(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2016 年 4 月 21 日 (21.04.2016)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2016/058559 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 263/00 (2006.01) *C08F 8/04* (2006.01)
C07D 277/00 (2006.01) *C08F 10/00* (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/092201

(22) 国际申请日: 2015 年 10 月 19 日 (19.10.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201410555078.X 2014 年 10 月 17 日 (17.10.2014) CN

(71) 申请人: **中国科学院上海有机化学研究所 (SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES)** [CN/CN]; 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。

(72) 发明人: **唐勇 (TANG, Yong)**; 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。 **刘佳帅 (LIU, Jiashuai)**; 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。 **陶闻杰 (TAO, Wenjie)**; 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。

(74) 代理人: **上海一平知识产权代理有限公司 (XU & PARTNERS, LLC.)**; 中国上海市普陀区真北路 958 号天地科技广场 1 号楼 106 室, Shanghai 200333 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) **Title**: NEW POLYOLEFIN CATALYST AND USE THEREOF

(54) **发明名称** : 新型聚烯烃催化剂及其应用

(57) **Abstract**: Disclosed is a new polyolefin catalyst and preparation therefor. Specifically, disclosed is a catalytic system comprising a new complex of iron, cobalt, nickel, palladium, and platinum. In the presence of the catalytic system, oily polyethylene can be efficiently obtained from simple olefins such as ethylene under mild conditions, highly branched oily alkane mixture is then obtained after hydrogenation. The alkane mixture can be used as a processing aid and a high-performance lubricant base oil. The present invention also provides a method for preparing the catalyst, a method for preparing the highly branched oily alkane mixture and a method for preparing functional polyolefin oil.

(57) **摘要**: 本发明公开了一类新型聚烯烃催化剂及其制备。具体地，本发明公开了一类催化体系，该催化体系包含一类新型：铁、钴、镍、钯、铂配合物。在该催化体系的作用下，只需要温和的条件即可以由简单烯烃，例如乙烯，高效地获得油状聚乙烯，氢化后得到油状高支化烷烃混合物。该烷烃混合物可以用于加工助剂和高性能润滑油的基础油。本发明还提供了催化剂的制法以及油状高支化烷烃混合物的制备方法，还包括功能化聚烯烃油的制备方法。

WO 2016/058559 A1

新型聚烯烃催化剂及其应用

技术领域

本发明涉及润滑油的基础油制备技术领域，具体地，本发明涉及一类新型聚烯烃催化剂及其制备技术，以及在这类催化剂作用下，实现由乙烯、丙烯、丁烯等简单烯烃以及含官能团的极性烯烃直接制备油状高支化聚合物的方法。

背景技术

工业上润滑油的基础油是通过石油裂解或者α-烯烃齐聚获得。其中，聚α-烯烃(PAO)作为一类非常重要、性能优异的润滑油基础油是通过α-烯烃齐聚获得，主要原料是α-辛烯，α-癸烯，α-十二碳烯等价格昂贵的高级α-烯烃。

因此目前获得高品质基础油 PAO 的前提是必须先催化乙烯齐聚选择性得到α-烯烃，特别是α-癸烯，而选择性地生产 C6 以上的α-烯烃的技术目前还不成熟，导致其价格很高。直接由乙烯、丙烯、丁烯等廉价烯烃制备高性能基础油具有经济、高效等优势，然而由于缺乏高效的催化体系，到目前为止这一领域没有明显的进展。

1995 年以前镍配合物均被认为只能作为催化烯烃齐聚的催化剂，例如著名的 SHOP 催化剂可以高活性地催化乙烯齐聚得到符合 Flory 分布的一系列α-烯烃。1995 年，Brookhart 等人(*J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.)利用 α-二亚胺镍配合物首次证明通过改变配体结构控制活性中心的性质可以实现镍配合物催化乙烯聚合，得到了支化的高分子量聚乙烯，聚合物的熔点(Tm)在 39-132℃之间。Du Pont 公司就此技术申请了多个专利(WO 96 /23010，WO 98 /03521，WO 98 /40374，WO 99 /05189，WO 99 /62968，WO 00 /06620，US 6,103,658，US 6,660,677)对该类聚合产品予以保护。由相应的阳离子钯体系可以得到油状的聚乙烯，聚烯烃支化度高，但是催化剂制备困难、价格昂贵，且催化活性很低。

聚乙烯的形态、性能与其支化度密切相关，而催化剂结构是控制聚乙烯结构的核心。Brookhart 等人由镍系催化剂得到的聚乙烯已经具备一定的支化度，但仍不能满足要求，表现为常温下产品为固体状态。2011 年我们申请了专利 CN201110126431.9，公开了利用新型α-二亚胺镍配合物实现了高活性催化乙烯等简单烯烃聚合直接得到高支化的油状聚乙烯等油状聚合物技术。

总体上，尽管聚烯烃油具有巨大的潜在应用价值，但是目前能够实现低成本制造该产品的催化剂技术还很少。特别是在实际应用中需要聚烯烃结构中含有一定的极性基团以满足与其它材料的有机复合，因此，本领域迫切需要开发新高效的催化体系实现低成本的高性能油状聚合物的制备。

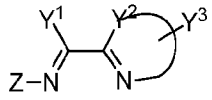
发明内容

本发明的目的是提供一类新型催化体系以及其中关键催化剂的制法。通过催化剂结构的调控，该催化体系可以直接实现由乙烯、丙烯或丁烯等廉价烯烃直接制备高支化度的油状聚合物。

本发明的另一目的是提供一类新型催化体系在合成高支化烷烃中的用途。

本发明的另一目的是提供一类可用于高级润滑油基础油的高支化烷烃。

在本发明的第一方面，提供了一种下式 I 所示的化合物，

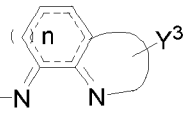


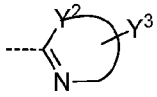
I

式中，

Y^1 分别为氢、C1-C8 烷基或 C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基；

Y^2 分别为 CR_4R_5、NR_6、O 或 S，R_4、R_5、R_6 各自独立地为 H、C1-C4 烷基或卤代烷基；

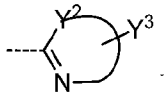
或者 Y^1 与 Y^2，及两者共同相连的 C-C 键共同形成未取代或取代的 5-12 元环(例如，共同构成形如“”的化合物，其中虚线表示化学键或无)；

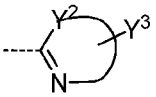
 为与 Y^2 共同构成的未取代或取代的 5-7 元单环、或含所述 5-7 元单环的双环或三环基团，其中该 5-7 元单环含有 1-3 个 N、O 或 S 原子且含有至少一个 N；

Y^3 为位于所述 5-7 元单环或含所述 5-7 元单环的双环或三环基团上的一个或多个任意取代基团，各 Y^3 独立为氢、C1-C8 烷基或 C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基；

Z 分别为 C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基；

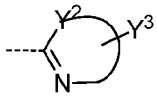
其中，除非特别说明，上述各定义中所述的“取代的”指所述基团具有 1-5 个选自下组的取代基：C1-C4 烷基和 C1-C4 卤代烷基、卤素、硝基、氰基、CF_3、-O-R_1、-N(R_2)$_2$、-Si(R_3)$_3$、-CH_2-O-R_8、-SR_9 或-CH_2-S-R_{10}，其中 R_1、R_2、R_3 各自独立地为 C1-C4 烷基或卤代烷基；而 R_8、R_9 和 R_{10} 分别为 C1-C8 烷基或苯基。

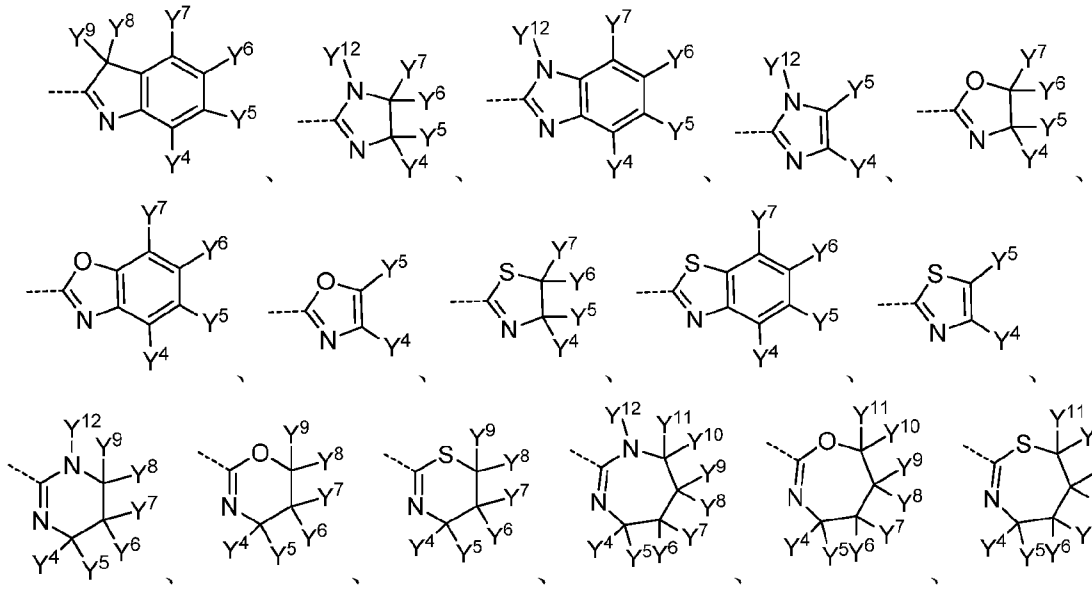
在另一优选例中， 可以是光学活性的或外消旋的。

在另一优选例中，在 中 N 邻位为 C 碳原子，且所述 C 原子具有一个或两个非氢取代基。

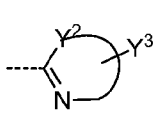
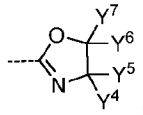
在另一优选例中，所述的非氢取代基选自下组：C3-C8 烷基(优选支链烷基)或 C3-C8 卤代烷基(优选卤代支链烷基)、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基。

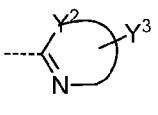
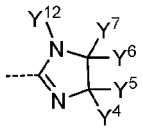
在另一优选例中，所述的“与 Y^2 共同构成”包括与整个 Y^2 共同构成，或与 Y^2 的一部分(moiety)共同构成。

在另一优选例中， 选自下组：



Y^4、Y^5、Y^6、Y^7、Y^8、Y^9、Y^{10} 和 Y^{11} 分别为 H、卤素、C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基、-O-R_7、-CH_2-O-R_8、-SR_9 或-CH_2-S-R_{10}，其中 R_7、R_8、R_9 和 R_{10} 分别为 C1-C8 烷基、未取代或取代的苯基；Y^{12} 为 H、C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基。

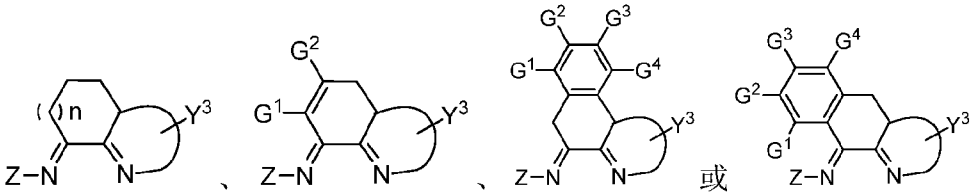
在另一优选例中， 为 ，其中 Y^4、Y^5、Y^6 和 Y^7 中 1-3 个取代基为 H、C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基，并且 1-3 个取代基为 H、卤素、C1-C4 烷基和 C1-C4 卤代烷基。

在另一优选例中， 为 ，其中 Y^4、Y^5、Y^6、Y^7 和 Y^{12} 中 1-3 个取代基为 H、C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基，并且 1-3 个取代基为 H、卤素、C1-C4 烷基和 C1-C4 卤代烷基。

在另一优选例中，所述的 Y^{12} 不为卤素。

在另一优选例中，Y^1 和 Y^2 可以与两者共同相连的 C-C 键共同构成未取代或取代的 C6-C8 环，其中，所述的“取代的”的定义如上。

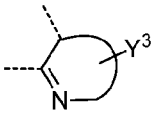
在另一优选例中，所述化合物具有下式结构：



其中，

Y^3 或 Z 的定义如权利要求 1 中所述；

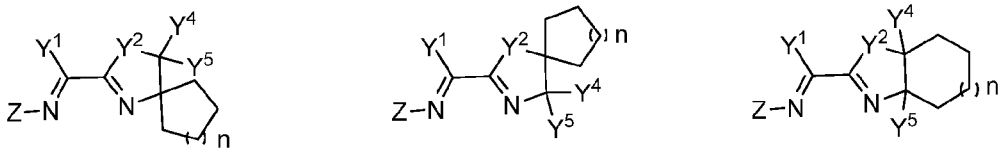
n 为 0、1、2 或 3；



为未取代或取代的 5-7 元单环、或含所述 5-7 元单环的双环或三环基团；

G^1、G^2、G^3 和 G^4 分别为 H、卤素、C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、硅基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基、$-O-R_7$、$-CH_2-O-R_8$、$-SR_9$ 或 $-CH_2-S-R_{10}$，其中 R_7、R_8、R_9 和 R_{10} 分别为 C1-C8 烷基、未取代或取代的苯基；其中所述的“取代的”定义如上。

在另一优选例中，所述的含所述 5-7 元单环的双环为螺环或并环，较佳地所述化合物具有下式任一结构：



其中，

各 n 分别为 1、2、3 或 4；

Y^1、Y^2、和 Z 的定义如权利要求 1 中所述；

Y^4、Y^5 分别为 H、卤素、C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基、$-O-R_7$、$-CH_2-O-R_8$、$-SR_9$ 或 $-CH_2-S-R_{10}$，其中 R_7、R_8、R_9 和 R_{10} 分别为 C1-C8 烷基、未取代或取代的苯基；其中，Y^4 和 Y^5 不能同时为卤素、$-O-R_7$ 或 $-SR_9$。

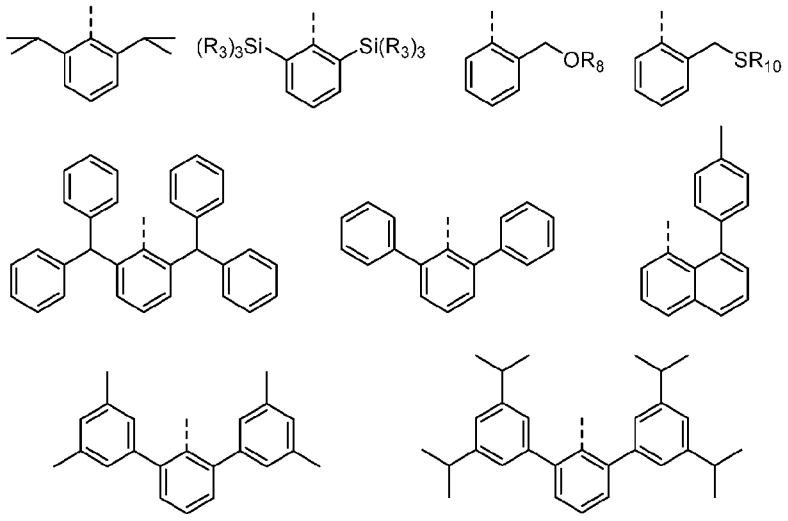
在另一优选例中，式 I 化合物中各手性中心(优选 C 碳原子)为 R 型和/或 S 型。

在另一优选例中，其中与 Y^4 和/或 Y^5 相连的 5-7 元单环上的 C 原子为 R 型和/或 S 型。

在另一优选例中，所述的 Z 为未取代或取代的苯基，或未取代或取代的萘基，其中，所述取代是指基团上具有 1-5 个选自下组的取代基：C1-C4 烷基和 C1-C4 卤代烷基、卤素、硝基、氰基、CF_3、$-O-R_1$、$-N(R_2)_2$、$-Si(R_3)_3$、$-CH_2-O-R_8$、$-SR_9$、$-CH_2-S-R_{10}$、$-CH-(R_{10})_2$、或未取代或被 1-5 个选自下组的取代基取代的苯基：C1-C4 烷基和 C1-C4 卤代烷基，其中 R_1、R_2、R_3 各自独立地为 C1-C4 烷基或卤代烷基；而 R_8、R_9 和 R_{10} 分别为 C1-C8 烷基或苯基；

且取代的苯基上最多只能有一个硝基或氰基基团。

更佳地，Z 选自下组之一：



。

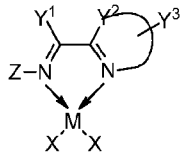
在另一优选例中，所述的化合物中，Y^1、Y^2、Y^3、Y^4、Y^5、Y^6、Y^7、Y^8、Y^9、Y^{10}、

Y^{11}、Y^{12}、Z、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8、R_9和R_{10}中任一个分别为本发明所述具体化合物中所对应的基团。

本发明的第二方面，提供了一种配合物，所述的配合物是本发明第一方面所述的化合物与二价或三价金属盐形成的配合物。

较佳地，所述金属盐含有选自下组金属：铁、钴、镍、钯、铂或其组合。

在另一优选例中，所述金属盐为二价金属盐，且所述配合物具有下式II所示结构：



II

式中，

Y^1、Y^2、Y^3和Z的定义如权利要求1中所述；

M为铁、钴、镍、钯、铂或其组合；

X独立为卤素、C1-C4烷基、C2-C6烯基、烯丙基()、$^-$OAc、$^-$OTf或苄基。

在另一优选例中，所述卤素为F、Cl、Br或I，较佳地为Cl或Br。

本发明的第三方面，提供了一种制备如本发明第二方面所述的配合物的方法，所述方法包括步骤：

在惰性溶剂中，将本发明第一方面所述的化合物与二价或三价金属盐进行反应，从而形成本发明第二方面所述的配合物。

在另一优选例中，所述的金属盐选自下组：$NiCl_2$、$NiBr_2$、NiI_2、(DME)$NiBr_2$、$PdCl_2$、$PdBr_2$、$Pd(OTf)_2$、$Pd(OAc)_2$、(COD)PdMeCl或其组合。

在另一优选例中，所述反应在几乎无水条件(例如，水含量≤0.1%)下进行。

在另一优选例中，所述反应在惰性气氛(如氮气)下进行。

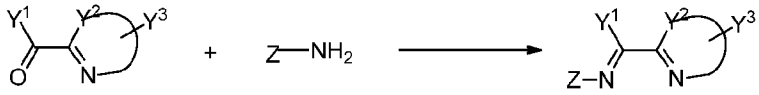
本发明的第四方面，提供了一种制备式I化合物的方法，所述方法包括步骤：

(a) 在碱性条件下，将式A所示的杂环化合物氧化成式B化合物；

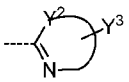


A B

(b) 将式B化合物与式C化合物反应，形成式I化合物；



B C I

上述各式中，Y^1、Y^2、Y^3、Z和的定义如权利要求1中所述。

在另一优选例中，所述步骤(a)在惰性有机溶剂中用碱拔氢，其中，所述的碱优选正丁基锂、叔丁基锂、二异丙基氨基锂(LDA)、六甲基二硅基胺基锂(LHMDS)；然后通氧气、空气或利用其它氧化试剂氧化3-48小时。

在另一优选例中，所述惰性有机溶剂指在本反应中，不与本反应所用到的任何一种化学

试剂发生化学反应的溶剂。

在另一优选例中，所述步骤(b)中加入 0.001-100%相应的促进缩合反应的催化剂，其中优选甲酸、醋酸、对甲苯磺酸、$TiCl_4$、原硅酸酯。

在另一优选例中，所述步骤(b)中化合物 B 与 C 的比例为(0.7-1.2):1。

在另一优选例中，所述步骤(a)中的惰性有机溶剂包括：乙醚或四氢呋喃。

在另一优选例中，所述步骤(b)中的惰性溶剂是二氯甲烷、甲醇、乙醇或甲苯。

本发明的第五方面，提供了一种油状烯烃聚合物的制备方法，所述方法包括步骤：

(a) 在本发明第二方面所述的配合物作为烯烃聚合催化剂存在下，以烷基铝化合物为助催化剂对烯烃进行催化聚合，形成油状聚烯烃。

在另一优选例中，所述的烷基铝化合物包括三烷基铝、二烷基氯化铝、烷基二氯化铝、烷基铝氧烷；所述的聚合在有机溶剂中进行，优选芳烃、烷烃和卤代烷烃；更优选甲苯、C4-C10 的烷烃和 C1-C6 的卤代烷烃；更优选甲苯、C5-C7 烷烃、C1-C3 的卤代烷烃；最优选甲苯、C5-C7 烷烃、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷或 1,1,2,2-四氯乙烷。

在另一优选例中，在步骤(a)中所述的配合物是原位(*in situ*)制备或预先制备的。

在另一优选例中，所述方法还包括步骤：

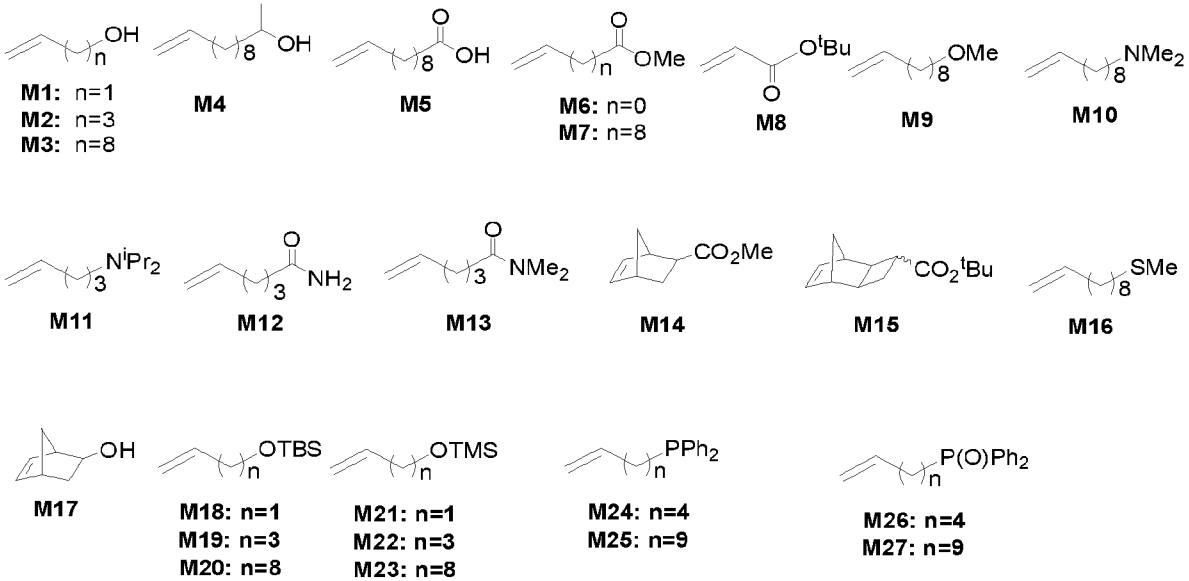
(b) 对步骤(a)获得的油状聚烯烃进行加氢反应，从而获得加氢的油状烷烃混合物。

