

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C08F 4/44

C08F 10/02

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00136117.1

[43] 公开日 2002 年 7 月 31 日

[11] 公开号 CN 1361183A

[22] 申请日 2000.12.25 [21] 申请号 00136117.1

[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 李悦生 刘靖宇 戴可 郑毅

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

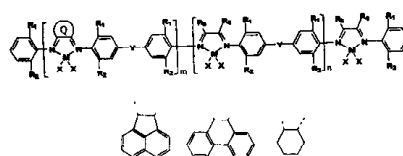
代理人 胡交宇

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 多核  $\alpha$ -双亚胺镍烯烃聚合催化剂

[57] 摘要

本发明公开了一种多核  $\alpha$ -双亚胺 Ni(II) 烯烃聚合催化剂前体,它具有如下结构:其中 M 表示 Ni;X 为 Cl 或 Br;m 和 n 分别为 0-100 的整数; $R_1$  与  $R_2$  可以相同或不同,分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基;Y 为  $CR_2R_4$ , 其中,  $R_3$  与  $R_4$  可以相同或不同,分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基,或者  $R_3$  和  $R_4$  形成一个环烷基;  $R_5$  与  $R_6$  可以相同或不同,分别为甲基、乙基、丙基或杂环基;Q 是下述环状化合物的二价残基或其混合物(见右式),本发明的化合物可用于催化乙烯聚合制备高分子量支化聚乙烯。

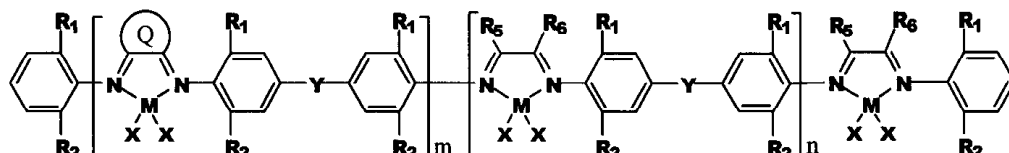


ISSN 1008-4274

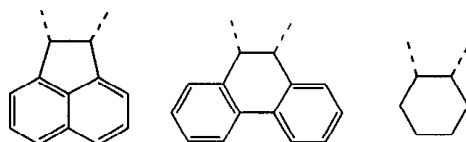
知识产权出版社出版

# 权 利 要 求 书

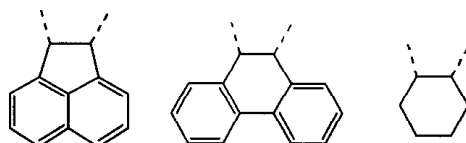
5            1. 一种多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体，它具有如下结构：



其中 M 表示 Ni；X 为 Cl 或 Br；m 和 n 分别为 0-100 的整数；R<sub>1</sub> 与 R<sub>2</sub> 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基；Y 为 CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>，其中，R<sub>3</sub> 与 R<sub>4</sub> 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基，或者 R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 形成一个环烷基；R<sub>5</sub> 与 R<sub>6</sub> 可以相同或不同，分别为甲基，乙基，丙基或杂环基；Q 是选自下述环状化合的二价残基或其混合物：

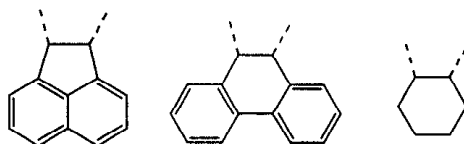


2. 按照权利要求 1 所述的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体，其中 M 表示 Ni；X 为 Cl 或 Br；m 为 1-100 的整数，n 为 0；R<sub>1</sub> 与 R<sub>2</sub> 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基；Y 为 CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>，其中，R<sub>3</sub> 与 R<sub>4</sub> 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基，或者 R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 形成一个环烷基；Q 是选自下述环状化合的二价残基或其混合物：

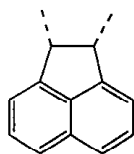


20            3. 按照权利要求 1 所述的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体，

其中, X 为 Br; m 为 1-20 的整数, n 为 0;  $R_1$  为异丙基,  $R_2$  为甲基或异丙基; Y 为  $CR_3R_4$ , 其中,  $R_3$  和  $R_4$  同时为 H 或甲基, 或者  $R_3$  和  $R_4$  形成一个环己基; Q 是选自下述环状化合物的二价残基或其混合物:



