



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105418672 B

(45)授权公告日 2018.06.15

(21)申请号 201510782780.4

C08F 110/02(2006.01)

(22)申请日 2015.11.16

C08F 4/642(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105418672 A

(56)对比文件

CN 105017306 A, 2015.11.04,

(43)申请公布日 2016.03.23

CN 103183700 A, 2013.07.03,

(73)专利权人 吉林大学

CN 103965233 A, 2014.08.06,

地址 130012 吉林省长春市前进大街2699
号

CN 104892800 A, 2015.09.09,

(72)发明人 母瀛 郝志强 高伟 何江浩

Qiu Sun等.Zirconium complexes

(74)专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任
公司 22201

stabilized by amine-bridged bis

代理人 王恩远

(phenolato) ligands as precatalysts for

intermolecular hydroamination reactions.

《Dalton Trans.》.RSC, 2015, 第44卷第20352-

20360页.

审查员 李旭英

(51)Int.Cl.

权利要求书1页 说明书8页

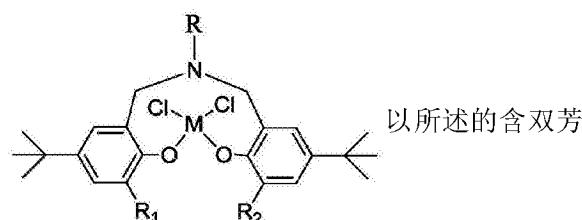
C07F 7/28(2006.01)

C07F 7/00(2006.01)

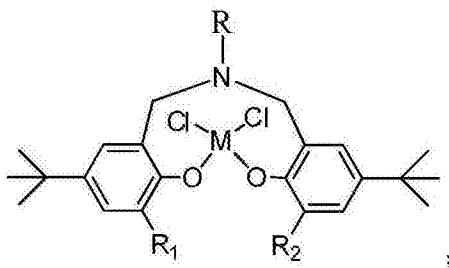
(54)发明名称

一种含双芳氧基大空阻[0,N,0]三齿配体
钛、锆的配合物及其用途

(57)摘要

本发明的一种含双芳氧基大空阻[0,N,0]三
齿配体钛的配合物及合成方法与应用,属于催化
剂技术领域。所述的双酚苯胺三齿[N,0,0]钛、锆
配合物,具有如下的结构通式:B
CN 105418672
氧化大空阻[0,N,0]三齿配体钛的配合物和烷基
铝氧烷构成催化剂,可用于催化乙烯均聚,本发
明具有制备过程简单,产率高,作为催化剂稳定
性好、活性高等优点。

1. 一种含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛、锆的配合物, 其特征在于, 具有如下的结构



其中, R_1 、 R_2 为骨架苯环上的取代基, 为大取代基三苯甲基、二苯乙基或枯基; R 为三苯甲基、二苯乙基、二苯甲基、叔丁基或金刚烷基; M 为过渡元素钛或锆。

2. 根据权利要求1所述的一种含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛、锆的配合物, 其特征在于, 是如下具体12种配合物C1~C12:

C1: $R = \text{三苯甲基}$, $R_1 = R_2 = \text{三苯甲基}$, $M = \text{Ti}$;

C2: $R = \text{三苯甲基}$, $R_1 = R_2 = \text{二苯乙基}$, $M = \text{Ti}$;

C3: $R = \text{三苯甲基}$, $R_1 = R_2 = \text{枯基}$, $M = \text{Ti}$;

C4: $R = \text{三苯甲基}$, $R_1 = R_2 = \text{三苯甲基}$, $M = \text{Zr}$;

C5: $R = \text{三苯甲基}$, $R_1 = R_2 = \text{二苯乙基}$, $M = \text{Zr}$;

C6: $R = \text{三苯甲基}$, $R_1 = R_2 = \text{枯基}$, $M = \text{Zr}$;

C7: $R = \text{二苯乙基}$, $R_1 = R_2 = \text{三苯甲基}$, $M = \text{Ti}$;

C8: $R = \text{二苯乙基}$, $R_1 = R_2 = \text{三苯甲基}$, $M = \text{Zr}$;

C9: $R = \text{二苯甲基}$, $R_1 = R_2 = \text{三苯甲基}$, $M = \text{Ti}$;

C10: $R = \text{二苯甲基}$, $R_1 = R_2 = \text{三苯甲基}$, $M = \text{Zr}$;

C11: $R = \text{叔丁基}$, $R_1 = R_2 = \text{三苯甲基}$, $M = \text{Ti}$;