在另一优选例中，所述的烯烃是乙烯、丙烯以及 C4-C20 的端烯烃、内烯烃、双烯烃或其混合物。

在另一优选例中，所述的烯烃还包括极性单体，

较佳地，所述的极性单体是含有极性基团的 C3-C50 的烯烃，所述的极性基团选自下组：羰基、羟基、-COOH、酯基-$COOR_{11}$、烷氧基-OR_{12}、胺基-$NR_{13}R_{14}$、酰胺基-$CONR_{15}R_{16}$、硫醚-SR_{17}、硒醚-SeR_{18}、-$PR_{19}R_{20}$、-$P(=O)R_{19}R_{20}$或其组合；其中，R_{11}和R_{12}独立地为 C1-C10 的烷基或 C6-C20 芳基；R_{13}、R_{14}、R_{15}、R_{16}、R_{17}或R_{18}独立地为氢、C1-C10 的烷基，或 C6-C20 芳基；R_{19}或R_{20}独立地为 C1-C10 的烷基或 C6-C20 芳基。

在另一优选例中，所述的极性单体选自下组：



在另一优选例中，所述的方法在步骤(a)之前还包括：

将所述的极性单体和助催化剂进行混合，形成混合物，然后将所述混合物用于步骤

(a)；

或用所述的极性单体与官能团保护试剂进行反应，形成官能团保护的极性单体，然后所述受保护的极性单体用于步骤(a)。

在另一优选例中，所述的官能团保护试剂选自下组：TBS、TES、TBDPS、TMS、$AlEt_3$、Al^iBu_3、甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、丁基铝氧烷、MMAO，或其组合。

在另一优选例中，所述的助催化剂选自下组：烷基铝、烷基铝氧烷、弱配位阴离子或其组合。

在另一优选例中，所述的烷基铝试剂选自下组：$AlEt_3$、$AlMe_3$、Al^iBu_3，或 $AlEt_2Cl$。

在另一优选例中，所述的烷基铝氧烷选自下组：MMAO 或 MAO。

在另一优选例中，所述的弱配位阴离子选自下组：$[B(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$或$^-OSO_2CF_3$。

在另一优选例中，所述的“MMAO”指改性的甲基铝氧烷(Akzo Chemical 公司产品)。

在另一优选例中，所述的烯烃是极性单体、非极性单体，或其组合。

在另一优选例中，所述的非极性单体包括：乙烯、丙烯、丁烯或其任意组合。

在另一优选例中，所述的烯烃是乙烯、丙烯和/或丁烯与其它 C5-C20 烯烃的任意组合。

在另一优选例中，所述油状烯烃聚合物是高支化的；更佳地，所述的高支化指聚合物中1000 个亚甲基对应的甲基数为 100-500 个。

在另一优选例中，步骤(a)中还存在助催化剂。

更佳地，所述的助催化剂选自下组或其组合：烷基铝试剂(如烷基铝氧烷，二乙基氯化铝和乙基二氯化铝)。

在另一优选例中，步骤(a)的反应温度为 0-100℃。

在另一优选例中，步骤(a)的反应条件为：压力(表压)0.1-10MPa，助催化剂为烷基铝氧烷或二乙基氯化铝，其中助催化剂铝与催化剂的摩尔比为 10-5000。

在另一优选例中，步骤(a)在选自下组的聚合溶剂下进行：甲苯、正己烷、二氯甲烷、1、2-二氯乙烷、氯苯、四氢呋喃或其组合。

在另一优选例中，步骤(a)可以在油状聚乙烯或油状烷烃混合物中进行。

在另一优选例中，所述方法还包括步骤：

(b) 对步骤(a)获得的油状聚烯烃进行加氢反应，从而获得加氢的油状烷烃混合物。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物的溴值小于 0.5 g/ 100 g。

在另一优选例中，在步骤(a)和步骤(b)之间还包括步骤：分离油状聚烯烃。

在另一优选例中，在步骤(a)之中同时进行加氢反应。

在另一优选例中，步骤(b)可以在惰性溶剂中进行或直接以油状聚烯烃为溶剂进行加氢反应。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物是本发明的油状聚烯烃的加氢产物。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物是油状聚乙烯的加氢产物。

在另一优选例中，所述的油状烯烃聚合物或其氢化产物具有选自下组的一个或多个特性：

(i)所述聚合物中的甲基数为：1000 个亚甲基对应的甲基数为 100-500 个；

(ii)分子量 300-500,000 g/mol；

(iii) 密度为 0.75-0.91 g/mol。

在另一优选例中，所述的油状烯烃聚合物或其氢化产物1000个亚甲基对应的甲基数为100-300个，较佳地为150-300。

在另一优选例中，所述的油状烯烃聚合物或其氢化产物1000个亚甲基对应的支链数为100-300个，较佳地为150-300。其中的支链类型有甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基以及其它四个碳以上的支链。

在另一优选例中，1000个碳对应的具有多末端的烷基侧链数为40-70个。

在另一优选例中，所述的聚合物具有选自下组的支链：C3-C8的直链或支链烷基。

在另一优选例中，所述的聚合物具有多末端的烷基侧链为仲丁基，且1000个碳对应的仲丁基数目为15-30。

在另一优选例中，所述的油状指在-50℃以上(较佳地-40℃至50℃，更佳地-40℃至35℃)的全部或部分温度范围内，所述烯烃聚合物为油状。

在另一优选例中，该发明所得油状烯烃聚合物或其加氢的氢化产物具有100 °C 运动粘度4-50 mm^2/s，粘度指数（VI值）160-300，表面张力大于20 mM/m。其中运动粘度测试方法参照GB/T 265-1988(2004)，粘度指数（VI值）测试方法参照GB/T 1995-1998(2004)。

在另一优选例中，所述油状烷烃混合物的分子量为500-50,000克/摩尔。

在另一优选例中，该发明所得油状烯烃聚合物的氢化产物具有优越的氧化安定性。氧化安定性（旋转氧弹法）的测试采用SH/T 0193-2008测试方法。

本发明的第六方面，提供了一种油状烯烃聚合物或其加氢的氢化产物，所述的油状烯烃聚合物或其氢化产物具有选自下组的一个或多个特性：

(i)所述聚合物中极性基团的数量为：1000个亚甲基对应的极性基团数为0.1-1000个，较佳地5-200个，更佳地为5-50个；

(ii)所述聚合物中的甲基数为：1000个亚甲基对应的甲基数为100-500个；

(iii)分子量300-500,000 g/mol；

(iv) 密度为0.75-0.91 g/mol。

在另一优选例中，所述的油状指在-50℃以上(较佳地-40℃以上)的全部或部分温度范围内，所述烯烃聚合物为油状。

在另一优选例中，所述油状烷烃混合物的倾点为-60℃至-20° C。

在另一优选例中，所述的油状烯烃聚合物或其氢化产物具有，其特征在于，所述的油状烯烃聚合物或其氢化产物含有选自下组的极性基团：羰基、羟基、-COOH、酯基-$COOR_{11}$、烷氧基-OR_{12}、胺基-$NR_{13}R_{14}$、酰胺基-$CONR_{15}R_{16}$、硫醚-SR_{17}、硒醚-SeR_{18}、-$PR_{19}R_{20}$、-$P(=O)R_{19}R_{20}$或其组合；其中，R_{11}和R_{12}独立地为C1-C10的烷基或C6-C20芳基；R_{13}、R_{14}、R_{15}、R_{16}、R_{17}或R_{18}独立地为氢或C1-C10的烷基或C6-C20芳基；R_{19}或R_{20}独立地为C1-C10的烷基或C6-C20芳基。

本发明的第七方面，提供了一种如本发明第六方面所述的油状烯烃聚合物或其加氢的氢化产物的用途，其特征在于，它被用作润滑油的基础油、润滑油的添加剂、增塑剂或树脂的加工助剂。

本发明的第八方面，提供了一种油状烷烃混合物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物中，1000个碳所含具有多末端的烷基侧链数为20-100个。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物是用如本发明第五方面所述方法得到的。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物是用乙烯作为聚合单体，通过如本发明第五方面所述的方法得到的。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物中，每 1000 个亚甲基对应的甲基数(CH_3)为 100-300 个。

在另一优选例中，1000 个碳对应的具有多末端的烷基侧链数为 40-70 个。

在另一优选例中，所述的聚合物中 1000 个碳所含仲丁基数目为 15-30。

在另一优选例中，所述的聚合物具有选自下组的支链：C1-C8 的直链或支链烷基。

在另一优选例中，所述的聚合物具有选自下组的支链：C3-C8 的直链或支链烷基。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物的倾点为-40～-20°C，优选为-60℃至-20°C。

在另一优选例中，所述的聚合物为无色透明油状物。

在另一优选例中，所述油状烷烃混合物的分子量为 500-50,000 克/摩尔，更优选为 500-10,000 克/摩尔。

在另一优选例中，所述油状烷烃混合物每 1000 个亚甲基对应的甲基数(CH_3)为 100-300 个。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物在 100 °C 下的运动粘度为 4-50 mm^2/s。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物的粘度指数（VI 值）为 160-300。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物表面张力大于 20 mM/m。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物的表面张力为 20 mM/m-40mM/m。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物密度为 0.75-0.91 g/mol。

在另一优选例中，所述的加氢的油状烷烃混合物的氧化安定性为高于 50 min，优选为高于 70 min，更优选为高于 90 min。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物在-50℃至 200℃温度范围内为无色透明油状物；优选地在-40℃至 50℃的温度范围内为无色透明油状物。

本发明的第九方面，提供了一种润滑油，所述的润滑油含有本发明第六方面所述的油状烯烃聚合物和/或其加氢的氢化产物(即油状烷烃混合物)，或本发明第八方面所述的油状烷烃混合物。在另一优选例中，所述该润滑油的粘度指数（VI 值）130-200。

在另一优选例中，所述润滑油含有 0.1-100wt%(较佳地 1-90wt%)所述油状烷烃混合物。

本发明的第九方面，提供了一种如本发明第二方面所述的配合物用作烯烃聚合的催化剂的用途。

在另一优选例中，所述的烯烃聚合是在均相条件下进行。

在另一优选例中，所述的催化剂被负载在无机载体或有机载体上。

应理解，在本发明范围内，本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合，从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅，在此不再一一累述。

附图说明

图 1 显示了本发明实例 125 中制备的聚合物核磁碳谱。

图 2 显示了本发明实施例 57 的配合物 2-9 的分子结构。

图 3 显示了本发明实例 198 中制备的聚合物核磁碳谱。

图 4 显示了本发明实例 201 中反应过程中釜内温度和乙烯流量随时间的变化情况。

图 5 显示了本发明实例 201 中制备的聚合物核磁碳谱。

图 6 显示了本发明实例 208 中制备的聚合物核磁碳谱。

图 7 显示了本发明实例 245 中制备的聚合物核磁碳谱。

图 8 显示了不同温度下样品 P1-hydrogenation、P2-hydrogenation 和 P3-hydrogenation（烷烃混合物）的运动剪切粘度随剪切速率的变化。

图 9 显示了本发明实施例 248 中制备的聚合物的实物图。

具体实施方式

本发明人经过广泛而深入的研究，制备了新颖的配体化合物、配合物和催化体系，从而实现高活性地催化非极性和/或含官能团的极性烯烃单体直接聚合得到高支化度的油状聚合物。本发明的催化剂技术能够制备一系列不同粘度的新型、清洁的油状烯烃聚合物，包括含极性官能团的聚烯烃油，大幅降低高品质润滑油的成本。在此基础上，发明人完成了本发明。

术语

除非特别说明，本发明所述的所有化合物中，未注明光学构型的手性中心可以为任意构型，如 R 型、S 型、外消旋等。

“烷基”指饱和的脂族烃基团，包括 1 至 10 个碳原子的直链和支链基团。优选含有 1 至 6 个碳原子的中等大小烷基，例如甲基、乙基、丙基、2-丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基等。更优选的是含有 1 至 4 个碳原子的低级烷基，例如甲基、乙基、丙基、2-丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。

“烯基”指具有碳碳双键(C=C)的不饱和脂族烃基团，包括含 2-10 个(较佳地 2-6 个)碳原子的直链和支链基团。

“炔基”指具有碳碳三键的不饱和脂族烃基团，包括含 2-10 个(较佳地 2-6 个)碳原子的直链和支链基团。

“环烷基”指 3 至 8 元全碳单环、全碳 5 元/6 元或 6 元/6 元稠合环或多环稠合环基团，其中一个或多个环可以含有一个或多个双键，但没有一个环具有完全共轭的 π 电子系统。环烷基实例有环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环己二烯基、金刚烷基、环庚烷基、环庚三烯基等。

“碳环”指环骨架皆为碳原子的饱和或不饱和环，其中一个或多个环可以含有一个或多个双键。

“杂环”指环骨架上至少存在一个选自下组的杂原子的饱和或不饱和环：N、S、O 或 P，其中一个或多个环可以含有一个或多个双键。

“5-7 元单环”指具有 5～7 元的单环(仅有一个环结构)，所述的单环可以是饱和或不饱和环，如环烷基、环烯基、芳环。

“双环或三环基团”指基团中含有两个或三个环结构的基团，如并环、螺环或桥环结构，例如吲哚基、喹啉基等。本发明中，优选的双环或三环基团为 8～20 元环。“含单环 A 的双环或三环基团”指所述的双环或三环基团中的一个或多个环为单环 A。

“芳环”指具有共轭的π电子系统的芳环，包括碳环芳基、杂芳基。

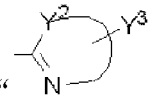
“杂芳基”指具有 1 个杂原子作为环原子，其余的环原子为碳的芳基，杂原子包括氧、硫、氮。所述环可以是 5 元或 6 元或 7 元环。杂芳基基团的实例包括但不限于呋喃基、噻吩基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、吡咯、N-烷基吡咯基。

“烷氧基”指-0-(烷基)。代表性实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

“卤素”指氟、氯、溴或碘。

本发明的配体化合物可以含有一个或多个不对称中心，并因此以消旋体、外消旋混合物、单一对映体、非对映异构体化合物和单一非对映体的形式出现。可以存在的不对称中心，取决于分子上各种取代基的性质。每个这种不对称中心将独立地产生两个旋光异构体，并且所有可能的旋光异构体和非对映体混合物和纯或部分纯的化合物包括在本发明的范围之内。本发明包括配体化合物的所有这种异构形式。本发明一些配体化合物可以以互变异构体形式存在，其具有或伴有一个或多个双键移位的不同的氢连接点。

如本文所用，术语“惰性溶剂”指不与即将与之混合的其它组分发生化学反应的溶剂。

特别地，在本发明中，形如“  ”的结构，表示 Y^3 为所述环上的任意(不限位置和数量)取代基，该取代基的位置和个数没有特别的限制，可以是任意符合本文中定义以及本领域公知的取代规律的取代基。

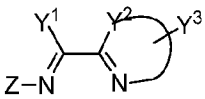
在本发明中，所述的“DME”是乙二醇二甲醚；所述的“OTf^-”是三氟甲磺酸根负离子；所述的“OAc^-”是醋酸根负离子；所述的“COD”是环辛二烯。

除非特别说明，本文中，“取代的”基团上的氢原子被选自下组的取代基取代：C1-C4 烷基和 C1-C4 卤代烷基、卤素、硝基、氰基、CF_3、-O-R_1、-N(R_2)$_2$、-Si(R_3)$_3$、-CH_2-O-R_8、-SR_9 或-CH_2-S-R_{10}，其中 R_1、R_2、R_3 各自独立地为 C1-C4 烷基或卤代烷基；而 R_8、R_9 和 R_{10} 分别为 C1-C8 烷基或苯基。

如本文所用，术语“多末端的烷基”指具有一个以上甲基的烷基基团，如叔丁基、异丙基等。

配体化合物

本发明提供了式 I 配体化合物。



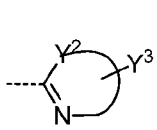
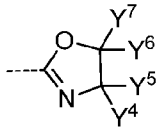
I

式中，各基团的定义如上所述。

较佳地，Y^1 选自下组：氢、甲基、三氟甲基、正丁基、正己基、苯基、C1-C4 烷基-苯基；其中，所述的苯基可以是被烷基、卤素、烷氧基、C1-C4 胺基、硝基、氰基、三甲

基硅基取代的苯基；所述的卤素包括氟、氯、溴或碘；所述的烷氧基优选甲氧基、乙氧基、异丙氧基；所述的烷基优选为 C1-C6 的烷基，更优选 C1-C4 的烷基，最优选甲基、乙基、异丙基和丁基，取代基团可在苯环的任何可被取代的位置。

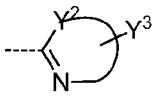
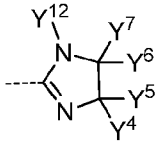
较佳地，Z 为异丙基、叔丁基、苯基、C1-C4 烷基-苯基；其中，所述的苯基可以是被烷基、卤素、烷氧基或烷氧基-烷基取代的苯基；所述的卤素包括氟、氯、溴或碘；所述的烷氧基优选甲氧基、乙氧基、异丙氧基；所述的烷基优选为 C1-C6 的烷基，更优选 C1-C4 的烷基，最优选甲基、乙基、异丙基和丁基，取代基团可在苯环的任何可被取代的位置。

较佳地，  为  ，其中 Y^4、Y^5、Y^6、Y^7 取代基为 C1-C4 烷基、C1-C4 烷氧基-烷基、苯基、C1-C4 烷基-苯基、或被 C1-C6 烷基、卤素、烷氧基取代的苯基；所述的卤素包括氟、氯、溴或碘；所述的烷氧基优选甲氧基、乙氧基、异丙氧基；所述的烷基优选 C1-C4 的烷基，最优选甲基、乙基、异丙基和丁基，取代基团可在苯环的任何可被取代的位置。

或 Y^4、Y^5 之中的一个与 Y^6、Y^7 之中的一个形成取代或未取代的苯基。

较佳地，Y^4 和 Y^5 可以与相邻的碳原子一起构成未取代或取代的 C5-C8 饱和碳环。

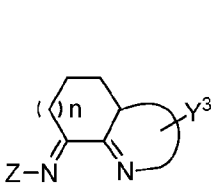
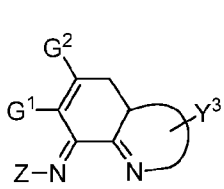
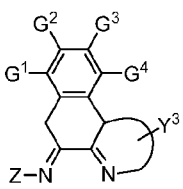
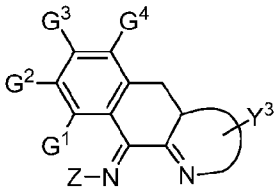
较佳地，Y^6 和 Y^7 可以与相邻的碳原子一起构成未取代或取代的 C5-C8 饱和碳环。

较佳地，  为  ，其中 Y^4、Y^5、Y^6、Y^7 取代基为异丙基、叔丁基、苯基、或被 C1-C6 烷基、卤素、烷氧基取代的苯基；所述的卤素包括氟、氯、溴或碘；所述的烷氧基优选甲氧基、乙氧基、异丙氧基；所述的烷基优选 C1-C4 的烷基，最优选甲基、乙基、异丙基和丁基，取代基团可在苯环的任何可被取代的位置；Y^{12} 为 H、C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基。或 Y^4、Y^5 之中的一个与 Y^6、Y^7 之中的一个形成取代或未取代的苯基。

