

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/42 C08F 2/34

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00136190.2

[43]公开日 2001年8月1日

[11]公开号 CN 1306013A

[22]申请日 2000.12.27 [21]申请号 00136190.2

[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 金国新 刘长坤

[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3页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 高分子化不对称型“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法

[57]摘要

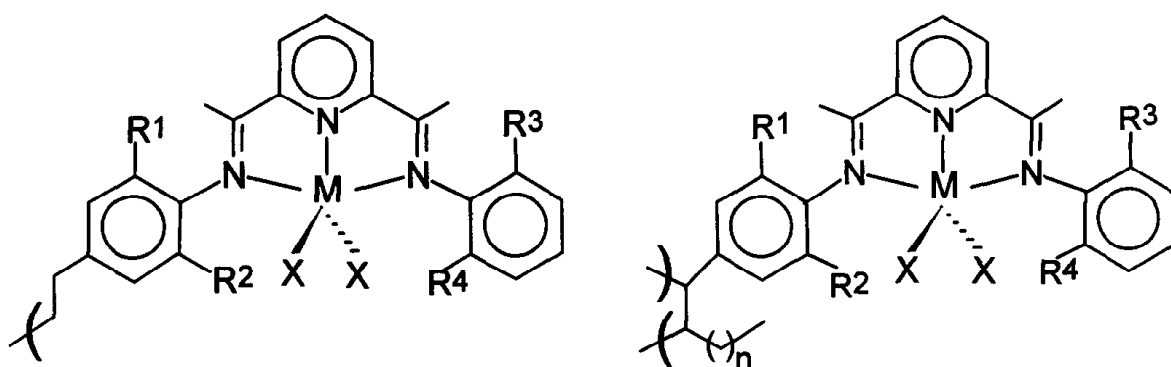
本发明是关于高分子化“非对称型”后过渡金属“茂后”烯烃聚合催化剂的制备。催化剂由A和B两组分组成,A组分表达式为 $[P(S-co-Cat)]$,P表示共聚物,S为聚苯乙烯,co表示共聚,Cat表示“非对称型”的“茂后”催化剂,是由含单个烯基的三齿氮中性配体与金属M所形成的配位化合物。B组份为甲基铝氧烷或五氟苯硼。这类催化剂催化乙烯聚合具有较高的催化活性,适合于气相和淤浆聚合工艺,聚合产物不含无机灰分。

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. 一种高分子化不对称型“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 组成表达式为[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：

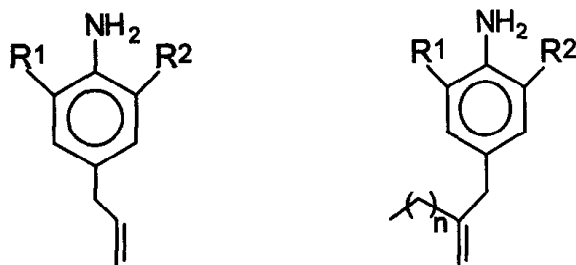


其中 M=Fe, Co; X=Cl; R¹, R², R³, R⁴ 为 H, Me, 'Pr, 'Bu 其中任意一种; n=0~4; Cat 是由三齿氮中性配体与金属 M 所形成的配位化合物，其中胺的对位含有烯烃基团通过与苯乙烯共聚使催化剂通过 σ 链与高分子链联结，得到高分子化“茂后”烯烃聚合催化剂；B 组份为甲基铝氧烷(MAO)、改进甲基铝氧烷(MMAO)或五氟苯硼；

催化剂的制备过程如下：

1). 烯烃基芳胺的制备

其结构式为



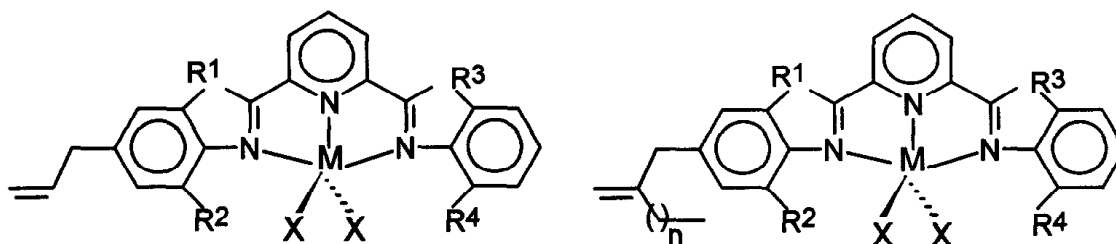
取芳胺 0.1~0.2mol 和烯烃基氯或烯烃基溴 0.05~0.1mol 加热回流 8~10 小时，

