

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01813360.6

[51] Int. Cl.

C08F 4/70 (2006.01)

C08F 4/80 (2006.01)

C08F 4/642 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 220/12 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100369940C

[51] Int. Cl. (续)

C08F 220/24 (2006.01)

C08F 220/30 (2006.01)

C08F 216/02 (2006.01)

C08F 216/20 (2006.01)

C08F 216/36 (2006.01)

C08F 222/14 (2006.01)

[22] 申请日 2001.5.31 [21] 申请号 01813360.6

[30] 优先权

[32] 2000.5.31 [33] US [31] 60/208,087

[32] 2000.6.23 [33] US [31] 60/214,036

[32] 2000.6.15 [33] US [31] 60/211,601

[32] 2001.1.25 [33] US [31] 60/264,537

[86] 国际申请 PCT/US2001/017627 2001.5.31

[87] 国际公布 WO2001/092342 英 2001.12.6

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.24

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 王 林 E·豪普特曼

L·K·约翰逊 E·F·麦科尔德

王 瑛 S·D·伊特尔

[56] 参考文献

CN1243519A 2000.2.2

CN1096303A 1994.12.14

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 姜建成

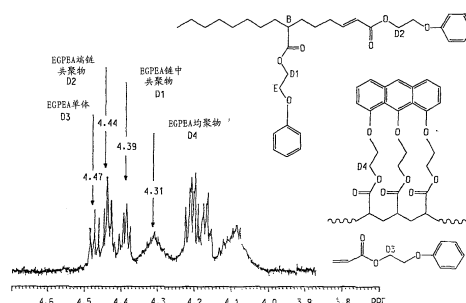
权利要求书 5 页 说明书 154 页 附图 3 页

[54] 发明名称

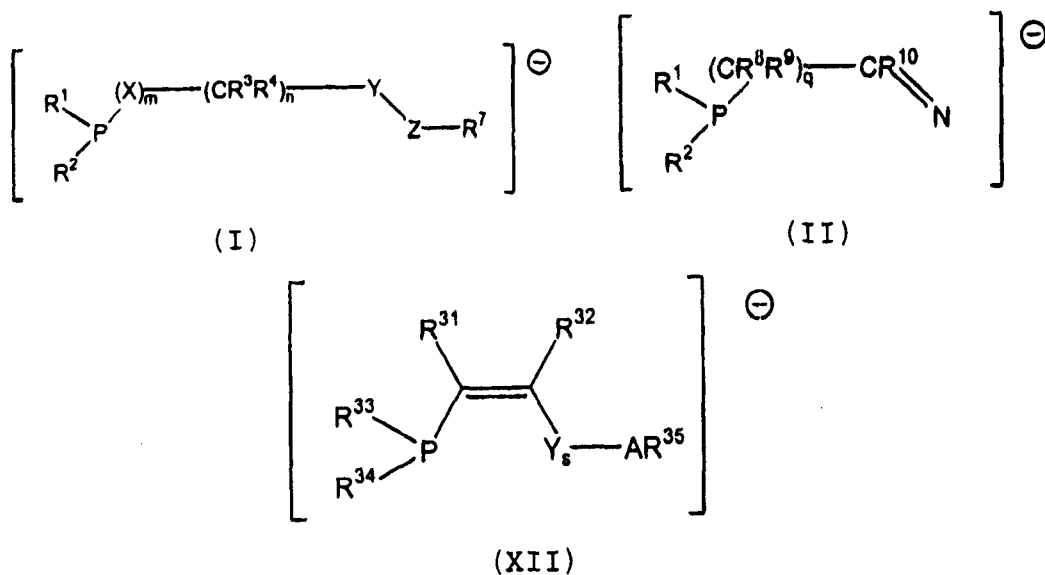
烯烃聚合催化剂

[57] 摘要

所选择的单阴离子膦配位体的过渡金属配合物,还包括选择的族 15 或 16(IUPAC)元素,并与族 3 到 11(IUPAC)过渡金属或镧系金属配位,是诸如乙烯和 α -烯烃的烯烃的(共)聚合反应,以及这种烯烃与含有极性基团的烯烃的共聚反应的聚合反应催化剂。中性和单阴离子二齿配位体的这些和其他镍配合物在较高乙烯压力和惊人的高温下与乙烯和极性共聚单体,特别是丙烯酸酯共聚反应,得到良好的极性共聚单体掺入和良好的聚合物产率。这些共聚物通常具有独特的结构并在本文中描述。



1、通式 (I)、(II) 或 (XII) 的单个配位体的族 3 到族 11 过渡金属金属配合物



其中：

R^1 和 R^2 各自独立的是烷基、取代的烷基或官能团；

Y 是 $CR^{11}R^{12}$ 、 $S(T)$ 、 $P(T)Q$ 、 NR^{36} 或 $NR^{36}NR^{36}$ ；

X 是 O 、 CR^5R^6 或 NR^5 ；

A 是 O 、 S 、 Se 、 N 、 P 或 As ；

Z 是 O 、 Se 、 N 、 P 或 As ；

每个 Q 独立的是烷基或取代的烷基；

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 和 R^{12} 各自独立的是氢、烷基、取代的烷基或官能团；

R^7 是氢、烷基、取代的烷基或官能团，条件是当 Z 为 O 或 Se 时， R^7 不存在；

R^8 和 R^9 各自独立的是氢、烷基、取代的烷基或官能团；

R^{10} 是氢、烷基、取代的烷基或官能团；

每个 T 独立的是 $=O$ 或 $=NR^{30}$ ；

R^{30} 是氢、烷基、取代的烷基或官能团；

R^{31} 和 R^{32} 各自独立的是氢、烷基、取代的烷基或官能团；

R^{33} 和 R^{34} 各自独立的是烷基或取代的烷基，条件是各自独立的是

在至少一个与该芳族基的自由键的相邻位置上取代的芳基，或各自独立的具有-1.0或更小的 E_s ；

R^{35} 是氢、烷基、取代的烷基或官能团，条件是当A为O、S或Se时， R^{35} 不存在；

每个 R^{36} 独立的是氢、烷基、取代的烷基或官能团；

m是0或1；

s是0或1；

n是0或1；以及

q是0或1；

且条件是：

一起连接到相同的碳原子上的任何两个 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 和 R^{12} 可形成官能团；

一起连接到相同的原子上的或相互邻近的任何两个 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 可形成环；以及

当所述配位体是(I)，Y是C(O)，Z是O，且 R^1 和 R^2 各自独立的是烷基时， R^1 和 R^2 各自独立的是在邻近该芳族基的自由键的一个位置上取代的芳基，或 R^1 和 R^2 各自独立的具有-1.0或更小的 E_s 。

2、权利要求1的配合物，其特征在于所述过渡金属为Ni、Pd、Pt、Fe、Co、Ti、Zr、V、Hf、Cr或Cu。

3、权利要求2的配合物，其特征在于所述过渡金属为Ni、Pd、Ti或Zr。

4、权利要求1的配合物，其特征在于配位体为(I)且：

过渡金属为Ni，m为0，n为1， R^3 和 R^4 为氢，Y为 $CR^{11}R^{12}$ ， R^{11} 为烷基或取代的烷基， R^{12} 为烷基、取代的烷基或官能团，Z为O；或

过渡金属为Ti，m为0，n为1， R^3 和 R^4 为氢，Y为 $CR^{11}R^{12}$ ， R^{11} 为烷基或取代的烷基， R^{12} 为烷基、取代的烷基或官能团，Z为O；或

过渡金属为Zr，m为0，n为1， R^3 和 R^4 为氢，Y为 $CR^{11}R^{12}$ ， R^{11} 为烷基或取代的烷基， R^{12} 为烷基、取代的烷基或官能团，Z为O；或

过渡金属为Ni，m为0，n为1， R^3 和 R^4 为氢， R^7 为烷基或取代的烷基，Y为 $CR^{11}R^{12}$ ， R^{11} 为氢， R^{12} 为烷基或取代的烷基，Z为N；或

过渡金属为Ni，m为0，n为1， R^3 和 R^4 为氢，Y为 $CR^{11}R^{12}$ ， R^{11} 和

R^{12} 一起为氧代基, Z为O; 或

过渡金属为Ni, m为0, n为1, R^3 和 R^4 为氢, R^7 为烃基或取代的烃基, Y为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为氧代基, Z为N; 或

过渡金属为Ni, m为0, n为1, R^3 和 R^4 为氢, Y为S(T), T为=O且Z为O; 或

过渡金属为Ni, m为0, n为1, R^3 和 R^4 为氢, Y为S(T), T为=N-甲硅烷基, Z为N, 且 R^7 为甲硅烷基; 或

过渡金属为Ni, m为0, n为1, R^3 和 R^4 为氢, Y为S(T), T为=O, Z为N, 且 R^7 为烃基或取代的烃基; 或

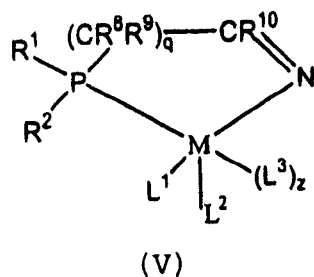
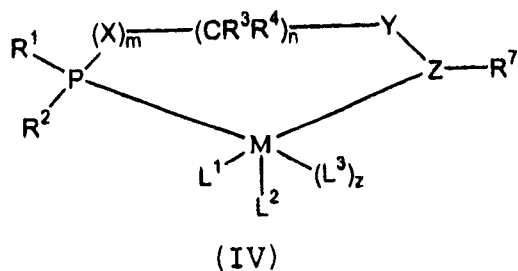
过渡金属为Ni, m为0, n为1, R^3 和 R^4 为氢, Y为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为环, Z为O; 或

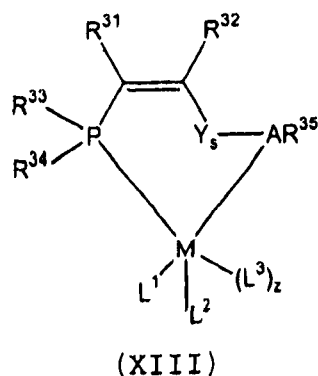
过渡金属为Ni, m为0, n为1, R^3 和 R^4 为氢, Y为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为N-烃基-或N-取代的烃基亚氨基, Z为N且 R^7 为烃基或取代的烃基; 或

过渡金属为Ni, m为0, n为1, R^3 和 R^4 为氢, Y为S(T), T为=O且Z为O; 或

过渡金属为Ni, m为0, n为1, R^3 和 R^4 为氢, Y为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为磺基, Z为N且 R^7 为烃基或取代的烃基。

5、权利要求1的配合物, 其特征在于该配合物是通式(IV)、(V)或(XIII)的化合物





其中：

M 是族 3 到族 11 的过渡金属；和

L^1 是单齿单阴离子配位体，其中 L^1 与 M 之间可插入乙烯分子， L^2 是可被乙烯或空配位位替换的单齿中性配位体，或 L^1 与 L^2 一起是单阴离子二齿配位体，其中在所述单阴离子二齿配位体与所述镍原子之间可插入乙烯，且每个 L^3 独立的是单阴离子配位体，z 是 M 减去 2 的氧化态。

6、权利要求 5 的配合物，其特征在于 M 为 Ni、Pd、Pt、Fe、Co、Ti、Zr、V、Hf、Cr 或 Cu。

7、权利要求 6 的配合物，其特征在于 M 为 Ni、Pd、Ti 或 Zr。

8、权利要求 5 的配合物，其特征在于化合物为 (IV) 且：

M 为 Ni，m 为 0，n 为 1， R^3 和 R^4 为氢，Y 为 $CR^{11}R^{12}$ ， R^{11} 为烷基或取代的烷基， R^{12} 为烷基、取代的烷基或官能团，Z 为 0；或

M 为 Ti，m 为 0，n 为 1， R^3 和 R^4 为氢，Y 为 $CR^{11}R^{12}$ ， R^{11} 为烷基或取代的烷基， R^{12} 为烷基、取代的烷基或官能团，Z 为 0；或

M 为 Zr，m 为 0，n 为 1， R^3 和 R^4 为氢，Y 为 $CR^{11}R^{12}$ ， R^{11} 为烷基或取代的烷基， R^{12} 为烷基、取代的烷基或官能团，Z 为 0；或

M 为 Ni，m 为 0，n 为 1， R^3 和 R^4 为氢， R^7 为烷基或取代的烷基，Y 为 $CR^{11}R^{12}$ ， R^{11} 为氢， R^{12} 为烷基或取代的烷基，Z 为 N；或

M 为 Ni，m 为 0，n 为 1， R^3 和 R^4 为氢，Y 为 $CR^{11}R^{12}$ ， R^{11} 和 R^{12} 一起为氧代基，Z 为 0；或

M 为 Ni，m 为 0，n 为 1， R^3 和 R^4 为氢， R^7 为烷基或取代的烷基，Y 为 $CR^{11}R^{12}$ ， R^{11} 和 R^{12} 一起为氧代基，Z 为 N；或

M 为 Ni，m 为 0，n 为 1， R^3 和 R^4 为氢，Y 为 S(T)，T 为=O 且 Z 为 0；或

M 为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 S(T), T 为=N-甲硅烷基, Z 为 N, 且 R^7 为甲硅烷基; 或

M 为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 S(T), T 为=O, Z 为 N, 且 R^7 为烃基或取代的烃基; 或

M 为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为环, Z 为 O; 或

M 为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为 N-烃基-或 N-取代的烃基亚氨基, Z 为 N 且 R^7 为烃基或取代的烃基; 或

M 为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 S(T), T 为=O 且 Z 为 O; 或

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为磺基, Z 为 N 且 R^7 为烃基或取代的烃基。

9、含有权利要求 1-8 任何一个的配合物的聚合催化剂成分。

10、权利要求 9 的成分, 该成分附着在固体载体上。

11、权利要求 9 的成分, 其特征在于还存在是烷基铝化合物或甲硼烷或二者都是的助催化剂。

12、烯烃聚合方法, 包括在 $-100 \sim +200^\circ\text{C}$ 温度下将至少一种可聚合烯烃与活性聚合催化剂接触的步骤, 其特征在于该活性聚合催化剂包含权利要求 9 的聚合反应催化剂成分。

烯烃聚合催化剂

发明领域

选择的单阴离子磷配位体的过渡金属配合物，该配合物还包括选择的族 15 或族 16 (IUPAC) 元素，并与族 3 到族 11 (IUPAC) 过渡金属或镧系元素金属配位，是诸如乙烯和 α -烯烃的(共)聚合反应，以及这种烯烃与含极性基团的烯烃的共聚反应的聚合催化剂。通常，中性和单阴离子二齿配位体的镍配合物在较高乙烯压力和非常高温度下可共聚乙烯和极性共聚单体。

技术背景

聚烯烃是非常重要的商用材料，每年都要生产大量不同等级的这些聚合物，用于大量的用途，如包装膜、高弹体和模制品。有很多不同的方法制造这种聚合物，包括许多商用方法，如自由基聚合法，和许多所谓的配位催化剂，如 Ziegler-Natta 型和金属茂型催化剂。这些催化剂体系各有其优缺点，包括聚合反应以及具体的(共)聚合单体的成本，以及所制备的聚烯烃的结构。由于聚烯烃的重要性，就会不断寻求经济的和/或制备新型聚烯烃的新型催化剂体系。

U.Klabunde, et al., J. Mol. Cat., vol.41, p.123-134 (1987) 描述了乙烯与含有某些磷-氧配位体的镍配合物催化剂的聚合。该文献的催化剂和方法与本发明的不同。

U.Muller, et al., Angew. Chem. Int. Ed. Eng., Vol.28, p.1011-1013 报导了 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD 是环辛二烯)、乙烯与可以是配位体的磷-氧化合物的相互作用。没有聚合反应的迹象。

K.A.Ostoja Starzewski, et al., Angew. Chem. Int. Ed. Eng., Vol.26, p.63 (1987) 报导了使用某些的磷-氧内 盐与 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 的乙烯聚合的方法。本文没有使用内 盐。

W.Keim, Angew. Chem. Int. Ed. Eng., Vol.22, p.503 (1983) 报导了用某些磷-氧化合物的镍配合物低聚乙烯的方法。未报导较高分子量的聚合物。

P.Braunstein, et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1996,

p. 3571-3574 报导了某些磷-氮化合物的镍配合物将乙烯低聚成低分子量烯烃的方法。未报导较高分子量的聚合物。

US 5714556、US 6060569、US 6174975 和 S. D. Ittel, et al., Chem. Rev., vol. 100, p. 1169-1203 (2000) (本文参考引用) 报导了用各种含磷配位体的过渡金属配合物作为催化剂, 用于烯烃聚合的方法。这些文献的催化剂和方法与本发明的不同。

某些最近的过渡金属催化剂的优点之一是它们能在共聚反应中将例如烯属酯的极性共聚单体与烃类烯烃, 特别是乙烯掺和。钯配合物特别具有这种能力, 而镍配合物往往不共聚或仅共聚很少的极性单体, 参见实例 US 5866663。

还发现采用较高温度和高的烃类烯烃(乙烯)压力往往能提高极性共聚单体在所形成的聚合物中的掺和, 并提高聚合催化剂的产率。令人吃惊的是提高温度往往会降低许多镍聚合催化剂的产率, 参见例如 US 6127497 和 WO 00/50470。

JP-A-11292918 报导了丙烯酸甲酯与乙烯用某些镍配合物作为聚合催化剂进行的共聚反应。这些聚合反应在低温和低压下进行, 基本上报导丙烯酸甲酯的掺入非常低, 且该聚合物具有低的支化水平。

A. Michalak, et al., Organometallics, vol. 20, p. 1521-1532 (2001) 通过用计算方法推断, 带有中性二齿配位体的镍配合物如 α -二胺不会将乙烯和极性共聚单体如丙烯酸甲酯共聚。

其他有关过渡金属配合物和/或它们用作聚合催化剂的参考文献是 Keim, Organometallics, vol. 2, p. 594 (1983); I. Hirose, et al., J. Mol. Cat., vol. 73, p. 271 (1992); 和 R. Soula, et al., Macromolecules, vol. 43, p. 2438-2442。本文不再说明这些配合物或它们的用法。

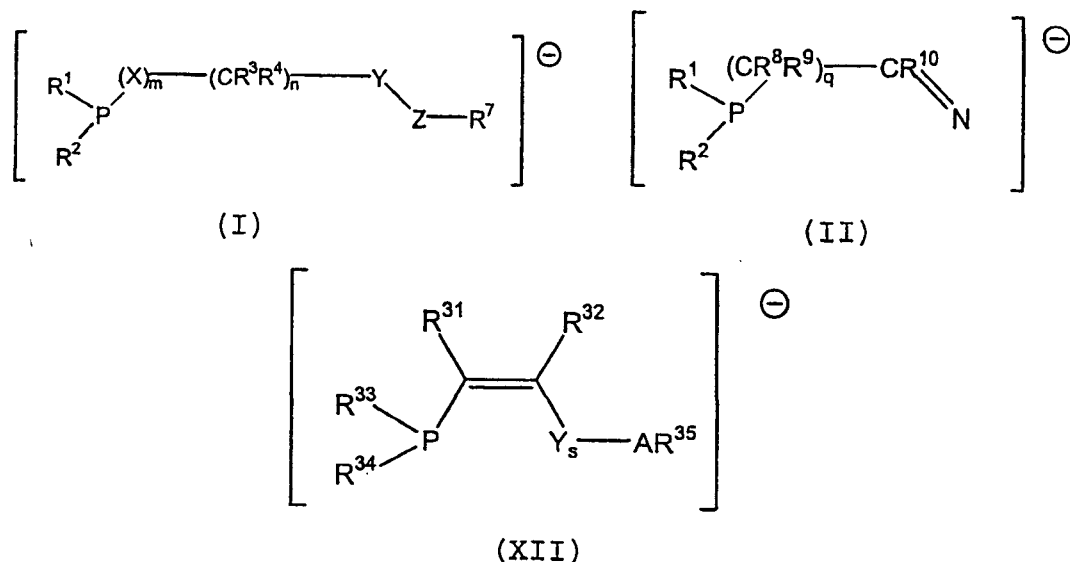
其他有关极性共聚物的参考文献包括 US 3481908、US 3278495 和 M. M. Marques, et al., Poly. Int., 50, 579-587 (2001)。

本文参考引用所有上述公开出版物。

本发明概述

本发明涉及烯烃聚合的“第一种”方法, 包括在约 -100°C ~ 约 $+200^{\circ}\text{C}$ 温度下, 将至少一种可聚合烯烃与活性聚合催化剂相接触的步

骤, 所述催化剂包括通式 (I)、(II) 或 (XII) 的配位体的族 3 到族 11 (IUPAC) 过渡金属或镧系金属配合物



其中:

R^1 和 R^2 各自独立的是烃基、取代的烃基或官能团;

Y 是 $\text{CR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 $\text{S}(\text{T})$ 、 $\text{S}(\text{T})_2$ 、 $\text{P}(\text{T})\text{Q}$ 、 NR^{36} 或 $\text{NR}^{36}\text{NR}^{36}$;

X 是 O 、 CR^5R^6 或 NR^5 ;

A 是 O 、 S 、 Se 、 N 、 P 或 As ;

Z 是 O 、 Se 、 N 、 P 或 As ;

每个 Q 独立的是烃基或取代的烃基;

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 和 R^{12} 各自独立的氢、烃基、取代的烃基或官能团;

R^7 是氢、烃基、取代的烃基或官能团, 条件是当 Z 为 O 或 Se 时, R^7 不存在;

R^8 和 R^9 各自独立的是氢、烃基、取代的烃基或官能团;

R^{10} 是氢、烃基、取代的烃基或官能团;

每个 T 独立的是 $=\text{O}$ 或 $=\text{NR}^{30}$;

R^{30} 是氢、烃基、取代的烃基或官能团;

R^{31} 和 R^{32} 各自独立的是氢、烃基、取代的烃基或官能团;

R^{33} 和 R^{34} 各自独立的是烃基或取代的烃基, 条件是各自独立的是在至少一个邻近该芳族基的自由键的位置上取代的芳基, 或各自独立的具有 -1.0 或更小的 E_s ;

R^{35} 是氢、烃基、取代的烃基或官能团, 条件是当 A 为 O、S 或 Se 时, R^{35} 不存在;

每个 R^{36} 独立的是氢、烃基、取代的烃基或官能团;

m 是 0 或 1;

s 是 0 或 1;

n 是 0 或 1; 以及

q 是 0 或 1;

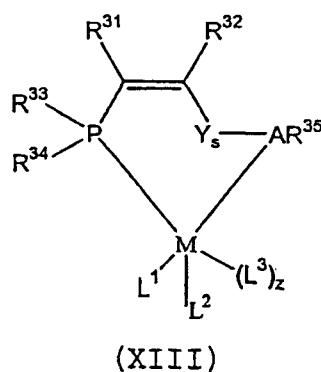
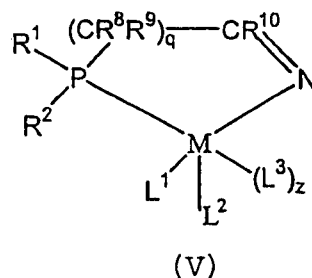
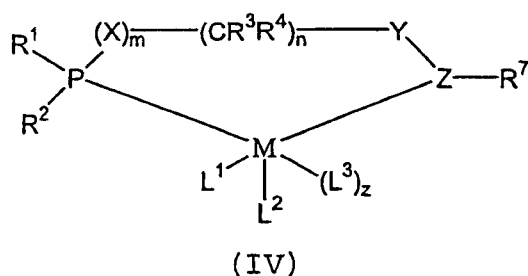
且条件是:

一起连接到相同的碳原子上的任何两种 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 和 R^{12} 可形成官能团;

一起连接到相同的原子上的或相互邻近的任何两种 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 可形成环; 以及

当所述配位体是 (I), Y 是 C(O), Z 是 O, 且 R^1 和 R^2 各自独立的是烃基时, R^1 和 R^2 各自独立的是在邻近该芳族基的自由键的一个位置上取代的芳基, 或 R^1 和 R^2 各自独立的具有 -1.0 或更小的 E_s 。

本文还描述了烯烃聚合反应的“第二种”方法, 包括在约 -100°C ~ 约 $+200^\circ\text{C}$ 温度下, 将至少一种可聚合烯烃与通式 (IV)、(V) 或 (XIII) 的化合物接触的步骤



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、Y、X、A、Z、Q、T、m、s、n 和 q 与上述定义相同；

M 是族 3 到族 11 的过渡金属或镧系金属；和

L^1 是单齿单阴离子配位体，其中 L^1 与 M 之间可插入乙烯分子， L^2 是可被乙烯或空配位体替换的单齿中性配位体，或 L^1 与 L^2 一起是单阴离子二齿配位体，其中在所述单阴离子二齿配位体与所述镍原子之间可插入乙烯，且每个 L^3 独立的是单阴离子配位体，z 是 M 减去 2 的氧化态；

且条件是；

一起连接到相同的碳原子上的任何两种 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 和 R^{12} 可形成官能团；

一起连接到相同的原子上的或相互邻近的任何两种 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 可形成环；以及

当所述化合物是 (IV)，Y 是 C(O)，Z 是 O，且 R^1 和 R^2 各自独立的是烃基时， R^1 和 R^2 各自独立的是在邻近该芳族基的自由键的一个位置上取代的芳基，或 R^1 和 R^2 各自独立的具有 -1.0 或更小的 E_s 。

在上述方法中，(IV)、(V) 和 (XIII) 和/或 (I)、(II) 和 (XII) 的过渡金属配合物可以处于活性催化剂中，且其本身就是活性催化剂，或可以通过与助催化剂/活化剂接触而被“活化”，以下将进一步描述。

本发明还涉及上述通式 (I)、(II) 和 (XII) 的配位体，它们的过渡金属配合物，以及包含这些过渡金属配合物的聚合催化剂成分。

本文还描述了形成乙烯/极性单体聚合物的“第三种”方法，包括在约 60~170℃ 温度，在聚合条件下，将二齿中性配位体或二齿单阴离子配位体的镍配合物与包含一种或多种烃类烯烃和一种或多种极性共聚单体（以及其他非必需的成分，如一种或多种助催化剂和/或其他添加剂）的单体成分接触的步骤，条件是当存在 CO 时，至少存在一种其他极性单体。

该第三种方法还涉及形成乙烯/极性单体共聚物的改进方法，所述

方法包括在聚合条件下将二齿中性配位体或二齿单阴离子配位体的过渡金属配合物与包含一种或多种烃类烯烃和一种或多种极性共聚单体（以及其他非必需的成分，如一种或多种助催化剂和/或其他添加剂）的单体成分接触的步骤，其中的改进包括过渡金属是镍，且单体成分与配合物在约 60~170℃ 温度下接触，条件是当存在 CO 时，至少存在一种其他极性单体。

本发明还涉及“第一种”聚合物，该聚合物基本上由衍生自乙烯和一种或多种通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}^{32}$ 的极性烯烃的重复单元组成，其中 R^{32} 是 $-\text{OR}^{34}$ 或容易从它衍生的任何基， R^{34} 是烷基或取代的烷基，其中：

所述聚合物包含通式 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 的“第一种支链”和通式 $-(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{R}^{32}$ 的“第二种”支链，其中 m 和 n 独立的是 0 或 1 或 1 以上的整数；和

所述聚合物具有以下结构特征：

(a) 以下之一或二者：

(1) 其中 n 为 0 的第一种支链与其中 n 为 1 的第一种支链的比值为约 3.0 或更高；和

(1) 其中 n 为 0 的第一种支链与其中 n 为 3 的第一种支链的比值为约 1.0 或更高；和

(a) 以下之一或二者：

(1) 在所述聚合物中 n 为 0、1、2 和 3 的第一种支链的总数在每 1000 个 CH_2 基团中为约 10 或更多；和

(1) 以衍生自烃类烯烃和 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}^{32}$ 的总重复单元计，衍生自 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}^{32}$ 的重复单元的掺入量为 0.3mol% 或更多。

本发明还涉及基本上由这样的重复单元组成的“第二种”聚合物，所述重复单元衍生自：

一种或多种烃类烯烃，如乙烯，和

一种或多种通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}^{32}$ 的极性烯烃，其中 R^{32} 是 $-\text{OR}^{34}$ 或容易从它衍生的任何基， R^{34} 是烷基或取代的烷基；

其中在所述聚合物中，以总重复单元计，衍生自 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}^{32}$ 的重复单元的掺入量为 0.3mol% 或更多；和

其中所述聚合物具有以下结构特征之一或二者：

至少 5mol% 的衍生自 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}^{32}$ 的所述重复单元作为端基存在

于所述聚合物中；和

所述端基是所述聚合物中总重复单元的至少 0.001mol%；
条件是所述端基具有以下通式



其中 $\sim\sim\sim$ 是所述端基的聚合物链的剩余。

本发明进一步涉及基本由以下组成的“第三种”聚合物：

衍生自乙烯的重复单元；

衍生自通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}^{32}$ 的一种或多种单体的重复单元，其中每个 R^{32} 独立的是 $-\text{OR}^{34}$ 或容易从它衍生的任何基，且每个 R^{34} 独立的是烃基或取代的烃基，和

衍生自通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_t-\text{H}$ 和/或 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^{75}-\text{G}$ 的一种或多种 α -烯烃的重复单元，其中 t 是 1 到 20 的整数， R^{75} 是亚烷基或取代的亚烷基， G 是惰性官能团。

通过阅读以下详细描述，本领域普通技术人员更容易理解本发明的这些和其他特点和优点。可以体会到的是，为了清晰而描述在以下分开的实施方式中的本发明的某些特点也可以在单一实施方式中结合提供。相反，为了简捷而描述在单一实施方式中的本发明的各种特点也可以分开或以任何亚组合方式提供。

