[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08F 10/02
C08F 12/04 C08F 32/04
C08F 4/70

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96196662.9

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1133659C

[22] 申请日 1996.6.28 [21] 申请号 96196662.9

[30] 优先权

[32] 1995. 6.30 [33] US [31] 60/000,747

[32] 1996. 6.27 [33] US [31] 08/671,392

[86] 国际申请 PCT/US96/11131 1996.6.28

[87] 国际公布 WO97/02298 英 1997.1.23

[85] 进入国家阶段日期 1998.2.27

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 L·K·约翰森 J·费尔曼
K·A·克雷泽尔 S·J·麦莱恩
A·M·A·奔内特 E·B·考林
D·S·多纳德
L·T·J·内尔森
A·帕尔塔沙拉思 沈 星
W·塔姆 汪月丽

[56] 参考文献

CN1073452A 1993.06.23 C08F4/74

DE1793788A 1974.11.21 C07F15/00

DE4415725A1 1994.11.10 C07F15/04

EP0454231A2 1991.10.30 C08F4/70

WO9514048 1995.05.26 C08F32/08

WO9514048A 1995.05.26 C08F32/08

J. AM. CHEM. SOC 1995 - 11 - 07 LYNDA,K,JOHN, NEW,PD(II) - AND, NI(II) - BASED, CATALYSTS, FOR, POLYMERIZATION, OF, ETHYLENE, AND, OLEFINS

J. AM. CHEM. SOC. VOL. 117, NO. 23 1995 - 06 - 14 LYNDA K. JOHN, NEW PD(II) - AND NI(II) - BASED CATALYSTS FOR POLYMERIZATION OF ETHYLENE AND α - OLEFINS

MACROMOLECULAR SYMPOSIA VOL. 89 1995 - 01 - 01 TAUBE R THE CATALYSIS OF THE STEREOSPOCIFIC BUTADIENE POLYMERIZATION BY ALLY1 NICK1 AND ALLY1 LANTHA

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郜 红 王景朝

权利要求书 13 页 说明书 78 页

[54] 发明名称 烯烃聚合方法

[57] 摘要

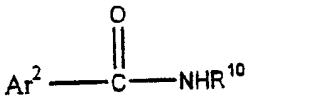
本发明公开了一种通过在溶液中将选取的镍化合物和选取的可与镍配位的化合物与烯烃接触聚合乙烯、苯乙烯或降冰片烯的方法。 生产的聚合物可用于薄膜和模塑树脂。

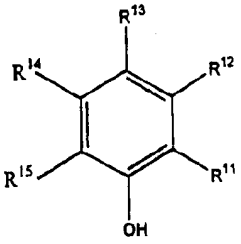
ISSN1008-4274

1. 一种烯烃聚合方法，包括：

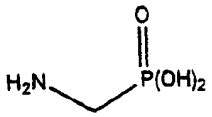
将基本上由乙烯、降冰片烯或苯乙烯组成的可聚合单体与一种催化剂体系接触，该催化剂体系包括通过将1)具有至少一个易变配体，并且所有配体都是中性的零价三配位体或四配位体镍化合物(II)、2)通式 HX 的一种酸(IV)和3)选自如下通式的一种化合物在溶液中混合获得的产品：

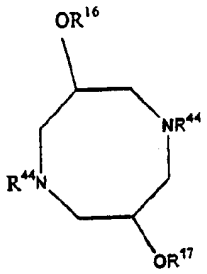
Ar^1Q_n (III)； $R^8R^{10}N\text{-}CR^4R^5(CR^6R^7)_m\text{-}NR^8R^{10}$ (V)；

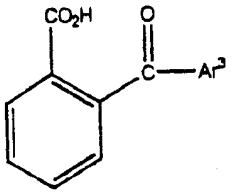

(XVI)；

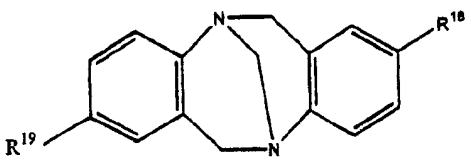

(XVII)；

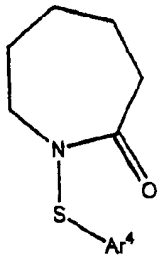

(XVIII)；

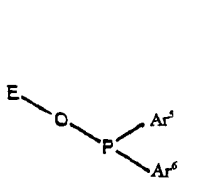
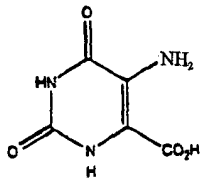

(XIX)；

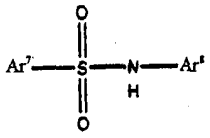
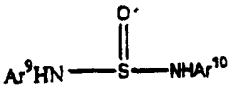

(XX)；

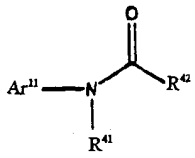

(XXI)；


(XXIII)；


(XXII)；


(XXIV)；

(XXV)，


(XXVI)，

(XXVII)；


$R^{22}R^{23}R^{24}P$ (XXVIII)；
(XXXVI)，

和 $R^8S\text{-}CR^4R^5(CR^6R^7)_m\text{-}SR^8$ (XXXVII)；

其中：

X 为非配位阴离子；

Ar^1 为具有 n 个自由价的芳族部分，或二苯基甲基；

各 Q 为 $-NR^2R^{43}$ 或 $-CR^9=NR^3$；

R^{43} 为氢或烷基；

n 为 1 或 2；

E 为 2-噻吩基或 2-呋喃基；

各 R^2 独立地为氢、苄基、取代苄基、苯基或取代苯基；

各 R^9 独立地为氢或烃基；和

各 R^3 独立地为单价芳基部分；

m 为 1、2 或 3；

各 R^4、R^5、R^6 和 R^7 独立地为氢、烃基或取代烃基；

各 R^8 独立地为含 2 或更多个碳原子的烃基或取代烃基；

各 R^{10} 独立地为氢、烃基或取代烃基；

Ar^2 为芳基部分；

R^{12}、R^{13} 和 R^{14} 各自独立地为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团；

R^{11} 和 R^{15} 各自独立地为烃基、取代烃基或 E_s-0.4 或更小的惰性官能团；

各 R^{16} 和 R^{17} 独立地为氢或含 1 至 20 个碳原子的酰基;

Ar^3 为芳基部分;

R^{18} 和 R^{19} 各自独立地为氢或烃基;

Ar^4 为芳基部分;

Ar^5 和 Ar^6 各自独立地为烃基;

Ar^7 和 Ar^8 各自独立地为芳基部分;

Ar^9 和 Ar^{10} 各自独立地为芳基部分或-CO_2R^{25}，其中 R^{25} 为含 1 至 20 个碳原子的烷基;

Ar^{11} 为芳基部分;

R^{41} 为氢或烃基;

R^{42} 为烃基或-C(O)-NR^{41}-Ar^{11};

R^{44} 为芳基;

R^{22} 和 R^{23} 各自独立地为被一个或多个含 1 至 20 个碳原子的烷氧基取代的苯基;

R^{24} 为含 1 至 20 个碳原子的烷基，或芳基部分。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中(III) : (II)的摩尔比为 0.5 至 5, (IV) : (II)的摩尔比为 0.5 至 10。

3. 权利要求 1 所述的方法，其中 X 为 BF_4^-、PF_6^-、BAF^- 或 SbF_6^-。

4. 权利要求 1 所述的方法，其中(II)为双(η^4-1,5-环辛二烯基)镍[0]。

5. 权利要求 1 所述的方法，其中烯烃为乙烯。

6. 权利要求 1 所述的方法，其中烯烃为降冰片烯。

7. 权利要求 1 所述的方法，其中烯烃为苯乙烯。

8. 权利要求 1 所述的方法，其中烯烃为苯乙烯和降冰片烯的混合物，并生产苯乙烯与降冰片烯的共聚物。

9. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(III)。

10. 权利要求 1 所述的方法，其中

n 为 1，Q 为-CR^9=NR^3，R^9 为氢，Ar^1 为 9-蒽基，和 R^3 为 2-氨基甲酰基苯基或 2,6-二异丙基苯基;

n 为 2，Q 为-CR^9=NR^3，R^3 为 2,6-二取代苯基，其中取代基为卤素、烷基、或卤素和烷基，Ar^1 为对亚苯基，和 R^9 为氢;

n 为 1，Q 为-CR^9=NR^3，R^9 为氢，R^3 为 2,6-二甲基苯基，和 Ar^1 是五氟苯基; 或

n 为 1，Q 为-CR^9=NR^3，R^9是氢，R^3为 2,6-二异丙基苯基，Ar^1为 2-羟基-1-萘基。

11. 权利要求 1 所述的方法，其中

n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2为-CH=CPh_2，R^{43}为氢和 Ar^1为 2,6-二异丙苯基；

n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2为-CH=CPh_2，R^{43}为氢和 Ar^1为 2-氨基甲酰基苯基；

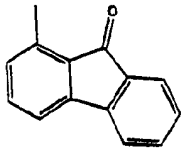
n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2为氢，R^{43}为氢和 Ar^1为 1,8-亚萘基；

n 为 2，Q 为-NR^2R^{43}，R^2为-CH=CPh_2，R^{43}为氢和 Ar^1为 2-甲氧基羰基苯基；

n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2为氢，R^{43}为氢和 Ar^1为 2-羧基苯基；

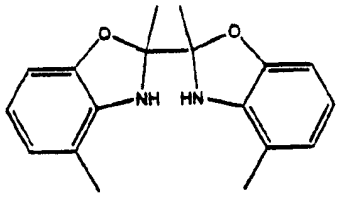
n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2为-CH=CPh_2，R^{43}为氢和 Ar^1为 1-蒽醌基；

n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2为-CH=CPh_2，R^{43}为氢和 Ar^1为



，或

其中(III)为



12. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(V)。

13. 权利要求 1 所述的方法，其中：

m 为 1，R^8、R^4、R^5、R^6和 R^7都为氢，及两个 R^{10}都为 2,6-二异丙苯基；或

m 为 1，R^8、R^4、R^5、R^6和 R^7都为氢，及两个 R^{10}都为二环己基。

14. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XVI)。

15. 权利要求 1 所述的方法，其中：

Ar^2 为 2-(N-2,2-二苯基乙烯基氨基)苯基和 R^{10} 为氢；

Ar^2 为苯基和 R^{10} 为 2,6-二异丙苯基；

Ar^2 为 2-吡啶基和 R^{10} 为氢；或 Ar^2 为 3-羟基-2-吡啶基和 R^{10} 为氢。

16. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XVII)。

17. 权利要求 1 所述的方法，其中：

R^{11} 和 R^{15} 为叔丁基，R^{12} 、R^{13} 和 R^{14} 为氢；

R^{11}、R^{13} 和 R^{15} 为叔丁基，R^{12} 和 R^{14} 为氢；

R^{11} 和 R^{15} 为苯基，R^{12} 、R^{13} 和 R^{14} 为氢；或

R^{11} 为叔丁基，R^{12} 和 R^{14} 为氢，R^{13} 为甲氧基，和 R^{15} 为 2-羟基-3-叔丁基-5-甲氧基苯基。

18. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XVIII)。

19. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XIX)。

20. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XX)，两个 R^{44} 都为苯基。

21. 权利要求 1 所述的方法，其中：

R^{16} 和 R^{17} 都为氢；或

R^{16} 和 R^{17} 都为乙酰基。

22. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XXI)。

23. 权利要求 1 所述的方法，其中 Ar^3 为 2-氨基苯基。

24. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XXII)。

25. 权利要求 1 所述的方法，其中 R^{18} 和 R^{19} 都为甲基或都为氢。

26. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XXIII)。

27. 权利要求 1 所述的方法，其中 Ar^4 为苯基。

28. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XXIV)。

29. 权利要求 1 所述的方法，其中 Ar^5 和 Ar^6 都为苯基或 Ar^5 和 Ar^6 都为环己基。

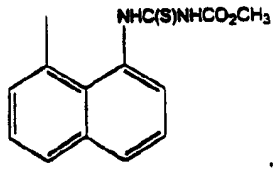
30. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XXV)。

31. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XXVI)。

32. 权利要求 1 所述的方法，其中 Ar^7 为对甲苯基或苯基和 Ar^8 为 2,6-二异丙苯基。

33. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XXVII)。

34. 权利要求 1 所述的方法，其中：Ar^9和Ar^{10}一起为 1,8-亚萘基；或 Ar^9为$-CO_2CH_3$和Ar^{10}为



35. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XXVIII)。

36. 权利要求 1 所述的方法，其中：

R^{22}、R^{23}和R^{24}都为 2,4,6-三甲氧基苯基；

R^{22}和R^{23}都为 2,3,6-三甲氧基苯基，R^{24}为乙基；

R^{22}、R^{23}和R^{24}都为 2,6-二甲氧基苯基；或

R^{22}和R^{23}都为 2,3,6-三甲氧基苯基，R^{24}为异丙基。

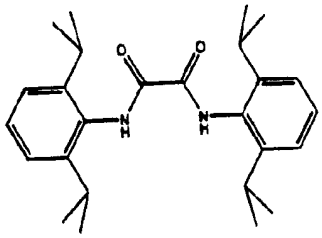
37. 权利要求 1 所述的方法，其中R^{22}、R^{23}和R^{24}中至少一个为取代的，且R^{22}、R^{23}和R^{24}中至少一个的σ 和σ*常数总和为-0.50 或更低。

38. 权利要求 1 所述的方法，其中R^{24}为芳基部分，R^{22}、R^{23}和R^{24}都为取代的，且各R^{22}、R^{23}和R^{24}的所述σ 和σ*常数的所述总和为-0.50 或更低。

39. 权利要求 1 所述的方法，在温度-20℃至 100℃下进行。

40. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XXXVI)。

41. 权利要求 1 所述的方法，其中(XXXVI)为：



42. 权利要求 1 所述的方法，其中所述一种化合物为(XXXVII)。

43. 权利要求 1 所述的方法，其中R^8为芳基部分，R^4、R^5、R^6、R^7和R^8都为氢。

44. 权利要求 43 所述的方法，其中两个R^8都为 2,6-二甲苯基。

45. 权利要求 1 所述的方法，其中 X 为 BAF^-。

46. 权利要求 1 所述的方法，其中 r 为 1。

47. 权利要求 1 所述的方法，其中 r 为 0。

48. 权利要求 1 所述的方法，其中(XXXIII)为具有桥连 L^1 配体的二聚体。

49. 权利要求 1 所述的方法，其中：

n 为 2，Q 为-CR^9=NR^3；Ar^1 为二苯甲基，和 R^9 为氢，

和 R^3 选自 2,6-二异丙苯基、2-氨基甲酰基苯基、2-甲氧基羰基苯基、1-蒽二酚基、2,6-二甲苯基和 1-芴-9-酮基。

50. 权利要求 1 所述的方法，其中存在至少两种或多种降冰片烯，以形成共聚物。

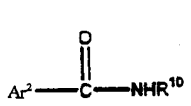
51. 权利要求 1 所述的方法，其中存在至少两种或多种苯乙烯，以形成共聚物。

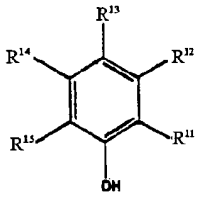
52. 权利要求 1 所述的方法，其中存在至少一种苯乙烯和至少一种降冰片烯，以形成共聚物。

53. 权利要求 50 所述的方法，其中降冰片烯为 5-亚乙基-2-降冰片烯。

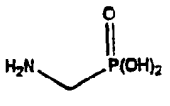
54. 一种用于聚合乙烯、降冰片烯或苯乙烯的催化剂，包括通过将 1)具有至少一个易变配体，并且所有配体都是中性的零价三配位体或四配位体镍化合物(II)、2)通式 HX 的一种酸(IV)和 3)选自如下通式的一种化合物在溶液中混合获得的产品：

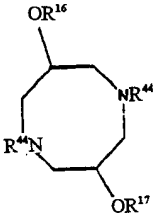
Ar^1Q_n (III)； $R^8R^{10}N$-$CR^4R^5(CR^6R^7)_m$-NR^8R^{10} (V)；


(XVI)；

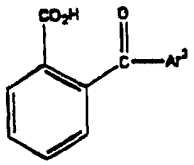

(XVII)；


(XVIII)；

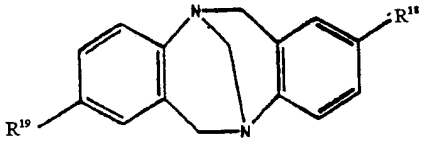

(XIX)；



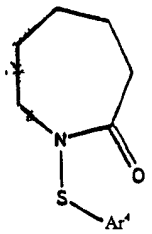
(XX)；



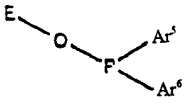
(XXI)；



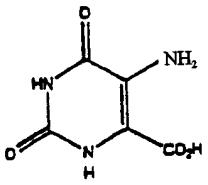
(XXII)；



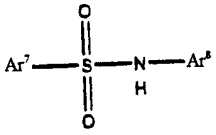
(XXIII)，



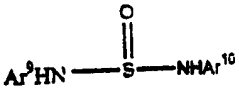
(XXIV)；



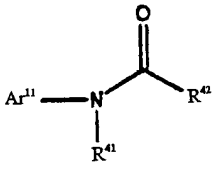
(XXV)，



(XXVI)；



(XXVII)，



$R^{22}R^{23}R^{24}P$ (XXVIII)；

(XXXVI)，

和 $R^8S\text{-}CR^4R^5(CR^6R^7)_m\text{-}SR^8$ (XXXVII)

其中：

X 为非配位阴离子；

Ar^1 为具有 n 个自由价的芳族部分，或二苯基甲基；

各 Q 为-NR^2R^{43} 或-CR^9=NR^3；

R^{43} 为氢或烷基；

n 为 1 或 2；

E 为 2-噻吩基或 2-呋喃基；

各R^2独立地为氢、苄基、取代苄基、苯基或取代苯基;

各R^3独立地为单价芳基部分;

各R^9独立地为氢或烃基;

m为1、2或3;

各R^4、R^5、R^6和R^7独立地为氢、烃基或取代烃基;

各R^8独立地为含2或更多个碳原子的烃基或取代烃基;

各R^{10}独立地为氢、烃基或取代烃基;

Ar^2为芳基部分;

R^{12}、R^{13}和R^{14}各自独立地为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团;

R^{11}和R^{15}各自独立地为烃基、取代烃基或E_s-0.4或更小的惰性官能团;

各R^{16}和R^{17}独立地为氢或含1至20个碳原子的酰基;

Ar^3为芳基部分;

R^{18}和R^{19}各自独立地为氢或烃基;

Ar^4为芳基部分;

Ar^5和Ar^6各自独立地为烃基;

Ar^7和Ar^8各自独立地为芳基部分;

Ar^9和Ar^{10}各自独立地为芳基部分或$-CO_2R^{25}$，或 Ar^7和Ar^8一起为二价芳基部分，其中R^{25}为含1至20个碳原子的烷基;

Ar^{11}为芳基部分;

R^{41}为氢或烃基;

R^{42}为烃基或$-C(O)-NR^{41}-Ar^{11}$;

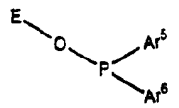
R^{22}和R^{23}各自独立地为被一个或多个含1至20个碳原子的烷氧基取代的苯基;

R^{24}为含1至20个碳原子的烷基，或芳基部分;

R^{44}为芳基;

条件是(III)、(V)、(XVI)、(XVII)、(XVIII)、(XIX)、(XX)、(XXI)、(XXII)、(XXIII)、(XXIV)、(XXV)、(XXVI)、(XXVII)、(XXVIII)、(XXXVI)或(XXXVII):(II)的摩尔比为0.5至5，(IV):(II)的摩尔比为0.5至10。

55. 权利要求54的催化剂，其中所述一种化合物为如下通式的化合物:



(XXIV)

其中:

E 为 2-噻吩基或 2-呋喃基;

Ar^5 和 Ar^6 各自独立地为烃基。

56. 权利要求 55 所述的催化剂，其中 Ar^5 和 Ar^6 都为苯基或其中 Ar^5 和 Ar^6 都为环己基。

57. 权利要求 54 所述的催化剂，其中 X 为 BF_4^-、PF_6^-、BAF^- 或 SbF_6^-。

58. 权利要求 54 所述的催化剂，其中(II)为双(η^4-1,5-环辛二烯基)镍[0]。

59. 权利要求 54 所述的催化剂，其中所述化合物为(III)。

60. 权利要求 59 所述的催化剂，其中

n 为 1，Q 为-CR^9=NR^3，R^9 为氢，Ar^1 为 9-蒽基，和 R^3 为 2-氨基甲酰基苯基或 2,6-二异丙基苯基;

n 为 2，Q 为 2,6-二取代苯基，其中取代基为卤素、烷基、或卤素和烷基，Ar^1 为对亚苯基，和 R^9 为氢;

n 为 1，Q 为-CR^9=NR^3，R^9 为氢，R^3 为 2,6-二甲基苯基，和 Ar^1 是五氟苯基; 或

n 为 1，Q 为-CR^9=NR^3，R^9 是氢，R^3 为 2,6-二异丙基苯基，Ar^1 为 2-羟基-1-萘基。

61. 权利要求 59 所述的催化剂，其中 n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2 为-CH=CPh_2，R^{43} 为氢和 Ar^1 为 2,6-二异丙苯基;

n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2 为-CH=CPh_2，R^{43} 为氢和 Ar^1 为 2-氨基甲酰基苯基;

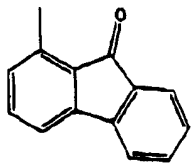
n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2 为-CH=CPh_2，R^{43} 为氢和 Ar^1 为 1,8-亚萘基;

n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2 为-CH=CPh_2，R^{43} 为氢和 Ar^1 为 2-甲氧基羰基苯基;

n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2 为-CH=CPh_2，R^{43} 为氢和 Ar^1 为 2-羧基苯基;

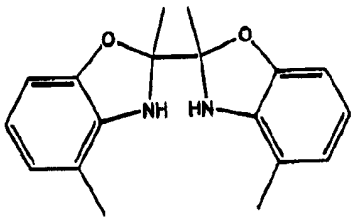
n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2 为-CH=CPh_2，R^{43} 为氢和 Ar^1 为 1-蒽醌基;

n 为 1，Q 为-NR^2R^{43}，R^2 为-$CH=CPh_2$，R^{43} 为氢和 Ar^1 为



，或

其中(III)为



62. 权利要求 54 所述的催化剂，其中所述一种化合物为(V)。

63. 权利要求 62 所述的催化剂，其中 m 为 1，R^8、R^4、R^5、R^6和 R^7 都为氢，及两个 R^{10} 都为 2,6-二异丙苯基；或

m 为 1，R^8、R^4、R^5、R^6和 R^7 都为氢，及两个 R^{10} 都为环己基。

64. 权利要求 54 所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XVI)。

65. 权利要求 64 所述的催化剂，其中：

Ar^2 为 2-(N-2,2-二苯基乙烯基氨基)苯基和 R^{10} 为氢；

Ar^2 为苯基和 R^{10} 为 2,6-二异丙苯基；

Ar^2 为 2-吡啶基和 R^{10} 为氢；

或 Ar^2 为 3-羟基-2-吡啶基和 R^{10} 为氢。

66. 权利要求 54 所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XVII)。

67. 权利要求 66 所述的催化剂，其中

R^{11} 和 R^{15} 为叔丁基，R^{12} 、R^{13}和 R^{14} 为氢；

R^{11}、R^{13}和 R^{15} 为叔丁基，R^{12}和 R^{14} 为氢；

R^{11}和R^{15}为苯基，R^{12} 、R^{13}和R^{14}为氢；或

R^{11}为叔丁基，R^{12}和R^{14}为氢，R^{13}为甲氧基，和R^{15}为2-羟基-3-叔丁基-5-甲氧基苯基。

68. 权利要求54所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XVIII)。

69. 权利要求54所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XIX)。

70. 权利要求54所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XX)，两个R^{44}都为苯基。