冷却放置 10~12 小时后，倾入 200~400ml 水中，加入氢氧化钠使溶液呈碱性，乙醚萃取，真空减压蒸馏得 N-烯烃基芳胺，产率 30.0~84.3%；以 50~200ml 甲苯为溶剂加入 N-烯烃基芳胺 0.05~0.2mol 和 $ZnCl_2$ 0.05~0.2mol，氩气氛下回流 5~8 小时，冷却倾入氢氧化钠的水溶液中，分离有机层，下层不溶物溶于热的浓盐酸中后再倾入上述碱溶液中乙醚萃取合并有机层，无水硫酸镁干燥，真空浓缩后减压蒸馏得 4-烯烃基芳胺；产率 25.2~70.9%；

2) 含单个烯烃基团的不对称型三齿配体的制备

以 20~30ml 无水甲醇为溶剂，甲酸 0.5~1ml，芳胺 0.8~1.5ml 与 2,6-二乙酰基吡啶 6.1~11.4mmol 在室温下搅拌反应 3~4 天，析出黄色沉淀，过滤，沉淀用按体积比 3: 1 混合的正己烷/二氯甲烷混合溶液重结晶，得单亚胺化合物；取 3.8~5.0mmol 该单亚胺化合物，8.3~10.9mmol 烯烃基芳胺，1~2ml 甲酸，加入到 20~30ml 按体积比 10: 1 混合的甲醇/二氯甲烷混合溶液中，氩气保护下回流 8~10 小时，析出黄色沉淀；过滤、即得不对称型二亚胺配体，产率 42.3%~80.4%；

3) 不对称型含单个烯烃基团的后过渡金属催化剂的制备



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%；

4) 高分子“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 0.3~0.5g，依次加入到 30~50ml 甲苯中混合均匀，然后在 80℃的水浴中共聚 8~10 小时；冷却至室温，离心，上层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；

乙烯聚合在无氧无水条件下进行，在反应体系中依次加入甲苯或己烷 50~100ml、甲基铝氧烷或改进甲基铝氧烷、高分子化催化剂 $Al/M = 500 \sim 2500$ 、乙烯于 0~50℃反应 1 小时，用含 1%盐酸的甲醇溶液终止反应，将

所得产物过滤，用甲醇洗涤 3 次，并于 40℃真空干燥 24 小时。

2.如权利要求 1 所述的高分子化不对称型“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于所述的 R¹, R², R³, R⁴为异丙基。

3.如权利要求 1 所述的高分子化不对称型“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于所述的 B 组份为甲基铝氧烷(MAO)、改进甲基铝氧烷(MMAO)。

4.如权利要求 1 所述的高分子化不对称型“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于所述的不对称型含单个烯烃基团的后过渡金属催化剂由不对称型配体与四水合二氯化铁反应制得。

5.如权利要求 1 所述的高分子化不对称型“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于所述的不对称型含单个烯烃基团的后过渡金属催化剂由不对称型配体与无水二氯化钴反应制得。