附图简述

图 1 表示还含有一些 EGPEA 的均聚物的乙烯与丙烯酸 2-苯氧基乙基酯 (EGPEA) 的共聚物的 ^{13}C NMR，并表示不同 NMR 峰的分配。

图 2 表示还含有一些 HA 的均聚物的乙烯与丙烯酸己酯 (HA) 的共聚物的 ^{13}C NMR，并表示不同 NMR 峰的分配。

图 3 表示还含有一些 MA 的均聚物的乙烯与丙烯酸甲酯 (MA) 的共聚物的 ^{13}C NMR，并表示不同 NMR 峰的分配。还表示用于计算存在的均聚物的量和掺入共聚物中的 MA 的量的公式。

优选实施方式的详细描述

本文使用了一些术语。它们是：

“烃基”是仅含有碳和氢的一价基。可提及的烃基的实例有未取代的烷基、环烷基和芳基。除非另有说明，优选的是本文的烃基（和

烷基)含有1到约30个碳原子。

本文的“取代的烃基”表示含有一个或多个取代基的烃基,所述取代基在处理含有这些基团的化合物的条件下为惰性(如惰性官能团,见下文)。该取代基团也基本上不对聚合催化剂体系的聚合过程或运行产生有害的影响。除非另有说明,优选的是本文的取代的烃基含有1到约30个碳原子。在“取代的”的含义中还包括含有一个或多个杂原子,如氮、氧和/或硫的链或环,且取代的烃基的自由价可以是杂原子。在取代的烃基中,所有氢可被取代,如在三氟甲基中。

本文的“(惰性)官能团”表示除在处理含有该基团的化合物的条件下为惰性的烃基或被取代的烃基外的其他基团。该官能团也基本上不影响本文描述的所存在的该化合物参与的任何过程。官能团的实例包括卤素(氟、氯、溴和碘),和醚如 $-OR^{22}$,其中 R^{22} 是烃基或取代的烃基。在该官能团可与过渡金属原子相邻的情况下,与其中显示与金属原子配位的化合物中的基团比较,该官能团不会与金属原子更强地配位,就是说它们不会替代需要的配位基团。

“助催化剂”或“催化剂活化剂”表示与过渡金属化合物反应,以形成活化的催化剂成分的化合物。这种催化剂活化剂之一是“烷基铝化合物”,这种化合物在本文指至少一个烷基与铝原子连接的化合物。其他基团例如醇盐、氢化物和卤素也可以在该化合物中与铝原子连接。

“中性路易斯碱”表示可用作路易斯碱的不是离子的化合物。这种化合物的实例包括醚、胺、硫化物和有机腈。

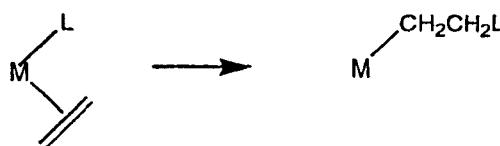
“中性路易斯酸”表示可用作路易斯酸的不是离子的化合物。这种化合物的实例包括硼烷、烷基铝化合物、铝卤化物和锑[V]卤化物。

“阳离子路易斯酸”表示可用作路易斯酸的阳离子。这种阳离子的实例包括锂阳离子、钠阳离子和银阳离子。

“空配位位”表示未连接配位体的过渡金属原子上的潜在配位位。这样,如果烯烃分子(如乙烯分子)邻近空配位位,烯烃分子就可与金属原子配位。

“烯烃分子可插入配位体与金属原子之间的配位体”,或“可加到烯烃上的配位体”表示与形成键(L-M)的金属原子配位的配位体,烯烃分子(或配位的烯烃分子)可插入该键(L-M)中,以开始或继

续聚合反应。例如,对于乙烯可采取以下反应形式(其中 L 是配位体):



“可被烯烃替代的配位体”表示与过渡金属配位的配位体,当暴露在烯烃(如乙烯)中时,其配位体可被烯烃替代。

“单阴离子配位体”表示带有一个负电荷的配位体。

“中性配位体”表示不带电荷的配位体。

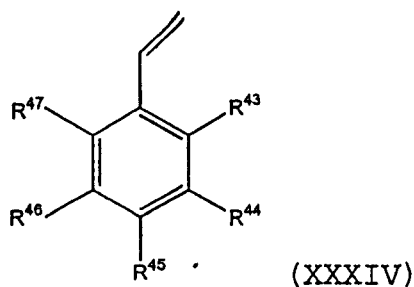
“芳基”表示一价芳族基团,其中自由价是芳环的碳原子。芳基可具有一个或多个可被单一键或其他基团稠合、连接的芳环。

“取代的芳基”表示如“取代的烷基”的上述定义提出的取代的一价芳族基团。与芳基类似,被取代的芳基可具有一个或多个可被单一键或其他基团稠合、连接的芳环;然而,当取代的芳基带有杂芳族环时,被取代芳基中的自由价可以是杂芳族环的杂原子(如氮),而不是碳。

“在与芳基的自由键相邻的至少一个位置中取代的芳基”表示在芳基的自由价之后与其中一个碳原子连接的不是氢。例如对于苯基是指苯基的 2 位置可连接除氢以外的原子。1-萘基已将除氢以外的其他原子连接到在稠环连接点处的其中一个相邻碳原子上,而 2-萘基则不得不在 1 或 3 位置上被取代,以满足这一限定。在与芳基的自由键相邻的至少一个位置中取代的优选的芳基是在 2 和 6 位置,和非必需的在其他位置中取代的苯基。

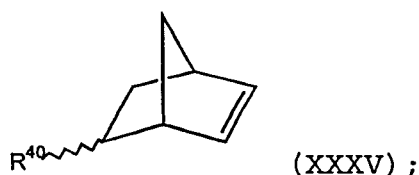
“烷基”和“取代的烷基”具有其通常的意义(参见在取代的烷基下的被取代)。除非另有说明,烷基和取代的烷基优选的带有 1 到约 30 个碳原子。

本文的“苯乙烯”表示以下通式 (XXXIV) 的化合物



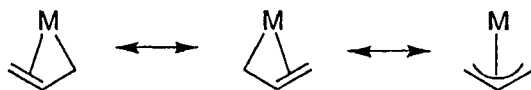
其中 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 和 R^{47} 各自独立的是氢、烃基、取代的烃基或官能团，所有这些基团在聚合反应过程中都是惰性的。优选的是所有 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 和 R^{47} 都是氢。苯乙烯（本身）是优选的苯乙烯。

“降冰片烯”表示以下通式的化合物



其中 R^{40} 是氢或含有 1 到 20 个碳原子的烃基。优选的是 R^{40} 是氢或烷基，更优选的是氢或正烷基，特别优选的是氢。降冰片烯除乙烯的氢被保留外可在 R^{40} 或其他位置被一个或多个烃基、取代的烃基或官能团取代。降冰片烯（本身）、内-降冰片烯-2,3-二羧酸二甲酯和 5-降冰片烯-2-羧酸叔丁酯是优选的降冰片烯，特别优选的是降冰片烯（本身）。

“ π -烯丙基”表示由下式表示的非定域 η^3 方式连接到金属中心的，由 1 个 sp^3 碳原子和两个 sp^2 碳原子构成的单阴离子配位体



这三个碳原子可用其他烃基或官能团取代。

“乙烯基”具有其通常的意义。

“烃类烯烃”表示仅含有碳和氢的烯烃。

“极性（共）聚单体”或“极性烯烃”表示含有除碳和氢外的其他元素的烯烃。在“乙烯基极性共聚单体”中，极性基团直接连接到乙烯的碳原子上，如丙烯酸单体。当共聚成聚合物时，该聚合物称为

“极性共聚物”。可用的极性共聚单体描述在 US 5866663、WO 9905189、WO 9909078 和 WO 9837110, 和 S.D. Ittel, et al., Chem. Rev., vol. 100, p. 1169-1203 (2000) 中, 所有这些都在本文参照其提出的所有目的引用。作为极性共聚单体还包括 CO (一氧化碳)。

“二齿的”配位体表示在配合物中占有相同过渡金属原子的两个配位位的配位体。

“在聚合反应条件下”表示所用特定聚合催化剂体系常用的聚合反应条件。这些条件包括例如压力、温度、催化剂和助催化剂 (如果存在) 浓度, 处理类型如间断、半间断、连续、气相、溶液或液体浆料等, 由本文特定或建议的条件修改的除外。常用或特定聚合催化剂体系采用的条件, 如用氢作为聚合物分子量控制剂的用法, 也称为“在聚合反应条件下”。其他聚合反应条件, 如存在用于分子量控制的氢、其他聚合催化剂等, 都可用于该聚合过程中, 可在本文列举的参考文献中找到。

“ E_s ”表示对各种基团的位阻效应定量的参数, 见 R.W. Taft, Jr., J. Am. Chem. Soc., vol. 74, p. 3120-3128 (1952), 和 M.S. Newman, Steric Effects in Organic Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1956, p. 598-603, 本文均参照引用。为了本文的目的, E_s 值在这些出版物中是对于邻取代的苯甲酸酯的值。如果特定基团的 E_s 值未知, 可通过这些文献中描述的方法确定。

在本文的第一种和第二种方法优选的过渡金属在元素周期表 (IUPAC) 的族 3 到族 11 中和镧系金属, 特别是在第四、第五、第六和第十周期的那些。合适的过渡金属包括 Ni、Pd、Cu、Pt、Fe、Co、Ti、Zr、V、Hf、Cr、Ru、Rh 和 Re, 更优选的是 Ni、Ti、Zr、Cu 和 Pd, 特别优选的是 Ni、Ti 和 Zr。对于某些过渡金属优选的氧化状态是 Ni[II]、Ti[IV]、Zr[IV] 和 Pd[II]。

对于配位体 (I), 表 1 给出了优选的结构。对于配位体 (II), 表 2 给出了优选的结构。在这两个表中, H 是氢, HC 是烷基, SHC 是取代的烷基, 而 FG 是官能团。

表 1

M	n	X	Z	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ¹¹	R ¹²
0	0		N					HC, SHC	HC, SHC	H, HC, SHC
0	0		O						HC, SHC	HC, SHC, FG
0	1		O	H	H				HC, SHC, FG	HC, SHC, FG
0	1		N	H	H			HC, SHC	H, HC, SHC, FG	H, HC, SHC, FG
0	1		S	H	H				HC, SHC, FG	HC, SHC, FG
1	0	O	O			H, HC, SHC	H, HC, SHC		H, HC, SHC	H, HC, SHC
1	1	CR ⁵ R ⁶	O	H, HC, SHC	H, HC, SHC	H	H		H, HC, SHC	H, HC, SHC
1	1	CR ⁵ R ⁶	N	H, HC, SHC	H, HC, SHC	H	H	HC, SHC	H, HC, SHC	H, HC, SHC

表 2

q	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰
0			HC, SHC
1	H, HC	H, HC	HC, SHC

在所有优选的 (I) 和 (II) (分别参考对应结构 (IV) 和 (V)) 中, R¹ 和 R² 是叔丁基、芳基或取代的芳基, 更优选的是叔丁基, 以及 2, 6-二取代的苯基, 特别是 2, 6-二甲氧基苯基。可以确定的是在大部分配位体中, 优选的是 R¹ 和 R² 是位阻庞大的基团, 如叔丁基。这样, 2, 6-二甲基苯基就往往比苯基用作 R¹ 和 R² 更好。这样 R¹ 和 R² 就可以是例如异丙基、苯基、取代的苯基、芳基、取代的芳基、环己基、叔丁基或 2-辛基。在另一个优选的形式中, R¹ 和 R² 独立地是在与芳基的自由键邻近的一个位置上取代的芳基, 或 R¹ 和 R² 各自独立的具有-

1.0 或更小的 E_s 值, 或两者都具备。所谓两者的含义是指它们可以是在与芳基的自由键 (free bond) 邻近的一个位置上取代的芳基, 且也具有 -1.0 或更小的 E_s 值。

一起连接到相同碳原子上的任何两个 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 和 R^{12} 都可形成官能团。就是说, 例如两个这些键可形成部分桥氧 (氧代) 基, $=O$, 或亚氨基 $=N-R$, 其中 R 是烃基。优选的官能团类型 (单键或双键) 包括桥氧、 $-C(O)R^{13}$ 和 $-CO_2R^{13}$, 其中 R^{13} 是烃基或取代的烃基。

在 (I) 或 (IV) 中, 优选的是以下结构:

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 为烃基或取代的烃基, R^{12} 为烃基、取代的烃基或官能团, Z 为 O; 或

过渡金属为 Ti, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 为烃基或取代的烃基, R^{12} 为烃基、取代的烃基或官能团, Z 为 O; 或

过渡金属为 Zr, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 为烃基或取代的烃基, R^{12} 为烃基、取代的烃基或官能团, Z 为 O; 或

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, R^7 为烃基或取代的烃基, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 为氢, R^{12} 为烃基或取代的烃基, Z 为 N; 或

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为氧代基, Z 为 O; 或

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, R^7 为烃基或取代的烃基, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为氧代基, Z 为 N; 或

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $S(T)$, T 为 $=O$ 且 Z 为 O; 或

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $S(T)$, T 为 $=N$ -甲硅烷基, Z 为 N, 且 R^7 为甲硅烷基; 或

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $S(T)$, T 为 $=O$, Z 为 N, 且 R^7 为烃基或取代的烃基; 或

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为环, Z 为 O; 或

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为 N -烃基亚氨基或 N -取代的烃基亚氨基, Z 为 N 且 R^7 为烃基或取代的烃基; 或

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 S (T), T 为 =0 且 Z 为 0; 或

过渡金属为 Ni, m 为 0, n 为 1, R^3 和 R^4 为氢, Y 为 $CR^{11}R^{12}$, R^{11} 和 R^{12} 一起为磺基, Z 为 N 且 R^7 为烃基或取代的烃基。

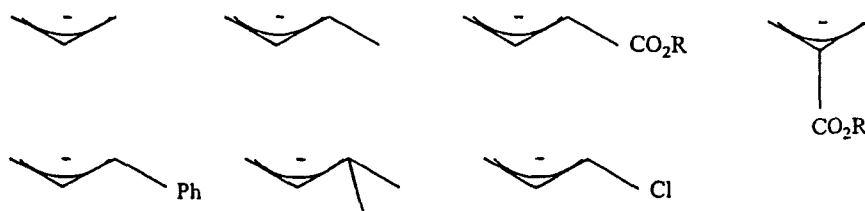
在 (II) 或 (V) 中, 优选的是过渡金属为 Ni, q 为 0 或 1, R^8 和 R^9 为氢且 R^{10} 为烃基或取代的烃基。

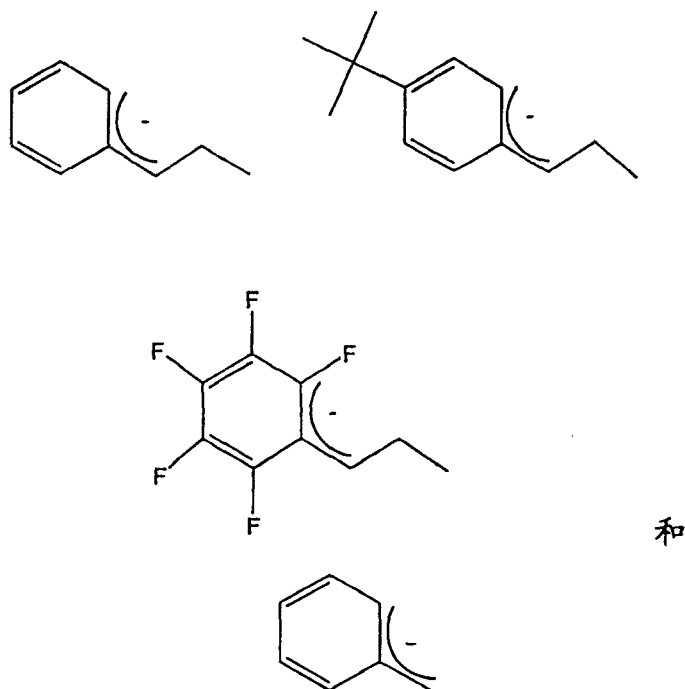
在 (XII) (并参考相应的结构 (XIII)) 中, R^{33} 和 R^{34} 优选的是叔丁基、芳基 (除苯基外) 或取代的芳基, 更优选叔丁基和 2,6-二取代的苯基, 特别优选 2,6-二甲氧基苯基。可以确定的是在大部分配位体中, 优选的是 R^{33} 和 R^{34} 是位阻庞大的基团, 如叔丁基。这样, 例如 2,6-二甲基苯基就往往比 2-甲基苯基用作 R^{33} 和 R^{34} 更好。这样 R^{33} 和 R^{34} 就可以是例如异丙基、芳基 (除苯基外)、取代的芳基、环己基、叔丁基或 2-辛基。在另一个优选的形式中, R^{33} 和 R^{34} 独立地是在与芳基的自由键邻近的一个位置上取代的芳基, 或 R^{33} 和 R^{34} 各自独立的具有 -1.0 或更小的 E_s 值, 或两者都具备。两者都具备的含义指它们可以是在与芳基的自由键邻近的一个位置上取代的芳基, 且也具有 -1.0 或更小的 E_s 值。

有用基团 R^{31} 和 R^{32} 的实例有氢、芳基、取代的芳基、氧 (oxygen) 和氨基官能团以及 SO_3Na , 而且当 R^{31} 与 R^{32} 一起形成环, 如芳环或非芳环时, 可包含一个或多个杂原子。

其他优选包括 A 为 0 和 s 为 0 的情况。

在 (IV)、(V) 和 (XIII) 中, 有用的基团 L^1 包括烃基和取代的烃基 (特别是苯基和烷基, 尤其是苯基、甲基、氢化物和酰基)。有用的基团 L^2 包括磷如三苯基磷、腈如乙腈、醚如乙醚、吡啶, 以及叔烷基胺如三乙胺和 TMEDA (N, N, N', N'-四甲基-1,2-乙二胺)。可选的是 L^1 与 L^2 一起可以是 π -烯丙基或 π -苄基如





其中 R 是烃基，且优选的是 π -烯丙基或 π -苄基。

在 (IV)、(V) 和 (XIII) 中，当 L^1 与过渡金属原子之间可插入烯烃（如乙烯），且 L^2 为空配位位或为可被烯烃（如乙烯）替代的配位体，或 L^1 和 L^2 一起是在该配位体与过渡金属原子之间可插入烯烃（如乙烯）的二齿单阴离子配位体时，(IV)、(V) 和 (XIII) 本身可催化烯烃聚合反应。

与金属形成键并且在它与过渡金属原子之间可插入乙烯的 L^1 的实例是烃基和取代的烃基，特别是苯基和烷基，尤其是甲基、氢化物和酰基。其中乙烯可替换的配位体 L^2 包括膦如三苯基膦、腈如乙腈、醚如乙醚、吡啶、叔烷基胺如 TMEDA，以及其他烯烃。其中 L^1 和 L^2 一起是在该配位体与过渡金属原子之间可插入乙烯的二齿单阴离子配位体的配位体包括 π -烯丙基-或 π -苄基-型配位体（在本实例中，有时需加入的中性路易斯酸助催化剂如三苯基甲硼烷或三（五氟苯基）甲硼烷，或阳离子路易斯酸如 Li^+ ，从而引发聚合反应，见例如上文引用的 US 6174975）。可插入乙烯（在配位体与过渡金属原子之间）的配位体的概述见例如 J.P. Collman, et al., Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, 本文参考引用。

如果例如在 L^1 位置的配位体不是在它与过渡金属原子之间可插入乙烯的配位体，就可以添加助催化剂，将其转化成可进行这种插入的

L^1 配位体。这样，如果在 L^1 位置的配位体是卤化物如氯化物或溴化物、羧酸盐、乙酰丙酮化物或烷氧化物，通过使用合适的烷基化剂例如烷基铝化合物、格利雅试剂或烷基锂化合物，可将其转化成烃基如烷基。用诸如氢硼化钠的化合物可将其转化成氢化物。

如上所述，当 L^1 和 L^2 一起为单阴离子二齿配位体时，为烷基化剂或氢化剂的助催化剂（有时也称为活化剂）也常常存在于烯烃聚合反应中。优选的助催化剂是烷基铝化合物，可用的烷基铝化合物包括三烷基铝化合物如三乙基铝、三甲基铝和三异丁基铝，烷基铝卤化物如氯化二乙基铝和二氯化乙基铝，和铝噁烷（aluminoxanes）如甲基铝噁烷。这种催化剂可一种以上结合使用。

优选的 L^3 是上述 L^1 类型的配位体。

配位体（I）、（II）和（XIII）可通过各种方法合成，根据要求的具体配位体而不同。许多具体配位体的合成描述在实施例 1 中。许多这些合成通过使用 R_2PLi 或 R_2PCH_2Li 进行。更一般而言，各种类型的配位体的合成在以下示意图中示出。在这些示意图中，每个 R 独立的代表烃基或取代的烃基，而每个 R' 独立的代表氢、烃基或取代的烃基。

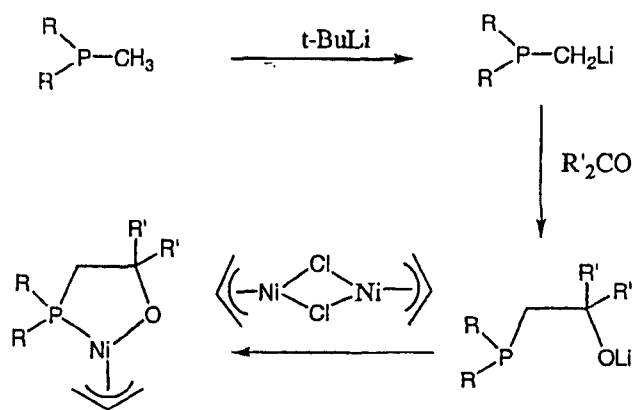


示意图 1

在示意图 1 中可用亚胺取代酮 R'_2CO ，得到其中 Z 为氮而不是氧的最终产物。在示意图 1 的另一种变化中，可将 R_2PH 与丙烯腈反应，随后与 $R'MgX$ 反应（跨过腈键的加成），然后与 $((\text{烯丙基})NiCl)_2$ 反应形成其中的 Z 为氮的 6 元金属环。为了得到其中的 Z 不为氮或氧的化合物，可采用含有 Z 为合适元素的类似化合物。如图 2 所示，（II）可以异

构体形式存在，该形式的任何通式代表该异构体的所有形式。

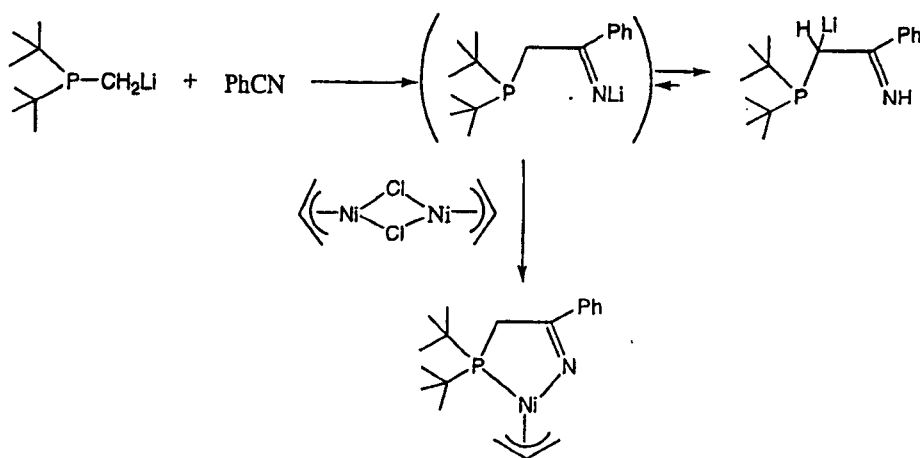


示意图 2

示意图 2 表示 (II) 的合成。在这些化合物中合适的取代 (如所有这些合成图中所示) 可通过采用合适的取代的原材料来得到。

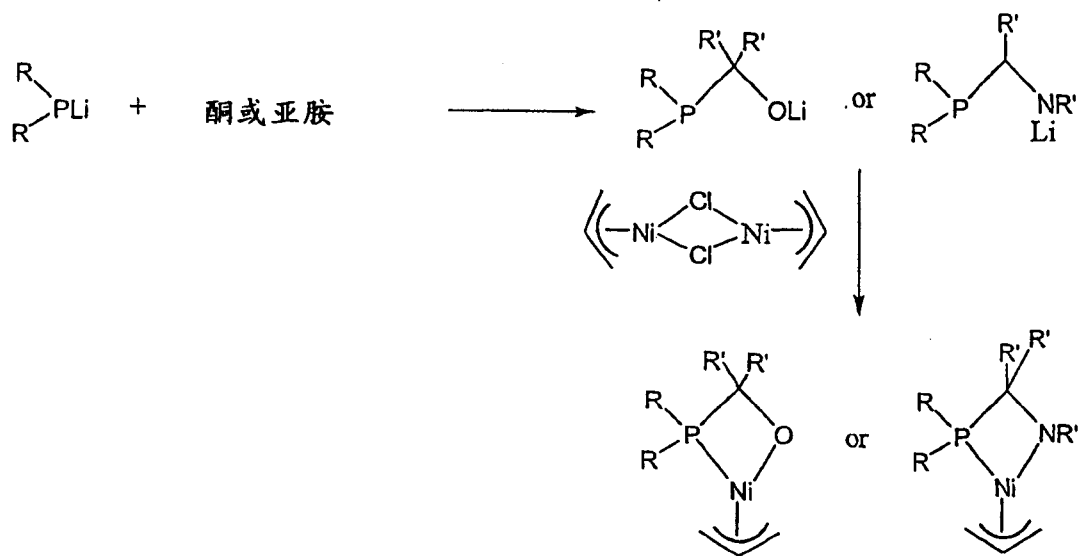


示意图 3

示意图 3 表示 4 元 (或异构体) 金属环的合成。本文的异构体指 (并包括在以下定义中) 4 元杂环如图 3 中所示的那些, 也可以是桥接的二聚物和/或低聚物的形式。Z 可通过采用合适的原料来改变。

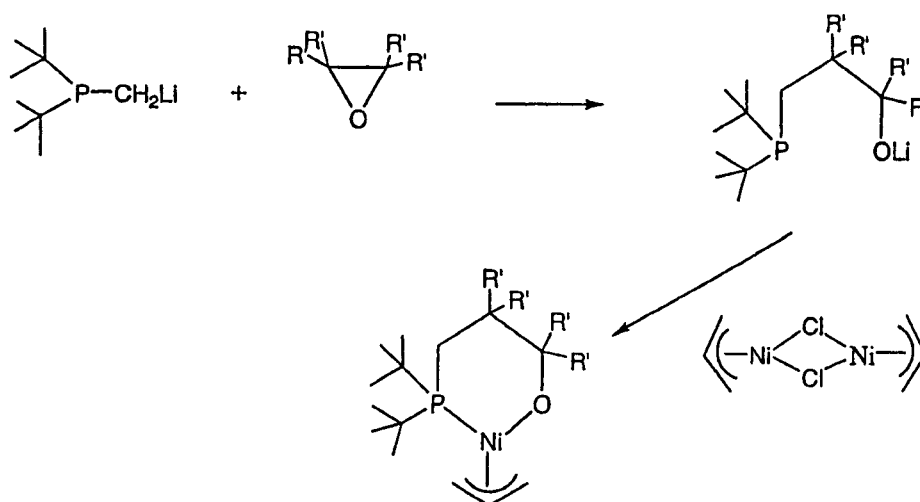


示意图 4

示意图 4 表示 6 元金属环的合成。相应的氮化合物可通过采用氮丙啶作为原料来制备。

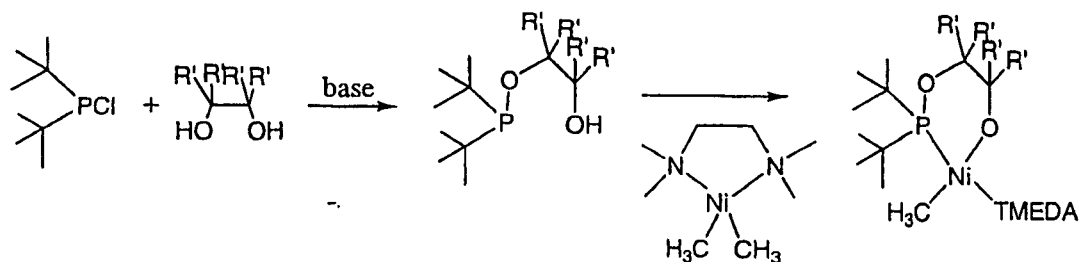


示意图 5

示意图 5 表示制备其中 X 为-O-的 (I) 的方法。本文的 TMEDA 为四甲基乙二胺。

在上述示意图 1-5 中, 制备了 Ni 配合物, 为了制备除 Ni 外的过渡金属配合物, 可用金属化合物与合适的阴离子的类似反应来制备该配合物。可用的 Ni 化合物的类型列举如下。

作为配位体 (除 (I)、(II) 或 (XIII) 外) Ph 和 Ph_3P 提供的 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{Ph})(\text{Cl})$ 。

在“捕集配位体” L^2 如吡啶存在下的 $(\text{TMEDA})_2\text{Ni}(\text{Ph})(\text{Cl})$, 作为配位体 (除 (I)、(II) 或 (XIII) 外) Ph 和吡啶提供。

作为配位体 (除 (I)、(II) 或 (XIII) 外) Cl 和 Ph_3P 提供的

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$.