C12: $R = \text{叔丁基}$, $R_1 = R_2 = \text{三苯甲基}$, $M = \text{Zr}$ 。

3. 一种权利要求1的含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛、锆的配合物的用途, 其特征在于, 以所述的含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛、锆的配合物和甲基铝氧烷按摩尔比1:2000~4000, 或1:6000或1:8000构成催化剂, 用于催化乙烯均聚。

4. 根据权利要求3所述的一种含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛、锆的配合物的用途, 其特征在于, 双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛、锆的配合物与甲基铝氧烷的摩尔比例为1:6000。

一种含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛、锆的配合物及其用途

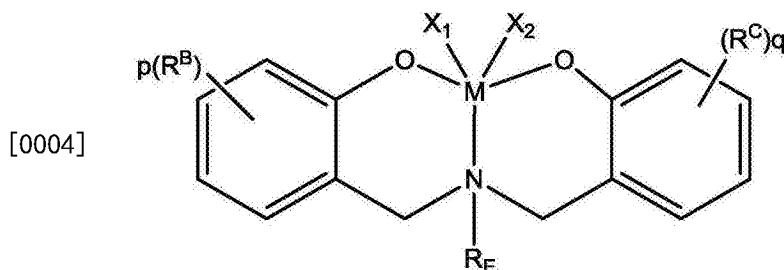
技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域，具体涉及一种基于含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配位的钛、锆的配合物、合成方法及其在催化乙烯聚合中的应用。

背景技术

[0002] 聚烯烃产品是一类应用非常广泛的高分子材料，其价格低廉，原料丰富，易于加工，优良的综合性能决定了其具有广阔的应用前景，应用于社会生产生活的各个领域。可以说聚烯烃材料与我们人类生活密切相关，是国民经济的重要组成部分。烯烃聚合催化剂的发展大概经过了三个阶段：Ziegler-Natta 催化剂；茂金属催化剂；非茂过渡金属烯烃聚合催化剂。上世纪五十年代 Ziegler-Natta 催化剂的诞生，标志着配位聚合的开始，并由此开始的聚烯烃产业的蓬勃发展，受到全世界的瞩目，是聚烯烃工业生产中使用最为广泛的催化剂，正式由于他们出色的工作极大地推动了聚烯烃产业。因此 1963 年的诺贝尔化学奖授予两人。但 Ziegler-Natta 催化剂仍有局限性，一方面其聚合过程是非均相体系，这样的话会导致催化剂的溶解性降低，产生多个活性中心，使其产品的分子量分布比较分散；另一方面 Ziegler-Natta 催化剂的共聚效果不理想不能与极性单体共聚。二十世纪八十年代，茂金属催化剂的出现则引起了聚烯烃工业的另一场革命。其具有单一的催化活性中心，因此能控制聚烯烃分子量及其分布、立构规整度、共聚单体含量及其在主链上的分布。尽管如此，茂金属催化剂仍有些不足之处，例如茂金属催化剂的合成步骤比较繁琐复杂，制作成本较高，难以工业大规模应用等。随后非茂过渡催化剂在二十世纪九十年代中期逐渐兴起，其能够有效的设计可以精确地控制烯烃的配位聚合，具有活性聚合的特征可与极性单体共聚，因而可以合成常规催化剂难以合成上的新型聚烯烃材料。由于非茂金属催化剂具有以上特点，且能够产生传统 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂所不能的新型聚合物结构，因而引起了科研人员的极大兴趣。

[0003] 与本发明比较相似的背景技术是 2013 年美国切弗朗菲利浦化学公司公开的申请号为 201210539367.1 的专利，结构如下式所示，其结构中苯酚上的取代基 R^B、R^C 为卤化物、C₁ 至 C₃₆ 卤代烃基、氢羧基等，R_E 为 C₂ 到 C₃₆ 链烯基，而本发明中的取代基为各种烷基。当其专利中的 R_E 为含多个碳的链烯基时，原料比较昂贵，导致催化剂合成成本较高。本发明中刚开始在氮原子上引入了各种取代的芳基，发现聚合活性较差，随后经过大量实验摸索，成功发现在氮原子位子上引入大空间位阻且原料便宜易得的脂肪胺时催化活性非常高。

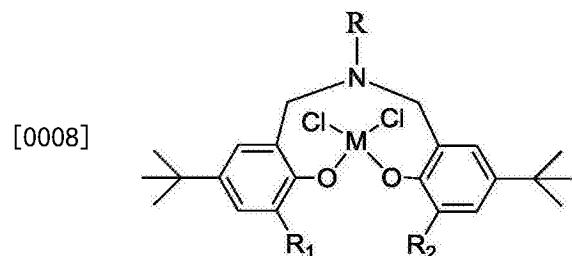


发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是，提供一种双芳氧基大空阻[0,N,0]三齿配体钛、锆金属配合物及其合成方法；提供一种用于乙烯均聚的催化剂，这种催化剂由双芳氧基大空阻[0,N,0]三齿配体钛、锆配合物和MAO组成。