说明书

高分子化不对称型“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法

本发明属于高分子化非对称型“茂后”后过渡金属烯烃聚合催化剂的制备方法。

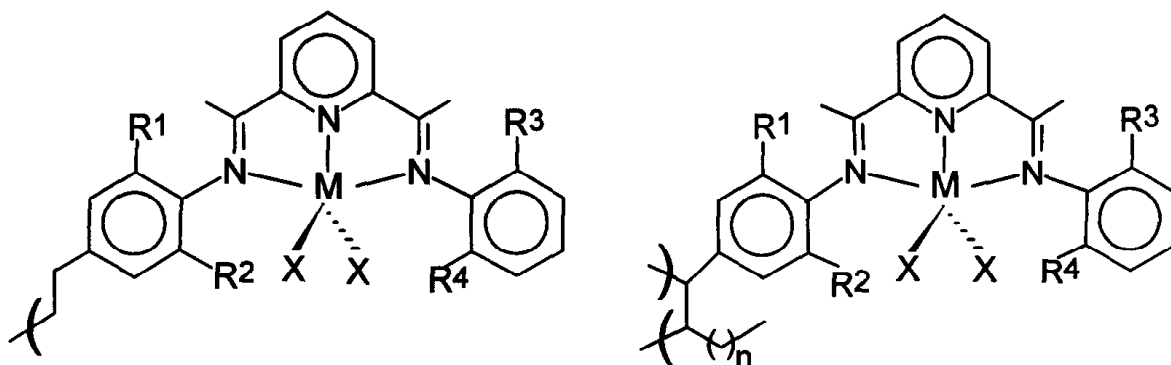
1995年全世界高分子材料总产量为一亿六千万吨，其制品已经深入人们生活的各个方面。在这些高分子材料中聚烯烃产品约为六千万吨，广泛应用于绝缘电缆、食品包装、高强度管材等领域。目前，世界范围内新型烯烃聚合催化剂研究的热点在于后过渡金属化合物作为烯烃聚合催化剂的研究。其中铁、钴多亚胺化合物作为烯烃聚合催化剂除具有“茂后”催化剂普遍的优点之外还具有高活性、可控产物分子量、可催化极性单体聚合、便宜易得等特征，引起人们广泛的注意。一九九八年，Brookhart等人以及Du Pont公司(J. Am. Chem. Soc. 120. 4049 (1998), WO98/30612, wO98/27124)和Gibson等人以及BP公司(Chem. Commun.849. 1998, WO99/12981)已经对这类催化剂作出详细的阐述。中国专利00121820.4公开了名为“高分子化“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法”的技术。为了使这类催化剂能够提高催化活性，提高产物分子量和适应工业装置，需要进行更深入的研究。

本发明的目的是提供一种高分子化的“非对称”型“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法。

本发明采用一侧含单个烯烃取代基的铁、钴多亚胺类化合物与苯乙烯在引发剂作用下将“茂后”催化剂通过 σ 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。该类“茂后”催化剂结构中只有一个烯烃基团，限制了高分子链为线性结构，与高分子化的多烯烃取代铁、钴多亚胺类催化剂相比，减少了高分子链对活性中心的包裹，而且线性链结构更有利于把活性中心均匀的分布在高分子链上，因此可以更大限度地发挥活性中心的催化作用，具有更高的催化活性。

本发明制备的催化剂由A和B两组分组成，A组成表达式为[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：



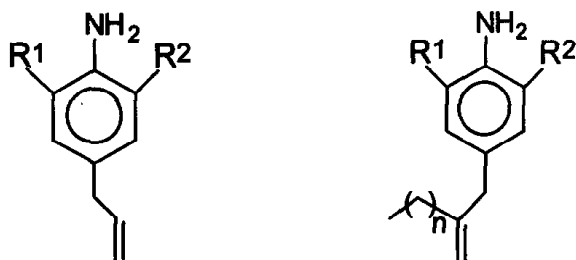
其中 $M = \text{Fe}, \text{Co}$; $X = \text{Cl}$; R^1, R^2, R^3, R^4 为 $\text{H}, \text{Me}, \text{Pr}, \text{Bu}$ 其中任意一种; $n = 0 \sim 4$

Cat 是由三齿氮中性配体与金属 M 所形成的配位化合物，其中胺的对位含有烯基团通过与苯乙烯共聚使催化剂通过 σ 链与高分子链联结，得到高分子化“茂后”烯烃聚合催化剂。B 组份为甲基铝氧烷(MAO)、改进甲基铝氧烷(MMAO)或五氟苯硼。

