基 4-甲基苯乙烯 3.41g，产率 57%。

#### 实施例 5: 烯炔基芳胺的制备

氩气氛下 60mmol 甲基三苯基溴化磷溶解于 60ml 干燥的四氢呋喃中，冰水冷却，依次加入 37.5ml 1.6M 正丁基锂，60 分钟后向其中加入 100ml 溶有 60mmol 的 3-异丙基 4-硝基苯甲醛的四氢呋喃溶液，搅拌反应 18 小时，盐水洗涤，三氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，真空浓缩，残留液通过硅胶柱分离，淋洗剂为甲苯/己烷 1:1，得黄色液体—3-异丙基 4-硝基苯乙烯 9.11g，产率 79.5%。将所得邻硝基苯乙烯 45mmol 溶于 50ml 冰醋酸和 50ml 无水乙醇的混合溶液中加入铁粉 0.178mol，混合溶液在氩气保护下回流 1 小时，冷却至室温，倾入 350ml 水中，用固体碳酸钠中和至中性，稠溶液用乙醚萃取，真空浓缩，残留液中加入少量对苯二酚减压蒸馏，得无色液体—3-异丙基 4-氨基苯乙烯 4.06g，产率 56.0%。

#### 实施例 6: 含有单个烯炔基团的不对称型三齿配体的制备

以 20ml 无水乙醇为溶剂，0.5ml 冰醋酸为催化剂，0.8ml 邻氨基苯乙烯和 6.1mmol 2,6-二乙酰基吡啶在室温下搅拌反应 3 天，溶液呈亮黄色，抽去大部分溶剂，加入去离子水 30ml，出现黄色沉淀，过滤，沉淀用正己烷重结晶，得柱状晶体的单亚胺化合物。取 3.8mmol 该单亚胺化合物和 8.3mmol 2,6-二甲基苯胺，1ml 冰醋酸加入到 20ml

甲醇中，氩气保护下回流 2 小时，抽去部分溶剂，冷却结晶，得不对称型的二亚胺配体  $o\text{-C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3$  0.91g，产率 65%。

实施例 7: 含有单个烯烃基团的不对称型三齿配体的制备

以 30ml 无水乙醇为溶剂，1ml 冰醋酸为催化剂，1.2ml 3-氨基 4-甲基苯乙烯和 8.5mmol 2,6-二乙酰基吡啶在室温下搅拌反应 4 天，溶液呈亮黄色，抽去大部分溶剂，加入去离子水 40ml，出现黄色沉淀，过滤，沉淀用正己烷重结晶，得柱状晶体的单亚胺化合物。取 4.0mmol 该单亚胺化合物和 10.0mmol 2,6-二甲基苯胺，1ml 冰醋酸加入到 25ml 甲醇中，氩气保护下回流 3 小时，抽去部分溶剂，冷却结晶，得不对称型的二亚胺配体  $o\text{-C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3$  0.88g，产率 58%。

实施例 8: 含有单个烯烃基团的不对称型三齿配体的制备

以 30ml 无水乙醇为溶剂，1ml 冰醋酸为催化剂，1.5ml 3-异丙基 4-氨基苯乙烯和 11.4mmol 2,6-二乙酰基吡啶在室温下搅拌反应 4 天，溶液呈亮黄色，抽去大部分溶剂，加入去离子水 40ml，出现黄色沉淀，过滤，沉淀用正己烷重结晶，得柱状晶体的单亚胺化合物。取 5.0mmol 该单亚胺化合物和 10.9mmol 2,6-二异丙基苯胺，2ml 冰醋酸加入到 30ml 甲醇中，氩气保护下回流 2.5 小时，抽去部分溶剂，冷却结晶，得不对称型的二亚胺配体  $o\text{-C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_3$  1.23g，产率 53%。

实施例 9: 含有两个烯烃基团的对称型三齿配体的制备

以 20ml 甲醇为溶剂同时加入 1ml 冰醋酸，0.94ml 邻氨基苯乙烯，和 3.05mmol 2,6 二乙酰基吡啶，氩气氛下微沸回流 4 小时，真空浓缩，倾入 30ml 的去离子水中，用乙醚萃取，无水硫酸钠干燥，浓缩，冷却结晶得二亚胺配体  $o,o\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3$  0.95g，产率 85%。