[0006] 具体的技术方案如下，

[0007] 一种含双芳氧基大空阻[0,N,0]三齿配体钛、锆的配合物，其特征在于，具有如下的结构



[0009] 其中，R₁、R₂为骨架苯环上的取代基，为大取代基三苯甲基、二苯乙基或枯基；R为三苯甲基、二苯乙基、二苯甲基、叔丁基或金刚烷基；X为卤素原子；M为过渡元素钛或锆。

[0010] 本发明的含双芳氧基大空阻[0,N,0]三齿配体钛、锆的配合物，进一步优选下列12种具体配合物C1～C12：

- [0011] C1:R=三苯甲基,R1=R2=三苯甲基,M=Ti;
- [0012] C2:R=三苯甲基,R1=R2=二苯乙基,M=Ti;
- [0013] C3:R=三苯甲基,R1=R2=枯基,M=Ti;
- [0014] C4:R=三苯甲基,R1=R2=三苯甲基,M=Zr;
- [0015] C5:R=三苯甲基,R1=R2=二苯乙基,M=Zr;
- [0016] C6:R=三苯甲基,R1=R2=枯基,M=Zr;
- [0017] C7:R=二苯乙基,R1=R2=三苯甲基,M=Ti;
- [0018] C8:R=二苯乙基,R1=R2=三苯甲基,M=Zr;
- [0019] C9:R=二苯甲基,R1=R2=三苯甲基,M=Ti;
- [0020] C10:R=二苯甲基,R1=R2=三苯甲基,M=Zr;
- [0021] C11:R=叔丁基,R1=R2=三苯甲基,M=Ti;
- [0022] C12:R=叔丁基,R1=R2=三苯甲基,M=Zr。

[0023] 一种含双芳氧基大空阻[0,N,0]三齿配体钛的配合物的合成方法，具体的合成步骤和条件是：在氮气保护下，向配体中加入无水甲苯使其溶解，在-78℃条件下向其中加入相应当量的TiCl₄甲苯溶液，随后自然升温，搅拌过夜，第二天真除去溶剂，在140℃条件下抽真空2-3小时，即可得到红黄色含双芳氧基大空阻[0,N,0]三齿配体钛的配合物粉末。

[0024] 一种含双芳氧基大空阻[0,N,0]三齿配体锆的配合物的合成方法，具体的合成步骤和条件是：在氮气保护下，向配体中加入无水甲苯使其溶解，在-78℃条件下向其中加入相应当量的正丁基锂的己烷溶液，保持半小时后，加入相应当量的ZrCl₄，随后自然升温，搅拌过夜，第二天过滤除去LiCl，浓缩后加入己烷重结晶，即可得到淡黄色含双芳氧基大空阻[0,N,0]三齿配体锆的配合物。

[0025] 在含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛的配合物的合成和含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体锆的配合物的合成中, 所用的配体相同, 均为 (N,N'-二 ((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基) 苄基)) - 叔丁胺; (N,N'-二 ((2-羟基-3-二苯乙基-5-叔丁基) 苄基)) - 叔丁胺; (N,N'-二 ((2-羟基-3-枯基-5-叔丁基) 苄基)) - 叔丁胺; (N,N'-二 ((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基) 苄基)) - 二苯甲胺; (N,N'-二 ((2-羟基-3-二苯乙基-5-叔丁基) 苄基)) - 二苯甲胺; (N,N'-二 ((2-羟基-3-枯基-5-叔丁基) 苄基)) - 二苯甲胺; (N,N'-二 ((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基) 苄基)) - 二苯乙胺; (N,N'-二 ((2-羟基-3-二苯乙基-5-叔丁基) 苄基)) - 二苯乙胺; (N,N'-二 ((2-羟基-3-枯基-5-叔丁基) 苄基)) - 二苯乙胺; (N,N'-二 ((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基) 苄基)) - 三苯甲胺; (N,N'-二 ((2-羟基-3-二苯乙基-5-叔丁基) 苄基)) - 三苯甲胺或 (N,N'-二 ((2-羟基-3-枯基-5-叔丁基) 苄基)) - 三苯甲胺。

[0026] 本发明的含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体锆的配合物的合成中, 正丁基埋的己烷溶液的浓度优选 1.5~2.0 mol/L。

[0027] 一种含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛、锆的配合物的用途, 其特征在于, 以所述的含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛、锆的配合物和 MAO (甲基铝氧烷) 按摩尔比 1:2000~4000 构成催化剂, 用于催化乙烯均聚。

[0028] 双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛、锆的配合物与 MAO 的摩尔比例优选 1:3000。