催化剂的制备过程如下：

1). 烯基芳胺的制备

其结构式为

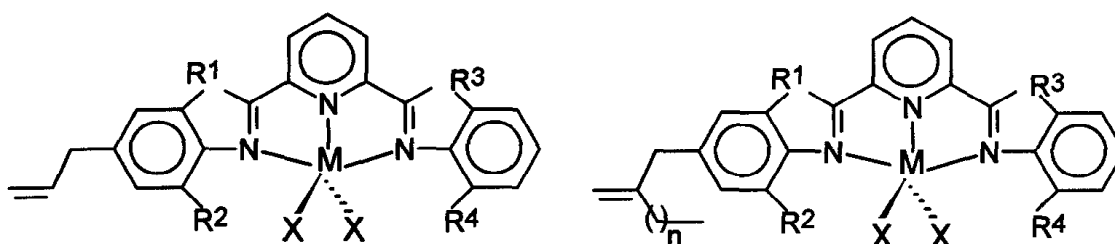


芳胺 0.1~0.2mol 和烯基氯或烯基溴 0.05~0.1mol 加热回流 8~10 小时，冷却放置 10~12 小时后，倾入 200~400ml 水中，加入氢氧化钠使溶液呈碱性，乙醚萃取，真空减压蒸馏得 N-烯基芳胺，产率 30.0~84.3%。以 50~200ml 甲苯为溶剂加入 N-烯基芳胺 0.05~0.2mol 和 ZnCl_2 0.05~0.2mol，氩气氛下回流 5~8 小时，冷却倾入氢氧化钠的水溶液中，分离有机层，下层不溶物溶于热的浓盐酸中后再倾入上述碱溶液中乙醚萃取合并有机层，无水硫酸镁干燥，真空浓缩后减压蒸馏得 4-烯基芳胺。产率 25.2~70.9%。

2) 含单个烯烃基团的不对称型三齿配体的制备

以 20~30ml 无水甲醇为溶剂, 甲酸 0.5~1ml, 芳胺 0.8~1.5ml 与 2,6-二乙酰基吡啶 6.1~11.4mmol 在室温下搅拌反应 3~4 天, 析出黄色沉淀, 过滤, 沉淀用按体积比 3: 1 混合的正己烷/二氯甲烷混合溶液重结晶, 得单亚胺化合物。取 3.8~5.0mmol 该单亚胺化合物, 8.3~10.9mmol 烯烃基芳胺, 1~2ml 甲酸, 加入到 20~30ml 按体积比 10: 1 混合的甲醇/二氯甲烷混合溶液中, 氩气保护下回流 8~10 小时, 析出黄色沉淀。过滤、即得不对称型二亚胺配体, 产率 42.3%~80.4%。

3) 不对称型含单个烯烃基团的后过渡金属催化剂的制备



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%。

4) 高分子“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 0.3~0.5g, 依次加入到 30~50ml 甲苯中混合均匀, 然后在 80℃的水浴中共聚 8~10 小时。冷却至室温, 离心, 上层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。

乙烯聚合在无氧无水条件下进行, 在反应体系中依次加入甲苯或己烷 50~100ml、甲基铝氧烷、高分子化催化剂, Al/M=500~2500、乙烯于 0~50℃反应 1 小时, 用含 1%盐酸的甲醇溶液终止反应, 将所得产物过滤, 用甲醇洗涤 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

2,6-二异丙基苯胺 0.2mol 和烯丙基氯 0.1mol 加热回流 8 小时, 冷却, 放置 12 小时后, 倾入 400ml 水中, 加入氢氧化钠使溶液呈碱性, 乙醚萃取, 真空浓缩后减压蒸馏, 得 N-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺 18.33g, 产率 84.3%。以 100ml

甲苯为溶剂，加入 N-烯丙基-2,6-二异丙基苯胺 0.084mol 和 $ZnCl_2$ 0.1mol，氩气氛下加热回流 5 小时，冷却，倾入氢氧化钠水溶液中，分离有机层，下层不溶物溶于热的浓盐酸中后，再倾入上述碱溶液中，乙醚萃取，合并有机层，无水 $MgSO_4$ 干燥，真空浓缩后，减压蒸馏得 4-烯丙基-2,6-二异基苯胺 12.92g，产率 70.9%。

实施例 2：烯烃基芳胺的制备

2-特丁基苯胺 0.1mol 和 1-溴-2-丁烯 0.05mol 加热回流 10 小时，冷却，放置 10 小时后，倾入 200ml 水中，加入氢氧化钠使溶液呈碱性，乙醚萃取，真空浓缩后减压蒸馏，得 N-(2-甲基丙烯基)-2-特丁基苯胺 5.35g，产率 52.7%。以 200ml 甲苯为溶剂，加入 N-(2-甲基丙烯基)-2-特丁基苯胺 0.2mol 和 $ZnCl_2$ 0.2mol，氩气氛下加热回流 8 小时，冷却，倾入氢氧化钠水溶液中，分离有机层，下层不溶物溶于热的浓盐酸中后，再倾入上述碱溶液中，乙醚萃取，合并有机层，无水 $MgSO_4$ 干燥，真空浓缩后，减压蒸馏得 4-(2-甲基丙烯基)-2-特丁基苯胺 24.89 g，产率 61.3%。