71. 权利要求70所述的催化剂，其中

R^{16}和R^{17}都为氢；或

R^{16}和R^{17}都为乙酰基。

72. 权利要求54所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XXI)。

73. 权利要求72所述的催化剂，其中Ar^3为2-氨基苯基。

74. 权利要求54所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XXII)。

75. 权利要求74所述的催化剂，其中R^{18}和R^{19}都为甲基或都为氢。

76. 权利要求54所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XXIII)。

77. 权利要求76所述的催化剂，其中Ar^4为苯基。

78. 权利要求54所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XXIV)。

79. 权利要求78所述的催化剂，其中Ar^5和Ar^6都为苯基或Ar^5和Ar^6都为环己基。

80. 权利要求54所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XXV)。

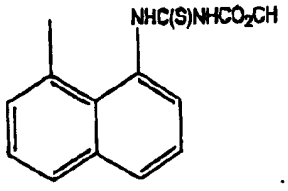
81. 权利要求54所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XXVI)。

82. 权利要求81所述的催化剂，其中Ar^7为对甲苯基或苯基和Ar^8为2,6-二异丙苯基。

83. 权利要求54所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XXVII)。

84. 权利要求83所述的催化剂，其中：Ar^9和Ar^{10}一起为1,8-亚萘基；或

Ar^9为$-CO_2CH_3$和Ar^{10}为



85. 权利要求 54 所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XXVIII)。

86. 权利要求 85 所述的催化剂，其中：

R^{22}、R^{23}和 R^{24}都为 2,4,6-三甲氧基苯基；

R^{22}和 R^{23}都为 2,3,6-三甲氧基苯基，R^{24}为乙基；

R^{22}、R^{23}和 R^{24}都为 2,6-二甲氧基苯基；或

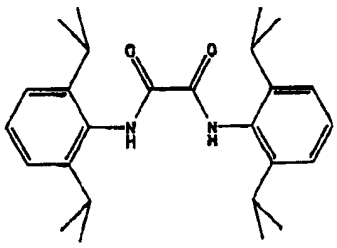
R^{22}和 R^{23}都为 2,3,6-三甲氧基苯基，R^{24}为异丙基。

87. 权利要求 85 所述的催化剂，其中 R^{22}、R^{23}和 R^{24}中至少一个为取代的，且 R^{22}、R^{23}和 R^{24}中至少一个的σ 和σ*常数总和为-0.50 或更低。

88. 权利要求 87 所述的催化剂，其中 R^{24}为芳基部分，R^{22}、R^{23}和 R^{24}都为取代的，且各 R^{22}、R^{23}和 R^{24}的所述σ 和σ*常数的总和为-0.50 或更低。

89. 权利要求 54 所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XXXVI)。

90. 权利要求 54 所述的催化剂，其中(XXXVI)为：



91. 权利要求 54 所述的催化剂，其中所述一种化合物为(XXXVII)。

92. 权利要求 91 所述的催化剂，其中两个 R^8都为芳基部分，R^4、R^5、R^6、R^7和 R^8都为氢。

93. 权利要求 54 所述的催化剂，其中 X 为 BAF^-。

94. 权利要求 59 所述的催化剂，其中：

n 为 2，

Q 为-CR^9=NR^3；

Ar^1为二苯甲基，R^9为氢，

和 R^3选自 2,6-二异丙苯基、2-氨基甲酰基苯基、2-甲氧基羰基苯基、1-蒽二酚基、2,6-二甲苯基和 1-芴-9-酮基。

烯烃聚合方法

本申请是美国临时专利申请流水号 60/000,747（申请日 1995 年 6 月 30 日）的继续部分。

技术领域

本发明涉及通过用与选取的配体配位的镍化合物配位聚合乙烯、苯乙烯或降冰片烯制备聚烯烃的方法。

背景技术

聚烯烃是非常重要的商品，它具有很多用途，如用作模塑树脂、薄膜、绳子、复合物、纤维、弹性体等。对任何特殊用途的合适性取决于聚合物性能，如聚合物是否为弹性体或热塑性塑料。聚合这些烯烃的一种方法是使用含过渡金属的催化剂进行的配位聚合法，通常认为所述金属在聚合期间与一种或多种物质配位。

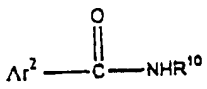
任何特殊的过渡金属化合物是否为烯烃聚合催化剂通常取决于选取的金属和在聚合前和聚合期间与该金属配位的物质（如各种配体）。各种过渡金属化合物可为或不为特殊（类型）烯烃的活性催化剂，并且所得聚合物结构可变化。其它因素如聚合效率和速率可变化。因此，一直在寻找用于烯烃聚合的新过渡金属催化剂。

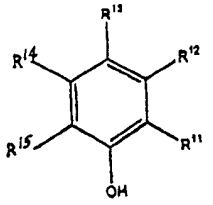
发明内容

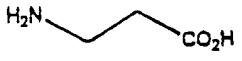
本发明涉及一种烯烃聚合方法，包括:

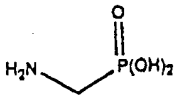
将基本上由乙烯、降冰片烯或苯乙烯组成的可聚合单体与一种催化剂体系接触，该催化剂体系包含通过将具有至少一个易变配体，并且所有配体都是中性的零价三配位体或四配位体镍化合物(II)，通式 HX (IV)的一种酸和选自如下通式的一种化合物在溶液中混合获得的产品:

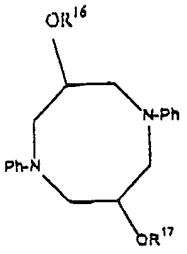
Ar^1Q_n (III)； $R^8R^{10}N-CR^4R^5(CR^6R^7)_m-NR^8R^{10}$ (V)；

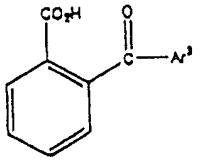

(XVI)；

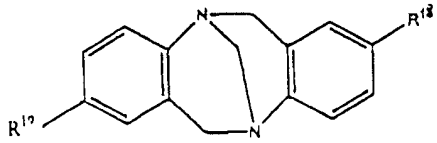

(XVII)；

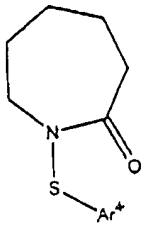

(XVIII)；

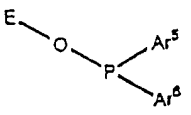

(XIX)；

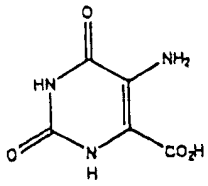

(XX)；

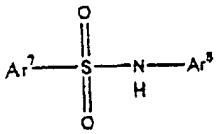

(XXI)；

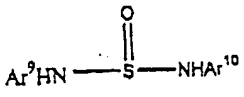

(XXII)；


(XXIII)；

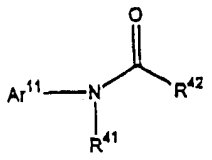

(XXIV)；


(XXV)；


(XXVI)；


(XXVII)；

$R^{22}R^{23}R^{24}P$ (XXVIII)；


(XXXVI)；和

$R^8S\text{-}CR^4R^5(CR^6R^7)_m\text{-}SR^8$ (XXXVII);

其中:

X 为非配位阴离子;

Ar^1 为具有 n 个自由价的芳族部分，或二苯基甲基;

各 Q 为 $\text{-}NR^2R^{43}$ 或 $\text{-}CR^9{=}NR^3$;

n 为 1 或 2;

E 为 2-噻吩基或 2-呋喃基;

各 R^2 独立地为氢、苄基、取代苄基、苯基或取代苯基;

各 R^9 独立地为氢或烃基; 和

各 R^3 独立地为单价芳基部分;

m 为 1 、 2 或 3;

R^{43} 为氢或烷基;

各 R^4、 R^5、 R^6 和 R^7 独立地为氢、烃基或取代烃基;

各 R^8 独立地为含 2 或更多个碳原子的烃基或取代烃基;

各 R^{10} 独立地为氢、烃基或取代烃基;

Ar^2 为芳基部分;

R^{12}、 R^{13} 和 R^{14} 各自独立地为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团;

R^{11} 和 R^{15} 各自独立地为烃基、取代烃基或 E_s 约-0.4 或更小的惰性官能团;

各 R^{16} 和 R^{17} 独立地为氢或含 1 至 20 个碳原子酰基;

Ar^3 为芳基部分;

R^{18} 和 R^{19} 各自独立地为氢或烃基;

Ar^4 为芳基部分;

Ar^5 和 Ar^6 各自独立地为烃基;

Ar^7 和 Ar^8 各自独立地为芳基部分;

Ar^9 和 Ar^{10} 各自独立地为芳基部分或 $\text{-}CO_2R^{25}$，其中 R^{25} 为含 1 至 20 个碳原子的烷基;

Ar^{11} 为芳基部分;

R^{41} 为氢或烃基;

R^{42} 为烃基或 $\text{-}C(O)\text{-}NR^{41}\text{-}Ar^{11}$;

R^{44} 为芳基;

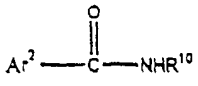
R^{22} 和 R^{23} 各自独立地为被一个或多个含 1 至 20 个碳原子的烷氧基

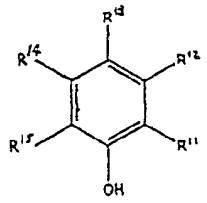
取代的苯基;

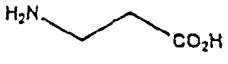
R^{24}为含1至20个碳原子的烷基，或芳基部分.

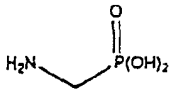
本发明还涉及用于聚合乙烯、降冰片烯或苯乙烯的催化剂，它包含通过将具有至少一个易变配体，并且所有配体都是中性的零价三配位体或四配位体镍化合物(II)、通式HX (IV)的一种酸和选自如下通式的一种化合物在溶液中混合获得的产品:

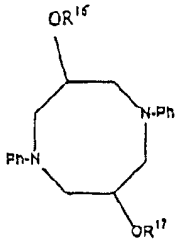
Ar^1Q_n (III); $R^8R^{10}N\text{-}CR^4R^5(CR^6R^7)_m\text{-}NR^8R^{10}$ (V);

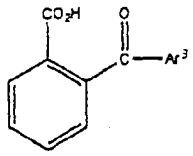

(XVI);

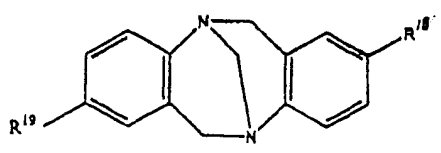

(XVII);


(XVIII);

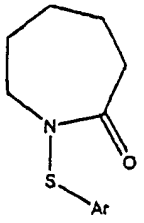

(XIX);


(XX);

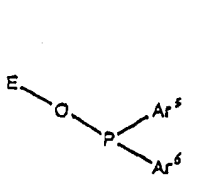

(XXI);



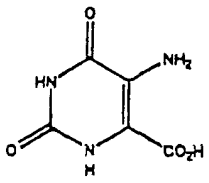
(XXIII);



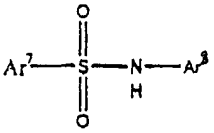
(XXII);



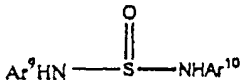
(XXIV);



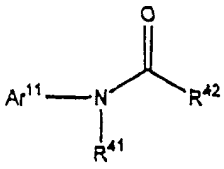
(XXV);



(XXVI);



(XXVII);



$R^{22}R^{23}R^{24}P$ (XXVIII);

(XXXVI);

和 $R^8S\text{-}CR^4R^5(CR^6R^7)_m\text{-}SR^8$ (XXXVII)

其中:

X 为非配位阴离子;

Ar^1 为具有 n 个自由价的芳族部分，或二苯基甲基;

各 Q 为 $-NR^2R^{43}$ 或 $-CR^9=NR^3$;

n 为 1 或 2;

E 为 2-噻吩基或 2-呋喃基;

R^{43} 是氢或烷基;

各 R^2 独立地为氢、苄基、取代苄基、苯基或取代苯基;

各 R^3 独立地为单价芳基部分;

各 R^9 独立地为氢或烃基;

m 为 1、2 或 3;

各 R^4、R^5、R^6 和 R^7 独立地为氢、烃基或取代烃基;

各 R^8 独立地为含 2 或更多个碳原子的烃基或取代烃基;

各 R^{10} 独立地为氢、烃基或取代烃基;

Ar^2 为芳基部分;

R^{12}、R^{13}和R^{14}各自独立地为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团；

R^{11}和R^{15}各自独立地为烃基、取代烃基或E_s约-0.4或更小的惰性官能团；

各R^{16}和R^{17}独立地为氢或含1至20个碳原子酰基；

Ar^3为芳基部分；

R^{18}和R^{19}各自独立地为氢或烃基；

Ar^4为芳基部分；

Ar^5和Ar^6各自独立地为烃基；

Ar^7和Ar^8各自独立地为芳基部分；

Ar^9和Ar^{10}各自独立地为芳基部分或$-CO_2R^{25}$，或Ar^7和Ar^8一起形成二价芳基部分，其中R^{25}为含1至20个碳原子的烷基；

Ar^{11}为芳基部分；

R^{41}为氢或烃基；

R^{42}为烃基或$-C(O)-NR^{41}-Ar^{11}$；

R^{44}为芳基；

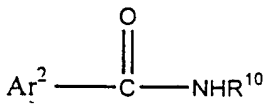
R^{22}和R^{23}各自独立地为被一个或多个含1至20个碳原子的烷氧基取代的苯基；

R^{24}为含1至20个碳原子的烷基，或芳基部分；

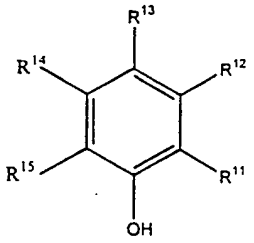
条件是(III)、(V)、(XVI)、(XVII)、(XVIII)、(XIX)、(XX)、(XXI)、(XXII)、(XXIII)、(XXIV)、(XXV)、(XXVI)、(XXVII)、(XXVIII)、(XXXVI)或(XXXVII)：(II)的摩尔比为约0.5至约5，(IV)：(II)的摩尔比为约0.5至约10。

本发明还涉及一种烯烃聚合方法，包含将乙烯、降冰片烯或苯乙烯与选自如下化合物的配体的镍(II)配合物接触：

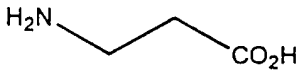
Ar^1Q_n (III)； $R^8R^{10}N\text{-}CR^4R^5(CR^6R^7)_m\text{-}NR^8R^{10}$ (V)；



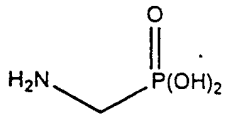
(XVI)；



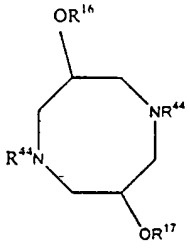
(XVII)；



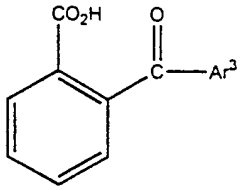
(XVIII)；



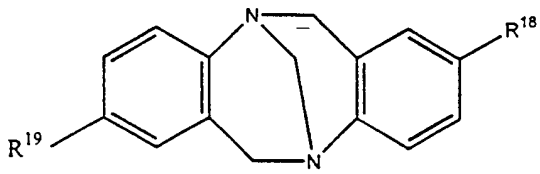
(XIX)；



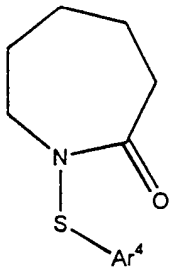
(XX)；



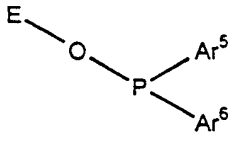
(XXI)；



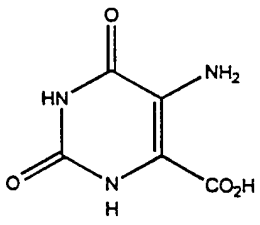
(XXIII)；



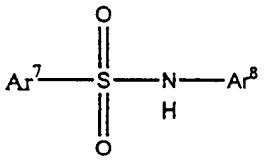
(XXII)；



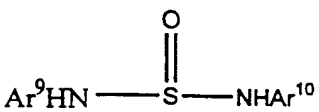
(XXIV)；



(XXV)；

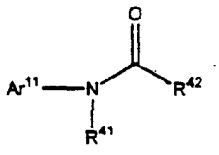


(XXVI)；



(XXVII)；

$R^{22}R^{23}R^{24}P$ (XXVIII)；



(XXXVI)；

和 $R^8S-CR^4R^5(CR^6R^7)_m-SR^8$ (XXXVII)

其中：

Ar^1 为具有 n 个自由价的芳族部分，或二苯基甲基；

各 Q 为 $-NR^2R^{43}$ 或 $-CR^9=NR^3$；

R^{43} 为氢或烷基；

n 为 1 或 2；

E 为 2-噻吩基或 2-呋喃基；

各 R^2 独立地为氢、苄基、取代苄基、苯基或取代苯基；

各 R^3 独立地为单价芳基部分；

各 R^9 独立地为氢或烃基；

m 为 1、2 或 3；

各 R^4、R^5、R^6 和 R^7 独立地为氢、烃基或取代烃基；

各 R^8 独立地为含 2 或更多个碳原子的烃基或取代烃基；

各 R^{10} 独立地为氢、烃基或取代烃基；

Ar^2 为芳基部分；

R^{12}、R^{13} 和 R^{14} 各自独立地为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团；

R^{11} 和 R^{15} 各自独立地为烃基、取代烃基或 E_s 约-0.4 或更小的惰性官能团；

各 R^{16} 和 R^{17} 独立地为氢或含 1 至 20 个碳原子酰基；

Ar^3 为芳基部分；

R^{18} 和 R^{19} 各自独立地为氢或烃基；

Ar^4 为芳基部分；

Ar^5 和 Ar^6 各自独立地为烃基；

Ar^7 和 Ar^8 各自独立地为芳基部分；

Ar^9 和 Ar^{10} 各自独立地为芳基部分或 $-CO_2R^{25}$，或 Ar^7 和 Ar^8 一起形成二价芳基部分，其中 R^{25} 为含 1 至 20 个碳原子的烷基；

Ar^{11}为芳基部分;

R^{41}为氢或烃基;

R^{42}为烃基或$-C(O)-NR^{41}-Ar^{11}$;

R^{44}为芳基;

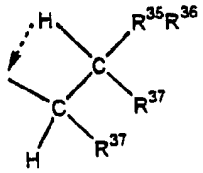
R^{22}和R^{23}各自独立地为被一个或多个含1至20个碳原子的烷氧基取代的苯基;

R^{24}为含1至20个碳原子的烷基，或芳基部分。

这里描述的是烯烃聚合方法，包括将乙烯、降冰片烯或苯乙烯与含镍的通式$[L^1_qL^2_rL^3_sL^4_tNi]^+X^-$ (XXXIII)的一种化合物接触，其中:

L^1为与所述镍配位的第一个单配位基中性配体，L^2为与所述镍配位的第二个单配位基中性配体，该配体可以为所述第一个单配位基中性配体，r为0或1,或L^1和L^2一起为与所述镍配位的第一个双配位基中性配体且r为1;

L^3和L^4一起为与所述镍配位的π-烯丙基配体，L^3和L^4一起为与所述镍配位的



(XXXII)

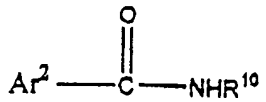
或L^3为选自乙烯、降冰片烯和苯乙烯的第三个中性单配位基配体或可被烯烃取代的中性单配位基配体，L^4为R^{38};

X为相对非配位阴离子;

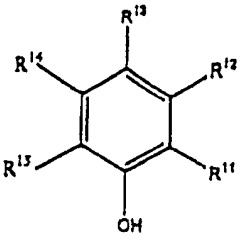
各q、s和t为1;

所述第一个单配位基中性配体和所述第一个双配位基中性配体选自

Ar^1Qn (III) ; $R^8R^{10}N-CR^4R^5(CR^6R^7)_m-NR^8R^{10}$ (V) ;



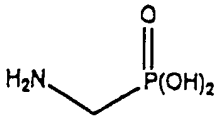
(XVI)；



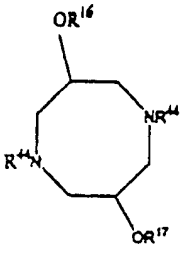
(XVII)；



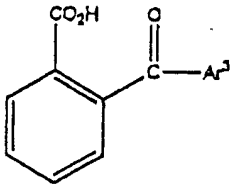
(XVIII)；



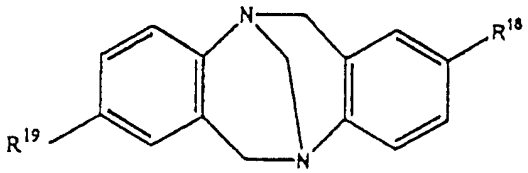
(XIX)；



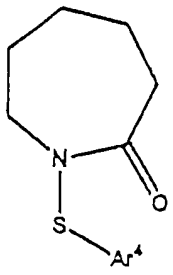
(XX)；



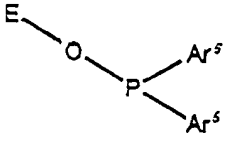
(XXI)；



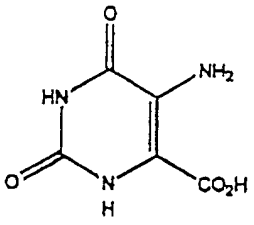
(XXIII)；



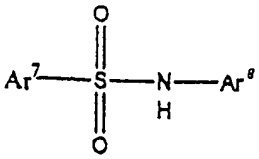
(XXII)；



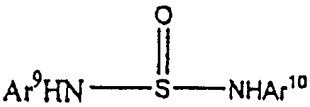
(XXIV)；



(XXV)；

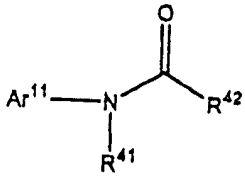


(XXVI)；



(XXVII)；

$R^{22}R^{23}R^{24}P$ (XXVIII)；



(XXXVI)；

和 $R^8S\text{-}CR^4R^5(CR^6R^7)_m\text{-}SR^8$ (XXXVII)；

Ar^1 为具有 n 个自由价的芳族部分，或二苯基甲基；

各 Q 为 $\text{-}NR^2R^{43}$ 或 $\text{-}CR^9{=}NR^3$；

R^{43} 为氢或烷基；

n 为 1 或 2；

E 为 2-噻吩基或 2-呋喃基；

各 R^2 独立地为氢、苄基、取代苄基、苯基或取代苯基；

各 R^9 独立地为氢或烃基；和

各 R^3 独立地为单价芳基部分；

m 为 1、2 或 3；

各 R^4、R^5、R^6 和 R^7 独立地为氢、烃基或取代烃基；

各 R^8 独立地为含 2 或更多个碳原子的烃基或取代烃基；

各 R^{10} 独立地为氢、烃基或取代烃基；

Ar^2 为芳基部分；

R^{12}、R^{13} 和 R^{14} 各自独立地为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团；