- 5        4. 按照权利要求 1 所述的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中, X 为 Br; m 为 1-10 的整数, n 为 0;  $R_1$  为异丙基,  $R_2$  为甲基或异丙基; Y 为  $CR_3R_4$ , 其中,  $R_3$  和  $R_4$  同时为 H 或甲基, 或者  $R_3$  和  $R_4$  形成一个环己基; Q 是下述环状化合物的二价残基:



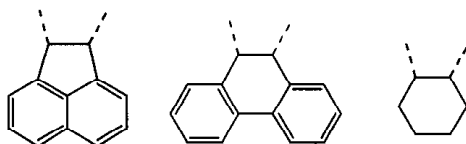
- 10        5. 按照权利要求 1 所述的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中 M 表示 Ni; X 为 Cl 或 Br; m 为 0, n 为 1-100 的整数;  $R_1$  与  $R_2$  可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基; Y 为  $CR_3R_4$ , 其中,  $R_3$  与  $R_4$  可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基, 或者  $R_3$  和  $R_4$  形成一个环烷基;  $R_5$  与  $R_6$  可以相同或不同, 分别为甲基, 乙基, 丙基或杂环基。

6. 按照权利要求 1 或 5 所述的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中, X 为 Br; m 为 0, n 为 1-30 的整数;  $R_1$  为异丙基,  $R_2$  为甲基或异丙基; Y 为  $CR_3R_4$ , 其中,  $R_3$  和  $R_4$  同时为 H 或甲基, 或者  $R_3$  和  $R_4$  形成一个环己基;  $R_5$  和  $R_6$  均为甲基。

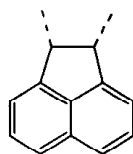
- 20        7. 按照权利要求 1 或 5 所述的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中, X 为 Br; m 为 0, n 为 1-20 的整数;  $R_1$  和  $R_2$  均为异丙基; Y 为  $CR_3R_4$ , 其中,  $R_3$  和  $R_4$  均为 H 或甲基;  $R_5$  和  $R_6$  均为甲基。

8. 按照权利要求 1 所述的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体,

其中, X 为 Br; m 为 1-10, n 为 1-20 的整数;  $R_1$  为异丙基,  $R_2$  为甲基或异丙基; Y 为  $CR_3R_4$ , 其中,  $R_3$  和  $R_4$  均为 H 或甲基, 或者  $R_3$  和  $R_4$  形成一个环己基;  $R_5$  和  $R_6$  均为甲基; Q 是选自下述环状化合物的二价残基:

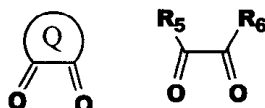


- 5 9. 按照权利要求 1 所述的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中, X 为 Br; m 为 1-10, n 为 1-20 的整数;  $R_1$  和  $R_2$  均为异丙基; Y 为  $CR_3R_4$ , 其中,  $R_3$  和  $R_4$  均为 H 或甲基;  $R_5$  和  $R_6$  均为甲基; Q 是下述环状化合物的二价残基:

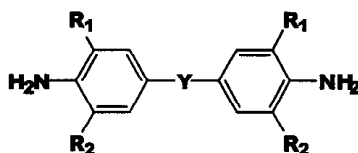


- 10 10. 一种制备权利要求 1 所述的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)配合物的方法, 包括:

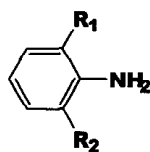
在  $HCOOH$ 、 $CF_3COOH$  或  $HCl$  的催化下, 在醇、芳烃、醇-醚混合物或醇-卤代烃混合物中进行下式所示的 $\alpha$ -二酮或其混合物