实施例 3：烯烃基芳胺的制备

2,6-二甲基苯胺 0.12mol 和 1-溴-2-戊烯 0.06mol 加热回流 9 小时，冷却，放置 10 小时后，倾入 300ml 水中，加入氢氧化钠使溶液呈碱性，乙醚萃取，真空浓缩后减压蒸馏得 N-(2-乙基丙烯基)-2,6-二甲基苯胺 3.72g，产率 32.8%。以 80ml 甲苯为溶剂，加入 N-(2-乙基丙烯基)-2,6-二甲基苯胺 0.05mol 和 $ZnCl_2$ 0.05mol，氩气氛下加热回流 7 小时，冷却，倾入氢氧化钠水溶液中，分离有机层，下层不溶物溶于热的浓盐酸中后，再倾入上述碱溶液中，乙醚萃取，合并有机层，无水 $MgSO_4$ 干燥，真空浓缩后，减压蒸馏得 4-(2-乙基丙烯基)-2,6-二甲基苯胺 2.77g，产率 29.3%。

实施例 4：烯烃基芳胺的制备

2,6-二异丙基苯胺 0.1mol 和 1-溴-2-庚烯 0.05mol 加热回流 10 小时，冷却，放置 12 小时后，倾入 300ml 水中，加入氢氧化钠使溶液呈碱性，乙醚萃取，真空浓缩后减压蒸馏，得 N-(2-丁基丙烯基)-2,6-二异丙基苯胺 4.09g，产率 30.0%。以 50ml 甲苯为溶剂，加入 N-(2-丁基丙烯基)-2,6-二异丙基苯胺 0.05mol 和 $ZnCl_2$ 0.05mol，氩气氛下加热回流 8 小时，冷却，倾入氢氧化钠水溶液中，分离有机层，下层不溶物溶于热的浓盐酸中后，再倾入上述碱溶液中，乙醚萃取，合并有机层，无水 $MgSO_4$ 干燥，真空浓缩后，减压蒸馏得 4-(2-丁基丙烯基)-2,6-二异基苯胺 3.44g，产率 25.2%。

实施例 5：含单个烯烃基团的不对称型三齿配体的制备

以 30ml 无水甲醇为溶剂，1ml 甲酸为催化剂，1.5ml 2,6-二异丙基苯胺和 11.4mmol 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，沉淀用按体积比 3: 1 混合的正己烷/二氯甲烷混合溶液重结晶，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-4-丙烯基苯胺，2ml 甲酸加入到 30ml 按体积比 10: 1 混合的甲醇/二氯甲烷混合溶液中，氩气保护下回流 8 小时，抽去部分溶剂，冷却结晶，得不对称型的二亚胺配体 $C_{36}H_{47}N_3$ 2.094g, 产率 80.4%。

实施例 6: 含单个烯烃基团的不对称型三齿配体的制备

以 20ml 无水甲醇为溶剂，0.8ml 甲酸为催化剂，1.0ml 2-特丁基苯胺和 7.6mmol 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 30ml，出现黄色沉淀，过滤，沉淀用按体积比 3: 1 混合的正己烷/二氯甲烷混合溶液重结晶，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-特丁基-4-(2-甲基丙烯基)苯胺，1ml 甲酸加入到 20ml 按体积比 10: 1 混合的甲醇/二氯甲烷混合溶液中，氩气保护下回流 10 小时，抽去部分溶剂，冷却结晶，得不对称型的二亚胺配体 $C_{33}H_{41}N_3$ 1.214g, 产率 66.7%。

实施例 7: 含单个烯烃基团的不对称型三齿配体的制备

以 28ml 无水甲醇为溶剂，0.5ml 甲酸为催化剂，0.8ml 2,6-二异丙基苯胺和 6.1mmol 2,6-二乙酰基吡啶在室温下搅拌反应 3.5 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，沉淀用按体积比 3: 1 混合的正己烷/二氯甲烷混合溶液重结晶，得柱状晶体的单亚胺化合物。取 4.0mmol 该单亚胺化合物和 8.74mmol 2,6-二甲基-4-(2-乙基丙烯基)苯胺，1.5ml 甲酸加入到 25ml 按体积比 10: 1 混合的甲醇/二氯甲烷混合溶液中，氩气保护下回流 9 小时，抽去部分溶剂，冷却结晶，得不对称型的二亚胺配体 *o*- $C_{34}H_{43}N_3$ 1.35g, 产率 68.5%。