R^{11} 和 R^{15} 各自独立地为烃基、取代烃基或 E_s 约-0.4 或更小的惰性官能团；

各 R^{16} 和 R^{17} 独立地为氢或含 1 至 20 个碳原子的酰基；

Ar^3 为芳基部分；

R^{18} 和 R^{19} 各自独立地为氢或烃基；

Ar^4 为芳基部分；

Ar^5 和 Ar^6 各自独立地为烃基；

Ar^7 和 Ar^8 各自独立地为芳基部分；

Ar^9 和 Ar^{10} 各自独立地为芳基部分或 $\text{-}CO_2R^{25}$，其中 R^{25} 为含 1 至 20 个碳原子的烷基；

Ar^{11} 为芳基部分；

R^{41} 为氢或烃基；

R^{42} 为烃基或 $\text{-}C(O)\text{-}NR^{41}\text{-}Ar^{11}$；

R^{22} 和 R^{23} 各自独立地为被一个或多个含 1 至 20 个碳原子的烷氧基取代的苯基；和

R^{24} 为含 1 至 20 个碳原子的烷基，或芳基部分；

R^{35}为亚烃基;

R^{36}为氢、烷基或-C(O)R^{39};

各R^{37}为烃基或两个R^{37}一起为形成碳环的亚烃基;

R^{38}为氢、烷基或-C(O)R^{39}; 和

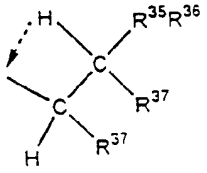
R^{39}为烃基;

R^{44}为芳基。

这里还公开了一种通式$[L^1_qL^2_rL^3_sL^4_tNi]^+X^-$ (XXXIII)的化合物, 其中:

L^1为与所述镍配位的第一个单配位基中性配体, L^2为与所述镍配位的第二个单配位基中性配体, 该配体可以为所述第一个单配位基中性配体, r为0或1, 或L^1和L^2一起为与所述镍配位的第一个双配位基中性配体且r为1;

L^3和L^4一起为与所述镍配位的π-烯丙基配体, L^3和L^4一起为与所述镍配位的



(XXXII)

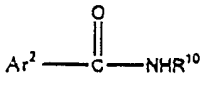
或L^3为选自乙烯、降冰片烯和苯乙烯的第三个中性单配位基配体或可被烯烃取代的中性单配位基配体, L^4为R^{38};

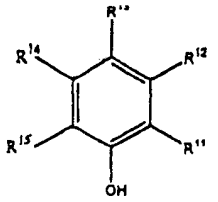
X为相对非配位阴离子;

各q、s和t为1;

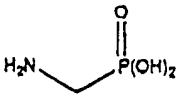
所述第一个单配位基中性配体和所述第一个双配位基中性配体选自

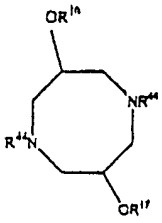
Ar^1Qn (III); $R^8R^{10}N$-$CR^4R^5(CR^6R^7)_m$-NR^8R^{10} (V);

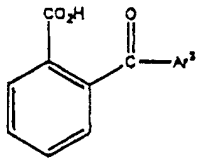

(XVI)；

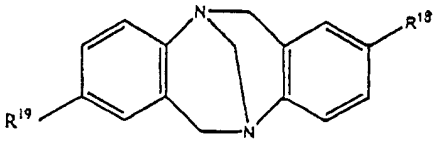

(XVII)；

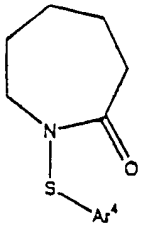

(XVIII)；

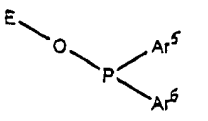

(XIX)；

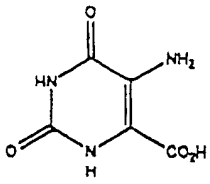

(XX)；

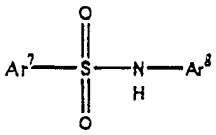

(XXI)；

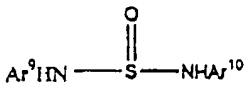

(XXIII)；


(XXII)；

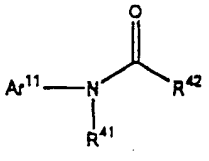

(XXIV)；


(XXV)；


(XXVI)；


(XXVII)；

$R^{22}R^{23}R^{24}P$ (XXVIII)；


(XXXVI)；

和 $R^8S\text{-}CR^4R^5(CR^6R^7)_m\text{-}SR^8$ (XXXVII)；

其中：

Ar^1 为具有 n 个自由价的芳烃部分，或二苯基甲基；

各 Q 为 $-NR^2R^{43}$ 或 $-CR^9=NR^3$；

R^{43} 为氢或烷基；

n 为 1 或 2；

E 为 2-噻吩基或 2-呋喃基；

各 R^2 独立地为氢、苄基、取代苄基、苯基或取代苯基；

各 R^9 独立地为氢或烃基；和

各 R^3 独立地为单价芳基部分；

m 为 1、2 或 3；

各 R^4、R^5、R^6 和 R^7 独立地为氢、烃基或取代烃基；

各 R^8 独立地为含 2 或更多个碳原子的烃基或取代烃基；

各 R^{10} 独立地为氢、烃基或取代烃基；

Ar^2 为芳基部分；

R^{12}、R^{13} 和 R^{14} 各自独立地为氢、烃基、取代烃基或惰性官能团；

R^{11} 和 R^{15} 各自独立地为烃基、取代烃基或 E_s 约-0.4 或更小的惰性官能团；

各 R^{16} 和 R^{17} 独立地为氢或含 1 至 20 个碳原子的酰基；

Ar^3 为芳基部分；

R^{18} 和 R^{19} 各自独立地为氢或烃基；

Ar^4 为芳基部分；

Ar^5 和 Ar^6 各自独立地为烃基；

Ar^7 和 Ar^8 各自独立地为芳基部分；

Ar^9 和 Ar^{10} 各自独立地为芳基部分或 $-CO_2R^{25}$，其中 R^{25} 为含 1 至 20 个碳原子的烷基；

Ar^{11} 为芳基部分；

R^{41} 为氢或烃基；

R^{42} 为烃基或 $-C(O)\text{-}NR^{41}\text{-}Ar^{11}$；

R^{44} 为芳基；

R^{22} 和 R^{23} 各自独立地为被一个或多个含 1 至 20 个碳原子的烷氧基

取代的苯基；和

R^{24}为含 1 至 20 个碳原子的烷基，或芳基部分；

R^{35}为亚烃基；

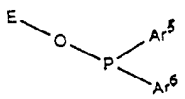
R^{36}为氢、烷基或-C(O)R^{39}；

各R^{37}为烃基或两个R^{37}一起为形成碳环的亚烃基；

R^{38}为氢、烷基或-C(O)R^{39}；和

R^{39}为烃基。

这里描述如下通式的一种化合物：



(XXIV)

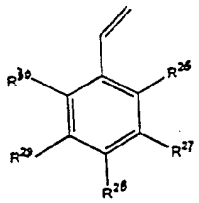
其中：

E 为 2-噻吩基或 2-呋喃基；

Ar^5和Ar^6各种独立地为烃基。

发明详述

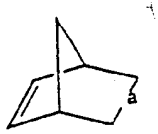
这里聚合的烯烃为乙烯、苯乙烯和降冰片烯。降冰片烯和苯乙烯可存在于同一聚合反应中，且可生产共聚物。这里苯乙烯是指如下通式的一种化合物



(XXIX)

其中R^{26}、R^{27}、R^{28}、R^{29}和R^{30}各自独立地为氢、烃基、取代烃基或官能团，所有基团在聚合过程都是惰性的。R^{26}、R^{27}、R^{28}、R^{29}和R^{30}优选都为氢。

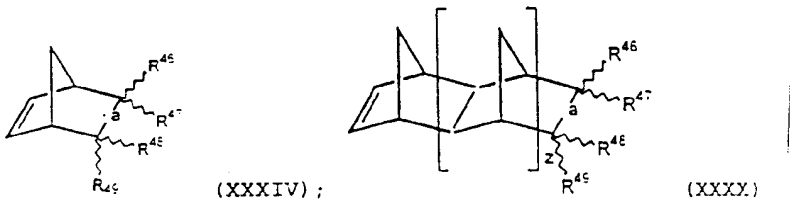
“降冰片烯”是指特征在于在其结构中含至少一个降冰片烯官能团的单体，所述结构包括如下通式表示的可被取代或未取代的降冰片二烯



(XXXIV)

其中“a”表示单或双键。

代表性单体为下述化合物(XXXV)和(XXXX):



(XXXIV)；

(XXXX)

其中 R^{46}、R^{47}、R^{48}和 R^{49}独立地为氢、卤素或烃基，条件是除烃基为乙烯基，任一烃基为链烯基外，无末端双键，即双键为内部双键；或 R^{46}和 R^{48}可一起为碳环（饱和、不饱和或芳族）的部分；或 R^{46}和 R^{47}和/或 R^{48}和 R^{49}一起为亚烷基。在这些结构中，“z”为 1 至 5。

这些降冰片烯的例子包括降冰片二烯、2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、乙烯基降冰片烯、双环戊二烯、二氢双环戊二烯、四环十二碳烯、环戊二烯的三聚体、卤化降冰片烯，其中 R^{46}、R^{47}、R^{48}和 R^{49}还可为卤素或全卤化烷基如 C_wF_{2w+1}（其中 w 为 1 至 20），如全氟甲基和全氟癸基。

卤化降冰片烯可通过环戊二烯与合适的亲二烯体如 $F_3CC{=}CCF_3$或 $R^{49}{}_2C{=}CR^{49}$ C_wF_{2w+2}（其中各 R^{49}独立地为氢或氟和 w 为 1 至 20）的 Diels-Alder 反应合成。

此外，在这里描述的聚合方法中，生产的聚合物的平均聚合度优选为约 10 或更大，更优选为约 20 或更大，特别优选约 50 或更大。

这里描述的聚合方法和催化剂组合物中，可以存在某些基团。烃基是指仅含碳和氢的单价基团。饱和烃基是指仅含碳和氢，不含碳-碳双键、三键和芳基的单价基团。取代烃基这里是指含一个或多个（类型的）不干扰聚合催化剂体系操作的取代基的烃基。合适的取代基包括卤素、酯、酮基（氧代）、氨基、亚氨基、羧基、亚磷酸酯、膦酸酯、膦、次膦酸酯、硫醚、酰胺、腈和醚。优选的取代基为卤素、酯、氨基、亚氨基、羧基、亚磷酸酯、膦酸酯、膦、次膦酸酯、硫醚和酰胺。苄基是指 $C_6H_5CH_2$-基团，取代苄基是指其中一个或多个氢原子被取代基（可包括烃基）取代的基团。苯基是指 C_6H_5-基团，苯基部分或取代苯基是指其中一个或多个氢原子被取代基（可包括烃基）取代的基团。取代苄基和

苯基的优选取代基包括以上对于取代烃基所列举的那些基团和烃基，若未另外说明，烃基、取代烃基和含碳原子的所有其它基团（如烷基）优选含 1 至 20 个碳原子。

芳基部分是指含至少一个碳环或杂环芳环的基团，该基团对于芳族碳环的碳原子具有多个自由价。单价芳基部分具有一个自由价，这里称为芳基部分。若基团中具有一个以上的芳环，该环可通过共价键连接（如在联苯基中）或可稠合（如在萘中）或同时为这两种方式。自由价可或在一个环或一个以上环（若存在一个以上环）中的碳原子上。芳族环可被烃基或不干扰催化剂体系的催化活性的其它取代基取代。可存在有助于聚合的取代基。合适且优选的取代基为上述用于取代烃基的那些取代基。这里合适的芳基包括苯基、邻亚苯基、1,8-亚萘基和 2-硫代苯基。

可初始加入聚合方法的混合物中的过渡金属化合物为(II)－三配位或四配位的、零价镍化合物。在零价镍化合物的定义范围内还包括可在现场生成合适的零价镍化合物的化合物，如高价态镍化合物与合适的还原剂的混合物。与镍原子配位的配体可为单或多配位基，只要镍化合物为三配位或四配位的即可。这些配体应使镍原子的至少两个和优选所有配位点与 配体配位，它们是容易地、可逆或不可逆地被（ III ）、（ V ）或（ XVI ）中的任何一个置换于（ XIX ）、（ XXXVI ）和（ XXXVII ）上。这些容易置换的配体包括η^4-1,5-环辛二烯和亚磷酸三(邻甲苯基)酯（它为具有大锥角的亚磷酸酯）、乙烯和一氧化碳。优选的镍化合物(II)为双(η^4-1,5-环辛二烯)镍[0].

化合物 HX 是指非配位单价阴离子的酸或其等同物，即可生成这种酸的化合物的混合物。非配位阴离子是本领域熟练技术人员公知的，例如参见 W. Beck.等人，化学综述, vol. 88, p. 1405-1421 (1988)，和 S. H. Strauss，化学综述, Vol. 93, p. 927-942 (1993)，这两篇文献这里作为参考引入。这些非配位阴离子的相对配位能力描述于这些文献中（ Beck p. 1411 和 Strauss p.932, 表 III ）。在本发明方法中还可用“固体”酸，如酸性氧化铝、粘土和氧化锆取代“ HX ”，这些固体酸这里被认为是具有相对非配位阴离子的酸。

优选的阴离子 X 为 BF_4^-、PF_6^-和 BAF {四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根}、SbF^-， BAF 是特别优选的。这些阴离子的酸是已知的，如 HBF_4 可市购， HBAF 可按照 M. Brookhart 等人在有机金属学, vol. 11,

p. 3920-3922 (1992) 中描述的方法制备。

在(III)的所有形式中，R^9和R^{43}优选为氢。若R^{43}为烷基，它优选为甲基。在所有(III)的形式中，各R^2可独立地为氢、烃基或取代烃基，各R^2优选为氢、苄基、取代苄基、苯基或取代苯基。

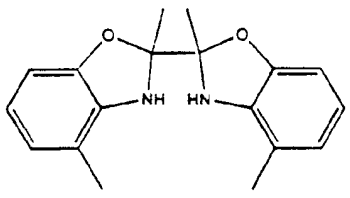
在(III)的一个优选形式中，n为1，Q为$-NR^2R^{43}$。优选R^2为氢和Ar^1为2,6-二烷苯基或酰胺、羧基、或酮基取代苯基。Ar^1更优选为2,6-二异丙苯基、2-氨基甲酰基(carbomoyl)苯基、2-羧基苯基或2-苯甲酰苯基。

在(III)的另一优选形式中，n为2，各Q为$-NR^2R^{43}$。在此情况下，R^2更优选为氢，和/或Ar^1为邻亚苯基或1,8－亚萘基，特别优选Ar^1为1,8-亚萘基。

在(III)中，当n为1和Q为$-CR^9=NR^3$时，R^9优选为氢，R^3优选为2,6-二烷苯基，或酰胺、酯、羧基、酮基、或卤取代苯基。R^3更优选为2,6-二异丙苯基、2-氨基甲酰基苯基、2-甲酯基苯基、2-羧基苯基、1-芴-9-酮基、1-蒽二酚基、或五氟苯基。Ar^1为芳基、或卤素、酯、氨基、亚氨基、羧基、亚磷酸酯、膦酸酯、膦、次膦酸酯、醚、硫醚、或酰胺取代苯基。Ar^1更优选为二苯甲基、9-蒽基、2-呋喃基、2-硫代呋喃基、2-苯酚基或2-羟萘基。当Ar^1为二苯甲基时，据信存在这些互变异构形式（当这些化合物与镍配位时）。

当在(III)中n为2和Q为$-CR^9=NR^3$时，优选Ar^1为对亚苯基和R^3为2,6-二取代苯基，其中取代基为卤素、烷基，或卤素和烷基。

在(III)中，当Q为$-NHR^2$时，R^2与Ar^1可一起形成碳环或杂环，只要直接与氮原子连接的R^2的原子为饱和碳原子即可。因此，另一优选的化合物是



应注意，在此化合物中实际上存在满足Q的标准的两个氨基。该化合物为下面的化合物105.

在(V)中，优选m为1，R^4、R^5、R^6、R^7和R^{10}都为氢，及两个

R^8都为2,6-二烷苯基，特别是2,6-二异丙苯基或环己基。在另一优选的化合物(V)中，m为1，R^4、R^5、R^6和R^7都为氢，两个R^8都为苯基，和两个R^{10}都为乙基。在(V)中，氮原子周围的太大或太小的空间位阻都可使含此化合物的催化剂组合物不足以有效作为烯烃聚合催化剂。

在(XVI)中，优选Ar^2为苯基、2-吡啶基或3-羟基-2-吡啶基，和/或R^{10}为氢、苯基、2,6-二异丙苯基、1-萘基、2-甲基-1-萘基或2-苯基苯基。

在(XVII)中，优选R^{12}和R^{14}为氢，和/或R^{13}为氢或叔丁基，和/或R^{11}和R^{15}都为叔丁基或都为苯基，和/或R^{11}为叔丁基和R^{15}为2-羟基-3,5-二叔丁苯基。注意当R^{15}为2-羟基-3,5-二叔丁苯基时，化合物含2个酚羟基，这两个酚羟基都为空间位阻的。

各个基团的位阻效应已通过称为E_s的参数定量，参见R. W. Taft, Jr.，美国化学会志, vol. 74, p. 3120-3128 (1952)，和M.S. Newman，有机化学中的位阻效应，John Wiley & Sons, New York, 1956, p. 598-603。对于本发明目的，E_s值为这些文献中描述的。若不知道任一特殊基团的E_s值，则可通过这些文献中描述的方法测定。对于本发明目的，氢的E_s值被定义为与甲基相同，环中邻（或与-OH基团紧邻的其它取代基）取代基的总E_s值优选为约-1.5或更低，更优选约-3.0或更低。因此在化合物如2,4,6-三叔丁基苯酚中，仅2和6取代叔丁基的E_s酯是适用的。

在(XX)中，优选R^{16}和R^{17}都为氢或都为酰基。优选的酰基为$CH_3C(O)$-。

在(XXI)中，Ar^3优选为苯基或取代苯基，更优选苯基。

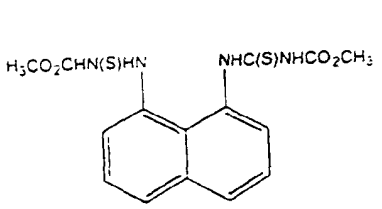
在(XXII)中，优选R^{18}和R^{19}都为甲基或都为氢。

在(XXIII)中，Ar^4优选为苯基或取代苯基，更优选苯基。

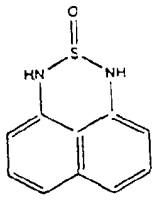
在(XXIV)中，Ar^5和Ar^6优选独立地为苯基、取代苯基、或环己基，当Ar^5和Ar^6都为环己基或都为苯基时是特别优选的。

在(XXVI)中，Ar^7和Ar^8优选独立地为苯基或取代苯基，在特别优选的实施方案中，Ar^7为苯基或对甲苯基，Ar^8为2,6-二异丙苯基。

在(XXVII)中，R^{25}优选为甲基。具体优选的化合物是



和



注意这些化合物的一个中，存在两个硫脲基。

在(XXVIII)中，R^{22}、R^{23}和R^{24}优选各自独立地为邻甲苯基、2,4,6-三甲氧基苯基、2,6-二甲氧基苯基、2-甲氧基苯基和2,3,6-三甲氧基苯基。R^{24}的其它优选基团是乙基、异丙基和苯基。R^{24}为芳基部分也是优选的。在另一优选形式中，当R^{22}、R^{23}和/或R^{24}为苯基或取代苯基时，存在至少一个与磷原子相邻（在苯环中）的烷氧基，优选甲氧基。另一化合物(XXVIII)是1,3-双[(双-2,6-二甲氧基苯基)膦基]丙烷。此化合物实际上具有两个各自在结构上满足类型(XXVIII)的一个化合物需要的膦基。

各R^{22}、R^{23}和R^{24}（当它为芳基部分时）优选还含有通过芳环的碳原子与芳基部分键合的给电子基团，给电子基团的概念是本领域熟练技术人员公知的。测量不与“活性”中心相邻的基团（特别是苯环中的，但并不限于这类环中）的给电子能力的一种方法是用 Hammett 方程测量，例如参见 H. H. Jaffe, 化学综述, vol. 53, p.191-261 (1953)。这种方法的实际结果称为 Hammett σ 常数. 对于邻（相邻的）取代基，可以使用对邻位苯甲酸酯测量所测得的 Taft σ*常数，例如参见 R. W. Taft, Jr., 美国化学会志, vol. 74, p. 3120-3128 (1952); 同上, vol. 75, p. 4231-4238 (1953); 和 C. K. Ingold , 有机化学结构和机理, 第二版, Cornell University Press , Ithaca , 1969 , p. 1220-1226 . R^{22}、R^{23}和R^{24}（当它为芳基部分时）任何一个的σ 和σ*常数总和优选为约-0.25 或更低，更优选约-0.50 或更低（注意给电子基团的σ 和σ*常数为负值，因此存在的给电子基团越多，此总和变得越负），特别优选约-0.75 或更低。

在(XXXVI)中，Ar^{11}优选为 2,6-二烷基苯基，更优选 2,6-二甲苯基或 2,6-二异丙苯基，R^{42}优选为-C(O)-NR^{41}-Ar^{11}。R^{41}优选为氢。

在(XXXVII)中，优选 m 为 1，和/或R^4、R^5、R^6和R^7都为氢，和/或两个R^8都为芳基部分，两个R^8更优选都为 2,6-二烷基苯基，两个R^8特别优选为 2,6-二甲基苯基。

在这里的某些化合物中，特别当次甲基的碳原子与亚胺基的碳原子键合时，可出现基团-$CHPh_2$ (二苯甲基)。在此情况下，该化合物可写成-N=CH-$CHPh_2$（亚胺形式）或写成-NH-CH = $CHPh_2$（胺形式）。已发现在游离化合物（不与镍配合）中，该基团通常为胺形式。然而，在几种这些化合物类型的镍配合物中，初步证据表明配体以亚胺形式存在。因此，可认为这些形式对于本发明可互变，并且应注意本发明权利要求中提及了这两类化合物。

配体可通过文献中容易找到的方法制备，和/或可市购或在实验室供给装置中制备，或在本发明实施例中描述的。

聚合还可通过在现场形成的或直接加入起始 聚合混合物中的$[L^1_qL^2_rL^3_sL^4_tNi]^+X^-$ (XXXIII)进行。例如，(XXXIII)可为π-烯丙基配合物形式。π-烯丙基是指在η^3形式中具有与金属中心键合的 3 个相邻 sp^2 碳原子的单价阴离子基团。这 3 个 sp^2 碳原子可被其它烃基或官能团取代。典型的π-烯丙基包括:



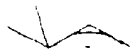
其中 R 为烃基，对于(XXXIII)，当其为π-烯丙基类配合物时，L^3 和 L^4 一起为π-烯丙基。正如在本发明很多实施例中证明的，这些π-烯丙基化合物可以是稳定的，并且本身可用于引发烯烃聚合。

用π-烯丙基化合物引发有时会很缓慢。π-烯丙基的引发可通过下列一种或多种方法改进。

· 采用较高的温度，如约 80 ℃。

· 降低配体的体积，如 R^2 和 R^5 为 2,6-二甲苯基而非 2,6-二异丙苯基。

· 使π-烯丙基配体体积更大，如使用



而不是简单的π-烯丙基本身.