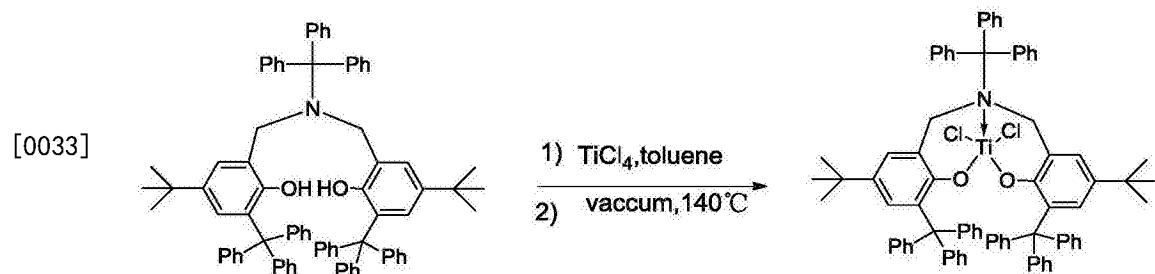
[0029] 本发明有以下有益效果:

[0030] 本发明中的催化剂优化了合成步骤, 较传统制备过程简单, 产率高。催化剂稳定性很好、活性高。

具体实施方式

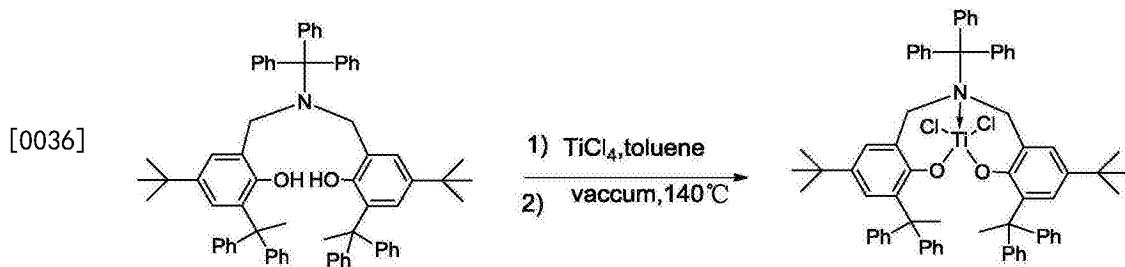
[0031] 以下实施例 1~12 给出了本发明所述含双芳氧基大空阻 [0,N,0] 三齿配体钛、锆的配合物中 12 种优选的配合物 C1~C12 制备过程。实施例 13 为用于催化乙烯均聚的应用实施例。

[0032] 实施例 1 配合物 C1 的制备



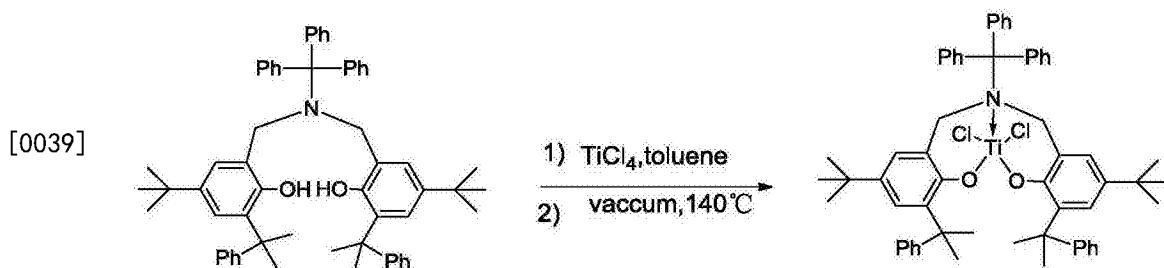
[0034] 在-78℃条件下, 将 0.5ml 浓度为 2mol/L 的 TiCl₄ 的甲苯溶液缓慢的加入到 20ml 浓度为 0.05mol/L 的配体 (N,N'-二 ((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基) 苄基)) - 三苯甲胺的甲苯溶液中, 加完后关闭制冷, 缓慢升温, 搅拌过夜。第二天过滤, 抽干溶剂, 真空加热 140℃继续抽真空 2~3h, 即可得到高纯度的红黄色配合物粉末 1.01g, 产率 84.57%。元素分析分子式为 C₇₉H₇₁Cl₂N₂O₂Ti (%) : C, 80.06; H, 6.04; N, 1.18。