作为配位体（除（I）、（II）或（XII）外） π -烯丙基提供的（（烯丙基） $\text{Ni}(\text{X})_2$ ）。

其他可用的 Ni 前体和这些类型的镍配合物的合成方法也可以在上文引用的 US 6060569、US 6174975 和 S.D. Ittel, et al., Chem. Rev., vol.100, p.1169-1203 (2000), 以及 WO 98/42664 和 R.H. Grubbs., et al., Organometallics, vol.17, p.3149 (1988) 中找到, 本文全文参考引用这些文献。

在制备前过渡金属配合物如 Zr 和 Ti 配合物中, 阴离子可与简单金属化合物如卤化物, 例如 ZrCl_4 或 TiCl_4 反应。

可用的单体（烯烃）包括烃类烯烃如乙烯, 以及通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_t\text{H}$ （III）的 α -烯烃, 其中 t 为 1 到 20 的整数, 苯乙烯、降冰片烯和环戊烯; 和极性单体如 CO 和极性烯烃。可用极性烯烃包括通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^{13}\text{E}$ 的那些, 其中 R^{13} 是亚烷基、亚烷基或共价键, 特别是 $-(\text{CH}_2)_x-$, 其中 x 为 0 或 1 到 20 的整数, E 为极性基团。可用的极性基团 E 包括 $-\text{CO}_2\text{R}^{14}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{14}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{14}_2$ 和 $-\text{OR}^{14}$, 更优选的是 $-\text{CO}_2\text{R}^{14}$ 和 $-\text{OR}^{14}$, 其中每个 R^{14} 为氢、烷基或取代的烷基, 优选的是烷基或取代的烷基。对于除降冰片烯、环戊烯和苯乙烯外的任何其他烯烃, 优选的是它与乙烯共聚。特别优选的烯烃是乙烯（独自）。典型的 CO 和极性共聚单体将与烃类烯烃如乙烯一起形成共聚物, 一般是当使用 CO 时, 也至少存在一种其他极性单体。

当然不是每种配位体与每种过渡金属的每种组合都聚合本文描述的每种（类型）烯烃或烯烃的组合。例如, 认为后过渡金属对于极性烯烃的聚合比前过渡金属更有效。制备的聚烯烃的结构也会依所选择的具体过渡金属和配位体而不同。例如后过渡金属往往制备具有不常见的支链形状的聚合物, 而前过渡金属得到具有更“普通”支链形状的聚合物。对于不常见和普通的支链形状的描述见 US 5880241, 本文全文参照引用。聚合反应中所用成分与所制备产物的组合很容易通过实验确定。

优选的是用本文的第一种和第二种方法制备的聚合物具有至少约 20, 优选的至少约 40, 特别优选的至少约 100 的聚合度（聚合物分子中单体单元的平均数量）。

在本文的第一种和第二种聚合方法中,聚合反应温度通常约为 -100°C 到约 $+200^{\circ}\text{C}$,优选的约 -60°C 到约 150°C ,更优选的约 -20°C 到约 100°C 。实现聚合的烯烃(如果是气体的话)的压力优选的为常压到约 275MPa 。

本文的第一种和第二种聚合方法可在各种液体,尤其是质子惰性有机液体的存在下进行。催化剂体系、单体和聚合物可溶于或不可溶于这些液体中,但显然这些液体不会阻碍聚合反应发生。合适的液体包括烷烃、环烷烃、选择的卤代烃,以及芳族烃。特别有用的溶剂包括己烷、甲苯、苯、二氯甲烷、氯苯、对二甲苯和1,2,4-三氯苯。

助催化剂如烷基铝化合物和/或硼烷和/或其他路易斯酸可非必需的在第一种和第二种方法中存在。当然某些路易斯酸的存在可提高催化剂的产率和/或烯烃聚合速率。路易斯酸还可形成在这些方法中也有用的所谓的两性离子配合物。对于两性离子配合物的解释见美国专利申请_____(在2001年5月31日同时申请,申请人的参考号CL1655 US NA)(还在2001年5月31日以PCT/US01/____同时申请,申请人的参考号CL1655 PCT),本文全文参考引用。

在本文描述的第三种聚合方法中,一种或多种极性共聚单体与一种或多种烃类烯烃,优选的是乙烯一起使用,形成极性共聚物。可用的极性共聚单体包括但不限于通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^{20}\text{C}(\text{O})\text{Y}$ (X)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^{20}\text{CN}$ (XI)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^{25}\text{C}(\text{O})\text{Y}$ (XII),或 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}^{20}\text{CCN}$ 的化合物,其中 R^{20} 为亚烷基或取代的亚烷基, R^{25} 为氢,Y为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}^{21}\text{R}^{22}$ 、 $-\text{OR}^{23}$ 或 $-\text{SR}^{24}$,其中 R^{21} 和 R^{22} 各自独立的是氢、烃基或取代的烃基, R^{23} 和 R^{24} 各为烃基或取代的烃基, R^{25} 为氢。优选的是更常见的通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$ 的乙烯基极性单体,其中X为极性基团。其他更具体优选的极性共聚单体是其中 R^{20} 为 $-(\text{CH}_2)_q-$ 的(X),其中q为0或1到20的整数,Y为 $-\text{OR}^{23}$,以及(XII),其中特别优选的是q为0。含有官能团的降冰片烯也是有用的极性共聚单体。

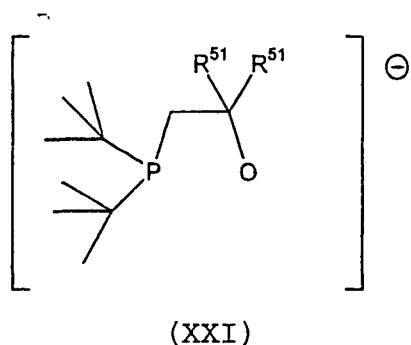
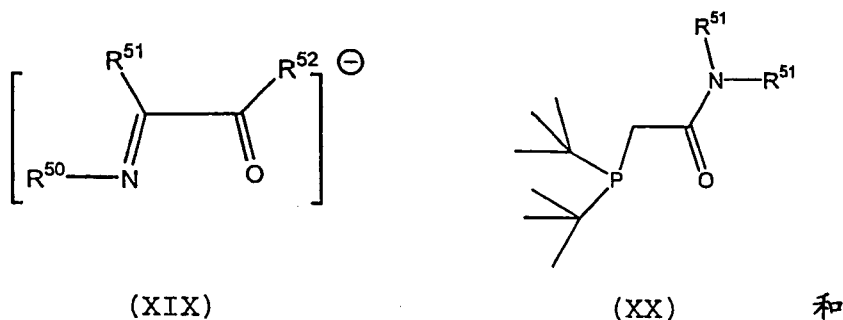
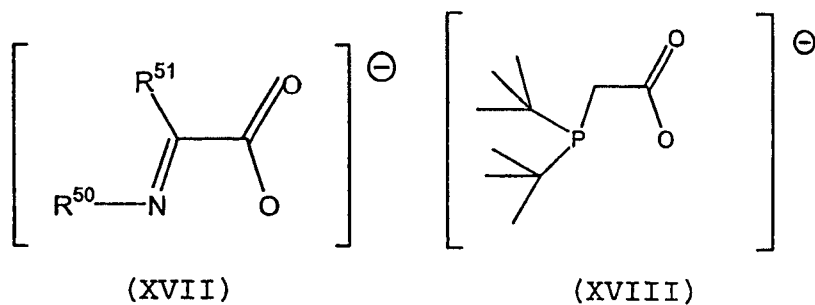
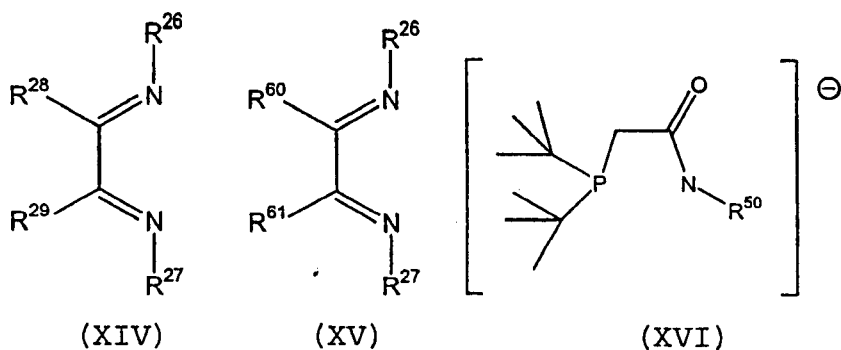
可含有二齿配位体且可用于本文的第三种方法中的Ni配合物可见JP-A-11158214、JP-A-11158213、JP-A-10017617、JP-A-09255713、JP-A-11180991、JP-A-256414(2000)、JP-A-10007718、JP-A-10182679、JP-A-128922(2000)、JP-A-10324709、JP-A-344821(2000)、JP-A-11292917、JP-A-11181014、WO 00/56744、WO 96/37522、WO

96/37523、WO 98/49208、WO 00/18776、WO 00/56785、WO 00/06620、WO 99/50320、WO 00/68280、WO 00/59956、WO 00/50475、WO 00/50470、WO 98/42665、WO 99/54364、WO 98/33823、WO 99/32226、WO 99/49969、WO 99/15569、WO 99/46271、WO 98/03521、WO 00/59961、DE-A-19929131、US 5886224、US 5714556、US 6060569、US 6069110、US 6174976、US 6103658、US 6200925、US 5929181、US 5932670、US 6030917、US 4689437、EP-A-0950667 和 EP-A-0942010，以及 S.D. Ittel, et al., *Chem. Rev.*, vol.100, p.1169-1203 (2000) (本文参考引用)，所有这些都在本文中全文参考引用，以及本文中描述的衍生自 (I)、(II) 或 (XII) 的配合物。

在这些文献中提到的所有配合物，以及所有二齿中性和单阴离子配位体镍配合物通常并不是乙烯与一种或多种极性共聚单体的共聚反应催化剂，但本文描述的条件给它们提供了作为这种催化剂的良好机会。为了确定这种配合物是否是极性烯烃共聚反应催化剂，可简单尝试将乙烯与诸如丙烯酸甲酯或乙基-10-十一碳烯酸酯的极性共聚单体在本文描述的条件下进行共聚反应。这些条件主要包括温度和乙烯的压力。在大部分聚合反应中，通常提出其他条件如聚合催化剂的活性，不包括聚合催化剂的毒性；分子量调节化合物如氢的使用；搅拌；支撑等。除第三种聚合中在本文特别描述的那些条件外，例如在上述参考文献中描述的其他条件通常可用于这种测试聚合反应和第三种方法的聚合中，进一步的详细描述可见参考文献。

在本文的第三种方法中，优选的低温是约 80℃，更优选的约 90℃，优选的高温是约 150℃，更优选的约 130℃。优选的低乙烯压力是约 5MPa 或更高。优选的乙烯压力上限是约 200MPa，更优选的约 20MPa。

在第三种方法中优选的二齿配位体如下：



其中:

R^{26} 和 R^{27} 各自独立的是烷基或取代的烷基, 条件是连接到亚氨基氮原子上的碳原子至少连接了两个碳原子;

R^{28} 和 R^{29} 各自独立的是氢、烷基、取代的烷基, 或 R^{28} 和 R^{29} 一起是亚烷基或取代的亚烷基, 以形成碳环;

R^{60} 和 R^{61} 各自独立的是通过杂原子 (如 O、S 或 N) 连接到 (XV) 的架上的官能团, 或 R^{60} 与 R^{61} (还包括它们的杂原子) 一起形成环;

每个 R^{50} 独立的是烃基或取代的烃基；

每个 R^{51} 独立的是氢、烃基或取代的烃基；以及

每个 R^{52} 是烃基、取代的烃基、烃氧基或取代的烃氧基。

当 (XVI)、(XVII) 和 (XVIII) 用作配合物，尤其是作为它们的镍配合物时，优选的是作为它们的带有路易斯酸如三(五氟苯基)甲硼烷的配合物(“两性离子配合物”)被使用。与不含有路易斯酸的配合物比较，这些两性离子配合物有时是更好的聚合催化剂。这些两性离子化合物可在将该配合物加入聚合反应过程前形成，或与存在的路易斯酸反应而就地形成。

在第三种方法中还可存在其他可共聚烯烃。可使用通式 $H_2C=CH(CH_2)_zCH_3$ 的 α -烯烃，其中 z 为 0 或 1 到 21 的整数，如丙烯或 1-丁烯。优选的是存在的任何其他共聚单体构成共聚物产物的 50mol% 以下，更优选的 25mol% 以下。

在一些条件下使用某些极性共聚单体，如丙烯酸酯型共聚单体带来的一个问题是这些共聚单体容易形成均聚物。当然从“有竞争力的”自由基型聚合反应产生的这些均聚物“起源于”可在第三种方法的聚合反应中存在或产生的某些自由基。某些类型的极性共聚单体如丙烯酸酯公知的容易进行这种聚合反应。这些通常不需要的自由基聚合反应可通过存在于第三种聚合方法中的自由基聚合反应抑制剂如吩噻嗪抑制到不同的程度，但这些会影响要求的聚合反应过程，或产生其他问题。这在本文的第三种聚合方法中会由于较高的反应温度而特别严重。已经发现在第三种聚合方法中，相对非配位的阴离子的碱金属或铵盐，优选的碱金属盐的存在，会抑制或消除极性共聚单体的均聚物(或如果使用一种以上极性共聚单体时仅含有极性共聚单体的共聚物)的形成。尤其优选的碱金属阳离子是 Li、Na 和 K，特别优选的是 Li 和 Na。可用的弱配位阴离子包括 BAF、四(五氟苯基)甲硼烷、 $N(S(O)_2CF_3)_2^-$ 、四苯基甲硼烷、三氟甲烷磺酸酯，以及六氟锑酸酯，优选的阴离子是 BAF、四(五氟苯基)甲硼烷和 $N(S(O)_2CF_3)_2^-$ 。这些盐与存在的镍化合物的摩尔数之有用的摩尔比为约 10000 到约 5:1.0，更优选的约 1000 到约 50:1.0。这些盐优选的用于其中存在液体相的第三种聚合方法中，例如作为溶液或液体悬浮液聚合的聚合反应。

在其中的极性共聚单体被共聚的本文的任何聚合反应过程和任何极性共聚物的任何形成过程中，优选的是存在的极性共聚单体的总量与任何加入的路易斯酸的摩尔比为至少 2: 1，优选的至少 10: 1。极性共聚单体如丙烯酸型单体在某些情况下通过将它们与路易斯酸反应，以破坏它们的路易斯碱（或配位）特征，从而形成该极性共聚单体的路易斯酸“盐”而发生共聚反应。而这样往往可帮助形成极性共聚物，随后化学计量路易斯酸的（极性共聚单体的）的去除是困难和昂贵的。

本文的烯烃聚合反应也可以通过例如将过渡金属化合物承载在诸如氧化硅和氧化铝的基材上、用一种或多种助催化剂活化（如果需要）并用烯烃接触，从而以“固态”开始进行聚合。作为选择，该载体可首先与一种或多种助催化剂（如果需要）如烷基铝化合物接触（反应），然后与合适的镍化合物接触。如果需要，该载体也能代替路易斯酸或布朗斯台德酸，例如酸性粘土如蒙脱石。制备承载的催化剂的另一个方法是开始聚合，或至少使另一种烯烃或烯烃的低聚物的过渡金属配合物诸如环戊烯附着在例如氧化硅或氧化铝的载体上。这些“多相”催化剂可以在气相或液相中用于催化聚合。气相方式指将气态烯烃输送到与催化剂颗粒接触。对于采用载体催化剂的极性烯烃的共聚反应，特别是在液体介质中，优选的情况是配位体与载体共价连接，有助于避免过渡金属配合物从载体上沥出。

在所有本文描述的聚合过程中，生成了各种烯烃的低聚物和聚合物。它们的分子量从低聚烯烃到较低分子量的油脂和蜡，到较高分子量的聚烯烃分布。一种优选的产物是聚合度（DP）为约 10 或更高的，优选的约 40 或更高的聚合物。“DP”指聚合物分子中重复（单体）单元的平均数。

根据其性能，通过本文描述的第一种和第二种方法生成的聚合物有许多用途。例如如果它们是热塑性的，可用作成模树脂，用于挤出、薄膜等。如果它们是高弹性的，可用作高弹体。如果它们含有官能化单体如丙烯酸酯，可用于其他用途，见例如前文引用的 US 5880241。

根据所用处理条件和所选聚合催化剂体系不同，即使是由相同单体生成的聚合物也可具有不同性能。某些可改变的性能是分子量、分子量分布、结晶度、熔点和玻璃化转化温度。除分子量和分子量分布

外，支链可影响提到的所有其他性能，用前文引用的 US 5880241 中描述的方法可使支链不同（用相同的过渡金属化合物）。

我们知道，采用例如上述性能不同的不同聚合物掺和，与采用“单一”聚合物比较，可具有优异的性能。例如，可知具有宽的或双峰值分子量分布的聚合物比较窄分子量分布的聚合物更容易熔化处理（成型）。热塑性体如结晶聚合物通过与高弹体聚合物混和往往可增韧。

因此，如果可避免随后单独（且昂贵）聚合物混和步骤，原有制备聚合物掺和物的聚合物制备方法特别有用。然而在这种聚合反应中，应当意识到两种不同催化剂会相互影响，或以得到单一聚合物的方式相互作用。

在该方法中，含有本文提到的聚合催化剂的过渡金属可称为第一种活性聚合催化剂。用于这些催化剂的单体是上述那些（也是优选的）。第二种活性聚合催化剂（和非必需的一种或多种其他催化剂）与第一种活性聚合催化剂一起使用。第二种活性聚合催化剂可以是后过渡金属催化剂，如在前文引用的 US 5880241、US 6060569、US 6174975 和 US 5714556，和/或 US 5955555 中描述的（本文全文参考引用）。其他有用的催化剂类型也可以用作第二种活性聚合催化剂。例如所谓的 Ziegler-Natta 型和/或金属茂型催化剂也可以采用。这些类型的催化剂在聚烯烃领域是公知的，参见例如 Angew. Chem., Int. Ed. Engl., vol. 34, p. 1143-1170 (1995), EP-A-0416815 和 US 5198401 中关于金属茂型催化剂的信息；和 J. Boor Jr., Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, Academic Press, New York, 1979 中关于 Ziegler-Natta 型催化剂的信息，它们都在本文参考引用。所有这些类型催化剂与第一种活性聚合催化剂的许多有用的聚合条件相同，因此第一种和第二种活性聚合催化剂的聚合条件很容易达到。金属茂或 Ziegler-Natta 型聚合反应往往需要“助催化剂”或“活化剂”。在许多例子中，对于某些或所有这些不同聚合催化剂，同样的化合物如烷基铝化合物可用作“活化剂”。

在本文描述的一个优选的方法中，第一种烯烃（由第一种活性聚合催化剂聚合的单体）和第二种烯烃（由第二种活性聚合催化剂聚合的单体）相同，在该方法中优选的烯烃与上文刚描述的相同。第一种和/或第二种烯烃也可以是单一烯烃或生成共聚物的烯烃混合物。同

样优选的是，尤其在其中通过第一种和第二种活性聚合催化剂聚合而同时生成聚合物的方法中，它们是相同的。

在本文的某些方法中，第一种活性聚合催化剂可聚合通过所述第二种活性聚合催化剂不能聚合的单体，和/或相反。在那些实例中，可制备两种化学性质不同的聚合物。在另一个情况下，可存在两种单体，一种聚合催化剂制备一种共聚物，而其他聚合催化剂制备均聚物，或可制备摩尔比或重复单元随单体的不同而不同的两种共聚物。其他相似组合对于技术人员是显而易见的。

在本方法的另一种变化中，其中一种聚合催化剂制备了烯烃，优选的乙烯的低聚物，其中低聚物具有通式 $R^{70}CH=CH_2$ ，其中 R^{70} 为正烷基，优选的带有偶数个碳原子。然后该方法中的其他聚合催化剂其本身或优选的与至少一种其他烯烃，优选的乙烯（共）聚合，形成支链的聚烯烃。通过第二种活性聚合型催化剂制备低聚物（有时称为 α -烯烃）的方法可在前文引用的 US 5880241，以及 WO 99/02472（本文也参照引用）中找到。

此外，采用第二种活性聚合型催化剂的这种聚合条件也可以在合适的上述参考文献中找到。

在该聚合方法中使用了两种化学性质不同的活性聚合催化剂。上文详细描述了第一种活性聚合催化剂。第二种活性聚合催化剂也可以满足第一种活性聚合催化剂的限制条件，但必需是化学性质不同。例如，在第一种和第二种活性聚合催化剂之间可以存在不同的过渡金属，和/或利用不同类型的配位体和/或结构不同的相同类型的配位体。在一种优选的方法中，配位体类型和金属都相同，但配位体的取代基不同。

两种活性聚合催化剂的定义中包括了这样的体系，一种单一聚合催化剂与另一种配位体，优选相同类型的配位体一起加入该体系中，该配位体可替换与原有活性聚合催化剂的金属配位的原有配位体，以就地制备两种不同聚合催化剂。

所用的第一种活性聚合催化剂与第二种活性聚合催化剂的摩尔比依赖于来自每种要求的催化剂的聚合物的比值，以及在该处理条件下每种催化剂的相对聚合速度。例如，如果我们想制备含有 80%结晶聚乙烯和 20%橡胶状聚乙烯的“增韧的”热塑性聚乙烯，且两种催化剂

的聚合速度相等,就可采用得到结晶聚乙烯的催化剂与得到橡胶状聚乙烯的催化剂的 4:1 的摩尔比。如果要求产物含有两种以上不同类型的聚合物,也可以使用两种以上活性聚合催化剂。

通过第一种活性聚合催化剂和第二种活性聚合催化剂制备的聚合物可依次制备,即通过采用两个串连的聚合容器,用其中一种(第一种或第二种)催化剂聚合后再用另一种催化剂聚合。然而,优选的是在相同容器中用第一种和第二种活性聚合催化剂进行聚合,即同时聚合。这是有可能的,因为在大部分实例中,第一种和第二种活性聚合催化剂彼此相容,且它们可在其他催化剂的存在下制备其独特的聚合物。可用于单独的催化剂的任何方法也可用于采用两种或多种催化剂,即气相、液相、连续等的聚合方法中。

本文还公开了包括(I)、(II)或(XII)的过渡金属配合物,与或不与其他材料如一种或多种助催化剂和/或其他聚合催化剂的催化剂成分。例如,这种催化剂成分可包括支撑在诸如氧化铝、氧化硅、聚合物、氯化镁、氯化钠等的载体上的过渡金属配合物,可以存在或不存在其他成分。它可以简单的是过渡金属配合物的溶液,或过渡金属配合物在液体中的浆料,可存在或不存在载体。

用该方法制备的聚合物可在分子量和/或分子量分布和/或熔点和/或结晶度水平,和/或玻璃化转化温度和/或其他因素上不同。对于共聚物,如果用不同的聚合催化剂聚合以不同相对比例存在的单体,该聚合物中共聚单体的比例可以不同。这样制备的聚合物可用作成型树脂和挤塑树脂,并制成包装膜。它们可具有诸如熔融处理、韧性得到改进,低温性能得到改进等优点。

可用氢或诸如硅烷(如三甲基硅烷或三乙基硅烷)的其他链转移剂,以降低本文的聚合方法中制备的聚烯烃的分子量。优选的是氢的量为烯烃的量的约 0.01-50mol%,优选的约 1-20mol%。当存在液态单体(烯烃)时,可通过简单的实验确定液态单体与氢(作为气体)的相对量。如果氢和单体均为气相,它们的相对浓度可通过各自的分压调节。

本文描述了乙烯与某些极性共聚单体如 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{R}^{32}$ 的共聚物(第一种或第二种聚合物),它们含有通式 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 的第一种支链和通式 $-(\text{CH}_2)_m\text{C}(\text{O})\text{R}^{33}$ 的第二种支链,其中 R^{32} 是 $-\text{OR}^{34}$ 或容易从它衍生

出的任何基团, R^{33} 是 R^{32} 或容易从它衍生出的任何基团, R^{34} 是烃基或取代的烃基, 而每个 R^{35} 是氢、烃基或取代的烃基。“容易从它衍生出的任何基团”指容易从羧酸本身互换的羧酸的任何衍生物或羧酸的衍生物。例如羧酸酯可通过水解转化为羧酸, 通过与伯胺或仲胺反应而转化为酰胺, 通过水解和中和而转化为羧酸盐(例如与碱金属或碱土金属反应), 通过水解并与诸如亚硫酰氯、腈等的化合物反应而转化为酰基卤。

第一种和/或第二种聚合物, 和/或在某些实例中的第三种聚合物具有以下各种结合的特征, 使其区别于由相同的单体制备的其他共聚物。这些特征是:

其中 n 为 0 的第一种支链与其中 n 为 1 的第一种支链的比值为约 3.0 或以上, 优选的约 4.0 或以上;

其中 n 为 0 的第一种支链与其中 n 为 3 的第一种支链的比值为约 1.0 或以上, 优选的约 1.5 或以上;

其中 m 为 0 的第二种支链与其中 m 为 1 或以上的第二种支链的比值为至少约 3.0, 优选的至少约 5.0;

在所述聚合物中, 其中 n 为 0、1、2 和 3 的第一种支链的总数在每 1000 个 CH_2 基团中约为 10 或更多, 优选的约 20 或更多;

以衍生自乙烯和 $H_2C=CHC(O)R^{33}$ 的总重复单元计, 衍生自 $H_2C=CHC(O)R^{33}$ 的重复单元的掺入为 0.3mol% 或更多, 优选的约 0.5mol% 或更多, 特别优选的 1.1mol% 或更多, 非常优选的约 1.5mol% 或更多(如果有 R^{33} 不同的重复单元, 就采用这种单元的总数);

该聚合物带有通式 $\sim\sim\sim HC=CH-C(O)-R^{32}$ 的端基, 且所述掺入的单体的至少约 5mol%, 优选的至少约 10mol% 的作为通式 $\sim\sim\sim HC=CH-C(O)-R^{33}$ 的端基存在于所述聚合物中, 其中 $\sim\sim\sim$ 为所述端基的聚合物链(连接了端基的聚合物链)的剩余部分; 和/或

所述不饱和端基为所述聚合物中总重复单元(乙烯和极性共聚单体)的至少 0.001mol%, 优选的至少约 0.01mol%, 更优选的至少 0.1mol%。

在这些聚合物中, 任何数量的这些特征可结合作为这些聚合物的特点, 包括优选的特征。

第一种、第二种和第三种聚合物还可含有通式 $\sim\sim\sim C(O)R^{33}$ 的“饱

和”端基，该端基用现有的分析技术不能从其中 $m \geq 5$ 的第二种支链中区分开。在某些实例中，端基可具有通式 $\sim\sim\sim\text{CH}=\text{CH}_2$ （乙烯基端基）。这种端基有时是可聚合的，因此带有这种端基的聚合物可用作大单体（macromonomers）。

通过 ^{13}C NMR 光谱（由“链移动间隙（chain walking event）”（CWE）产生）来区分作为饱和聚合物端基的酯基（没有烯烃键与端基连接）和在长支链的端部的酯基是很困难的，有时甚至是不可能的。在两种情况下，羰基从约 175.5ppm 的链中共聚单体偏移至 170 - 174ppm 的饱和端基或 CWE。通常在 170 - 174ppm 区间的饱和酯端基或 CWE 峰非常小，仅以痕量存在。因为该峰水平非常低，很难通过二维 NMR 确定该假设，且该确定会认为是推测。对得到的许多实验结果的观察表明，在许多实例中不存在饱和端基和/或 CWE。然而在某些实例中显示出，丙烯酸酯总量的多达 50mol%，更常见的多达 20mol% 为饱和端基和/或 CWE。这些数值是非常近似的，因为饱和端基和/或 CWE 的含量一般很少，而测量误差较大。

某些 NMR 和分离的证据表明，这些共聚物有时可被短程（short run）的丙烯酸酯均聚物封端，大概是在聚合物链的配位聚合开始和/或结束时被丙烯酸酯的自由基聚合反应封端。

第一、第二和第三种聚合物可以有許多使用方式，例如，

1、这些聚合物的一种用法是低强度粘合剂（U, vol. A1, p. 235-236）用增粘剂。优选的是高弹性的和/或较低分子量的聚合物。

2、该聚合物可用作热熔粘合剂（U, vol. A1, p. 233-234）、压敏粘合剂（U, vol. A1, p. 235-236）或溶剂应用的粘合剂的基剂树脂。对热熔粘合剂优选的是热塑性体。该聚合物还可用于地毯安装粘合剂中。

3、用于各种嵌缝的基剂聚合物是另一种用途。优选的是高弹体。常使用较低分子量的聚合物。

4、该聚合物，尤其是高弹体，可用于改性沥青，以改善沥青的物理性能和/或延长沥青铺路的使用寿命，参见 US 3980598。

5、可用任何这种聚合物制备导线的绝缘层和线套（见 EPSE, vol. 17, p. 828-842）。在用高弹体的情况下，最好是在形成绝缘层或线套后交联聚合物，例如通过自由基。

6、该聚合物，特别是支链的聚合物，可用作地毯裱贴，特别是汽车地毯裱贴的基剂树脂。

7、该聚合物可用于挤压或共挤压涂覆在塑料、金属、纺织品或纸张上。

8、该聚合物可用作玻璃贴合粘合剂。

9、该聚合物可用于吹膜或铸膜或作为片材（见 EPSE, vol. 7, p. 88-106; ECT4, vol. 11, p. 843-856; PM, p. 252 和 p. 432ff）。这种膜可以是单层或多层膜，多层膜可包括其他聚合物、粘合剂等。这种包装膜可以是拉伸卷缠、热缩包装或卷绕包装纸。这种膜可用于很多用途，如包装食品、geomembrane 和水池衬底。优选是这些聚合物具有一定的结晶度。

10、该聚合物可用于形成柔性的或刚性的泡沫状物体，例如像冲浪板的各种体育器材的板芯，以及安全帽衬里。也可制造结构性泡沫。优选的是该聚合物具有一定的结晶度。这种泡沫的聚合物可交联。