当使用官能π-烯丙基时有路易斯酸存在。相对弱的路易斯酸如三苯基硼烷、三(五氟苯基)硼烷和三(3,5-三氟甲苯基)硼烷是优选的。合适的官能基包括氯和酯. 还可以使用“固体”酸如蒙脱石.

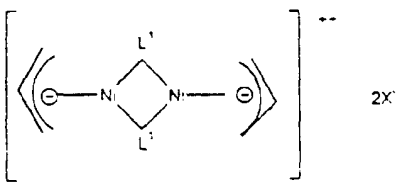
然而，(XXXIII)还可以其它“形式”存在于聚合中。例如， L^3 可为烯烃，如乙烯、降冰片烯或苯乙烯，或能够被烯烃置换的配体。能够被烯烃置换的配体是指与烯烃相比，该配体与镍更弱地配位，因此当该配合物与烯烃接触时，烯烃置换该配体。这些配体是本领域已知的，包括二烷基醚、四氢呋喃和腈如乙腈。

当 L^3 为烯烃时， L^4 可为-$R^{35}R^{36}$。 R^{35} 为亚烷基，但它实际上是构成 R^{35} 的具有一个或多个重复单元(衍生自被聚合的烯烃)的聚合链段。在此形式中，可认为(XXXIII)为活性封端聚合物，它进一步聚合将更多的重复单元加入 R^{35} 中。可认为 R^{36} 是聚合基团 R^{35} 的末端基团，它可衍生自类似的基团，如原来与镍配位的 R^{38}。

当 L^3 和 L^4 在(XXXIII)中一起为(XXXII)时，还可认为(XXXIII)是活性聚合物。这类基团通常被称为“ agostic ”配位，并且在该基团中可认为-$R^{35}R^{36}$ 与上述形式相同。无论活性封端分子为具有配位烯烃形式或含有(XXXII)，都将取决于与镍配位的其它配体和被聚合烯烃的性质。据信环烯烃趋向于具有含 agostic 基团的活性末端。

在(XXXIII)中，优选 r 为 1 。第二种单配位基中性配体是适合此描述的任何配体，包括与第一个中性单配位基配体相同的配体。通常这种配体是二烷基醚如乙醚，或脂族腈如乙腈，或四氢呋喃。“中性”在(XXXIII)中是指配体为电中性的，即不带电荷。在(XXXIII)中第一个中性单配位基配体的优选结构为上面给出的那些。然而，在某些情况下，L^1 和 L^2 可以是具有与 L^1 为中性单配位基配体时相同通式的单一中性二配位基配体。换言之，化合物(III)、(V)、(XVI)至(XXVIII)、(XXXVI)和(XXXVII)中的某些可在(XXXIII)中作为双配位基配体。这取决于配体本身、配体与镍的比例、其它配体的种类、和是否还有起配体作用的其它任何化合物存在。

当(XXXIII)中的 r 为 0 时，具有化合物$[L^1L^2L^3L^4Ni]^+X^-$的桥连配体的简单二聚体(含 2 个 Ni 原子)也包括于(XXXIII)的定义中。例如，其中含 L^1， r 为零，及 L^3和 L^4合并为π-烯丙基的二聚体可具有如下通式



在此结构中，两个 L^1在 2 个镍原子之间桥连。这种二聚体是本领域熟练技术人员熟悉的，据信当其暴露于烯烃中时容易分解为“单体”镍化合物。

某些(XXXIII)形式相当不稳定，并且难以作为纯化合物分离出来。但是，它们的存在可通过本领域已知的各种方法证明。例如，“活性末端”和(XXXIII)的其它形式可在溶液中通过核磁共振(NMR)分析，特别是 ^1H 和 ^{13}C NMR 并用检测。当 R^{35}含相当少的重复单元时，通常可最好地进行这种活性末端的检测。

(XXXIII)可通过本发明，特别是实施例中描述的方法制备，或实际上可在聚合开始时或聚合期间在现场形成。据信当(III)、(V)、(XVI)至(XXVIII)、(XXXVI)或(XXXVII)、和(II)与 HX 在溶液中混合时，形成配位化合物如(XXXIII)，它是用于烯烃聚合的活性催化剂。

当使用(II)时，制备一种催化剂体系可在溶液中进行。溶液是指(II)和(III)、(V)、(XVI)至(XIX)、(XXXVI)或(XXXVII)、和(IV)至少初始稍微溶于选取的溶剂中。稍微溶解是指在工艺条件下可在溶剂中形成各组分的至少 0.01 摩尔浓度溶液。这种催化剂体系可与溶剂分离，例如通过在真空下蒸发溶剂分离出来，然后将其与一种或多种烯烃接触进行聚合。然而，优选在其中形成活性催化剂的“原始”溶剂存在下进行聚合。随着聚合的进行，包括聚合产品的一种或多种组分可变为不溶性的。可用的溶剂包括烃，如甲苯或苯。苯是优选的溶剂。本发明中所用的苯为苯-d_6。

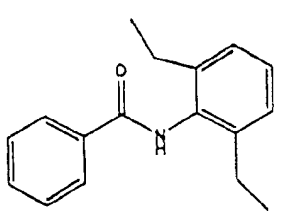
尽管并不重要，但当存在(II)时，(III)、(V)、(XVI)至(XXVIII)、(XXXVI)或(XXXVII) 与(II)的摩尔比为约 0.5 至 5，(IV)与(II)的摩尔比为约 0.5 至约 10。同时，所有聚合反应可优选在温度约-100 ℃至约+200

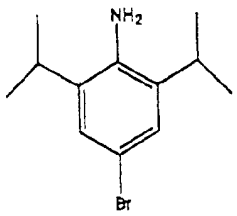
℃，更优选约-20 ℃至约+100 ℃下进行。

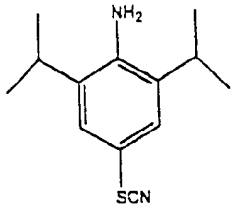
由本发明方法制备的聚合物可用作模塑树脂、薄膜和弹性体。

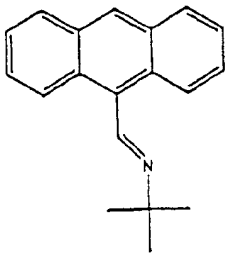
(III)、(V)、(XVI)至(XXVIII)、(XXXVI)和(XXXVII)中的绝大多数为同类通式并包括宽范围的实际化合物。这些单个化合物形成活性聚合催化剂的能力和这些催化剂的实际活性取决于使用的各化合物的结构和其使用的环境。例如，这种化合物是否为活性的和活性如何，在某种程度上将取决于该化合物的实际结构，特别是这种结构如何影响作为金的配体的化合物的空间和电子性能。若对于与镍原子实际配位的基团存在太大或太小的空间位阻，则该化合物是无效的。类似地，若与镍原子实际配位的基团存在太多或太少的电子，该化合物也是无效的。

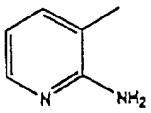
这可通过下列化合物说明。这些化合物在实施例 23-66 所述的条件下对于催化乙烯的聚合是无效的。这些具体的化合物是:

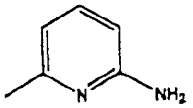


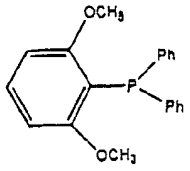


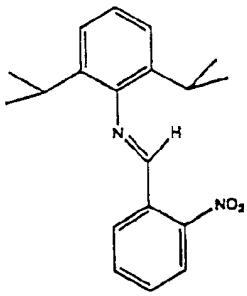


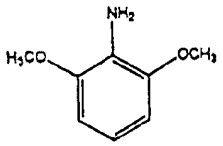


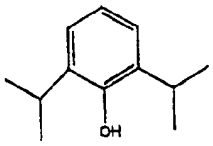


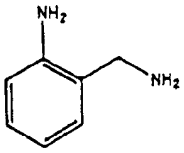


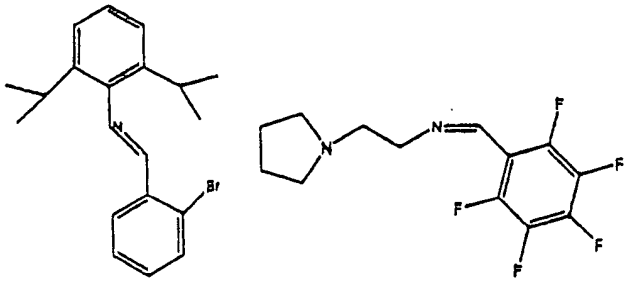


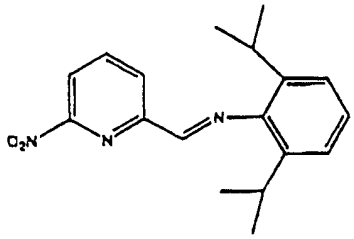


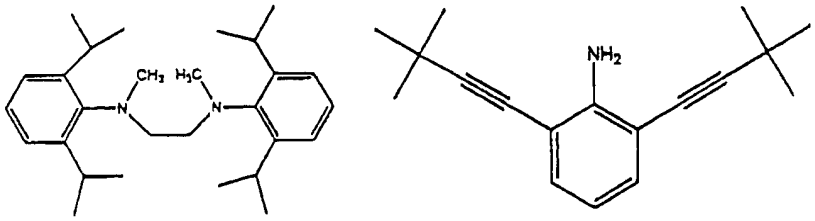




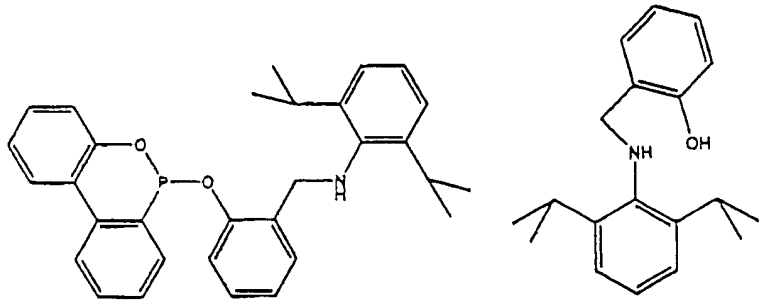


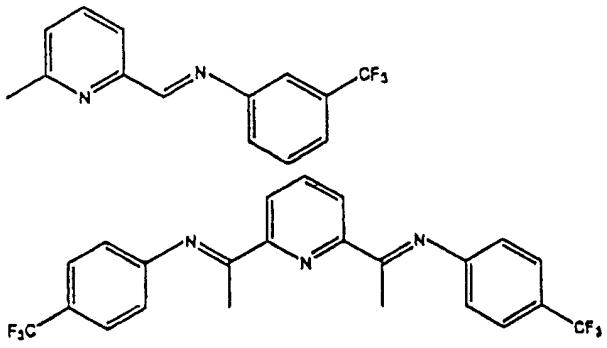






5





10

然而，如上所述这些化合物在某些条件下无效。若阅读本发明的实施例，就会发现这些化合物中的某些在某一方法中不能促进聚合，而在另一方法中则具有活性，和/或发现聚合物的收率在不同条件下可明显改变。因此，在某一特定聚合方法中无效并不意味着在所有方法中都无效。

在这些方法中各种条件，如使用的压力、温度和溶剂可以变化。聚合可在连续、半间歇或间歇反应器内在淤浆、溶液或气相中进行。此外，(原)催化剂((proto)catalyst)体系的特定起始形式会影响反应性。例如，与使用预先形成的π-烯丙基配合物相比，当使用(II)作为起始物质时，会发现差别。

测定本发明中描述的任何特定化合物的活性相当容易。该化合物可用于本发明中描述的任一聚合体系中，并且若需要，这些条件如温度和压力可以变化。对于其中活性镍在现场形成的聚合，催化剂组分至少在开始时都溶解是特别重要的，因此选择溶剂是重要的。这些实验简单、快速，且不需要太多实验仪器。

还注意到(XXXIII)的某些形式可通过本领域已知的其它方法制备，例如参见1996年1月24日申请的未决美国专利申请08/590,650（CR9608D），这里作为参考引入。

在本发明所有聚合方法和聚合催化剂中，不大量存在一种或多种如下化合物是优选的：有机铝化物、卤化铝；任何其它过渡金属，特别是钛和/或锆；还原剂，特别是金属或准金属氢化物；和除镍化合物外的任何有机化合物。不大量存在是指存在量不足以影响聚合过程。在聚合方法和/或聚合催化剂中，除少量常规不纯物外，更优选不存在这些化合物中的一种或多种，同时，用于本发明聚合方法中的聚合催化剂或催化剂体系基本上由所述组分组成。

在本发明的所有镍配合物中，除了那些具体列举的镍[0]配合物外，镍为+2价氧化态也是优选的。

具体实施方式

在实施例中，使用如下简写：

BAF - {四[3,5-双(三氟甲基)苯基]硼酸根}

Bu - 丁基

COD - η^4-1,5-环辛二烯

Cy - 环己基

DSC - 差示扫描量热法

Et - 乙基

Me - 甲基

Ph - 苯基(C_6H_5-)

RT - 室温

Tg - 玻璃转化温度

THF - 四氢呋喃

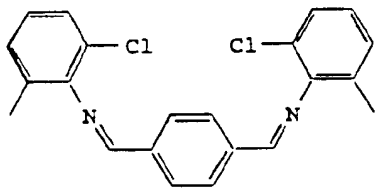
TLC - 薄层色谱

Tm - 熔点

在这些实施例中，除非另有说明，所有乙烯压力都为表压。在实施例中给出的特定配体的镍配合物的结构式是不太准确的，仅用于说明目的。它们代表基于所得数据的结构式（或多种可能结构式中的一种）的最佳估计。

实施例 1

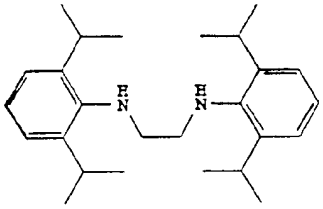
在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和化合物(VI)（ 0.023 g， 0.06 mmol ）（购自 Aldrich Chemical Co.的 SALOR 精细化学分公司）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 $HBAF \cdot (Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h 。最后的反应混合物含聚乙烯，将其用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 9.1 g 。^1H NMR （ $CDCl_2CDCl_2$， 120 ℃)证明此样品每 1000 个亚甲基单元含 90 个甲基末端支链。通过差示扫描量热法观察到两个熔点；非常宽的熔点中心位于约 0 ℃处，明确熔点为约 115 ℃。



(VI)

实施例 2

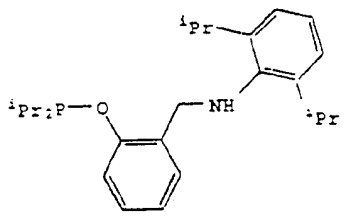
在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和化合物(VII)（ 0.023 g， 0.06 mmol ）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h 。最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 4.9 g 。经 ^1H NMR（ $CDCl_2CDCl_2$， 120 ℃）积分，证明此物质为每1000个亚甲基单元含109个甲基末端支链的支化聚乙烯。^1H NMR ($CDCl_3$) d 1.24 (s, 亚甲基和次甲基质子), 0.82 (d ,甲基)。



(VII)

实施例 3

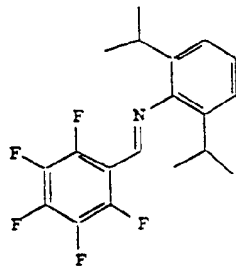
在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和化合物(VIII)（ 0.024 g， 0.06 mmol ）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h 。最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 0.26 g 。^1H NMR（ $C_6D_3Cl_3$， 120 ℃）证明此样品每 1000 个亚甲基单元含 18 个甲基末端支链。



(VIII)

实施例 4

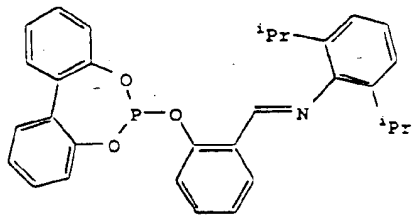
在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和化合物(IX)（ 0.020 g， 0.06 mmol)溶于苯（ 5.0 mL)中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h。最后的反应混合物含聚乙烯，将其用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 0.73 g。通过 DSC 测定， Tm = 126.9 ℃(第二次加热)。 ^1H NMR（ $CDCl_2CDCl_2$， 25 ℃ ）证明此样品每 1000 个亚甲基单元约含 7 个甲基末端支链。



(IX)

实施例 5

在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和化合物(X)（ 0.030 g， 0.06 mmol ）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 $HBAF(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h。最后的反应混合物含聚乙烯，将其用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 1.40 g。经 DSC 测定， T_m= 123.6 ℃。 ^1H NMR（ $CDCl_2CDCl_2$， 120 ℃ ）证明此样品每 1000 个亚甲基单元约含 10 个甲基末端支链。

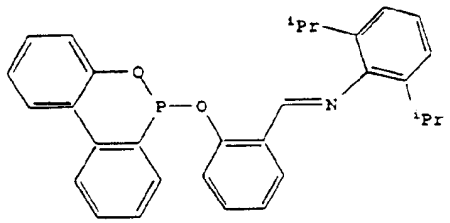


(X)

实施例 6

在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol)和化合物(XI)

（ 0.029 g， 0.06 mmol)溶于苯（ 5.0 mL)中.向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）. 立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻. 将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化. 将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h . 最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 0.43 g . ^1H NMR （ $CDCl_2CDCl_2$， 120 ℃）证明此样品每 1000 个亚甲基单元含 19 个甲基末端支链.



(XI)

实施例 7

在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和 2,6-二异丙基苯胺（ 0.011g， 0.06 mmol ）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）. 立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化.将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h 。最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 0.72 g .经 DSC 测定， T_m= 121.3 ℃(第二次加热)。 ^1H NMR （ $C_6D_3Cl_3$， 120 ℃）证明此样品每 1000 个亚甲基单元含 26 个甲基末端支链。在相同的条件下进行另一实验，得到 0.17 g 聚合物；在另外三个实验中，使用 0.12 mmol 2,6-二异丙基苯胺（其它条件与上面的相同），得到 0.30 g 、 0.20 g 和 0.64 g 聚合物。

实施例 8

在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和 2,6-二乙基苯胺（ 0.018g， 0.12 mmol ）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）.立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻. 将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物

料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 14 h。最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 0.34 g。经 DSC 测定，T_m= 122.5 ℃（第二次加热）。

实施例 9

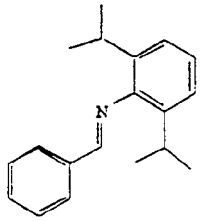
在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（0.017 g，0.06 mmol）和苯胺（0.011g，0.12 mmol）溶于苯（5.0 mL）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（0.060 g，0.06 mmol）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 14 h。最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 0.049 g。经差示扫描量热法测定，T_m= 112.0 ℃（第二次加热）。

实施例 10

在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（0.017 g，0.06 mmol）和 1,8-二氨基萘（0.010 g，0.06 mmol）溶于苯（5.0 mL）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（0.060 g，0.06 mmol）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h。最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 5.38 g。经 DSC 测定，该样品显示一个非常宽的熔点，T_m= 37.0 ℃（第二次加热）。

实施例 11

在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（0.017 g，0.06 mmol）和化合物(XII)（0.016g，0.12 mmol）溶于苯（5.0 mL）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（0.060 g，0.06 mmol）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h；在此期间反应器内的温度在 25 至 33 ℃之间变化。最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 0.13 g。。经 DSC 测定，T_m= 119.3 ℃，129.0 ℃。



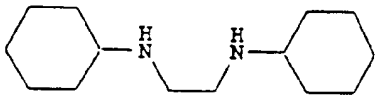
(XII)

实施例 12

在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和邻亚苯基二胺（ 0.013g， 0.12 mmol ）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h 。最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 0.052 g 。经 DSC 测定， T_m= 98.0 ℃， 119.0 ℃。

实施例 13

在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和化合物(XIII)（ 0.013g， 0.06 mmol ）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h 。最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 0.76 g 。

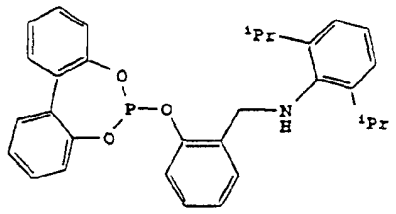


(XIII)

实施例 14

在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和化合物(XIV)（ 0.030 g， 0.06 mmol ）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 25 ℃下于 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h；在此期间反应器内的温度在 25 至 33 ℃之间变化。最后的反应混合物含

聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 0.039 g 。经 DSC 测定， T_m= 126.2 ℃。



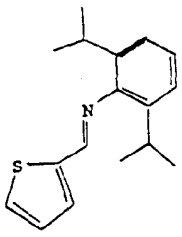
(XIV)

实施例 15

在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和邻氨基苯甲酸（ 0.008 g， 0.06 mmol ）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h，在此期间反应器内的温度在 25 ℃至 39 ℃之间变化。最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 1.74 g 。经 DSC 测定， T_m= 118.4 ℃。

实施例 16

在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和化合物 (XXXVIII) （ 0.008 g， 0.06 mmol ）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 HBAF $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）。立即将所得溶液在 40 mL 振摇器管的玻璃插件中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 6.9 MPa C_2H_4 下搅拌 18 h，在此期间反应器内的温度在 25 至 34 ℃之间变化。最后的反应混合物含聚乙烯，将其过滤、用甲醇洗涤并干燥；聚合物的产量= 1.20 g 。经 DSC 测定， T_m= 120.2 ℃， 132.3 ℃。



(XXXVIII)

实施例 17

合成(VII)

将2,6-二异丙基苯胺（ 17.7 g， 100 mmol ）、 1,2-二溴乙烷（ 9.4 g， 50 mmol ）和二异丙基乙基胺（ 20 mL ）加热回流 2 天。在真空下从白色晶体中除去过量的二异丙基乙基胺，并将残余物用 CH_2Cl_2 洗涤。将 CH_2Cl_2 蒸发得到红棕色残余物。将此粗产品用甲醇重结晶，得到白色晶体（ VII ）。

实施例 18

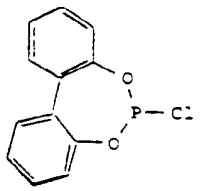
合成(IX)

将 2,6-二异丙基苯胺（ 0.89 g， 5.0 mmol)和五氟苯甲醛（ 0.98 g， 5.0 mmol ）溶于 CH_2Cl_2（ 20 mL ），并将反应混合物在室温下搅拌过夜。在真空下蒸出溶剂，得到 1.5 g（ IX ），为灰白色固体。

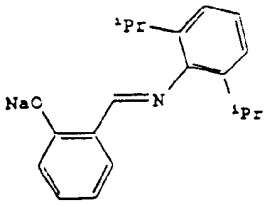
实施例 19

合成(X)

将1,1′-联苯基-2,2′-二基氯代亚磷酸酯(phosphorochloridite)（ 0.251 g， 1.0 mmol ）溶于无水乙醚（ 15 mL ）中。在搅拌下向此溶液中慢慢加入水杨醛-2,6-二异丙基苯胺亚胺的钠盐（ 0.303 g， 1.0 mmol ）。将溶液搅拌 1 小时，然后过滤。将滤液蒸发得到黄色油。将该油再次溶于约 3-4 mL 石油醚中。在室温下慢慢蒸发该溶液，得到黄色晶体(X)。 ^1H NMR （ $CDCl_3$ ） d 8.55 (s , 1H, N=CH)、 8.25 (d, 1H, H $_{芳基}$) 、 7.50-7.05 (多重峰, 15H, H $_{芳基}$) 、 2.95 (七重峰, 2H, $CHMe_2$)、 1.15 (d, 12H $CHMe_2$)； ^{31}P NMR （ $CDCl_3$ ） d 142.44 .



