



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102731578 B

(45) 授权公告日 2015.03.11

(21) 申请号 201210189480.1

CN 102206127 A, 2011.10.05, 说明书第 7

(22) 申请日 2012.06.08

段.

(73) 专利权人 中国科学院化学研究所

CN 102060852 A, 2011.05.18, 全文.

地址 100190 北京市海淀区中关村北一街 2
号

WO 2012009369 A1, 2012.01.19, 全文.

US 20070021608 A1, 2007.01.25, 全文.

(72) 发明人 孙文华 张文娟 柴文斌 孔少亮

张闻等, . 后过渡金属配合物催化乙烯齐聚
与聚合的研究进展. 《化学进展》. 2005, 第 17 卷
(第 2 期), 第 310-319 页.

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限
公司 11245

Wenbin Chai

代理人 关畅

等, . Synthesis, characterization and
ethylene oligomerization behavior of N
-(2-alkyl-5,6,7-trihydroquinolin-8-ylidene)
arylamminonickel(II) dichlorides.
《Inorganica Chimica Acta》. 2011, 第 385 卷第
21-26 页.

(51) Int. Cl.

审查员 姜平元

C07F 15/03(2006.01)
C07F 15/06(2006.01)
C08F 10/02(2006.01)
C08F 4/70(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1278272 A, 2000.12.27, 说明书第 4 页第
10 行至第 5 页第 13 行, 实施例 1, 实施例 1.1-1.6.

CN 101225129, 2008.07.23, 说明书第 7 页
第 3 段至第 10 页第 3 段.

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 3 页

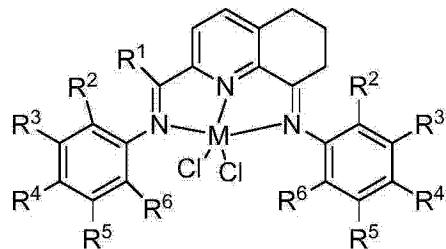
(54) 发明名称

2,8-二亚胺-5,6,7-三氢喹啉类过渡金属配
合物及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了 2,8-二亚胺-5,6,7-三氢喹啉
类过渡金属配合物及其制备方法与应用。其结构
式如式 I 所示, 式 I 中, R¹选自氢、甲基、乙基和丙
基, R²、R³、R⁴、R⁵和 R⁶各自独立地选自氢、烷基、硝
基和卤素; M 为过渡金属。本发明提供的上述过渡
金属配合物的制备方法, 包括如下步骤:(1) 式 II
所示 2-醛基(酮)-5,6,7-氢化-8-喹啉酮与式
III 所示取代苯胺在催化剂存在的条件下进行反应
得到 2,8-二亚胺-5,6,7-三氢喹啉化合物;(2)
所述 2,8-二亚胺-5,6,7-三氢喹啉化合物与 MCl₂
反应即得。该金属配合物用于催化乙烯聚合反应,
所得聚乙烯具有高度线性的特性, 适于生产高密
度聚乙烯或者聚乙烯蜡, 催化剂对较高反应温度
有很强的耐受力, 具有广泛的工业应用前景。

1. 2,8-二亚胺-5,6,7-三氢喹啉类过渡金属配合物,其结构式如式 I 所示,



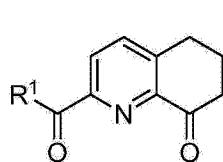
式 I

式 I 中, R¹ 选自氢、甲基和乙基;R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、异丙基、氟、氯、溴和硝基;M 为 Fe 或 Co。

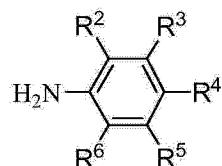
2. 权利要求 1 所述过渡金属配合物的制备方法,包括如下步骤:

(1) 式 II 所示 2-醛基(酮)-5,6,7-三氢-8-喹啉酮与式 III 所示取代苯胺在催化剂存在的条件下进行反应得到 2,8-二亚胺-5,6,7-三氢喹啉化合物;

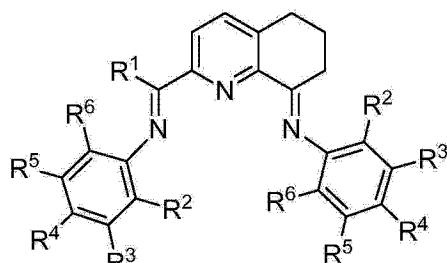
所述 2,8-二亚胺-5,6,7-三氢喹啉化合物的结构式如式 IV;



式 II



式 III



式 IV

上式中, R¹ 选自氢、甲基和乙基, R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、异丙基、硝基、氟、氯和溴;

(2) 所述 2,8-二亚胺-5,6,7-三氢喹啉化合物与 MC1₂ 反应即得产品;M 为 Fe 或 Co。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:步骤(1)中,所述催化剂为对甲苯磺酸;所述反应的溶剂为正丁醇;所述反应的温度为 110 ~ 125℃,时间为 6h ~ 20h。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:当式 III 中, R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 各自独立地选自氟或氯时,步骤(1)中所述催化剂为对甲苯磺酸,溶剂为正硅酸乙酯,所述反应的温度为 140 ~ 150℃,时间为 1 ~ 2 天。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的方法,其特征在于:步骤(2)中, MC1₂ 与所述 2,8-二亚胺-5,6,7-三氢喹啉化合物的摩尔份数比为 (1 ~ 1.5):(1 ~ 1.2),所述反应的温度为 20 ~ 25℃,时间为 4 ~ 18h。

6. 一种催化剂组合物,由权利要求 1 所述过渡金属配合物和助催化剂组成,所述助催

化剂选自铝氧烷、烷基铝化合物和氯化烷基铝中的一种或几种。

7. 根据权利要求 6 所述的组合物,其特征在于:所述铝氧烷为甲基铝氧烷或叔丁基铝改性的甲基铝氧烷;所述烷基铝化合物为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝或三正辛基铝;所述氯化烷基铝为氯化二乙基铝或二氯化乙基铝;所述助催化剂中的铝与所述过渡金属配合物中的中心金属 M 的摩尔份数比为 (100 ~ 10000) :1。

8. 权利要求 1 所述过渡金属配合物或权利要求 6 或 7 所述催化剂组合物在催化乙烯聚合反应中的应用。

9. 根据权利要求 8 所述的应用,其特征在于:所述乙烯聚合反应的温度为 20 ~ 100℃, 压力为 0.1 ~ 1.0MPa。

2, 8- 二亚胺 -5, 6, 7- 三氢喹啉类过渡金属配合物及其制备 方法与应用

技术领域

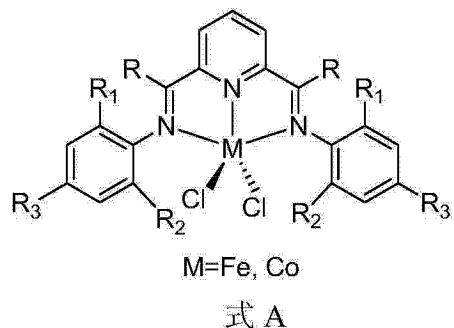
[0001] 本发明涉及一种 2, 8- 二亚胺 -5, 6, 7- 三氢喹啉类过渡金属配合物及其制备方法与应用, 具体为在催化乙烯聚合中的应用。

背景技术

[0002] 聚烯烃主要包括聚乙烯、聚丙烯和聚 1- 丁烯等, 作为量最大的产品其约占高分子材料的一半。并且由于其优良的材料性能, 聚烯烃材料被广泛的应用于生产和生活的各个方面。其中聚乙烯是发展最快、产量最大、用途极广的合成树脂材料。而聚乙烯又包括很多种类, 其中聚乙烯是分子量较大的在几十万以上的叫聚乙烯, 是塑料的主要原材料; 而聚乙烯蜡是分子量在几万以下的, 通常用来做为润滑剂使用, 其特点是软化点较高, 接近于高分子量聚乙烯, 因其优良的耐寒性、耐热性、耐化学性和耐磨性而得到应泛的应用。目前, 不论是高密度聚乙烯还是聚乙烯蜡, 齐格勒型催化剂仍然是最常用的催化剂。按元素来划分的话, 仍然是过渡金属中的铬、钒、锆、钛四大金属的化合物为主催化剂, 辅以主催化剂及聚合反应相适应的助催化剂及载体组成催化体系。而我们的最近的研究结果表明, 后过渡金属催化剂不论在制备高密度聚乙烯还是聚乙烯蜡都有潜在的巨大潜力。

[0003] 首先在 1998 年, Brookhart 和 Gibson 等同时报道了吡啶二亚胺铁 (II) 和钴 (II) 的配合物, 通过调节苯环上的取代基, 可以很好地齐聚或聚合乙烯, 其结构如式 A 所示 (J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 4049–4050; Chem. Commun. 1998, 849–850) :

[0004]

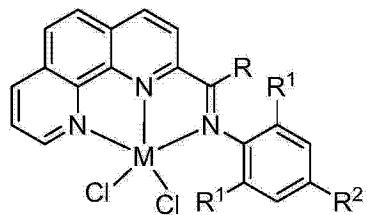


[0005] 之后, 围绕着吡啶二亚胺铁钴配合物催化剂, 人们进行了大量的研究工作, 并对催化剂结构进行改进。从最初对吡啶二亚胺铁钴配合物催化剂模型的模仿, 到现在独立的设计与开发新型催化剂的模型, 发明人所在的课题组在过去的 13 年里成功开发了一系列的后过渡金属催化剂模型。