[0035] 实施例 2 配合物 C2 的制备



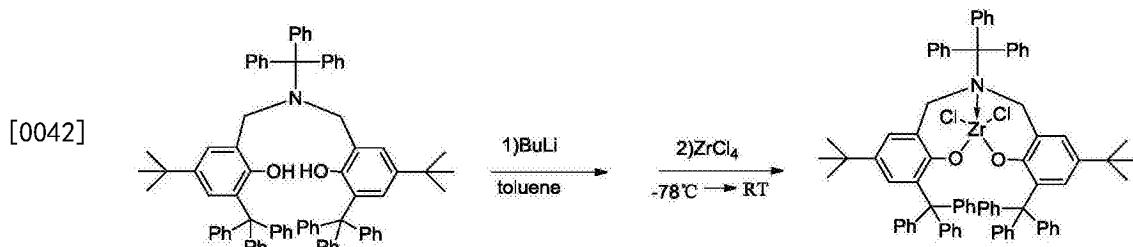
[0037] 在 -78°C 条件下,将0.5ml浓度为2mol/L的 TiCl_4 的甲苯溶液缓慢的加入到20ml浓度为0.05mol/L的配体(N,N' -二((2-羟基-3-二苯乙基-5-叔丁基)苄基)-三苯甲胺的甲苯溶液中,加完后关闭制冷,缓慢升温,搅拌过夜。第二天过滤,抽干溶剂,真空加热 140°C 继续抽真空2-3h,即可得到高纯度的红黄色配合物粉末0.89g,产率84.17%。元素分析分子式为 $\text{C}_{69}\text{H}_{67}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}$ (%):C,78.11;H,6.36;N,1.32。

[0038] 实施例3配合物C3的制备



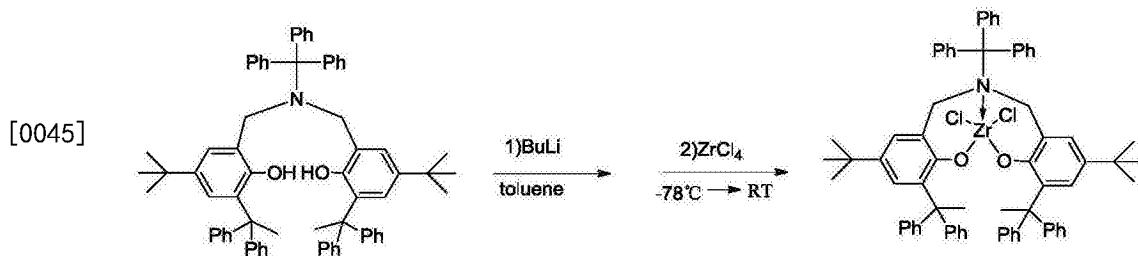
[0040] 在 -78°C 条件下,将0.5ml浓度为2mol/L的 TiCl_4 的甲苯溶液缓慢的加入到20ml浓度为0.05mol/L的配体(N,N' -二((2-羟基-3-枯基-5-叔丁基)苄基)-三苯甲胺的甲苯溶液中,加完后关闭制冷,缓慢升温,搅拌过夜。第二天过滤,抽干溶剂,真空加热 140°C 继续抽真空2-3h,即可得到高纯度的红黄色配合物粉末0.78g,产率83.87%。元素分析分子式为 $\text{C}_{59}\text{H}_{63}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}$ (%):C,75.63;H,6.78;N,1.49。

[0041] 实施例4配合物4的制备



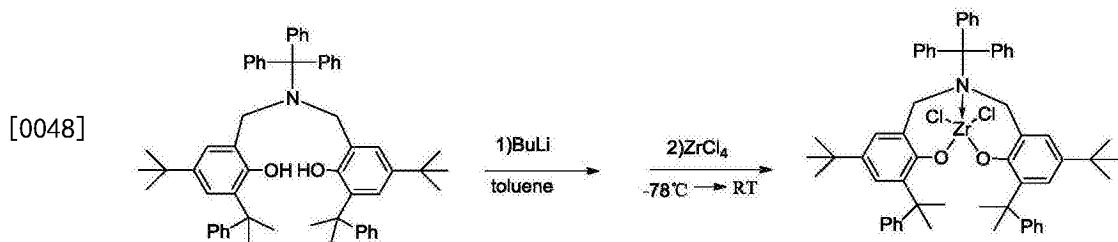
[0043] 在 -78°C 条件下,将1ml浓度为2mol/L的 BuLi 的己烷溶液缓慢的加入到20ml浓度为0.05mol/L的配体(N,N' -二((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基)苄基)-三苯甲胺的甲苯溶液中,反应半小时后加入0.24g,1mmol的 ZrCl_4 粉末。继续在 -78°C 下反应半小时后关闭制冷,缓慢升温,搅拌过夜。第二天过滤,除去 LiCl ,适当浓缩后缓慢加入己烷重结晶,即可的到高纯度的淡黄色配合物粉末0.98g,产率78.95%。元素分析分子式为 $\text{C}_{79}\text{H}_{71}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Zr}$ (%):C,77.23;H,5.83;N,1.14。