1,1′-联苯基-2,2′-二基氯代亚磷酸酯(phosphorochloridite)



水杨醛-2,6-二异丙基苯胺亚胺的钠盐

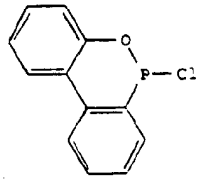
1,1′-联苯基-2,2′-二基氯代亚磷酸酯的制备方法可在下列文献中找到: WO 9303839、US 4,769,498、US 4,688,651 和 Cuny, G.D.等人, 美国化学会志, vol. 115, p. 2066 (1993).

水杨醛-2,6-二异丙基苯胺亚胺通过将水杨醛和 2,6-二异丙基苯胺的等摩尔量的混合物在室温下在催化量的甲酸存在下在甲醇中搅拌数天; 将该产品于-78 ℃从戊烷中析出。在四氢呋喃中与氢化钠反应制备钠盐。

实施例 20

合成(XI)

按照实施例 19 的方法由 6-氯-6H-二苯并[c,e] [1,2]氧杂磷杂英(oxaphosphorin)和水杨醛-2,6-二异丙基苯胺亚胺的钠盐制备化合物(XI)。 ^{1}H NMR ($CDCl_3$) d 8.20-7.00 (多重峰, 16H, N=CH 和 $H_{芳基}$)、 2.80 (七重峰, 2H, $CHMe_2$)、 1.03 (重叠 d's, $CHMe_2$, 12H); ^{31}P NMR ($CDCl_3$) d 128.8 ppm .



6-氯-6H-二苯并[c,e] [1,2]氧杂磷杂英

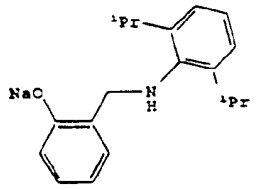
6-氯-6H-二苯并[c,e] [1,2]氧杂磷杂英按照 pastor, S.D.等人在磷和硫, vol. 31, p.71 (1987)中公开的方法制备。

实施例 21

合成(XIV)

在氮气气氛下将 1,1′-联苯基-2,2′-二基氯代亚磷酸酯(0.125 g , 0.50 mmol) 溶于 15 mL 1:1 无水乙醚/四氢呋喃中。在搅拌下向此溶液中加入 N-(邻羟基)苄基-2,6-二异丙基苯胺的钠盐(0.153 g , 0.50 mmol)。将溶液继续搅拌 5.5 小时, 然后过滤。将滤液蒸发得到几乎无色的油。将该油再次溶于乙醚/石油醚(~1:2)中, 并将此溶液冷却至-40 ℃。该溶液中沉淀出少量物质并将其除去, 将溶液慢慢蒸发, 得到化合物 XIV 的白色晶体。 ^{1}H NMR ($CDCl_3$) d 7.60-7.00 (多重峰, 15H, $H_{芳基}$)、 4.05 (s , 2H, CH_2)、 3.40 (br s, 1H, NH)、 3.25 (七重峰, 2H,

$CHMe_2$)、 1.10 (d, 12H.$CHMe_2$)。



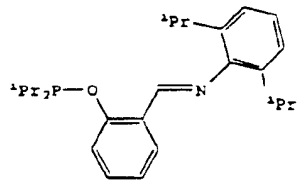
N-(邻羟基)苄基-2,6-二异丙基苯胺的钠盐

N-(邻羟基)苄基-2,6-二异丙基苯胺通过在 $CH_3OH/CHCl_3$ 中（加入氯仿有助于溶解苯胺起使物质）用 $NaBH_4$ 还原水杨醛 2,6-二异丙基苯胺亚胺制备。该化合物的钠盐通过在四氢呋喃中与氢氧化钠反应制备。

实施例 22

合成(VIII)

化合物(VIII)通过在甲苯中在 0 ℃下用 2 当量 i-Bu_2AlH 还原 N-(邻二异丙基膦氧基)苄基-2,6-二异丙基苯胺亚胺，接着温热至室温并用碱精制制备。



N-(邻二异丙基膦氧基)苄基-2,6-二异丙基苯胺亚胺

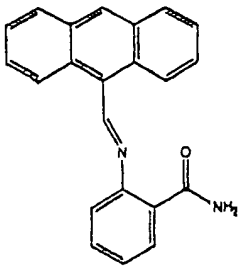
N-(邻二异丙基膦氧基)苄基-2,6-二异丙基苯胺亚胺通过水杨醛-2,6-二异丙基苯胺亚胺与氯二异丙基膦和三乙基胺在室温下在甲苯中反应制备。

实施例 23-66

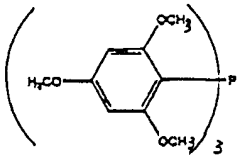
这些实施例都按相同的工艺进行。在氮气气氛下，将 $Ni(COD)_2$（ 0.017 g， 0.06 mmol ）和用于试验的配体（ 0.06 或 0.12 mmol ）溶于苯（ 5.0 mL ）中。向所得溶液中加入 HBAF · $(Et_2O)_2$（ 0.060 g， 0.06 mmol ）。立即将在 40 mL 振摇器管的玻璃插件内的所得溶液在手套箱内放在制冷器中冷冻。将玻璃插件转移入振摇器管中，并使其物料在 6.9 MPa 的乙烯气氛中熔化。将该反应混合物在 6.9 MPa 的乙烯气压下搅拌 18 h。将最后的反应混合物中的聚乙烯用甲醇洗涤，然后干燥。用 DSC 测定一些聚合物的熔点。这些熔点（当测定时）及聚合物的产量和其它数据在表 1 中给出。配体的结构（除了上面给出的外）在表 1 之后给出。

表 1

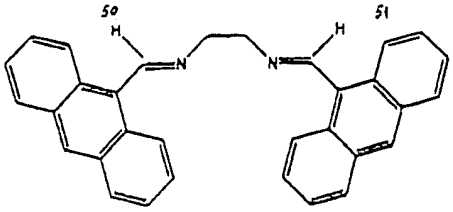
Ex.	配体	配体 /	α PE	Tm, °C
23	50	1.0	24.4	123
24	51	2.0	15.5	139
25	52	1.0	11.0	-
26	53	2.0	10.2	124
27	54	1.0	5.3	124
28	55	2.0	4.6	125
29	56	1.0	4.3	-
30	57	1.0	4.0	136
31	58	1.0	3.9	118
32	59	1.0	3.6	-
33	60	1.0	3.1	112
34	61	1.0	3.0	124
35	62	1.0	3.0	123
36	63	1.0	2.9	128
37	64	2.0	2.6	-
38	65	1.0	2.1	-
39	66	1.0	1.8	131
40	67	1.0	1.7	118
41	68	1.0	1.6	123
42	69	1.0	1.5	-
43	70	1.0	1.5	-
44	(XIX)	1.0	1.4	121
45	71	1.0	1.3	-
46	(XXV)	1.0	1.3	126
47	72	1.0	1.1	131
48	73	1.0	1.0	-
49	74	1.0	1.0	117
50	75	1.0	.9	-
51	76	1.0	.9	-
52	77	1.0	.9	124
53	78	1.0	.8	-
54	79	2.0	.8	-
55	80	2.0	.7	-
56	81	1.0	.7	127
57	82	1.0	.7	65
58	83	2.0	.6	-
59	(XVII	1.0	.6	-
60	84	1.0	.6	-
61	85	2.0	.6	-
62	86	2.0	.5	-
63	87	1.0	.5	-
64	88	1.0	.5	-
65	89	2.0	.5	-
66	90	1.0	.4	-



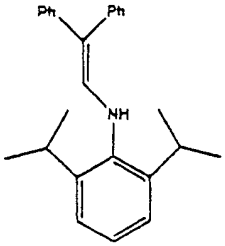
50



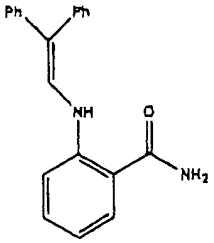
51



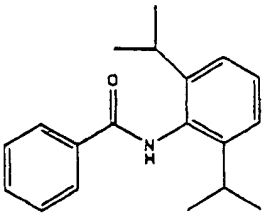
52



53

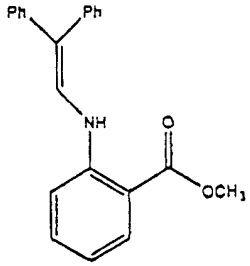


54

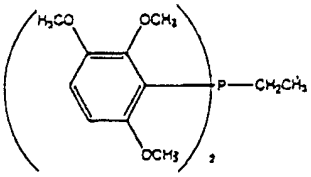


55

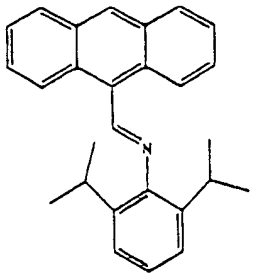
5



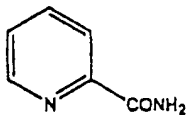
56



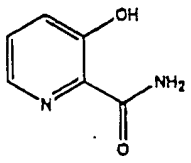
57



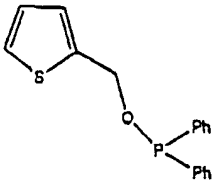
58



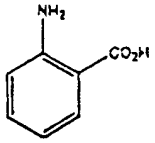
59



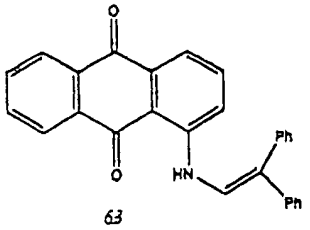
60

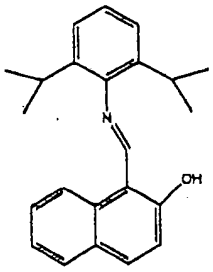


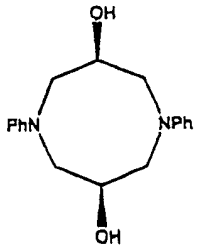
61

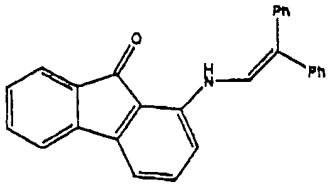


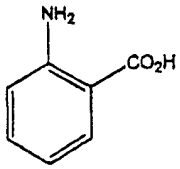
62

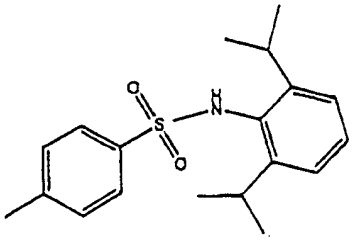

63

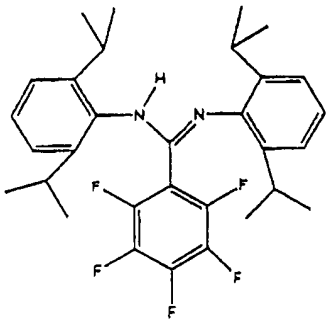

64

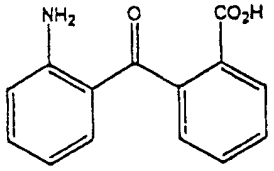

65

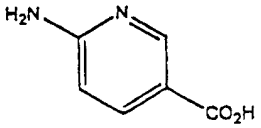

66

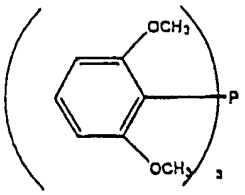

67

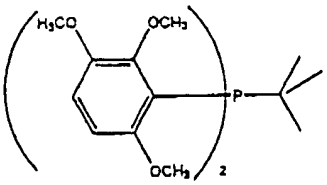

68

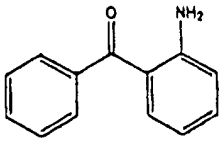

69

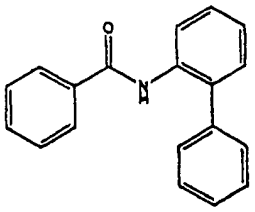

70

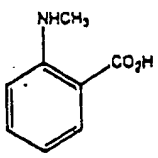

71

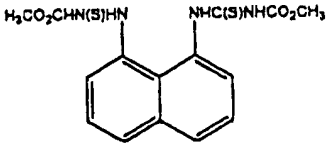

72

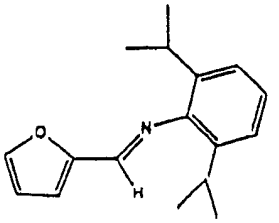

73


74

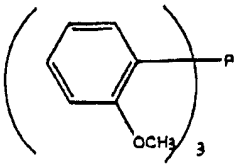

75


76

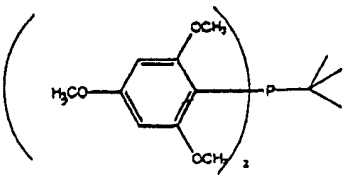

77



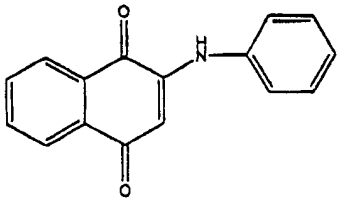
78



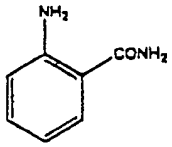
79



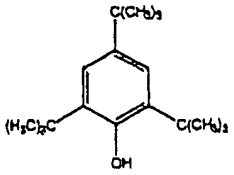
80



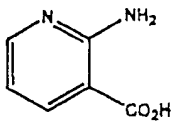
81



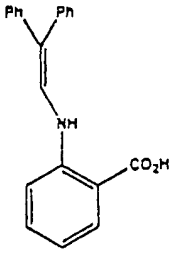
82



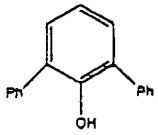
83



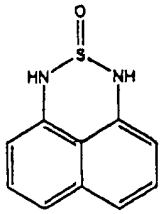
84



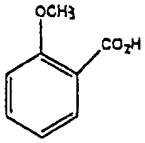
85



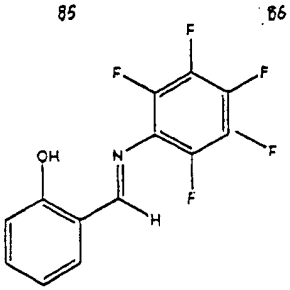
86



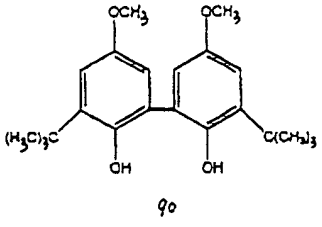
87



88



89



90

实施例 67-77

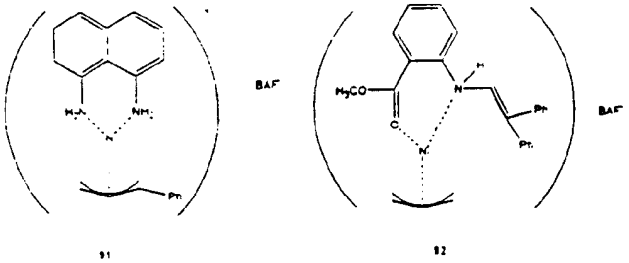
聚合降冰片烯

一般步骤： 反应在干燥的除去氧气的气氛中进行。将催化剂称重加入 20 ml 玻璃闪烁管中并加入搅拌棒。加入干燥的二氯甲烷/降冰片烯溶液（ 3 ml， 43 % 的降冰片烯）并将所得溶液搅拌 20-90 小时。将各产品在搅拌下加入甲醇中（在空气中）使聚合物沉淀出来。将聚合物过滤，用甲醇/10 % HCl 溶液和甲醇洗涤，然后在真空下干燥。在每一情况下通过将聚合物再次溶于氯仿中并用甲醇再次沉淀提高纯度。 ^{1}H-NMR ($CDCl_3$)分析证实该产品为降冰片烯的加成聚合物。这些聚合反应的详细描述和结果在表 2 中给出。所用催化剂的结构在表 2 之后给出。

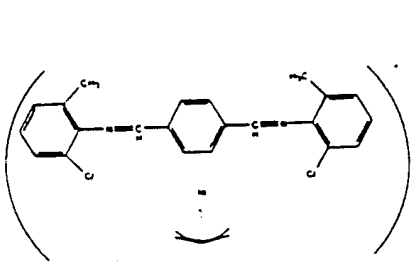
表 2

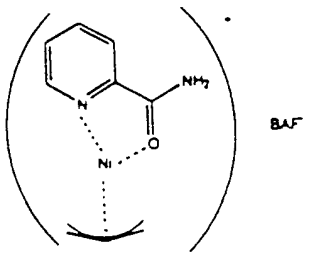
实施例 No.	催化剂	mmol	时间， h	收率 %	评述
67	91	0.050	20	>95%	溶液在 5 分钟内固化
68	92	0.041	20	>95%	在几小时内固化
69	93 [a]	0.030	20	93%	放热，煮沸的溶剂
70	94	0.016	44	45%	粘度在几天内增加
71	95 [a]	0.036	20	>95%	放热，在 1 小时内固化
72	96	0.010	20	94%	在 1 小时内固化
73	98	0.039	20	85%	20 分钟后不能搅拌（太粘）
74	99	0.019	20	88%	放热，在 10 秒钟内固化
75	100	0.020	20	81%	放热，在 5 秒钟内固化
76	101	0.041	20	>95%	在一夜后固化
77	102	0.018	20	87%	放热，很快固化

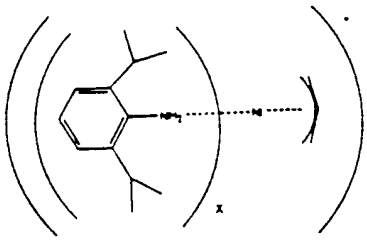
[a] 在聚合物 ^{1}H NMR 中可看到末端基团，表明更低的分子量。

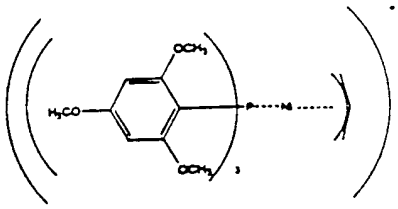


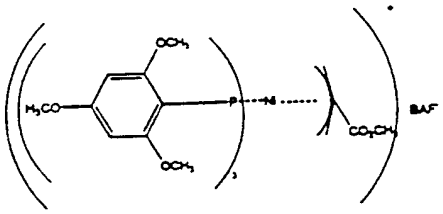
91 92

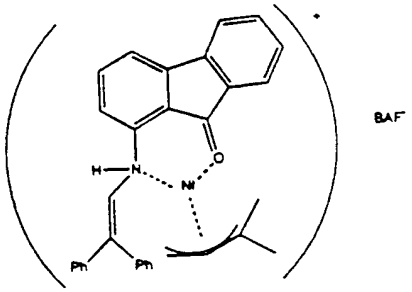


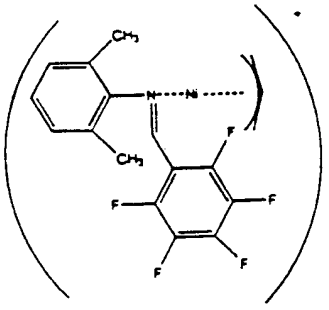


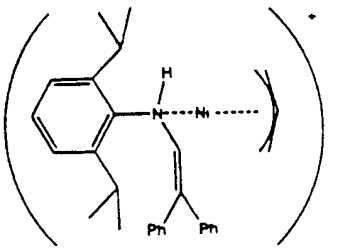


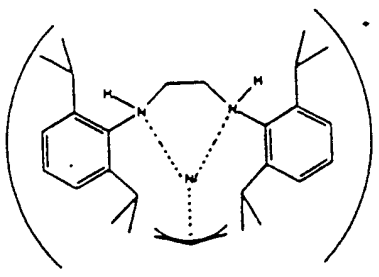


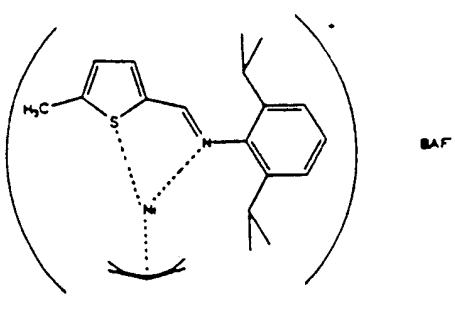












实施例 78-85

聚合苯乙烯

一般步骤: 反应在干燥的除去氧气的气氛中进行。将催化剂称重加入 20 ml 玻璃闪烁管中并加入搅拌棒。加入干燥的二氯甲烷（ 2ml ），接着加入苯乙烯（ 2 ml，通过氧化铝过滤，吩噻嗪抑制剂），并将所得溶液在暗处振摇 20 h 。将产品在搅拌下加入甲醇中（在空气中）使聚合物沉淀出来。将聚合物过滤，用甲醇/10 % HCl 溶液和甲醇洗涤，然后在真空下干燥。将聚合物用 ^{13}C-NMR ($CDCl_3$)分析，证明在每一情况下，产品相对于无规聚苯乙烯富含外消旋二级基(diad)单元（对于测量聚苯乙烯的立构规整度，参见 T. Kawamura 等人，高分子快讯, vol. 15, p. 479-486 (1994)）。各聚合反应的详细描述和结果在表 3 中给出。催化剂的结构在表 2 之后给出。

表 3

实施例 No.	催化剂	mmol	收率 %	评述
78	91	0.017	37%	金色溶液
79	92	0.016	>95%	棕色粘稠溶液
80	93	0.015	80%	反应快，棕色粘稠溶液
81	95	0.017	71%	反应快，橙色溶液变为棕色粘稠溶液
82	96	0.006	6%	金色溶液
83	98	0.016	84%	煮沸溶剂，深红色粘稠溶液
84	101	0.016	5%	黄色溶液
85	102	0.027	73%	黄色溶液，很快变粘稠

实施例 86-94

苯乙烯/降冰片烯共聚

一般步骤: 反应在干燥的除去氧气的气氛中进行。将催化剂称重加入 20 ml 玻璃闪烁管中并加入干燥二氯甲烷（ 1 ml ）和搅拌棒。加入干燥二氯甲烷（ 2 ml ）、苯乙烯（ 2 ml， Aldrich Chemical Co., 99+ %，通过氧化铝过滤，加入吩噻嗪抑制剂）和 1.5 g 降冰片烯（ Aldrich

Chemical Co., 99 %）的溶液，并将所得溶液在暗处振摇 20 h。将产品在搅拌下加入甲醇中（在空气中）使聚合物沉淀出来。将聚合物过滤，用甲醇/10 % HCl 溶液和甲醇洗涤，然后在真空下干燥。

^{1}H-NMR ($CDCl_3$)证明在每一情况下产品同时含有苯乙烯和降冰片烯。在 6.2 至 6.7 ppm 之间不存在共振（属于聚苯乙烯链中的邻位质子）证明该产品为共聚物[例如参见，A. Benaboura 等人，C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. 2, vol. 301, p. 229 (1985)]。在 DSC 中不存在聚苯乙烯的 Tg，证明产品为共聚物。