[0006] 2005 年, 本课题组开发了 2- 胺基 -1, 10- 菲咯啉铁和钴的配合物催化剂 (式 B), 该类催化剂不仅表现出极高的催化乙烯齐聚的活性 $8.95 \times 10^7 g \cdot mol^{-1} (Fe) \cdot h^{-1}$, 同时对 α - 烯烃具有很高的选择性, 齐聚产物分布近似符合 Schulz-Flory 规则 (Organometallics 2006, 25, 666–677, 中国 专利申请号 200510066427.2 申请日 :2005 年 4 月 22 日 ; 授权公告日 :2008 年 3 月 5 日 ; 授权公告号 :CN100372609C)。此类催化剂活性可

以和经典吡啶二亚胺铁催化剂相媲美。

[0007]

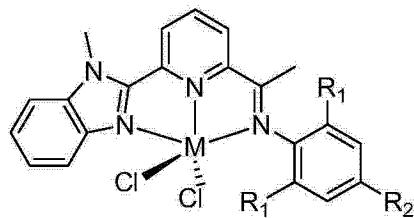


M=Fe, Co R₁=Me, Et, i-Pr, F, Cl, Br
 R=H, Me, Ph R₂=H, Me

式 B

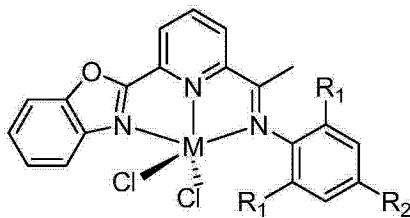
[0008] 之后,本课题组又开发了 2- 苯并咪唑 -6- 胺基吡啶铁和钴配合物催化剂 (式 C), 该类催化剂能够高活性催化乙烯齐聚和聚合活性 (Organometallics 2007, 26, 2720-2734, 中国专利申请号 200610165446.5 申请日:2006 年 12 月 20 日)。铁 (II) 配合物对乙烯表现出很高的齐聚和聚合活性, 达到了 $10^7 \text{ g mol Fe}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 。齐聚产物包括 C_4 , C_6 , C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} 和 C_{22} 等, α - 烯烃的选择性高达 99% 以上; 聚合物为低分子量聚乙烯和聚乙烯蜡。

[0009]



M=Fe, Co
 R_1 =Me, Et, i-Pr, F, Cl, Br
 R_2 =H, Me

式 C



M=Fe, Co
 R_1 =Me, Et, i-Pr, F, Cl, Br
 R_2 =H, Me

式 D

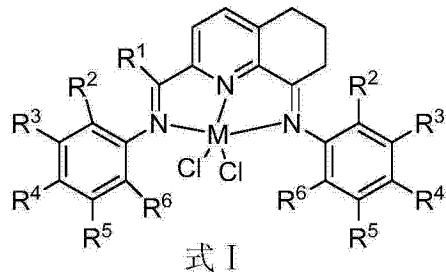
[0010] 以上的研究结果中这些催化剂体系可以高活性的得到高密度聚乙烯，或者产物中含有一些聚乙烯蜡。在催化剂的研究开发中，开发高活性且便于工业化的乙烯齐聚和聚合催化剂一直都是新型催化剂研究的核心内容，尽管存在各种各样的难题需要解决，但是随着对新型催化剂更深入的研究与开发，无论是在理论知识还是设计经验上都可获得更多的积累。

发明内容

[0011] 本发明的目的是提供一种2,8-二亚胺-5,6,7-三氢喹啉类过渡金属配合物及其制备方法与应用。

[0012] 本发明所提供的 2,8-二亚胺-5,6,7-三氢喹啉类过渡金属配合物，其结构式如式 I 所示，

[0013]



[0014] 式 I 中, R¹ 选自氢、甲基、乙基和丙基, R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 各自独立地选自氢、烷基、硝基和卤素;M 为过渡金属。

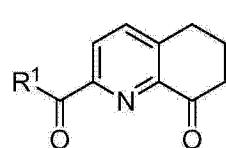
[0015] 上述的过渡金属配合物中, R¹ 选自氢、甲基和乙基;R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 各自独立地选自氢、甲基、乙基、异丙基、氟、氯、溴和硝基;M 为 Fe 或 Co。

[0016] 本发明还提供了上述过渡金属配合物的制备方法,包括如下步骤:

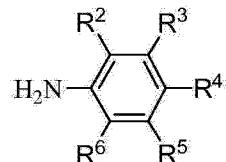
[0017] (1) 式 II 所示 2- 醛基 (酮) -5,6,7- 氢化 -8- 喹啉酮与式 III 所示取代苯胺在催化剂存在的条件下进行反应得到 2,8- 二亚胺 -5,6,7- 三氢喹啉化合物;

[0018] 所述 2,8- 二亚胺 -5,6,7- 三氢喹啉化合物的结构式为式 IV 和 / 或式 V 所示;

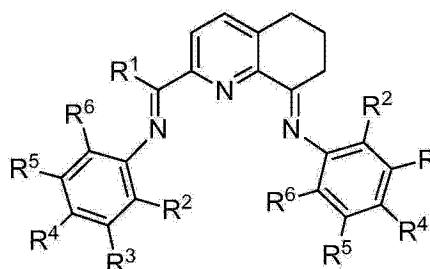
[0019]



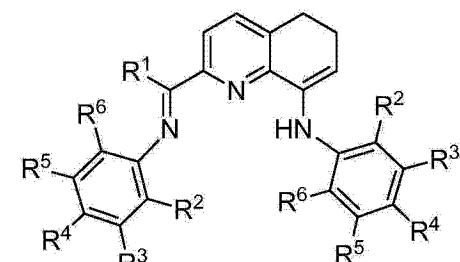
式 II



式 III



式 IV



式 V

[0020] 上式中, R¹ 选自氢、甲基、乙基和丙基, R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 各自独立地选自氢、烷基、硝基和卤素;

[0021] (2) 所述 2,8- 二亚胺 -5,6,7- 三氢喹啉化合物与 MC₂ 反应即得产品;M 为过渡金属。

[0022] 上述的制备方法中, 步骤 (1) 中, 所述催化剂可为对甲苯磺酸; 所述反应的溶剂可为正丁醇; 所述反应的温度可为 110 ~ 125°C, 具体可为 110°C 或 125°C, 时间可为 6h ~ 20h, 具体可为 6h 或 20h。

[0023] 上述的制备方法中, 当式 III 中, R²、R³、R⁴、R⁵ 和 R⁶ 各自独立地选自氟或氯时, 所述催化剂可为对甲苯磺酸, 所述溶剂可为正硅酸乙酯, 所述反应的温度可为 140 ~ 150°C, 时间可为 1 ~ 2 天。

[0024] 上述的制备方法中, 步骤 (2) 中, MC₂ 与所述 2,8- 二亚胺 -5,6,7- 三氢喹啉化合物的摩尔 份数比可为 (1 ~ 1.5):(1 ~ 1.2), 具体可为 1:1、1:1.2 或 1.5:1, 所述反应的

温度可为 20 ~ 25℃, 时间可为 4 ~ 18h, 优选为 4h、10h 或 18h。

[0025] 本发明还进一步提供了一种催化剂组合物, 其由上述过渡金属配合物和助催化剂组成, 所述助催化剂选自铝氧烷、烷基铝化合物和氯化烷基铝中的一种或几种。

[0026] 上述的催化剂组合物中, 所述铝氧烷具体可为甲基铝氧烷 (MAO) 或叔丁基铝改性的甲基铝氧烷 (MMAO); 所述铝化合物具体可为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝或三正辛基铝; 所述氯化烷基铝具体可为氯化二乙基铝或二氯化乙基铝;

[0027] 上述的催化剂组合物中, 所述助催化剂中的铝与所述过渡金属配合物中的中心金属 M 的摩尔份数比可为 (100 ~ 10000) :1, 具体可为 (500 ~ 2500) :1、500 :1、750 :1、1000 :1、1250 :1、1500 :1、1750 :1、2000 :1 或 2500 :1。

[0028] 本发明更进一步提供了上述过渡金属配合物和上述催化剂组合物在催化乙烯聚合反应中的应用; 在催化乙烯聚合时, 聚合温度可为 20 ~ 100℃, 具体可为 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃或 80℃; 压力可为 0.1 ~ 1.0MPa, 具体可为 0.5MPa 或 1.0MPa。

[0029] 本发明设计并合成了含有 N^N^N 配位基的 2,8 - 二亚胺 -5,6,7- 三氢喹啉类过渡金属配合物, 该金属配合物用于催化乙烯聚合反应, 所得聚乙烯具有高度线性的特性, 适于生产高密度聚乙烯或者聚乙烯蜡, 并且表现出优异的催化活性, 催化剂对较高反应温度有很强的耐受力, 具有广泛的工业应用前景。

附图说明

[0030] 图 1 为配合物 Fe1 的晶体结构图;

[0031] 图 2 为配合物 Fe2 的晶体结构图;

[0032] 图 3 为配合物 Co1 的晶体结构图;

[0033] 图 4 为配合物 Co2 的晶体结构图;