较佳地，Y^4 和 Y^5 可以与相邻的碳原子一起构成未取代或取代的 C5-C8 饱和碳环。

较佳地，Y^6 和 Y^7 可以与相邻的碳原子一起构成未取代或取代的 C5-C8 饱和碳环。

在另一优选例中，式 I 化合物具有以下结构：

 、  、  或 

其中，

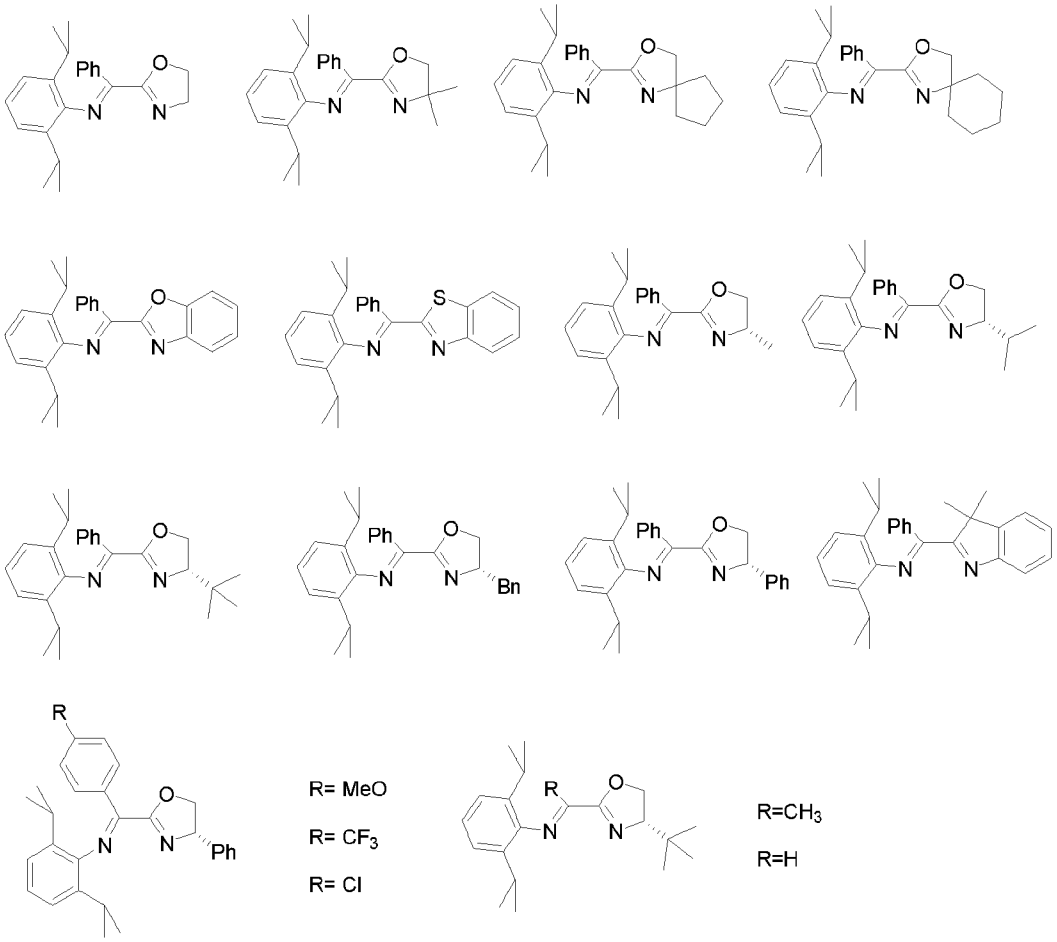
Y^3、Z、G^1、G^2、G^3 和 G^4 的定义如上文中所述；

n 为 0、1、2 或 3。

所述的烷基可以是取代的烷基，优选的取代基为卤素、烷氧基、苯氧基；所述的卤素包括氟、氯、溴或碘；所述的烷氧基优选甲氧基、乙氧基、异丙氧基，更优选甲氧基。

一类特别优选的配体包括实施例 1～48 中所示的配体 L1-1～L1-48。

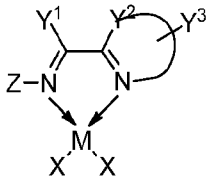
本发明中，最为优选的配体结构包括：



配合物

在本发明中，式 I 化合物可以与二价镍或二价钯金属盐作用形成相应的镍或钯配合物。

在本发明中，优选式 II 的配合物：



II

式中，各基团的定义如上所述。

X 可以为卤素、C1-C4 烷基、C2-C6 烯基、烯丙基()、苄基；所述的 C1-C4 烷基优选甲基；所述的卤素优选溴、氯或碘。

在另一优选例中，X 为氯、溴、碘、甲基、烯丙基()或苄基。

在另一优选例中，X 为氯、溴或碘。

在本发明中，可在惰性溶剂中，将本发明的配体化合物 I 与相应的二价金属前体进行反应，从而形成配合物。

在本发明中，所述的二价镍或二价钯金属盐作为反应的金属前体包括：$NiCl_2$、$NiBr_2$、NiI_2、(DME)$NiBr_2$、(DME)$NiCl_2$、(DME)NiI_2、$PdCl_2$、$PdBr_2$、$Pd(OTf)_2$ 和 $Pd(OAc)_2$。

本发明的金属配合物可以在助催化剂作用下催化乙烯、丙烯、丁烯、以及 C4-C20 的端烯烃、内烯烃、双烯烃或其混合物聚合得到油状的聚合物；也可以催化上述简单烯烃、双烯烃等简单烯烃与含极性官能团的极性单体一起聚合，得到含官能团的功能化聚烯烃油。

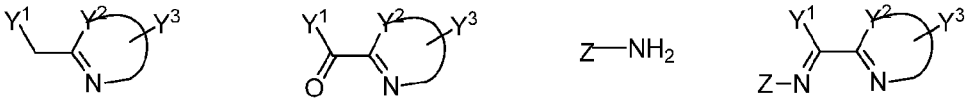
配体化合物和配合物的制备

本发明还提供了式 I 配体化合物的合成，包括步骤：

(a) 由相应的杂环化合物 A 氧化获得 B。

(b) 由 B 与胺化合物 C 反应获得配体 I。

所述的化合物 A、B、C 具有如下所示的结构式。



具体地，杂环化合物 A 在惰性有机溶剂中用碱拔氢，然后通氧气、空气或利用其它氧化试剂将生成的负离子氧化成化合物 B。惰性溶剂中化合物 B 在促进缩合反应的催化剂作用下与化合物 C 缩合得到配 I。所述的惰性溶剂包括醇、芳香烃、脂肪烃、卤代烃、醚、酯类溶剂，优选芳香烃类溶剂，例如甲苯、二甲苯、三甲苯等。所述的促进缩合反应的催化剂包括甲酸、醋酸、对甲苯磺酸、$TiCl_4$、原硅酸酯。

所述步骤(a)优选在惰性溶剂中分别反应 3-48 小时。

所述步骤(b)中优选需要加入相当于反应物的摩尔比为 0.001-100%相应的促进缩合反应的催化剂，其中优选醋酸、对甲苯磺酸、$TiCl_4$、原硅酸酯。

所述步骤(b)中优选化合物 B 与 C 的比例为(0.7-1.2):1。

所述步骤(a)中优选的惰性溶剂是乙醚或四氢呋喃。

所述步骤(b)优选的惰性溶剂是醇、芳香烃、脂肪烃、卤代烃、醚、酯类溶剂。

步骤(a) 生成的 B 分离提纯后或者不分离提纯直接进行步骤(b)。

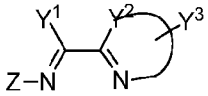
本发明还提供配合物的制备方法。以镍配合物为例，可以在无水无氧的条件下，由化合物 I 与金属盐，包括 $NiCl_2$、$NiBr_2$、NiI_2 或(DME)$NiBr_2$、(DME)$NiCl_2$、(DME)NiI_2 在惰性溶剂中作用得到。所述的惰性溶剂可以是常规用到的、不影响该反应进行的任何溶剂，包括醇、芳香烃、脂肪烃、卤代烃、醚、酯类、腈类溶剂，优选卤代烃类溶剂，其中在卤代烃和脂类溶剂中可以取得更优的结果，较佳的例子有二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙酸乙酯、四氢呋喃。

其中，Y^1-Y^{12}，Z，X 的定义如前所述。DME 是指乙二醇二甲醚；当 X 为烃基时，例如为甲基或苄基时，常常可以由相应的氯化物或溴化物 II 与甲基格氏试剂或苄基格氏试剂在常规的类似反应的反应条件下作用得到，且无论配合物 II 中 X 是卤素或者烃基或者其他任何可以与镍金属配位的基团，例如含氮化合物、含氧化合物，只要该配合物在烷基铝的作用下可以形成 Ni-C 键或者 Ni-H 键，即可以实现这个催化作用，这些化合物在催化乙烯聚合的过程中均具有相同的活性中心，并因此而表现出相同或相似的性质。

催化体系和应用

本发明提供了一种可催化烯烃聚合得到高支化度烷烃混合物的催化体系，所述的催化

体系由包含 1) 镍、钯金属盐与式 I 所示的配体形成的配合物；2) 氢化体系。



I

式中，各基团的定义如上所述。

由上述的催化剂以及加氢催化剂一起组成的催化体系可以实现由乙烯直接制备高支化烷烃。所述的高支化烷烃是指聚合物链中每 1000 个亚甲基对应的甲基数为 100-500、溴值低于 0.5g/100g 的脂肪烃。通常，该方法包含以下两个步骤，

(1)上述的金属配合物和助催化剂共同作用，由烯烃直接制备高支化的油状聚烯烃。

(2)对步骤(1)获得的油状聚烯烃进行加氢反应，从而获得加氢的油状烷烃混合物。

所述的金属配合物为化合物 I 与二价镍或钯形成的配合物，优选结构式 II 所示的镍配合物。

所述的助催化剂为可促进该催化反应的试剂，可以是烷基铝化合物或者有机硼试剂。

所述的烷基铝化合物包括任何一种含有碳-铝键的化合物，包含甲基铝氧烷(MAO)、MMAO、三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氯化铝、乙基二氯化铝等。其中助催化剂中铝与催化剂中镍或钯的摩尔比为 10-5000；甲基铝氧烷、MMAO 或烷基铝试剂作为助催化剂均可以实现帮助镍或钯配合物催化乙烯聚合得到油状聚乙烯，而且甲基铝氧烷或烷基铝试剂的结构不会影响这种助催化作用，只是所得到的聚合物的支化度或分子量会因助催化剂的结构而有所差异，其中在甲基铝氧烷和二乙基氯化铝、乙基二氯化铝中可以取得最优的结果。在另一种情况下，$AlCl_3$ 单独或与烷基铝化合物一起起到助催化作用，也可以起到理想的效果。

所述的步骤(1)中，所述的金属配合物可以是预先制备完毕后加入反应体系的，也可以是原位(*in situ*)制备的。即，既可以在体系中直接加入金属配合物，也可以在体系中加入用于制备所述的金属配合物的本发明的配体以及金属前体，使其在反应过程中生成金属配合物。

本发明的高支化聚乙烯，可通过氢化，形成高支化烷烃。

所述的高支化聚乙烯的结构由 ^{13}C NMR 和高温 GPC 测得的分子量与高温激光光散射测得的实际分子量对比确定。所述的高支化烷烃分子量在 500 至 50 万克/摩尔之间，为澄清透明的油状物。

视具体要求，步骤(1)中乙烯与镍或钯配合物和烷基铝化合物在惰性溶剂中接触的时间可以在 0.5 小时至 72 小时范围内变化，反应温度的变化范围为 0-100 度，压力(指表压)变化范围为 0.1-3 Mpa(1-30 个大气压)。

步骤(2)中，将步骤（1）中得到的高支化油状聚乙烯与还原试剂作用或者在一种或多种还原催化剂的共同作用下将油状聚乙烯与氢气接触，得到高支化油状烷烃混合物的溴值低于 0.5g/100g。还原催化剂可以是任何可以促进该氢化过程的催化剂，优选自 Pd/C，$Pd(OH)_2$，PtO_2，铑、镍、钌等氢化催化剂，还原试剂包括常规的可以将双键还原的任何试剂，主要有硼烷化合物、三乙基硅烷等。

在另一优选例中，在步骤(1)和步骤(2)之间还包括步骤：分离油状烯烃聚合物。

在另一优选例中，在步骤(1)之中还同时进行加氢反应。

在另一优选例中，步骤(2)可以在惰性溶剂中进行或直接以油状烯烃聚合物为溶剂进行加氢反应；步骤(1)可以在惰性溶剂中进行或以油状烯烃聚合物(如油状聚乙烯)为溶剂进行聚合。

具体的，步骤(2)还可以通过如下方式完成：a) 在进行步骤(1)时，同时通入氢气，从而直接得到高支化油状烷烃；b) 在进行步骤(1)后，不进行处理，在聚合体系中通入氢气，从而得到高支化油状烷烃；c) 在进行步骤(1)后，不进行处理，直接在聚合体系中加入一种或多种还原催化剂进行氢化，从而得到高支化油状烷烃；d)在进行步骤(1)后，将油状烯烃聚合物分离并进行加氢反应。

上述反应可在惰性溶剂中完成，优选醇、烷烃、芳香烃和卤代烃，其中步骤(1)中优选 C5-C12 的饱和烃，例如己烷、庚烷；卤代烃，例如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷；芳香烃，例如甲苯、二甲苯。步骤(2)中优选 C5-C12 的饱和烃，例如己烷、庚烷；卤代烃，例如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷；芳香烃，例如甲苯、二甲苯。

除了非极性单体之外，通过调整催化剂中取代基团的结构，该催化体系还可以高效地催化极性单体进行催化聚合，或对极性单体与非极性单体的任意组合进行催化聚合，从而得到含官能团的功能化油状聚合物。

本发明的烯烃聚合物具有高度的支化，优选为树枝状或球形、类球形的聚合物，该聚合物同样可以通过氢化步骤(2)获得高支化的烷烃。

在另一优选例中，在步骤(1)之中，还同时进行加氢反应；在另一优选例中，步骤(2)可以在惰性溶剂中进行或直接以油状聚烯烃为溶剂进行加氢反应；步骤(1)可以在惰性溶剂中进行或以油状聚烯烃为溶剂进行聚合。

除乙烯外，其它用于本发明中使用的烯烃可以是双键在端基或为内烯烃，均不影响催化效果。所说的内烯烃是指双键在除端基之外的任意位置，在应用中同一种烯烃的内烯烃可以是多种异构体的混合物或单一一种内烯烃，例如，对于丁烯而言，可以有 1-C4，2-C4，其中 2-C4 又有顺式和反式两种异构体，使用中可以不局限于只用 1-C4 或顺式 2-C4 或反式 2-C4，可以同时使用一种或几种异构体的混合物而不会对上述的聚合产生影响。

油状烯烃聚合物和油状烷烃混合物

本发明公开的催化剂可以应用于目前工业上已经使用的各种乙烯、丙烯、丁烯聚合的工艺设备和常用的还原工艺设备。可以使用均相条件也可以负载于有机载体或无机载体后在非均相条件下使用。

本发明还提供了一种油状烯烃聚合物及其制备方法。本发明的油状聚乙烯是高支化的；并且所述的高支化指聚乙烯中 1000 个亚甲基(CH_2)对应的甲基数为 100-500 个。

在本发明中，以乙烯为例，代表性的制备方法包括步骤：

(a)将本发明配合物作为烯烃聚合催化剂存在下在 0-100℃、压力(表压) 变化范围为 0.1-3 Mpa(1-30 个大气压)，对乙烯进行催化聚合，从而形成油状聚乙烯。

较优的，该步骤中还存在助催化剂；更佳地，所述的助催化剂选自下组：烷基铝试剂(如烷基铝氧烷，二乙基氯化铝和乙基二氯化铝)；其中助催化剂铝与催化剂中镍的摩尔比为 10-5000。

在另一优选例中，步骤(a)在选自下组的聚合溶剂下进行：甲苯、正己烷、二氯甲烷、

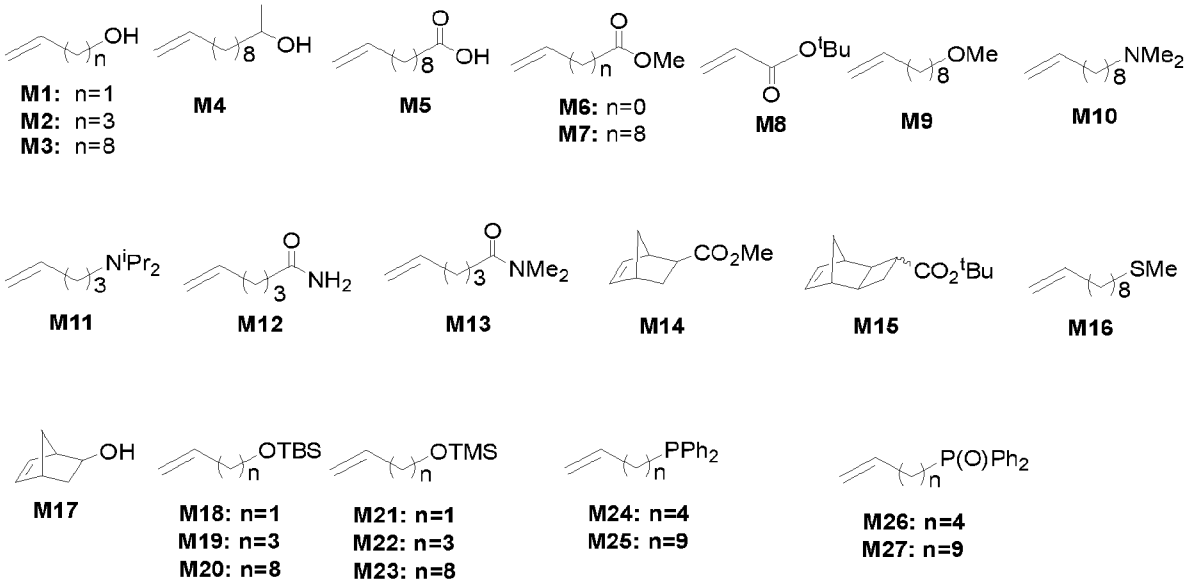
1,2-二氯乙烷、氯苯、四氢呋喃或其组合。

在一个优选例中，所述的助催化剂可以是 MAO 或 MMAO、烷基铝或有机硼试剂。其中助催化剂与催化剂中镍或钯的摩尔比为 10-5000。

由于这类镍、钯配合物在反应过程具有以下特点：1)可以进行快速的 β-H 消除生成含双键的聚烯烃和含 Ni(Pd)-H 键的活性物种；2)含 Ni(Pd)-H 键的活性物种与 α-烯烃的重新再配位、插入得到 Ni(Pd)-C 键；3)得到的 Ni(Pd)-C 键再次与体系中的乙烯开始聚合反应；4)最终通过 β-H 消除终止催化循环反应。所以生成的聚合物含有大量的支链，支链的总数由 ^{13}C NMR 通过判断 CH_2 和 CH_3 的信号(积分面积)可以做出定量的分析。而且由于终止催化循环的方式是金属的 β-H 消除，所以不可避免地聚合物链中含有双键。

在本发明中，代表性的制备方法中步骤(a)还可以是将本发明配合物作为烯烃聚合催化剂存在下在 0-100℃、压力(表压) 变化范围为 0.1-3 MPa(1-30 个大气压)，对丙烯、丁烯或乙烯、丙烯、丁烯、C4-C20 的端烯烃、内烯烃、双烯烃或其混合物以及含极性官能团的极性单体的任意组合进行催化聚合，从而形成含有或者不含有官能团的油状聚烯烃，可以根据油的用途选择合适的单体和催化剂制备得到不同结构的产品。极性基团可以是选自下组：羰基、羟基、-COOH、酯基-$COOR_{11}$、烷氧基-OR_{12}、胺基-$NR_{13}R_{14}$、酰胺基-$CONR_{15}R_{16}$、硫醚-SR_{17}、硒醚-SeR_{18}、-$PR_{19}R_{20}$、-$P(=O)R_{19}R_{20}$ 或其组合；其中，R_{11} 和 R_{12} 独立地为 C1-C10 的烷基或 C6-C20 芳基；R_{13}、R_{14}、R_{15}、R_{16}、R_{17} 或 R_{18} 独立地为氢、C1-C10 的烷基，或 C6-C20 芳基；R_{19} 或 R_{20} 独立地为 C1-C10 的烷基或 C6-C20 芳基。

在另一优选例中，所述的极性单体选自下组：



此外，所述的方法在步骤(a)之前还包括将所述的含官能团的极性烯烃单体和助催化剂进行混合，形成混合物，然后将所述混合物用于步骤(a)；

或用所述的含官能团的极性烯烃单体与官能团保护试剂进行反应，形成官能团受保护的极性单体，然后所述受保护的极性单体用于步骤(a)。

在另一优选例中，所述的官能团保护试剂选自下组：TBS、TES、TBDPS、TMS、$AlEt_3$、Al^tBu_3、甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、丁基铝氧烷、MMAO，或其组合。

在另一优选例中，所述的助催化剂选自下组：烷基铝试剂、烷基铝氧烷试剂、弱配位阴离子或其组合。

在另一优选例中，所述的烷基铝试剂选自下组：$AlMe_3$、$AlEt_3$、Al^iBu_3，或 $AlEt_2Cl$。

在另一优选例中，所述的烷基铝氧烷试剂选自下组：MMAO 或 MAO。

在另一优选例中，所述的弱配位阴离子选自下组：$[B(3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3)_4]^-$或$^-OSO_2CF_3$。

在另一优选例中，所述的“MMAO”指改性的甲基铝氧烷(Akzo Chemical 公司产品)。

在另一优选例中，所述的烯烃是含官能团的极性烯烃单体、非极性烯烃单体、或其组合。

在另一优选例中，所述的非极性单体包括：乙烯、丙烯、丁烯或其任意组合。

在另一优选例中，所述的烯烃是乙烯、丙烯和/或丁烯与其它 C5-C20 烯烃的任意组合。

在另一优选例中，所述油状烯烃聚合物是高支化的；更佳地，所述的高支化指聚合物中1000 个亚甲基(CH_2)对应的甲基数为 100-500 个。

在另一优选例中，步骤(a)中还存在助催化剂。

更佳地，所述的助催化剂选自下组或其组合：烷基铝试剂(如烷基铝氧烷，二乙基氯化铝和乙基二氯化铝)。

在另一优选例中，步骤(a)的反应温度为 0-100℃。

在另一优选例中，步骤(a)的反应条件为：压力(表压)0.1-3 MPa，助催化剂为烷基铝氧烷或二乙基氯化铝，其中助催化剂铝与催化剂的摩尔比为 10-5000。

在另一优选例中，步骤(a)在选自下组的聚合溶剂下进行：甲苯、正己烷、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、氯苯、四氢呋喃或其组合。

在另一优选例中，步骤(a)可以在油状聚乙烯或油状烷烃混合物中进行。

在另一优选例中，所述方法还包括步骤：

(b) 对步骤(a)获得的油状聚烯烃进行加氢反应，从而获得加氢的油状烷烃混合物。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物的溴值小于 0.5 g/ 100 g。

在另一优选例中，在步骤(a)和步骤(b)之间还包括步骤：分离油状聚烯烃。

在另一优选例中，在步骤(a)之中同时进行加氢反应。

在另一优选例中，步骤(b)可以在惰性溶剂中进行或直接以油状聚烯烃为溶剂进行加氢反应。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物是本发明的油状聚烯烃的加氢产物。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物是油状聚乙烯的加氢产物。

在另一优选例中，所述的油状烯烃聚合物或其氢化产物具有选自下组的一个或多个特性：

(i)所述聚合物中极性基团的数量为：1000 个碳对应的极性基团数为 0.1-1000 个，较佳地 5-200 个，更佳地为 5-50 个；

(ii)所述聚合物中的甲基数为：1000 个亚甲基对应的甲基数为 100-500 个；

(iii)分子量 300-500,000 g/mol；

(iv) 密度为 0.75-0.91 g/mol。

在另一优选例中，所述的油状指在-50℃至 70℃(较佳地-40 ℃至 50 ℃，更佳地-40℃至 35℃)的全部或部分温度范围内，所述烯烃聚合物为流动性很好、无色透明的油状物。

本发明还提供一类高支化油状烷烃混合物，所述混合物是本发明油状聚烯烃的加氢产物，其中油状聚烯烃包括油状聚乙烯、油状聚丙烯、油状聚丁烯或上述的混合气体在催化剂作用下得到的油状共聚物。本发明的油状烷烃混合物的分子量为 500-500,000 克/摩尔，