这些聚合反应的详细描述和结果在表 4 中给出。含镍的催化剂的结构在上表 2 之后给出。

表 4

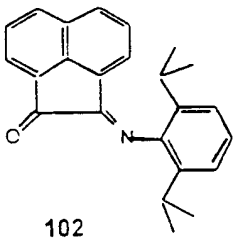
实施例 No.	催化剂	mmol 催化剂	聚合物产量(g)	Mol % 苯乙烯	评述
86	91	0.019	0.72 g	<5%	金色溶液，粘性聚合物
87	92	0.015	1.49 g	11.1%	棕色溶液，聚合物沉淀
88	93	0.012	2.47 g	13.7%	放热，5 分钟后沉淀
89	95	0.019	2.62 g	50.8%	橙色溶液变为红色，沉淀
90	97	0.013	0.28 g	<5%	棕色溶液，少量聚合物
91	98	0.019	2.93 g	41.4%	红色溶液，放热，沉淀
92	99	0.009	2.64 g	58.1%	放热，金色溶液，沉淀
93	100	0.015	2.15 g	24.2%	金色溶液，放热，沉淀
94	101	0.023	1.54 g	5.2%	黄色溶液，聚合物沉淀

实施例 95-107

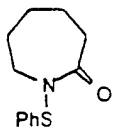
按照实施例 23 - 66 的步骤，聚合乙烯。结果在表 5 中给出。配体的结构在表 5 之后给出。

表 5

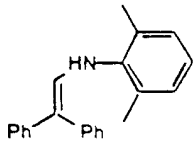
实施例 No.	配体	配体/Ni	g PE
95	102	1.0	13.8
96	103	1.0	11.6
97	104	1.0	10.8
98	105	1.0	4.3
99	106	1.0	1.8
100	107	1.0	1.5
101	108	1.0	1.4
102	109	1.0	1.2
103	110	1.0	0.9
104	111	1.0	0.6
105	112	1.0	0.4
106	113	1.0	0.4
107	114	1.0	0.2



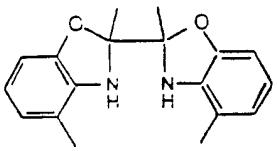
102



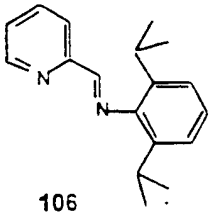
103



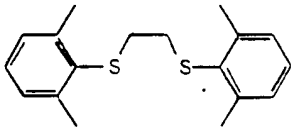
104



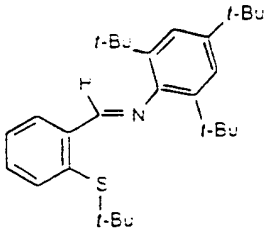
105



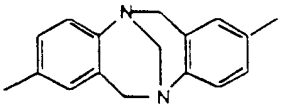
106



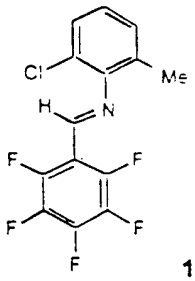
107



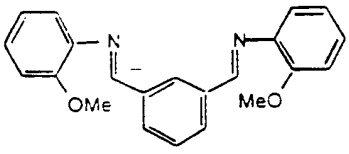
108



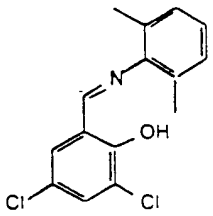
109



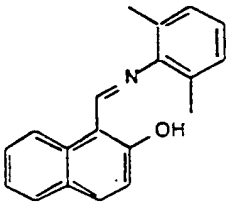
110



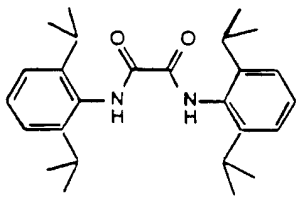
111



112



113



114

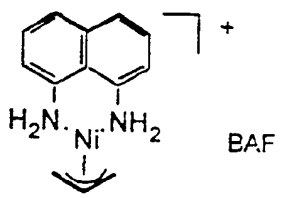
实施例 108-183

一般性合成烯丙基镍引发剂。将 1 至 2 当量合适配体、 1 当量 NaBAF 和 0.5 当量[(烯丙基)Ni (m-X)]$_2$（ X = Cl 或 Br ）的混合物溶于 Et_2O 中。将此反应混合物搅拌几小时，然后过滤。在真空下除去溶剂，得到所需产品。（ [(烯丙基)Ni (m-X)]$_2$ 前体按照下列参考文献中公开的方法合成： Wilke, G.等人， Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, 5, 151-164 。）在 CD_2Cl_2 中 BAF 反离子的下列 ^1H 和 ^{13}C 光谱值对于不同的配合物和温度保持不变，并且对于各阳离子烯丙基配合物的光谱数据不重复：

$[3,5\text{-}C_6H_3\text{-}(CF_3)_2]_4^-$ (BAF)。 ^1H NMR (CD_2Cl_2) d 7.74 (s, 8, H_o), 7.57 (s, 4, H_p); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) d 162.2 (q, J_{CB} = 37.4, Cipso), 135.2 (C_o), 129.3 (q, J_{CF} = 31.3, C_m), 125.0 (q, J_{CF} = 272.5, CF_3), 117.9 (C_p)。

由烯丙基镍引发剂筛选乙烯聚合的一般步骤。在干燥箱中，将由上述一般工艺合成的已分离出的烯丙基引发剂加入玻璃插件中。将该插件在干燥箱制冷器中冷却至-35 ℃，将 5 mL 溶剂（通常为 C_6D_6 或 $CDCl_3$ ）加入低温插件中，然后将该插件盖上盖并密封。在干燥箱外将一低温管置于 6.9 MPa 乙烯下并随着机械振摇约 18 h 使其温热至 RT 。使用该溶液一等分试样获取 ^1H NMR 光谱。将剩余部分加入 ~ 20 mL MeOH 中以沉淀聚合物。将聚乙烯分离出来并在真空下干燥。

实施例 108



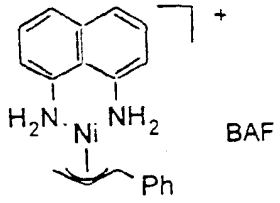
接着用 64 mg 配体、 53 mg [(C_3H_5)Ni(μ-Cl)]$_2$ 和 347 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出淡黄色粉末(307 g)。 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱与上述具有 1 当量 Et_2O 存在时的结构一致。特别是，在-80 ℃时观察到两组氨基质子共振，并且它们相互偶合。这与上述其中两个氮原子与镍键合的结构一致。在室温下(20 ℃)，对于所有氨基质子在 5.64 ppm 处观察到一个宽共振：

^1H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, -80°C) d 7.81 (d, 2, J = 8.09, H_C or H_D), 7.41 (t, 2, J = 8.1, H_m), 7.26 (d, 2, J = 6.74, H_O or H_D), 5.49 (m, 1, J = 6.7, H_2CCHCH_2), 5.43 (d, 2, J = 10.8, NHH'), 5.04 (d, 2, J = 12.14, NHH'), 3.38 (br q, 4, J = 6.7, $O(CH_2CH_3)_2$), 3.26 (d, 2, J = 6.8 (HH'CCHCHH'), 2.17 (d, 2, J = 13.5, HH'CCHCHH'), 0.92 (t, 6, J = 6.1, $O(CH_2CH_3)_2$); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz, rt) d 136.1, 130.4, 129.0, 126.7, 123.2 和 121.7 (C芳基), 115.4 (H_2CCHCH_2), 65.9 (H_2CCHCH_2), 55.7 ($O(CH_2CH_3)_2$), 14.9 ($O(CH_2CH_3)_2$).

实施例 109

使用 24 mg 催化剂，将实施例 108 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出聚乙烯（ 304 mg ）。

实施例 110



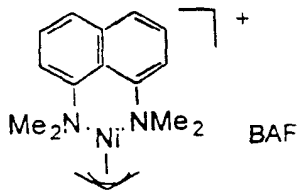
接着用 151 mg 配体、 205 mg $[(H_2CCHCHPh)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 860 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出棕黄色粉末(694 mg)。 ^1H NMR 谱证明存在 1 当量 Et_2O。光谱，特别是观察到的 4 个不等同的偶合氨基质子，与上述其中两个氮原子与镍键合的结构一致。氨基共振在至少高达 60 ℃下保持不等同:

^1H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, -40°C) d 7.85 - 7.25 (m, 10, H芳基), 6.47 (d, 1, J = 6.8, H芳基), 6.03 (t of d, 1, J = 12.8, 7.2, $H_2CCHCHPh$), 5.17 (d, 1, J = 10.8, NHH'), 4.89 (d, 1, J = 10.8, NHH'), 4.23 (d, 1, J = 12.1, N'HH'), 3.73 (d, 1, J = 12.1, $H_2CCHCHPh$), 3.66 (d, 1, J = 10.8, N'HH'), 3.41 (q, 4, J = 7.2, $O(CH_2CH_3)_2$), 3.34 (d, 1, J = 6.8, HH'CHCHPh), 2.31 (d, 1, J = 12.1, HH'CCHCHPh), 1.05 (t, 6, J = 7.4, $O(CH_2CH_3)_2$).

实施例 111

使用 67 mg 催化剂，将实施例 110 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯。在这些条件下未分离出聚乙烯。然而，反应混合物的 ^1H NMR 谱证明生成了大量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 112



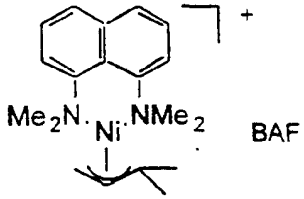
接着用 202 mg 配体、 127 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 829 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出橙黄色粉末(967 mg)。 NMR 谱与上面给出的其中两个氮原子与镍配位的结构一致:

^1H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, rt) d 7.83 (d of d, 2, J = 5.9, 3.3, H_m), 7.56 (s, 2, H_o 或 H_p), 7.54 (d, 2, J = 2.9, H_o 或 H_p), 6.10 (t of t, 1, J = 13.4, 7.1, H_2CCHCH_2), 3.23 (d, 2, J = 7.3, *HH'*CCHC*HH'*), 3.1 (br, 12, 2 x NMe_2), 2.58 (d, 2, J = 13.2, *HH'*CCHCH*H'*); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz, rt, 仅为非芳基碳原子) d 117.6 (H_2CCHCH_2), 60.2 (H_2CCHCH_2), 55.1 (br, NMe_2).

实施例 113

使用 40 mg 催化剂，将实施例 112 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺（但使用 4.1 MPa 的乙烯）用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。未分离出聚乙烯。 ^1H NMR 谱显示生成丁烯和少量更高级烯烃。

实施例 114



接着用 103 mg 配体、 100 mg $[(H_2CCHCMe_2)Ni(\mu\text{-}Br)]_2$ 和 427 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出浅粉红色粉末(517 mg)。

NMR 谱与上面给出的其中两个氮原子与镍配位的结构一致:

^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, rt) d 8.2 - 7.4 (m, 6, H芳基), 5.33 (dd, 1, J = 12.8, 7.4, $H_2CCHCMe_2$), 3.35 - 2.80 (br, 12, NMeMe', N'MeMe'), 2.78 (dd, 1, J = 8.1, 2.7, HH'CHCMe$_2$), 1.75 (dd, 1, J = 13.5, 2.7, HH'CHCMe$_2$), 1.22 and 0.73 (s, 各3个 , $H_2CCHCMeMe'$).

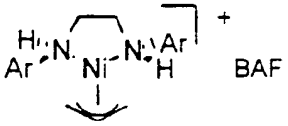
实施例 115

使用 66 mg 催化剂，将实施例 112 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出聚乙烯（ 23 mg ）。

实施例 116

使用 62 mg 催化剂，将实施例 114 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。未分离出聚乙烯。然而，反应混合物的 ^{1}H NMR 谱显示生成丁烯、更高级烯烃并在 1.25 ppm 处出现宽$(CH_2)_n$峰。

实施例 117



Ar = 2,6-C_6H_3-i-Pr_2

接着用 135 mg 配体、 48 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$和 307 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出黄色粉末(394 mg)。^{1}H 和 ^{13}C NMR 谱与上面给出的两个氮原子与镍配位一致，其中在多数产品中芳环相互处于反式位置。还可存在更少量的其它异构体:

^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, -40°C) d 7.4 - 7.0 (m, 6, H芳基), 5.68 (m, 1, H_2CCHCH_2), 5.53, 5.38, 4.84 和 4.22 (m, 1 each, NCHH'C'HH'N'), 3.4 - 2.8 (m, 6, NH, N'H, CHMe$_2$, C'HMe$_2$, C''HMe$_2$, C'''HMe$_2$), 2.73 (d, 1, J = 6.7, HH'CCHCHH'), 2.62 (d, 1, J = 6.8, HH'CCHCHH'), 2.39 (d, 1, J = 13.5, HH'CCHCHH'), 1.55 (d, 1, J = 13.5, HH'CCHCHH'), 1.8 - 1.2 (d, 各3个 , CHMeMe', C'HMeMe', C''HMeMe', C'''HMeMe'); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz, rt) d 140.9, 140.8, 139.9, 139.4, 138.9 和 138.4

(Ar: C_{ipso}, C_o, C_o' 和 Ar': C_{ipso}, C_o, C_o'), 129.0, 128.8, 127.1, 127.0, 125.4 和 125.1 (Ar: C_m, C_m', C_p 和 Ar': C_m, C_m', C_p), 116.1 (H_2CCHCH_2), 60.7, 55.9, 54.3 和 53.0 ($H_2CCHC'H_2$, $NCH_2C'H_2N'$), 31.7, 30.5, 30.0 和 29.4 ($CHMe_2$, $C'HMe_2$, $C''HMe_2$, $C'''HMe_2$), 26.4, 26.0, 24.4, 24.2, 24.2, 24.2, 24.0 和 22.9 (CHMeMe', C'HMeMe', C''HMeMe', C'''HMeMe').

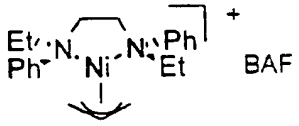
实施例 118

使用 63 mg 催化剂，将实施例 117 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出聚乙烯（ 3.49 g ）。分离聚合物的 ^1H NMR 谱显示形成每 1000 个碳原子具有约 100 个甲基支链的支化聚乙烯。

实施例 119

使用 68 mg 催化剂，将实施例 117 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出聚乙烯（ 1.69 g ）。

实施例 120



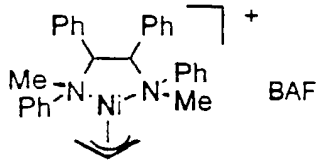
接着用 106 mg 配体、 53 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 349 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出黄色粉末(394 mg)。 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱与上面给出的两个氮原子与镍配位一致，其中在多数产品中芳环相互处于反式位置。还可存在更少量的其它异构体:

^1H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, rt) d 8.3 - 7.2 (m, 10, Haryl), 5.9 (m, 1, H_2CCHCH_2), 3.9 - 2.8 (m, 10, $HH'CCHCHH'$, NCH_2CH_2N', NCH_2CH_3, $N'CH_2CH_3$), 2.49 (d, 1, J = 13.6, $HH'CCHCHH'$), 2.15 (d, 1, J = 13.6, $HH'CCHCHH'$), 1.36 和 1.17 (t, 各3个, J = 7.2, NCH_2CH_3 和 $N'CH_2CH_3$); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz, rt) d 150.1 和 147.5 (Ph: C_{ipso} 和 Ph': C_{ipso}), 130.8, 130.8, 130.8, 130.7, 129.2, 128.9, 128.2, 124.0, 123.9 和 122.6 (Ph: C_o,C_o', C_m, C_m' 和 C_p; Ph': C_o, C_o', C_m, C_m' 和 C_p), 115.6 (H_2CCHCH_2), 59.6, 58.7, 58.3, 57.9, 57.3 和 56.4 (H_2CCHCH_2, NCH_2CH_3, $N'CH_2CH_3$, NCH_2CH_2N'), 12.6 和 11.8 (NCH_2CH_3 和 $N'CH_2CH_3$).

实施例 121

使用 25 mg 催化剂，将实施例 120 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 60 ℃下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出几 mg 白色软质聚乙烯；该产品的 ^1H NMR 谱在 1.25 ppm (CH_2)和 0.85 ppm(CH_3)处显示支化聚乙烯峰。

实施例 122

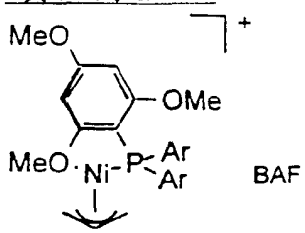


接着用 95 mg 配体、 34 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 218 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出黄色粉末(231 mg)。 ^1H NMR 谱显示具有明显存在的一个以上异构体的配合物。

实施例 123

使用 22 mg 催化剂，将实施例 122 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 60 ℃下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出几 mg 聚乙烯；该产品的 ^1H NMR 谱在 1.2 ppm 处显示一-(CH_2)-峰。反应混合物的 ^1H NMR 谱显示生成丁烯；同时可在 1.25 ppm (CH_2)和 0.85 ppm(CH_3)处观察到支化聚乙烯峰。

实施例 124



Ar = 2,4,6-C_6H_2-$(OMe)_3$

接着用 213 mg 配体、 54 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 354 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出橙色粉末(391 mg)。温度可变的 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱与上面给出的其中一个甲氧基和磷原子与镍配位的结构一致。给出-100 ℃和 20 ℃时的 ^1H NMR 谱数据。在-100 ℃时观察到烯丙基顺和反质子的四个共振，同时在 RT 下观察到这些质子的两个共振。

在-100 ℃时观察到的四个顺和反质子，证明甲氧基可与镍配位:

^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, -100°C) d 6.05 (d, 6, J_{HP} = 4.1, C_m), 5.59 (m, 1, H_2CCHCH_2), 3.89 (d, 1, J = 6.75, *HH'*CHC'HH'), 3.76 (s, *p*-OMe), 3.67 (s, *o*-OMe), 3.07 (br s, 1, HH'CHC'*HH'*), 2.93 (dd, 1, J = 13.5, 5.4, *HH'*CHCHH'), 1.74 (d, 1, J = 12.1, HH'CCHCH*H'*); ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, 20°C) d 6.13 (d, 6, J_{HP} = 2.7, C_m), 5.62 (m, 1, H_2CCHCH_2), 3.81 (s, *p*-OMe), 3.71 (s, o-OMe), 3.49 (d, 2, J = 6.8, *HH'*CHCH*H'*), 2.42 (d, 2, J = 16.2, *HH'*CHCH*H'*); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz, rt) d 164.0 (C_p), 162.4 (d, J_{CP} = 4.9, C_o), 113.7 (H_2CCHCH_2), 97.8 (d, J_{CP} = 60.4, Cipso to P), 91.1 (d, J = 4.9, C_m), 57.8 (H_2CCHCH_2 和 *o*-OMe, 重叠), 55.4 (*p*-OMe).

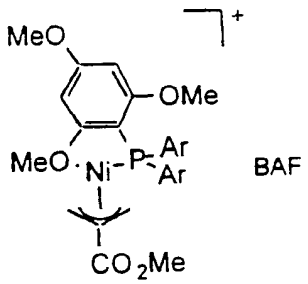
实施例 125

使用 28 mg 催化剂，将实施例 124 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。^{1}H NMR 谱显示形成丁烯。

实施例 126

使用 28 mg 催化剂，将实施例 124 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 C_6D_6 中聚合乙烯。^{1}H NMR 谱显示形成丁烯和乙烯更高级的烯烃。

实施例 127



接着用 501 mg 配体、224 mg $[(H_2C(CO_2Me)CH_2)Ni(\mu\text{-}Br)]_2$ 和 834 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出黄绿色粉末(391 mg)。产品的 ^{13}C NMR 谱为配合物；上面给出的结构按类似(C_3H_5)烯丙基配合物母体形式推测确定归属。

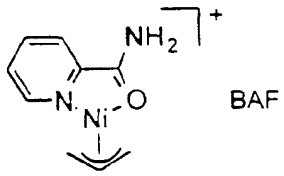
实施例 128

使用 93 mg（ 0.06 mmol ）催化剂和 2 当量(29 mg) BPh_3 助催化剂，将实施例 127 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(177 mg)。

实施例 129

使用 93 mg（ 0.06 mmol ）催化剂和 2 当量(61 mg) $B(C_6F_3)_3$ 助催化剂，将实施例 127 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(90 mg)。

实施例 130



接着用 45 mg 配体、 50 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 328 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出黄色粉末(334 mg)。 ^1H NMR 谱与上面给出的结构一致:

^1H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, rt) d 8.46 (d, 1, J = 5.4, $H_{芳基}$), 8.17 (t, 1, J = 8.1, $H_{芳基}$), 7.84 (d, 1, J = 8.1, $H_{芳基}$), 7.74 (m, 1, $H_{芳基}$ 与 BAF 重叠 : H_o), 7.10 和 6.82 (br s, 各1个 NHH'), 5.99 (m, 1, H_2CCHCH_2), 3.57 (d, 2, J = 6.8, HH'CCHCHH'), 2.66 (d, 2, J = 13.5, HH'CCHCHH'). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75 MHz, rt) d 173.5 (C=O), 146.4 (Caryl: C-C(O)NH_2), 153.7, 141.4, 131.6 和 123.9 (与氢原子连接的 C 芳基), 117.2 (H_2CCHCH_2), (H_2CCHCH_2 与 CD_2Cl_2 共振重叠).

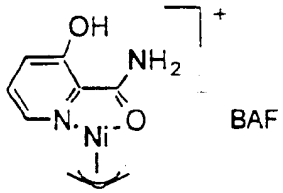
实施例 131

使用 63 mg 催化剂，将实施例 130 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出几 mg 聚乙烯。根据反应混合物的 ^1H NMR 谱，生成明显量的丁烯和更高级烯烃。可在 1.25 ppm 处观察到-CH_2-共振。

实施例 132

使用 64 mg 催化剂，将实施例 130 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出聚乙烯（ 247 mg ）。根据反应混合物的 ^1H NMR 谱，反应生成丁烯和更高级烯烃。

实施例 133



接着用 52 mg 配体、 50 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 328 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出黄色粉末(328 mg)。^1H 和 ^{13}C NMR 谱与上面给出的结构一致: ^1H NMR (CD_2Cl_2, 300MHz, rt) d 11.34 (br s, 1,OH), 8.54 (br s, 1, NHH′), 7.99 (d, 1, J= 4.0, H 芳基), 7.64 (d, 1, J = 8.1, H 芳基), 7.55 (t, 1, J = 4.7, H 芳基), 6. 76 (br s, 1, NHH′), 5.95 (m, 1, HH′CCHCHH′), 3.40 (br, HH′CCHCHH′), 2.58 (br, HH′CCHCHH′). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75MHz, rt, 借助于APT光谱确定归属) δ 173.7 (CO), 155.9 和 133.8 (C 芳基, 不与氢连接), 145.8, 132.3 和 129.3 (C 芳基, 不与氢连接), 116.6 (H_2CCHCH_2), (未观察到与 CD_2Cl_2 共振重叠的或宽的或在基线处的 H_2CCHCH_2 共振)。

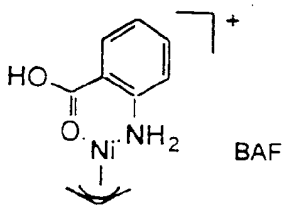
实施例 134

使用 60 mg 催化剂, 将实施例 133 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离白色粉末聚乙烯(190 mg)。

实施例 135

使用 60 mg 催化剂, 将实施例 133 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(783 mg)。根据反应混合物的 ^1H NMR 谱, 生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 136



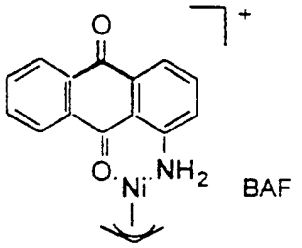
接着用 57 mg 配体、 50 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 328 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出黄色粉末(264 mg)。^1H、^{13}C 和 APT NMR 光谱数据与上面给出的结构一致:

^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, rt) d 14.0 (br s, 1, OH), 8.10 (d, 1, J = 8.1, $H_{芳基}$), 7.65 (t, 1, J = 8.1, $H_{芳基}$), 7.47 (t, 1, J = 8.1, $H_{芳基}$), 7.21 (d, 1, J = 8.1, $H_{芳基}$, 5.83 (m, 1, H_2CCHCH_2), 4.34 (br s, 2, NH_2), 3.23 (br d, 2, J = 5.4, HH'CCHCHH'), 2.34 (br d, 2, J = 13.49, HH'CCHCHH').