[0034] 图 5 为配合物 Co5 的晶体结构图。

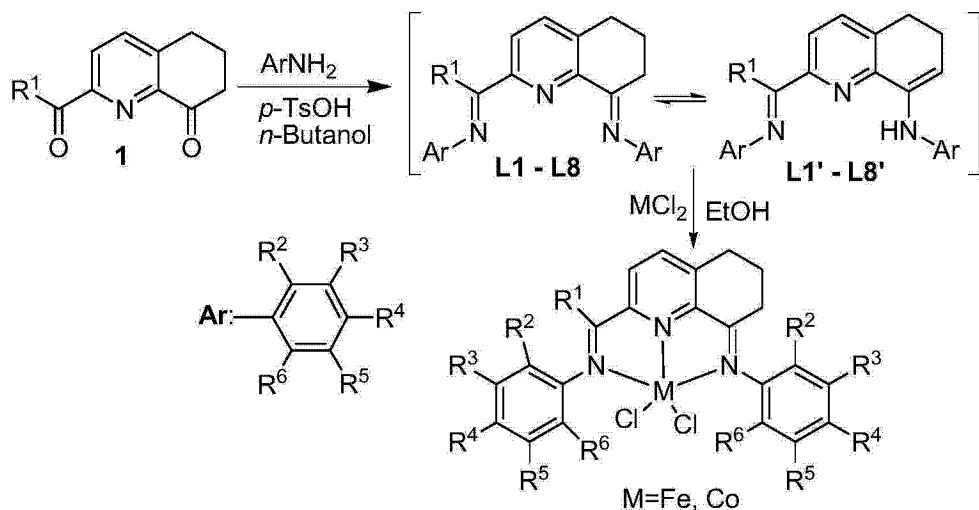
具体实施方式

[0035] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明, 均为常规方法。

[0036] 下述实施例中所用的材料、试剂等, 如无特殊说明, 均可从商业途径得到。

[0037] 下述实施例中配合物的合成按照下述方程式进行:

[0038]



[0039] 优选的,可得到如下取代情况的配合物 Fe1-Fe8 和 Co1-Co8 ;

[0040] 1. M = Fe, R¹ = Me, R² = R⁶ = Me, R³ = R⁴ = R⁵ = H ;2. M = Fe, R¹ = Me, R² = R⁶ = Et, R³ = R⁴ = R⁵ = H ;

[0041] 3. M = Fe, R¹ = Me, R² = R⁶ = ⁱPr, R³ = R⁴ = R⁵ = H ;4. M = Fe, R¹ = Me, R² = R⁴ = R⁶ = Me, R³ = R⁵ = H ;

[0042] 5. M = Fe, R¹ = Me, R² = R⁶ = Et, R⁴ = Me, R³ = R⁵ = H ;6. M = Fe, R¹ = Me, R² = R⁶ = Cl, R³ = R⁴ = R⁵ = H ;

[0043] 7. M = Fe, R¹ = H, R² = R⁶ = Me, R³ = R⁴ = R⁵ = H ;8. M = Fe, R¹ = Et, R² = R⁶ = Me, R³ = R⁴ = R⁵ = H ;

[0044] 9. M = Co, R¹ = R² = R⁶ = Me, R³ = R⁴ = R⁵ = H ;10. M = Co, R¹ = Me, R² = R⁶ = Et, R³ = R⁴ = R⁵ = H ;

[0045] 11. M = Co, R¹ = Me, R² = R⁶ = ⁱPr, R³ = R⁴ = R⁵ = H ;12. M = Co, R¹ = Me, R² = R⁴ = R⁶ = Me, R³ = R⁵ = H ;

[0046] 13. M = Co, R¹ = R² = R⁶ = Et, R⁴ = Me, R³ = R⁵ = H ;14. M = Co, R¹ = Me, R² = R⁶ = Cl, R³ = R⁴ = R⁵ = H ;

[0047] 15. M = Co, R¹ = R³ = R⁴ = R⁵ = H ;R² = R⁶ = Me, 16. M = Co, R¹ = Et, R² = R⁶ = Me, R³ = R⁴ = R⁵ = H .

[0048] 实施例 1、2, 8-(2, 6-二甲基苯亚胺)-5, 6, 7-三氢喹啉 (L1/L1') 配体的合成

[0049] 100ml 两口瓶中投入原料 2, 8-5, 6, 7-三氢喹啉双酮 (0.189g, 0.1mmol) 和 2, 6-二甲基苯胺 (0.302g, 0.25mmol)] 以及对甲苯磺酸 0.015g, 在正丁醇 (30m1) 中回流, 反应进行 6 小时左右后, 反应液浓缩, 硅胶柱层析 (PE:EA = 50:1, v/v) 分离后, 得 0.174g 黄色固体, 收率 44.2%。

[0050] 核磁表明有两种异构体, 其中烯胺类异构体为主要产物, L1:L1' = 0.19:1 (detected by ¹H NMR). FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3362 (v_{N-H}), 2932, 1644, 1593, 1469, 1446, 1363, 1315, 1199, 1110, 1094, 844, 764, 666. Anal. Calcd. For C₂₇H₂₉N₃:C, 81.99; H, 7.39; N, 10.62. Found: C, 81.61; H, 7.46; N, 10.48. (L1') : 8.27 (d, 1H, J = 7.8Hz, Py-H), 7.61 (d, 1H, J = 7.9Hz, Py-H), 7.14 (d, 2H, J = 7.3Hz, Ar-H), 7.07 (m, 3H, Ar-H), 6.94 (t, 1H, J = 7.5Hz, Ar-H), 6.83 (s, 1H, -NH-), 4.63 (t, 1H, J = 4.6, -CH

=), 2. 94 (t, 2H, J = 7. 8Hz, -CH₂-), 2. 36 (m, 2H, -CH₂-), 2. 33 (s, 6H, CH₃), 2. 24 (s, 3H, N = CCH₃), 2. 06 (s, 6H, CH₃)。¹³C NMR (100MHz ;CDCl₃ ;TMS) : δ 168. 3, 154. 2, 150. 2, 150. 0, 140. 8, 138. 8, 136. 7, 135. 5, 129. 7, 129. 3, 127. 0, 126. 8, 126. 7, 124. 3, 121. 0, 99. 7, 54. 8, 29. 3, 22. 8, 19. 7, 19. 5, 19. 3, 18. 2, 17. 9。

[0051] 实施例 2、2, 8-(2, 6-二乙基苯亚胺)-5, 6, 7-三氢喹啉 (L2/L2') 配体的合成

[0052] 100ml 两口瓶中投入原料 2, 8-5, 6, 7--氢化喹啉双酮 (0. 189g, 0. 1mmol) 和 2, 6-二乙基苯胺 (0. 373g, 0. 25mmol) 以及对甲苯磺酸 0. 015g, 在正丁醇 (30ml) 中回流, 反应进行 6 小时左右后, 反应液浓缩, 硅胶柱层析 (PE:EA = 50:1, v/v) 分离后, 得 0. 24g 黄色固体, 收率 53%。

[0053] 核磁表明有两种异构体, 其中烯胺类异构体为主要产物, L2:L2' = 0. 33:1 (detected by ¹H NMR)。Mp: 138-139 °C . FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3353 (v_{N-H}), 2964, 2931, 2867, 2821, 2361, 2335, 1643, 1580, 1484, 1455, 1359, 1315, 1194, 1101, 1016, 875, 764, 698. L2' : ¹H NMR: 8. 24 (d, 1H, J = 7. 8Hz, Py-H), 7. 60 (d, 1H, J = 7. 8Hz, Py-H), 7. 16 (s, 3H, Ar-H), 7. 11 (d, 2H, J = 7. 4, Ar-H), 7. 00 (t, 1H, J = 7. 9Hz, Ar-H), 6. 84 (s, 1H, -NH), 4. 60 (t, J = 4. 6Hz, 1H, = CH), 2. 91 (t, 2H, J = 7. 7Hz, -CH₂-), 2. 67 (m, 4H, -CH₂-), 2. 44 (m, 4H, -CH₂-), 2. 33 (m, 2H, -CH₂-), 2. 23 (s, 3H, N = CCH₃), 1. 21 (t, 6H, J = 7. 9Hz, -CH₃), 1. 14 (t, 6H, J = 7. 4Hz, -CH₃)。¹³C NMR (100MHz ;CDCl₃ ;TMS) : δ 166. 8, 164. 3, 153. 1, 148. 8, 148. 1, 142. 0, 138. 9, 138. 5, 135. 6, 135. 4, 134. 3, 131. 5, 131. 4, 126. 7, 126. 2, 125. 9, 123. 4, 119. 8, 98. 4, 28. 2, 25. 1, 24. 9, 21. 7, 17. 2, 15. 4, 14. 0. 13. 7. Anal. Calcd. for C₃₁H₃₇N₃: C, 82. 44, H, 8. 26, N, 9. 30 ;Found: C, 82. 44, H, 8. 32, N, 9. 15.