实施例 8: 含单个烯烃基团的不对称型三齿配体的制备

以 30ml 无水甲醇为溶剂，0.8ml 甲酸为催化剂，1.0ml 2,6-二甲基苯胺和 7.6mmol 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，沉淀用按体积比 3: 1 混合的正己烷/二氯甲烷混合溶液重结晶，得柱状晶体的单亚胺化合物。取 4.0mmol 该单亚胺化合物和 8.72mmol 2,6-二异丙基-4-(2-丁基丙烯基)苯胺，1ml 甲酸加入到 25ml 按体积比 10: 1 混合的甲醇/二氯甲烷混合溶液中，氩气保护下回流

9 小时，抽去部分溶剂，冷却结晶，得不对称型的二亚胺配体 $C_{36}H_{47}N_3$ 0.881g，产率 42.3%。

实施例 9：含单个烯烃基团的后过渡金属化合物的制备

在无氧无水及高纯氩气保护条件下，取 1.51mmol 实施 5 所制备的配体 $C_{36}H_{47}N_3$ 溶解于 40ml 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 $C_{36}H_{47}N_3FeCl_2$ 0.908g，产率 97.4%。

实施例 10：含单个烯烃基团的后过渡金属化合物的制备

在无氧无水及高纯氩气保护条件下，取 2.11mmol 实施例 5 所制备的配体 $C_{36}H_{47}N_3$ 溶解于 30ml 四氢呋喃中，加入 2.00mmol 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 $C_{36}H_{47}N_3CoCl_2$ 1.216g，产率 93.7%。

实施例 11：含单个烯烃基团的后过渡金属化合物的制备

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 $C_{33}H_{41}N_3$ 溶解于 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 4 次，真空干燥，即得 $C_{33}H_{41}N_3FeCl_2$ 0.835g，产率 95.8%。

实施例 12：含单个烯烃基团的后过渡金属化合物的制备

在无氧无水及高纯氩气保护条件下，取 2.27mmol 实施例 7 所制备的配体 $C_{34}H_{43}N_3$ 溶解于 35ml 四氢呋喃中，加入 2.16mmol 四水合二氯化铁，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 $C_{34}H_{43}N_3FeCl_2$ 1.232g，产率 92.0%。

实施例 13：含单个烯烃基团的后过渡金属化合物的制备

在无氧无水及高纯氩气保护条件下，取 2.00mmol 实施例 8 所制备的配体 $C_{36}H_{47}N_3$ 溶解于 40ml 四氢呋喃中，加入 1.90mmol 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 $C_{36}H_{47}N_3CoCl_2$ 1.14g，产率 92.6%。

实施例 14：催化剂 A 组分的制备

在无氧无水条件下，取 10.0mmol 实施 9 制得含烯烃基团的催化剂 $C_{36}H_{47}N_3FeCl_2$ ，加入到 50ml 的干燥的甲苯中，并加入 10ml 苯乙烯和 0.5g 偶氮二异丁腈，将反应液置于 80℃ 恒温水浴中反应 10 小时，冷却至室温，离心，上层清液用正己烷沉淀，得固体粉末，再用正己烷洗涤 5 次，即得

催化剂 A 组份 $p[S-co-(o-C_{36}H_{47}N_3FeCl_2)]$ ，测定 Fe 含量为 0.088wt%。

实施例 15: 催化剂 A 组分的制备

在无氧无水条件下，取 4.0mmol 实施 10 制得含烯烃基团的催化剂 $C_{36}H_{47}N_3CoCl_2$ ，加入到 30ml 干燥的甲苯中，并加入 8ml 苯乙烯和 0.4g 偶氮二异丁腈，将反应液置于 80℃ 恒温水浴中反应 8 小时，冷却至室温，离心，上层清液用正己烷沉淀，得固体粉末，再用正己烷洗涤 3 次，即得催化剂 A 组份 $p[S-co-(o-C_{36}H_{47}N_3CoCl_2)]$ ，测定钴含量为 0.247wt%。