实施例 137

使用 63 mg 催化剂，将实施例 136 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。未分离出聚乙烯。根据反应混合物的 ^{1}H NMR 谱，生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 138



接着用 83 mg 配体、 50 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 328 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出红色粉末(381 mg)。^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300MHz, rt)： 该配合物在 CD_2Cl_2 中形成无沉淀物存在的透明红色溶液。然而，锁峰信号和光谱都为宽峰，表示可能具有顺磁性。上述结构通过类似于含具有相似给体功能的配体的抗磁性配合物推测确定归属。

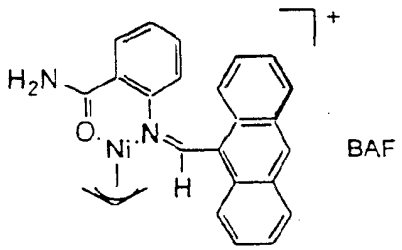
实施例 139

使用 63 mg 催化剂，将实施例 138 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯. 分离聚乙烯(88 mg).

实施例 140

使用 60 mg 催化剂，将实施例 138 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯. 分离出聚乙烯（ 64 mg ）。根据反应混合物的 ^{1}H NMR 谱，生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 141



接着用 135 mg 配体、50 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 328 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出橙色粉末(403 mg)。下面是主要产品的 ^1H、^{13}C 和 APT NMR 谱数据，这些数据与上面给出的结构的一个异构体一致，可存在少量其它异构体：^1H NMR (CD_2Cl_2, 300MHz, rt) d 9.77 和 8.83 (s, 各 1 个, N=CH 和 H 芳基), 9.0 -7.5 (m, 8 H 芳基), 6.91 和 6.63 (br s, 各 1 个, NHH′), 4.6 (br s, 1, H_2CCHCH_2), 3.5 - 2.3 (在基线中的宽共振, HH′CCHCHH′)。^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75MHz, rt, 借助于 APT 光谱确定归属) d 173.3 (N=CH), 172.9 (CO), 147.4, 131.6, 131.0, 126.5 和 124.7 (C 芳基，不与氢连接), 136.8, 133.7, 130.3, 130.2, 129.5, 129.3, 127.0, 123.3 和 122.7 (C 芳基，与氢连接) 113.8 (H_2CCHCH_2), (未观察到与 CD_2Cl_2 共振重叠的或宽的或在基线处的 H_2CCHCH_2 共振）。

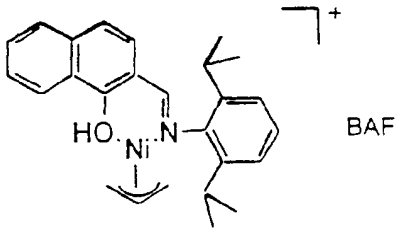
实施例 142

使用 68 mg 催化剂，将实施例 141 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离蜡状聚乙烯(1.60 mg)。

实施例 143

使用 60 mg 催化剂，将实施例 141 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃ 下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离蜡状聚乙烯(5.64 mg)。

实施例 144



接着用 123 mg 配体、50 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 328 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出黄色粉末(383 mg)。^1H NMR 谱与上面的结构一致，尽管显示被游离配体污染：^1H NMR (CD_2Cl_2,

300MHz, rt， i-Pr 和仅烯丙基共振) d 5.97 (m, 1, H_2CCHCH_2) , 3.76 (br 七重峰和 br d, 各 1 个, $CHMe_2$ 和 HH′CHCHH′), 3.53 (br, d, 1, J =5.5, HH′CCHCHH′), 3.35 (br 七重峰 1, C′HMe_2), 2.53 (br, d, 1, J = 13.6, HH′CCHCHH′), 2.20 (br, d, 1, J = 13.6, HH′CCHCHH′), 1.45, 1.43, 1.29 和 1.15 (d, 各 3 个, J = 6.6 - 7.7, CHMeMe′和 C′HMeMe′).

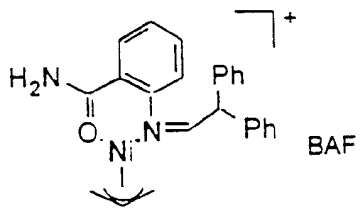
实施例 145

使用 40 mg 催化剂，将实施例 144 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出白色粉末状聚乙烯(30 mg)。根据反应混合物的 ^1H NMR 谱，生成明显量的丁烯和更高级烯烃。存在与形成的支化聚乙烯一致的微少共振。

实施例 146

使用 64 mg 催化剂，将实施例 144 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出白色粉末状聚乙烯(96 mg). ^1H NMR 谱显示生成丁烯和更高级烯烃。在 1.25 ppm 处可观察到聚乙烯-CH_2-共振。

实施例 147



接着用 532 mg 配体、 229 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 1.50 g NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出 1.85 g 黄色粉末。尽管存在胺形式的游离配体，但 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱与诸如亚胺的分子连接的配体一致: ^1H NMR (THF-d_8, 300MHz, rt) d 8.75 (br s, 2, NH_2), 8.55 (d, 1, J = 5.4, N=CH), 7.9 -7.0 (m, 14, H 芳基), 5.56 (d, 1, J = 5.4, $CHPh_2$), 5.52 (m, 1, H_2CCHCH_2) , 3.01 (d, 2, J = 6.7, HH′CCHCHH′), 2.01 (d, 2, J =13.5, HH′CCHCHH′), ^{13}C NMR (THF-d_8, 75MHz, rt, 仅非芳基碳原子，借助于 APT 光谱确定归属) d 181.7 (N=CH), 172.8 (C=O), 113.8 (H_2CCHCH_2), 58.7 ($CHPh_2$), 54.5 (H_2CCHCH_2).

实施例 148

使用 40 mg 催化剂，将实施例 147 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出白色粉末状聚乙烯(25 mg)。根据反应混合物的 ^1H NMR 谱，生成丁烯和更高级烯烃，主产品与每 1000 个碳原子具有约 100 个甲基末端支链的支化聚乙烯[1.25 (CH_2), 0.85 (CH_3)]一致。

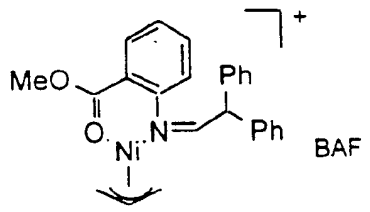
实施例 149

使用 75 mg 催化剂，将实施例 147 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出白色粉末状聚乙烯(588 mg)。

实施例 150

使用 61 mg 催化剂，将实施例 147 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(1.39 g)。根据反应混合物的 ^1H NMR 谱，生成明显量的丁烯和更高级烯烃。在 1.25 ppm 处出现明显的聚乙烯-CH_2-峰。

实施例 151



接着用 255mg 配体、105 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 685 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出 772 g 淡绿色粉末

实施例 152

使用 45 mg 催化剂，将实施例 151 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出白色粉末状聚乙烯(1.61 g)。

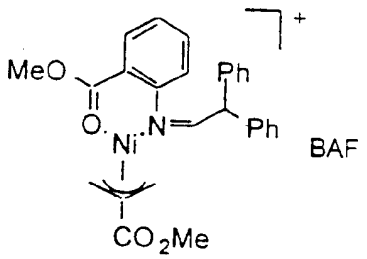
实施例 153

使用 62 mg 催化剂，将实施例 151 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 C_6D_6 中聚合乙烯.分离出白色粉末状聚乙烯(93 mg)。^1H NMR 显示生成生成丁烯和更高级烯烃。在 1.25 ppm 处出现聚乙烯-CH_2-共振。

实施例 154

使用 67 mg 催化剂，将实施例 151 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(169 mg)。根据反应混合物的 ^1H NMR 谱，反应生成明显量分丁烯和更高级烯烃。在 1.25 ppm 处出现聚乙烯-CH_2-共振。

实施例 155

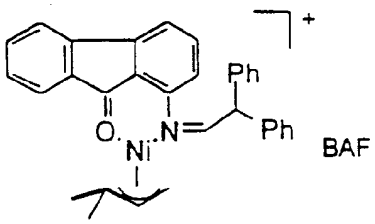


接着用 213 mg 配体、 295 mg $[(H_2CC(CO_2Me)CH_2)Ni(\mu\text{-}Br)]_2$ 和 795 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出金色粉末(0.792 g)。

实施例 156

使用 61 mg 催化剂，将实施例 155 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出白色粉末状聚乙烯(1.97 g)。

实施例 157



接着用 657 mg 配体、 238 mg $[(H_2CCHCMe_2)Ni(\mu\text{-}Br)]_2$ 和 1.56 NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出红色粉末(1.88 g)。尽管存在胺游离配体，但 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱与诸如亚胺的分子连接的配体一致： ^1H NMR (CD_2Cl_2, 300MHz, rt) d 8.41 (d, 1, J = 5.4, N=CH), 7.8 -6.8 (m, 17, H 芳基), 5.42 (d, 1, J = 5.4, $CHPh_2$), 4.80 (dd, 1, J = 12.8, 6.9, $H_2CCHCMe_2$) , 2.95 (d, 1, J = 6.7, $HH'CCHCMe_2$), 2.03 (d, 1, J =13.5, HH' $CCHCMe_2$), 0.77 (s, 6, $H_2CCHCMeMe'$); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75MHz, rt, 仅非芳基碳原子，借助于 APT 光谱确定归属) d 202.4 (C=O), 182.6 (N=CH), 109.1 ($H_2CCHCMe_2$), 59.7 ($CHPh_2$), 53.2

($H_2CCHCMe_2$), 43.1 ($H_2CCH\ CMe_2$), 26.0 和 20.8 ($H_2CCHCMeMe'$).

实施例 158

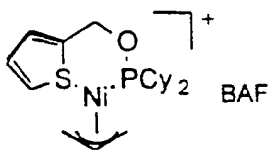
使用 61 mg 催化剂，将实施例 157 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 C_6D_6 中聚合乙烯。根据反应混合物的 ^1H NMR 谱，生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 159

使用 63 mg 催化剂，将实施例 157 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯。根据反应混合物的 ^1H NMR 谱，生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

对于实施例 160 - 177（其中配体为噻吩和呋喃衍生物），产品的 ^1H NMR 通常为配合物并包括一种以上的物质。因此这些配合物的结构数据是推测的。

实施例 160

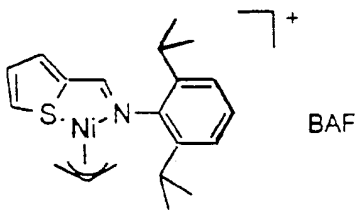


接着用 115 mg 配体、 50 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 328 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出粘性深红色固体（ 185 mg ）。

实施例 161

使用 57 mg 催化剂，将实施例 160 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺（但使用 5.2 MPa 的乙烯）用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。未分离出聚乙烯. 根据反应混合物的 ^1H NMR 谱，生成明显量的丁烯和少量更高级烯烃。

实施例 162



接着用 173 mg 配体、 87 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 570 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离橙色粉末（ 705 mg ）。

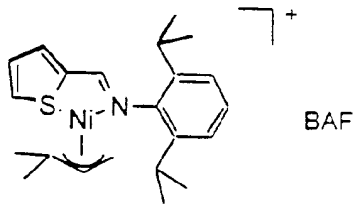
实施例 163

使用 64 mg 催化剂，将实施例 162 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(72 mg)。反应混合物的 ^1H NMR 谱显示生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 164

使用 68 mg 催化剂，将实施例 162 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯。反应混合物的 ^1H NMR 谱显示生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 165



接着用 65 mg 配体、 50 mg $[(H_2CCHCMe_2)Ni(\mu\text{-}Br)]_2$ 和 213 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出橙色粉末(163 mg)。

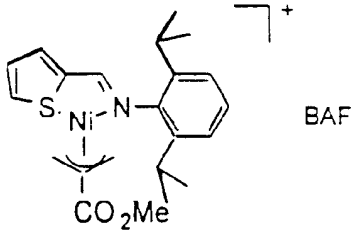
实施例 166

使用 40 mg 催化剂，将实施例 165 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出白色粉末状聚乙烯（ 823 mg ）。

实施例 167

使用 63 mg 催化剂，将实施例 165 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯。然而，未分离出聚乙烯,反应混合物的 ^1H NMR 显示生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 168

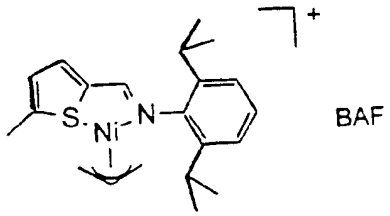


接着用 311 mg 配体、 274 mg $[(H_2CC(CO_2Me)CH_2)Ni(\mu\text{-}Br)]_2$ 和 1.02 g NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂. 分离出橙色粉末(1.30 g).

实施例 169

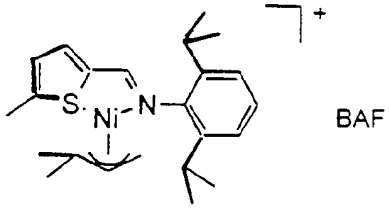
使用 77mg 催化剂和 1 当量(31 mg) $B(C_6F_5)_3$ 助催化剂, 将实施例 168 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯. 分离出蜡状固体聚乙烯(188 mg). 反应混合物的 ^1H NMR 谱显示生成明显量的丁烯和更高级烯烃. 在 1.25 ppm 处出现聚乙烯-CH_2-共振.

实施例 170



接着用 323 mg 配体、 153 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 1.00 g NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂. 分离橙色粉末 (1.22 g) .

实施例 171

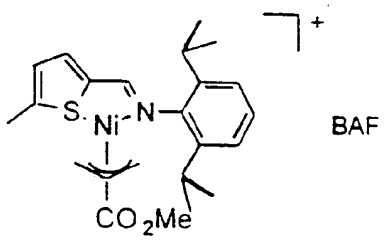


接着用 329 mg 配体、 239 mg $[(H_2CCHCMe_2)Ni(\mu\text{-}Br)]_2$ 和 1.02 m g NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂. 分离出粘性红色固体(742 mg).

实施例 172

使用 77 mg 催化剂, 将实施例 171 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 C_6D_6 中聚合乙烯. 分离出聚乙烯(100 mg). 反应混合物的 ^1H NMR 谱显示生成明显量的丁烯和更高级烯烃.

实施例 173



接着用 327 mg 配体、272 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 1.01 g NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离橙色粉末（1.42 g）。

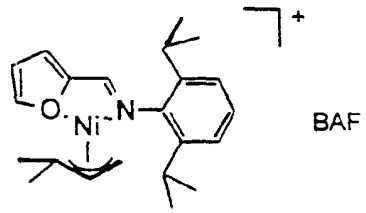
实施例 174

使用 78 mg 催化剂和 2 当量(29 mg) BPh_3 助催化剂，将实施例 173 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 C_6D_6 中聚合乙烯。未分离出聚乙烯。反应混合物的 ^1H NMR 谱显示生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 175

使用 78 mg 催化剂和 1 当量(31 mg) $B(C_6H_5)_3$ 助催化剂，将实施例 173 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(2.39 g)。

实施例 176

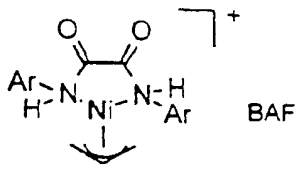


接着用 62 mg 配体、50 mg $[(H_2CCHCMe_2)Ni(\mu\text{-}Br)]_2$ 和 213 mg NaBAF 按上述步骤合成烯丙基镍引发剂。分离橙色粉末(188 mg)。

实施例 177

使用 40 mg 催化剂，将实施例 176 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。未分离出聚乙烯。

实施例 178



Ar = 2,6-C_6H_3-*i*-Pr_2

接着用 462 mg 配体、153 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 1.00 g NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出米黄色粉末（1.68 g）。该配合物在

RT 下在 CD_2Cl_2 和 THF-d_8 中的稳定性差。仅获得宽 NMR 谱。因此上述结构是试验性确定的.

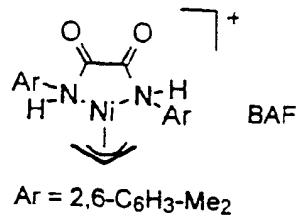
实施例 179

使用 82 mg 催化剂，将实施例 178 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 C_6D_6 中聚合乙烯。未分离出聚乙烯。

实施例 180

使用 82 mg 催化剂，将实施例 178 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(2.01 mg).

实施例 181



Ar = 2,6-C_6H_3-Me_2

接着用 462 mg 配体、 211 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 1.36 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出浅橙色粉末（ 2.16 g ）。该配合物在室温下在 CD_2Cl_2 和 THF-d_8 中的稳定性差。仅获得宽 NMR 谱。因此上述结构是推测确定的。

实施例 182

使用 76 mg 催化剂，将实施例 181 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 RT 下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(147 mg)。

实施例 183

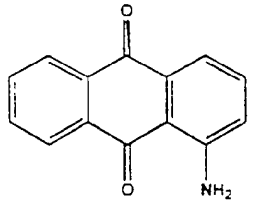
使用 76 mg 催化剂，将实施例 181 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(434 mg)。

实施例 184 - 187

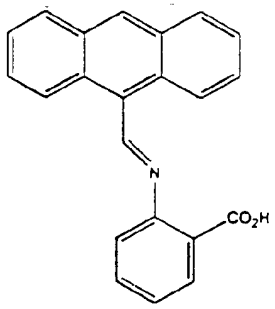
按照实施例 23 -26 的工艺，聚合乙烯。结果在表 6 中给出。配体的结构在表 6 之后给出。

表 6

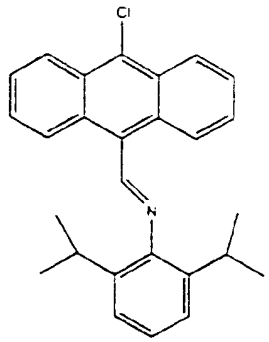
实施例 No.	配体	配体/Ni	q. PE	Tm, ℃
184	115	1	9 0	125
185	116	1	2 4	-
186	117	2	2 7	-
187	118	1	5 0	-



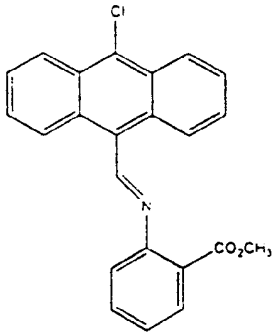
115



116



117



118

实施例 188

50 的合成

将 9-蒽醛(3.70 g)溶于 200 ml 圆底烧瓶中的 100 ml THF 中. 向此热溶液中滴加入（在 20 ml THF 中的） 2.77 g 的 2-邻氨基苯甲酰胺 (anthranilamide). 然后向此混合物中滴加入 4 滴甲酸. 加入甲酸后不久, 开始形成黄色沉淀. 再继续加热并搅拌 2 小时. 冷却后, 过滤分离出固体, 接着用甲醇和 THF 洗涤以除去过量的 2-邻氨基苯甲酰胺. TLC （ 5:1 己烷:乙酸乙酯）显示单个新谱带. 干燥产品重 3.5 g . ^{1}H NMR (DMSO, δ ppm) 9.82 (s, 1H); 8.90 (m, 3H); 8.25 (m, 3H); 7.90 (d, 1); 7.6-7.7 (m, 7H); 7.45 (t, 1).

实施例 189

66 的合成

将 1,1-二苯基乙醛(0.4906 g)溶于 30 ml 甲醇中. 向此热溶液中滴加入（在甲醇中的） 0.4881 g 的 1-氨基-9-芴酮. 然后滴加入 6 滴甲酸以催化反应。加入甲酸后不久，溶液的颜色从黄色变为橙色，然后变为深红色。 TLC （ 3:1 己烷:乙酸乙酯）显示出现新谱带. 冷却时，出现红色沉淀。过滤分离出沉淀，接着用甲醇和己烷洗涤。干燥产品重 0.4 g。^{1}H 、^{13}C 和 APT 光谱与存在上面给出的烯胺结构形式的产品的存在一致。此外，该结构还被 X-射线结晶学证实。 ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, rt) d 9.25 (d, 1,J = 12.1, NH), 7.6 -6.85 (m, 18, H 芳基和 $CH=CPh_2$); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75MHz, rt, 仅非芳基碳原子，借助于 APT 光谱确定归属) d 194.0 (C=O), 144.6, 143.1, 142.7 , 141.2, 137.7, 134.7, 121.3 和 115.15 (不与氢连接的 C 芳基和=CPh_2), 136.6, 133.6, 130.1, 129.2, 128.9, 128.3, 127.6, 126.5, 126.1, 123.1, 121.9, 120.4, 112.7 和 110.7 (与氢连接的 C 芳基和=CHNHAr)。

实施例 190

63 的合成

将 1-氨基蒽醌(2.2323 g)溶于甲醇与 THF 的 1:1 混合物中。向此热溶液中滴加入 1.9625 g 1,1-二苯基乙醛。然后滴加入 8 滴甲酸作为催化剂。回流 4 h 后，移去加热源。 TLC （ 5:1 己烷:乙酸乙酯）显示出现新的紫色谱带。用旋转蒸发器蒸出溶剂。将固体再次悬浮于乙醚中并进行搅拌，过滤收集固体，接着用大量乙醚洗涤直至获得单个谱带为止。还可通过硅胶色谱获得纯的紫色固体产品。产量 1.2 g 。 ^{1}H NMR (CD_2Cl_2, δ ppm) ： 11.75 (d, 1H); 8.20 (m, 2H); 7.25-7.85 (m, 16H).