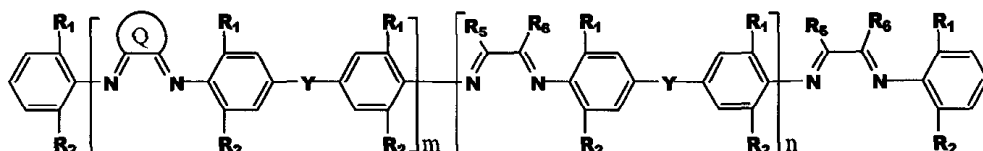
- 15 与下式所示的取代芳香二胺



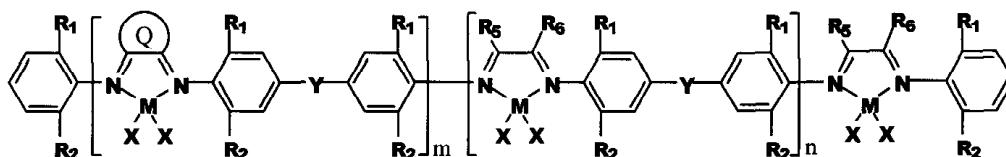
和下式所示的取代芳胺的缩合反应,



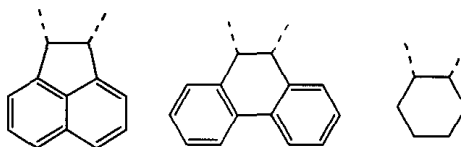
得到下式所示的取代的 $\alpha$ -二亚胺齐聚物



- 5 在无水无氧的条件下，进行上述的 $\alpha$ -二亚胺齐聚物与  $\text{NiX}_2$ ，其中 X 为 Cl 或 Br，的配位反应，得到下式的多核 $\alpha$ -二亚胺 Ni(II)配合物，



- 10 其中 M 为 Ni；X 为 Cl 或 Br；m 和 n 分别为 0-100 的整数； $R_1$  和  $R_2$  可以相同或不同，分别为 H、甲基，乙基，异丙基或叔丁基；Y 为  $\text{CR}_3\text{R}_4$ ，其中， $R_3$  与  $R_4$  可以相同或不同，分别为 H、甲基，乙基，丙基，丁基，或苯基， $R_3$  和  $R_4$  也可以形成一个环烷基； $R_5$  与  $R_6$  可以相同或不同，分别为甲基，乙基或杂环基；Q 是选自下述环状化合物的二价残基或其混合物：



- 15 11. 一种生产聚乙烯的方法，其中包括使用权利要求 1 所述的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂前体的步骤。

# 说 明 书

---

## 5 多核 $\alpha$ -双亚胺镍烯烃聚合催化剂

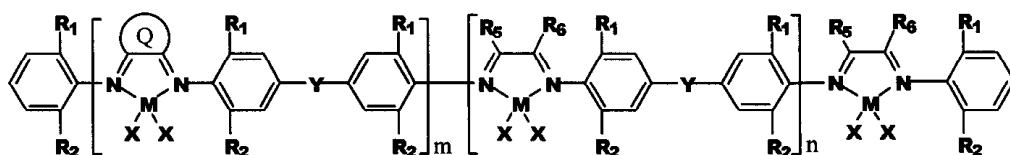
本发明涉及一种烯烃聚合催化剂，其制备方法及其在催化烯烃聚合中的应用。

10 聚烯烃是一类重要的高分子材料，约占塑料的 50%，广泛应用于工业、农业、国防、交通运输和人们的日常生活中。烯烃在催化剂的作用下，发生聚合反应生成高分子化合物，即聚烯烃。催化剂是聚烯烃工业发展的核心，是控制聚烯烃结构与性能的关键。

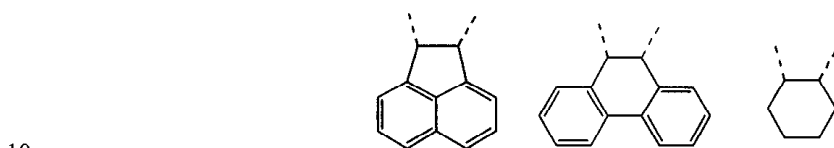
虽然传统的 Ziegler-Natta 催化剂仍广泛应用于聚烯烃的工业生产，但不适合于生产线性低密度聚乙烯(LLDPE)。近年来出现的、以茂锆为代表的茂金属催化剂具有很高的催化烯烃共聚的能力，非常适合于生产 15 LLDPE，然而，用茂金属催化烯烃聚合制备 LLDPE 时，需用 $\alpha$ -烯烃(如丁烯-1、己烯-1、辛烯-1等)第二单体，这就增加了聚合过程的复杂性。1996年 Du Pont 公司的 Johnson 等人公开了一类 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂(WO 96/23010)，在助催化剂甲基铝氧烷(MAO)或改性甲基铝氧烷 20 (MMAO)的作用下，用这类催化剂进行乙烯均聚，通过控制聚合反应条件即可获得包括 LLDPE 在内的各种支化度的高分子量低密度聚乙烯。