11、通过采用等离子、火焰喷射或硫化床技术，可将该聚合物以粉末形态涂覆物体。

12、可由这些聚合物形成挤出的薄膜，且这些薄膜可进行例如拉伸处理。这种挤出的薄膜可用于各种包装。

13、该聚合物，特别是高弹性的聚合物，可用于各种软管如汽车加热软管中。

14、该聚合物可用作汽车面漆中的反应性稀释剂，对于这种用途，优选的是该聚合物具有较低的分子量和/或一定的结晶度。

15、该聚合物可转化为离聚物，当其具有结晶度时，可用作模压树脂。这些离聚物模压树脂的应用实例是高尔夫球蒙皮、香水盖、体育器材、包装膜，作为其他聚合物中的增韧剂，以及（通常是挤出的）雷管引线。

16、该聚合物上的官能团可用于引发其他类型单体的聚合反应，或与其他类型单体共聚。如果该聚合物是高弹性的，它们可作为增韧剂。

17、该聚合物可作为各种其他聚合物间的混溶剂。

18、该聚合物可作为各种其他聚合物如热塑性的和热固性的聚合物的增韧剂，尤其是如果烯烃/极性单体聚合物为高弹性时。

19、该聚合物可作为其他聚合物混和时的内部增塑剂。可以被塑化的聚合物是聚氯乙烯。

20、该聚合物可作为其他聚合物间的粘合剂。

21、带有合适的官能团的这种聚合物可作为带有互补的官能团的其他聚合物（即两种聚合物的官能团互相反应）的固化剂。

22、该聚合物，特别是支链的聚合物，可用作燃料和燃油的倾点下降剂。

23、另一种用途是作为多级机油（ECT3, vol.14, p.495-496）的“粘度指数改进剂”的润滑油添加剂。优选的是支链的聚合物。与丙烯酸酯或其他极性单体的乙烯共聚物由于其能提供一定的分散性的其他优点，也可以用作多级机油的“粘度指数改进剂”，

24、该聚合物可用于屋面隔膜。

25、该聚合物可用作各种模压树脂如所谓的热塑性烯烃树脂的添加剂，以提高涂覆粘合性，如用于汽车中。

26、由单层或多层薄膜（如上所述）制成的柔性袋，可用于包装各种液体产品如牛奶，或粉末如热巧克力混合物。该袋可以热封。它也可以有保护层，如金属箔层。

27、通过薄膜层压得到粘性不同的至少包含两层的卷绕包装膜；外层反面是本文描述的聚合物（或聚合物混合物），含有足量的增粘剂，以产生粘性；密度至少为约 0.916g/mL 的外层正面几乎没有或没有粘性，条件是外层反面层的密度至少比外层正面层的密度低 0.008g/mL。优选的是外层正面层为线性低密度聚乙烯，且外层正面层的聚合物的密度小于 0.90g/mL。所有密度都在 25℃ 下测量。

28、细旦纤维和/或复丝。可熔化拉长。可以成丝束、无纺布、机织织物、针织品或人造短纤维的形式。

29、包含本文的聚合物和防雾剂的混合物的组合物。由于该组合物的防雾性能，因而以薄膜或片状形式使用特别有益。

30、如果该聚合物用诸如氟烷基丙烯酸酯的单体或其他含氟单体官能化，它们可用于选择性的给聚烯烃提供表面活性。这一点可用于减少医用 flash-spun 聚烯烃膜中的液体渗透或其他用途。氟官能化的聚烯烃还可以用于在润滑剂应用中分散氟聚合物。

31、乙烯均聚物或低聚物与乙烯和丙烯酸酯以及非必需的其他单

体共聚物的混合物可用作粘性促进剂、表面活性剂、增韧剂，以及添加剂的混溶剂。

在以上列举的用途中，有时给出了讨论该聚合物的这些一般用法的参考文献。此处参照引用所有这些参考文献。对于这些文献，“U”指 W. Gerhartz, et al., Ed., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版。VCH Verlagsgesellschaft mBH, Weinheim, 并给出了卷数和页数；“ECT3”指 H. F. Mark, et al., Ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, John Wiley&Sons, New York; “ECT4”指 J. I. Kroschwitz, et al., Ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, John Wiley&Sons, New York, 并给出了卷数和页数；“EPSE”指 H. F. Mark, et al., Ed., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 2 版, John Wiley&Sons, New York, 并给出了卷数和页数；“PM”指 J. A. Brydson, ed., Plastics Materials, 第 5 版, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1989, 给出了页数。

在实施例 1 中，所有压力均为表压。使用了以下简写：

ΔH_f - 熔化热 (J/g)

BAF - 四(双-3, 5-(三氟甲基)苯基)硼酸酯

DSC - 差示扫描量热法

GPC - 凝胶渗透色谱法

PMAO-IP - Akzo-Nobel 的改进处理甲基铝氧烷(methylaluminoxane)

RB - 圆底

RT - 室温

TCB - 1, 2, 4-三氯苯

THF - 四氢呋喃

Am - 戊基

Ar - 芳基

BAF - 四(3, 5-三氟甲基苯基)硼酸酯

BArF - 四(五氟苯基)硼酸酯

BHT - 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚

Bu - 丁基

Bu₂O - 二丁醚

CB - 氯苯

Cmpd - 化合物

E - 乙烯

EG - 端基, 指位于乙烯共聚物的不饱和端基中的丙烯酸酯的酯基

EGPEA - 丙烯酸 2-苯氧基乙酯

Eoc - 链端

Equiv - 当量

Et - 乙基

Et_{sBu} - 仲丁基封端的支链中产生的乙基支链的百分比

GPC - 凝胶渗透色谱法

HA - 丙烯酸己酯

Hex - 己基

IC - 链中, 指与乙烯共聚物主链连接的丙烯酸酯的酯基

IDA - 丙烯酸异癸酯

Incorp - 掺和

i-Pr - 异丙基

M. W. - 分子量

MA - 丙烯酸甲酯

Me - 甲基

MeOH - 甲醇

Me_{sBu} - 仲丁基封端的支链中产生的甲基支链的百分比

MI - 融化指数

Mn - 数均分子量

Mp - 峰值平均分子量

Mw - 重均分子量

N: - 不确定

PDI - 多分散性; Mw/Mn

PE - 聚乙烯

Ph - 苯基

Press - 压力

RI - 折射率

Rt 或 RT - 室温

t-Bu - 叔丁基

TCB - 1, 2, 4-三氯苯

Temp - 温度

THA - 丙烯酸 3, 5, 5-三甲基己酯

THF - 四氢呋喃

T0 - 每个金属中心的翻转数 (turnover) = (消耗单体的 mol 数, 由离析的聚合物或低聚物的重量确定) 除以 (催化剂 mol 数)

tol - 甲苯

Totol Me - 每 1000 个亚甲基基团中甲基的总数, 通过 ^1H 或 ^{13}C NMR 分析确定

UV - 紫外线

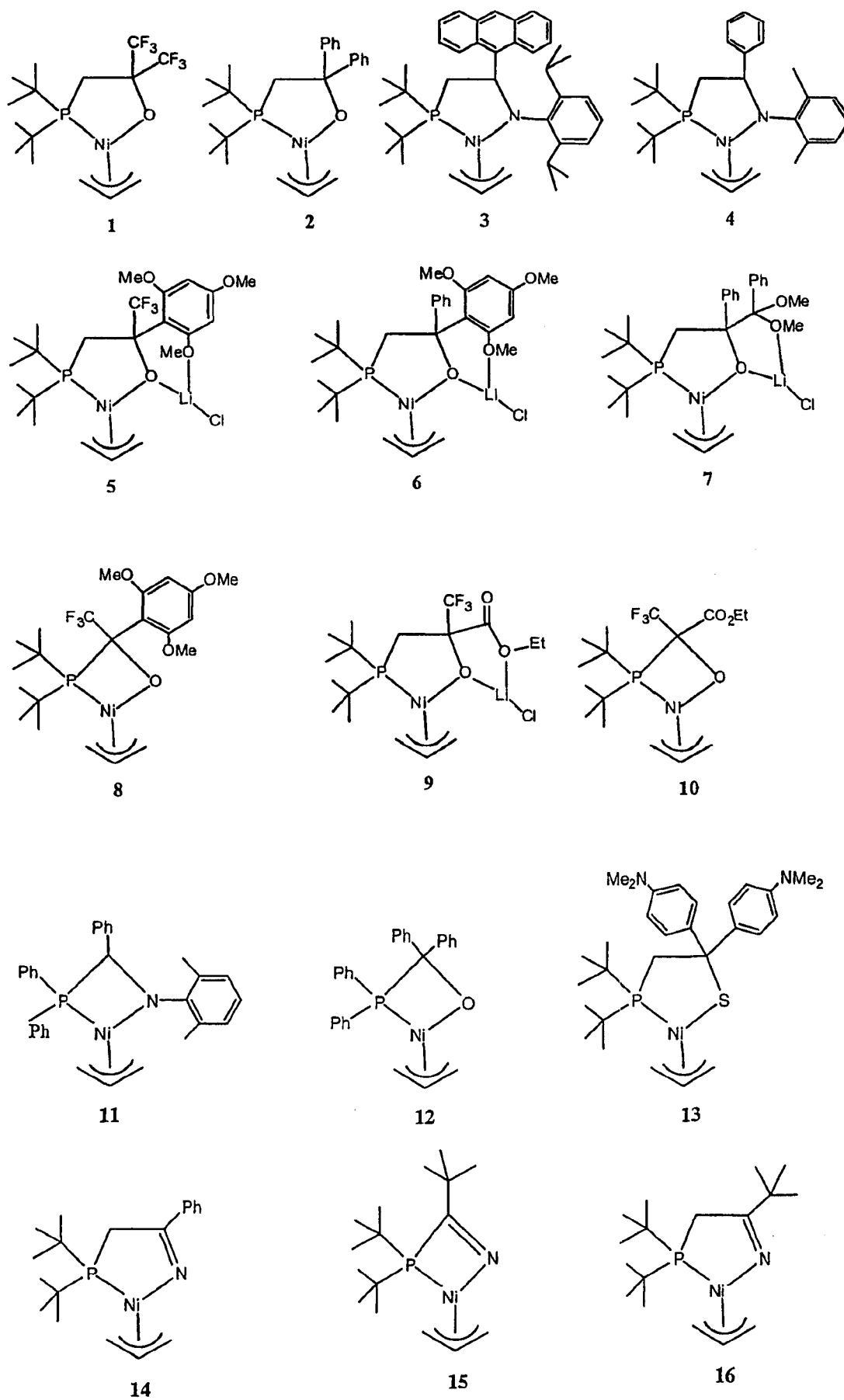
实施例 1 - 89

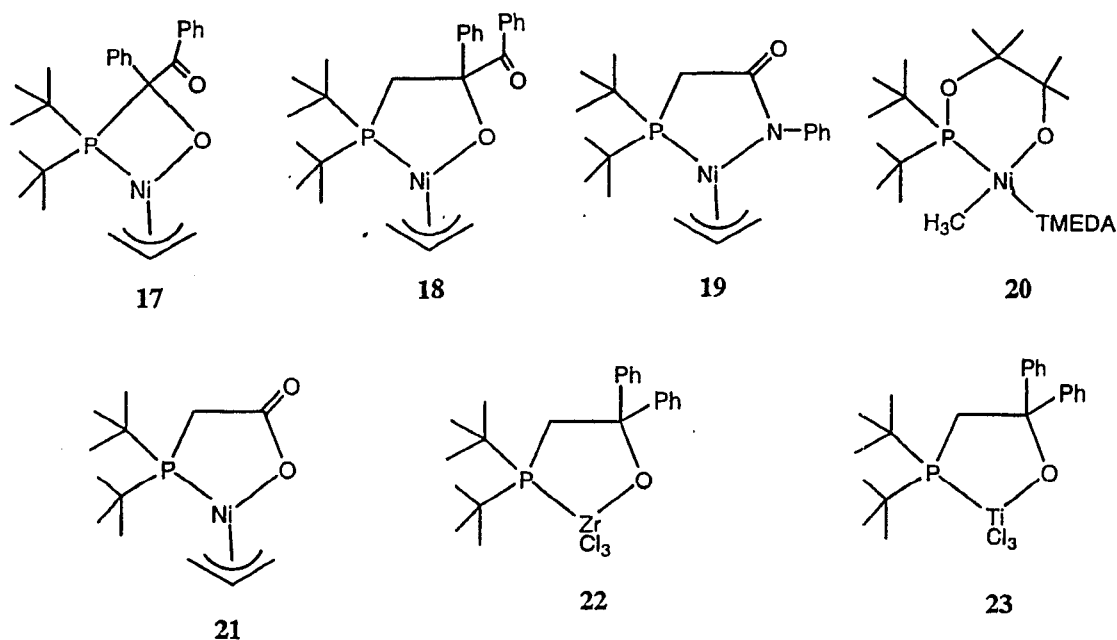
配位体前体与催化剂合成

涉及催化剂合成的所有操作均在氮气干燥箱中或用有氮气保护的 Schlenk line 中进行。在所有情况下均采用无水溶剂。该溶剂在氮气下用标准方法从干燥剂中蒸馏出: 从 P_2O_5 得到氯苯; 从二苯酮羧基钠得到 THF; 根据文献制备 $\text{Ni}[\text{II}]$ 烯丙基氯和 NaBAF。

将 (叔丁基) $_2\text{PCH}_3$ 与叔丁基锂在己烷中和 109℃ 浴热下反应几小时, 合成 (叔丁基) $_2\text{PCH}_2\text{Li}$ 。过滤并用戊烷清洗产物。将 (叔丁基) $_2\text{PH}$ 与正丁基锂在己烷中和 90℃ 下反应 6 小时, 合成 (叔丁基) $_2\text{PLi}$ 。将 Ph_2PH 与正丁基锂在室温下反应 3 天制备 Ph_2PLi 。用 Bruker 500MHz 光谱仪或 Bruker 300MHz 光谱仪记录其 NMR 谱。

在实施例 1 - 89 中使用以下催化剂:





实施例 1 - 催化剂 1 的合成

在干燥箱中，将 0.50g(叔丁基)₂PCH₂Li 与 20mL THF 在 Schlenk 烧瓶中混和。从干燥箱中取出烧瓶并置于冰-水浴中。向烧瓶施加六氟丙酮升温气氛。在 0℃和 1atm 的六氟丙酮下搅拌 1h。停止六氟丙酮气流。将反应混合物升温到室温，期间可看见气体放出。然后将混合物在室温下搅拌 1 小时并放回到干燥箱中。蒸发掉 THF。在真空下干燥该产物一夜。得到黄色固体。在 THF-d₈ 中的 ³¹P NMR: 在 13.07ppm 处单峰。在 THF-d₈ 中的 ¹H NMR: 2.08ppm (2H, d, J_{PH}=4.6Hz, P-CH₂-); 1.22ppm (18H, d, J_{PH}=11.2Hz, -C(CH₃)₃)。在固体产物中存在少量 THF (约 0.2 当量)。向该产物中加入 0.405g((烯丙基)NiCl)₂ 和 15mL THF。在室温下搅拌混合物过周末。蒸发混合物至干燥，用 30mL 甲苯萃取，通过 Celite® 过滤，然后用 3×5mL 甲苯清洗。蒸发溶剂。在真空下干燥产物一夜。在用戊烷研磨后该产物成为粉末状。得到黄棕色固体 (0.82g)。在 CD₂Cl₂ 中的 ³¹P NMR: 在 78.81ppm 处单峰。

实施例 2 - 催化剂 2 的合成

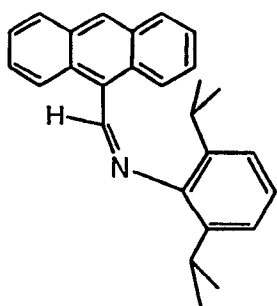
在 100mL 的园底烧瓶中加入溶解在 ca.15mL THF 中的 292mg (1.60mmol) 二苯酮。然后加入溶解在 ca.15mL THF 中的(叔丁基)₂P-CH₂Li (266mg, 1.60mmol)。溶液从无色变成了深蓝色。搅拌 1h 后加

入在 15mL THF 中的 $(\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl})_2$ (217mg, 0.80mmol) 溶液。再搅拌 1h 并除去溶剂。用己烷和甲苯萃取残余物并除去溶剂。用少量己烷清洗残余物并干燥。产量为 395mg (71%)。 ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 23°C, 300MHz) δ 8.2 - 7.9 (m, 4H, Ar) ; 7.4-6.9 (m, 6H, Ar) ; 5.10 (m, 1H) ; 4.26 (brs, 1H) ; 3.25 (dd, $J=14\text{Hz}$, $J=5\text{Hz}$, 1H) , 2.80 (m, 2H) , 2.24 (brs, 1H) , 1.16 (d, $J=13\text{Hz}$, 1H) , 0.97 (d, $J_{\text{P-H}}=13\text{Hz}$, 9H) ; 0.80 (d, $J_{\text{P-H}}=13\text{Hz}$)。 ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 23°C) : δ 84.0。 ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 23°C, 75MHz) δ 156.1 (s); Ar C-H 信号用 C_6D_6 信号覆盖; 127.2 (s); 125.7 (d, $J_{\text{P-C}}=6\text{Hz}$) ; 109.3 (d, $J_{\text{C-H}}=157\text{Hz}$) ; 86.7 (d, $J_{\text{P-C}}=10\text{Hz}$) ; 69.1 (m, $J_{\text{P-C}}=22\text{Hz}$) ; 41.2 (dt, $J_{\text{P-C}}=25\text{Hz}$, $J_{\text{C-H}}=127\text{Hz}$) ; 37.6 (m, $J_{\text{P-C}}=6\text{Hz}$) ; 33.8 (m) ; 29.9 (q, $J_{\text{C-H}}=124\text{Hz}$)。

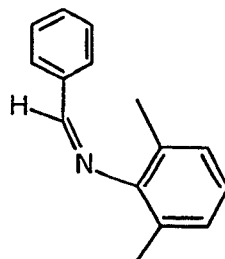
在室温下从 CH_2Cl_2 /己烷生长出红-橙色单晶, X 光衍射数据证实了这种结构。从 X 光单晶衍射分析看, 在该结构中不存在 LiCl 。

实施例 3 - 催化剂 3 的合成

在干燥箱中, 将 0.2273g (叔丁基) $_2\text{PCH}_2\text{Li}$ 与 20mL THF 在 100mL 园底烧瓶中混和。在 -30°C 下冷却混合物 30 分钟。将 0.50g 单亚胺-A 搅拌加入溶液中, 同时保持溶液是冷的。反应混合物马上变成了黄蓝色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌一夜。蒸发 THF。真空干燥该产物 7h。分离出深黄绿色固体 (0.912g)。在 $\text{THF}-d_8$ 中的 ^{31}P NMR: 在 18.56ppm 处的单峰。在园底烧瓶中向产物中加入 0.1847g ((烯丙基) NiCl) $_2$ 和 20mL THF。在室温下搅拌混合物 6.5h。蒸发干燥混合物。用 25mL 甲苯提取残余物。通过 Celite[®] 过滤, 然后用 3×5mL 甲苯清洗。蒸发溶液以干燥。然后在真空下干燥产物一夜。分离出深绿色固体 (0.92g)。



A



B

实施例 4 - 催化剂 4 的合成

在干燥箱中将 0.35g (叔丁基)₂PCH₂Li 加入处于 -30℃ 的、在 100mL 园底烧瓶中的 0.4409g 单亚胺-B 在 30mL THF 中的溶液中。反应混合物马上变成了黄蓝色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌 19h。蒸发 THF。真空干燥该产物。在 THF-d₈ 中的 ³¹PNMR: 两个单峰。一个又高又尖的峰在 20.54ppm, 另一个又矮又宽的峰在 18.74ppm。在园底烧瓶中向产物中加入 0.2812g ((烯丙基)NiCl)₂ 和 30mL THF。在室温下搅拌混合物 18h。蒸发干燥混合物。用 30mL 甲苯提取残余物。通过 Celite® 过滤, 然后用 3 × 5mL 甲苯清洗。蒸发溶液以干燥。然后在真空下干燥固体产物 8h。在 C₆D₆ 中的 ³¹PNMR: 在 81.75ppm 和 79.92ppm 处有两个主单峰, 以及在 20.05ppm 处有小单峰。电子喷射质量光谱表明主峰在 468 和 470 (由于 ⁵⁸Ni 和 ⁶⁰Ni 同位素), 表示要求的产物在喷射过程中捕获了一个质子。X 光单晶衍射分析证实了该结构。在该结构中不存在 LiCl。

实施例 5 - 催化剂 5 的合成

在 100mL 园底烧瓶中加入 217mg (0.82mmol) 2,2,2-三氟-2',4',6'-三甲氧基乙酰苯溶解在 ca. 10-15mL THF 中。然后加入溶解在 ca. 10-15mL THF 中的 (叔丁基)₂P-CH₂Li (136mg, 0.82mmol)。开始为粉红色的溶液 (颜色来自原料酮中的微量杂质) 变成明黄色。然后搅拌 1h 并加入 (Ni(C₃H₅)Cl)₂ (111mg, 0.41mmol) 在 10-15mL THF 中的溶液。再搅拌 1h 并除去溶剂。用己烷清洗残余物并真空干燥得到产量 362mg (78%)。关键 NMR 信号 (不完全的): ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 23℃, 300MHz) δ 6.5-6.2 (brm, 2H, Ar); 5.3 (brm, 1H), 4.8 (brs, 1H);

4.1 (brs, 2H); 3.8 (brs, 9H); 3.7-2.0 (brm); 2.0-0.8 (brm, 叔丁基信号)。通过 ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 23°C, 300MHz) 的两种异构体 (50:50): δ 81.4; 80.2。 ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 23°C, 125MHz): δ 161.3 (s); ca. 112 (brs); ca. 94.0 (brm, $J=158\text{Hz}$); 93.2 (br); ca. 86; 68.1; 58.4; 56.3; 55.6。从 CH_2Cl_2 /己烷在室温下生长出单红-橙晶体, 由 X 光衍射确认了该结构。该配合物含有 1 个当量的 LiCl, 并以由 LiCl 桥接的二聚物存在。

实施例 6 - 催化剂 6 的合成

在 200mL 园底烧瓶中加入 300mg (1.10mmol) 2,4,6-三甲氧基二苯酮溶解在 ca. 20mL THF 中。然后加入溶解在 ca. 20mL THF 中的 (叔丁基) $_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Li}$ (183mg, 1.10mmol)。然后搅拌 1h 并加入 $(\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl})_2$ (149mg, 0.55mmol) 在 THF (ca. 20mL) 中的溶液。再搅拌 1h 并除去溶剂。用己烷清洗残余物并真空干燥得到 664mg 产物。关键 NMR 信号 (不完全的): ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 23°C, 300MHz) δ 7.64 (brs, 1H, Ar); 7.51 (brs, 1H, Ar); 7.14 (brt, 2H, Ar); 7.00 (brt, 1H, Ar); 6.14 (s, 2H); 5.28 (m, 1H); 5.0-4.5 (brm, 2H); 3.67 (s, 3H, OCH_3); 3.64 (s, 6H, OCH_3); 3.26 (brs, 1H); 2.87 (dd, 1H, $J=14\text{Hz}$, $J=5\text{Hz}$); 2.8-2.4 (brm, 2H); 1.7-0.7 (brm, 18H, 叔丁基)。通过 ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 23°C, 75MHz) 的两种异构体 (50:50): δ 79.0; 78.2。 ^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , 23°C, 125MHz): δ 167.9 (d, $J_{\text{P-C}}=4.5\text{Hz}$); 159.9 (s); 158.5 (brs); 154.4 (brs); 127.6 (dd, $J_{\text{C-H}}=158\text{Hz}$, $J=7.5\text{Hz}$); 126.1 (dt); 125.7 (dt, $J=150\text{Hz}$); 111.0 (brd); 95.0 (dd, $J_{\text{C-H}}=159\text{Hz}$, $J=4.7\text{Hz}$); 87.2 (brs); 67.0 (brdt, $J_{\text{P-C}}=22\text{Hz}$); 57.7 (q, $J_{\text{C-H}}=145\text{Hz}$); 55.6 (q, $J_{\text{C-H}}=144\text{Hz}$); ca. 40.0 (brs); 39.7 (dt, $J_{\text{P-C}}=25\text{Hz}$); 35.3 (d, $J_{\text{P-C}}=18\text{Hz}$); 33.7 (d, $J_{\text{P-C}}=16\text{Hz}$); 30.0 (brq, $J_{\text{C-H}}=127\text{Hz}$)。从 CH_2Cl_2 /己烷在室温下生长出单红-橙晶体, 由 X 光衍射确认了该结构。该配合物含有 1 个当量的 LiCl, 并以由 LiCl 桥接的二聚物存在。

实施例 7 - 催化剂 7 的合成

在 200mL 园底烧瓶中加入 300mg (1.17mmol) 2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯溶解在 ca. 20mL THF 中。然后加入溶解在 ca. 20mL THF 中的 (叔丁基) $_2\text{P}-\text{CH}_2\text{Li}$ (195mg, 1.17mmol)。搅拌 1h 然后加入 $(\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl})_2$

(158mg, 0.59mmol) 在 THF (ca. 20mL) 中的溶液。再搅拌 1h 并除去溶剂。用己烷清洗残余物并真空干燥得到 438mg (67%) 产物。通过 ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 23°C, 300MHz) 的两种异构体 (50:50): δ 82.1(s) 和 δ 81.5(s)。从 CH_2Cl_2 /己烷在室温下生长出单红-橙晶体, 由 X 光衍射确认了该结构。该配合物含有 1 个当量的 LiCl, 并以由 LiCl 桥接的二聚物存在。

实施例 8 - 催化剂 8 的合成

在干燥箱中将 0.3043g (叔丁基) $_2\text{PLi}$ 加入处于 -30°C 的、在 100mL 园底烧瓶中的 0.5284g 2,2,2-三氟-2',4',6'-三甲氧基乙酰苯 (Aldrich) 在 15mL THF 中的溶液中。反应混合物变成黄色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌一夜。蒸发 THF。真空干燥该产物 6h。在 $\text{THF}-d_8$ 中的 ^{31}P NMR: 在 41.28ppm 处的单峰。在园底烧瓶中将该产物与 0.1608g ((烯丙基) NiCl) $_2$ 和 15mL THF 混和。将混合物在室温下搅拌 2h。然后蒸发干燥。将残余物与 10mL 甲苯混和。然后将戊烷 (40mL) 加入烧瓶中。过滤出棕色固体, 然后用 3×的戊烷清洗并真空干燥。得到棕色固体 (0.445g)。在 $\text{THF}-d_8$ 中的 ^{31}P NMR: 两个单峰在 50.31ppm 和 50.05ppm 处。

实施例 9 - 催化剂 9 的合成

在干燥箱中将 0.30g (叔丁基) $_2\text{PCH}_2\text{Li}$ 加入处于 -30°C 的、在 100mL 园底烧瓶中的 0.3072g 三氟丙酮酸乙酯 (Lancaster) 在 15mL THF 中的溶液中。反应混合物变成金黄色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌 1h。蒸发 THF。真空干燥该产物一夜。在园底烧瓶中将产物与 0.247g ((烯丙基) NiCl) $_2$ 和 15mL THF 混和。在室温下搅拌混合物 1h。然后蒸发干燥混合物。加入 10mL 甲苯溶解残余物。然后将戊烷 (40mL) 加入烧瓶中。过滤出黄色固体, 然后用 3×的戊烷清洗并真空干燥。得到黄色固体 (0.36g)。在 $\text{THF}-d_8$ 中的 ^{31}P NMR: 主单峰在 78.24ppm, 两个小单峰在 96.72ppm 和 218.21ppm。单晶生长并被同步加速器衍射分析证实了该结构。该配合物含有 1 个当量的 LiCl, 并以由 LiCl 桥接的二聚物存在。

实施例 10 - 催化剂 10 的合成

在干燥箱中将 0.502g (叔丁基)₂PLi 加入处于 -30℃ 的、在 100mL 园底烧瓶中的 0.5613g 三氟丙酮酸乙酯 (Lancaster) 在 25mL THF 中的溶液中。反应混合物先变成黄色然后变成黄铜色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌一夜。蒸发 THF。真空干燥该产物。在 THF-d₈ 中的 ³¹PNMR: 在 41.22ppm 处的单峰。在园底烧瓶中将该产物与 0.453g ((烯丙基)NiCl)₂ 和 25mL THF 混和。在室温下搅拌混合物 1h。蒸发干燥该混合物。将残余物与 5mL 甲苯混和。然后将戊烷 (40mL) 加入烧瓶中。过滤出棕色固体, 然后用 3× 的戊烷清洗并真空干燥。得到棕色固体 (0.745g)。在 THF-d₈ 中的 ³¹PNMR: 单峰在 46.04ppm。

实施例 11 - 催化剂 11 的合成

在干燥箱中将 0.40g Ph₂PLi 加入 100mL 园底烧瓶中的、-30℃ 的、在 25mL THF 中的 0.4357g 单亚胺-B 溶液中。反应混合物变成橙色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌 1h。蒸发 THF。真空干燥该产物。在 THF-d₈ 中的 ³¹PNMR: 主单峰在 -22.60, 两个小单峰在 -16.15ppm 和 -82.25ppm。在园底烧瓶中将该产物与 0.2798g ((烯丙基)NiCl)₂ 和 25mL THF 混和。在室温下搅拌混合物 2h。蒸发干燥混合物。用甲苯提取残余物, 过滤并用甲苯清洗。蒸发溶剂。真空干燥该产物。

实施例 12 - 催化剂 12 的合成

在干燥箱中将 0.40g Ph₂PLi 加入处于 -30℃ 的、在 100mL 园底烧瓶中的 0.3794g 二苯酮在 25mL THF 中的溶液中。反应混合物变成蓝绿色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌 1h。蒸发 THF。真空干燥该产物。在 THF-d₈ 中的 ³¹PNMR: 主单峰在 -14.28, 小单峰在 -26.30ppm, 以及更小的单峰在 -39.62ppm。在园底烧瓶中将该产物与 0.2796g ((烯丙基)NiCl)₂ 和 25mL THF 混和。在室温下搅拌混合物 2h。蒸发干燥混合物。用甲苯提取残余物, 过滤并用甲苯清洗。蒸发溶剂。真空干燥该产物。