[0044] 实施例5配合物5的制备



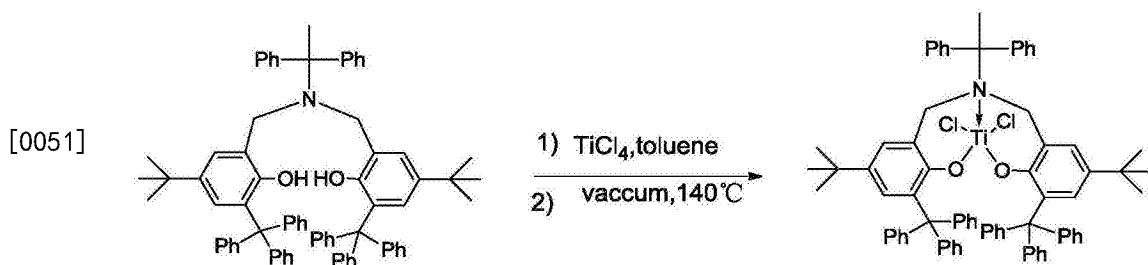
[0046] 在-78℃条件下,将1ml浓度为2mol/L的BuLi的己烷溶液缓慢的加入到20ml浓度为0.05mol/L的配体(*N,N'*-二((2-羟基-3-二苯乙基-5-叔丁基)苄基)-三苯甲胺的甲苯溶液中,反应半小时后加入0.24g,1mmol的ZrCl₄粉末。继续在-78℃下反应半小时后关闭制冷,缓慢升温,搅拌过夜。第二天过滤,除去LiCl,适当浓缩后缓慢加入己烷重结晶,即可的到高纯度的淡黄色配合物粉末0.87g,产率78.64%。元素分析分子式为C₆₉H₆₇Cl₂N₂O₂Zr(%) : C, 75.04; H, 6.11; N, 1.27。

[0047] 实施例6配合物6的制备



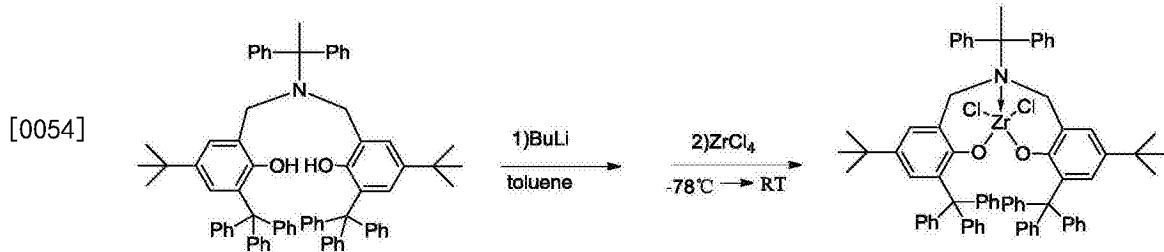
[0049] 在-78℃条件下,将1ml浓度为2mol/L的BuLi的己烷溶液缓慢的加入到20ml浓度为0.05mol/L的配体(*N,N'*-二((2-羟基-3-枯基-5-叔丁基)苄基)-三苯甲胺的甲苯溶液中,反应半小时后加入0.24g,1mmol的ZrCl₄粉末。继续在-78℃下反应半小时后关闭制冷,缓慢升温,搅拌过夜。第二天过滤,除去LiCl,适当浓缩后缓慢加入己烷重结晶,即可的到高纯度的淡黄色配合物粉末0.77g,产率78.32%。元素分析分子式为C₅₉H₆₃Cl₂N₂O₂Zr(%) : C, 72.29; H, 6.48; N, 1.43。

[0050] 实施例7配合物7的制备



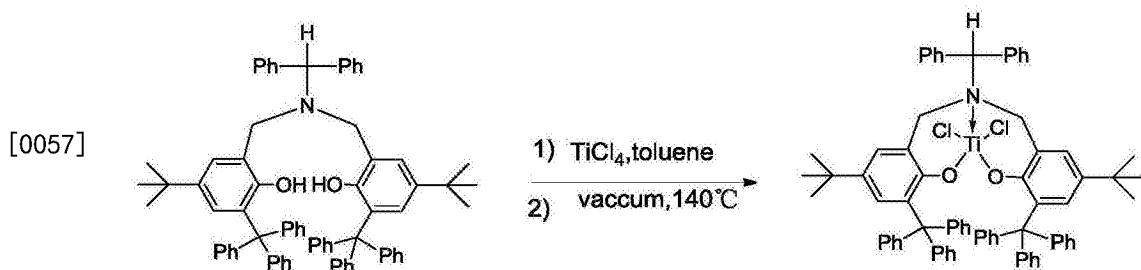
[0052] 在-78℃条件下,将0.5ml浓度为2mol/L的TiCl₄的甲苯溶液缓慢的加入到20ml浓度为0.05mol/L的配体(*N,N'*-二((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基)苄基)-二苯乙胺的甲苯溶液中,加完后关闭制冷,缓慢升温,搅拌过夜。第二天过滤,抽干溶剂,真空加热140℃继续抽真空2-3h,即可得到高纯度的红黄色配合物粉末 0.94g,产率83.34%。元素分析分子式为C₇₄H₆₉Cl₂N₂O₂Ti(%) : C, 79.14; H, 6.19; N, 1.25。