[0054] 实施例 3、2, 8-(2, 6-二异丙基苯亚胺)-5, 6, 7-三氢喹啉 (L3/L3') 配体的合成

[0055] 100ml 两口瓶中投入原料 2, 8-5, 6, 7-氢化喹啉双酮 (0. 189g, 0. 1mmol) 和 2, 6-异丙基苯胺 (0. 443g, 0. 25mmol) 以及对甲苯磺酸 0. 015g, 在正丁醇 (30ml) 中回流, 温度为 110°C, 反应进行 20 小时左右后, 反应液浓缩, 硅胶柱层析 (PE:EA = 50:1, v/v) 分离后, 得 0. 309g 黄色固体, 收率 61. 0%。

[0056] 核磁表明有两种异构体, 其中烯胺类异构体为主要产物。L3:L3' = 0. 3:1 (detected by ¹H NMR)。Mp: 183-184 °C . FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3370 (v_{N-H}), 2960, 2867, 2361, 1641, 1580, 1460, 1357, 1311, 1188, 1106, 1050, 1018, 799, 764, 696. Anal. Calcd. for C₃₅H₄₅N₃: C, 82. 79, H, 8. 93, N, 8. 28 ;Found: C, 82. 38, H, 8. 78, N, 7. 92. ¹³C NMR (100MHz ;CDCl₃ ;TMS) : δ 166. 7, 153. 0, 148. 5, 146. 9, 140. 0, 136. 8, 135. 9, 135. 7, 135. 4, 134. 1, 126. 5, 123. 5, 123. 0, 119. 7, 98. 3, 28. 3, 28. 0, 23. 2, 22. 9, 21. 5, 17. 3. ¹H NMR: 8. 23 (d, 1H, J = 7. 7Hz, Py-H), 7. 61 (d, 1H, J = 7. 7Hz, Py-H), 7. 16 (t, 2H, Ar-H), 7. 11 (d, 3H, J = 7. 4, Ar-H), 7. 00 (t, 1H, J = 7. 9Hz, Ar-H), 6. 75 (s, 1H, -NH), 4. 61 (t, 1H, J = 4. 5Hz, = CH), 3. 27 (m, 2H, -CH-), 2. 92 (t, 2H, J = 7. 7Hz, -CH₂-), 2. 32 (t, 2H, J = 7. 8Hz, -CH₂-), 2. 24 (s, 3H, N = CCH₃), 1. 20 (d, 12H, J = 6. 4Hz, CH₃), 1. 16 (m, 12H, CH₃)。

[0057] 实施例 4、2, 8-(2, 4, 6-三甲基苯亚胺)-5, 6, 7-三氢喹啉 (L4/L4') 配体的合成

[0058] 100ml 两口瓶中投入原料 2, 8-5, 6, 7-氢化喹啉双酮 (0. 189g, 0. 1mmol) 和 2, 4, 6-三甲基苯胺 (0. 338g (2. 5eq)] 以及对甲苯磺酸 0. 015g, 在正丁醇 (30ml) 中回流, 温度为 125°C, 反应进行 6 小时左右后, 反应液浓缩, 硅胶柱层析 (PE:EA = 50:1, v/v) 分离后,

得 0.181g 黄色固体, 收率 43.0%。

[0059] 核磁表明有两种异构体, 其中烯胺类异构体为主要产物。L4:L4' = 0.15:1 (detected by ^1H NMR). FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3366 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2922, 1640, 1572, 1477, 1442, 1397, 1360, 1313, 1204, 1148, 1106, 1017, 852, 789, 671. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : 8.25 (d, 1H, $J = 7.7\text{Hz}$, Py-H), 7.59 (d, 1H, $J = 7.8\text{Hz}$, Py-H), 6.95 (s, 2H, Ar-H), 6.89 (s, 2H, Ar-H), 6.74 (s, 1H, -NH), 4.61 (t, $J = 4.1\text{Hz}$, 1H, =CH), 2.92 (t, $J = 7.9\text{Hz}$, 2H, - CH_2-), 2.35 (t, 2H, $J = 7.5\text{Hz}$, - CH_2), 2.31 (s, 6H, - CH_3), 2.28 (s, 6H, CH_3), 2.22 (s, 3H, $\text{N} = \text{CCH}_3$), 2.06 (s, 6H, - CH_3). ^{13}C NMR (100MHz ; CDCl_3 ; TMS) : δ 168.5, 154.3, 150.0, 147.7, 139.1, 138.2, 136.6, 136.1, 135.4, 133.4, 130.4, 129.9, 126.8, 120.9, 99.4, 29.3, 22.8, 22.3, 22.1, 19.6, 19.5, 19.3, 17.9. Anal. Calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_3$: C, 82.23, H, 7.85, N, 9.92; Found: C, 82.12, H, 8.04, N, 9.77.

[0060] 实施例 5、2,8-(2,6-二乙基-4-甲基苯亚胺)-5,6,7-三氢喹啉 (L5/L5') 配体的合成

[0061] 100ml 两口瓶中投入原料 2,8-5,6,7-氢化喹啉双酮 (0.189g, 0.1mmol) 和 2,6-二乙基-4-甲基苯胺 (0.408g, 0.25mmol) 以及对甲苯磺酸 0.015g, 在正丁醇 (30ml) 中回流, 反应进行 6 小时左右后, 反应液浓缩, 硅胶柱层析 (PE:EA = 50:1, v/v) 分离后, 得 0.234g 黄色固体, 收率 47.0%。

[0062] 核磁表明有两种异构体, 其中烯胺类异构体为主要产物。L5:L5' = 0.23:1. Mp: 98~99 $^\circ\text{C}$. FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3369 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2965, 2929, 2869, 2828, 1639, 1570, 1460, 1359, 1313, 1203, 1148, 1106, 1018, 883, 857, 793, 773, 702, 671. (L5') : ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 8.23 (d, 1H, $J = 7.8\text{Hz}$, Py-H), 7.59 (d, 1H, $J = 7.8\text{Hz}$, Py-H), 6.98 (s, 2H, Ar-H), 6.93 (s, 2H, Ar-H), 6.76 (s, 1H, -NH-), 4.60 (t, $J = 4.5\text{Hz}$, 1H, =CH), 2.91 (t, $J = 7.7\text{Hz}$, 2H, - CH_2-), 2.64 (m, 4H, - CH_2), 2.40 (m, 2H, - CH_2-), 2.35 (s, 3H, - CH_3), 2.34 (s, 3H, - CH_3), 2.31 (m, 4H, CH_2), 1.21 (t, 6H, $J = 7.6\text{Hz}$, CH_3), 1.14 (t, 6H, $J = 7.5\text{Hz}$, CH_3). ^{13}C NMR (100MHz ; CDCl_3 ; TMS) : 166.8, 152.9, 145.286, 141.545, 138.9, 135.5, 135.3, 133.9, 132.2, 131.2, 130.1, 127.2, 126.7, 126.6, 99.3, 24.7, 24.6, 24.5, 24.3, 21.4, 21.1, 20.9, 16.9, 15.2, 13.8. Anal. Calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{N}_3$: C, 82.63, H, 8.61, N, 8.76; Found: C, 82.56, H, 8.47, N, 8.46.

[0063] 实施例 6、2,8-(2,6-二氯苯亚胺)-5,6,7-三氢喹啉 (L6) 配体的合成

[0064] 100ml 两口瓶中投入原料 2,8-5,6,7-氢化喹啉双酮 (0.189g, 0.1mmol) 和 2,6-二氯苯胺 (0.405, 0.25mmol) 以及对甲苯磺酸 0.015g, 在正丁醇 (30ml) 中回流, 反应进行 6 小时左右后, 反应液浓缩, 硅胶柱层析 (PE:EA = 50:1, v/v) 分离后, 得 0.144g 黄色固体, 收率 30.2%。

[0065] 核磁表明有两种异构体, 其中烯胺类异构体为主要产物。L6:L6' = 0.26:FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3359 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2965, 2929, 2869, 2828, 1634, 1570, 1460, 1359, 1313, 1203, 1148, 1106, 1018, 883, 857, 793, 773, 702, 671. Anal. Calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{N}_3$: C, 57.89; H, 3.59; N, 8.81; Found: C, 57.56, H, 3.47, N, 8.46. ^{13}C NMR (100MHz ; CDCl_3 ; TMS) : 166.8, 152.9, 145.286, 141.545, 138.9, 135.5, 135.3, 133.9, 132.2, 131.2, 130.1, 127.2, 126.7, 126.6, 99.3. (L5') : ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 8.25 (d, 1H, $J = 7.8\text{Hz}$, Py-H), 7.56 (d, 1H, $J = 7.8\text{Hz}$, Py-H), 6.96 (s, 2

H, Ar-H), 6.93(s, 2H, Ar-H), 6.76(s, 1H, -NH-), 4.60(t, J = 4.5Hz, 1H, = CH), 2.91(t, J = 7.7Hz, 2H, -CH₂-), 2.64(m, 4H, -CH₂), 2.35(s, 3H, -CH₃).

[0066] 实施例 7、(2, 6-二甲基苯亚胺) 甲基)-5, 6-二氢-N-2, 6-二甲基) 喹啉 8-氨基(L7/L7') 配体的合成

[0067] 100ml 两口瓶中投入原料 2-醛基-8 酮-5, 6, 7-氢化喹啉 (0.175g, 1mmol) 和 2, 6-二甲基苯胺 (0.302g, 2.5mmol) 以及对甲苯磺酸 0.015g, 在正丁醇 (30ml) 中回流, 反应进行 6 小时左右后, 反应液浓缩, 硅胶柱层析 (PE:EA = 50:1, v/v) 分离后, 得 0.222g 黄色固体, 收率 58.2%。

[0068] 核磁表明有两种异构体, 其中烯胺类异构体为主要产物。L7:L7' = 0.23:1. Mp: 98-99 °C . FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3369 (v_{N-H}), 2965, 2929, 2869, 2828, 1639, 1570, 1460, 1359, 1313, 1203, 1148, 1106, 1018, 883, 857, 793, 773, 702, 671. Anal. Calcd. for C₂₆H₂₇N₃: C, 81.85 ; H, 7.13 ; N, 11.01 ; Found: C, 82.01 ; H, 7.47, N, 11.46. ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) 8.17(d, 1H, J = 7.8Hz, Py-H), 7.64(d, 1H, J = 7.9Hz, Py-H), 7.53(s, 1H), 7.16(d, 2H, J = 7.3Hz, Ar-H), 7.01(m, 3H, Ar-H), 6.90(t, 1H, J = 7.5Hz, Ar-H), 6.82(s, 1H, -NH-), 4.61(t, 1H, J = 4.6, -CH =), 2.97(t, 2H, J = 7.8Hz, -CH₂-), 2.39(m, 2H, -CH₂-), 2.34(s, 6H, CH₃), 2.25(s, 3H, N = CCH₃), 2.02(s, 6H, CH₃). ¹³C NMR: δ 168.3, 154.2, 151.8, 150.0, 140.8, 138.8, 136.7, 135.5, 129.7, 129.3, 127.0, 126.8, 126.7, 124.3, 121.0, 99.7, 54.8, 22.8, 19.7, 19.5, 19.3, 18.2, 17.9.