实施例 13 - 催化剂 13 的合成

在干燥箱中将 0.30g (叔丁基)₂PCH₂Li 加入处于 -30℃ 的、在 100mL

园底烧瓶中的 0.5137g 4,4'-双(二甲基氨基)硫代二苯酮在 20mL THF 中的溶液中。反应混合物变成金黄色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌几小时。蒸发 THF。真空干燥该产物一夜。在 THF- d_8 中的 ^{31}P NMR: 主单峰在 21.53ppm, 一些小峰在 26.05ppm、24.34ppm、16.58ppm 和 12.74ppm。在园底烧瓶中将该产物与 0.148g ((烯丙基) NiCl) $_2$ 和 15mL THF 混和。在室温下搅拌混合物 2h。将混合物蒸发干燥。固体产物真空干燥一夜。在 THF- d_8 中的 ^{31}P NMR: 单峰在 101.84ppm。

实施例 14 - 催化剂 14 的合成

在干燥箱中将 0.40g (叔丁基) $_2\text{PCH}_2\text{Li}$ 加入处于 -30°C 的、在 100mL 园底烧瓶中的 0.2485g 苺腈在 20mL THF 中的溶液中。反应混合物变成红橙色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌几小时。蒸发 THF。真空干燥该产物一夜。在 THF- d_8 中的 ^{31}P NMR: 宽的单峰在 7.26ppm。在 THF- d_8 中的 ^1H NMR 表明它是 (叔丁基) $_2\text{PCH}(\text{Li})\text{C}(\text{Ph})=\text{NH}$: 1.14ppm(18H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$, d, $^3\text{JPH}=10.8\text{Hz}$); 3.71ppm(1H, 宽单峰); 4.23ppm(1H, 宽单峰, $-\text{C}(\text{Ph})=\text{NH}$); 7.11ppm(1H, ArH, t); 7.18ppm(2H, ArH, t); 7.64ppm(2H, ArH, d)。在园底烧瓶中将该产物与 0.327g ((烯丙基) NiCl) $_2$ 和 20mL THF 混和。在室温下搅拌混合物 2.5h。蒸发干燥混合物一夜。用 10mL 甲苯提取固体产物, 通过 Celite[®] 过滤, 然后用 $3 \times 10\text{mL}$ 甲苯清洗。蒸发甲苯。真空干燥固体产物一夜。得到深褐色固体 (0.379g)。在 THF- d_8 中的 ^{31}P NMR: 单峰在 73.06ppm。在 THF- d_8 中的 ^1H NMR 表明它是期望的 ((叔丁基) $_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{Ph})=\text{NNi}$ (烯丙基)) 配合物: 1.26 和 1.41ppm (各为 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$, d, 均为 $^3\text{JPH}=12.9\text{Hz}$); 1.59 和 2.49ppm (各为 1H, d, PCHH'); 3.11、3.59、3.68、4.24ppm (各为 1H, 宽单峰, 烯丙基-H); 5.02ppm(1H, m, 中心烯丙基-H); 7.26ppm(3H, s, ArH); 7.53ppm(2H, s, ArH)。

实施例 15 - 催化剂 15 的合成

在干燥箱中将 0.40g (叔丁基) $_2\text{PLi}$ 加入处于 -30°C 的、在 100mL 园底烧瓶中的 0.2186g 三甲基乙腈在 20mL THF 中的溶液中。反应混合物变成黄色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌 3 天。蒸发 THF。真空干燥该产物一夜。在 THF- d_8 中的 ^{31}P NMR: 45.93ppm 和在 21.13ppm

处的小峰。在园底烧瓶中将该产品与 0.357g ((烯丙基)NiCl)₂ 和 20mL THF 混和。在室温下搅拌混合物 1h。蒸发干燥该混合物。用甲苯提取固体产物, 通过 Celite® 过滤, 然后用 3× 的甲苯清洗。蒸发甲苯。真空干燥固体产物一夜。得到红褐色固体 (0.476g)。

实施例 16 - 催化剂 16 的合成

在干燥箱中将 0.40g (叔丁基)₂PCH₂Li 加入 100mL 园底烧瓶中的、-30℃ 的、在 20mL THF 中的 0.2003g 三甲基乙腈溶液中。反应混合物变成黄色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌 3 天。蒸发 THF。真空干燥该产物一夜。在 THF-d₈ 中的 ³¹PNMR: 主单峰在 17.67ppm, 小峰在 12.78ppm。在园底烧瓶中将该产品与 0.327g ((烯丙基)NiCl)₂ 和 20mL THF 混和。在室温下搅拌混合物 1h。蒸发干燥混合物。将固体产物先与 10mL 甲苯然后与 40mL 戊烷混和。过滤该固体, 然后用 3× 戊烷清洗并真空干燥一夜。THF-d₈ 中的 ³¹PNMR: 单峰在 73.48ppm。在 THF-d₈ 中的 ¹HNMR: 1.18ppm(d, -P(CH₃)₃, 18H); 1.34ppm(d, -C(CH₃)₃, 9H); 1.49ppm、2.38ppm(各为 1H, d, PCHH'); 3.01ppm、3.23ppm、3.44ppm、3.97ppm(各为 1H, brs, 烯丙基-H); 4.92ppm(1H, 中心烯丙基-H, m)。

实施例 17 - 催化剂 17 的合成

在干燥箱中将 0.40g (叔丁基)₂PLi 加入处于 -30℃ 的、在 100mL 园底烧瓶中的 0.5529g 苯偶酰在 20mL THF 中的溶液中。反应混合物变成深红棕色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌一夜。蒸发 THF。真空干燥该产物一夜。在 THF-d₈ 中的 ³¹PNMR: 主单峰在 41.09ppm, 小峰在 2.45ppm。在园底烧瓶中将该产品与 0.359g ((烯丙基)NiCl)₂ 和 20mL THF 混和。在室温下搅拌混合物 1h。蒸发干燥该混合物。将固体产物先与 10mL 甲苯混和, 然后与 90mL 戊烷混和。过滤固体, 然后用 3× 的戊烷清洗并真空干燥一夜。得到浅棕色固体 (0.59g)。

实施例 18 - 催化剂 18 的合成

在干燥箱中将 0.40g (叔丁基)₂CH₂PLi 加入处于 -30℃ 的、在 100mL 园底烧瓶中的 0.5066g 苯偶酰在 20mL THF 中的溶液中。反应混合物变成深红棕色。将混合物升温到室温并在室温下搅拌一夜。蒸发 THF。

真空干燥该产物一夜。在 THF- d_8 中的 ^{31}P NMR: 主单峰在 14.28ppm, 且观察到几个小峰。在园底烧瓶中将该产物与 0.329g ((烯丙基) NiCl) $_2$ 和 20mL THF 混和。在室温下搅拌混合物 1h。蒸发干燥混合物。将固体产物先与 10mL 甲苯混和, 然后与 90mL 戊烷混和。过滤固体, 然后用 3× 的戊烷清洗并真空干燥一夜。得到黄色固体 (0.285g)。THF- d_8 中的 ^{31}P NMR: 观察到主单峰在 94.03ppm, 小峰在 67.51、66.72 和 62.29ppm。

实施例 19 - 催化剂 19 的合成

向 100mL 的园底烧瓶中加入 102mg (0.86mmol) 溶解在 ca. 10mL THF 中的异氰酸苯酯。然后加入溶解在 ca. 10mL THF 中的 (叔丁基) $_2\text{PCH}_2\text{Li}$ (143mg, 0.86mmol)。该溶液为亮黄色。加入在 15mL THF 中的 $(\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl})_2$ (116mg, 0.43mmol) 溶液后搅拌 1h。该溶液变成棕黄色。再搅拌 1h 并除去溶剂。用己烷冲洗残余物并真空干燥。产量为 207mg (57%)。主 NMR 信号 (不完全): ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 23 °C, 300MHz) δ 7.7-6.5 (brm, Ar); 5.32 (brs), 5.09 (m); 3.64 (brm); 3.01 (brm); 3.0-2.3 (brm); 2.0-0.6 重叠信号 + 在 1.42ppm 和 1.27ppm 处的对应于叔丁基信号的两个双峰 ($J=14\text{Hz}$)。 ^{31}P NMR (CD_2Cl_2 , 23 °C, 300MHz): δ 50.6。

实施例 20A - (叔丁基) $_2\text{POC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 的合成

在干燥箱中将 0.623g 颇哪醇和 2.0g (叔丁基) $_2\text{PCl}$ 溶解在 20mL THF 中。用 10min 向混合物中按比例加入 0.4438g KH。在室温下搅拌混合物 12 天。通过 Celite[®] 过滤混合物, 然后用 3× 5mL THF 冲洗。蒸发溶剂。将粘稠液体干燥一夜。得到浅褐色粘稠液体。在 CD_2Cl_2 中的 ^{31}P NMR: 在 135.29ppm 处的单峰和几个小峰。在几天内从液体中生长出晶体。X 光单晶分析表明它是要求的产物。它以通过氢连接的固体形态的四聚物存在。

实施例 20B - 催化剂 20 的合成

通过向 (TMEDA) NiMe_2 的氯苯溶液 (在 5mL 氯苯中的 10.2mg, TMEDA = 四甲基乙二胺) 中加入 13.9mg (叔丁基) $_2\text{POC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, 从而

就地生成催化剂 20。

实施例 20C - 用催化剂 20 聚合

将就地制备的催化剂 20 (0.05mmol, 见实施例 20B) 筛选, 用于在摇摆管中在 6.9MPa 乙烯和 50℃ 下聚合乙烯 18h。得到聚乙烯 (0.067g)。其熔点为 131℃ (166.7J/g) 和 114℃ (33.5J/g)。

实施例 21 - 催化剂 21 的合成

在干燥箱中将 0.489g (叔丁基)₂PCH₂Li 与 25mL THF 在 Schlenk 烧瓶中混和。从干燥器中取出并放入冰水浴中。向烧瓶中加入 1 个大气压的二氧化碳。在 1atm 二氧化碳中和 0℃ 下搅拌混合物 15min, 然后在室温下搅拌 45min。停止 CO₂ 气流。蒸发掉 THF。在全真空下干燥产物一夜。得到黄褐色固体。将部分产物 (0.4204g) 与 0.2704g 在 20mL THF 中的 ((烯丙基)NiCl)₂ 混和。在室温下搅拌混合物 40min。蒸发干燥混合物, 加入 5mL 甲苯并溶解, 然后加入约 70mL 戊烷。过滤固体, 然后用 3 × 5mL 戊烷冲洗。在全真空下干燥产物一夜。得到橙色固体 (0.48g)。在 THF - d₈ 中的 ³¹P NMR: 单峰在 51.70ppm。在 THF - d₈ 中的 ¹H NMR: 5.34ppm (bm, 中心烯丙基-H, 1H); 2.67-2.95 (bm, 烯丙基-CH₂ 和 PCH₂-, 6H); 1.34ppm (d, J_{PH}=12.4Hz, C(CH₃)₃, 18H)。在 21 的 C₆D₆ 和两性离子四氟硼酸酯衍生物的晶体结构中的锂 NMR 表明, 存在可与 21 潜在配合而不是事实上与 21 配合的 1 当量的 Li⁺。

实施例 22 - 催化剂 22 的合成

在干燥箱中将 0.1009g (叔丁基)₂PCH₂C(Ph)₂OLi·THF (见实施例 2) 溶解在 20mL 的管形瓶中的 5mL THF 中。加入 56mg ZrCl₄。溶液变成桃红色。搅拌一夜。蒸发掉溶剂并将所得固体真空干燥。

实施例 23 - 催化剂 23 的合成

在干燥箱中将 0.1009g (叔丁基)₂PCH₂C(Ph)₂OLi·THF (见实施例 2) 溶解在 20mL 的管形瓶中的 5mL THF 中。加入 45.5mg TiCl₄。溶液变成暗琥珀色。搅拌一夜。蒸发掉溶剂并将所得褐色固体真空干燥。

使用镍催化剂 1 - 21 的乙烯聚合筛选

在干燥箱中将分离出的 Ni 催化剂(实施例 20 中的催化剂 20 除外,它是就地生成的)装入玻璃插入物中。将溶剂(TCB 或氯苯),非必需的共聚单体加入玻璃插入物中。往往将路易斯酸助催化剂(一般为 BPh_3 或 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)加入该溶液中。然后将该插入物加盖并密封。将该管从干燥箱取出并置于乙烯下,在表 3 所列的要求温度下机械摇动约 18h。有时用一等分的溶液获得 $^1\text{HNMR}$ 谱。将剩余部分加入约 20mL 甲醇中,以沉淀聚合物。将聚合物分离,用甲醇冲洗数次并真空干燥。

在 MAO 存在下,通过催化剂 22 和 23 进行乙烯聚合筛选

在干燥箱中将 0.02mmol 分离出的 Zr 或 Ti 催化剂和 9mL 1,2,4-三氯苯装入玻璃插入物中。然后冷却到 -30°C 。向冰冻溶液中加入 PMAO-IP (1mL 12.9wt%(在 A1 中)甲苯溶液)。置于 -30°C 冰柜中。然后将插入物加盖密封。从干燥器中取出并将冷管置于乙烯下,在表 3 中条件 V 的要求温度下机械摇动约 18h。甲醇(约 15mL)和 2mL 浓盐酸加入混合物中。分离聚合物,用甲醇冲洗几次并真空干燥。

聚合物表征

表 4-13 中列出了在不同反应条件(见表 3)下用催化剂 1-23 催化的乙烯聚合和共聚反应结果。聚合物的特性通过 NMR、GPC 和 DSC 分析表征。在上文引用的 US 5880241 中给出了用于分析聚乙烯中支链的数量和类型的方法。GPC 分析在 135°C 的三氯苯中进行,并用基于聚苯乙烯窄馏分标准的通用刻度对聚乙烯校准。在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度下记录 $-100 \sim 150^\circ\text{C}$ 的 DSC。此处记录的数据均基于第二次加热。聚合物试样的 $^1\text{HNMR}$ 用 500MHz 的 Bruker 光谱仪在 120°C 下在四氯乙烷- d_2 中进行。

表 3
乙烯聚合和共聚筛选的条件

I	0.02mmol 催化剂, 10mL TCB, 室温, 18h, 6.9MPa 乙烯, 10 当量 $B(C_6F_5)_3$
II	0.02mmol 催化剂, 10mL TCB, 室温, 18h, 1.0MPa 乙烯, 10 当量 $B(C_6F_5)_3$
II I	0.02mmol 催化剂, 10mL TCB, 60℃, 18h, 1.0MPa 乙烯, 10 当量 $B(C_6F_5)_3$
IV	0.02mmol 催化剂, 3mL TCB, 2mL E-10-U*, 60℃, 18h, 1.0MPa 乙烯, 40 当量 $B(C_6F_5)_3$
V	0.02mmol 催化剂, 9mL TCB, 1mL PMAO-IP (12.9wt% (在 Al 中) 在甲苯中), 室温, 18h, 6.9MPa 乙烯
VI	0.02mmol 催化剂, 4mL TCB, 1mL 丙烯酸正己酯, 120℃, 18h, 6.9MPa 乙烯, 40 当量 $B(C_6F_5)_3$
VI I	0.02mmol 催化剂, 10mL TCB, 60℃, 18h, 1.0MPa 乙烯, 10 当量 $B(C_6F_5)_3$, 1 当量 NaBAF

*10-十一碳烯酸乙酯

表 4

在 6.4MPa 乙烯下的摇动管中的乙烯聚合 (0.05mmol 催化剂, 5mL 氯苯, 18h)

实 施 例	催 化 剂	助催化剂/amt	T (°C)	产量 (g)	#Me/ 1000CH ₂	m. p. (°C)	Mw/PDI	TON [*] ·
24	1	BPh ₃ /5 当量	25	10.202	<1	136 (162 [*])	737803/3.5	7287
25	1	B(C ₆ F ₅) ₃ /5 当量	25	4.764	9	128	134256/60.2	3403
26	1	无	25	0				
27	1	BPh ₃ /5 当量	80	4.990	6	133	47301/3.3	3564
28	1	B(C ₆ F ₅) ₃ /5 当量	80	1.710	12	124	15813/14.0	1221
29	2	B(C ₆ F ₅) ₃ /5 当量	80	2.280	31	125	4759/3.0	1629
30	2	BPh ₃ /5 当量	80	0				
31	4	B(C ₆ F ₅) ₃ /10 当量	50	4.862	86	114, 106	28765/41.8	3466
32	11	B(C ₆ F ₅) ₃ /10 当量	50	0.117	25	119, 102		209
33	12	B(C ₆ F ₅) ₃ /2 当量	50	0.046	19	119, 102		82

*熔化热 (J/g)

表 5
在 2.1MPa 乙烯下的摇动管中的乙烯（共）聚合（0.05mmol 催化剂，5mL 溶剂/共聚单体，18h）

实施例	催化剂	助催化剂/当量	溶剂/共聚单体	T (°C)	产量 (g)	Mol% 共聚单体	#Me/1000CH ₂	m. p. (°C)	Mw/PDI	TON E/共聚单体
34	1	BPh ₃ /2	C ₆ H ₅ Cl	50	5.518		<1 ^{a)}	136	173568/3.1	3941
35	1	BPh ₃ /5	C ₆ H ₅ Cl	50	4.56		2	135	191589/5.1	3321
36	1	BPh ₃ /10	C ₆ H ₅ Cl	50	5.132		2	137	268453/3.5	3666
37	1	BPh ₃ /10	1-己烯	50	1.295		12	111	121450/2.4	/
38	1	BPh ₃ /10	E-4-P*	50	4.972	3.0	1 ^{b)}	117	62753/3.7	3100/97
39	2	B(C ₆ F ₅) ₃ /2	C ₆ H ₅ Cl	50	1.816		8	127	20100/9.2	1297
40	2	B(C ₆ F ₅) ₃ /10	C ₆ H ₅ Cl	50	12.314		12	125***	19712/5.1	8796
41	2	B(C ₆ F ₅) ₃ /10	1-己烯	50	3.662		48 ^{c)}	99	14611/5.2	/
42	2	B(C ₆ F ₅) ₃ /30	E-10-U**	80	5.616	9.9	24	-10	7298/6.0	2189/240
43	3	B(C ₆ F ₅) ₃ /10	C ₆ H ₅ Cl	50	1.799		28	113	189503/16.6	1285
44	3	BPh ₃ /10	C ₆ H ₅ Cl	50	0					
45	3	B(C ₆ F ₅) ₃ /10	1-己烯	50	0.738		87	72	146422/3.4	/
46	3	B(C ₆ F ₅) ₃ /30	E-10-U	80	3.427	2.2	105	117, 106	264357107.9	2089/47

*4-戊烯酸乙酯
**10-十一碳烯酸乙酯
***熔化热: 200J/g.
a) 基于 ¹³CNMR 无烷基支链。
b) 基于 ¹³CNMR 无烷基支链, 2.6mol% 4-戊烯酸乙酯。
c) 基于 ¹³CNMR, 总 Me 为 34.4 (1.7Me, 2.7Et, 0.7Pr, 25.9Bu, 0.5Am, 2.9Hex+)。富集的丁基支链与在乙烯共聚反应中明显掺入 1-己烯一致。

表 6

在 50℃1.0MPa 乙烯的摇动管中的乙烯（共）聚合（0.05mmol 催化剂，
5mL 溶剂/共聚单体，18h）

实 施 例	催 化 剂	助催化剂/ 当量	溶剂/共 聚单体	产量 (g)	Mo1% 共聚 单体	#Me/ 1000CH ₂	Mw/ PDI	TON E/共聚单体
47	2	B(C ₆ F ₅) ₃ /30	MUE*	1.928	6.3	11	7674/3.7	952/64
48	4	B(C ₆ F ₅) ₃ /30	MUE	0.102	6.0	24	17303/11.7	51/3

*十一碳烯基甲醚（CH₂=CH(CH₂)₉OCH₃）。

表 7

表 3 中的条件 I

实施例	催化剂	产量 (g)	#Me/ 1000CH ₂	熔点 (℃) (ΔH _f)	Mw/PDI	TON
49	2	7.264	6	128 (234)	32932/3.82	12947
50	5	15.560	10	125 (218)	13921/4.91	27734
51	6	11.718	14	124 (206)	10411/3.68	20886
52	7	10.619	20	117 (185)	2792/2.57	18927
53	13	0.029	7	131 (161)	49268/4.1	52
54	8	8.970	22	125 (142)	187705/4.9	15988
55	9	9.728	12	130 (194)	30547/18.3	17339
56	10	0.112	22	127 (182)	190093/182.7 三模型	200
57	14	6.401	121	120 (81)	67779/251.5 三模型	11409
58	15	8.407	16	126 (102)	93871/3.1	14985
59	16	0.088	73	123 (99)	25262/24.7	157
60	17	1.250	30	129 (141)	73164/2.4	2228
61	18	14.279	33	118 (148)	4162/4.7	25450
62	19	11.233	21	121 (169)	14451/7.0	20022
63	21	19.292	52	114 (169), 108	4593/3.9	34386

表 8

表 3 中的条件 II

实施例	催化剂	产量 (g)	#Me/ 1000CH ₂	熔点 (°C) (ΔH _f)	Mw/PDI	TON
64	2	2.492	19	120 (140)	46024/4.5	4442
65	5	1.202	10	127 (181)	52542/4.3	2142
66	6	2.631	30	120 (130)	11521/3.2	4689
67	7	1.188	21	122 (207)	6405/3.2	2117
68	9	2.057	22	125 (175)	32505/37.8	3666

表 9

表 3 中的条件 III

实施例	催化剂	产量 (g)	#Me/ 1000CH ₂	熔点 (°C) (ΔH _f)	Mw/PDI	TON
69	2	1.934	11	125 (164)	13263/3.1	3447
70	5	6.624	13	124 (194)	10468/3.2	11807
71	6	6.276	30	115 (198)	5285/3.6	11186
72	7	4.196	32	115 (172)	2688/2.6	7479
73	18	5.629	38	108 (88)	8381/9.1	10033
74	19	9.868	50	100 (63)	7784/9.8	17589
75	21	6.560	31	113 (112)	5581/5.5	11692

表 10

表 3 中的条件 IV

实施 例	催化 剂	产量 (g)	#Me/ 1000CH ₂	Mol% 共聚单体	熔点 (°C) (ΔH_f)	Mw/PDI	TON E/EU*
76	2	0.648	6	2.8	112 (124)	5737/2.6	947/28
77	5	3.861	6	4.9	108 (92)	6315/2.5	4939/257
78	6	0.129	12	5.1	124, 108 (124)	7435/4.0	164/9
79	7	0.268	16	4.8	88 (116)	1665/2.9	347/17
80	15	0.060	15	2.6	114 (132)	29070/6.8	89/2
81	18	2.360	11	15.0		3017/2.5	1798/318
82	19	1.165	21	10.6		7057/4.0	1095/130

* 乙烯/10-十一碳烯酸乙酯

表 11

表 3 中的条件 V

实施例	催化剂	产量 (g)	#Me/ 1000CH ₂	熔点 (°C) (ΔH_f)	TON
83	22	5.50	21	132 (157)	9803
84	23	4.520	18	134 (136)	8056
85	23*	4.543	8	134 (125)	8097

* 将 1 当量的 (叔丁基)₂PCH₂CPh₂OLi·THF 加入催化剂 23 中。

表 12

表 3 中的条件 VI

实施 例	催化 剂	产量 (g)	#Me/ 1000CH ₂	Mol% 共聚单体	熔点 (°C) (ΔH_f)	Mw/PDI	TON E/HA
86	21	14.07	27	0.74*	114 (184)	2757/3.0	24079179

* 链段中 0.42mol% 丙烯酸酯支链和 0.32mol% 不饱和端链。

表 13
表 3 中的条件 VII

实施例	催化剂	产量 (g)	#Me/ 1000CH ₂	熔点 (°C) (ΔH_f)	Mw/PDI	TON
87	2	6.902	29	121 (145)	15842/5.6	12302
88	5	13.547	18	122 (167)	8675/4.6	24146
89	7	13.858	59	106 (110)	3033/3.3	24700

如上所述，乙烯（和/或其他烯烃）与诸如丙烯酸酯的极性共聚单体的共聚反应存在的一个潜在问题是，因为这种极性共聚单体的自由基聚合反应，有可能得到该极性共聚单体的均聚物。确定这种均聚物是否存在的一种方法是检测该聚合物的 NMR 谱。不幸的是，对某些更常用的丙烯酸酯单体如丙烯酸甲酯使用 ^1H -NMR，均聚物与乙烯共聚物的 ^1H 光谱重叠，因此定量分析很困难。尽管可通过 ^{13}C -NMR 进行这种分析，但是该分析更困难、昂贵和费时。然而，当使用通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{OR}^{36}$ 的丙烯酸酯时，其中 R^{36} 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}^{37}$ ，且 R^{37} 为芳基或取代的芳基，优选的是芳基，在 ^1H -NMR 谱中的峰没有重叠，这在确定该共聚物是否被均聚物“污染”时是很大的优点。

每 1000 个 CH_2 中的总甲基数用 ^1H 和 ^{13}C NMR 中不同的 NMR 共振来测量。由于峰值的偶然重叠，以及计算值的校正方法不同，使得由 ^1H 和 ^{13}C NMR 测量的值往往不完全相同，但它们是收敛的，对低级丙烯酸酯共聚单体通常在 10-20% 内。在 ^{13}C NMR 中，每 1000 个 CH_2 中的总甲基数为每 1000 个 CH_2 的 1B_1 、 1B_2 、 1B_3 、 1B_4 ，以及 EOC 共振的总和，其中 CH_2 's 不包括酯基的醇部分中的 CH_2 's。通过 ^{13}C NMR 测量的总甲基数不包括来自甲基乙烯基端基或在酯基的醇部分中的少量甲基。通过 ^1H NMR，总甲基数由 0.6-1.08 的共振积分来测量，而 CH_2 's 从 1.08-2.49ppm 区域的积分测量。假定每个甲基有一个次甲基，而甲基积分的 1/3 从亚甲基积分扣除，以去除次甲基影响。如果采用该方法，甲基和亚甲基积分通常也进行校正以排除酯基的醇部分中甲基和亚甲基的值。因为掺和程度低，这种校正通常是微量的。

图 1 表示 EGPEA ($Z=1$, R^{37} 为苯基) 均聚物在与乙烯的 EGPEA 共

聚物的混合物中的混合物的 ^1H -NMR 谱。该光谱是在 500MHz 的 Bruker Avance 光谱仪上，将约 10mg 试样稀释在 120℃ 的 0.5mL tce-d₂ 中，用 14 微秒的 90 度脉冲，12.8kHz 谱宽，2.6s 的探测时间，以及 30s 的循环延时的情况下，用 5mm QNP 探针获得的。得到了总共 8 个瞬变。光谱定位在 5.928ppm 处的 tce-d₂。图 1 还表示不同峰的分配。采用 EGPEA（和上述的其他丙烯酸酯），可清楚的区分均聚物和共聚物峰，使混合物的定量分析成为可能。

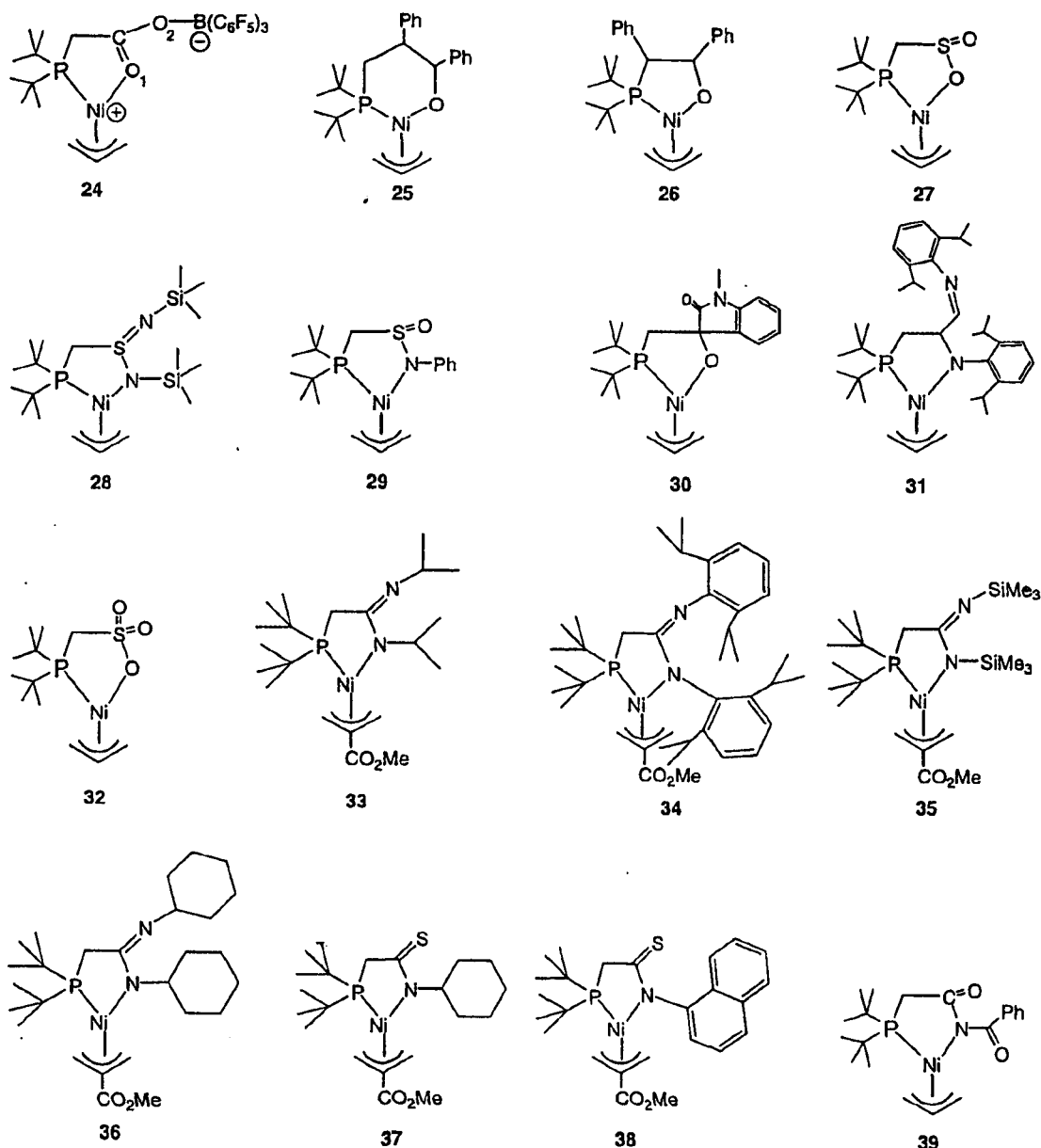
以下采用的另一种 NMR 分析是与丙烯酸酯的乙烯共聚物的端基分析。100MHz 的 ^{13}C NMR 谱是在 Varian® Unity 400MHz 光谱仪上，通常用该聚合物与 0.05M CrAcAc 在 1,2,4-三氯苯（TCB）中的 10wt% 溶液，在未锁定的 10mm 探针中，在 120℃ 下，用 19.2 微秒的 90 度脉冲、35kHz 谱宽、5s 的衰减延时、0.64s 的探测时间和反向门去偶（仅在探测期间去偶）下获得。在类似条件下用 Bruker Avance 500MHz NMR 测试几个试样。典型试样为在 TCB 中的含有 310mg 聚合物和 60mg CrAcAc，总体积为 3.1mL（Varian 推荐的体积），并置于 10mm 的 NMR 管中；小心地将试样充分混和并达到均匀一致。在探测数据前将试样在 NMR 中预热至少 15min。数据探测时间一般为每个试样 10.5h。在这些条件下测量的乙烯/丙烯酸甲酯共聚物试样的碳的 T₁ 值都小于 0.9s。测量出的最长 T₁ 值是在 14ppm 下 Bu⁺、EOC 共振，为 0.84s。该光谱是针对溶剂 TCB 在 127.918ppm 处的高场共振。