每 1000 个亚甲基（CH_2)对应的甲基数(CH_3)为 100-500 个。另一优选例中，油状烷烃混合物的分子量为 500-50,000 克/摩尔；更佳的，油状烷烃混合物的分子量为 500-10,000 克/摩尔，每 1000 个亚甲基(CH_2)对应的甲基数(CH_3)为 100-300 个，倾点低于-20 °C。

在另一优选例中，所述的油状烯烃聚合物或其氢化产物具有选自下组的一个或多个特性：

(i)所述聚合物中的甲基数为：1000 个亚甲基对应的甲基数为 100-500 个；

(ii)分子量 300-500,000 g/mol；

(iii) 密度为 0.75-0.91 g/mol。

在另一优选例中，所述的油状烯烃聚合物或其氢化产物 1000 个亚甲基对应的甲基数为 100-300 个，较佳地为 150-300。

在另一优选例中，所述的油状烯烃聚合物或其氢化产物 1000 个亚甲基对应的支链数为 100-300 个，较佳地为 150-300。其中的支链类型有甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基以及其它四个碳(优选 4-8 个)以上的支链烷基。

在另一优选例中，1000 个碳对应的具有多末端的烷基侧链数为 40-70 个。

在另一优选例中，所述的聚合物具有选自下组的支链：C3-C8 的直链或支链烷基。

在另一优选例中，所述的聚合物具有多末端的烷基侧链为仲丁基，且 1000 个碳对应的仲丁基数目为 15-30。

在另一优选例中，所述的油状指在-50℃以上(较佳地-40℃至 50℃，更佳地-40℃至 35℃)的全部或部分温度范围内，所述烯烃聚合物为油状。

在另一优选例中，该发明所得油状烯烃聚合物或其加氢的氢化产物具有 100 °C 运动粘度 4-50 mm^2/s，粘度指数（VI 值）160-300，表面张力大于 20 mM/m。其中运动粘度测试方法参照 GB/T 265-1988(2004)，粘度指数（VI 值）测试方法参照 GB/T 1995-1998(2004)。

在另一优选例中，该发明所得油状烯烃聚合物的氢化产物具有优越的氧化安定性(50min 以上)。氧化安定性（旋转氧弹法）的测试采用 SH/T 0193-2008 测试方法。

在本发明的优选实施例中，所得到的油状烯烃混合物在倾点之上为无色透明的液体。在惰性气体氛围中，可以在高温下，优选高于 300℃时稳定存在(不发生氧化等反应)。

为了提高其相应的物理性能，这类高支化的饱和烷烃可以在使用中添加各种填加剂或增强剂，例如防冻液、烷基萘等。此外，这类高支化的饱和烷烃还可以作为添加剂改善树脂的加工性能，例如作为聚合物加工过程中的增塑剂。在另一优选例中，所述润滑油含有 0.1-100wt%(较佳地 1-90wt%)所述油状烷烃混合物。

所述的聚合中，所述的金属配合物也可以是原位(*in situ*)制备的。即，(i)在有机溶剂中先后加入所需要的配体和金属盐；(ii)反应液搅拌 0-72 h 后将全部或者部分溶液单独或者与助催化剂一起与烯烃接触，催化烯烃聚合得到油状聚合物；或者当部分或者全部烯烃单体含有极性官能团时，所述的方法在步骤(i)之前还包括将所述的极性烯烃单体和助催化剂进行混合，形成混合物，然后将所述混合物用于步骤(i)；或用所述的极性烯烃单体与官能团保护试剂进行反应，形成官能团保护的极性烯烃单体，然后所述受保护的极性烯烃单体用于步骤(i)。

无论原位制备金属配合物还是先制备、分离金属配合物后再利用该配合物实施所需要的聚合都不影响聚合效果，在相同的聚合工艺和聚合条件下均可以得到同样的产品。

本发明的主要优点包括：

(a)利用新型催化剂体系，高活性地实现了由简单烯烃单体，如乙烯，直接得到高支化度的油状烷烃，并大幅降低成本。

(b) 本发明的催化剂体系可以催化含官能团的极性烯烃单体的聚合，因此得到烯烃聚合物可具有各种不同的极性基团，可适用于不同的场合。

(c)本发明公开的高支化烷烃混合物具有低溴值、高粘度指数，可用于高级润滑油的基础油或加工助剂。

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明，否则百分比和份数是重量百分比和重量份数。

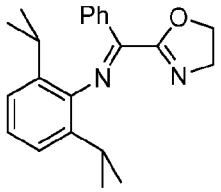
动力学试验表明催化剂的稳定性好，至少 3 小时内活性几乎不衰减。

从聚合物 ^{13}C 谱可以看出聚合物的支链类型十分丰富，具体的支链类型分析见参考文献：Galland, G. B.; de Souza, R. F.; Mauler, R. S.;Nunes, F. F. *Macromolecules* 1999, 32, 1620.和 Wiedemann, T.; Voit, G.; Tchernook, A.; Roesle, P.; Gottker-Schnetmann, I.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 2078。

配体制备

实施例 1

配体 L1-1 的合成



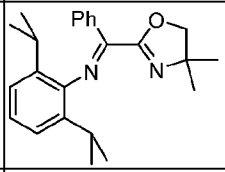
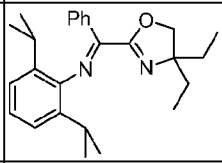
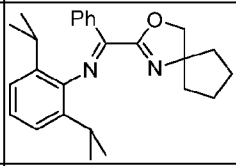
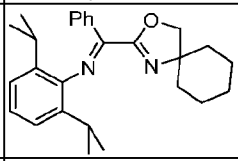
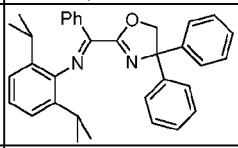
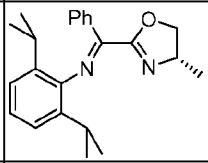
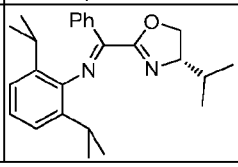
(1) 100mL 蛋形瓶中，加入苯乙酸 (2.72 g, 20mmol)，乙醇胺 (1.22 g, 20mmol)，二甲苯(50mL)，170℃回流分水，NMR 跟踪反应结束后，旋蒸浓缩，减压蒸馏，得 2-苄基-4,5-二氢噁唑，产物为淡黄色液体，收率为 63 %。^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 7.31-7.24 (5 H, m), 4.22 (2 H, t), 3.82 (2 H, t), 3.60 (2 H, s)。

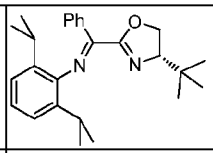
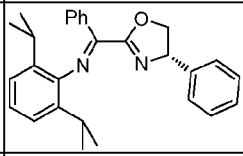
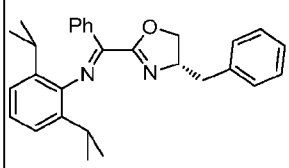
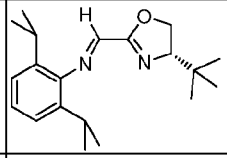
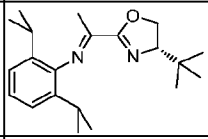
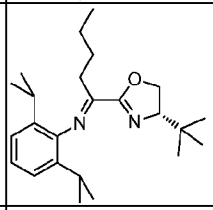
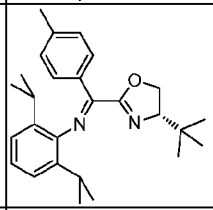
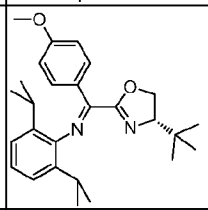
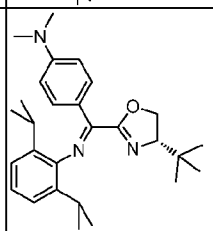
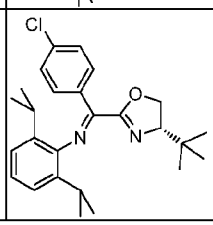
(2) 100mL 干燥的反应瓶中，加入干燥的四氢呋喃(50mL)，加入二异丙胺 (1.70 mL, 12 mmol)，冰水浴下滴加 2.4 M 的正丁基锂(5 mL, 12 mmol)，滴加完毕恢复室温反应 2 小时。然后在干冰-丙酮浴下，将 2-苄基-4,5-二氢噁唑(1.61 g, 10.0 mmol)的四氢呋喃溶液用注射泵滴加到制备好的 LDA 溶液中，滴加完毕在干冰-丙酮浴下反应 3 小时，最后在干冰-丙酮浴下通氧气，TLC 跟踪反应至结束。加入饱和硫代硫酸钠溶液淬灭反应，乙醚萃取，无水硫酸钠干燥，抽滤，旋转浓缩，硅胶柱层析(三乙胺润柱, 乙酸乙酯/石油醚=1/20)，得到 2-苯甲酰基-4,5-二氢噁唑，产物为黄色液体，收率为 71%。^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ=8.31 (2 H, dd), 7.63 (1 H, m), 7.49 (2 H, m) , 4.49 (1 H, dd), 4.20 (1 H, dd), 3.74 (2 H, m)。

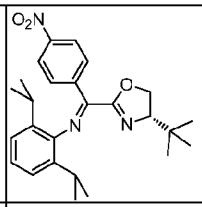
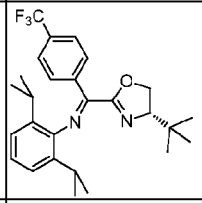
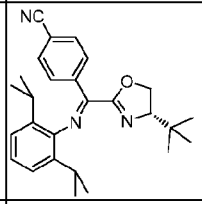
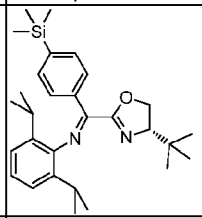
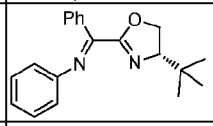
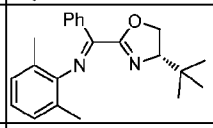
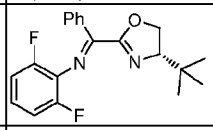
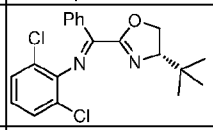
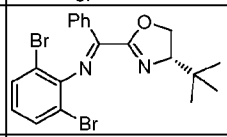
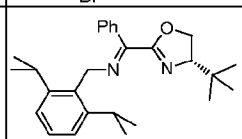
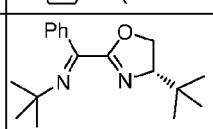
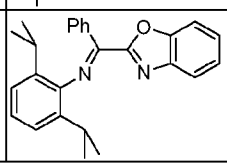
(3)50 mL 反应管中，加入 2-苯甲酰基-4,5-二氢噁唑(0.88 g, 5.0 mmol)，加入二氯甲烷 25 mL，加入四氯化钛 (0.6 mL, 5.5 mmol)，然后加入 2,6-二异丙基苯胺 (0.94 mL, 5.0 mmol)，再加入三乙胺 (1.05 mL, 7.5 mmol)，TLC 跟踪反应至结束。加入饱和碳酸氢钠溶液淬灭反应，硅藻土过滤，二氯甲烷萃取，无水硫酸钠干燥，抽滤，旋转浓缩，中性氧化铝柱层析(乙酸乙酯/石油醚=1/30)得粗产物，再用甲醇重结晶得到配体 **L1-1**，为黄色固体，收率为 38%。^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 8.01 (2 H, dd), 7.50(3 H, m), 7.05 (3 H, m), 4.56 (0.5 H, t), 4.18 (0.5 H, t), 4.01 (1.5 H, t), 3.82 (1.5 H, t), 2.86 (2 H, m),1.19 (4.5 H, d) ,1.14 (1.5H, d), 1.11 (4.5 H, d), 0.86 (1.5 H, d)。

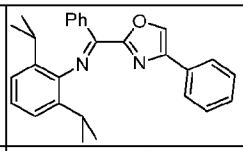
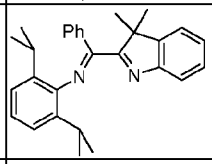
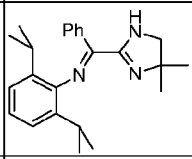
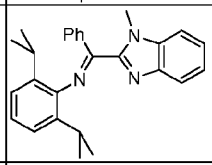
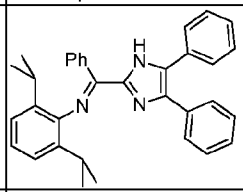
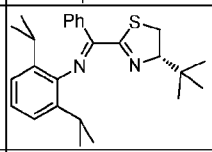
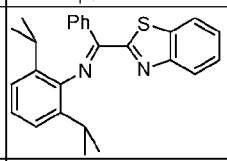
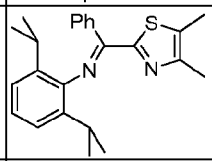
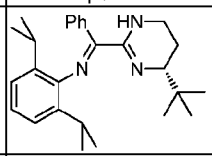
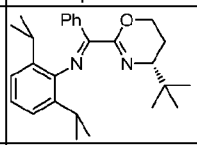
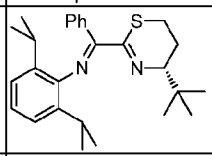
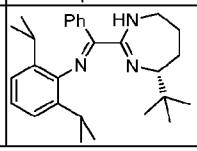
在实施例 2-48 中，采用不同的外消旋或光学纯的原料，替换实施例 1 中相应的原料，从而制得配体 **L1-2** 至 **L1-48**，所有结果总结在表 1 中。

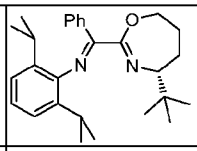
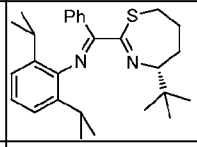
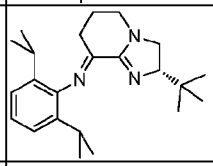
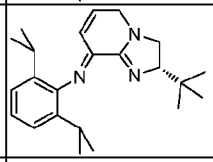
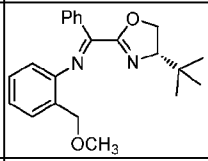
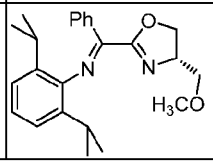
表 1

实施例	编号	配体结构	结构表征(核磁氢谱或元素分析)
2	L1-2		^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 8.00 (2 H, d), 7.50(3 H, m), 7.05 (3 H, m), 3.68 (2 H, s), 2.89 (2 H, m), 1.21 (6 H, d), 1.09 (12 H, d).
3	L1-3		^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 7.98 (2 H, d), 7.52(3 H, m), 7.05 (3 H, m), 3.83 (2 H, s), 2.87 (2 H, m), 1.34 (4 H, q), 1.21 (6 H, d), 1.09 (6 H, d), 0.90 (6 H, t).
4	L1-4		^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 8.00 (2 H, d), 7.50(3 H, m), 7.05 (3 H, m), 3.68 (2 H, s), 2.89 (2 H, m), 1.21 (6 H, d), 1.09 (12 H, d).
5	L1-5		^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 8.00 (2 H, d), 7.49(3 H, m), 7.05 (3 H, m), 3.71 (2 H, s), 2.89 (2 H, m), 1.64-1.08 (22 H, m).
6	L1-6		^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 7.91 (2 H, d), 7.50(1 H, t), 7.43(2 H, t), 7.20 (6 H, m), 7.10 (3 H, m), 6.95 (4 H, dd), 4.60 (2 H, s), 2.93 (2 H, dt), 1.10 (12 H, dd).
7	L1-7		^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 8.01 (2 H, dd), 7.51(3 H, m), 7.05 (3 H, m), 4.15(2 H, ddd), 3.51 (2 H, dd), 2.89 (2 H, m), 1.21 (6H, dd),1.10 (6 H, dd) ,0.97. (3H, d).
8	L1-8		^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 7.99 (2 H, dd), 7.48(3 H, m), 7.03 (3 H, m), 4.13(1 H, t), 3.90 (1 H, dd), 3.71 (1 H, t), 2.89 (2 H, m), 1.42 (1H, m),1.15 (12 H, ddd) ,0.67 (6H, m).

9	L1-9		^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 7.97 (2 H, d), 7.49(3 H, m), 7.02 (3 H, m), 4.13 (1 H, dd), 3.87 (2 H, dt),2.89 (2 H, m), 1.15 (12 H, ddd), 0.60 (9 H, s).
10	L1-10		^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 8.05 (2 H, d), 7.52(3 H, m), 7.15(6 H, m), 6.59 (2 H, d), 5.21 (1 H, t), 4.54 (1 H, t), 3.85 (1 H, t),2.92 (2 H, dq), 1.12 (12 H, m).
11	L1-11		^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ= 7.96 (2 H, dd), 7.48(3 H, m), 7.12 (3 H, m), 7.06 (6 H, m), 4.34(1 H,dd), 3.99 (1 H, t), 3.72 (1 H, t), 2.85 (3 H, m),2.10 (1 H, dd), 1.21 (6 H, dd),1.11 (6 H, dd).
12	L1-12		Anal. Calcd. For $C_{20}H_{30}N_2O$: C, 76.39; H, 9.62; N, 8.91. Found：C, 76.02；H, 9.60; N, 8.64.
13	L1-13		Anal. Calcd. For $C_{21}H_{32}N_2O$: C, 76.78; H, 9.82; N, 8.53. Found：C, 76.37；H, 9.59; N, 8.38.
14	L1-14		Anal. Calcd. For $C_{24}H_{38}N_2O$: C, 77.79; H,10.34; N, 7.56. Found：C, 77.82；H, 10.60; N, 7.64.
15	L1-15		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{36}N_2O$: C, 80.15; H, 8.97; N, 6.92. Found：C, 79.89；H, 9.10; N, 6.75.
16	L1-16		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{36}N_2O_2$: C, 77.10; H, 8.63; N, 6.66. Found：C, 77.01；H, 8.42; N, 6. 49.
17	L1-17		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{39}N_3O$: C, 77.55; H,9.07; N, 9.69. Found：C, 77.23；H, 8.94; N, 9. 47.
18	L1-18		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{33}ClN_2O$: C, 73.48; H, 7.83; N, 6.59. Found：C, 73.09；H, 7.60; N, 6.57.

19	L1-19		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{33}N_3O_3$: C, 71.70; H, 7.64; N, 9.65. Found: C, 71.51; H, 7.42; N, 9. 45.
20	L1-20		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{33}F_3N_2O$: C, 70.72; H, 7.25; N, 6.11. Found: C, 70.54; H, 7.02; N, 6. 05.
21	L1-21		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{33}N_3O$: C, 78.03; H,8.00; N, 10.11. Found: C, 77.93; H, 8.04; N, 9. 97.
22	L1-22		Anal. Calcd. For $C_{29}H_{42}N_2OSi$: C, 75.27; H,9.15; N, 6.05. Found: C, 75.23; H, 8.87; N, 5. 95.
23	L1-23		Anal. Calcd. For $C_{20}H_{22}N_2O$: C, 78.40; H,7.24; N, 9.14. Found: C, 78.21; H, 6.98; N, 9. 03.
24	L1-24		Anal. Calcd. For $C_{22}H_{26}N_2O$: C, 79.00; H,7.84; N, 8.38. Found: C, 78.76; H, 7.91; N, 8.28.
25	L1-25		Anal. Calcd. For $C_{20}H_{20}F_2N_2O$: C, 70.16; H,5.89; N, 8.18. Found: C, 70.21; H, 6.04; N, 8. 15.
26	L1-26		Anal. Calcd. For $C_{20}H_{20}Cl_2N_2O$: C, 64.01; H,5.37; N, 7.46. Found: C, 63.91; H, 5.04; N, 7. 21.
27	L1-27		Anal. Calcd. For $C_{20}H_{20}Br_2N_2O$: C, 51.75; H,4.34; N, 6.03. Found: C, 51.21; H, 4.15; N, 6. 00.
28	L1-28		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{36}N_2O$: C, 80.15; H,8.97; N, 6.92. Found: C, 79.92; H, 8.78; N, 6.40.
29	L1-29		Anal. Calcd. For $C_{18}H_{26}N_2O$: C, 75.48; H,9.15; N, 9.78. Found: C, 75.21; H, 8.98; N, 9.32.
30	L1-30		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{26}N_2O$: C, 81.64; H,6.85; N, 7.32. Found: C, 81.21; H, 6.57; N, 7. 08.

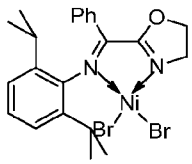
31	L1-31		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{28}N_2O$: C, 82.32; H,6.91; N, 6.86. Found: C, 82.15; H, 6.59; N, 6.35.
32	L1-32		Anal. Calcd. For $C_{29}H_{32}N_2$: C, 85.25; H,7.89; N, 6.86. Found: C, 84.89; H, 7.42; N, 6.43.
33	L1-33		Anal. Calcd. For $C_{24}H_{31}N_3$: C, 79.73; H,8.64; N, 11.62. Found: C, 79.38; H, 8.28; N, 11.53.
34	L1-34		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{29}N_3$: C, 81.99; H,7.39; N, 10.62. Found: C, 81.86; H, 7.17; N, 10. 30.
35	L1-35		Anal. Calcd. For $C_{34}H_{33}N_3$: C, 84.43; H,6.88; N, 8.69. Found: C, 84.14; H, 6.56; N, 8.14.
36	L1-36		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{34}N_2S$: C, 76.80; H,8.43; N, 6.89. Found: C, 76.42; H, 8.35; N, 6.51.
37	L1-37		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{26}N_2S$: C, 78.35; H,6.58; N, 7.03. Found: C, 78.04; H, 6.27; N, 6.96.
38	L1-38		Anal. Calcd. For $C_{24}H_{28}N_2S$: C, 76.55; H, 7.49; N, 7.44. Found: C, 76.42; H, 7.37; N, 7.25.
39	L1-39		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{37}N_3$: C, 80.35; H, 9.24; N, 10.41. Found: C, 80.14; H, 9.05; N, 10.12.
40	L1-40		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{36}N_2O$: C, 80.15; H,8.97; N, 6.92. Found: C, 79.91; H, 8.56; N, 6.64.
41	L1-41		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{36}N_2S$: C, 77.09; H, 8.63; N, 6.66. Found: C, 76.87; H, 8.56; N, 6.37.
42	L1-42		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{39}N_3$: C, 80.53; H, 9.41; N, 10.06. Found: C, 80.24; H, 9.09; N, 10.01.