本发明的目的是提供一种多核 $\alpha$ -二亚胺 Ni(II)烯烃聚合催化剂及其制备方法，这种催化剂的前体是多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)配合物，多核 $\alpha$ -二亚胺 Ni(II)配合物在 MAO、MMAO 等中性 Lewis 酸的活化下，催化乙烯聚合， 25 得到高分子量的支化聚烯烃材料。

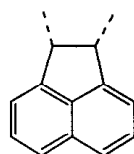
本发明公开的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)配合物具有如下结构：



其中 M 表示 Ni; X 为 Cl 或 Br, 优选 Br; m 和 n 分别为 0-100 的整数, 优选 m 为 1-20, n 为 0-30 或者 m 为 0-20, n 为 1-30, 更优选 m 为 1-10, n 为 0-20 或 m 为 0-10, n 为 1-20; R<sub>1</sub> 与 R<sub>2</sub> 可以相同或不同, R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基, 优选 R<sub>1</sub> 为异丙基, R<sub>2</sub> 为甲基或异丙基; Y 为 CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, R<sub>3</sub> 与 R<sub>4</sub> 可以相同或不同, R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基, 优选 R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 同时为 H 或甲基, 或者 R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 形成一个环己基; R<sub>5</sub> 与 R<sub>6</sub> 可以相同或不同, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 分别为甲基、乙基或杂环基(如 2-吡啶基), 优选 R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 均为甲基; Q 是下述环状化合的二价残基或其混合物:

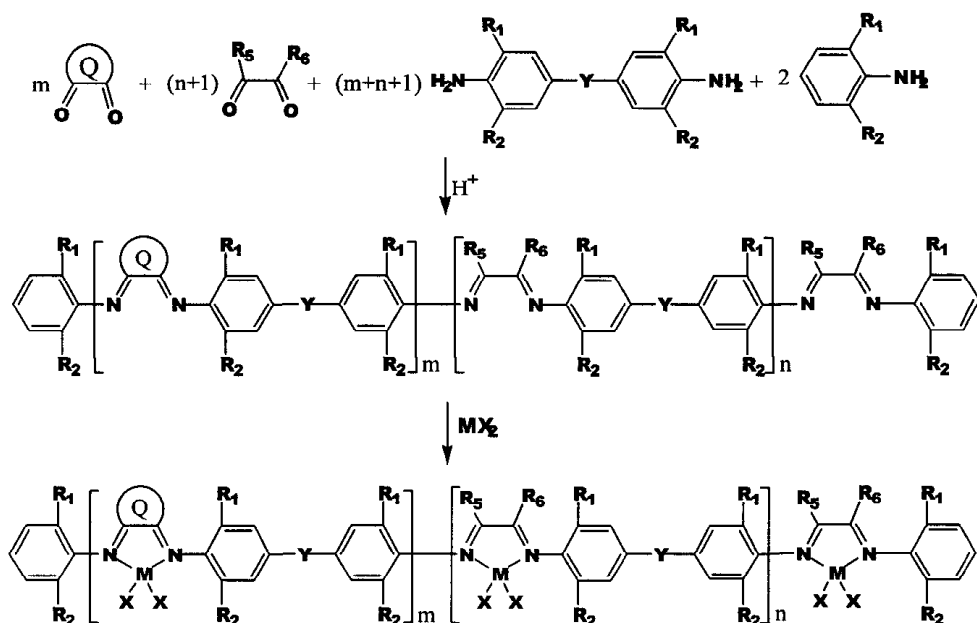


10 优选 Q 是下述环状化合的二价残基:

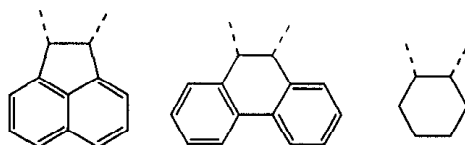


本发明公开的 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)配合物按如下过程制备:

HCOOH、CF<sub>3</sub>COOH、和 HX (X = F、Cl、Br、I)等酸催化下, 在醇、芳烃、醇-醚混合物、醇-卤代烃混合物中进行 $\alpha$ -二酮与取代芳香二胺、取代芳胺缩合反应, 得到取代的 $\alpha$ -二亚胺齐聚物。在无水无氧的条件下, 进行 $\alpha$ -二亚胺齐聚物与 NiX<sub>2</sub>(x=Cl、Br)的配位反应, 得到多核 $\alpha$ -二亚胺 Ni(II)配合物, 其化学反应式如下:



其中 M 为 Ni; X 为 Cl 或 Br; m 和 n 分别为 0-100 的整数; R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 可以相同或不同, 分别为 H、甲基, 乙基, 异丙基或叔丁基; Y 为 CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>, R<sub>3</sub> 与 R<sub>4</sub> 可以相同或不同, 分别为 H、甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 或苯基,  
 5 R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 也可以形成一个环烷基。R<sub>5</sub> 与 R<sub>6</sub> 可以相同或不同, 分别为甲基, 乙基或杂环基(如 2-吡啶基)。Q 是下述环状化合物的二价残基或其混合物:



本发明公开的多核 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)配合物在 MAO 或 MMAO 等中性 Lewis 酸作用下, 可催化乙烯聚合, 得到高分子量的聚乙烯。

10 本发明提供的实施例如下:

#### 实施例 1

在 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.457 g (8.0 m mol)、二(4-氨基-3-氯-5-异丙基苯)甲烷 1.405 g (4.0 m mol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异基苯胺 1.507 g (8.5 m mol),  
 15 加热回流反应 24 h。冷却, 搅拌下将反应倒入 200 ml 石油醚中, 过滤,



滤饼用冷甲醇洗涤两次, 60℃真空干燥 48 h, 得 $\alpha$ -双亚胺二聚物 3.37 g (收率 84.4%)。

#### 实施例 2

在 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.093 g (6.0 m mol)、2,2'-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)丙烷 1.579 g (4.0 m mol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加三氟乙酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异基苯胺 0.762 g (4.3 m mol), 以下过程同实施例 1, 得 $\alpha$ -双亚胺三聚物 2.78 g (收率 87.9%)。

#### 实施例 3

在 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.093 g (6.0 m mol)、1,1'-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)苯乙烷 2.055 g (4.5 m mol)、甲苯 50 ml, 搅拌溶解, 加盐酸 3 滴, 回流反应 8 h。冷却, 加 2,6-二异基苯胺 0.585 g (3.3 m mol), 加热回流反应 12 h。冷却, 放置过夜, 过滤, 滤饼用冷甲醇洗涤两次, 60℃真空干燥 48 h, 得 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 3.17 g (收率 91.5%)。

#### 实施例 4

在干燥的 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.366 g (7.5 m mol)、2,2-二(4-氨基-3-甲基-5-异丙基苯)丁烷 2.115 g (6.0 m mol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2-甲基-6-异丙基苯胺 0.478 g (3.2 m mol), 加热回流反应 24 h。以下操作同实施例 1, 得 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 3.38 g (收率 92.3%)。

#### 实施例 5

在干燥的 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.275 g (7.0 m mol)、1,1-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)环己烷 2.608 g (6.0 m mol)、乙醇 40 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异丙基苯胺 0.390 g (2.2 m mol)、三氯甲烷 10 ml, 加热回流反应 24 h。以操作用实施例 1, 得 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 3.67 g (收率 92.1%)。

#### 实施例 6

在干燥的 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 0.984 g (5.4 m mol)、二(4-氨基-3,5-二乙基苯)甲烷 0.186 g (0.6 m mol)、1,1-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)

环己烷 1.826 g (4.2 m mol)、乙醇 40 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异丙基苯胺 0.248 g (1.4 m mol)、四氢呋喃 10 ml, 加热回流反应 24 h。以操作用实施例 1, 得 $\alpha$ -双亚胺二聚物 3.07 g (收率 93.7%)。