实施例 16: 催化剂 A 组分的制备

在无氧无水条件下，取 5.0mmol 实施 11 制得含烯烃基团的催化剂 $C_{33}H_{41}N_3FeCl_2$ ，加入到 40ml 干燥的甲苯中，并加入 10ml 苯乙烯和 0.4g 偶氮二异丁腈，将反应液置于 80℃ 恒温水浴中反应 9 小时，冷却至室温，离心，上层清液用正己烷沉淀，得固体粉末，再用正己烷洗涤 4 次，即得催化剂 A 组份 $p[S-co-(o-C_{33}H_{41}N_3FeCl_2)]$ ，测定铁含量为 0.172wt%。

实施例 17: 催化剂 A 组分的制备

在无氧无水条件下，取 2.0mmol 实施 12 制得含烯烃基团的催化剂 $C_{34}H_{43}N_3FeCl_2$ ，加入到 30ml 干燥的甲苯中，并加入 5ml 苯乙烯和 0.3g 偶氮二异丁腈，将反应液置于 80℃ 恒温水浴中反应 8 小时，冷却至室温，离心，上层清液用正己烷沉淀，得固体粉末，再用正己烷洗涤 3 次，即得催化剂 A 组份 $p[S-co-(o-C_{34}H_{43}N_3FeCl_2)]$ ，测定铁含量为 0.407wt%。

实施例 18: 催化剂 A 组分的制备

在无氧无水条件下，取 7.0mmol 实施 13 制得含烯烃基团的催化剂 $C_{36}H_{47}N_3CoCl_2$ ，加入到 40ml 干燥的甲苯中，并加入 9ml 苯乙烯和 0.4g 偶氮二异丁腈，将反应液置于 80℃ 恒温水浴中反应 10 小时，冷却至室温，离心，上层清液用正己烷沉淀，得固体粉末，再用正己烷洗涤 4 次，即得催化剂 A 组份 $p[S-co-(o-C_{36}H_{47}N_3CoCl_2)]$ ，测定钴含量为 0.411wt%。

实施例 19: 乙烯聚合

无氧无水条件下，在 200ml 玻璃反应瓶中加入 50ml 甲苯，常压通入乙烯气体，在搅拌下依次加入 2ml 浓度为 2.2M 的甲基铝氧烷的甲苯溶液和 0.127g 的实施例 14 所制备的催化剂 A 组份 $p[S-co-(o-C_{36}H_{47}N_3FeCl_2)]$ 的甲苯溶液，聚合反应于 0℃ 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℃ 真空干燥 24 小时，得聚合物 8.04g，催化效率为 4.02×10^6 g PE/molFe.hr。

实施例 20: 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 1.14ml 浓度为 2.2M 的甲基铝氧烷的甲苯溶液和 0.0226g 的实施例 15 所制备的催化剂 A 组分 $p[S-co-(o-C_{36}H_{47}N_3CoCl_2)]$ 的甲苯溶液，聚合反应于 30℃ 下聚合 1 小时，用含 1% 盐酸的乙醇醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，乙醇洗涤 3 次，并于 40℃ 真空干燥 24 小时，得聚合物 0.57g，催化效率为 5.7×10^5 g PE/molCo.hr。

实施例 21：乙烯聚合

无氧无水条件下，在 200ml 玻璃反应瓶中加入 80ml 甲苯，常压通入乙烯气体，在搅拌下依次加入 0.455ml 浓度为 2.2M 的 MMAO 的甲苯溶液和 0.065g 的实施例 16 所制备的催化剂 A 组分 $p[S-co-(C_{33}H_{41}N_3FeCl_2)]$ 的甲苯溶液，聚合反应于 50℃ 下聚合 1 小时，用含 1% 盐酸的乙醇醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，乙醇醇洗涤 3 次，并于 40℃ 真空干燥 24 小时，得聚合物 0.48g，催化效率为 2.4×10^5 g PE/molFe.hr。

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 0.91ml 浓度为 2.2M 的 MMAO 甲苯溶液和 0.0275g 的实施例 17 所制备的催化剂 A 组分 $p[S-co-(o-C_{34}H_{43}N_3FeCl_2)]$ 的甲苯溶液，聚合反应于 25℃ 下聚合 1 小时，用含 1% 盐酸的乙醇醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，乙醇醇洗涤 3 次，并于 40℃ 真空干燥 24 小时，得聚合物 5.11g，催化效率为 2.56×10^6 g PE/molFe.hr。