43	L1-43		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{38}N_2O$: C, 80.34; H,9.15; N, 6.69. Found：C, 79.95；H, 8.86; N, 6.54.
44	L1-44		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{38}N_2S$: C, 77.37; H, 8.81; N, 6.44. Found：C, 76.93；H, 8.56; N, 6.02.
45	L1-45		Anal. Calcd. For $C_{23}H_{35}N_3$: C, 78.14; H, 9.98; N, 11.89. Found：C, 77.94；H, 9.69; N, 11.56.
46	L1-46		Anal. Calcd. For $C_{23}H_{33}N_3$: C, 78.58; H, 9.46; N, 11.95. Found：C, 78.31；H, 9.08; N, 11.50.
47	L1-47		Anal. Calcd. For $C_{22}H_{26}N_2O_2$: C, 75.40; H, 7.48; N, 7.99. Found：C, 75.05；H, 7.12; N, 7.54.
48	L1-48		Anal. Calcd. For $C_{24}H_{30}N_2O_2$: C, 76.16; H, 7.99; N, 7.40. Found：C, 75.83；H, 7.48; N, 7.03.

配合物制备

实施例 49

配合物 2-1 的合成

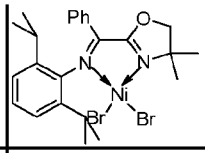
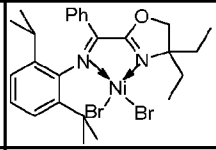
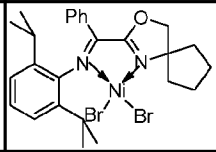
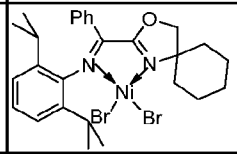
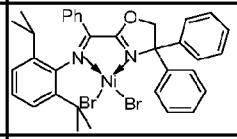
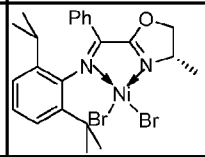
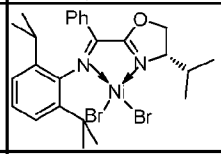
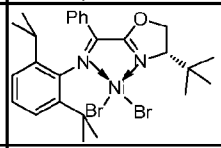
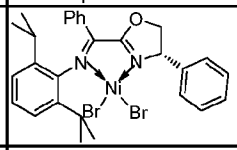
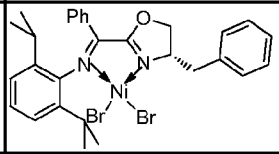
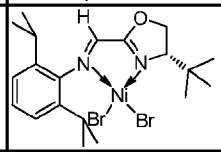
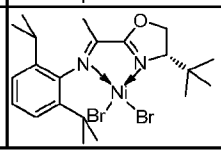


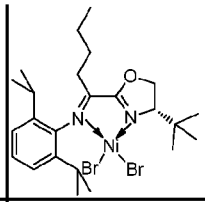
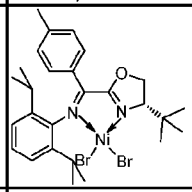
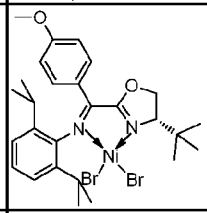
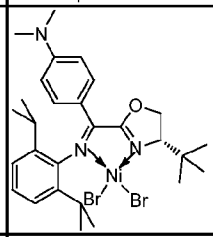
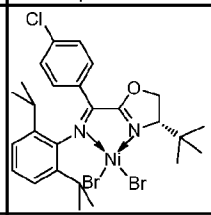
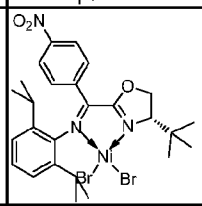
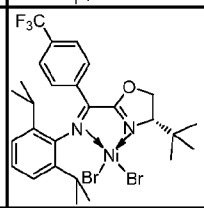
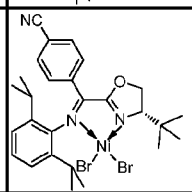
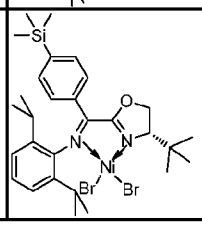
取 $NiBr_2$(DME) 1mmol 和 1.05 mmol L1-1 混合后，用氮气置换反应体系三次，加入无水二氯甲烷 20mL 并搅拌过夜。反应液过滤，将滤液在减压下除去溶剂，加入二氯甲烷/正己烷 (2mL/20mL)的混合溶剂洗涤固体 2-3 次，过滤后剩余固体在真空下干燥。得到产物为红色固体，产率 87%。Anal. Calcd. For $C_{22}H_{26}Br_2N_2NiO$: C, 47.79；H, 4.74；N, 5.07. Found：C, 48.04；H, 4.65；N, 4.95。

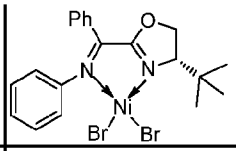
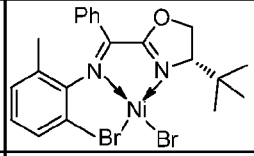
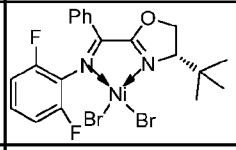
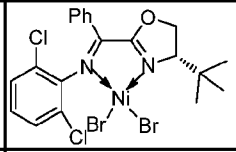
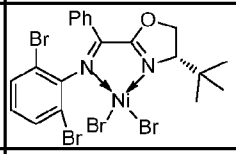
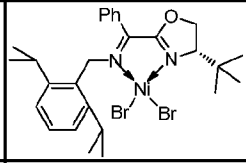
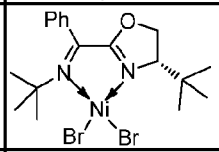
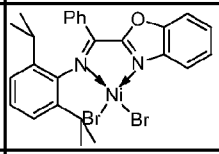
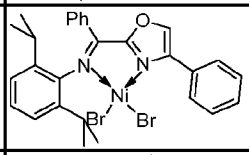
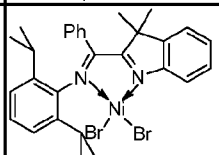
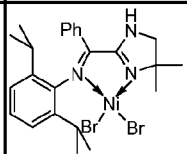
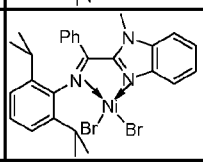
在实施例 50-103 中，采用不同的配体或金属前体替换实施例 49 中相应的配体或金属前体，从而制得配合物 **2-2** 至 **2-55**，所有结果总结在表 2 中。

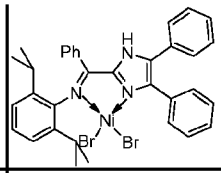
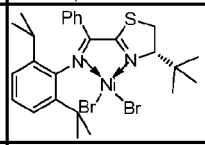
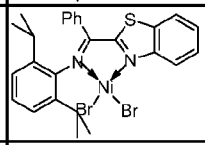
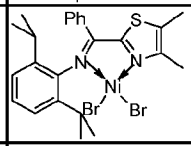
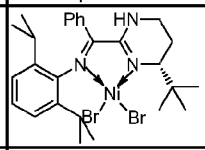
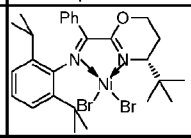
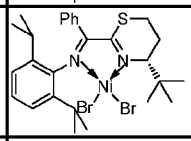
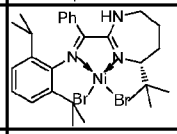
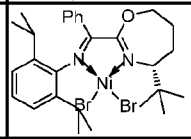
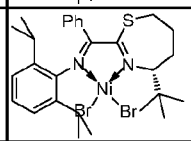
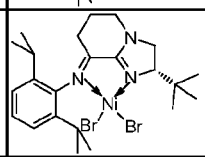
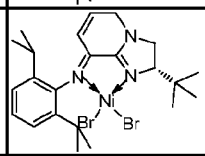
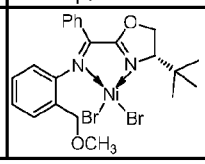
表 2

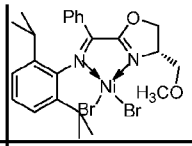
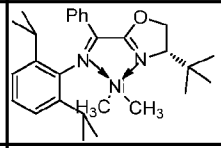
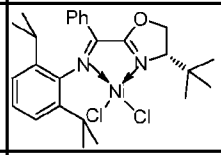
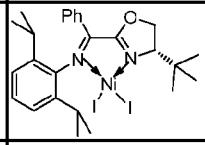
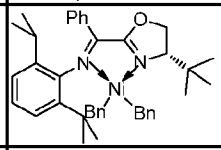
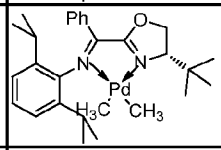
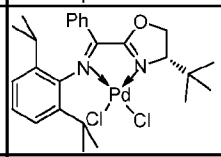
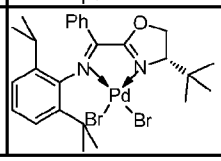
实施例	编号	结构式	元素分析

50	2-2		Anal. Calcd. For $C_{24}H_{30}Br_2N_2NiO$: C, 49.61; H, 5.20; N, 4.82. Found: C, 50.01; H, 5.60; N, 4.64.
51	2-3		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{34}Br_2N_2NiO$: C, 51.27; H, 5.63; N, 4.60. Found: C, 51.06; H, 5.32; N, 4.45.
52	2-4		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{32}Br_2N_2NiO$: C, 51.44; H, 5.31; N, 4.61. Found: C, 51.13; H, 5.07; N, 4.35.
53	2-5		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{34}Br_2N_2NiO$: C, 52.21; H, 5.52; N, 4.51. Found: C, 51.95; H, 5.22; N, 4.28.
54	2-6		Anal. Calcd. For $C_{34}H_{34}Br_2N_2NiO$: C, 57.91; H, 4.86; N, 3.97. Found: C, 57.49; H, 4.32; N, 3.45.
55	2-7		Anal. Calcd. For $C_{23}H_{28}Br_2N_2NiO$: C, 48.72; H, 4.98; N, 4.94. Found: C, 48.36; H, 4.62; N, 4.58.
56	2-8		Anal. Calcd. For $C_{25}H_{32}Br_2N_2NiO$: C, 50.46; H, 5.42; N, 4.71. Found: C, 50.23; H, 5.22; N, 4.32.
57	2-9		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{34}Br_2N_2NiO$: C, 51.27; H, 5.63; N, 4.60. Found: C, 50.86; H, 5.37; N, 4.40.
58	2-10		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{30}Br_2N_2NiO$: C, 53.46; H, 4.81; N, 4.45. Found: C, 53.02; H, 4.42; N, 4.13.
59	2-11		Anal. Calcd. For $C_{29}H_{32}Br_2N_2NiO$: C, 54.16; H, 5.02; N, 4.36. Found: C, 53.85; H, 4.62; N, 4.10.
60	2-12		Anal. Calcd. For $C_{20}H_{30}Br_2N_2NiO$: C, 45.07; H, 5.67; N, 5,26. Found: C, 43.79; H, 5.42; N, 5.06.
61	2-13		Anal. Calcd. For $C_{21}H_{32}Br_2N_2NiO$: C, 46.11; H, 5.90; N, 5,12. Found: C, 45.83; H, 5.48; N, 4.96.

62	2-14		Anal. Calcd. For $C_{24}H_{38}Br_2N_2NiO$: C, 48.93; H, 6.50; N, 4.76. Found： C, 48.47； H, 6.62; N, 5.00.
63	2-15		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{36}Br_2N_2NiO$: C, 52.05; H, 5.82; N, 4.50. Found： C, 51.78； H, 5.45; N, 4.76.
64	2-16		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{36}Br_2N_2NiO_2$: C, 50.74; H, 5.68; N, 4.38. Found： C, 51.01； H, 5.59; N, 4.31.
65	2-17		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{39}Br_2N_3NiO$: C, 51.57; H, 6.03; N, 6.44. Found： C, 51.23； H, 5.75; N, 6.36.
66	2-18		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{33}Br_2ClN_2NiO$: C, 48.53; H, 5.17; N, 4.35. Found： C, 48.20； H, 5.03; N, 4.19.
67	2-19		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{33}Br_2N_3NiO_3$: C, 47.74; H, 5.09; N, 6.42. Found： C, 47.39； H, 5.02; N, 6.31.
68	2-20		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{33}Br_2F_3N_2NiO$: C, 47.90; H, 4.91; N, 4.14. Found： C, 47.81； H, 4.59; N, 3.94.
69	2-21		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{33}Br_2N_3NiO$: C, 51.14; H, 5.25; N, 6.63. Found： C, 51.21； H, 5.08; N, 6.43.
70	2-22		Anal. Calcd. For $C_{29}H_{42}Br_2N_2NiOSi$: C, 51.13; H, 6.21; N, 4.11. Found： C, 50.86； H, 6.79; N, 3.85.

71	2-23		Anal. Calcd. For $C_{20}H_{22}Br_2N_2NiO$: C, 45.76; H, 4.22; N, 5.34. Found: C, 45.42; H, 4.21; N, 5.29.
72	2-24		Anal. Calcd. For $C_{22}H_{26}Br_2N_2NiO$: C, 47.79; H, 4.74; N, 5.07. Found: C, 47.45; H, 4.38; N, 5.01.
73	2-25		Anal. Calcd. For $C_{20}H_{20}Br_2F_2N_2NiO$: C, 42.83; H, 3.59; N, 4.99. Found: C, 42.45; H, 3.38; N, 4.76.
74	2-26		Anal. Calcd. For $C_{20}H_{20}Br_2Cl_2N_2NiO$: C, 40.45; H, 3.39; N, 4.72. Found: C, 40.21; H, 3.28; N, 4.49.
75	2-27		Anal. Calcd. For $C_{20}H_{20}Br_4N_2NiO$: C, 35.19; H, 2.95; N, 4.10. Found: C, 35.03; H, 3.02; N, 3.95.
76	2-28		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{36}Br_2N_2NiO$: C, 52.05; H, 5.82; N, 4.50. Found: C, 51.87; H, 5.38; N, 4.28.
77	2-29		Anal. Calcd. For $C_{18}H_{26}Br_2N_2NiO$: C, 42.82; H, 5.19; N, 5.55. Found: C, 42.48; H, 5.28; N, 5.37.
78	2-30		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{26}Br_2N_2NiO$: C, 51.96; H, 4.36; N, 4.66. Found: C, 51.78; H, 4.27; N, 4.41.
79	2-31		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{28}Br_2N_2NiO$: C, 53.63; H, 4.50; N, 4.47. Found: C, 53.46; H, 4.39; N, 4.38.
80	2-32		Anal. Calcd. For $C_{29}H_{32}Br_2N_2Ni$: C, 55.54; H, 5.14; N, 4.47. Found: C, 55.37; H, 5.02; N, 4.32.
81	2-33		Anal. Calcd. For $C_{24}H_{31}Br_2N_3Ni$: C, 49.70; H, 5.39; N, 7.24. Found: C, 50.03; H, 5.26; N, 7.29.
82	2-34		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{29}Br_2N_3Ni$: C, 52.81; H, 4.76; N, 6.84. Found: C, 52.75; H, 4.58; N, 6.72.

83	2-35		Anal. Calcd. For $C_{34}H_{33}Br_2N_3Ni$: C, 58.16; H, 4.74; N, 5.98. Found: C, 58.04; H, 4.36; N, 5.37.
84	2-36		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{34}Br_2N_2NiS$: C, 49.95; H, 5.48; N, 4.48. Found: C, 49.65; H, 5.27; N, 4.32.
85	2-37		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{26}Br_2N_2NiS$: C, 50.61; H, 4.25; N, 4.54. Found: C, 50.32; H, 4.22; N, 4.39.
86	2-38		Anal. Calcd. For $C_{24}H_{28}Br_2N_2NiS$: C, 48.44; H, 4.74; N, 4.71. Found: C, 48.03; H, 4.21; N, 4.39.
87	2-39		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{37}Br_2N_3Ni$: C, 52.13; H, 5.99; N, 6.75. Found: C, 52.01; H, 5.60; N, 6.62.
88	2-40		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{36}Br_2N_2NiO$: C, 52.05; H, 5.82; N, 4.50. Found: C, 51.76; H, 5.64; N, 4.32.
89	2-41		Anal. Calcd. For $C_{27}H_{36}Br_2N_2NiS$: C, 50.74; H, 5.68; N, 4.38. Found: C, 50.38; H, 5.22; N, 4.15.
90	2-42		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{39}Br_2N_3Ni$: C, 52.87; H, 6.18; N, 6.61. Found: C, 52.52; H, 6.60; N, 6.45.
91	2-43		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{38}Br_2N_2NiO$: C, 52.78; H, 6.01; N, 4.40. Found: C, 52.41; H, 5.83; N, 4.29.
92	2-44		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{38}Br_2N_2NiS$: C, 51.49; H, 5.86; N, 4.29. Found: C, 51.35; H, 5.32; N, 4.15.
93	2-45		Anal. Calcd. For $C_{23}H_{35}Br_2N_3Ni$: C, 48.29; H, 6.17; N, 7.35. Found: C, 48.01; H, 5.95; N, 7.24.
94	2-46		Anal. Calcd. For $C_{23}H_{33}Br_2N_3Ni$: C, 48.46; H, 5.84; N, 7.37. Found: C, 48.15; H, 5.47; N, 7.08.
95	2-47		Anal. Calcd. For $C_{22}H_{26}Br_2N_2NiO_2$: C, 46.44; H, 4.61; N, 4.92. Found: C, 46.06; H, 4.60; N, 4.59.

96	2-48		Anal. Calcd. For $C_{24}H_{30}Br_2N_2NiO_2$: C, 48.28; H, 5.06; N, 4.69. Found： C, 48.03； H, 4.97; N, 4.64.
97	2-49		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{40}N_2NiO$: C, 70.16; H, 8.41; N, 5.84. Found： C, 70.01； H, 8.35; N, 5.62.
98	2-50		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{34}Cl_2N_2NiO$: C, 60.03; H, 6.59; N, 5.39. Found： C, 59.85； H, 6.60; N, 5.58.
99	2-51		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{34}I_2N_2NiO$: C, 44.42; H, 4.87; N, 3.98. Found： C, 44.08； H, 4.60; N, 3.67.
100	2-52		Anal. Calcd. For $C_{40}H_{48}N_2NiO$: C, 76.08; H, 7.66; N, 4.44. Found： C, 75.84； H, 7.59; N, 4.32.
101	2-53		Anal. Calcd. For $C_{28}H_{40}N_2OPd$: C, 63.81; H, 7.65; N, 5.32. Found： C, 63.55； H, 7.43; N, 5.20.
102	2-54		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{34}Cl_2N_2OPd$: C, 54.99; H, 6.03; N, 4.93. Found： C, 54.64； H, 5.90; N, 4.69.
103	2-55		Anal. Calcd. For $C_{26}H_{34}Br_2N_2OPd$: C,47.55; H, 5.22; N, 4.27. Found： C, 47.09； H, 5.03; N, 4.14.