测量在每个支链中单个的碳的积分，并作为每 1000 个亚甲基的支链数报导。这些亚甲基的计数是在骨架（主链）和支链中的计数，而不是在酯的醇部分中的亚甲基，如在乙基酯中的 -OCH₂CH₃ 亚甲基。这些积分的精度相对于大量支链为 +/-5%，而相对于以每 1000 个亚甲基以少于 10 个的量存在的支链为 +/-10 或 20%。图 2 表示包括各种碳原子的分布的这种光谱。

序号	频率	PPM	高度	序号	频率	PPM	高度
1	17613.645	175.137	8.7-----J	32	6439.715	64.032	14.7-----K
2	16655.651	165.612	12.6-----W	33	6424.764	63.883	9.9
3	14882.774	147.983	10.5-----V	34	4611.303	45.851	7.9-----Y
4	13969.102	138.898	19.1-----F	35	3817.780	37.961	4.1
5	13546.174	134.693	44.9-----	36	3755.302	37.340	21.6-----αB ₁
6	13489.570	134.130	43.0	37	3452.525	34.329	12.7
7	13483.697	134.072	52.0	38	3422.087	34.027	4.3
8	13448.453	133.721	5119.1	39	3395.921	33.767	18.6-----αB ₂
9	13401.995	133.260	5131.0	40	3322.229	33.034	11.4-----MB ₁
10	13369.955	132.941	93.1	41	3280.043	32.614	21.7
11	13359.275	132.835	41.8	42	3237.857	32.195	14.6
12	13319.759	132.442	16.6	43	3220.769	32.025	54.8-----3B ₆ +, EOC
13	13270.631	131.953	36.9	44	3177.515	31.595	27.6
14	13244.999	131.699	75.8	45	3048.822	30.315	23.2
15	13215.095	131.401	5189.6	46	3037.608	30.204	35.5
16	13181.453	131.067	4823.7	47	3000.228	29.832	2905.6-----CH ₂ 's
17	13154.219	130.796	84.7	48	2968.188	29.513	39.1
18	13138.199	130.637	62.3	49	2958.576	29.418	76.7
19	13130.189	130.557	113.2	50	2931.342	29.147	36.8
20	13101.887	130.276	5124.1	51	2926.002	29.094	27.5
21	13063.439	129.893	68.1	52	2856.048	28.398	13.0
22	12993.485	129.198	8.3	53	2777.550	27.618	17.4
23	12938.484	128.651	43.9	54	2752.986	27.374	6.7
24	12864.792	127.918	4827.4	55	2741.238	27.257	24.4-----βB ₂ +
25	12831.684	127.589	55.7	56	2725.752	27.103	17.3
26	12822.072	127.493	36.1	57	2599.195	25.844	18.7
27	12806.586	127.339	25.5-----	58	2286.271	22.733	53.2-----2B ₅ +, EOC
28	12504.876	124.339	5.6-----A	59	2271.319	22.584	27.7
29	12418.368	123.479	5.7-----C	60	1993.640	19.823	11.6-----1B ₁
30	12269.383	121.998	12.3-----U	61	1774.166	17.641	4.4
31	11479.598	114.145	17.7-----E	62	1405.173	13.972	52.3-----1B ₄ +, EOC
				63	1390.755	13.829	30.2
				64	1265.799	12.586	5.4

有关 NMR 术语 (如 2B₅+) 的细节以及 NMR 聚合物分析的其他细节可在前文引用的 US 5880241 中找到。

GPC 分子量参照聚苯乙烯标准提出。除非另有说明, GPC 分子量在 1mL/min 流速和 135℃ 下用 RI 探测方法运行 30min 进行测量。用两个测量柱: AT-806MS 和 WA/P/N 34200。采用 Waters RI 探测器, 溶剂为每 3.79L 中 5g BHT 的 TCB。双 UV/RI 探测 GPC 在室温下在 THF 中进行, 采用具有 Waters 2410 RI 探测器和 Waters 2487 双吸收探测器的 Waters 2690 分离模块。将两个 Shodex 柱 KF-806M 与一个导向柱 KF-G 一起使用。除 GPC 外, 分子量信息通过 ¹H NMR 谱 (烯烃端基分析) 和熔化指数测量 (g/10min, 190℃) 同时获得。



实施例 90

催化剂 24 的合成

在干燥箱中将 0.100g 催化剂 21 与 15mL 甲苯混和。在室温下向该橙色溶液中加入 0.177g 三(五氟苯基)硼。在室温下搅拌该混浊的橙色溶液一夜。将反应混合物通过 Celite® 过滤, 然后用 3 × 5mL 甲苯冲洗。将滤液蒸发到 ca. 2mL 并加入 50mL 戊烷。过滤出黄色沉淀物并用 3 × 5mL 戊烷冲洗。将产物真空干燥。黄色固体的最终产量为 0.088g (33%)。X 光单晶分析证实是目标结构(两性离子配合物)。在 CD_2Cl_2 中的 ^{31}P NMR: δ 60.05(s)。在 CD_2Cl_2 中的 ^1H NMR: (通过 1D NOE、2D ^1H - ^{13}C 相关性(HMQC)和 NOESY 实验获得): δ 5.42 (sept,

中心烯丙基-H, 1H); 4.18 (vd, $J = 7.9\text{Hz}$, 顺端烯丙基-H, 在 $\text{C}=\text{O}$ 侧, 1H); 3.04 - 3.07 (m, 封闭到(叔丁基)₂P 的顺端烯丙基质子与封闭到 $\text{C}=\text{O}$ 的反端烯丙基质子的重叠峰, 共 2H); 2.82 - 2.98 (ABX 图形 (X 为磷), $J_{\text{AB}}=18.4\text{Hz}$, $^2J_{\text{PH}}=8.3\text{Hz}$, PCHH', 共 2H); 1.77 (d, $^2J_{\text{PH}}=12.9\text{Hz}$, 封闭到(叔丁基)₂P 的反端烯丙基-H, 1H); 1.35 (d, $^3J_{\text{PH}}=14.7\text{Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 9H); 1.18 (d, $^3J_{\text{PH}}=14.7\text{Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 9H)。在 CD_2Cl_2 中的 ^{19}F NMR: δ -134.89 (d, $J=20.2\text{Hz}$, ortho-F, 6F); -159.75 (t, para-F, 3F); -165.63 (t, meta-F, 6F)。

实施例 91

催化剂 25 的合成

在干燥箱中将 0.3545g (1.806mmol) 反-1,2-二苯乙烯氧化物和 20mL THF 混和。将清澈的溶液在 -30°C 下冷却 0.5h。然后加入 0.3g (1.806mmol) (叔丁基)₂PCH₂Li。将所得浅黄色反应体系在室温下搅拌 3h。在真空下蒸发反应体系一夜。配位体前体在 THF- d_8 中的 ^{31}P NMR: δ 12.00(s, 主峰); 26.73(s, 小峰)。然后将 0.6443g (1.778mmol) 配位体前体与 20mL THF 混和。向该溶液中加入 0.2404g (0.889mmol) 烯丙基氯化镍二聚物。搅拌一夜后, 在真空下蒸发反应体系。向所得残余物中加入 20mL 甲苯。通过 Celite® 过滤溶液, 然后用 $3 \times 10\text{mL}$ 甲苯冲洗。真空干燥滤液。向残余物中加入 30mL 戊烷, 搅拌所得固体几分钟。过滤该固体并用 $3 \times 10\text{mL}$ 戊烷冲洗。真空干燥该试样几小时。该浅棕色固体的最终重量为 51.4mg (6%)。

实施例 92

催化剂 26 的合成

在干燥箱中将 0.387g (1.972mmol) 反-1,2-二苯乙烯氧化物和 20mL THF 混和。将清澈的溶液在 -30°C 下冷却 0.5h。然后加入 0.3g (1.972mmol) (叔丁基)₂PLi。将琥珀色反应体系在室温下搅拌 2.5h。然后在真空下蒸发反应体系。然后将 0.6769g (1.943mmol) 配位体前体与 20mL THF 混和。向该反应产物中加入 0.2627g (0.9715mmol) 烯丙基氯化镍二聚物。搅拌一夜后, 在真空下蒸发反应体系。向所得残余物中加入 20mL 甲苯。通过 Celite® 过滤溶液, 然后用 $3 \times 10\text{mL}$ 甲苯

冲洗。真空干燥滤液至干燥。该深棕色固体的最终重量为 0.5148g (60%)。

实施例 93

· 催化剂 27 的合成

在干燥箱中，在 50mL 的 Schlenk 烧瓶中将 0.300g (1.806mmol) (叔丁基)₂PCH₂Li 与 20mL THF 混和。将烧瓶从干燥箱中取出，置于 Schlenk 线上并脱气。用冰浴将浅黄色溶液冷却到 0℃后，施加 1atm 的 SO₂。20min 后移开冰浴，将反应体系升温到室温。15min 后停止 SO₂。再搅拌反应混合物 25min。然后蒸发反应混合物以除去多余的 SO₂。将反应混合物转移到干燥箱中。真空下蒸发溶液一夜。然后将 0.4058g (1.763mmol) 配位体前体与 20mL THF 混和。向该黄色溶液中加入 0.2385g (0.882mmol) 烯丙基氯化镍二聚物。在室温下搅拌该深红色反应混合物 2h。然后在真空下蒸发反应混合物。将所得红色残余物用 25mL 戊烷研制。滤除固体并用 3 × 10m 戊烷冲洗。将试样真空干燥 45min。

实施例 94

催化剂 28 的合成

在干燥箱中，将 0.6214g (3.01mmol) 双(三甲基甲硅烷基)硫二酰亚胺与 20mL THF 混和。将黄色溶液在 -30℃下冷却 45min。然后加入 0.5g (3.01mmol) (叔丁基)₂PCH₂Li。将所得橙棕色反应混合物在室温下搅拌 1h。向反应混合物中加入 0.407g (1.505mmol) 烯丙基氯化镍二聚物。在室温下搅拌该红色溶液 3h。然后在真空下蒸发反应混合物一夜。向残余物中加入 20mL 甲苯。通过 Celite® 过滤溶液，然后用 3 × 10mL 甲苯冲洗。真空干燥滤液。该橙棕色固体的最终重量为 1.0114g (72%)。在 THF-d₈ 中的 ³¹PNMR: δ 93.78(s)。

实施例 95

催化剂 29 的合成

在干燥箱中，将 0.4189g (3.01mmol) N-亚硫酰苯胺与 20mL THF 混和。将透明溶液在 -30℃下冷却 0.5h。然后加入 0.5g (3.01mmol)

(叔丁基)₂PCH₂Li。将所得橙棕色反应体系在室温下搅拌 1h。向该反应混合物中加入 0.407g (1.505mmol) 烯丙基氯化镍二聚物。在室温下搅拌该红色溶液 3h。然后在真空下蒸发反应混合物。向残余物中加入 5mL 甲苯, 然后加入 50mL 戊烷。搅拌所得固体几分钟, 过滤并用 3 × 10mL 戊烷冲洗。该灰暗的橙黄色固体的最终重量为 0.884g (67%)。在 THF - d₈ 中的 ³¹PNMR: 77.18(s)。

实施例 96

催化剂 30 的合成

在干燥箱中, 将 0.485g (3.01mmol) 1-甲基靛红与 20mL THF 混和。将该橙色溶液在 -30℃ 下冷却 45min。然后加入 0.500g (3.01mmol) (叔丁基)₂PCH₂Li。该反应混合物变成紫色并在室温下搅拌 1h。向反应混合物中加入 0.407g (1.505mmol) 烯丙基氯化镍二聚物。在室温下搅拌该红色溶液 3h。然后在真空下蒸发反应混合物一夜。向残余物中加入 20mL 甲苯。通过 Celite® 过滤溶液, 然后用 3 × 10mL 甲苯冲洗。真空下蒸发滤液。该深褐色固体的最终重量为 1.463g。

实施例 97

催化剂 31 的合成

在干燥箱中, 将 0.6646g (1.765mmol) ArN=C(H)-C(H)=NAr (Ar = 2,6-二异丙基苯基) 与 20mL THF 混和。将黄色溶液在 -30℃ 下冷却 0.5h。然后加入 0.2932g (1.765mmol) (叔丁基)₂PCH₂Li。将所得橙红色反应混合物在室温下搅拌 1h。向反应体系中加入 0.2386g (0.8825mmol) 烯丙基氯化镍二聚物。在室温下搅拌该红色溶液 3h。然后在真空下蒸发反应体系。向残余混合物中加入 20mL 甲苯。通过 Celite® 过滤溶液, 然后用 3 × 10mL 甲苯冲洗。真空干燥滤液。该深棕色固体的最终重量为 0.6937g (62%)。

实施例 98

催化剂 32 的合成

在干燥箱中, 将 0.250g (1.64mmol) 氯甲基磺酸钠与 20mL THF 混和。将该混合物在 -30℃ 下冷却 0.5h。然后加入 0.25g (1.64mmol)

(叔丁基)₂PLi, 搅拌混合物并缓慢升温到室温。当该混合物升温后就变成混浊的橙色。将该反应混合物在室温下搅拌 2 天。将所得混浊的棕色溶液在真空下蒸发。然后将 0.425g (1.62mmol) 配位体前体与 20mL THF 混和。向该棕色悬浮液中加入 0.219g (0.81mmol) 烯丙基氯化镍二聚物。在室温下搅拌所得红棕色反应混合物 3h。然后在真空下蒸发反应混合物至干燥。用 25mL 戊烷研制该试样。过滤该固体并用 3 × 10mL 戊烷冲洗。真空干燥 1.5h。该浅棕色固体的最终重量为 0.369g (67%)。

实施例 99

催化剂 33 的合成

在干燥箱中, 向装有 10mL 1, 3-二异丙基碳化二亚胺 (0.0816g, 0.64mmol) 的 THF 溶液的 100mL 的烧瓶中缓慢加入 (叔丁基)₂PCH₂Li (0.107g, 0.64mmol) 的 THF 溶液。搅拌一夜后该溶液从黄色变成无色。去除溶剂。用戊烷冲洗残余物。得到产率为 72% 的白色粉末 (0.136g, 0.467mmol)。该配位体前体的 ¹H NMR (在 C₆D₆ 中): δ 0.98 (d, 18H, t-Bu-H); 1.3 (dd, 12H, -CH(CH₃)₂); 1.96 (s, d, 2H, PCH₂); 3.80 (m, 2H, -CH(CH₃)₂)。它含有 1 当量的水解产物, 该产物可能是由锂盐在离开干燥箱期间的水解得到的。³¹PNMR (C₆D₆): δ 21.837 (s); 13.177 (s)。在干燥箱中, 将 0.0542g (0.185mmol) 该配位体前体与 0.0441g (0.092mmol) 烯丙基-Ni-溴化物二聚物 {((2-MeO₂C-C₃H₄)NiBr)₂} 混和在 50mL 烧瓶中的 10mL THF 中。搅拌混合物 1h。真空除去 THF 并用醚提取残余物。除去醚后用戊烷冲洗产物。得到产率 53% 的浅棕色固体 (0.0434g, 0.098mmol)。³¹PNMR (C₆D₆): δ 61.89 (s)。

实施例 100

催化剂 34 的合成

在干燥箱中, 向装有 10mL 1, 3-双-(2, 6-二异丙基苯基)碳化二亚胺 (0.245g, 0.675mmol) 的 THF 溶液的 100mL 园底烧瓶中缓慢加入 (叔丁基)₂PCH₂Li (0.112g, 0.675mmol) 的 THF 溶液。搅拌一夜后该溶液从黄色变成无色。去除溶剂并用戊烷冲洗残余物。得到产率为 76% 的白色粉末 (0.272g, 0.514mmol)。¹H NMR (C₆D₆): δ 0.98 (d, 24H, -CH(CH₃)₂); 1.37 (d, 18H, t-Bu-H); 2.41 (d, 2H, PCH₂); 3.26 (m, 2H, -

CH(CH₃)₂) ; 3.56 (m, 2H, -CH(CH₃)₂) ; 6.92-7.60 (m, 6H, Ar-H) 。 ³¹PNMR (C₆D₆) : δ 19.12 (s) 。在干燥箱中, 将 0.0814g (0.154mmol) 该配位体前体与 0.0366g (0.077mmol) 烯丙基-Ni-溴化物二聚物 {((2-MeO₂C-C₃H₄)NiBr)₂} 混和在 50mL 园底烧瓶中的 10mL THF 中, 并搅拌混合物 1h。真空除去 THF 并用醚提取残余物。除去醚后用戊烷冲洗产物。得到产率 87% 的黄色固体 (0.0906g, 0.133mmol) 。 ³¹PNMR (C₆D₆) : δ 59.68 (s) 。

实施例 101

催化剂 35 的合成

在干燥箱中, 向装有 10mL 1,3-双(三甲基甲硅烷基)碳化二亚胺 (0.0813g, 0.436mmol) 的 THF 溶液的 100mL 的烧瓶中缓慢加入(叔丁基)₂PCH₂Li (0.0725g, 0.436mmol) 的 THF 溶液。搅拌一夜后该溶液从黄色变成无色。去除溶剂。将可溶于戊烷的白色固体残余物与 0.1036g (0.218mmol) 烯丙基-Ni-溴化物配合物 {((2-MeO₂C-C₃H₄)NiBr)₂} 混和在 30mL THF 中。搅拌混合物 1h。然后真空除去溶剂。用醚提取残余物。除去溶剂。用戊烷冲洗该固体。得到产率为 23% 的橙色粉末 (0.0515g, 0.102mmol) 。 ¹HNMR (C₆D₆) : δ 0.21 (s, 1H, 烯丙基-H) ; 0.25 (s, 18H, -Si(CH₃)₃) ; 0.94 (d, 19H, 叔丁基-H 和 烯丙基-H) ; 1.28 (s, 2H, PCH₂) ; 3.0 (s, 1H, 烯丙基-H) ; 3.3 (s, 3H, -OCH₃) ; 3.62 (s, 1H, 烯丙基-H) 。 ³¹PNMR (C₆D₆) : δ 57.65。

实施例 102

催化剂 36 的合成

在干燥箱中, 在室温下向装有 10mL 1,3-二环己基碳化二亚胺 (0.143g, 0.694mmol) 的 THF 溶液的 100mL 园底烧瓶中缓慢加入(叔丁基)₂PCH₂Li (0.115g, 0.694mmol) 的 THF 溶液。溶液颜色变成黄色并搅拌混合物一夜。真空下去除溶剂, 并将白色固体残余物与 0.1649g (0.348mmol) 烯丙基-Ni-溴化物配合物 {((2-MeO₂C-C₃H₄)NiBr)₂} 混和在 30mL THF 中。搅拌混合物 1h。然后真空除去溶剂。用醚提取残余物。然后除去醚。用戊烷冲洗该固体。得到产率为 41% 的橙色粉末 (0.150g, 0.287mmol) 。 ³¹PNMR (C₆D₆) : δ 62.55 (s) 。

实施例 103

催化剂 37 的合成

在干燥箱中，在 -30°C 下向装有 10mL 异硫氰酸 1-萘酯 (0.079g, 0.426mmol) 的 THF 溶液的 100mL 园底烧瓶中缓慢加入的 (叔丁基)₂PCH₂Li (0.0709g, 0.426mmol) 的 THF 溶液。溶液变成黄橙色，搅拌 1h 并将溶液升温到室温。去除溶剂。将固体残余物与 0.101g (0.312mmol) 烯丙基-Ni-溴化物配合物 $\{((2-\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}_3\text{H}_4)\text{NiBr})_2\}$ 混和在 30mL THF 中。搅拌混合物 1h。真空除去溶剂。用醚提取残余物。蒸发溶剂并用戊烷冲洗产物。得到产率为 82% 的棕色粉末 (0.176g, 0.351mmol)。³¹PNMR (C_6D_6): δ 73.43(s, 主峰)。

实施例 104

催化剂 38 的合成

在干燥箱中，在 -30°C 下向装有 10mL 异硫氰酸环己酯 (0.0439g, 0.311mmol) 的 THF 溶液的 100mL 园底烧瓶中缓慢加入 (叔丁基)₂PCH₂Li (0.0568g, 0.311mmol) 的 THF 溶液。溶液变成黄橙色，搅拌 1h 并将溶液升温到室温。去除溶剂。将固体残余物与 0.0739g (0.156mmol) 烯丙基-Ni-溴化物配合物 $\{((2-\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}_3\text{H}_4)\text{NiBr})_2\}$ 混和在 30mL THF 中。搅拌混合物 1h。真空除去溶剂。用醚提取残余物。除去溶剂并用戊烷冲洗产物。得到产率为 54% 的棕色粉末 (0.0773g, 0.169mmol)。³¹PNMR (C_6D_6): δ 66.69(s, 主峰)。

实施例 105

催化剂 39 的合成

在干燥箱中，将异氰酸苯甲酰酯 (0.1966g, 1.336mmol) 溶解在 100mL 园底烧瓶中的 20mL THF 中。在冰柜中将溶液冷却到 ca. -30°C 。将 (叔丁基)₂PCH₂Li (0.2220g, 1.336mmol) 搅拌加入上述冷溶液中。混合物变成深红色。在室温下搅拌 4h。然后蒸发溶液至干燥。向该配合物前体中加入 20ml THF。向混合物搅拌加入烯丙基氯化镍二聚物 (0.1760g, 0.6500mmol)。溶液变成深红色。室温下搅拌 2h。蒸发溶剂。将甲苯 (ca. 8mL) 加入砖红色残余物中。轻微搅拌并加入大量

过剩的戊烷。过滤所得固体，然后用戊烷冲洗 3 次并真空干燥。得到浅橙色固体 (0.4223g, 72%)。

实施例 106 - 120

用催化剂 24 到 38 的聚合反应示于表 14 和 15 中。

表 14
表 3 中的条件 I

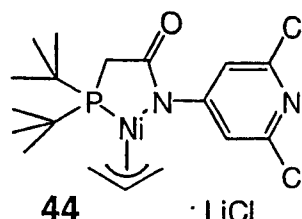
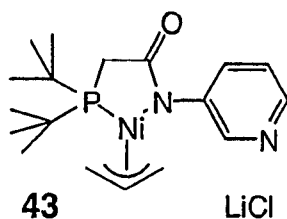
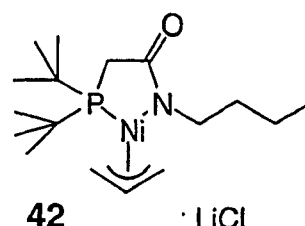
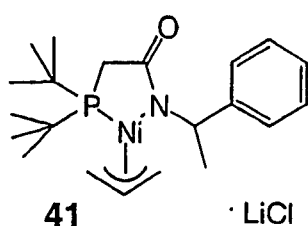
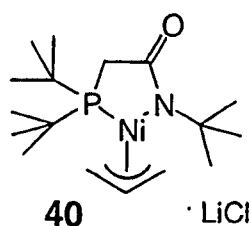
实施例	催化剂	产量 (g)	#Me/ 1000CH ₂	熔点 (°C) (ΔH_f)	Mw/PDI	TON
106	24*	7.81	26	118 (52.2)	4495/4.9	13900
107	25	2.89	15	123 (0.6)	17614/8.9	5150
108	26	8.26	21	122 (173.1)	19394/11.2	14700
109	27	4.66	33	129 (147.6)	226688/8.8	8300
110	28	1.07	20	127 (182.2)	34420/33.5	1900
111	29	6.14	17	123 (159.3)	12964/5.2	10900
112	30	9.71	32	123 (172.2)	4898/8.1	17300
113	31	7.82	13	121 (126.8)	563495/5.1	13900
114	32	11.75	12	131 (225.5)	254365/106.4	20940

*没有 B(C₆F₅)₃。该催化剂自引发乙烯聚合反应。

表 15

采用 0.02mmol 催化剂、5mL TCB 和 10 当量 $B(C_6F_5)_3$ 的乙烯聚合反应，
在 6.9MPa 乙烯和室温下聚合 18h

实施例	催化剂	产量 (g)	#Me/ 1000CH ₂	熔点 (°C) (ΔH_f)	Mw	TON
115	33	4.427	27	129 (173.8)	Trimodal	7604
116	34	0.181	25	117 (116.9)	Trimodal	343
117	35	0.698	15	126 (190.1)	67352	1160
118	36	3.388	27	128 (165.6)	不溶于 TCB 中	4452
119	37	0.083	35	130 (137.2)	Trimodal	140
120	38	0.321	21	129 (168.5)	70329	535



实施例 121 - 150

下表 16 - 20 中列出实施例 121 - 150。这些化合物的结构仅仅表明一种可能的产物和结合模式，它们在配位体合成以及随后的镍化合物合成期间形成，而且并不仅限于此。聚合反应根据“通用聚合方法 A”进行。在某些试样中存在不同数量的丙烯酸酯均聚物。在表 16 - 20 中，聚合物的产量以 g 表示，并包括主要的乙烯/丙烯酸酯共聚物的产量，以及形成的任何丙烯酸酯均聚物的产量。除非另有说明，分子量通过 GPC 确定。除非另有说明，所有共聚反应均进行 18h。

通用聚合方法 A: 在干燥箱中, 将镍化合物和非必需的路易斯酸 (如 BPh_3 或 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$), 以及硼酸盐 (如 NaBAF 或 LiBArF) 和任何其他特定的助催化剂装入玻璃插入物中。随后向玻璃插入物中加入溶剂, 然后加入任何共溶剂和共聚单体。将插入物口抹油并加盖。然后将玻璃插入物装入干燥箱内的压力管中。然后将压力管密封, 从干燥箱中取出, 连接到压力反应器, 置于要求的乙烯压力下并机械摇晃。设定反应时间后, 使乙烯压力解压并将玻璃插入物从压力管中取出。通过加入 MeOH ($\sim 20\text{mL}$) 来沉淀聚合物。然后将聚合物收集在过滤器板上并用 MeOH 和非必需的乙酮冲洗。将聚合物转移到预先称重的管形瓶中并真空干燥一夜。然后得到聚合物产量和特征。

表 16

乙烯均聚反应, (0.02mmol 化合物, 25°C, 1.0MPa, 10mL TCB, 10

当量 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

实施例	化合物	NaBAF 当量	PE g	PE TO	M. W.	总 Mc
121	40	10	1.08 ^a	1920	$M_w=37044; M_n=4989; M_w/M_n=7.43$	22.4
122	40	1	2.49 ^a	4440	$M_w=34072; M_n=4693; M_w/M_n=7.26$	44.6
123	42	0	1.01	1800	$M_w=25754; M_n=905; M_w/M_n=28.46$	79.2
124	43	0	1.79	3190	$M_w=12361; M_n=519; M_w/M_n=23.80$	59.4

^a 在反应混合物上形成的表面聚合物膜好像限制了这些聚合反应的产率。

表 17

乙烯/丙烯酸酯共聚反应 (6.9MPa, 100℃) (0.02mmol 化合物,
10mL 总的 TCB + 丙烯酸酯, 20 当量 $B(C_6F_5)_3$)