5 实施例 7

用 2,2-二(4-氨基-3,5-二甲基苯)丙烷 0.169 g (0.6 m mol)替代实施例 15 中的二(4-氨基-3,5-二乙基苯)甲烷, 操作同实施例 6, 得 $\alpha$ -双亚胺二聚物 3.02 g (收率 92.7%)。

实施例 8

10 用二(4-氨基-3-叔丁基苯)甲烷 0.186 g (0.6 m mol)替代实施例 15 中的二(4-氨基-3,5-二乙基苯)甲烷, 操作同实施例 6, 得 $\alpha$ -双亚胺二聚物 3.00 g (收率 91.6%)。

实施例 9

15 在 150 ml 反应瓶中加入菲醌 1.664 g (8.0 m mol)、2,2-二(4-氨基-3-甲基-5-异丙基苯)丙烷 1.354 g (4.0 m mol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加三氟乙酸 1.0 ml, 回流反应 3 天。冷却, 加 2-甲基-6-异基苯胺 1.269 g (8.5 m mol), 加热回流反应 24 h。冷却, 放置过夜, 过滤, 滤饼用冷甲醇洗涤两次, 60°C 真空干燥 48 h, 得 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 3.36 g (收率 85.6%)。

实施例 10

20 在 150 ml 反应瓶中加入 1,2-环己二酮 0.897 g (8.0 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 1.466 g (4.0 m mol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 5 天。冷却, 加 3,5-二异丙基苯胺 1.596 g (9.0 m mol), 加热回流反应 7 天。冷却, 浓缩, 柱层析(石油醚/乙酸乙酯混合物作淋洗液), 得产物 1.72 g (收率 49.2%)。

25 实施例 11

在 150 ml 反应瓶中加入 2,2'-二吡啶乙二酮 1.698 g (8.0 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 1.466 g (4.0 m mol)、甲苯 50 ml、盐酸 3 滴, 回流反应 4 天。冷却, 加 3,5-二异丙基苯胺 1.773 g (10.0 m mol), 加热回

流反应 7 天。冷却，浓缩，柱层析(石油醚/乙酸乙酯混合物作淋洗液)，得 $\alpha$ -双亚胺二聚物 1.49 g (收率 34.8%)。

#### 实施例 12

在 150 ml 反应瓶中加入 2,3-丁二酮 0.620 g (7.2 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.346 g (6.4 m mol)、乙醇 50 ml，搅拌，滴加甲酸 1.0 ml，加热回流反应 24 h。冷却，加 2,6-二异丙基苯胺 0.319 g (1.8 m mol)，加热回流反应 24 h。冷却，搅拌下将反应倒入 200 ml 石油醚中，过滤，滤饼用甲醇洗涤两次，60℃真空干燥 48 h，得 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 2.68 g (收率 89.3%)。

#### 10 实施例 13

在 150 ml 反应瓶中加入 2,3-丁二酮 0.560 g (6.5 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.199 g (6.0 m mol)、乙醇 50 ml，搅拌，滴加甲酸 1.0 ml，加热回流反应 24 h。冷却，加 2,6-二异丙基苯胺 0.212 g (1.2 m mol)，以下操作同实施例 12。得 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 2.51 g (收率 92.9%)。

#### 15 实施例 14

在 150 ml 反应瓶中加入 2,3-丁二酮 0.585 g (6.8 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.346 g (6.4 m mol)、乙醇 50 ml，搅拌，滴加甲酸 1.0 ml，加热回流反应 24 h。冷却，加 2,6-二异丙基苯胺 0.177 g (1.0 m mol)，以下操作同实施例 12。得 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 2.69 g (收率 95.1%)。

#### 20 实施例 15

在 150 ml 反应瓶中加入 2,3-丁二酮 0.631 g (6.3 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.200 g (6.0 m mol)、乙醇 50 ml，搅拌，滴加甲酸 1.0 ml，加热回流反应 24 h。冷却，加 2,6-二异丙基苯胺 0.142 g (0.8 m mol)，以下操作同实施例 12。得 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 2.60 g (收率 96.0%)。

#### 25 实施例 16

在干燥的 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 1.093 g (6.0 m mol)、菲醌 0.312 g (1.5 m mol)、2,2-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)丙烷 2.368 g (6.0 m mol)、

乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异丙苯胺 0.567 g (3.2 m mol), 加热回流反应 24 h。以下操作同实施例 1。得 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 3.78 g (收率 93.7%)。

#### 实施例 17

5 在干燥的 150 ml 反应瓶中加入茚二酮 0.601 g (3.3 m mol)、2,3-丁二酮 0.284 g (3.3 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.199 g (6.0 m mol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异丙苯胺 0.283 g (1.6 m mol), 加热回流反应 24 h。以下操作同实施例 1。得 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 2.88 g (收率 94.1%)。

#### 10 实施例 18

在干燥的 150 ml 反应瓶中加入菲醌 0.219 g (1.2 m mol)、2,3-丁二酮 0.465 g (5.4 m mol)、二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)甲烷 2.199 g (6.0 m mol)、乙醇 50 ml, 搅拌溶解, 滴加甲酸 1.0 ml, 回流反应 24 h。冷却, 加 2,6-二异丙苯胺 0.283 g (1.6 m mol), 加热回流反应 24 h。以下操作同实施例  
15 1。得 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 2.70 g (收率 93.4%)。

#### 实施例 19

氟气氛下, 在干燥的 100 ml Schlenk 瓶中加入  $\text{NiBr}_2$  0.437 g (2.0 m mol)、无水  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10 ml、乙二醇二甲醚 0.19 g, 搅拌 15 min 后, 加实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物 0.998 g、无水  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10 ml, 回流反应 24 h。  
20 冷却后将反应物到入 60 ml 乙醇/石油醚(1/1)混合物中, 过滤, 沉淀用少量乙醚洗涤三次, 60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h, 得二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.200 g (83.6%)。

#### 实施例 20

用实施例 2 制备的 $\alpha$ -双亚胺三聚物 1.055 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物, 操作同实施例 19, 得三聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.253 g (84.0%)。

#### 实施例 21

用实施例 3 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 1.151 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双

亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.296 g (81.6%)。

#### 实施例 22

用实施例 4 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 0.976 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.19 g (84.2%)。

#### 实施例 23

用实施例 5 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 1.139 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.344 g (85.3%)。

#### 实施例 24

用实施例 6 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 1.213 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.439 g (87.2%)。

#### 实施例 25

氩气氛下，在干燥的 100 ml Schlenk 瓶中加入 NiCl<sub>2</sub> 0.259 g (2.0 mmol)、无水 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 ml、乙二醇二甲醚 0.19 g，搅拌 15 min 后，加实施例 7 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 1.213 g、无水 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10 ml，回流反应 24 h。以下过程同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)氯化物 1.257 g (85.4%)。

#### 实施例 26

用实施例 8 得到的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 1.213 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.481g (89.7%)。

#### 实施例 27

用实施例 9 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物 0.981 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.191g (84.0%)。

#### 实施例 28

用实施例 10 制备的产物 0.873 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.081 g (82.5%)。

#### 实施例 29

5 用实施例 11 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物 1.070 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.252 g (83.1%)。

#### 实施例 30

10 用实施例 12 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 0.831 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.047 g (82.6%)。

#### 实施例 31

15 用实施例 13 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 0.831 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.066 g (84.1%)。

#### 实施例 32

用实施例 14 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 0.832 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19。得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.091 g (86.0%)。

#### 20 实施例 33

用实施例 15 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 0.860 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.148 g (88.5%)。

#### 实施例 34

25 用实施例 16 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 1.345 g 代替实施例 1 得到的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.622 g (91.0%)。

### 实施例 35

用实施例 17 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 1.020 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19。得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.370 g (94.1%)。

### 5 实施例 36

用实施例 18 制备的 $\alpha$ -双亚胺齐聚物 0.963 g 代替实施例 1 制备的 $\alpha$ -双亚胺二聚物，操作同实施例 19，得齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 1.289 g (92.1%)。

### 实施例 37

- 10 乙烯气氛下，在干燥的 250 ml 聚合瓶中加入实施例 19 制备的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 14.4 mg (20  $\mu$  mol Ni)、绝对甲苯 50 ml，搅拌溶解，升温至 35 $^{\circ}$ C，加入 1M 的 MAO 8 ml，常压下聚合反应 30 min。把反应液倒入 200 ml 1% 的盐酸乙醇/水(2:1)溶液中，分离甲苯层，减压蒸除甲苯，得橡胶状聚合物 0.58 g，催化效率  $5.8 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