高支化油状聚烯烃制备

实施例 104

250 mL 的聚合瓶用氮气置换气三次后再置换为乙烯，在乙烯气氛下，加入溶剂甲苯 40 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝的甲苯溶液 1.10 mL(0.9 mol/L)，在 30°C 下，1 atm 乙烯压力下，加入配合物 **2-9**(2.0 umol)，聚合 30 min，切断乙烯，加入 1.0 mL 甲醇淬灭反应，将反应液除去溶剂后得油状聚乙烯，催化效率 $6.6x10^6$ g/mol.h.atm，油状聚乙烯 1000 个亚甲基对应的甲基数为 120。

实施例 105

原位制备配合物，先在手套箱中分别称取 60 μmol 的配体 **L1-9** 和(DME)$NiBr_2$，溶于 30 mL 二氯甲烷中，室温下反应 2h，配成 2 μmol/mL 的溶液备用。

250 mL 的聚合瓶用氮气置换气三次后再置换为乙烯，在乙烯气氛下，加入溶剂甲苯 40 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝的甲苯溶液 1.10 mL(0.9 mol/L)，在 30°C 下，1 atm 乙

烯压力下，加入上述原位制备的配合物(2.0 umol)，聚合 30 min，切断乙烯，加入 1.0 mL 甲醇淬灭反应，将反应液除去溶剂后得油状聚乙烯，催化效率 $6.7x10^6$ g/mol.h.atm，油状聚乙烯 1000 个亚甲基对应的甲基数为 126。

实施例 106

重复实施例 104，不同点在于，采用丙烯替换乙烯。

结果：得油状聚合物 8.7 g，催化效率 $8.7x10^6$ g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 276。

实施例 107

重复实施例 104，不同点在于，采用顺/反-2-丁烯的混合物替换乙烯。

结果：得油状聚合物 10.8 g，催化效率 $10.8x10^6$ g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 279。

实施例 108

重复实施例 104，不同点在于，采用 1-己烯替换乙烯。

结果：得油状聚合物 8.3 g，催化效率 $8.3x10^6$ g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 235。

实施例 109

重复实施例 104，不同点在于，采用 1-癸烯替换乙烯。

结果：得油状聚合物 9.1 g，催化效率 $9.1x10^6$ g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 208。

实施例 110

重复实施例 104，不同点在于，采用环己烯替换乙烯。

结果：得油状聚合物 3.5 g，催化效率 $3.5x10^6$ g/mol.h.atm。

实施例 111

重复实施例 104，不同点在于，采用正己烷替换甲苯。

结果：得油状聚乙烯 5.3 g，催化效率 $5.3x10^6$ g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 134。

实施例 112

重复实施例 104，不同点在于，采用 DCE 替换甲苯。

结果：得油状聚乙烯 5.8 g，催化效率 $5.8x10^6$ g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 140。

实施例 113

重复实施例 104，不同点在于，采用 MMAO 替换二乙基氯化铝。

结果：得油状聚乙烯 6.0 g，催化效率 6.0x10^6 g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 132。

实施例 114

重复实施例 104，不同点在于，采用 MAO 替换二乙基氯化铝。

结果：得油状聚乙烯 5.5 g，催化效率 5.5x10^6 g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 138。

实施例 115

重复实施例 104，不同点在于，聚合温度为 40°C。

结果：得油状聚乙烯 5.2g，催化效率 5.2x10^6 g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 156。

实施例 116

重复实施例 104，不同点在于，聚合温度为 50°C。

结果：得油状聚乙烯 4.6g，催化效率 4.6x10^6 g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 175。

实施例 117

重复实施例 104，不同点在于，聚合温度为 70°C。

结果：得油状聚乙烯 2.3g，催化效率 2.3x10^6 g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 214。

实施例 118

300 mL 高压釜，预先在 120°C 下真空干燥过夜，在 30°C 下用氮气对高压釜抽换气 3 次，加入甲苯 100 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝 1.10 mL(0.9 mol/L)，搅拌 10 min 后，加入配合物 **2-9**(5 umol)，马上将乙烯压力增加到 3 atm，聚合 1 h，切断乙烯。

将反应液除去溶剂后得到油状聚乙烯，催化效率为 7.0x10^6 g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 94。

实施例 119

重复实施例 118，乙烯压力改为 5 atm。

结果：油状聚乙烯催化效率为 4.3x10^6 g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 85。

在实施例 120-149 中，采用不同的配合物替换实施例 104 中相应的配合物 **2-9**，从而得到实施例 120-149 中的不同油状聚合物，所有聚合结果总结在表 3 中。

表 3

实施例	配合物	聚合活性(10^6g/mol.h.atm)	1000 个亚甲基对应的甲基数

120	2-2	4.2	167
121	2-3	4.8	156
122	2-5	3.2	145
123	2-6	3.8	133
124	2-8	6.5	127
125	2-10	7.3	102
126	2-12	8.1	94
127	2-13	7.8	123
128	2-14	7.4	164
129	2-16	3.6	109
130	2-18	6.8	123
131	2-20	8.6	142
132	2-22	4.2	133
133	2-24	3.5	203
134	2-27	6.2	154
135	2-29	2.1	219
136	2-31	5.5	156
137	2-32	1.9	134
138	2-35	4.3	147
139	2-36	3.7	126
140	2-40	5.7	118
141	2-43	6.0	173
142	2-45	6.9	148
143	2-47	3.2	109
144	2-48	6.8	174
145	2-49	9.0	122
146	2-50	4.1	165
147	2-52	2.5	120
148	2-53	0.5	212
149	2-55	1.2	229

乙烯与极性单体共聚

(注：以下所有极性单体编号参照“具体实施方式”部分中对于极性单体的编号)

实施例 150

250 mL 的聚合瓶用氮气置换气三次后再置换为乙烯，在乙烯气氛下，加入溶剂甲苯 40 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝的甲苯溶液 4.40 mL(0.9 mol/L)，在 30°C 下，1 atm 乙烯压力下，加入 2mmol 极性单体 **M3**，5min 后加入配合物 **2-9**(2.0 umol)，聚合 30 min，切断乙烯，加入 1.0 mL 甲醇淬灭反应，将反应液除去溶剂后得油状聚乙烯，催化效率 $3.8x10^5$

g/mol.h.atm，油状聚合物中每 1000 个亚甲基对应的极性基团数为 59。

实施例 151

真空下高温干燥并置换氮气的反应瓶中，加入 $Al^{i}Bu_3$(60 mmol)和 20mL 甲苯，然后在-78°C 下将极性单体 **M3**(50 mmol)的甲苯溶液慢慢滴加入上述溶液，反应 2h 后，升温到室温反应 12h，补加一定量甲苯将其配制成极性单体的摩尔浓度为 1.0mol/L 的甲苯溶液备用。

250 mL 的聚合瓶用氮气置换气三次后再置换为乙烯，在乙烯气氛下，加入溶剂甲苯 40 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝的甲苯溶液 1.10 mL(0.9 mol/L)，在 30°C 下，1 atm 乙烯压力下，加入 5mmol 极性单体 **M3**，5min 后加入配合物 **2-9**(2.0 umol)，聚合 30 min，切断乙烯，加入 1.0 mL 甲醇淬灭反应，将反应液除去溶剂后得油状聚乙烯，催化效率 $4.6x10^5$ g/mol.h.atm，油状聚合物中每 1000 个亚甲基对应的极性基团数为 64。

在实施例 152-166 中，采用不同的极性单体替换实施例 150 中相应的极性单体 **M3**，从而得到实施例 152-166 中的不同油状聚合物，所有聚合结果总结在表 4 中。

表 4

实施例	配合物	$AlEt_2Cl$/Ni	极性单体	单体用量(mmol)	聚合活性(10^5g/mol·h·atm)	极性单体插入率(1000 个亚甲基对应的极性基团数)
152	2-9	500	M3	2	1.7	13
153	2-9	1000	M3	5	4.4	26
154	2-9	3000	M3	10	7.1	31
155	2-9	3000	M2	5	4.0	63
156	2-9	3000	M4	5	7.4	29
157	2-9	3000	M5	5	1.0	23
158	2-9	3000	M7	5	3.1	17
159	2-9	3000	M9	5	4.6	46
160	2-9	3000	M11	5	5.8	38
161	2-47	3000	M7	5	8.3	29
162	2-47	3000	M8	5	5.7	77
163	2-47	3000	M11	5	4.0	35
164	2-47	3000	M13	5	3.7	65
165	2-48	3000	M3	5	2.0	24
166	2-48	3000	M11	5	6.4	43

在实施例 167-177 中，采用不同的极性单体替换实施例 151 中相应的极性单体 **M3**，从而得到实施例 167-177 中的不同油状聚合物，所有聚合结果总结在表 5 中。

表 5

实施例	配合物	$AlEt_2Cl$/Ni	极性单体	单体用量(mmol)	聚合活性(10^5g/mol·h·atm)	极性单体插入率(1000 个亚甲基对应的极性基团数)
167	2-9	500	M3	2	5.3	52
168	2-9	1000	M3	5	6.9	49
169	2-9	3000	M3	10	9.1	98
170	2-9	3000	M2	5	6.0	123

171	2-9	3000	M4	5	8.2	75
172	2-9	3000	M7	5	5.8	35
173	2-9	3000	M11	5	8.5	117
174	2-47	3000	M7	5	9.8	57
175	2-47	3000	M11	5	5.1	35
176	2-47	3000	M13	5	4.5	105
177	2-48	3000	M3	5	2.8	34

实施例 178

50mL 蛋形瓶中，加入实施例 104 中得到的高支化油状聚乙烯 2.5 g，加入 Pd/C 50 mg，正己烷 10 mL，抽换气三次后，在常压氢气氛围下，室温反应过夜，取样核磁氢谱发现原料已经氢化完全，停止氢化，过滤并除去溶剂后得到油状高支化烷烃，溴值为 0.31 g/100 g，1000 个亚甲基中对应的甲基数为 140，粘度指数 VI 为 241，100°C 的运动粘度为 7.9 cSt。

实施例 179

50mL 蛋形瓶中，加入实施例 104 中得到的高支化油状聚乙烯 2.5 g，加入 Pd/C 50 mg，抽换气三次后，在常压氢气氛围下，室温反应过夜，取样核磁氢谱发现原料已经氢化完全，停止氢化，过滤并除去溶剂后得到油状高支化烷烃，溴值为 0.33 g/100 g，1000 个亚甲基中对应的甲基数为 146。

实施例 180

重复实施例 178，将 Pd/C 换为 $Pd(OH)_2$。

结果：溴值为 0.30 g/100 g。

实施例 181

重复实施例 178，将氢化底物改为实施例 115 中得到的油状聚乙烯。

结果：油状高支化烷烃溴值为 0.35 g/100 g，1000 个亚甲基对应的甲基数为 170，粘度指数 VI 为 290。

实施例 182

重复实施例 178，将氢化底物改为实施例 118 得到的油状聚乙烯。

结果：油状高支化烷烃溴值为 0.32 g/100 g。

实施例 183

重复实施例 104，在烯烃聚合催化剂与乙烯接触时，同时通入氢气，待氢化完全，过滤，滤液除去溶剂后得到高支化的油状烷烃，溴值为 0.46 g/ 100 g，1000 个亚甲基对应的甲基数为 230，粘度指数为 196。

实施例 184

重复实施例 104，烯烃聚合催化剂与乙烯接触 30 min 后，不进行处理，加入 Pd/C 50 mg，再通入氢气，待氢化完全，过滤、滤液除去溶剂后得到高支化油状烷烃，油状高支化烷烃

中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 207。

实施例 185

在实施例 104 中，烯烃聚合催化剂与乙烯接触 30 min 后，不进行处理，直接将气氛置换为氢气，在氢气氛围下反应直至氢化完全，过滤，滤液除去溶剂后得到高支化油状烷烃，溴值为 0.33 g/ 100 g。

实施例 186

300mL 的高压釜，在 120°C 油浴中真空干燥过夜，用氮气抽换气三次，在 50°C 的油浴上，加入甲苯 50 mL，二乙基氯化铝的甲苯溶液 1.10 mL(0.9 mol/L)，在 0.5 atm 的氢气氛围下，加入 5 umol 配合物 **2-9**，通入乙烯，聚合反应 30 min，停止反应。反应液过滤，滤液除去溶剂后得到油状的烷烃混合物 4.0g，产物溴值为 0.45 g/ 100 g，1000 个亚甲基对应的甲基数约为 235。

实施例 187

重复实施例 118，乙烯压力改为 10 atm。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $9.3x10^6$ g/mol.h.atm, 1000 个亚甲基对应的甲基数为 85。

实施例 188

重复实施例 118，乙烯压力改为 20atm。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $2.1x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 79。

实施例 189

重复实施例 118，聚合温度改为 50°C。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $6.9x10^6$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 103。

实施例 190

重复实施例 118，聚合温度改为 70°C。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $4.4x10^6$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 128。

实施例 191

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成正已烷。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $5.7x10^6$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 89。

实施例 192

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成二氯甲烷（DCM），聚合时间为 4 小时。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $6.6x10^6$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 157。

实施例 193

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成 1,2-二氯乙烷（DCE）。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $4.7x10^6$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 165。

实施例 194

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成二氯甲烷（DCM），乙烯压力改为 10atm。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $7.8x10^6$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 175。

实施例 195

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成二氯甲烷（DCM），乙烯压力改为 20atm。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $5.5x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 184。

实施例 196

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成 1,2-二氯乙烷（DCE），乙烯压力改为 20atm。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $6.1x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 178。

实施例 197

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成二氯甲烷（DCM），乙烯压力改为 5atm，将配合物 **2-9** 换成配合物 **2-2**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $9.0x10^6$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基碳对应的甲基数为 267。

实施例 198

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成二氯甲烷（DCM），乙烯压力改为 10atm，将配合物 **2-9** 换成配合物 **2-2**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $2.3x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 283，溴值为 23.41 g/ 100 g，氧化安定性为 56 分钟。聚合物 ^{13}C 谱如图 3 中所示，^{13}C 谱显示，聚合物的支链类型包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、仲丁基以及其它四个碳以上的支链，其中 1000 个碳所含的仲丁基数目为 24 个。

实施例 199

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成 1,2-二氯乙烷（DCE），乙烯压力改为 5atm，将配合物 **2-9** 换成配合物 **2-2**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $1.9x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 271。

实施例 200

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成 1,2-二氯乙烷（DCE），乙烯压力改为 10atm，将配合物 **2-9** 换成配合物 **2-2**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $4.8x10^6$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 246。

实施例 201

1L 高压釜，预先在 120°C 下真空干燥 3 小时，降温到 30°C 后，加入二氯甲烷（DCM）400 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝 2.50 mL(2.0 mol/L)，搅拌 10 min 后，加入配合物 **2-2** (10 umol)，在 5 atm 乙烯压力下反应 3 小时，切断乙烯。将反应液除去溶剂后得到油状聚乙烯，催化效率为 3.9 x10^7 g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 282。GPC 测得聚合物的 Mn=349，Mw=673，PDI=1.69。

反应过程中釜内温度和乙烯流量随时间的变化情况如图 4 中所示。

聚合物 ^{13}C 谱如图 5 中所示，从 ^{13}C 谱可以看出，聚合物存在的支链类型丰富。

实施例 202

重复实施例 201，乙烯压力改为 10 atm。

结果：油状聚乙烯催化效率为 5.3x10^7 g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 264。

实施例 203

重复实施例 201，将反应温度降低至 20°C。

结果：油状聚乙烯催化效率为 8.0x10^7 g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 257。

实施例 204

重复实施例 201，将反应温度升高至 50°C。

结果：油状聚乙烯催化效率为 5.0x10^7 g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 278。

实施例 205

重复实施例 201，将溶剂换成 1,2-二氯乙烷（DCE），乙烯压力改为 10 atm。

结果：油状聚乙烯催化效率为 6.3x10^7 g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 264。

实施例 206

重复实施例 201，将溶剂换成甲苯。

结果：油状聚乙烯催化效率为 8.7x10^7 g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 231。

实施例 207

重复实施例 201，将配合物 **2-2** 换成配合物 **2-4**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 8.4x10^7 g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 278。

实施例 208

重复实施例 201，将配合物 **2-2** 换成配合物 **2-5**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 9.1x10^7 g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 261。

聚合物 ^{13}C 谱如图 6 中所示。

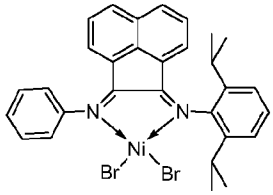
实施例 209

重复实施例 208，乙烯压力改为 10 atm。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $1.6x10^8$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 273。

实施例 210（与实施例 201 对比）

重复实施例 201，将配合物 **2-2** 换成配合物 **2-56**。



配合物 2-56

结果：获得的聚合物为固态产物和液态的混合物，其中固态产物 123.70 g，液态产物 37.63 g。

实施例 211

20L 高压釜，预先在 120°C 下真空干燥 5 小时，降温到 30°C 后，加入二氯甲烷（DCM）400 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝 25.0 mL(2.0 mol/L)，搅拌 30 min 后，加入配合物 **2-2**(100 umol)，在 5 atm 乙烯压力下反应 3 小时，切断乙烯。

将反应液除去溶剂后得到油状聚乙烯，催化效率为 $3.5x10^7$ g/mol.h.atm，聚合物中 1000 个亚甲基对应的甲基数为 277。

实施例 212

重复实施例 211，将乙烯压力改为 10 atm。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $7.6x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 239。

实施例 213

重复实施例 211，将反应温度升高至 50°C。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $4.8x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 286。

实施例 214

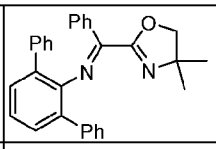
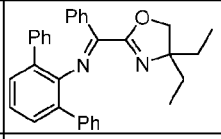
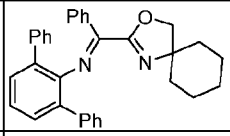
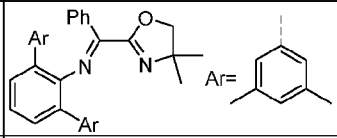
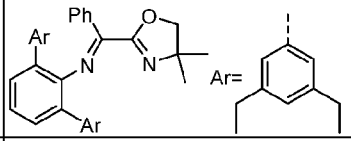
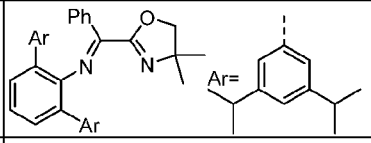
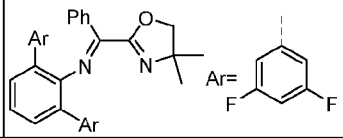
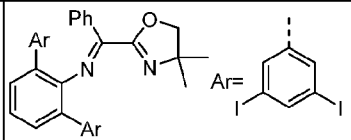
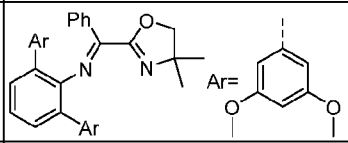
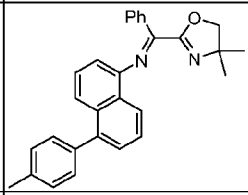
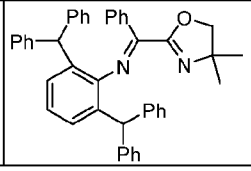
重复实施例 211，将溶剂换成 1,2-二氯乙烷（DCE），乙烯压力改为 10 atm。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $9.2x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 272。

在实施例 215-225 中，采用不同的外消旋或光学纯的原料，替换实施例 1 中相应的原料，从而制得配体 **L1-49** 至 **L1-59**，所有结果总结在表 6 中。

表 6

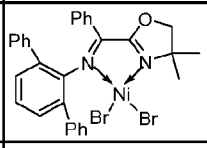
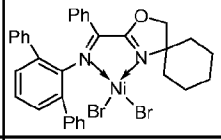
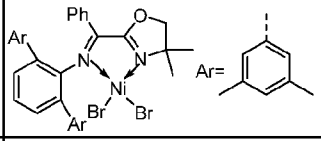
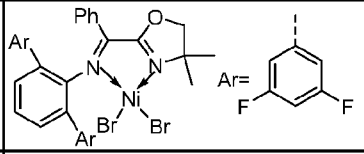
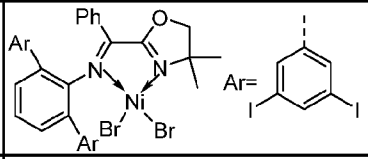
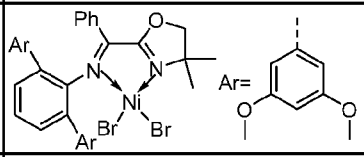
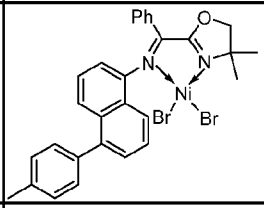
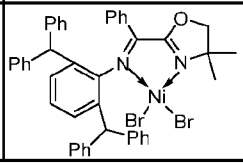
实施例	编号	配体结构	结构表征(元素分析)

215	L1-49		Anal. Calcd. For $C_{30}H_{26}N_2O$: C, 83.69; H, 6.09; N, 6.51; O, 3.72. Found： C, 83.89; H, 6.70; N, 6.75.
216	L1-50		Anal. Calcd. For $C_{32}H_{30}N_2O$: C, 83.81; H, 6.59; N, 6.11; O, 3.49. Found： C, 83.96; H, 6.81; N, 6.97.
217	L1-51		Anal. Calcd. For $C_{33}H_{30}N_2O$: C, 84.22; H, 6.43; N, 5.95; O, 3.40. Found： C, 84.39; H, 6.50; N, 5.87.
218	L1-52		Anal. Calcd. For $C_{34}H_{34}N_2O$: C, 83.91; H, 7.04; N, 5.76; O, 3.29. Found： C, 84.05; H, 6.97; N, 5.82.
219	L1-53		Anal. Calcd. For $C_{38}H_{42}N_2O$: C, 84.09; H, 7.80; N, 5.16; O, 2.95. Found： C, 84.03; H, 7.59; N,5.01.
220	L1-54		Anal. Calcd. For $C_{42}H_{50}N_2O$: C, 84.23; H, 8.42; N, 4.68; O, 2.67. Found： C, 84.70; H, 7.64; N, 4.75.
221	L1-55		Anal. Calcd. For $C_{30}H_{22}F_4N_2O$: C, 71.71; H, 4.41; F, 15.12; N, 5.57; O, 3.18. Found： C, 70..89; H, 4.72; N, 5.35.
222	L1-56		Anal. Calcd. For $C_{30}H_{22}I_4N_2O$: C, 38.57; H, 2.37; I, 54.34; N, 3.00; O, 1.71. Found： C, 38.09; H, 2.70; N, 3.45.
223	L1-57		Anal. Calcd. For $C_{34}H_{34}N_2O_5$: C, 74.16; H, 6.22; N, 5.09; O, 14.53. Found： C, 74.46; H, 6.50; N, 5.18.
224	L1-58		Anal. Calcd. For $C_{29}H_{26}N_2O$: C, 83.22; H, 6.26; N, 6.69; O, 3.82. Found： C, 83.38; H, 6.53; N, 6.75.
225	L1-59		Anal. Calcd. For $C_{44}H_{38}N_2O$: C, 86.52; H, 6.27; N, 4.59; O, 2.62. Found： C, 86.84; H, 6.52; N, 4.76.

在实施例 226-234 中，采用不同的配体或金属前体替换实施例 49 中相应的配体或金属前体，从而制得配合物 **2-57** 至 **2-64**，所有结果总结在表 7 中。

表 7

实施	编号	结构式	元素分析

例			
226	2-57		Anal. Calcd. For $C_{30}H_{26}Br_2N_2NiO$: C, 55.52; H, 4.04; N, 4.32. Found：C, 55.17；H, 4.60; N, 4.15.
227	2-58		Anal. Calcd. For $C_{33}H_{30}Br_2N_2NiO$: C, 57.52; H, 4.39; N, 4.07. Found：C, 57.26；H, 4.32; N, 4.40.
228	2-59		Anal. Calcd. For $C_{34}H_{34}Br_2N_2NiO$: C, 57.91; H, 4.86; N, 3.97. Found：C, 57.63；H, 5.07; N, 4.05.
229	2-60		Anal. Calcd. For $C_{30}H_{22}Br_2F_4N_2NiO$: C, 49.98; H, 3.08; N, 3.89. Found：C, 49.95；H, 3.22; N, 4.18.
230	2-61		Anal. Calcd. For $C_{30}H_{22}Br_2I_4N_2NiO$: C, 31.26; H, 1.92; N, 2.43. Found：C, 31.43；H, 1.69; N, 2.45.
231	2-62		Anal. Calcd. For $C_{34}H_{34}Br_2N_2NiO_5$: C, 53.09; H, 4.46; N, 3.64. Found：C, 53.67；H, 4.62; N, 3.58.
232	2-63		Anal. Calcd. For $C_{29}H_{26}Br_2N_2NiO$: C, 54.68; H, 4.11; N, 4.40. Found：C, 54.23；H, 4.22; N, 4.32.
234	2-64		Anal. Calcd. For $C_{44}H_{38}Br_2N_2NiO$: C, 63.73; H, 4.62; N, 3.38. Found：C,63.52；H, 4.37; N, 3.40.