[0053] 实施例8配合物8的制备



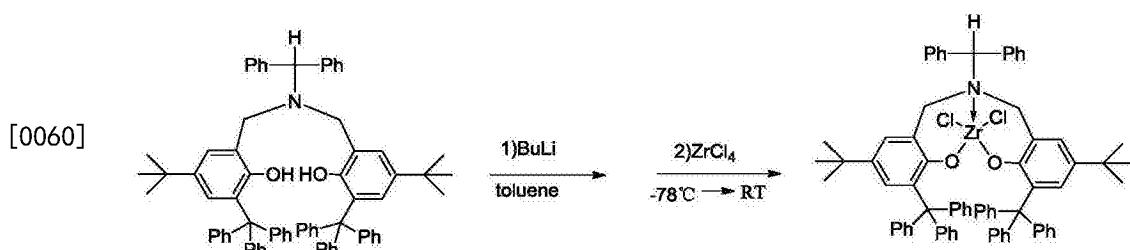
[0055] 在-78℃条件下,将1ml浓度为2mol/L的BuLi的己烷溶液缓慢的加入到20ml浓度为0.05mol/L的配体(*N,N'*-二((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基)苄基)-二苯甲胺的甲苯溶液中,反应半小时后加入0.24g,1mmol的ZrCl₄粉末。继续在-78℃下反应半小时后关闭制冷,缓慢升温,搅拌过夜。第二天过滤,除去LiCl,适当浓缩后缓慢加入己烷重结晶,即可的到高纯度的淡黄色配合物粉末0.91g,产率77.75%。元素分析分子式为C₇₄H₆₉Cl₂N₂O₂Zr(%) : C, 76.19; H, 5.96; N, 1.20。

[0056] 实施例9配合物9的制备



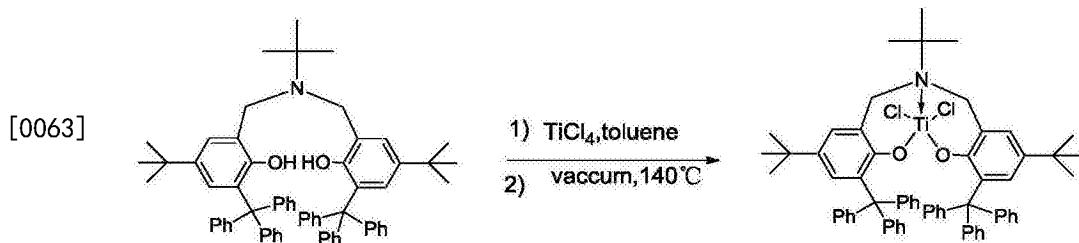
[0058] 在-78℃条件下,将0.5ml浓度为2mol/L的TiCl₄的甲苯溶液缓慢的加入到20ml浓度为0.05mol/L的配体(*N,N'*-二((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基)苄基)-二苯甲胺的甲苯溶液中,加完后关闭制冷,缓慢升温,搅拌过夜。第二天过滤,抽干溶剂,真空加热140℃继续抽真空2-3h,即可得到高纯度的红黄色配合物粉末0.92g,产率82.27%。元素分析分子式为C₇₃H₆₇Cl₂N₂O₂Ti(%) : C, 79.05; H, 6.09; N, 1.26。