### 15 实施例 38

用实施例 20 制备的三聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 25 mg (20  $\mu$  mol Ni)代替实施例 19 制备的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 37，得橡胶状聚合物 0.54 g，催化效率  $5.4 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

### 实施例 39

- 20 用实施例 21 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 23.8 mg (30  $\mu$  mol Ni)代替实施例 19 制备的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 37，得橡胶状聚合物 0.79 g，催化效率  $5.3 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

### 实施例 40

- 25 用实施例 22 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 18.4 mg (26  $\mu$  mol Ni)代替实施例 19 制备的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 37，得橡胶状聚合物 0.64 g，催化效率  $4.8 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

### 实施例 41

用实施例 23 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 16.6 mg (21  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 19 得到的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.56 g, 催化效率  $5.3 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 实施例 42

- 5 用实施例 24 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 16.5 mg (20  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 19 制备的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.51 g, 催化效率  $5.1 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 实施例 43

- 10 用实施例 25 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)氯化物 19 mg (23  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 19 得到的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37。得橡胶状聚合物 0.53 g, 催化效率  $4.6 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 实施例 44

- 15 用实施例 26 得到的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 19.8 mg (24  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 19 得到的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.59 g, 催化效率  $4.9 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 实施例 45

用实施例 27 制备的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 14.2 mg (20  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 19 制备的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.42 g, 催化效率  $4.2 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 20 实施例 46

用实施例 28 制备的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 16.8 mg (25.8  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 19 制备的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.82 g, 催化效率  $6.4 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 实施例 47

- 25 用实施例 29 制备的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 15.1 mg (20  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 38 制备的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37。得橡胶状聚合物 0.38 g, 催化效率  $3.8 \times 10^4$  g PE/molNi·h。



#### 实施例 48

乙烯气氛下，在干燥的 250 ml 反应瓶中加入实施例 30 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 15 mg (23.6  $\mu$  mol Ni)、绝对甲苯 50 ml，搅拌溶解，升温至 35 $^{\circ}$ C，加入 1M 的 MAO 9 ml，常压下聚合反应 60 min。把反应液倒入 200 ml 1% 的盐酸乙醇溶液中，过滤、乙醇洗涤三次，室温真空干燥，得聚合物 0.35 g，催化效率  $1.5 \times 10^4$  g PE/molFe·h。

#### 实施例 49

用实施例 31 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 18 mg (28.4  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 30 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 48，得聚合物 0.40 g，催化效率  $1.4 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 实施例 50

用实施例 32 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 20 mg (31.5  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 30 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 48，得聚合物 0.51 g，催化效率  $1.6 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 实施例 51

用实施例 33 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 21 mg (32.5  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 30 得到的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 48，得聚合物 0.48 g，催化效率  $1.5 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 实施例 52

用实施例 34 制备的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 20.3 mg (22.9  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 19 得到的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 37，得橡胶状聚合物 0.62 g，催化效率  $5.4 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 实施例 53

用实施例 35 得到的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 20 mg (22.5  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 19 得到的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物，操作同实施例 37，得橡胶状聚合物 0.44 g，催化效率  $3.3 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 实施例 54

用实施例 36 得到的齐聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 15 mg (21.5  $\mu$  mol Ni) 代替实施例 19 得到的二聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物, 操作同实施例 37, 得橡胶状聚合物 0.44 g, 催化效率  $2.1 \times 10^4$  g PE/molNi·h。

#### 实施例 55

- 5 乙烯气氛下, 在干燥的 1 升高压釜中加入实施例 20 制备的三聚 $\alpha$ -双亚胺 Ni(II)溴化物 75 mg (0.1 mmol Ni)、绝对甲苯 300 ml, 搅拌溶解, 升温至 35°C, 加入 1M 的 MAO 50 ml, 加压, 1.0 Mpa 下聚合 30 min。用 1% 的盐酸乙醇溶液终止聚合反应, 过滤, 60°C 真空干燥 24 h, 得聚合物 104 g, 催化效率  $2.1 \times 10^6$  g PE/molNi·h。

10