实施例 235

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成二氯甲烷（DCM），乙烯压力改为 10atm，将配合物 **2-9** 换成配合物 **2-57**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $2.3x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 201。

实施例 236

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成二氯甲烷（DCM），乙烯压力改为 10atm，将配合物 **2-9** 换成配合物 **2-59**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $2.8x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 214。

实施例 237

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成二氯甲烷（DCM），乙烯压力改为 10atm，将配合物 **2-9** 换成配合物 **2-61**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $2.0x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 254。

实施例 238

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成二氯甲烷（DCM），乙烯压力改为 10atm，将配合物 **2-9** 换成配合物 **2-63**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $3.3x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 243。

实施例 239

重复实施例 118，将溶剂甲苯换成二氯甲烷（DCM），乙烯压力改为 10atm，将配合物 **2-9** 换成配合物 **2-64**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $8.1x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 182。

实施例 240

重复实施例 201，将配合物 **2-2** 换成配合物 **2-57**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $3.4x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 212。

实施例 241

重复实施例 201，将配合物 **2-2** 换成配合物 **2-59**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $3.8x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 225。

实施例 242

重复实施例 201，将配合物 **2-2** 换成配合物 **2-61**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $2.4x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 262。

实施例 243

重复实施例 201，将配合物 **2-2** 换成配合物 **2-63**。

结果：油状聚乙烯催化效率为 $5.4x10^7$ g/mol.h.atm，1000 个亚甲基对应的甲基数为 282。

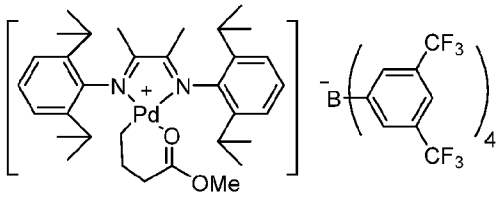
实施例 244

100mL 蛋形瓶中，加入实施例 198 中得到的高支化油状聚乙烯 2.0 g，加入 Pd/C 150 mg，加入 15 mL 正己烷 + 5 mL 乙酸乙酯，抽换气三次后，在常压氢气氛围下，室温反应过夜，取样核磁氢谱发现原料已经氢化完全，停止氢化，过滤并除去溶剂后得到油状高支化烷烃，溴值为 0.31g/100 g，1000 个亚甲基中对应的甲基数为 265，溴值为 0.43 g/ 100 g，氧化安定性：107 分钟。

实施例 245

100mL 蛋形瓶中，加入高支化油状聚乙烯 2.0 g，加入 Pd/C 150 mg，正己烷 15 mL + 乙

酸乙酯 5 mL，抽换气三次后，在常压氢气氛围下，40℃反应 6 小时停止氢化。



配合物 2-65

下表中列出几种油状聚乙烯在相同条件下的氢化转化率。P1 是实施例 198 中得到的油状聚乙烯，P2 是实施例 211 中得到的油状聚乙烯，其中高支化油状聚乙烯 P3 是利用上述钯催化剂(配合物 2-65)参照专利（Guan，WO1999047572）example 6 条件进行聚合得到的油状聚乙烯。

Polyethylene	Hydrogenation conversion（%）
P1	100
P2	100
P3	63

在上述条件下，P1、P2 氢化转化率 100%，P3 氢化转化率 63%。其中 P1 氢化后烷烃混合物支链类型分析见图 7。

实施例 246

利用 Auton Parr 旋转流变仪（MCR 302，同心圆桶转子 CC27）测试实施例 244 中氢化后的聚合物以及 245 中油状样品氢化后产物 P1-hydrogenation 和 P2-hydrogenation 的流变性质。结果如图 8 中所示。结果表明，在 40-120 °C 区间，样品的粘度不随剪切速率增加而变化，具备牛顿流体的性质，也说明该类聚合物具有超支化的结构特点。

实施例 247

250mL 蛋形瓶中，加入实施例 201 中得到的高支化油状聚乙烯 10.0 g，加入 Pd/C 150 mg，正己烷 100 mL+30 mL 乙酸乙酯，抽换气三次后，在常压氢气氛围下，室温反应过夜，取样核磁氢谱发现原料已经氢化完全，停止氢化，过滤并除去溶剂后得到油状高支化烷烃，溴值为 0.33g/100 g，1000 个亚甲基中对应的甲基数为 274，粘度指数 VI 为 253，100°C 的运动粘度为 8.4 cSt，表面张力为 24.6 mM/m。

实施例 248

2L 反应瓶中，加入实施例 201 中得到的高支化油状聚乙烯 500 g，加入 Pd/C 1.5 g，正己烷 1 L+300 mL 乙酸乙酯，抽换气三次后，在常压氢气氛围下，50℃反应过夜，取样核磁氢谱发现原料已经氢化完全，停止氢化，过滤并除去溶剂后得到油状高支化烷烃，溴值为 0.38 g/100 g，1000 个亚甲基中对应的甲基数为 269，粘度指数 VI 为 259，100°C 的运动粘度为 8.6 cSt，表面张力为 24.0 mM/m。

油状高支化烷烃的实物图如图 9 中所示，为无色透明的油状物。

实施例 249

2L 高压釜中，加入实施例 201 中得到的高支化油状聚乙烯 500 g，加入 Pd/C 1.5 g，正己烷 1 L+300 mL 乙酸乙酯，抽换气三次后，在 20 bar 氢气氛围下，50℃反应 6 小时，取样核磁氢谱发现原料已经氢化完全，停止氢化，过滤并除去溶剂后得到油状高支化烷烃，溴值为 0.40 g/100 g，1000 个亚甲基中对应的甲基数为 273，粘度指数 VI 为 261，100°C 的运动粘度为 8.2 cSt，表面张力为 24.7 mM/m。

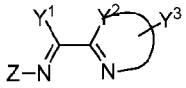
实施例 250

2L 高压釜中，加入实施例 208 中得到的高支化油状聚乙烯 500 g，加入 Pd/C 1.5 g，正己烷 1 L+300 mL 乙酸乙酯，抽换气三次后，在 20 bar 氢气氛围下，50℃反应 6 小时，取样核磁氢谱发现原料已经氢化完全，停止氢化，过滤并除去溶剂后得到油状高支化烷烃，溴值为 0.50 g/100 g，1000 个亚甲基中对应的甲基数为 287，粘度指数 VI 为 272，100°C 的运动粘度为 4.2 cSt，表面张力为 22.0 mM/m。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

权 利 要 求

1. 一种下式 I 所示的化合物，



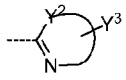
I

式中，

Y^1 分别为氢、C1-C8 烷基或 C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基；

Y^2 分别为 CR_4R_5、NR_6、O 或 S，R_4、R_5、R_6 各自独立地为 H、C1-C4 烷基或卤代烷基；

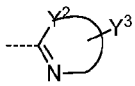
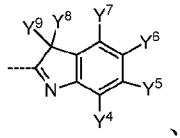
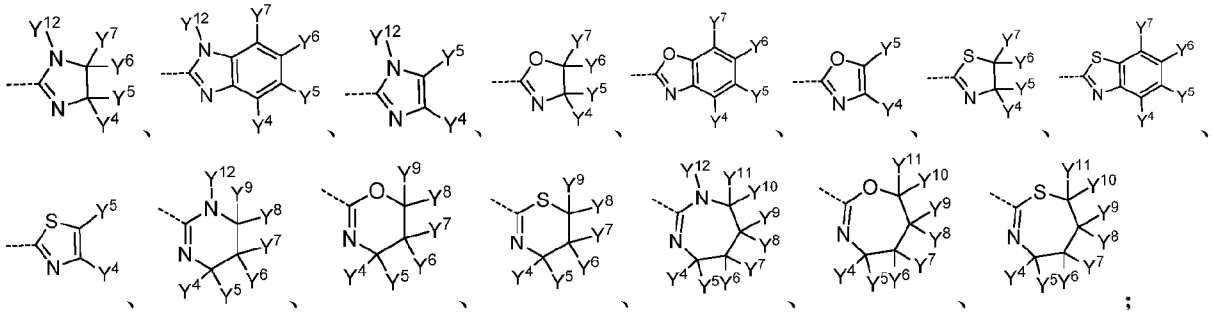
或者 Y^1 与 Y^2，及两者共同相连的 C-C 键共同形成未取代或取代的 5-12 元环；

 为与 Y^2 共同构成的未取代或取代的 5-7 元单环、或含所述 5-7 元单环的双环或三环基团，其中该 5-7 元单环含有 1-3 个 N、O 或 S 原子且含有至少一个 N；

Y^3 为位于所述 5-7 元单环或含所述 5-7 元单环的双环或三环基团上的一个或多个任意取代基团，各 Y^3 独立为氢、C1-C8 烷基或 C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基；

Z 分别为 C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的萘基；

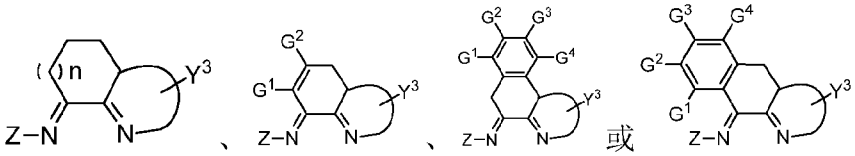
其中，上述各定义中所述的“取代的”指所述基团具有 1-5 个选自下组的取代基：C1-C4 烷基和 C1-C4 卤代烷基、卤素、硝基、氰基、CF_3、$-O-R_1$、$-N(R_2)_2$、$-Si(R_3)_3$、$-CH_2-O-R_8$、$-SR_9$、$-CH_2-S-R_{10}$、$-CH-(R_{10})_2$、或未取代或被 1-5 个选自下组的取代基取代的苯基：C1-C4 烷基和 C1-C4 卤代烷基，其中 R_1、R_2、R_3 各自独立地为 C1-C4 烷基或卤代烷基；而 R_8、R_9 和 R_{10} 分别为 C1-C8 烷基或苯基。

2. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于， 选自下组：、；

Y^4、Y^5、Y^6、Y^7、Y^8、Y^9、Y^{10} 和 Y^{11} 分别为 H、卤素、C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基、$-O-R_7$、$-CH_2-O-R_8$、$-SR_9$ 或 $-CH_2-S-R_{10}$，其中 R_7、R_8、R_9 和 R_{10} 分别为 C1-C8 烷基、未取代或取代的苯基；Y^{12} 为 H、C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基。

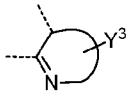
3. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，Y^1 和 Y^2 可以与两者共同相连的 C-C 键共同构成未取代或取代的 C6-C8 环，其中，所述的“取代的”的定义如上。

4. 如权利要求 3 所述的化合物，其特征在于，所述化合物具有下式结构：



其中，Y^3 或 Z 的定义如权利要求 1 中所述；

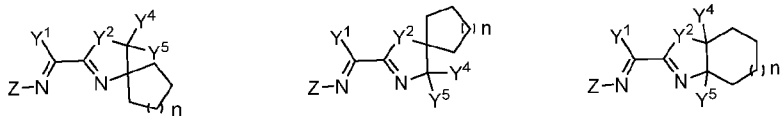
n 为 0、1、2 或 3；



为未取代或取代的 5-7 元单环、或含所述 5-7 元单环的双环或三环基团；

G^1、G^2、G^3 和 G^4 分别为 H、卤素、C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、硅基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基、$-O-R_7$、$-CH_2-O-R_8$、$-SR_9$ 或 $-CH_2-S-R_{10}$，其中 R_7、R_8、R_9 和 R_{10} 分别为 C1-C8 烷基、未取代或取代的苯基；其中所述的“取代的”定义如上。

5. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，所述的含所述 5-7 元单环的双环为螺环或并环，较佳地所述化合物具有下式任一结构：



其中，各 n 分别为 1、2、3 或 4；

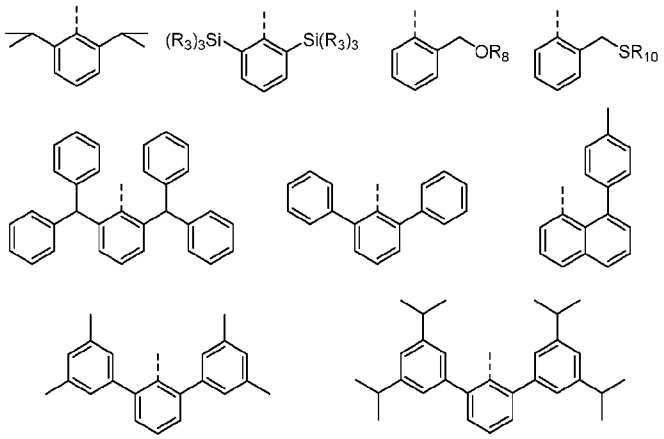
Y^1、Y^2、和 Z 的定义如权利要求 1 中所述；

Y^4、Y^5 分别为 H、卤素、C1-C8 烷基、C1-C8 卤代烷基、未取代或取代的苯基、未取代或取代的苄基、$-O-R_7$、$-CH_2-O-R_8$、$-SR_9$ 或 $-CH_2-S-R_{10}$，其中 R_7、R_8、R_9 和 R_{10} 分别为 C1-C8 烷基、未取代或取代的苯基；其中，Y^4 和 Y^5 不能同时为卤素、$-O-R_7$ 或 $-SR_9$。

6. 如权利要求 1 所述的化合物，其特征在于，所述的 Z 为未取代或取代的苯基，或未取代或取代的萘基，其中，所述取代是指基团上具有 1-5 个选自下组的取代基：C1-C4 烷基和 C1-C4 卤代烷基、卤素、硝基、氰基、CF_3、$-O-R_1$、$-N(R_2)_2$、$-Si(R_3)_3$、$-CH_2-O-R_8$、$-SR_9$、$-CH_2-S-R_{10}$、$-CH-(R_{10})_2$、或未取代或被 1-5 个选自下组的取代基取代的苯基：C1-C4 烷基和 C1-C4 卤代烷基，其中 R_1、R_2、R_3 各自独立地为 C1-C4 烷基或卤代烷基；而 R_8、R_9 和 R_{10} 分别为 C1-C8 烷基或苯基；

且取代的苯基上最多只能有一个硝基或氰基基团；

更佳地，Z 选自下组之一：

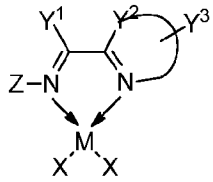


。

7. 一种配合物，其特征在于，所述的配合物是权利要求 1-6 中任一所述的化合物与二价或三价金属盐形成的配合物；

较佳地，所述金属盐含有选自下组金属：铁、钴、镍、钯、铂或其组合，更佳地，所述的金属盐含有镍或钯。

8. 如权利要求 7 所述的配合物，其特征在于，所述金属盐为二价金属盐，且所述配合物具有下式 II 所示结构：



II

式中，

Y^1、Y^2、Y^3 和 Z 的定义如权利要求 1 中所述；

M 为铁、钴、镍、钯、铂或其组合；

X 独立为卤素、C1-C4 烷基、C2-C6 烯基、烯丙基()、^-OAc、^-OTf 或苄基。

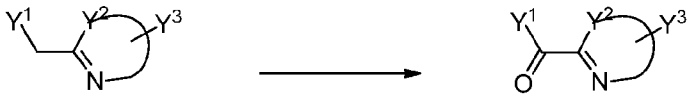
9. 一种制备权利要求 7 所述的配合物的方法，其特征在于，包括步骤：

在惰性溶剂中，将权利要求 1 所述的化合物与二价或三价金属盐进行反应，从而形成权利要求 7 所述的配合物。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述的金属盐选自下组：$NiCl_2$、$NiBr_2$、NiI_2、(DME)$NiBr_2$、$PdCl_2$、$PdBr_2$、$Pd(OTf)_2$、$Pd(OAc)_2$、(COD)PdMeCl 或其组合。

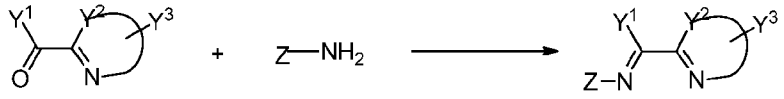
11. 一种制备式 I 化合物的方法，其特征在于，包括步骤：

(a) 在碱性条件下，将式 A 所示的杂环化合物氧化成式 B 化合物；

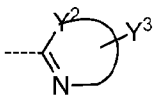


A B

(b) 将式 B 化合物与式 C 化合物反应，形成式 I 化合物；



B C I

上述各式中，Y^1、Y^2、Y^3、Z 和  的定义如权利要求 1 中所述。

12. 一种油状烯烃聚合物的制备方法，其特征在于，包括步骤：

(a) 在权利要求 7 所述的配合物作为烯烃聚合催化剂存在下，以烷基铝化合物为助催化剂对烯烃进行催化聚合，形成油状聚烯烃。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于，还包括步骤：

(b) 对步骤(a)获得的油状聚烯烃进行加氢反应，从而获得加氢的油状烷烃混合物。

14. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述的烯烃是乙烯、丙烯以及 C4-C20 的端烯烃、内烯烃、双烯烃或其混合物。

15. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述的烯烃为极性单体，较佳地，所述的极性单体是含有极性基团的 C3-C50 的烯烃，所述的极性基团选自下组：羰基、羟基、-COOH、酯基-$COOR_{11}$、烷氧基-OR_{12}、胺基-$NR_{13}R_{14}$、酰胺基-$CONR_{15}R_{16}$、硫醚-SR_{17}、硒醚-SeR_{18}、-$PR_{19}R_{20}$、-$P(=O)R_{19}R_{20}$ 或其组合；其中，R_{11} 和 R_{12} 独立地为 C1-C10 的烷基或 C6-C20 芳基；R_{13}、R_{14}、R_{15}、R_{16}、R_{17} 或 R_{18} 独立地为氢、C1-C10 的烷基，或 C6-C20 芳基；R_{19} 或 R_{20} 独立地为 C1-C10 的烷基或 C6-C20 芳基。

16. 如权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述的方法在所述的步骤(a)之前还包括：

将所述的极性单体和助催化剂进行混合，形成混合物，然后将所述混合物用于步骤(a)；

或用所述的极性单体与官能团保护试剂进行反应，形成官能团保护的极性单体，然后所述受保护的极性单体用于步骤(a)。

17. 一种油状烯烃聚合物的氢化产物，其特征在于，所述的油状烯烃聚合物氢化产物是乙烯按照如权利要求 12 和 13 所述的步骤(a)和(b)得到的油状烷烃混合物。

18. 一种油状烯烃聚合物或其加氢的氢化产物，其特征在于，所述的油状烯烃聚合物或其氢化产物含有选自下组的极性基团：羰基、羟基、-COOH、酯基-$COOR_{11}$、烷氧基-OR_{12}、胺基-$NR_{13}R_{14}$、酰胺基-$CONR_{15}R_{16}$、硫醚-SR_{17}、硒醚-SeR_{18}、-$PR_{19}R_{20}$、-$P(=O)R_{19}R_{20}$ 或其组合；其中，R_{11} 和 R_{12} 独立地为 C1-C10 的烷基或 C6-C20 芳基；R_{13}、R_{14}、R_{15}、R_{16}、R_{17} 或 R_{18} 独立地为氢或 C1-C10 的烷基或 C6-C20 芳基；R_{19} 或 R_{20} 独立地为 C1-C10 的烷基或 C6-C20 芳基。

19. 如权利要求 17 所述的氢化产物，其特征在于，它被用作润滑油的基础油、润滑油的添加剂、增塑剂或树脂的加工助剂。

20. 如权利要求 18 所述的聚合物，其特征在于，所述聚合物中极性基团的数量为：1000 个亚甲基对应的极性基团数为 5-200 个；优选地，1000 个亚甲基对应的极性基团数为 5-50 个。

21. 如权利要求 18 所述的油状烯烃聚合物或其加氢的氢化产物，其特征在于，它被用作润滑油的基础油、润滑油的添加剂、增塑剂或树脂的加工助剂。

22. 如权利要求 17 所述的聚合物，其特征在于，在惰性气氛下，所述在-40℃至 350℃的温度范围内为无色透明油状物。

23. 如权利要求 17 所述的氢化产物，其特征在于，所述油状烷烃混合物的 100 °C 运动粘度为 4-50 mm^2/s，粘度指数（VI 值）160-300，每 1000 个亚甲基对应的甲基数(CH_3)为 100-300 个。

24. 如权利要求 17 所述的氢化产物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物中，1000 个碳对应的具有多末端的烷基侧链数为 20-100 个。

25. 如权利要求 17 所述的氢化产物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物中，1000 个碳对应的具有多末端的烷基侧链数为 40-70 个。

26. 一种油状烷烃混合物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物是用如权利要求 13 所述方法得到的。

27. 一种油状烷烃混合物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物中，1000 个碳所含具有多末端的烷基侧链数为 20-100 个。

28. 如权利要求 26 或 27 所述的油状烷烃混合物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物中，每 1000 个亚甲基对应的甲基数(CH_3)为 100-300 个。

29. 如权利要求 26 或 27 所述的油状烷烃混合物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物的倾点为-40～-20°C。

30. 如权利要求 27 所述的油状烷烃混合物，其特征在于，所述油状烷烃混合物的分子量为 500-50,000 克/摩尔。

31. 如权利要求 26 或 27 所述的油状烷烃混合物，其特征在于，所述油状烷烃混合物的分子量为 500-10,000 克/摩尔。

32. 如权利要求 26 或 27 所述的油状烷烃混合物，其特征在于，所述油状烷烃混合物每 1000 个亚甲基对应的甲基数(CH_3)为 100-300 个。

33. 如权利要求 26 或 27 所述的油状烷烃混合物，其特征在于，所述油状烷烃混合物的倾点为-60℃至-20°C。

34. 如权利要求 26 或 27 所述的油状烷烃混合物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物在 100 °C 下的运动粘度为 4-50 mm^2/s。

35. 如权利要求 26 或 27 所述的油状烷烃混合物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物的粘度指数（VI 值）为 160-300。

36. 如权利要求 26 或 27 所述的油状烷烃混合物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物表面张力大于 20 mM/m。

37. 如权利要求 26 或 27 所述的油状烷烃混合物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物密度为 0.75-0.91 g/mol。

38. 如权利要求 26 或 27 所述的油状烷烃混合物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物在-50℃至 200℃温度范围内为无色透明油状物；优选地在-40℃至 50℃的温度范围内为无色透明油状物。