实施 例	化合物	丙烯酸 酯 mL	NaBA F 当 量	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
125	42	EGPEA 1	0	0.38	0.5	$M_n(^1H)=3531$	19.7
126	41	EGPEA 1	0	0.077	0.3	$M_n(^1H)=16192$	17.7
127	43	EGPEA 1	0	0			
128	44	EGPEA 1	0	0.094	0.4	$M_w=3259; M_p=1067;$ $M_n=988; M_w/M_n=3.30$	nd
129	40	EGPEA 1	0	0.10	1.3 ^a	$M_w=11396; M_p=7282;$ $M_n=4581; M_w/M_n=2.49$	6.9
130	40	EGPEA 1	1	2.40	0.66 ¹³ C 0.33 IC 0.33 EG	$M_w=6649; M_p=6271;$ $M_n=3104; M_w/M_n=2.14$	nd
131	40	EGPEA 1	20	8.61	0.38 ¹³ C 0.19 IC 0.19 EG	$M_w=6674; M_p=5860;$ $M_n=3209; M_w/M_n=2.08$	nd
132	40	EGPEA 2	20	5.50	0.77 ¹³ C 0.39 IC 0.38 EG	$M_w=5238; M_p=4484;$ $M_n=2423; M_w/M_n=2.16$	nd
133	41	EGPEA 2	20	0.61	A	$M_w=5032; M_p=4711;$ $M_n=2330; M_w/M_n=2.16$	nd
134	42	EGPEA 2	20	1.06	1.0	$M_w=4237; M_p=3286;$ $M_n=1548; M_w/M_n=2.74$	14.2
135	43	EGPEA 2	20	0.70	A	nd	nd
136	40	EGPEA 4	20	2.02	0.70	$M_w=3201; M_p=2755;$ $M_n=1688; M_w/M_n=1.90$	11.0
137	40	MA0.5	10	13.21	0.41 ¹³ C 0.21 IC 0.20 EG	$M_w=5008; M_p=4932;$ $M_n=1582; M_w/M_n=3.16$	8.6
138	40	MA0.5	20	11.45	0.57 ¹³ C 0.33 IC 0.24 EG	$M_w=4461; M_p=3994;$ $M_n=1755; M_w/M_n=2.54$	10.2
139	40	HA2	20	1.48	0.60 ¹³ C 0.21 IC 0.39 EG	$M_w=4034; M_p=3699;$ $M_n=1849; M_w/M_n=2.18$	7.4
140	40	HA1	20	9.88	0.36 ¹³ C 0.15 IC 0.21 EG	$M_w=5834; M_p=5525;$ $M_n=2251; M_w/M_n=2.59$	8.2
141	40, 0.005mmol	EGPEA 1	10	0.40	0.5	$M_w=7123; M_p=3183;$ $M_n=6843; M_w/M_n=2.24$	8.5

^a 形成了大量均聚物: 在 ¹HNMR 谱中与任何共聚物共振重叠。

表 18

乙烯/丙烯酸酯共聚反应 (6.9MPa) (0.02mmol 化合物, 18h,
10mL 总的 TCB + EGPEA, 20 当量 B(C₆F₅)₃, 10 当量 NaBAF)

实施例	化合物	EGPEA mL	温度 ℃	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
142	40	2	120	12.40	0.69 ¹³ C 0.37 IC 0.32 EG	M _w =3813; M _n =1577; M _p =3234; M _w /M _n =2.42	nd
143	40	4	120	5.16	痕量 ^a	M _w =2660; M _p =2528; M _n =1305; M _w /M _n =2.04	nd
144	41	2	120	5.30	1.1	M _w =3331; M _p =3047; M _n =1386; M _w /M _n =2.40	13.8
145	40	4	120	3.30	1.5	M _w =3125; M _p =3139; M _n =1476; M _w /M _n =2.12	16.8
146	40	4	120	4.10	2.2		
147	40	2	130	8.99	2.8	M _w =3479; M _p =3202; M _n =1510; M _w /M _n =2.30	25.7
148	40 0.001 mmol	2	120	4.57	2.2	M _w =3914; M _p =3592; M _n =1761; M _w /M _n =2.22	32

^a 形成了大量丙烯酸酯均聚物, 阻碍了共聚物中丙烯酸酯掺入百分比数量的测定。在支链和不饱和端基中均掺入了酯基。

表 19

乙烯/丙烯酸酯共聚反应 (3.5MPa, 120℃) (18h,
10mL 总的 TCB + EGPEA, 20 当量 B(C₆F₅)₃, 10 当量 NaBAF)

实施例	化合物	EGPEA mL	温度 ℃	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
149	40 0.01 mmol	1	120	2.48	0.69 ¹³ C 0.37 IC 0.32 EG	M _w =3675; M _p =3403; M _n =1701; M _w /M _n =2.16	nd
150	40 0.005 mmol	1	120	0.21	痕量 ^a	M _w =3272; M _p =3403; M _n =1701; M _w /M _n =2.01	nd

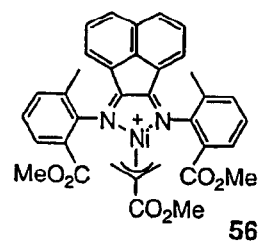
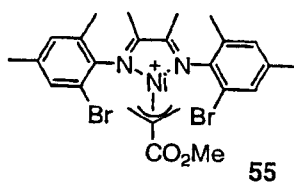
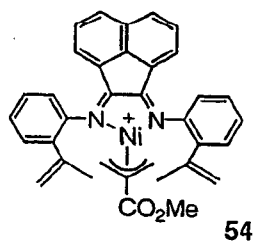
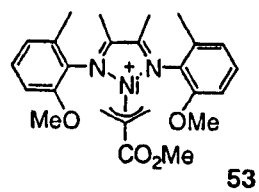
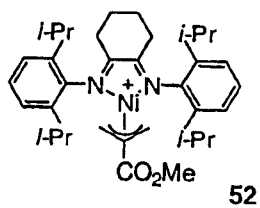
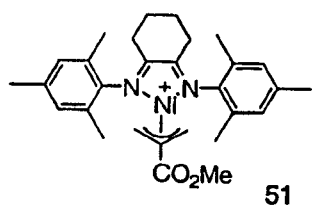
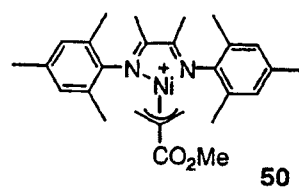
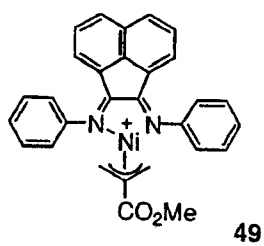
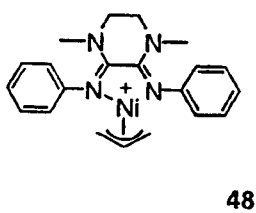
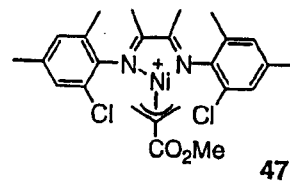
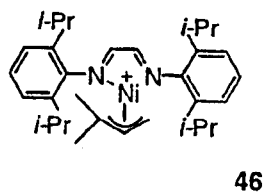
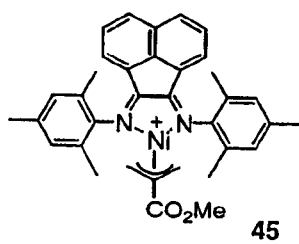
^a 形成了大量丙烯酸酯均聚物, 阻碍了共聚物中丙烯酸酯掺入百分比数量的测定。

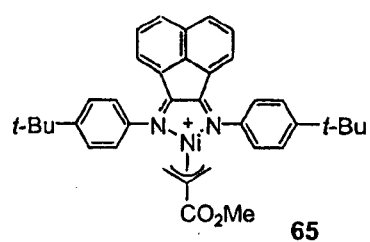
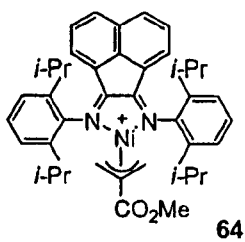
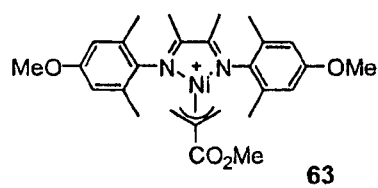
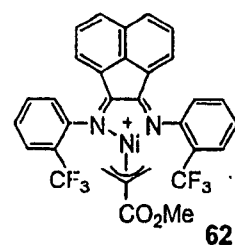
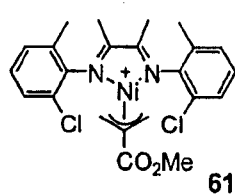
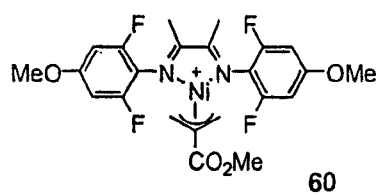
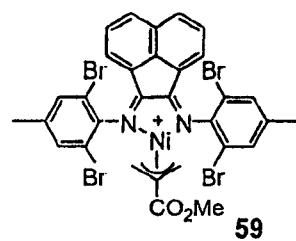
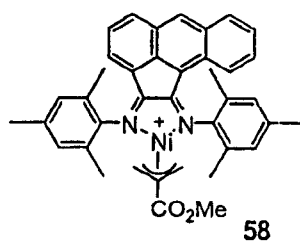
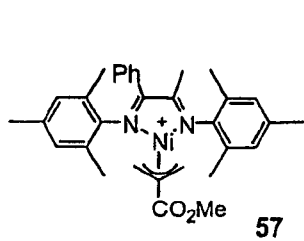
表 20

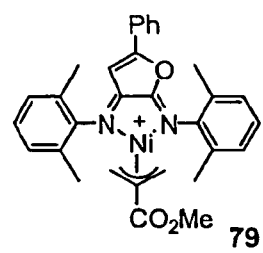
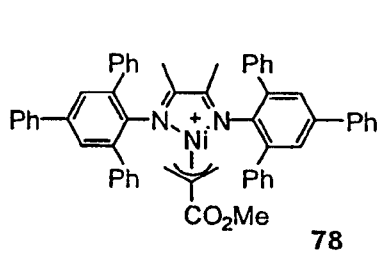
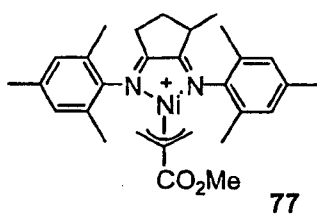
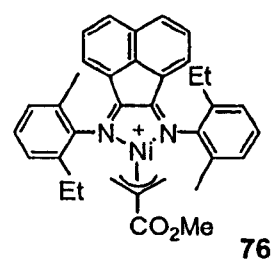
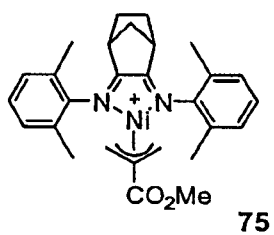
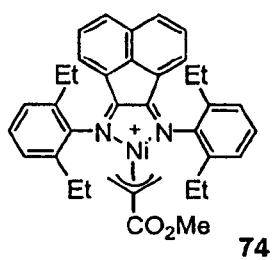
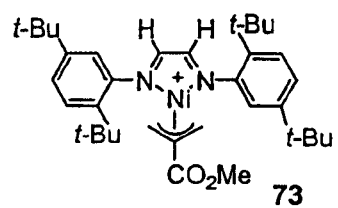
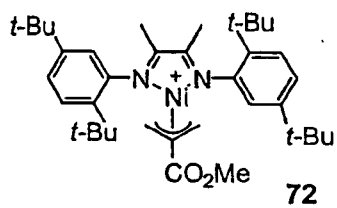
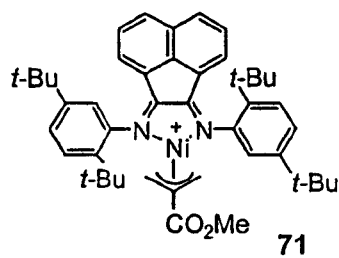
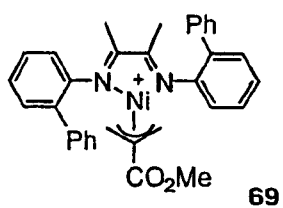
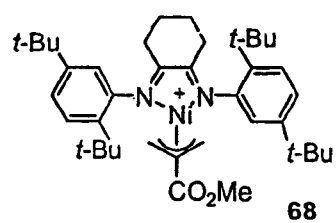
对表 17^a 的某些 MA 和 HA 共聚物的支链分析

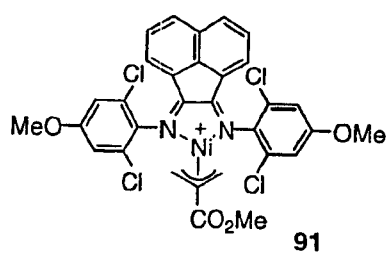
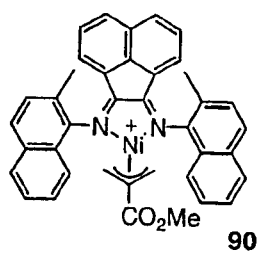
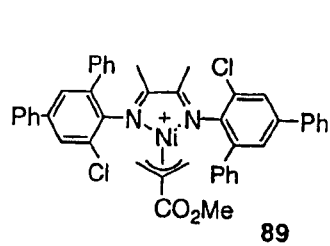
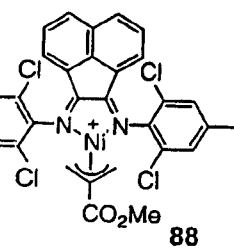
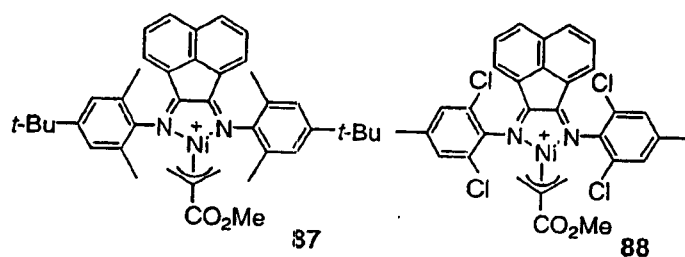
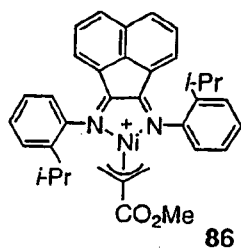
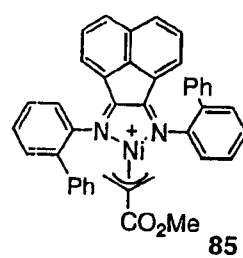
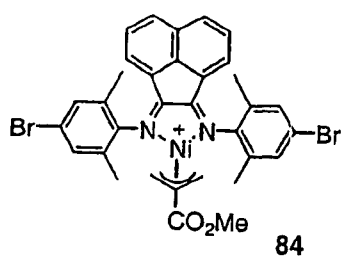
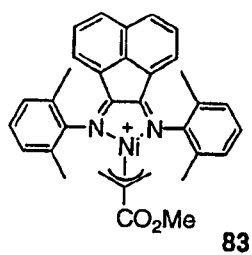
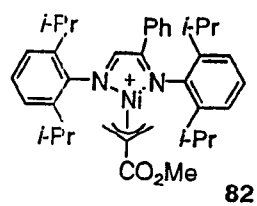
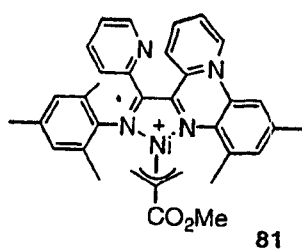
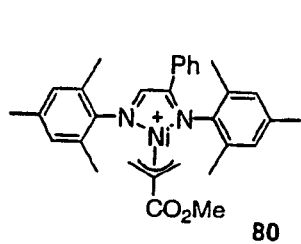
实施例	总 Me	Me ₂	Et	Hex+&eoc	Am+&eoc	Bu+&eoc	Me 酯
137	8.6	2.4	1.0	6.4	5.8	5.2	2.5
138	10.2	2.5	2.1	7.5	6.1	5.6	3.9
139	7.4	2.4	0.6		5.3	5.0	
140	8.2	3.1			5.1	5.1	

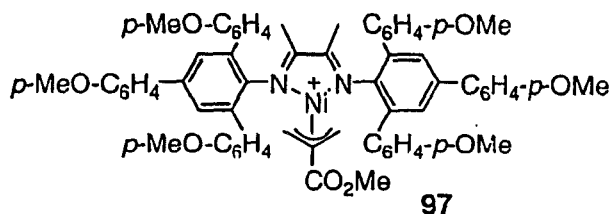
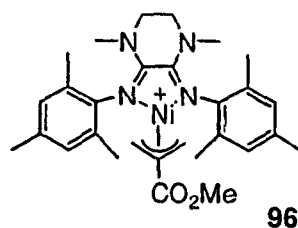
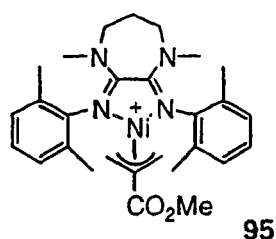
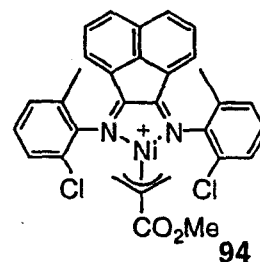
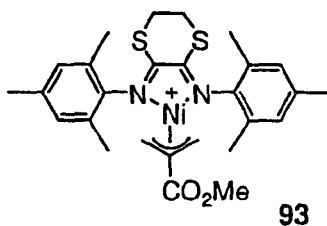
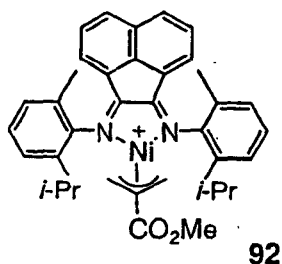
^aPr 和 Bu 支链在这些共聚物中没有测量。











实施例 151 - 439

下表 21 - 57 列出了实施例 151 - 439。它们与以上所示的镍配合物 45 - 97 进行反应。对于每个 45 - 97，其抗衡离子是 BAF。聚合反应根据通用聚合方法 A 进行。在某些分离的聚合物中存在不同数量的丙烯酸酯均聚物。在表 21 - 58 中，聚合物的产量用 g 表示，并包括主要的乙烯/丙烯酸酯共聚物的产量，以及形成的任何丙烯酸酯均聚物的产量。除非另有说明，分子量通过 GPC 确定。除非另有说明，丙烯酸酯掺入量的摩尔百分数和总 Me 通过 ^1H NMR 谱学确定。除非另有说明，丙烯酸酯掺入量的摩尔百分数一般主要是 IC。所用的 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ (LiBArF) 包括 2.5 当量的 Et_2O 。除非另有说明，所有共聚反应均进行 18h。

表 21
采用 45 的 乙烯/丙烯酸酯共聚反应 (0.02mmol 化合物, 6.9MPa, 120
℃, 18h,
10mL 总的 TCB + 丙烯酸酯, 40 当量 B(C₆F₅)₃) 的再现性

实施 例	丙烯酸 酯 mL	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
151	EGPEA 2	9.77	1.20 (¹³ C)	M _p =8651; M _w =8930; M _n =3983; PDI=2.24	54.6
152	EGPEA 2	12.47	1.4	M _p =12036; M _w =12662; M _n =4449; PDI=2.85	51.8
153	EGPEA 2	10.73	2.0	M _p =13657; M _w =14740; M _n =5348; PDI=2.76	54.5
154	HIA 2	2.08	1.28 (¹³ C)	M _p =6838; M _w =6534; M _n =1331; PDI=4.91	53.2
155	HIA 2	2.42	1.16 (¹³ C)	M _p =6625; M _w =7524; M _n =3305; PDI=2.28	54.9

表 22

在采用 45 的乙烯/丙烯酸酯共聚反应中的丙烯酸酯浓度、丙烯酸酯结构、溶剂和温度的变化 (0.02mmol 化合物, 6.9MPa E, 18h,

10mL 总的 TCB + 丙烯酸酯, 40 当量 B(C₆F₅)₃)

实施 例	丙烯酸酯 mL	温度 ℃	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
156	EGPEA 1	120	16.72	0.7	M _p =12452; M _w =13952; M _n =4319; PDI=3.23	69.8
157	EGPEA 2	120	12.47	1.4	M _p =12036; M _w =12662; M _n =4449; PDI=2.85	51.8
158	EGPEA 4	120	5.37	2.70 (¹³ C)	M _p =6623; M _w =9878; M _n =3388; PDI=2.92	42.6 (¹³ C)
159	EGPEA 2	100	4.21	1.60 (¹³ C)	M _p =20949; M _w =21275; M _n =9605; PDI=2.21	26.1 (¹³ C)
160	EGPEA 4	100	3.13	3.60 (¹³ C)	M _p =12760; M _w =14733; M _n =6092; PDI=2.42	20.6 (¹³ C)
161	IDA ^a 2	80	0.89	1.6 (¹³ C)	nd	nd
162	IDA ^b 1	80	1.75	nd	M _p =30258; M _w =32201; M _n =13047; PDI=2.47	nd
163	HA 1	120	2.70	0.66 (¹³ C)	M _p =8851; M _w =9678; M _n =2252; PDI=4.30	54.7
164	HA 2	120	2.08	1.28 (¹³ C)	M _p =6838; M _w =6534; M _n =1331; PDI=4.91	53.2
165	MA 0.25	120	13.08	0.10 (¹³ C) ^c	M _p =10797; M _w =12929; M _n =4798; PDI=2.69	76.0
166	MA 0.5	120	13.17	0.17 (¹³ C) ^d	M _p =12267; M _w =13485; M _n =4587; PDI=2.94	72.0
167	MA 1	120	15.45	0.19 (¹³ C) ^d	M _p =13376; M _w =13971; M _n =4694; PDI=2.98	78.6

^a 总体积 = 5mL; 2mL IDA + 3mL Bu₂O; 不用 TCB。 ^b 总体积 = 5mL; 4mL TCB 和 1mL IDA; ^c 通过 ¹³C NMR 谱没有探测到丙烯酸酯均聚物。 ^d 通过 ¹³C NMR 谱探测到丙烯酸酯均聚物。

表 23

在使用化合物 46 的乙烯/EGPEA 共聚反应中的丙烯酸酯浓度和温度的变化 (0.02mmol 化合物, 6.9MPa E, 18h, TCB + EGPEA 总共 10mL, 40

当量 $B(C_6F_5)_3$)

实施例	EGPEA mL	温度 ℃	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
168	2	120	2.17	0.03 (^{13}C)	$M_p=12550; M_w=13744;$ $M_n=5936; PDI=2.32$	
169	2	100	1.88	0.44 (^{13}C)	$M_p=17362; M_w=17905;$ $M_n=8075; PDI=2.16$	28.6
170	4	120	1.22	Nd ^a	$M_p=8651; M_w=8930;$ $M_n=3983; PDI=2.24$	
171	4	100	0.032	1.1	$M_p=13111; M_w=13076;$ $M_n=6062; PDI=2.16$	24.3

^a 由于形成了大量的均聚物, 共聚物中丙烯酸酯的掺入百分比不能通过 ^1H NMR 谱测定。

表 24

抗衡离子在使用化合物 45 的乙烯/EGPEA 共聚反应中的影响 (0.02mmol 化合物, 6.9MPa E, 120℃, 18h, 8mLTCEB, 2mL EGPEA, 40 当量 $B(C_6F_5)_3$)

实施 例	抗衡离子	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
172	$[B[3,5-C_6H_3-(CF_3)_2]_4]^-$	12.47	1.4	$M_p=12036; M_w=12662;$ $M_n=4449; PDI=2.85$	51.8
173	$[B(C_6F_5)_4]^-$	16.72	1.5	$M_p=15316; M_w=17100;$ $M_n=6108; PDI=2.80$	57.1
174	$[N(SO_2CF_3)_2]^-$	5.38	1.9	$M_p=12551; M_w=13097;$ $M_n=4949; PDI=1.78$	52.6

表 25

在采用化合物 45 的乙烯/丙烯酸酯共聚反应中添加 Bu_2O 的影响
 (0.02mmol 化合物, 6.9MPa E, 120℃, 18h, 8mL 总 TCB + Bu_2O , 2mL
 EGPEA, 40 当量 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

实施例	Bu_2O^a ml	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
175	0	12.47	1.4	$M_p=12036; M_w=12662; M_n=4449; \text{PDI}=2.85$	51.8
176	2	5.10	1.72 (^{13}C)	$M_p=6952; M_w=8846; M_n=3044; \text{PDI}=2.91$	65.0
177	4	8.73	1.08 (^{13}C)	$M_p=7135; M_w=8894; M_n=3313; \text{PDI}=2.68$	66.5
178	8	11.94	b	Dual UV/RI. UV: $M_p=7617; M_w=50244; M_n=1819;$ PDI=27.62 RI: $M_p=12075; M_w=14395; M_n=5150;$ PDI=2.80	Nd

^a 丙烯酸酯均聚物形成的量随着 Bu_2O 的量增加而增加。^b 根据 ^{13}C NMR 谱, 该聚合物是聚乙烯与聚(EGPEA)的混合物; 没有观察到共聚物的共振。

表 26

路易斯酸 (LA) 助催化剂在乙烯/丙烯酸酯共聚反应中的变化,
包括不存在路易斯酸助催化剂的共聚反应 (0.02mmol 化合物,
6.9MPa E; 120℃, 18h, TCB + 丙烯酸酯共 10mL)

实施 例	化合 物	丙烯酸 酯 mL	LA/当 量	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
179	45	EGPEA 2	B(C ₆ F ₅) ₃ 40	12.47	1.4	M _p =12036; M _w =12662; M _n =4449; PDI=2.85	51.8
180	45	EGPEA 2	BPh ₃ 40	2.73	2.2	M _p =11442; M _w =13348; M _n =4897; PDI=2.73	49.5
181	45	EGPEA 2	AlPh ₃ 40	1.15	a	M _p =3207; M _w =4233; M _n =1723; PDI=2.46	Nd
182	45	EGPEA 1	B(C ₆ F ₅) ₃ 40	16.72	0.7	M _p =12452; M _w =13952; M _n =4319; PDI=3.23	69.8
183	45	EGPEA 1	B(C ₆ F ₅) ₃ 5	2.62	0.23 (¹³ C)	M _p =12529; M _w =12302; M _n =5147; PDI=2.39	55.8
184	46	THA 2	B(C ₆ F ₅) ₃ 40	2.37	0.23	M _p =12775; M _w =13777; M _n =7165; PDI=1.92	
185	46	THA 2	无	0.63	0.64 (¹³ C)	Dual UV/RI. UV: M _p =8098; M _w =687552; M _n =6306; PDI=109.04 RI: M _p =9383; M _w =12732; M _n =5694; PDI=2.24	34.0

^a 由于形成了大量的均聚物, 共聚物中丙烯酸酯的掺入百分比不能通过 ¹H NMR 谱测定。

表 27

α -二亚胺的结构对乙烯/丙烯酸酯共聚反应的影响 (0.02mmol 化合物, 6.9MPa E, 120℃, 18h, 9mL TCB, 1mL EGPEA, 40 当量 $B(C_6F_5)_3$)

实施例	化合物	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
186	45	16.72	0.7	$M_p=12452; M_w=13952; M_n=4319; PDI=3.2$ 3	69.8
187	47	14.02	0.8	$M_p=9915; M_w=13027; M_n=3660; PDI=3.56$	69.5
188	48	0	—	—	—
189	50	3.96	0.55 (^{13}C)	$M_p=14350; M_w=15584; M_n=7421$	72.0 (^{13}C)
190	51	2.28	1.8	$M_p=15543; M_w=17651; M_n=7561; PDI=2.3$ 3	64.8
191	55	7.64	1.6	$M_p=14350; M_w=15584; M_n=7421$	68.6
192	56	8.81	Nd ^c	$M_p=946; M_w=7044; M_n=911; PDI=7.73$	Nd
193	57	12.28	1.1	$M_p=14408; M_w=16770; M_n=6740; PDI=2.4$ 9	71.7
194	58	18.19	1.0	$M_p=14315; M_w=15940; M_n=5887; PDI=2.7$ 1	85.6
195	59	15.30	0.8	$M_p=12221; M_w=16421; M_n=5647; PDI=2.9$ 1	78.6
196	60	0	—	—	—
197	61	16.78	0.8	$M_p=13852; M_w=16074; M_n=4701; PDI=3.4$ 2	77.0
198	62	2.28	0.9	$M_p=1162; M_w=1609; M_n=642; PDI=2.51$	75.2
199	63	1.08	1.6	$M_p=10915; M_w=12370; M_n=5370; PDI=2.3$ 0	74.2
200	64	5.32	1.6	$M_p=42905; M_w=43993; M_n=16290; PDI=2.$ 70	105. 0
201 ^a	64	5.55	0.3	RI (THF, rt): $M_p=101394; M_w=1154459;$ $M_n=5516; PDI=209.31$	101. 5
202 ^a	64	1.66 ^b	0.3	RI (THF, rt): $M_p=94326; M_w=5952749;$ $M_n=8304; PDI=716.88$	99.5

^a 实施例 201 和 202 包括 20 当量 $B(C_6F_5)_3$ 。实施例 201 还包括 20 当量 $LiB(C_6F_5)_4$ 和实施例 202 包括 20 当量 $NaBAF$; ^b 某些聚合物在分离时损失了; ^c 由于 ^1H NMR 谱宽而不能测定。

表 28

α -二亚胺的结构对乙烯/丙烯酸酯共聚反应的影响 (0.02mmol 化合物, 6.9MPa E, 120℃, 18h, 8mL TCB, 2mL EGPEA, 40 当量 $B(C_6F_5)_3$)

实 施 例	化 合 物	产 量 g	丙 烯 酸 酯 掺 入 量 mol%	M. W.	总 Me
203	45	12.4 7	1.4	$M_p=12036; M_w=12662; M_n=4449; PDI=2.85$	51.8
204	46	2.17	0.03 (^{13}C)	$M_p=12550; M_w=13744; M_n=5936; PDI=2.32$	
205	47	4.10	2.0	$M_p=8181; M_w=9903; M_n=3243; PDI=3.05$	59.9
206	48	0	—	—	—
207	49	0	—	—	—
208	50	1.10	1.7	Dual UV/RI. UV: $M_p=19292; M_w=374248; M_n=7268; PDI=51.49$; RI: $M_p=22404; M_w=26916; M_n=11257; PDI=2.39$	60.5
209	51	2.32	3.1	$M_p=14689; M_w=17651; M_n=4327; PDI=2.29$	77.8
210	52	0.08 7	a	Dual UV/RI. UV: $M_p=21556; M_w=47428; M_n=6142; PDI=7.72$; RI: $M_p=40121; M_w=40676; M_n=18309; PDI=2.22$	a
211	53	9.41	2.9 (^{13}C)	$M_p=485; M_w=1035; M_n=317; PDI=3.27$	84.2 (^{13}C)
212	56	0.49		Dual UV/RI. UV: $M_p=2195$ 和 75; $M_w=1301735; M_n=3351; PDI=388.41$; RI: $M_p=2652; M_w=84063; M_n=3608; PDI=23.30$	
213	57	2.94		$M_p=9779; M_w=12435; M_n=4519; PDI=2.75$	
214	58	7.77	1.7	Dual UV/RI. UV: $M_p=21192; M_w=201274; M_n=10087; PDI=19.95$; ; RI: $M_p=22402; M_w=95991; M_n=11047; PDI=8.69$	60.3
215	61	5.77	2.4	$M_p=9535; M_w=11659; M_n=4357; PDI=2.68$	56.1
以下实施例 216 – 221 包括 20 当量 $B(C_6F_5)_3$					
216	71	3.45	0.6	$M_p=20054; M_w=19855; M_n=9070; PDI=2.19$	63.4
217	72	1.32	1.6	$M_p=14328; M_w=16242; M_n=6327; PDI=2.57$	66.2
218	73	0.27			
219	69	1.79	1.5	Dual UV/RI. UV: $M_p=15033; M_w=21410; M_n=6666; PDI=3.21$; RI: $M_p=8520; M_w=16322; M_n=2159; PDI=7.56$	62.1
220 ^b	45	7.50	1.0	$M_p=13125; M_w=14026; M_n=6211; PDI=2.26$	51.0
221 ^c	55	3.07	1.3	$M_p=7458; M_w=10026; M_n=3566; PDI=2.81$	58.2

^a ^1H NMR 谱宽; ^b 存在 20 当量 NaBAF; ^c 存在 20 当量 LiBArF.