实施例 10: 含有两个烯烃基团的对称型三齿配体的制备

以 20ml 甲醇为溶剂同时加入 2ml 冰醋酸，1.2ml 间氨基苯乙烯，和 3.92 mmol 2,6 二乙酰基吡啶，按实施例 9 操作，得二亚胺配体  $m,m\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3$  1.17g，产率 82%。

实施例 11: 含有两个烯烃基团的对称型三齿配体的制备

以 30ml 甲醇为溶剂同时加入 2ml 冰醋酸，1.5ml 对氨基苯乙烯，

和 4.9 mmol 2,6-二乙酰基吡啶，按实施例 9 操作，得二亚胺配体

$p,p\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3$  1.43g，产率 80%。

实施例 12: 含单个烯烃基的后过渡金属化合物制备

在无氧无水及高纯氩气保护条件下，取 1.51mmol 实施例 6 所制备的配体  $o\text{-C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3$  溶解于 30ml 四氢呋喃中，加入 1.44mmol 四水合二氯化铁，室温搅拌 1.5 小时，真空浓缩，加正己烷沉淀出固体粉末，并用正己烷洗涤 3 次，真空干燥，即得  $o\text{-C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Fe}$  0.682g，产率 96%。

实施例 13: 含单个烯烃基的后过渡金属化合物制备

在无氧无水及高纯氩气保护条件下，取 1.51mmol 实施例 7 所制备的配体  $o\text{-C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3$  溶于 35ml 四氢呋喃中，加入 1.44mmol 四水合二氯化铁，室温搅拌 2 小时，真空浓缩，加正己烷沉淀出固体粉末，并用正己烷洗涤 3 次，真空干燥，即得  $o\text{-C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Fe}$  0.695g，产率 95%。

实施例 14: 含单个烯烃基的后过渡金属化合物制备

在无氧无水及高纯氩气保护条件下，取 1.51mmol 实施例 8 所制备的配体  $o\text{-C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_3$  溶于 30ml 四氢呋喃中，加入 1.44mmol 无水二氯化钴，室温搅拌 3 小时，真空浓缩，加正己烷沉淀出固体粉末，并用正己烷洗涤 5 次，真空干燥，即得  $o\text{-C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Co}$  0.788g，产率 92%。

实施例 15: 含两个烯烃基的后过渡金属化合物制备

在无氧无水及高纯氩气保护条件下，取 1.51mmol 实施例 9 所制备的配体  $o,o\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3$  溶于 30ml 四氢呋喃中，加入 1.37mmol 四水合二氯化铁，室温搅拌 1.5 小时，真空浓缩，用正己烷沉淀出固体粉末，并用正己烷洗涤 4 次，真空干燥，即得  $o,o\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Fe}$  0.64g，产率 95%。

实施例 16: 含两个烯烃基的后过渡金属化合物制备

在无氧无水及高纯氩气保护条件下，取 1.51mmol 实施例 10 所制备的配体  $m,m\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3$  溶于 30ml 四氢呋喃中，加入 1.37mmol 四水合二氯化铁，室温搅拌 1 小时，真空浓缩，用正己烷沉淀出固体粉末，并用正己烷洗涤 5 次，真空干燥，即得  $m,m\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Fe}$  0.647g，产率 96%。

#### 实施例 17: 含两个烯烃基的后过渡金属化合物制备

在无氧无水及高纯氩气保护条件下, 取 1.51mmol 实施例 11 所制备的配体  $p,p\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3$  溶于 30ml 四氢呋喃中, 加入 1.37mmol 无水二氯化钴, 室温搅拌 2 小时, 真空浓缩, 用正己烷沉淀出固体粉末, 并用正己烷洗涤 3 次, 真空干燥, 即得  $p,p\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Co}$  0.664g, 产率 98%.

#### 实施例 18: 催化剂 A 组分的制备

在无水条件下, 取 2.0mmol 实施 12 制得含烯烃基团的催化剂  $o\text{-C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Fe}$ , 加入到 20ml 的蒸过的二甲基甲酰胺中, 并加入 5ml 苯乙烯和 0.05g 偶氮二异丁腈, 将反应液置于 80℃ 恒温水浴中反应 12 小时, 在加热条件下尽量抽去二甲基甲酰胺, 得胶状物, 用 30ml 甲苯溶解固体, 离心, 清液用正己烷沉淀, 得固体粉末, 再用正己烷洗涤 3 次, 即得催化剂 A 组份  $p[\text{S-co}(o\text{-C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Fe})]$ , 测定 Fe 含量为 0.6wt%.