[0069] 实施例 8、2, 8-(2, 6-二甲基亚胺)-5, 6, 7-三氢喹啉 (L8) 配体的合成

[0070] 100ml 两口瓶中投入原料 2-丙酰基-8-5, 6, 7-氢化喹啉酮 (0.203g, 1mmol) 和 2, 6-二甲基苯胺 (0.302g, 0.25mmol) 以及对甲苯磺酸 0.015g, 在正丁醇 (30ml) 中回流, 反应进行 6 小时左右后, 反应液浓缩, 硅胶柱层析 (PE:EA = 50:1, v/v) 分离后, 得 0.10g 黄色固体, 收率 25.2%。

[0071] 核磁表明有两种异构体, 其中烯胺类异构体为主要产物。L8:L8' = 0.15:1. FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 3369 (v_{N-H}), 2965, 2929, 2869, 2828, 1639, 1570, 1460, 1359, 1313, 1203, 1148, 1106, 1018, 883, 857, 793, 773, 702, 671. Anal. Calcd. for C₂₈H₃₁N₃: C, 82.11 ; H, 7.63 ; N, 10.26 ; Found: C, 82.36 ; H, 8.00 ; N, 10.46. ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) : 8.17(d, 1H, J = 7.8Hz, Py-H), 7.64(d, 1H, J = 7.9Hz, Py-H), 7.53(s, 1H), 7.16(d, 2H, J = 7.3Hz, Ar-H), 7.01(m, 3H, Ar-H), 6.90(t, 1H, J = 7.5Hz, Ar-H), 6.82(s, 1H, -NH-), 4.61(t, 1H, J = 4.6, -CH =), 2.97(t, 2H, J = 7.8Hz, -CH₂-), 2.39(m, 2H, -CH₂-), 2.35(m, 2H), 2.31(s, 6H, CH₃), 2.00(s, 6H, CH₃), 1.65(t, 3H, J = 6.7Hz). ¹³C NMR (100MHz ; CDCl₃) : 169.1, 152.9, 145.2, 141.5, 138.9, 135.5, 135.0, 133.9, 132.2, 131.2, 130.1, 127.2, 126.7, 126.6, 99.3, 24.7, 24.6, 24.5, 24.3, 21.4, 20.9, 16.9, 15.2, 13.8, 10.9.

[0072] 实施例 9、配合物 Fe1 的制备

[0073] 将配体 L1/L1' (0.15g, 0.38mmol) 和 1 当量的 FeCl₂ • 4H₂O (0.070g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到粉末 (0.16g, 76.2%).

[0074] 其表征数据如下 :FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2951, 2914, 2324, 1621, 1586, 1468, 1428, 1369

, 1264, 1242, 1195, 1092, 1038, 923, 835, 766. Anal. Calcd. for $C_{27}H_{29}Cl_2FeN_3$: C, 62.09, H, 5.60, N, 8.05; Found: C, 62.13, H, 5.47, N, 7.67.

[0075] 其晶体结构如图 1 所示。

[0076] 实施例 10、配合物 Fe2 的制备

[0077] 将配体 L2/L2' (0.158g, 0.38mmol) 和 1 当量的 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.070g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 4 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到粉末 (0.144g, 71.4%) .

[0078] 其表征数据如下 :FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2967, 2940, 2874, 2359, 1608, 1578, 1551, 1446, 1421, 1372, 1270, 1246, 1188, 1111, 1039, 867, 808, 777. Anal. Calcd. for $C_{31}H_{37}Cl_2FeN_3$: C, 64.37, H, 6.45, N, 7.26; Found: C, 64.22, H, 6.24, N, 7.02.

[0079] 其晶体结构如图 2 所示。

[0080] 实施例 11、配合物 Fe3 的制备

[0081] 将配体 L3/L3' (0.192g, 0.38mmol) 和 1.2 当量的 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.084g, 0.42mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 18 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到蓝色粉末 (0.131g, 59.1%) .

[0082] 其表征数据如下 :FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2964, 1864, 2360, 2341, 1602, 1577, 1554, 1461, 1441, 1364, 1324, 1270, 1247, 1186, 1103, 1042, 924, 831, 801, 777. Anal. Calcd. for $C_{35}H_{45}Cl_2FeN_3$: C, 66.25, H, 7.15, N, 6.62; Found: C, 66.24, H, 7.02, N, 6.48.

[0083] 实施例 12、配合物 Fe4 的制备

[0084] 将配体 L4/L4' (0.15g, 0.38mmol) 和 1 当量的 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.070g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到蓝色粉末 (0.106g, 55.5%) .

[0085] 其表征数据如下 :FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2948, 2913, 1359, 1618, 1581, 1479, 1416, 1368, 1278, 1230, 1153, 1036, 906, 862, 829, 761. Anal. Calcd. for $C_{29}H_{33}Cl_2FeN_3$: C, 63.29, H, 6.04, N, 7.64; Found: C, 63.11, H, 7.16, N, 6.48.

[0086] 实施例 13、配合物 Fe5 的制备

[0087] 将配体 L5/L5' (0.182g, 0.38mmol) 和 0.67 当量的 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.047g, 0.23mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到蓝色粉末 (0.121g, 57.1%) .

[0088] 其表征数据如下 :FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2963, 2926, 2865, 2359, 1612, 1577, 1455, 1419, 1371, 1268, 1250, 1206, 1153, 1036, 857, 829, 796, 760. Anal. Calcd. for $C_{33}H_{41}Cl_2FeN_3$: C, 65.36, H, 6.81, N, 6.93; Found: C, 65.42, H, 6.79, N, 6.72.

[0089] 实施例 14、配合物 Fe6 的制备

[0090] 将配体 L6/L6' (0.181g, 0.38mmol) 和 1 当量的 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.070g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时

时,加入无水乙醚,有大量沉淀生成,将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到蓝色粉末(0.120g, 57.1%).

[0091] 其表征数据如下:FT-IR(KBr, cm⁻¹): 2963, 2926, 2865, 2359, 1612, 1577, 1455, 1419, 1371, 1268, 1250, 1206, 1153, 1036, 857, 829, 796, 760. Anal. Calcd. for C₂₃H₁₇Cl₆FeN₃: C, 45.74; H, 2.84; N, 6.96; Found: C, 45.42; H, 2.79; N, 6.72.

[0092] 实施例 15、配合物 Fe7 的制备

[0093] 将配体 L7/L7'(0.145g, 0.38mmol) 和 1 当量的 FeCl₂·4H₂O(0.070g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到蓝色粉末(0.107g, 60.1%).

[0094] 其表征数据如下:FT-IR(KBr, cm⁻¹): 2963, 2926, 2865, 2359, 1612, 1577, 1455, 1419, 1371, 1268, 1250, 1206, 1153, 1036, 857, 829, 796, 760. Anal. Calcd. for C₂₆H₂₇Cl₂FeN₃: C, 61.44; H, 5.35; N, 8.27; Found: C, 61.42, H, 5.79, N, 8.32.

[0095] 实施例 16、配合物 Fe8 的制备

[0096] 将配体 L8/L8'(0.156g, 0.38mmol) 和 1 当量的 FeCl₂·4H₂O(0.070g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到蓝色粉末(0.122g, 65.1%).

[0097] 其表征数据如下:FT-IR(KBr, cm⁻¹): 2963, 2926, 2865, 2359, 1612, 1577, 1455, 1419, 1371, 1268, 1250, 1206, 1153, 1036, 857, 829, 796, 760. Anal. Calcd. for C₂₈H₃₁Cl₂FeN₃: C, 62.71; H, 5.83; N, 7.83; Found: C, 62.42, H, 5.79, N, 7.72.

[0098] 实施例 17、配合物 Co1 的制备

[0099] 将配体 L1/L1'(0.15g, 0.38mmol) 和 1 当量的 CoCl₂(0.045g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到粉末,(0.126g, 68.5%).

[0100] 其表征数据如下:Anal. Calcd. For C₂₇H₂₉Cl₂CoN₃: C, 61.72; H, 5.56; N, 8.00; Found: C, 61.70; H, 5.63; N, 7.68. FT-IR(KBr; cm⁻¹): 2914, 2165, 2030, 1624, 1585, 1468, 1429, 1371, 1264, 1236, 1198, 1098, 1039, 834, 767.

[0101] 其晶体结构如图 3 所示。

[0102] 实施例 18、配合物 Co2 的制备

[0103] 将配体 L2/L2'(0.158g, 0.38mmol) 和 1 当量的 CoCl₂(0.045g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到粉末(0.132g, 65.0%).