[0059] 实施例10配合物10的制备



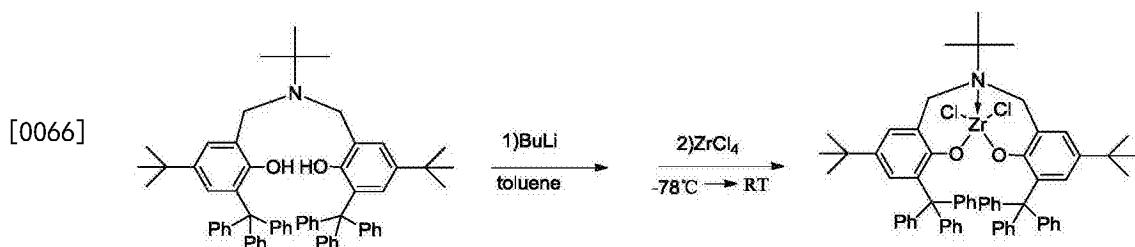
[0061] 在-78℃条件下,将1ml浓度为2mol/L的BuLi的己烷溶液缓慢的加入到20ml浓度为0.05mol/L的配体(*N,N'*-二((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基)苄基)-二苯甲胺的甲苯溶液中,反应半小时后加入0.24g,1mmol的ZrCl₄粉末。继续在-78℃下反应半小时后关闭制冷,缓慢升温,搅拌过夜。第二天过滤,除去LiCl,适当浓缩后缓慢加入己烷重结晶,即可的到高纯度的淡黄色配合物粉末0.88g,产率76.82%。元素分析分子式为C₇₃H₆₇Cl₂N₂O₂Zr(%) : C, 76.08; H, 5.86; N, 1.22。

[0062] 实施例11配合物11的制备



[0064] 在-78℃条件下,将0.5ml浓度为2mol/L的TiCl₄的甲苯溶液缓慢的加入到20ml浓度为0.05mol/L的配体(*N,N'*-二((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基)苯基)-叔丁胺的甲苯溶液中,加完后关闭制冷,缓慢升温,搅拌过夜。第二天过滤,抽干溶剂,真空加热140℃继续抽真空2-3h,即可得到高纯度的红黄色配合物粉末0.81g,产率80.58%。元素分析分子式为C₆₄H₆₅Cl₂N₂O₂Ti(%) : C, 76.95; H, 6.56; N, 1.40。

[0065] 实施例12配合物12的制备



[0067] 在-78℃条件下,将1ml浓度为2mol/L的BuLi的己烷溶液缓慢的加入到20ml浓度为0.05mol/L的配体(*N,N'*-二((2-羟基-3-三苯甲基-5-叔丁基)苯基)-叔丁胺的甲苯溶液中,反应半小时后加入0.24g,1mmol的ZrCl₄粉末。继续在-78℃下反应半小时后关闭制冷,缓慢升温,搅拌过夜。第二天过滤,除去LiCl,适当浓缩后缓慢加入己烷重结晶,即可的到高纯度的淡黄色配合物粉末0.79g,产率75.69%。元素分析分子式为C₆₄H₆₅Cl₂N₂O₂Zr(%) : C, 73.75; H, 6.29; N, 1.34。

[0068] 实施例13催化乙烯聚合反应

[0069] 首先将高压反应釜加热到125℃,然后在抽真空条件下缓慢降温至指定温度,最后放入指定温度的油浴中保持温度恒定。在手套箱中用干燥后的甲苯将催化剂配制成浓度为0.5μmol/mL的溶液。随后向一个三口安瓶中加入60mL甲苯,一定当量的MAO甲苯溶液和1mL催化剂甲苯溶液。随后将其混合在一起,摇晃均匀,将其加入到反应釜中搅拌,立即通入乙烯气体至指定的压力,同时计时。当聚合30分钟时候,关闭乙烯阀门,将残余的乙烯气体放出,将聚合物用乙醇-盐酸的溶液终止反应。将所得聚合物用大量的乙醇-盐酸溶液洗涤至聚合物为白色,然后再用乙醇洗涤,最后将其放入真空烘箱中烘干至恒重。

[0070] 用不同催化剂所得到的结果汇总于13.1和13.2中。按不同的实验条件将其分列于各个独立表格当中。在表中聚合时间为15分钟,除非另外有说明。

[0071] 表13.1 以配合物C4为催化剂

助催化剂	摩尔比 Al: Ti	聚合温度 (℃)	聚合物质量 (g)	催化活性 (x10 ⁻⁶)
[0072]	MAO	4000	30	0.97
	MAO	6000	30	1.28
	MAO	8000	30	1.24
	MAO	6000	50	1.20
	MAO	6000	70	1.17

[0073] 表13.2 其它催化剂的聚合

催化剂	助催化剂	摩尔比 Al: Zr	聚合温度 (℃)	聚合物质量 (g)	催化活性 (x10 ⁻⁶)
[0074]	C1	MAO	6000	30	0.78
	C2	MAO	6000	30	0.52
	C5	MAO	6000	30	1.13
	C7	MAO	6000	30	0.63
	C8	MAO	6000	30	1.09
	C9	MAO	6000	30	0.55
	C10	MAO	6000	30	0.94
	C11	MAO	6000	30	0.49
	C12	MAO	6000	30	0.76