#### 实施例 19: 催化剂 A 组分的制备

在无水条件下, 取 5.0mmol 实施例 15 制得含烯烃基团的催化剂  $o,o\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Fe}$  加入到 20 ml 蒸过的二甲基甲酰胺中, 加入 8ml 苯乙烯和 0.1g 偶氮二异丁腈, 将反应液置于 80℃ 恒温水浴中反应 14 小时, 在加热条件下尽量抽去二甲基甲酰胺, 得胶状物, 用 30ml 甲苯溶解固体, 离心, 清液用正己烷沉淀, 得固体粉末, 再用正己烷洗涤 3 次, 即得催化剂 A 组份  $p[\text{S-co}(o,o\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Fe})]$ , 测定 Fe 含量为 1.46wt%.

#### 实施例 20: 催化剂 A 组分的制备

在无水条件下, 取 10mmol 实施例 16 制得含烯烃基团的催化剂  $m,m\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Fe}$  加入到 20ml 蒸过的二甲基甲酰胺中, 加入 10ml 苯乙烯和 0.14g 偶氮二异丁腈, 将反应液置于 80℃ 恒温水浴中反应 15 小时, 在加热条件下尽量抽去二甲基甲酰胺, 得胶状物, 用 30ml 甲苯溶解固体, 离心, 清液用正己烷沉淀, 得固体粉末, 再用正己烷洗涤 3 次, 即得催化剂 A 组份  $p[\text{S-co}(m,m\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Fe})]$ , 测定铁含量为 0.7wt%.

#### 实施例 21: 催化剂 A 组分的制备

在无水条件下, 取 10mmol 实施例 17 制得含烯烃基团的催化剂  $p,p\text{-C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Co}$  加入到 20ml 蒸过的二甲基甲酰胺中, 加入 10ml 苯乙烯和 0.14g 偶氮二异丁腈, 将反应液置于 80℃ 恒温水浴中

反应 15 小时，在加热条件下尽量抽去二甲基甲酰胺，得胶状物，用 30ml 甲苯溶解固体，离心，清液用正己烷沉淀，得固体粉末，再用正己烷洗涤 3 次，即得催化剂 A 组份  $p[S-co-(p,p-C_{25}H_{23}N_3Co)]$ ，测定铁含量为 0.4wt%。

#### 实施例 22: 乙烯聚合

无氧无水条件下，在 200ml 玻璃反应瓶中加入 100ml 甲苯，常压通入乙烯气体，在搅拌下依次加入 3ml 浓度为 1M 的甲基铝氧烷的甲苯溶液和 0.0187g 的实施例 18 所制备的催化剂 A 组分  $p[S-co-(o-C_{25}H_{23}N_3Fe)]$  的甲苯溶液，聚合反应于 25°C 下聚合 1 小时，用含 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，乙醇洗涤 3 次，并于 40°C 真空干燥 24 小时，得聚合物 1.8g，催化效率为  $9.0 \times 10^5$  g PE/molFe. 小时。

#### 实施例 23: 乙烯聚合

无氧无水条件下，在 200ml 玻璃反应瓶中，加入 100ml 己烷，常压通入乙烯气体，在搅拌下依次加入 1ml 浓度为 1M 的甲基铝氧烷的甲苯溶液和含 0.028g 的实施例 21 所制备的催化剂 A 组分  $p[S-co-(p,p-C_{25}H_{23}N_3Co)]$  的甲苯悬浮液，聚合反应于 40°C 下聚合 1 小时，用含 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，乙醇洗涤 3 次，并于 40°C 真空干燥 24 小时，得聚合物 0.8g，催化效率为  $4.0 \times 10^5$  g PE/molFe. hr。

#### 实施例 24: 乙烯聚合

无氧无水条件下，在 200ml 玻璃反应瓶中，加入 100ml 甲苯，常压通入乙烯气体，在搅拌下依次加入 5ml 浓度为 1M 的甲基铝氧烷的甲苯溶液和含 0.028g 的实施例 21 所制备的催化剂 A 组分  $p[S-co-(p,p-C_{25}H_{23}N_3Co)]$  的甲苯悬浮液，聚合反应于 50°C 下聚合 1 小时，用含 1% 盐酸的乙醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，乙醇洗涤 3 次，并于 40°C 真空干燥 24 小时，得聚合物 1.2g，催化效率为  $6.0 \times 10^5$  g PE/molFe. hr。