[0104] 其表征数据如下:Anal. Calcd. For C₃₁H₃₇Cl₂CoN₃: C, 64.03; H, 6.41; N, 7.23; Found: C, 63.70; H, 6.63; N, 7.68. FT-IR(KBr; cm⁻¹): 2968, 2938, 2874, 2360, 2031, 2166, 1621, 1584, 1446, 1373, 1244, 1190, 1108, 869, 809, 779.

[0105] 其晶体结构如图 4 所示。

[0106] 实施例 19、配合物 Co3 的制备

[0107] 将配体 L3/L3' (0.192g, 0.38mmol) 和 1 当量的 CoCl_2 (0.045g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到粉末 (0.130g, 58.5%)。

[0108] 其表征数据如下: Anal. Calcd. For $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{CoN}_3$: C, 65.93, H, 7.11, N, 6.59. Found: C, 65.72, H, 6.77, N, 6.83. FT-IR (Diamond; cm^{-1}): 2965, 2865, 2166, 2031, 1617, 1584, 1458, 1369, 1320, 1245, 1186, 1106, 1044, 929, 802, 775.

[0109] 实施例 20、配合物 Co4 的制备

[0110] 将配体 L4/L4' (0.15g, 0.38mmol) 和 1 当量的 CoCl_2 (0.045g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到粉末 (0.165g, 85.6%)。

[0111] 其表征数据如下: Anal. Calcd. For $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{CoN}_3$: C, 62.94; H, 6.01; N, 7.59. Found: C, 62.62; H, 6.18; N, 7.42. FT-IR (KBr; cm^{-1}): 2951, 2913, 2329, 2166, 2030, 1625, 1581, 1476, 1431, 1371, 1264, 1238, 1212, 1152, 1116, 1034, 852, 760.

[0112] 实施例 21、配合物 Co5 的制备

[0113] 将配体 L5/L5' (0.182g, 0.38mmol) 和 1 当量的 CoCl_2 (0.045g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到黄色粉末 (0.169g, 79.1%)。

[0114] 其表征数据如下: Anal. Calcd. For $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{CoN}_3$: C, 65.03; H, 6.78; N, 6.89. Found: C, 64.79; H, 7.05; N, 6.41. FT-IR (KBr; cm^{-1}): 2965, 2929, 2868, 2361, 2167, 2032, 1618, 1577, 1456, 1372, 1244, 1207, 1142, 1036, 858, 828, 794.

[0115] 其晶体结构如图 5 所示。

[0116] 实施例 22、配合物 Co6 的制备

[0117] 将配体 L6/L6' (0.181g, 0.38mmol) 和 1 当量的 CoCl_2 (0.045g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到黄色粉末 (0.168g, 79.5%)。

[0118] 其表征数据如下: Anal. Calcd. For $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Cl}_6\text{CoN}_3$: C, 45.51; H, 2.82; N, 6.92. Found: C, 64.79, H, 7.05, N, 6.41. FT-IR (KBr; cm^{-1}): 2965, 2929, 2868, 2361, 2167, 2032, 1618, 1577, 1456, 1372, 1244, 1207, 1142, 1036, 858, 828, 794.

[0119] 实施例 23、配合物 Co7 的制备

[0120] 将配体 L7/L7' (0.145g, 0.38mmol) 和 1 当量的 CoCl_2 (0.045g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到黄色粉末 (0.143g, 80%)。

[0121] 其表征数据如下: Anal. Calcd. For $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{CoN}_3$: C, 61.07; H, 5.32; N, 8.22;

Found: C, 61.34 ; H, 5.28 ; N, 8.41。 FT-IR (KBr ; cm⁻¹) : 2965, 2929, 2868, 2361, 2167, 2032, 1618, 1577, 1456, 1372, 1244.

[0122] 实施例 24、配合物 Co8 的制备

[0123] 将配体 L8/L8' (0.156g, 0.38mmol) 和 1 当量的 CoCl₂ (0.045g, 0.35mmol) 置于 Schlenk 管中, 抽真空充氮气三次后, 加入 5ml 脱气的无水乙醇, 室温下搅拌反应 10 个小时, 加入无水乙醚, 有大量沉淀生成, 将沉淀过滤并用无水乙醚洗涤、干燥后得到黄色粉末 (0.123g, 65.5%)。

[0124] 其表征数据如下: Anal. Calcd. For C₂₈H₃₁Cl₂CoN₃: C, 62.35 ; H, 5.79 ; N, 7.79 ; Found: C, 62.45 ; H, 5.65 ; N, 7.41。 FT-IR (KBr ; cm⁻¹) : 2965, 2929, 2868, 2361, 2167, 2032, 1618, 1577, 1456, 1372, 1244.

[0125] 下述实施例为利用上述制备的配合物进行催化乙烯聚合的实施例。

[0126] 实施例 25、

[0127] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (30℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 2.05mL 助催化剂 (MAO, 1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Fe = 1000), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 得到 2.45g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: 1.63 × 10⁶ g of PE • mol⁻¹(M) • h⁻¹, 聚合物 M_w = 203.4Kg • mol⁻¹, M_w/M_n = 3.4, T_m = 135.5。

[0128] 实施例 26、

[0129] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (30℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 3.08mL 助催化剂 (MAO, 1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Fe = 1500), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 得到 3.12g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: 2.08 × 10⁶ g of PE • mol⁻¹(M) • h⁻¹, 聚合物 M_w = 132.9Kg • mol⁻¹, M_w/M_n = 8.5, T_m = 133.3。

[0130] 实施例 27、

[0131] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (30℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 4.10mL 助催化剂 (MAO, 1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Fe = 2000), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 得到 4.90g 聚合物, 根据

聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $3.27 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 174.5 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 32.5$, $T_m = 130.6$ 。

[0132] 实施例 28、

[0133] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (30℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 5.14mL 助催化剂 (MAO, 1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Fe = 2500), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 得到 3.79g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $2.53 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 78.9 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 35.9$, $T_m = 128.8$ 。

[0134] 实施例 29、

[0135] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (40℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 4.10mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Fe = 2000), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 得到 5.95g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $3.97 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 77.0 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 23.5$, $T_m = 128$ 。

[0136] 实施例 30、

[0137] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 4.10mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Fe = 2000), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 得到 13.2g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $8.80 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 121.6 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 13.9$, $T_m = 130.7$ 。

[0138] 实施例 31、

[0139] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 4.10mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Fe = 2000), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压

力释放,加入盐酸乙醇,过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重,得到 11.0g 聚合物,根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $7.34 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 13.3 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.8$, $T_m = 128.1$ 。

[0140] 实施例 32、

[0141] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (80℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 4.10mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重, 得到 10.2g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $6.81 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 18.5 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 4.3$, $T_m = 127.6$ 。

[0142] 实施例 33、

[0143] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe1) 的甲苯溶液, 4.10mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重, 得到 8.41g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $5.61 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 22.8 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 4.7$, $T_m = 128.7$ 。

[0144] 实施例 34、

[0145] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe2) 的甲苯溶液, 4.10mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重, 得到 23.4g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $15.6 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 22.7 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 6.3$, $T_m = 129.9$ 。

[0146] 实施例 35、

[0147] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe4) 的甲苯溶液, 4.10mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持

乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 得到 8.34g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $5.56 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 31.5 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 7.2$, $T_m = 128.6$ 。

[0148] 实施例 36、

[0149] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe5) 的甲苯溶液, 4.10mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 得到 12.4g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $8.25 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 29.7 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 5.3$, $T_m = 129.8$ 。

[0150] 实施例 37、

[0151] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (30℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 1.55mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 1000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 得到 2.91g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $1.94 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 37.8 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 28.0$, $T_m = 123.6$ 。

[0152] 实施例 38、

[0153] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (30℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 2.33mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($/\text{Fe} = 1500$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 得到 4.72g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $3.14 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 19.2 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 12.8$, $T_m = 123.2$ 。

[0154] 实施例 39/

[0155] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (30℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 3.10mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶

液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 得到 6.49g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $4.33 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 13.0 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 9.3$, $T_m = 123.5$ 。

[0156] 实施例 40、

[0157] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (30°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 3.89mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2500$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 得到 6.00g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $4.00 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 8.1 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 5.7$, $T_m = 120.5$ 。

[0158] 实施例 41、

[0159] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (40°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 3.10mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 得到 7.04g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $4.69 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 17.4 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 9.1$, $T_m = 123.1$ 。

[0160] 实施例 42、

[0161] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 3.10mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 得到 22.3g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $14.8 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 32.7 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 8.9$, $T_m = 128.2$ 。

[0162] 实施例 43、

[0163] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60°C)。然后依次加入 50mL 甲苯,

20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 3.10mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 得到 18.9g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $12.6 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 29.9 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 8.9$, $T_m = 127.7$ 。

[0164] 实施例 44、

[0165] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (70°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液, 3.10mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 得到 17.3g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $11.5 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 15.1 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 4.5$, $T_m = 127.2$ 。

[0166] 实施例 45、

[0167] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Fe1) 的甲苯溶液, 3.10mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 得到 22.5g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $14.8 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 11.7 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 4.0$, $T_m = 126.3$ 。

[0168] 实施例 46、

[0169] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Fe2) 的甲苯溶液, 3.10mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 得到 14.7g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $9.81 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 12.9 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 5.1$, $T_m = 125.2$ 。