实施例 191

54 的合成

将 1,1-二苯基乙醛(3.9250 g)溶于 30 ml 无水甲醇中。向此回流溶液中滴加入（在甲醇中的）的 2.7230 g 2-邻氨基苯甲酰胺。不久后形成黄色沉淀。所有 2-邻氨基苯甲酰胺都加完后，在继续加热和搅拌 1 小时。冷却时，过滤分离出固体。将此固体再次悬浮于甲醇中，搅拌然后过滤。产量 5.1 g。 ^{1}H 、^{13}C 和 APT 光谱与存在上面给出的烯胺结构形式的产品一致： ^{1}H NMR (THF-d_8, 300 MHz, rt, 借助于 APT 光谱测

定) δ 10.86 (br d, 1,J = 12.10, NH-CH= CPh_2), 7.60 - 6.85 (m, 16, H 芳基, CH=CPh_2, C(O)NHH'); ^{13}C NMR (THF-d_8, 75MHz, rt, 借助于 APT 光谱确定归属) δ 171.9 (C=O), 145.9, 143.4, 139.7 , 120.0 和 116.6 (不与氢连接的 C 芳基和=CPh_2), 113.4, 131.1,129.4, 128.8, 127.4, 125.9, 124,9, 117.8 和 113.4 (与氢连接的 C 芳基和=CHNAr)。

实施例 192

56 的合成

将 1,1-二苯基乙醛(4.0138 g)溶于 20 ml 无水甲醇中。向此热溶液中滴加入（在甲醇中的） 3.0918 g 的 邻氨基苯甲酸甲酯。两个组分混合后溶液的颜色立即由无色变为黄色。所有邻氨基苯甲酸甲酯都加完后，停止加热。冷却过程中，开始形成黄色沉淀。过滤收集沉淀，然后用甲醇洗涤。在甲醇中重结晶后。得到 2.6 g 产品。

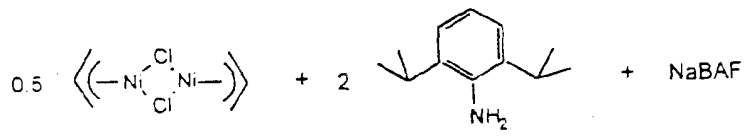
^1H 、 ^{13}C 和 APT 光谱与存在上面给出的烯胺结构形式的产品一致。此外，该结构还被 X-射线结晶学证实。 ^1H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, rt) δ 9.94 (br d, 1,J = 11.73, NH), 8.05 - 6.75 (m, 15, H 芳基和 =CHNHAr), 3.78 (s, 3, OMe); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 75MHz, rt, 借助于 APT 光谱确定归属) δ 168.0 (C=O), 145.4, 141.9,138.4, 120.9 和 112.1 (不与氢连接的 C 芳基和 CH=CPh_2), 134.6, 132.0, 130.3, 129.0, 128.4, 127.3, 126.7, 125.9, 123.4, 117.7 和 112.4 (与氢连接的 C 芳基和=$CHCPh_2$), 51.8 (OMe)。

实施例 193

58 的合成

将 9-蒽醛(2.0624 g)溶于 60 ml 甲醇与 THF 的 1:1 混合物中（ 9-蒽醛不完全溶于甲醇中）。向此回流溶液中滴加入 1.7729 g 2,6-二异丙基苯胺。当加料完成后，滴加入 4 滴甲酸作为催化剂。该溶液冷却前将其再回流 2 h 。静置过夜后，沉淀出黄色固体。过滤分离出固体，接着用甲醇洗涤。得到 2.5 g 干燥产品。 ^1H NMR (CD_2Cl_2, δ ppm) 9.51 (s, 1H); 9.05 (d, 2H); 9.20 (s, 1H); 8.20 (d, 2H); 7.65(m, 4H); 7.30(d, 2H); 7.25 (t, 1H); 3.30 (七重峰, 2H); 1.30 (d, 12H).

实施例 194

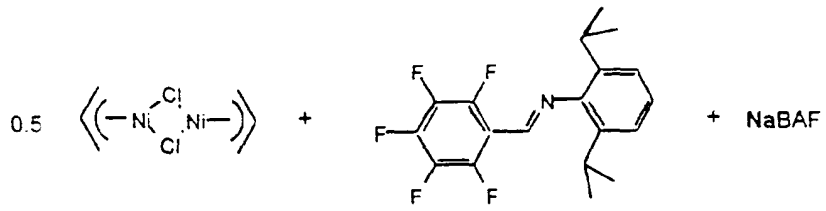


接着用 136 mg 配体、53 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 342 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离黄色粉末（430 mg）。

实施例 195

使用 64 mg 催化剂，将实施例 194 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 80 ℃下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(104 mg)。反应混合物的 ^1H NMR 谱显示生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 196

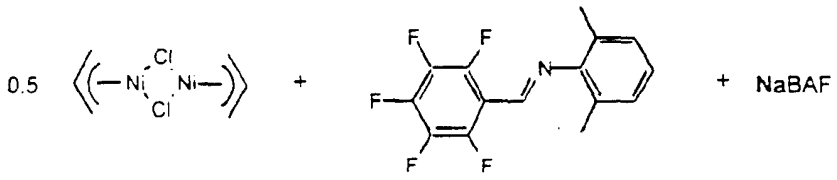


接着用 129 mg 配体、51 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 317 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出粘性橙色固体（217mg）。

实施例 197

使用 24 mg 催化剂，将实施例 196 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 60 ℃下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。乙烯压力开始时为 1.2 MPa 并在 1 h 后升至 6.9 MPa。生成几 mg 聚乙烯。反应混合物的 ^1H NMR 谱显示生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 198

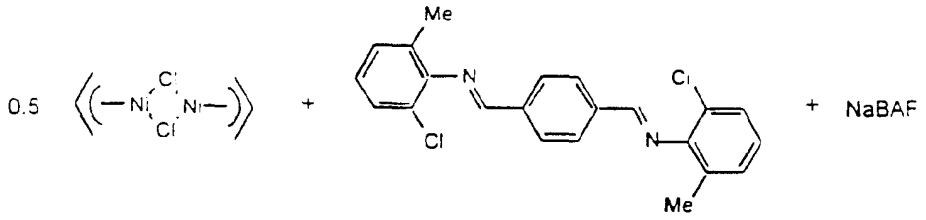


接着用 136 mg 配体、 49 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 309 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出橙色粉末（ 380 mg ）。

实施例 199

使用 63 mg 催化剂，将实施例 198 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 5.2 MPa 下在 C_6D_6 中聚合乙烯。分离出聚乙烯(29 mg)。反应混合物的 ^1H NMR 谱显示生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

实施例 200



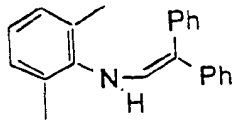
接着用 111 mg 配体、 50 mg $[(C_3H_5)Ni(\mu\text{-}Cl)]_2$ 和 328 mg NaBAF 一般性合成烯丙基镍引发剂。分离出橙色粉末（ 347mg ）。

（实施例 201 省略）

实施例 202

使用 23 mg 催化剂，将实施例 200 的烯丙基引发剂按照一般聚合工艺用于在 60 ℃ 下在 $CDCl_3$ 中聚合乙烯。乙烯压力开始时为 1.4 MPa 并在 1 h 后升至 6.9 MPa 。生成几 mg 聚乙烯。反应混合物的 ^1H NMR 谱显示生成明显量的丁烯和更高级烯烃。

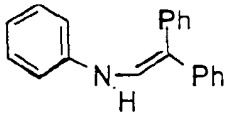
实施例 203



用 5.47 g 1,1-二苯基乙醛和 3.60 g 2,6-二甲基苯胺，按照类似于上面给出的 2,6-二异丙基苯胺衍生物的合成方法获得 5.79 g 橙色粉末。^1H 、^{13}C 和 APT 光谱与存在上面给出的烯胺结构形式的产品一致: ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 7.6-7.0 (m, 13, H 芳基) 6.88 (d, 1,J = 12.1, ArNHCH=CPh_2), 5.47 (d, 1, J=12.1, ArNHCH=CPh_2), 2.37 (s, 6, C_6H_3-Me_2); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75MHz, rt, 借助于 APT 光谱确定归属) δ 142.0, 140.7, 138.9 和 131.1 (Ph: C_{ipso}; Ph′: C_{ipso}; Ar: C_{ipso}; 和 C_o), 131.6,

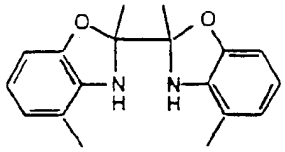
130.6, 129.3, 128.9, 128.3, 126.9, 125.4, 124.8 和 123.8 (Ph: C_o, C_m, C_p; Ph′: C_o, C_m, C_p; Ar: C_m, C_p; $CH=CPh_2$), 114.0 ($CH=CPh_2$), 13.8 (C_6H_3-Me_2).

实施例 204



用 5.43 g 1,1-二苯基乙醛和 2.71 g 苯胺，按照类似于上面给出的 2,6-二异丙基苯胺衍生物的合成方法获得 5.68 g 黄色粉末。^1H 、^{13}C 和 APT 光谱与存在上面给出的烯胺结构形式的产品一致: ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 7.6-6.8 (m, 15, $H_{芳基}$) 7.18 (d, 1, J = 12.1, $PhNHCH=CPh_2$), 6.12 (d, 1, J=11.8, $PhNHCH=CPh_2$); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75MHz, rt, 借助于 APT 光谱测定) δ 142.7, 141.8 和 138.5 (Ph: C_{ipso}; Ph′: C_{ipso}; Ph″: C_{ipso}), 130.5, 129.6, 129.3, 128.4, 127.2, 126.2, 125.5, 124.8, 120.0 和 113.9 (Ph: C_o, C_m, C_p; Ph′: C_o, C_m, C_p; Ph″: C_o, C_m, C_p; $CH=CPh_2$), 117.7 ($CH=CPh_2$).

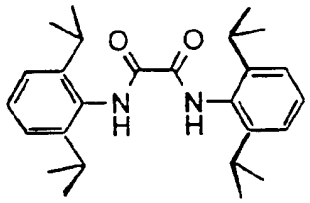
实施例 205



将 1.02 g 2,3-丁二酮在 10 mL MeOH 中的溶液与 2.92 g 2-氨基间甲酚在圆底烧瓶中混合。通过吸移管加入甲酸（ 10 滴）。经~1.5 小时后，形成沉淀。将溶液搅拌过夜，第二天在玻璃料上收集沉淀物并用甲醇洗涤。然后将该产品溶于 Et_2O 中并在 Na_2SO_4 上搅拌过夜。将该溶液用有硅藻土的玻璃料过滤并在真空下除去溶剂。制得浅粉色粉末（ 1.72 g ）。^1H 和 ^{13}C 与存在环化二胺而不是二亚胺形式的产品一致。（注: 早期文献中环化反应存在于诸如邻氨基苯酚与乙醛酰的反应或邻氨基苯甲酸与乙醛酰的反应中。参见: Kliegman, J. M.; Barnes, R. K. 有机化学期刊 1970, 35, 3140 - 3143 ）: ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 6.9-

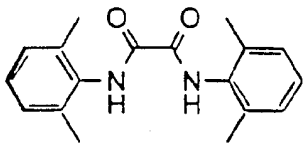
6.5 (m, 6, H 芳基), 4.58 (s, 2, NH), 2.20 和 1.62(s, 各 6 个, Me, Me′); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, rt) δ 141.7, 127.1 和 122.3 (Ar: C_{ipso}, C_o, C_o'), 122.6, 119.8, 114.9 (Ar: C_m, C_m', C_p), 82.0 (-OC(Me)NH-), 22.1 和 16.7(Me, Me′)。

实施例 206



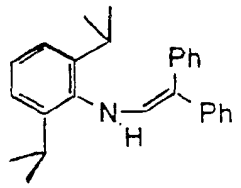
在充满氮气的干燥箱中，将 20.01 g 2,6-二异丙基苯胺基锂投入 2 颈圆底烧瓶中并使其溶于 300 ml Et_2O 中。将 6.93 g 草酰氯的 60mL 溶液投入另一漏斗中。将草酰氯在数小时内加入反应混合物中，然后将此混合物搅拌过夜。一些产物与 LiCl 一起从 Et_2O 中沉淀出来。在真空下将一些 Et_2O 除去并加入足够的 THF 以使产品溶解。将溶液用有硅藻土的玻璃料过滤，将硅藻土用 THF 洗涤，并在真空下除去溶剂。将产品用戊烷洗涤并抽干，得到 20.72 g 灰白色粉末: ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 9.26 (br s, 2,NH), 7.23 - 7.04 (m, 6, H 芳基), 2.94 (七重峰, 4, $CHMe_2$), 1.09 (d, 24, $CHMe_2$)。

实施例 207



按照上述实施例的合成工艺，用 7.49 g 草酰氯和 15.00 g 2,6-二甲基苯胺基锂 合成 23.98 g 产品，它以灰白色粉末形式分离出来: ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 9.53 (br 2, 2,NH), 7.00 - 6.86 (m, 6, H 芳基), 2.10 (s, 12, Me)。

实施例 208



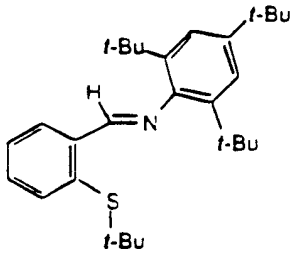
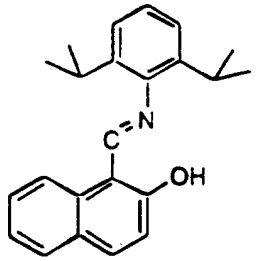
将甲酸催化剂(~ 1mL)加入二苯基乙醛(4. 44 mL)和 2,6-二异丙基苯胺(3.18 mL)的甲醇溶液中。搅拌~15 分钟后，形成白色沉淀。将此反应混合物搅拌数天，然后在玻璃料上收集沉淀，并将其用甲醇洗涤。然后将该产品溶于 Et_2O 中并在 Na_2SO_4 上搅拌过夜。将该溶液用有硅藻土的玻璃料过滤并在真空下除去溶剂，制得产品。^1H 、^{13}C 和 APT 光谱与存在上面给出的烯胺结构形式的产品一致: ^1H NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, rt) δ 7.6-7.0 (m, 13, H 芳基) 6.71 (d, 1, J = 12.1, =CHNHAr), 5.37 (d, 1, J = 12.5, NHAr), 3.34 (七重峰, 1, J=6.9, $CHMe_2$), 1.25 (d, 12, J=7.0, $CHMe_2$); ^{13}C NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, rt, 借助于APT光谱确定归属) δ 144.9 (Ar: C_o), 142.5, 139.3 和 138.5 (Ar: C_{ipso}; Ph: C_{ipso}; Ph′: C_{ipso}), 133.9, 130.9, 129.7, 128.6, 127.2, 126.2, 125.4, 124.7 和 124.0 (Ph: C_o, C_m, C_p; Ph′: C_o, C_m, C_p; Ar: C_m, C_p; Ph_2C=CH), 113.4 (Ph_2C =CH), 28.6 ($CHMe_2$), 23.9 ($CHMe_2$).

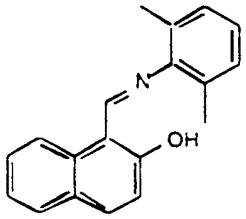
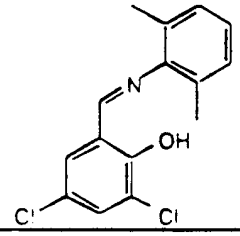
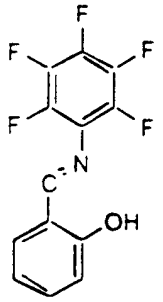
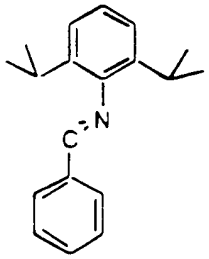
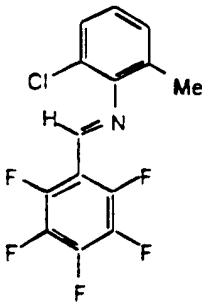
实施例 209-217

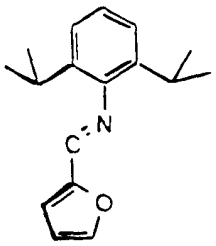
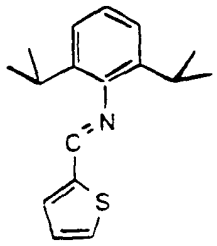
用下面的工艺 A 和 B 合成下表中的亚胺。表中给出详细描述。

A. 将甲酸催化剂加入醛和苯胺的甲醇溶液中。搅拌反应混合物，在玻璃料上收集所得沉淀并用甲醇洗涤。然后将该产品溶于 Et_2O 或 CH_2Cl_2 中并在 Na_2SO_4 上搅拌过夜。将该溶液用有硅藻土的玻璃料过滤并在真空下除去溶剂，制得产品。

B. 将醛和苯胺的 CH_2Cl_2 溶液在硫酸钠上搅拌。将该溶液用有硅藻土的玻璃料过滤并在真空下除去溶剂。若必要，将产品在真空下加热纯化以除去过量的苯胺或通过重结晶纯化。

实施例	配体	合成和NMR数据
209		工艺 A. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 8.97 (s, 1, CH=N), 8.43 (dd, 1, J = 7.8, 1.6, H芳基), 7.64 (dd, 1, J = 7.6, 1.3, H芳基), 7.55 (t, 1, J = 7.2, H芳基), 7.46 (td, 1, J = 7.4, 1.7, H芳基), 7.37 (s, 2, H芳基), 1.37 (s, 9, CMe_3), 1.28 (s, 18, CMe_3), 1.21 (s, 9, CMe_3).
210		工艺 A. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 15.30 (s, 1, OH), 9.09 (s, 1, N=CH), 8.1 - 7.2 (m, 9, H芳基), 3.12 (septet, 2, $CHMe_2$), 1.25 (d, 12, $CHMe_2$); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, rt) δ 161.7 (C=N).

211		工艺 A. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 15.3 (s, 1, OH), 9.23 (s, 1, N=CH), 8.4 - 7.1 (m, 9, H芳基), 2.41 (s, 6, Me).
212		工艺 A. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 14.15 (s, 1, OH), 8.43 (s, 1, N=CH), 7.7 - 7.1 (m, 5, H芳基), 2.35 (s, 6, Me).
213		工艺 A. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 12.27 (s, 1, OH), 8.85 (N=CH), 7.6 - 6.9 (m, 4, H芳基); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, rt) δ 170.6, 161.5, 134.9, 133.3, 119.5, 118.7 和 117.8 (N=CH, C芳基 不包括C_6F_5 共振)
214		工艺 A. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 8.20 (s, 1, N=CH), 8.0 - 7.0 (m, 8, H_{aryl}), 3.00 (七重, 2, $CHMe_2$), 1.21 (d, 12, $CHMe_2$); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, rt) δ 161.9 (N=CH), 149.3, 137.6, 136.1, 131.3, 128.8, 128.5, 124.1 和 123.0 (C芳基), 28.0 ($CHMe_2$), 23.5 ($CHMe_2$).
215		工艺 A. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 8.48 (s, 1, N=CH), 7.35 - 6.95 (m, 3, H芳基), 2.22 (s, 3, Me); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 153.9 (N=CH), 148.2, 130.4, 128.8, 127.6, 125.5 和 122.6 (C芳基 不包括C_6F_5 共振), 18.4 (Me).

216		工艺 B. ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 7.99 (s, 1, CH=N), 7.7 - 6.5 (m, 6, H_{aryl}), 3.00 (七重, 2, $CHMe_2$), 1.19 (d, 12, $CHMe_2$); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, rt) δ 152, 150.4, 149, 145.5, 137.8, 124.3, 123.0, 115.0 和 112.0 (N=CH 和 C芳基), 27.9 ($CHMe_2$), 23.6 ($CHMe_2$).
217		工艺 B. ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, rt) δ 8.35 (s, 1, CH=N), 7.6 - 7.1 (m, 6, H_{aryl}), 3.08 (七重, 2, $CHMe_2$), 1.25 (d, 12, $CHMe_2$); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz, rt) δ 154.9, 148.5, 142.5, 137.8, 131.6, 130.1, 127.6, 124.2 和 122.9 (N=CH 和 C芳基), 27.9 ($CHMe_2$), 23.4 ($CHMe_2$).

实施例 218

在干燥且无氧气的气氛中，将实施例 168 的烯丙基引发剂（ 16 mg ）溶于干燥 CH_2Cl_2(2 ml)中。加入 5-亚乙基-2-降冰片烯(1.8 g)。微微加热此橙色溶液，其颜色变深。搅拌 17 小时后，通过加入甲醇使反应终止，过滤出固体聚合物，用甲醇充分洗涤并使其干燥。产量 = 1.6 g (89 %)。 ^{1}H-NMR 证实其为加成聚合物。

实施例 219

107 的合成

将 2,6-二甲基硫代苯酚(3.0 g)与 30 ml THF 混合。然后加入 0.87 g NaOH 。搅拌此混合物至 NaOH 溶解。在真空下除去 THF 。向此固体中加入 40 ml DMF 和 4.02 g 乙二醇二苯磺酸酯。将此混合物回流 5-6 h 。用旋转蒸发器除去 DMF ，得到白色残余物。将水加入残余物中并用 CH_2Cl_2 萃取此混合物。除去 CH_2Cl_2 后，留下白色固体。 TLC （己烷）给出两个谱带。从硅胶柱中获得的第二个谱带为所需产品。

^{1}H NMR (CD_2Cl_2, δ ppm) 2.43 (s, 12H) ； 2.72 (s, 4H)； 7.10 (m, 6H)。

实施例 220

116 的合成

将 9-蒽醛（ 2.06 g ）溶于最少量的 THF 中，然后加入 1.37 g 邻氨基苯甲酸。加入 4 滴甲酸作为催化剂。将此混合物回流 7 h 。 TLC （ 5:1 己烷:乙酸乙酯）得到 3 个谱带。通过 ^{1}H NMR 测定，第二个谱带为所需产品。

实施例 221

117 的合成

将 10-氯-9-蒽醛(2.41 g)溶于 30 ml THF/20 ml $CDCl_3$/50 ml 甲苯混合物中。向此煮沸的溶液中加入 3.5 g 2,6-二异丙基苯胺，并加入 3-4 滴甲酸作为催化剂。将此溶液回流 13 h 。除去所有溶剂后，留下深棕色粘稠油。静置后，油结晶。将晶体用甲醇洗涤。

^{1}H NMR ($CDCl_3$, δ ppm) 1.40 (d, 12H) ； 3.35 (p, 2H) ； 7.40 (m, 3H) ； 7.75 (m, 4H) ； 8.75 (d, 2H) ； 9.05 (d, 2H) ； 9.55 (s, 1H)。

实施例 222

118 的合成

将 10-氯-9-蒽醛(2.41 g)溶于 50 ml 甲苯中，并向此热溶液中滴加入 2.0 g（在 THF 中的）邻氨基苯甲酸甲酯. 回流 6 h 后，沉淀出黄色固体。过滤分离出固体，接着用甲醇洗涤。将固体溶于 2-3 ml $CDCl_3$ 中，经柱分离后，得到金黄色固体。^1H NMR 证明其为纯产品.

^1H NMR (DMF-d7, δ ppm) 4.20 (s, 3H) ； 6.50 (d, 1H) ； 6.82 (t, 1H) ； 7.20 (t, 1H) ； 7.63 (t, 2H) ； 7.80 (t, 2H) ； 8.10 (s, 1H); 8.30 (d, 1H) ； 8.30 (d, 2H) ； 9.20 (d, 2H) 。

实施例 223

在干燥且无氧气的气氛中，将实施例 168 的烯丙基引发剂（ 16 mg ）溶于干燥 CH_2Cl_2(2 ml)中. 加入双环戊二烯(2 ml)。橙色溶液变深。搅拌 72 小时后，在真空下从反应中除去挥发性物质。加入甲醇后，沉淀出固体聚合物，过滤，用甲醇充分洗涤并使其干燥。产量 = 0.29 g (15 %)。该产品在室温下不溶于普通有机溶剂中。