39. 一种润滑油，其特征在于，所述的润滑油含有权利要求 17 所述的加氢的油状烷烃混合物，或所述的润滑油含有如权利要求 26 所述的加氢的油状烷烃混合物。

40. 如权利要求 26 或 27 所述的油状烷烃混合物的用途，其特征在于，作为润滑油的基础油、润滑油的添加剂、增塑剂或树脂的加工助剂。

41. 如权利要求 7 所述的配合物的用途，其特征在于，它被用作烯烃聚合的催化剂。

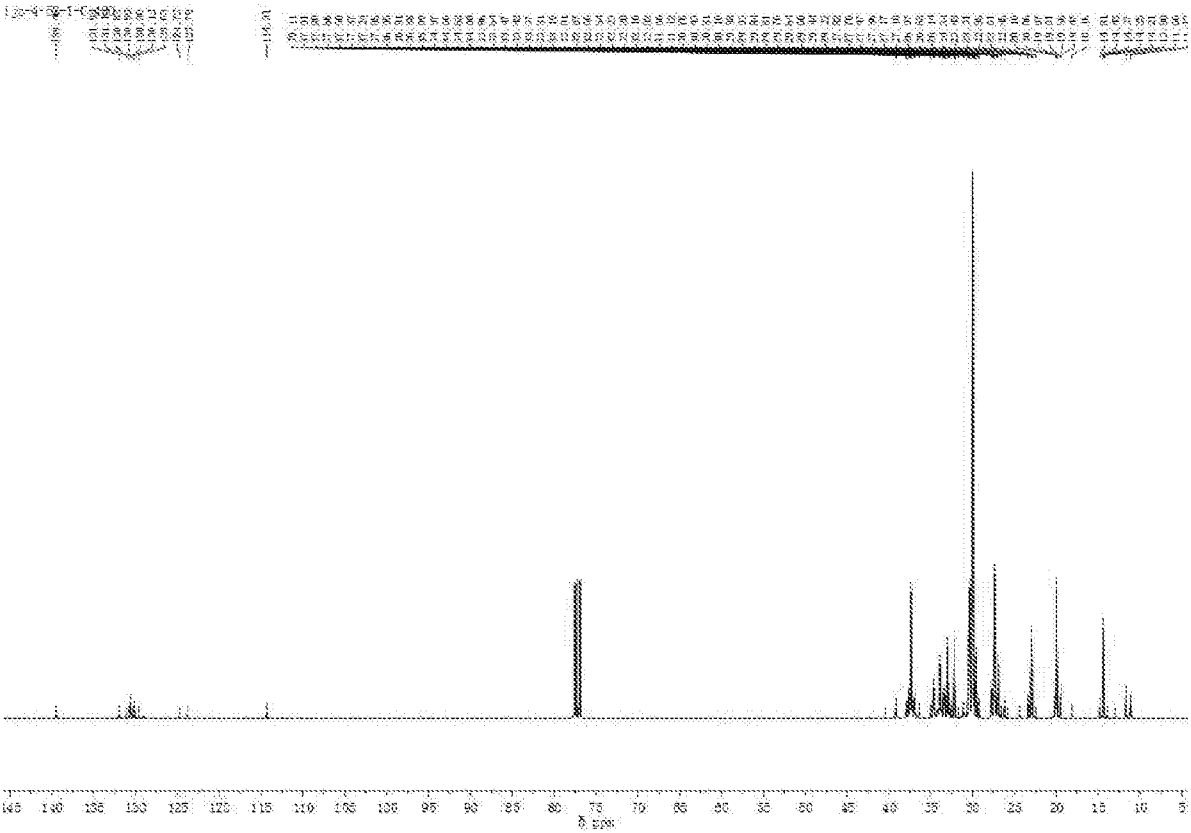


图 1

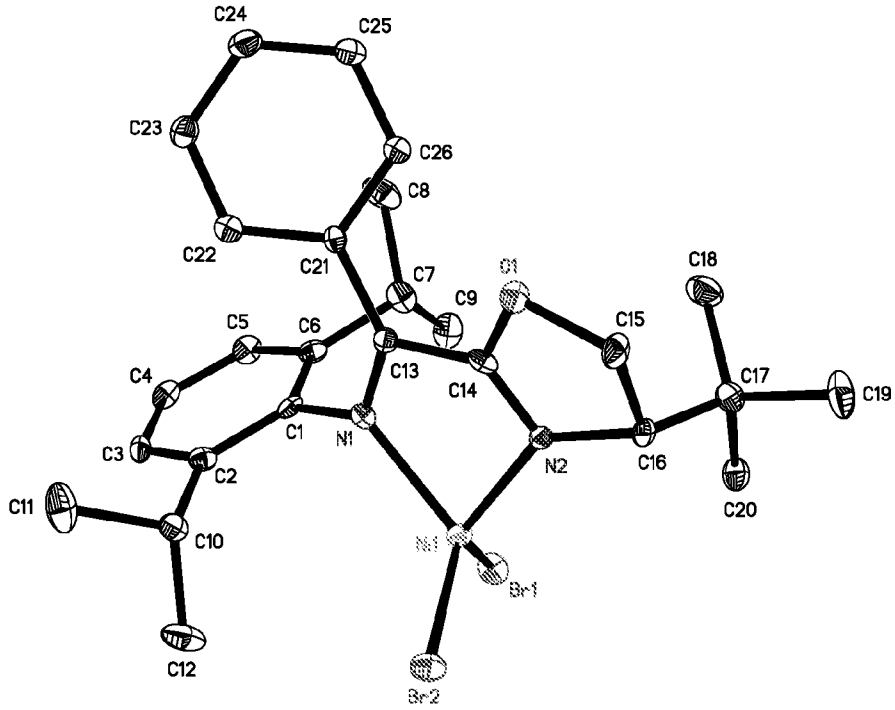

C24
C25
C23
C26
C8
C22
C21
C7
C1
C18
C9
C5
C6
C15
C4
C13
C14
C17
C19
C1
N1
C3
C2
N2
C16
C11
C10
C20
Ni1
Br1
C12
Br2

图 2

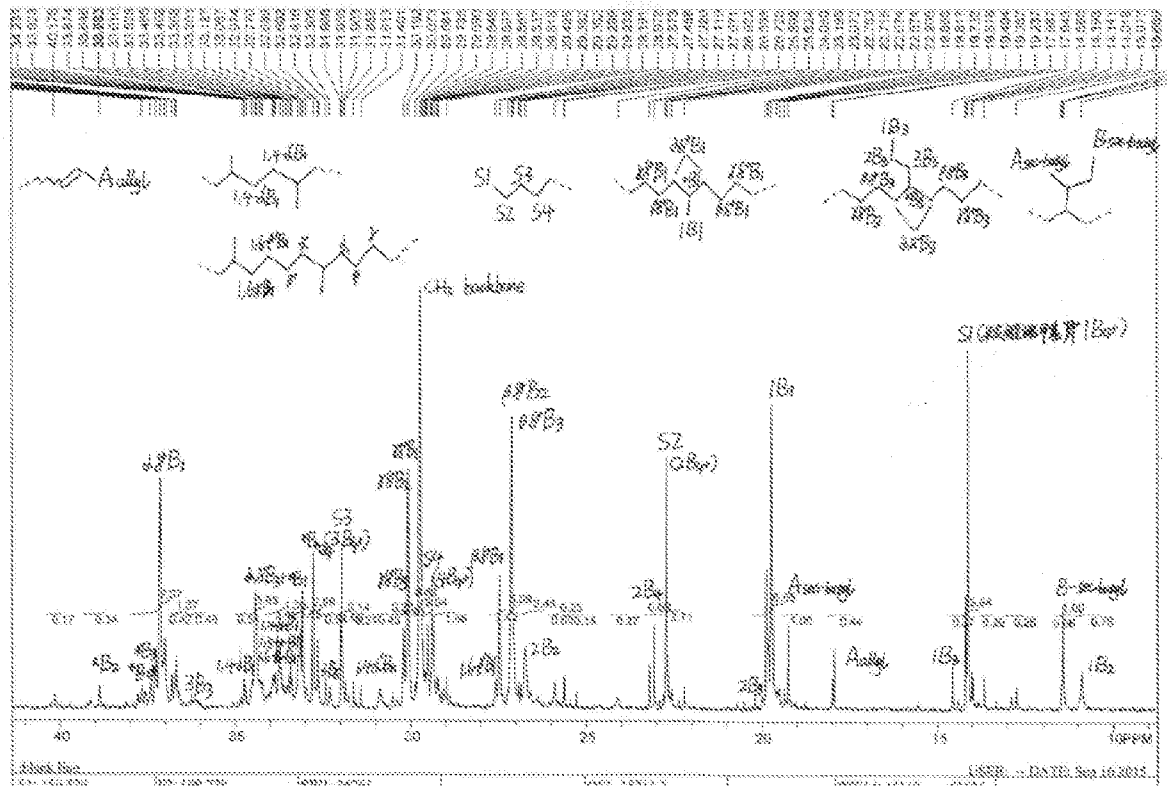


图 3

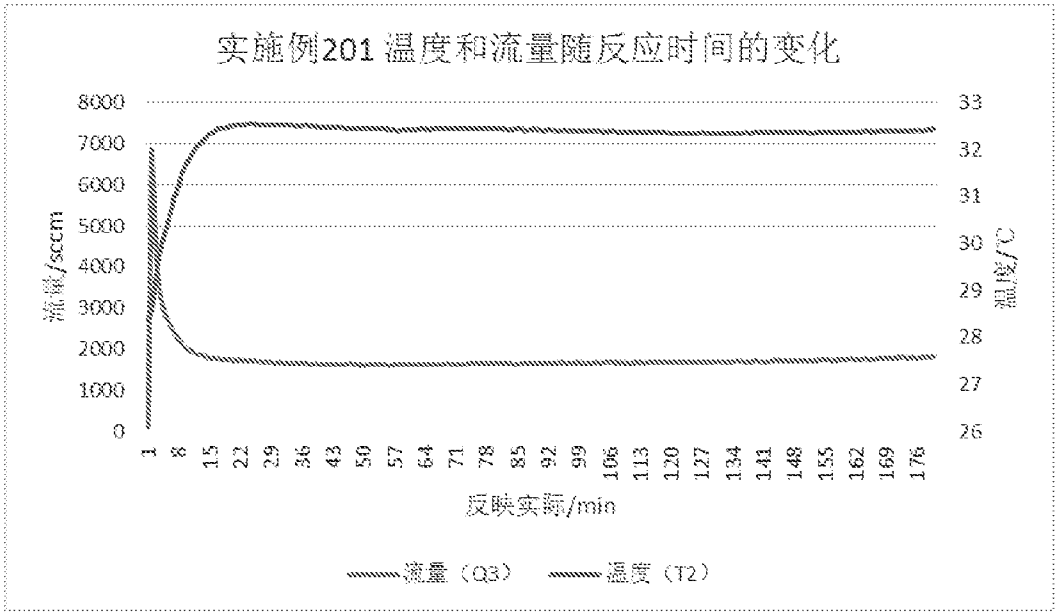


图 4

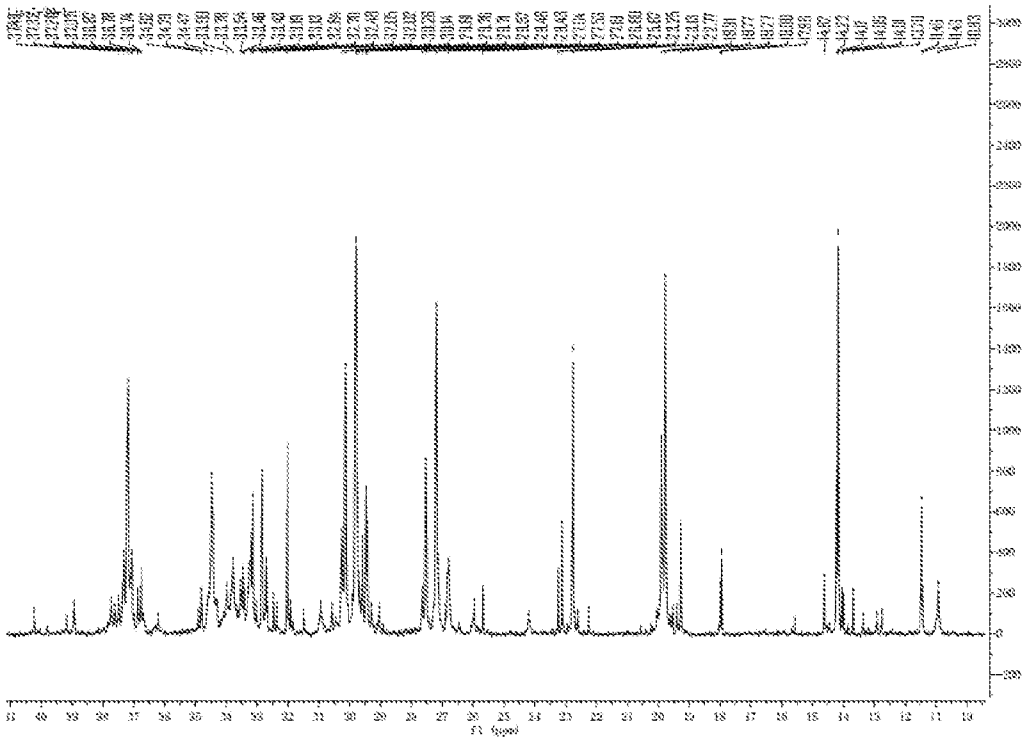


图 5

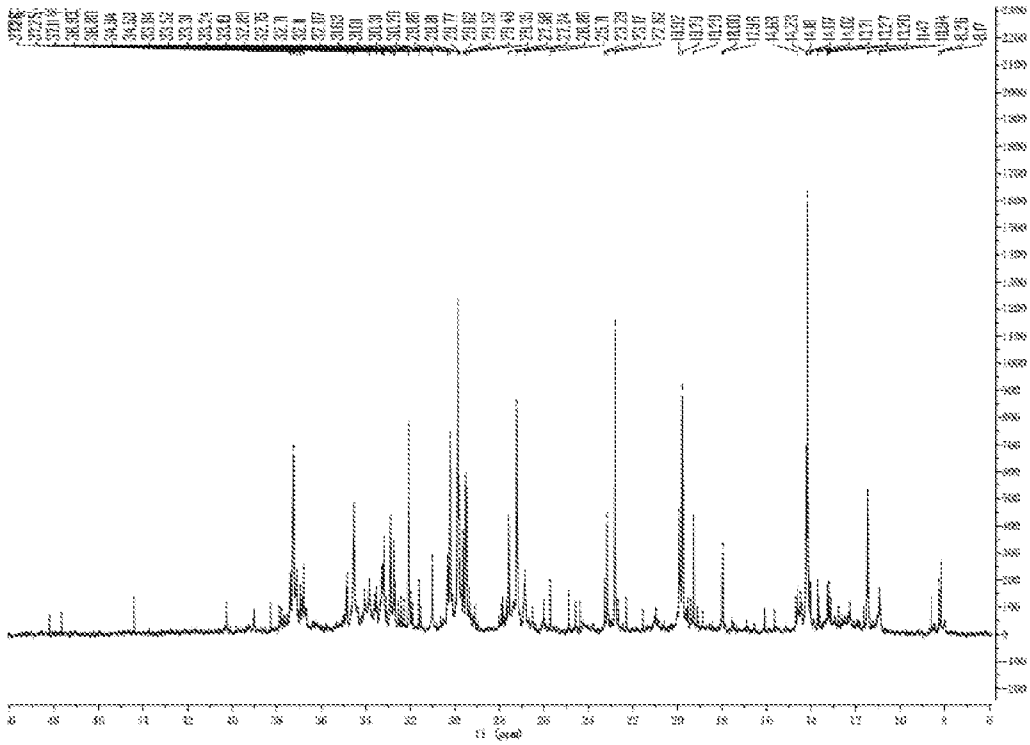


图 6

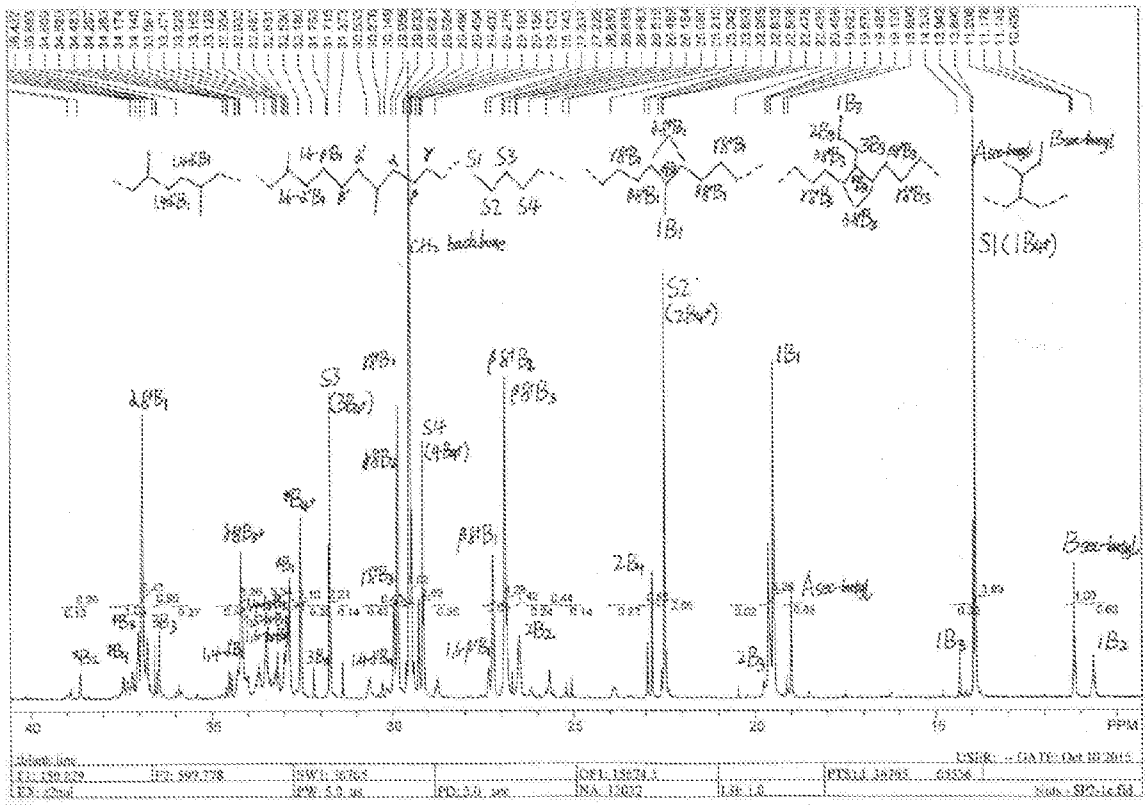


图 7

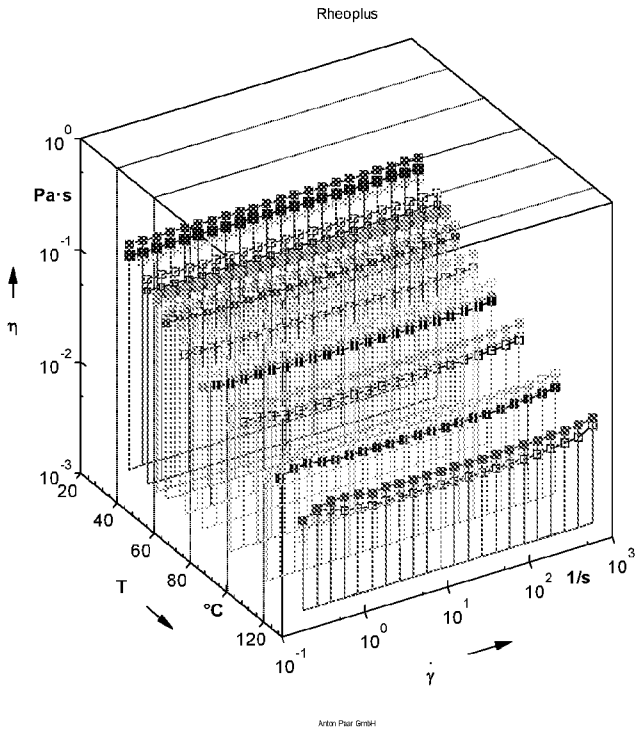


图 8



图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/092201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 263/00 (2006.01) i; C07D 277/00 (2006.01) i; C08F 4/70 (2006.01) i; C08F 8/04 (2006.01) i; C08F 10/00 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D; C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNABS, STN: diamine, diimide, catalyst, catalyzer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007062790 A2 (BASELL POLYOLEFINE GMBH et al.), 07 June 2007 (07.06.2007), the claims	1-41
A	CN 102786435 A (SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 21 November 2012 (21.11.2012), the whole document	1-41

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 January 2016 (11.01.2016)	**22 January 2016 (22.01.2016)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **XIAO, Gang** Telephone No.: (86-10) **62084458**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/092201

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2007062790 A2	07 June 2007	DE 102005057559 A1	31 May 2007
		US 7868108 B2	11 January 2011
		JP 2009518291 A	07 May 2009
		US 2009156768 A1	18 June 2009
		WO 2007062790 A3	19 July 2007
		EP 1954726 A2	13 August 2008
CN 102786435 A	21 November 2012	CN 102786435 B	14 January 2015

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2015/092201

A. 主题的分类

C07D 263/00(2006.01)i；C07D 277/00(2006.01)i；C08F 4/70(2006.01)i；C08F 8/04(2006.01)i；C08F 10/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D; C08F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

VEN，CNABS，STN，二亚胺，催化剂，diimine，diimide，catalyst，catalyzer

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	WO 2007062790 A2 (BASELL POLYOLEFINE GMBH等) 2007年 6月 7日 (2007-06-07) 权利要求书	1-41
A	CN 102786435 A (中国科学院上海有机化学研究所) 2012年 11月 21日 (2012-11-21) 全文	1-41

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2016年 1月 11日	2016年 1月 22日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	肖刚
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084458

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2015/092201

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
WO	2007062790	A2	2007年 6月 7日	DE	102005057559	A1	2007年 5月 31日
				US	7868108	B2	2011年 1月 11日
				JP	2009518291	A	2009年 5月 7日
				US	2009156768	A1	2009年 6月 18日
				WO	2007062790	A3	2007年 7月 19日
				EP	1954726	A2	2008年 8月 13日
CN	102786435	A	2012年 11月 21日	CN	102786435	B	2015年 1月 14日