[0170] 实施例 47、

[0171] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜

内氮气的条件下,让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯,20mL 溶有 $3 \mu\text{ mol}$ 催化剂 (Fe4 的甲苯溶液,3.10mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) (Al/Fe = 2000),剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭,通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后,将釜内的乙烯压力释放,加入盐酸乙醇,过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重,得到 23.0g 聚合物,根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $15.4 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 14.8 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 6.0$, $T_m = 127.4$ 。

[0172] 实施例 48、

[0173] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃,加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下,让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯,20mL 溶有 $3 \mu\text{ mol}$ 催化剂 (Fe5 的甲苯溶液,3.10mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) (Al/Fe = 2000),剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭,通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后,将釜内的乙烯压力释放,加入盐酸乙醇,过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重,得到 20.3g 聚合物,根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $13.5 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 12.8 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 5.8$, $T_m = 126.7$ 。

[0174] 实施例 49、

[0175] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃,加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下,让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯,20mL 溶有 $3 \mu\text{ mol}$ 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液,3.10mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) (Al/Fe = 2000),剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭,通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (15min) 后,将釜内的乙烯压力释放,加入盐酸乙醇,过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重,得到 18.0g 聚合物,根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $24.0 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 9.8 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.7$, $T_m = 127.5$ 。

[0176] 实施例 50、

[0177] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃,加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下,让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯,20mL 溶有 $3 \mu\text{ mol}$ 催化剂 (Fe3) 的甲苯溶液,3.10mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) (Al/Fe = 2000),剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭,通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (40min) 后,将釜内的乙烯压力释放,加入盐酸乙醇,过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重,得到 28.0g 聚合物,根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $12.5 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 46.2 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 11.1$, $T_m = 128.9$ 。

[0178] 实施例 51、

[0179] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈

钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液, 1.03mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Co = 500), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $9.29 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 1124 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.7$, $T_m = 102.2$

[0180] 实施例 52、

[0181] 压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液, 1.54mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Co = 750), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $12.63 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.5$, $T_m = 101.4^\circ\text{C}$ 。

[0182] 实施例 53、

[0183] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液, 2.05mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Co = 1000), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $14.76 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 949 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.5$, $T_m = 99.6^\circ\text{C}$ 。

[0184] 实施例 54、

[0185] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液, 2.57mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Co = 1250), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $13.29 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 998 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.6$, $T_m = 100.9^\circ\text{C}$ 。

[0186] 实施例 55、

[0187] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液, 3.08mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (A1/ Co = 1500), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $12.00 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 1029 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.5$, $T_m = 102.3^\circ\text{C}$ 。

[0188] 实施例 56、

[0189] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (30℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液, 2.05mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (A1/Co = 1000), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $6.72 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 1219 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.6$, $T_m = 100.9^\circ\text{C}$ 。

[0190] 实施例 57、

[0191] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (40℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液, 2.05mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (A1/Co = 1000), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $7.66 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 960 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.6$, $T_m = 100.3^\circ\text{C}$ 。

[0192] 实施例 58、

[0193] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液, 2.05mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (A1/Co = 1000), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $16.37 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 910 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.5$, $T_m = 99.6^\circ\text{C}$ 。

[0194] 实施例 59、

[0195] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (70℃)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，2.05mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) ($\text{Al}/\text{Co} = 1000$)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性： $15.60 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，聚合物 $M_w = 880 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_w/M_n = 1.6$ ， $T_m = 99.0^\circ\text{C}$ 。

[0196] 实施例 60、

[0197] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60℃)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，2.05mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) ($\text{Al}/\text{Co} = 1000$)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (5min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性： $4.83 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，聚合物 $M_w = 891 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_w/M_n = 1.5$ ， $T_m = 100.5^\circ\text{C}$ 。

[0198] 实施例 61、

[0199] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60℃)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，2.05mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) ($\text{Al}/\text{Co} = 1000$)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (10min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性： $10.13 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，聚合物 $M_w = 896 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_w/M_n = 1.5$ ， $T_m = 99.8^\circ\text{C}$

[0200] 实施例 62、

[0201] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60℃)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，2.05mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) ($\text{Al}/\text{Co} = 1000$)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (60min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性： $18.43 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，聚合物 $M_w = 1016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_w/M_n = 1.5$ ， T_m

= 99.8°C

[0202] 实施例 63、

[0203] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60°C)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，2.05mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Co = 1000)，剩余甲苯（使得甲苯总量为 100 毫升）。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (5atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $8.20 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 914_g \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.4$, $T_m = 100.5^\circ\text{C}$ 。

[0204] 实施例 64、

[0205] 压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60°C)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co1) 的甲苯溶液，2.05mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Co = 1000)，剩余甲苯（使得甲苯总量为 100 毫升）。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (5atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $16.29 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 827g \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.6$, $T_m = 99.0^\circ\text{C}$ 。

[0206] 实施例 65、

[0207] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60°C)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co2) 的甲苯溶液，2.05mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Co = 1000)，剩余甲苯（使得甲苯总量为 100 毫升）。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (5atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $13.37 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 1955g \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.9$, $T_m = 117.4^\circ\text{C}$ 。

[0208] 实施例 66、

[0209] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60°C)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co3) 的甲苯溶液，2.05mL 助催化剂 MAO(1.46mol/L 甲苯溶液) (Al/Co = 1000)，剩余甲苯（使得甲苯总量为 100 毫升）。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (5atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $6.70 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 10189g \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.0$, T_m

= 128. 9°C .

[0210] 实施例 67、

[0211] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60°C)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co5) 的甲苯溶液，2.05mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) (A1/Co = 1000)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (5atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $16.21 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，聚合物 $M_w = 2009 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_w/M_n = 1.9$ ， $T_m = 117.6^\circ\text{C}$ 。

[0212] 实施例 68、

[0213] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50°C)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，1.55mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) (A1/Co = 1000)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $9.35 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，聚合物 $M_w = 1031 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_w/M_n = 1.5$ ， $T_m = 102.0^\circ\text{C}$ 。

[0214] 实施例 69、

[0215] 将聚合釜抽真空并加热到 100°C，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50°C)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，1.94mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) (A1/Co = 1250)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $10.05 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，聚合物 $M_w = 1064 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_w/M_n = 1.5$ ， $T_m = 101.6^\circ\text{C}$ 。

[0216] 实施例 70、

[0217] 将聚合釜抽真空并加热到 100°C，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50°C)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，2.33mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) (A1/Co = 1500)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $11.52 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$ ，聚合物 $M_w = 1056 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M_w/M_n = 1.6$ ， $T_m = 99.5^\circ\text{C}$ 。

[0218] 实施例 71、

[0219] 将聚合釜抽真空并加热到 100℃，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，2.72mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) (Al/Co = 1750)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $11.05 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 1088 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.6$, $T_m = 100.8^\circ\text{C}$ 。

[0220] 实施例 72、

[0221] 将聚合釜抽真空并加热到 100℃，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (30℃)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，2.33mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) (Al/Co = 1500)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $5.89 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, $T_m = 100.4^\circ\text{C}$

[0222] 实施例 73、

[0223] 将聚合釜抽真空并加热到 100℃，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (40℃)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，2.33mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) (Al/Co = 1500)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $8.68 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 927 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.6$, $T_m = 99.4^\circ\text{C}$ 。

[0224] 实施例 74、

[0225] 将聚合釜抽真空并加热到 100℃，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60℃)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，2.33mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) (Al/Co = 1500)，剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭，通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后，将釜内的乙烯压力释放，加入盐酸乙醇，过滤洗涤后在 60℃ 的烘箱中干燥至恒重，根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $13.21 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 951 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.5$, $T_m = 98.7^\circ\text{C}$ 。

[0226] 实施例 75、

[0227] 将聚合釜抽真空并加热到 100℃，加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下，让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (70℃)。然后依次加入 50mL 甲苯，20mL 溶有 3 μ mol 催化剂 (Co4) 的甲苯溶液，2.33mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶

液) ($A_1/Co = 1500$) , 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $4.92 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 950 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.5$, $T_m = 100.3^\circ\text{C}$ 。

[0228] 实施例 76、

[0229] 将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Co1) 的甲苯溶液, 2.33mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($A_1/Co = 1500$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $8.83 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 996 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.5$, $T_m = 100.4^\circ\text{C}$ 。

[0230] 实施例 77、

[0231] 将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Co2) 的甲苯溶液, 2.33mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($A_1/Co = 1500$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $5.72 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 2162 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.9$, $T_m = 118.4^\circ\text{C}$ 。

[0232] 实施例 78、

[0233] 将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Co3) 的甲苯溶液, 2.33mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($A_1/Co = 1500$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $3.41 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 8096 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 3.2$, $T_m = 129.1^\circ\text{C}$ 。

[0234] 实施例 79、

[0235] 将聚合釜抽真空并加热到 100°C, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Co5) 的甲苯溶液, 2.33mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($A_1/Co = 1500$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。

聚合活性 : $7.81 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 2052 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.9$, $T_m = 119.0^\circ\text{C}$.

[0236] 实施例 80、

[0237] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C , 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Fe6 的甲苯溶液, 3.10 mL 助催化剂 (MMAO, 1.93 mol/L 的庚烷溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 得到 11.5g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $7.8 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 23.8 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 4.0$, $T_m = 127.4$ 。

[0238] 实施例 81、

[0239] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C , 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Fe7 的甲苯溶液, 3.10 mL 助催化剂 (MMAO, 1.93 mol/L 的庚烷溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 得到 20.0g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $13.4 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 20 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 8.4$, $T_m = 124.4$ 。

[0240] 实施例 82、

[0241] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C , 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Fe8) 的甲苯溶液, 3.10 mL 助催化剂 (MMAO, 1.93 mol/L 的庚烷溶液) ($\text{Al}/\text{Fe} = 2000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60°C 的烘箱中干燥至恒重, 得到 8.0g 聚合物, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性 : $5.3 \times 10^6 \text{ g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 40.8 \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.0$, $T_m = 127.4$ 。

[0242] 实施例 83、

[0243] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100°C , 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60°C)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{ mol}$ 催化剂 (Co6) 的甲苯溶液, 2.05 mL 助催化剂 MAO (1.46 mol/L 甲苯溶液) ($\text{Al}/\text{Co} = 1000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (5atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放,

加入盐酸乙醇,过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重,根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $3.70 \times 10^6 \text{g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 5400 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.8$, $T_m = 124.9^\circ\text{C}$.

[0244] 实施例 84、

[0245] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (60℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{mol}$ 催化剂 (Co7) 的甲苯溶液, 2.05mL 助催化剂 MAO (1.46mol/L 甲苯溶液) ($A_1/\text{Co} = 1000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (5atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $23.21 \times 10^6 \text{g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 2002 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.6$, $T_m = 110.6^\circ\text{C}$.

[0246] 实施例 85、

[0247] 加压下的乙烯聚合使用一台装备有机械搅拌桨和温度控制装置的 300 毫升不锈钢聚合釜。将聚合釜抽真空并加热到 100℃, 加热时间持续两小时。在用乙烯预先置换釜内氮气的条件下, 让聚合釜缓慢冷却至设想的聚合温度 (50℃)。然后依次加入 50mL 甲苯, 20mL 溶有 $3 \mu \text{mol}$ 催化剂 (Co8) 的甲苯溶液, 2.05mL 助催化剂 (MMAO, 1.93mol/L 的庚烷溶液) ($A_1/\text{Fe} = 1000$), 剩余甲苯 (使得甲苯总量为 100 毫升)。将釜封闭, 通乙烯并维持乙烯的压力恒定 (10atm)。在聚合反应达到预先设定的时间 (30min) 后, 将釜内的乙烯压力释放, 加入盐酸乙醇, 过滤洗涤后在 60℃的烘箱中干燥至恒重, 根据聚合物的产量计算聚合活性。聚合活性: $10.4 \times 10^6 \text{g of PE} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{M}) \cdot \text{h}^{-1}$, 聚合物 $M_w = 7000 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.8$, $T_m = 126.4^\circ\text{C}$ 。

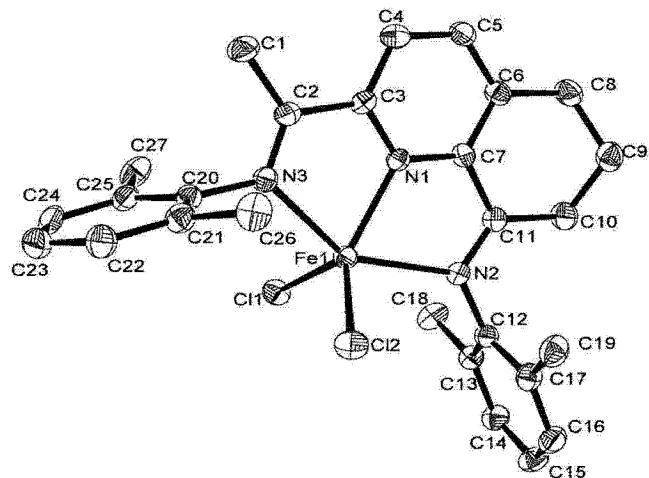


图 1

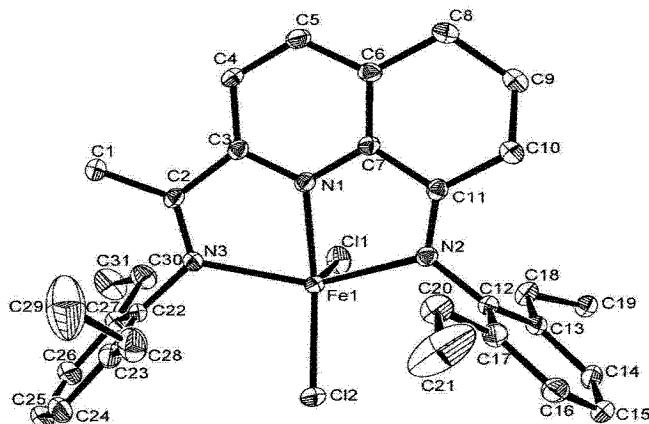


图 2

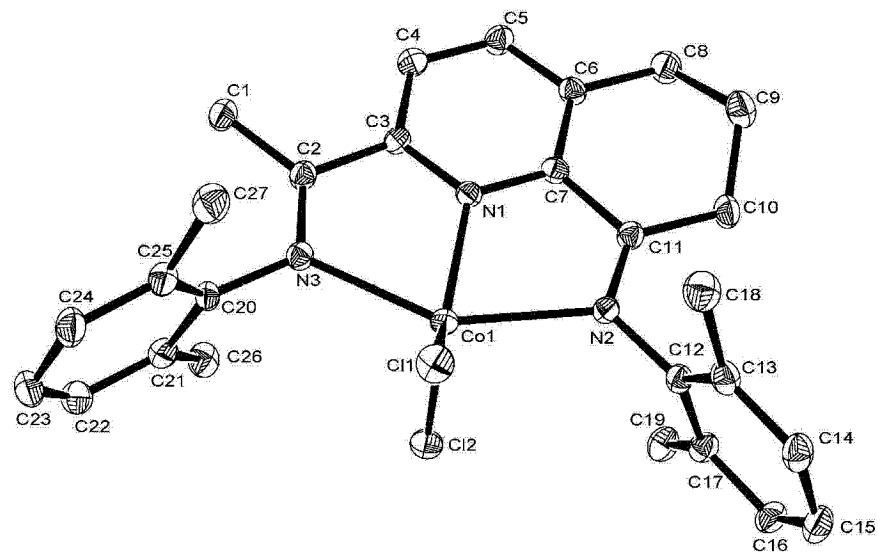


图 3

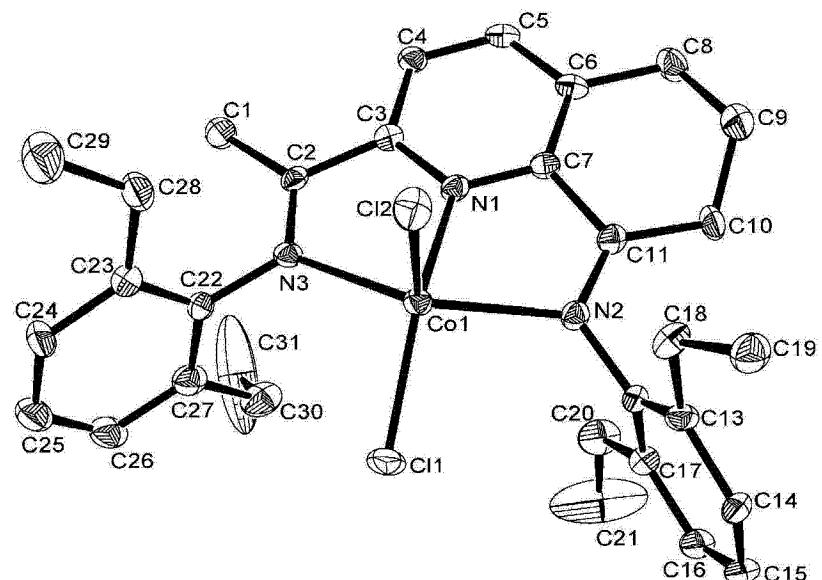


图 4

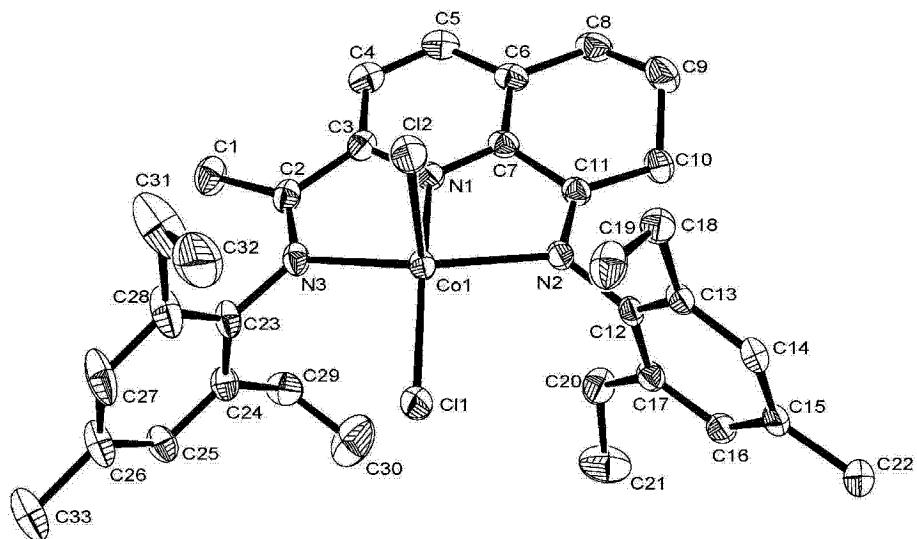


图 5