表 29

压力对乙烯/EGPEA 共聚反应的影响 (0.02mmol 化合物,
120℃, 18h, 8mL TCB, 2mL EGPEA, 40 当量 B(C₆F₅)₃)

实施 例	化 合 物	压 力 MPa	产 量 g	丙 烯 酸 酯 掺 入 量 mol%	M. W.	总 Me
222	45	6.9	12.47	1.4	M _p =12036; M _w =12662; M _n =4449; PDI=2.85	51.8
223	45	4.1	4.30	2.9	M _p =7492; M _w =11174; M _n =3738; PDI=2.99	57.7
224	47	6.9	4.10	2.0	M _p =8181; M _w =9903; M _n =3243; PDI=3.05	59.9
225	47	4.1	0.70	3.3	Dua1 UV/RI. UV: M _p =8392; M _n =4579; M _w =174212; PDI=38.05 RI: M _p =9874; M _n =5504; M _w =18139; PDI=3.30	59.8

表 30

EGPEA 共聚物的 ¹³C NMR 支链分析

实施 例	总 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+& eoc	Am+& Eoc	Bu+& eoc	Me _{sBu} (%)	Me _{sBu} (%)
151	51.4	32.2	6.5	2.8	2.1	5.5	7.3	9.9	3.68	19.86
158	42.6	23.7	6.9	3.8	2.1	4.6	8.1	8.3	Nd	Nd
169	27.3	19.0	1.7	1.7	1.0	3.2	3.4	4.8	Nd	Nd
159	26.1	17.7	2.9	1.2	1.0	1.9	2.5	4.2	Nd	Nd
160	20.6	14.2	2.0	1.6	0.9	2.0	3.8	2.8	Nd	Nd
211	84.2	36.9	10.2	3.1	4.1	21.8	31.0	34.0	9	54.8
199	72.0	45.1	6.2	3.3	4.3	7.8	13.4	17.4	Nd	Nd

表 31
MA 共聚物的 ^{13}C NMR 支链分析

实施 例	总 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+& Eoc	Am+& Eoc	Bu+& Eoc	Me _{sBu} (%)	Me _{sBu} (%)
167	78.2	45.2	9.9	4.1	4.7	9.8	14.5	19.0	4.4	19.9
166	72.0	41.7	10.0	3.9		8.5	11.9	16.3	4.2	18.9
165	76.0	42.7	11.0	4.0		8.7	12.8	18.3	5.8	23.1
250	52.2	30.1	8.0	2.4	2.8	6.2	8.4	11.7	Nd	Nd
251	62.4	35.1	8.7	3.6	4.6	7.4	11.3	15.0	Nd	Nd
252	65.5	39.1	8.5	2.6	3.8	7.7	12.7	15.3	Nd	Nd
253	79.6	44.9	11.1	3.4	4.1	10.0	14.7	20.1	Nd	Nd
254	61.9	47.5	9.0	3.6	5.0	8.9	14.0	1.8	Nd	Nd
255	35.7	23.1	4.2	1.9	1.4	3.0	5.8	6.9	Nd	Nd
256	43.9	27.1	5.5	2.6	1.9	4.4	6.4	8.7	Nd	Nd

表 32
HA 共聚物的 ^{13}C NMR 支链分析

实施 例	总 Me	Me	Et	Pr	Bu	Am+&eoc	Bu+&eoc	Me _{sBu} (%)	Me _{sBu} (%)
154	53.2	27.5	5.3	3.1	2.8	16.4	17.3	痕量	痕量
163	54.7	29.4	6.4	3.5	3.3	13.4	15.4	3.8	14.2
155	54.9	32.2	6.4	3.0	2.2	13.6	13.3	Nd	Nd
253	32.8	22.1	3.2	1.5	1.1	6.2	6.0	Nd	Nd
257	23.9	16.7	1.7	1.5	1.8	5.9	4.0	Nd	Nd
258	28.3	19.7	3.2	1.4	1.4	3.7	4.0	Nd	Nd

表 33

THA 共聚物的 ^{13}C NMR 支链分析

实施例	总 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+& eoc	Am+& Eoc	Bu+& eoc	Me _s Bu (%)	Me _s Bu (%)
184	34.0	22.7	3.2	2.3	1.8	3.7	4.1	5.8	3.3	15.7

表 34

抗衡离子对使用化合物 45 的乙烯/EGPEA 共聚反应的影响 (0.02mmol 化合物, 6.9MPa E, 100℃, 18h, 9mLTCB, 1mL EGPEA, 20 当量 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

实施 例	抗衡离子	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
226	$[\text{B}[3,5-\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CF}_3)_2]_4]^-$	7.55	0.7	$M_p=24874; M_w=27982;$ $M_n=11277; \text{PDI}=2.48$	46.4
227	$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	5.41	0.9	$M_p=18648; M_w=20469;$ $M_n=8130; \text{PDI}=2.52$	44.3

表 35

溶剂对使用化合物 45 的乙烯/EGPEA 共聚反应的影响 (0.02mmol 化合物, 6.9MPa E, 100℃, 18h, 9mL 溶剂, 1mL EGPEA, 20 当量 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$)

实施例	溶剂	产量 g	丙烯酸酯 掺入量 mol%	M. W.	总 me
228	TCB	7.55	0.7	$M_p=24874; M_w=27982;$ $M_n=11277; \text{PDI}=2.48$	46.4
229	对二甲苯	11.32	0.6	$M_p=21849; M_w=21579;$ $M_n=9271; \text{PDI}=2.33$	52.7
230	2,2,4-三甲 基戊烷	2.04	1.6	$M_p=12625; M_w=13906;$ $M_n=5591; \text{PDI}=2.74$	44.3
231	FC-75	1.04	5.4	$M_p=1837; M_w=3468;$ $M_n=1265; \text{PDI}=2.74$	18.7

表 36

$B(C_6F_5)_3$ 和 NaBAF 的浓度对使用化合物 45 的乙烯/EGPEA 共聚反应的影响 (0.02mmol 化合物, 6.9MPa E, 100℃, 18h, 8mLTCB, 2mL EGPEA)

实施例	$B(C_6F_5)_3$ 当量	NaBAF 当量	产量 g	丙烯酸酯 掺入量 mol%	M. W.	总 Me
232	40	20	7.53	1.2	$M_p=16054; M_w=19338;$ $M_n=8066; PDI=2.40$	38.6
233	40	10	5.38	1.3	$M_p=17925; M_w=18882;$ $M_n=8495; PDI=2.22$	27.5
234	20	10	7.01	1.5	$M_p=17546; M_w=18485;$ $M_n=7769; PDI=2.38$	29.6
235	20	10	6.29	1.2	$M_p=14365; M_w=16722;$ $M_n=6646; PDI=2.52$	29.5
236 ^a	20	10	4.69	1.3	$M_p=16912; M_w=18207;$ $M_n=7126; PDI=2.57$	33.6

^a 将 250ppm 吩噻嗪加入丙烯酸酯中; 对于项目 1-4, 丙烯酸酯含有 250ppm 的 1,4-苯醌。

表 37

溶剂对使用化合物 45 的乙烯/丙烯酸酯共聚反应的影响 (0.02mmol 化合物, 6.9MPa, 100℃, 18h, 8mL 溶剂, 2mL EGPEA)

实施 例	溶剂	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	NaBAF 当量	产量 g	丙烯酸酯 掺入量 mol%	M. W.	总 Me
237	TCB	40	20	7.53	1.2	M _p =16054; M _w =19338; M _n =8066; PDI=2.40	38.6
238	TCB	20	10	7.01	1.5	M _p =17546; M _w =18485; M _n =7769; PDI=2.38	29.6
239	甲苯	40	20	6.05	1.0	M _p =14852; M _w =16995; M _n =7853; PDI=2.16	48.2
240	2,2,4-三 甲基戊烷	40	20	1.51	1.7	M _p =6633; M _w =7942; M _n =4157; PDI=1.91	41.8
241	2,2,4-三 甲基戊烷	40	20	2.09	1.3	M _p =12923; M _w =16462; M _n =6313; PDI=2.61	42.7
242	氯苯	20	10	9.16	1.0	M _p =16417; M _w =18316; M _n =7496; PDI=2.44	33.3
243	对二甲苯	20	10	7.46	1.0	M _p =16975; M _w =18211; M _n =7246; PDI=1.84	33.1

表 38

丙烯酸酯浓度、丙烯酸酯结构和温度对乙烯/丙烯酸酯共聚反应的影响
(0.02mmol 化合物, 6.9MPa E, 18h, TCB + 丙烯酸酯共 10mL, 20 当量 B(C₆F₅)₃)

实施 例	化 合 物	丙烯酸 酯 mL	温度 ℃	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
244	45	EGPEA 1	100	7.55	0.7	M _p =24874; M _w =27982; M _n =11277; PDI=2.48	46.4
245	45	EGPEA 1	80	2.20	0.6	M _p =38136; M _w =39514; M _n =20849; PDI=1.90	49.6
246	45	EGPEA 0.5	80	5.41	0.4	M _p =45864; M _w =45281; M _n =23339; PDI=1.94	81.7
247	45	HA 1	100	5.68	0.66 (¹³ C)	M _p =22173; M _w =21451; M _n =9298; PDI=2.31	32.8 (¹³ C)
248	45	HA 1	80	1.65	1.0	M _p =27677; M _w =29086; M _n =12715; PDI=2.29	26.3
249	47	EGPEA 1	80	0.08	0.8	M _p =17915; M _w =17005; M _n =6567; PDI=	51.4
250	45	MA 0.25	100-135	10.5 8	0.31 (¹³ C)	M _p =28080; M _w =21336; M _n =4233; PDI=5.04	52.1
251	45	MA 0.5	100-135	8.36	0.51 (¹³ C)	M _p =20078; M _w =17262; M _n =3831; PDI=4.51	62.1
252	47	MA 0.25	100-135	3.61	0.57 (¹³ C)	M _p =4716; M _w =6741; M _n =1796; PDI=3.75	65.1
253	47	MA 0.5	100-135	1.90	0.61 (¹³ C)	Dual UV/RI. UV: M _p =3803; M _w =5095; M _n =1350; PDI=3.77; RI: M _p =5237; M _w =6717; M _n =3805; PDI=2.39	78.8
254	57	MA 0.25	100-135	4.22	0.37 (¹³ C)	M _p =8697; M _w =14347; M _n =3656; PDI=3.92	61.5
将 10 当量 NaBAF 加入以下实施例 255 中, 并将 20 当量 NaBAF 加入以下实施例 256-261 中							
255	45	MA 0.5	100	4.28	1.09 (¹³ C)	M _p =13677; M _w =15046; M _n =7270; PDI=2.07	35.7
256	45	MA 0.5	100	9.36	0.53 (¹³ C)	M _p =16828; M _w =17679; M _n =7546; PDI=2.34	43.7
257	45	HA 2	100	1.07	1.20 (¹³ C)	M _p =8501; M _w =9737; M _n =4703; PDI=2.07	23.9
258	45	HA 1	100	4.76	0.53 (¹³ C)	M _p =16421; M _w =17244; M _n =7900; PDI=2.18	28.3
259	45	EGPEA 2	135	1.20	1.1	M _p =7174; M _w =8652; M _n =3719; PDI=2.33	74.9
260	45	EGPEA 2	130	5.59	1.2	M _p =9545; M _w =10772; M _n =4927; PDI=2.19	58.2
261	45	EGPEA 2	120	7.01	1.5	M _p =17546; M _w =18485; M _n =7769; PDI=2.38	29.6

表 39

α -二亚胺的结构对乙烯/EGPEA 共聚反应的影响 (0.02mmol 化合物,
6.9MPa E, 100℃, 18h, 9mL TCB, 1mL EGPEA, 20 当量 $B(C_6F_5)_3$)

实施例	化合物	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
262	55	7.55	0.7	$M_p=24874; M_w=27982;$ $M_n=11277; PDI=2.48$	46.4
263	68	0.32	0.5	$M_p=13743; M_w=18058;$ $M_n=5435; PDI=3.32$	60.3
264	69	1.48	0.3	$M_p=838; M_w=1731;$ $M_n=796; PDI=2.17$	57.5

表 40

α -二亚胺的结构对乙烯/丙烯酸酯共聚反应的影响 (0.02mmol 化合物,
6.9MPa E, 18h, 8mL TCB, 2mL EGPEA)

实施 例	化合 物	温度 ℃	$B(C_6F_5)_3$ 当量	NaBAF 当量	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
265	45	100	40	20	7.53	1.2	$M_o=16054; M_w=19338;$ $M_n=8066; PDI=2.40$	38.6
266	76	100	40	20	4.22	1.0	$M_o=24124; M_w=27307;$ $M_n=14435; PDI=1.89$	31.4
267	75	100	40	20	5.68	1.2	$M_o=14987; M_w=16393;$ $M_n=6919; PDI=2.37$	79.2
268	74	100	40	20	3.42	0.6	$M_o=31607; M_w=34104;$ $M_n=17087; PDI=2.00$	41.2
269	77	100	40	20	0.025	1.9	$M_n(^1H)$: 未检测出烯 烃	33.5
270	45	135	20	10	1.20	1.1	$M_p=7174; M_w=8652;$ $M_n=3719; PDI=2.33$	74.9
271	64	135	20	10	1.05	0.5	$M_o=25027; M_w=30553;$ $M_n=12666; PDI=2.41$	111.4
272	45	135	20	10	2.55	1.0	$M_p=6743; M_w=8241;$ $M_n=887; PDI=9.29$	85.8

表 41

甲硼烷浓度与引发剂对乙烯/EGPEA 共聚反应的影响 (0.02mmol 化合物 45,

6.9MPa E, 120℃, 18h, 6mL TCB, 4mL EGPEA)

实施 例	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	引发剂	产量 g	丙烯酸 酯掺入 量 mol%	%共 聚物 中的 酯 ^a	M. W.	总 Me
273	40	无	5.37	2.70 (¹³ C)	12%	M _p =6623; M _w =9878; M _n =3388; PDI=2.92	42.6 (¹³ C)
274	20	NaBAF 20 当量	3.02	2.2	20%	M _p =12928; M _w =13956; M _n =5371; PDI=2.60	28.4
275	20	BQ 250 ppm	2.59	2.6	16%	M _p =8739; M _w =10424; M _n =3480; PDI=3.00	27.5
276	20	NaBAF 20 当量 BQ250ppm	3.07	2.4	23%	M _p =11454; M _w =12303; M _n =4114; PDI=	29.9

^a 属于共聚物的分离出的聚合物试样的 ¹H NMR 谱中酯基的百分比。由于高的丙烯酸酯浓度, 分离出的聚合物都含有一些均聚物。除个别反应中加入 NaBAF 和 1,4-苯醌(BQ)引发剂外, 所用的 EGPEA 还含有 100ppm 的氢醌。

表 42

位阻对利用长反应时间 (90h) 和低催化剂浓度 (0.019mmol 化合物) 的乙烯/MA 共聚反应的影响(使用 211 当量 $B(C_6F_5)_3$ 和 105 当量 NaBAF。

Mol%掺入量和总 Me 通过 ^{13}C NMR 谱确定)

实施 例	化 合物	MA mL (对二甲苯 mL)	压力 MPa	温度 ℃	产量 g	丙烯酸 酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
277	45	0.5 (9.5)	3.5	120	0.892	1.33	$M_p=6812; M_w=7201;$ $M_n=3410; PDI=2.05$	72.5
278	76	0.5 (9.5)	3.5	120	0.937	1.02	$M_p=7911; M_w=8993;$ $M_n=4499; PDI=2.00$	82.7
279	74	0.5 (9.5)	3.5	120	0.840	0.93	$M_p=8726; M_w=9799;$ $M_n=45111; PDI=2.00$	94.9
280	64	0.5 (9.5)	3.5	120	0.106	nd	$M_p=13521; M_w=14744;$ $M_n=6125; PDI=2.41$	nd
281	45	1.0 (14.0)	3.5	120	0.007	nd	nd	nd
282	45	0.5 (9.5)	6.9	120	3.340	0.82	$M_p=12403; M_w=13853;$ $M_n=5681; PDI=2.44$	50.4
283	76	0.5 (9.5)	6.9	120	4.221	0.48	$M_p=20376; M_w=20960;$ $M_n=9659; PDI=2.17$	58.1
284	74	0.5 (9.5)	6.9	120	5.424	0.43	$M_p=28364; M_w=30997;$ $M_n=12568; PDI=2.47$	68.5
285	64	0.5 (9.5)	6.9	120	0.95	0.30	$M_p=47858; M_w=47408;$ $M_n=20796; PDI=2.28$	97.2
286	45	1.0 (14.0)	6.9	120	2.518	0.97	$M_p=13043; M_w=14076;$ $M_n=5931; PDI=2.37$	46.3
287	45	0.5 (9.5)	6.9	100	3.865	0.62	$M_p=23142; M_w=24270;$ $M_n=10544; PDI=2.30$	30.9
288	76	0.5 (9.5)	6.9	100	3.720	0.45	$M_p=34987; M_w=36412;$ $M_n=16929; PDI=2.15$	37.4
289	74	0.5 (9.5)	6.9	100	4.041	0.51	$M_p=53630; M_w=50877;$ $M_n=24819; PDI=2.05$	48.0
290	64	0.5 (9.5)	6.9	100	0.860	0.50	$M_p=64690; M_w=60660;$ $M_n=31328; PDI=1.94$	78.1
291	45	1.0 (14.0)	6.9	100	1.631	0.83	$M_p=17935; M_w=17277;$ $M_n=7070; PDI=2.44$	35.7

表 43
对表 42 的 MA 共聚物的 ^{13}C NMR 支链分析

实施例	总 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+ &eoc	Am+ &eoc	Bu+ &eoc
277	72.5	42.6 58.7%	10.0 13.8%	3.8 5.2%	3.9 5.4%	7.1 9.8%	13.1 18.1%	16.2 22.4%
278	82.7	48.9 59.1%	10.3 12.5%	4.4 5.3%	4.2 5.0%	10.3 12.5%	15.0 18.2%	19.2 23.2%
279	94.9	54.5 57.5%	13.4 14.1%	5.2 5.5%	5.3 5.6%	12.7 13.4%	17.0 18.0%	21.8 22.9%
282	50.4	32.0 63.6%	5.7 11.4%	2.6 5.2%	2.5 5.0%	6.7 13.3%	8.3 16.5%	10.0 19.8%
283	58.1	37.5 64.5%	6.6 11.3%	3.0 5.1%	2.7 4.7%	6.3 10.8%	8.8 15.1%	11.1 19.1%
284	68.5	44.4 64.8%	6.9 10.1%	3.5 5.1%	3.3 4.8%	7.1 10.4%	10.1 14.7%	13.6 19.9%
285	97.2	65.4 67.3%	10.0 10.3%	4.1 4.2%	4.1 4.2%	9.4 4.6%	13.3 13.7%	17.8 18.3%
286	46.3	29.6 64.0%	5.1 11.0%	2.4 5.1%	1.9 4.0%	5.2 11.3%	6.7 14.5%	9.2 19.9%
287	30.9	20.4 66.0%	4.1 13.3%	1.4 4.6%	1.0 3.1%	2.7 8.7%	3.7 12.0%	5.0 16.1%
288	37.4	24.0 64.2%	4.8 12.8%	1.9 5.0%	1.1 3.1%	3.8 10.1%	4.6 12.2%	6.8 18.1%
289	48.0	32.6 67.9%	4.7 9.7%	2.5 5.1%	1.7 3.6%	4.5 9.5%	5.9 12.3%	8.3 17.3%
290	78.1	53.9 69.0%	7.3 9.3%	3.3 4.2%	3.1 3.9%	7.7 9.9%	10.6 13.5%	13.7 17.5%
291	35.7	23.2 35.7%	4.0 11.1%	1.7 4.7%	1.8 5.2%	4.4 12.4%	5.4 15.0%	6.8 19.1%

表 44
在氯苯中的乙烯/EGPEA 共聚反应 (18h, 氯苯 + EGPEA 的总体积为 10mL)

实施例	化合物/ mmol	EGPEA mL	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	NaBAF 当量	压力 MPa	温度 °C	产量 g	丙烯酸 酯掺入 量 mol%	M. W.	总 Me
292	45/0.01	1	40	20	6.9	100	10.28	0.4	M _n =22374; M _w =23126; M _n =10630; PDI=2.18	49.5
293	45/0.005	1	80	40	6.9	100	7.84	0.5	M _n =26320; M _w =26956; M _n =12371; PDI=2.18	82.7
294	64/0.005	1	80	40	6.9	100	1.85	0.4	M _n =83096; M _w =81919; M _n =39427; PDI=2.08	71.5
295	55/0.005	1	80	40	6.9	100	1.87	0.7	M _n =22984; M _w =24347; M _n =12365; PDI=1.97	41.3
296	45/0.01	1	40	20	3.5	120	5.59	0.6	M _n =9544; M _w =10892; M _n =4896; PDI=1.97	73.5
297	64/0.01	1	40	20	3.5	120	0.78	0.4	M _n =26286; M _w =26534; M _n =13114; PDI=2.02	134.2
298	55/0.01	1	40	20	3.5	120	1.97		M _n =7250; M _w =8005; M _n =3348; PDI=2.39	
299	45/0.01	1	40	20	6.9	120	12.49	0.6	M _n =14470; M _w =15044; M _n =6519; PDI=2.31	70.6
300	45/0.01	2	40	20	6.9	120	6.01	1.5	M _n =11778; M _w =12804; M _n =5707; PDI=2.24	61.2
301	45/0.01	3	40	20	6.9	120	4.14	2.4	M _n =7806; M _w =10643; M _n =4312; PDI=2.47	48.6
302	45/0.005	1	80	40	6.9	120	7.29	0.6	M _n =11733; M _w =13519; M _n =5644; PDI=2.40	67.2
303	45/0.005	2	80	40	6.9	120	5.07	1.4	M _n =9852; M _w =11599; M _n =4755; PDI=2.44	67.1
304	78/0.02	2	20	10	6.9	120	0.96	1.4 ^a	M _n =30063; M _w =25126; M _n =7262; PDI=3.46	28.0
305	78/0.02	4	20	10	6.9	120	1.06	1.1 ^a	M _n =4852; M _w =6734; M _n =2384; PDI=2.82	12.5
306	45/0.005	1	80	40	3.5	120	2.64	0.8	M _n =10797; M _w =11715; M _n =5047; PDI=2.32	66.8
307	45/0.005	2	80	40	3.5	120	2.95	1.9	M _n =8636; M _w =9312; M _n =4496; PDI=2.07	67.6
308	45/0.01	2	40	20	3.5	120	2.96	1.2	M _n =7616; M _w =8630; M _n =3709; PDI=2.33	66.3
309	45/0.01	3	40	20	3.5	120	2.70	1.9	M _n =5039; M _w =7443; M _n =2709; PDI=2.75	59.0
310	45/0.0025	1	160	80	3.5	120	1.59	0.9	M _n =7737; M _w =8732; M _n =4051; PDI=2.16	73.0
311	45/0.0025	1	160	80	6.9	100	2.52	0.8	M _n =25609; M _w =25456; M _n =11960; PDI=2.13	27.5
312	45/0.0025	2	160	80	6.9	100	2.02	2.1	M _n =20773; M _w =21386; M _n =10385; PDI=2.06	22.1
313	45/0.0025	0.5	160	80	6.9	100	5.85	痕量	M _n =23609; M _w =25970; M _n =12143; PDI=2.14	Nd
314	45/0.00125	1	160	80	6.9	100	1.67	1.0	M _n =22495; M _w =23371; M _n =11316; PDI=2.07	27.4
315	45/0.00125	1	160	80	6.9	120	2.96	0.9	M _n =12729; M _w =13757; M _n =6189; PDI=2.22	68.2
316	45/0.0025	0.5	160	80	6.9	120	7.27	0.4	M _n =13244; M _w =15491; M _n =6318; PDI=2.45	70.8
317	45/0.0025	2	160	80	6.9	120	3.22	1.5	M _n =12047; M _w =13044; M _n =6043; PDI=2.16	55.6
318	45/0.0025	1	160	80	6.9	120	5.02	0.7	M _n =12942; M _w =13493; M _n =6073; PDI=2.22	58.7

^a 由于聚合物试样的均聚物含量高, 记录的共聚物中丙烯酸酯掺和百分数为近似值。

表 45

在 TCB 中的乙烯/EGPEA 共聚反应: 催化剂浓度和结构, 以及温度的变化
(6.9MPa E, 18h, TCB + EGPEA 的总体积为 10mL)

实施 例	化合物 mmol	EGP- EA ML	B(C ₆ - F ₅) ₃ 当量	NaB- AF 当量	温度 ℃	产量 g	丙烯酸 酯掺入 量 mol%	M. W.	总 Me
319	45 0.01	1	40	20	140	3.01	0.5	M _p =7507; M _w =8668; M _n =3753; PDI=2.31	87.5
320	45 0.01	2	40	20	140	2.43	1.6	M _p =6568; M _w =7865; M _n =3535; PDI=2.22	80.8
321	45 0.005	1	80	40	140	2.41	0.7	M _p =7192; M _w =8650; M _n =3909; PDI=2.21	88.7
322	45 0.005	2	80	40	140	1.66	1.6	M _p =6197; M _w =7988; M _n =3234; PDI=2.47	82.0
323	45 0.0025	1	160	80	140	4.54	0.7	M _p =7443; M _w =8725; M _n =3328; PDI=2.62	91.6
324	96 0.02	1	20	10	120	2.14	1.2	M _p =9128; M _w =12153; M _n =5089; PDI=2.39	120.9
325	97 0.02	1	20	10	120	1.79	0.6	M _p =56495; M _w =56319; M _n =25240; PDI=2.23	18.0

表 46

乙烯/MA 共聚反应: 温度的变化 (0.0025mmol 化合物, 160 当量
B(C₆F₅)₃, 80 当量 NaBAF, 6.9MPa E, 18h, 0.5mL MA, 9.5mL 氯苯)

实施 例	化合物	温度 ℃	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
326	45	100	2.90	0.53 (¹³ C)	M _p =17308; M _w =18706; M _n =9144; PDI=2.05	31.8
327	45	120	2.59	0.45 (¹³ C)	M _p =9967; M _w =10394; M _n =4713; PDI=2.21	51.8

表 47

表 46、49 和 50 中的 MA 和 HA 共聚物的 ¹³C NMR 支链分析

实施例	总 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+ &eoc	Am+ &eoc	Bu+ &eoc
326	31.8	21.3	3.6	1.6	1.6	2.9	4.7	5.3
327	51.8	31.6	5.8	13.1	2.6	4.8	8.9	11.2
346	71.7	45.2	7.6	3.7	3.4	6.2	11.0	15.2
347	71.8	45.9	7.8	3.8	3.8	6.5	11.1	14.4
354	48.6	29.7	6.1	2.9	2.6	3.7	6.9	9.9
364	58.5	36.5	7.8	2.7	2.8		9.6	11.6
366	60.2	36.0	7.9	3.4	2.6	5.7	9.5	12.8
383	31.1	22.0	3.5	1.2	1.6	2.8	4.0	4.5
384	28.5	19.1	2.6	1.6	1.4	2.0	4.4	5.3
388	98.6	68.1	12.2	2.5	2.8	11.2	12.1	15.8

表 48

乙烯/EGPEA 共聚反应：催化剂结构和助催化剂浓度的变化

(18h, 6.9MPa E, 120℃, 0.5mL EGPEA)

实 施 例	化合物 mmol	溶剂 mL	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	NaBAF 当量	产量 g	丙烯酸 酯掺入 量 mol%	M. W.	总 Me
328	45 0.00125	CB 9.5	320	160	1.80	0.4	M _p =13525; M _w =13741; M _n =6126; PDI=2.24	59.8
329	45 0.00125	CB 9.5	640	160	3.72	0.3	M _p =11892; M _w =13222; M _n =6184; PDI=2.14	61.6
330	45 0.00125	CB 9.5	1600	160	2.90	0.4	M _p =11920; M _w =12850; M _n =6419; PDI=2.00	65.3
331	45 0.00125	CB 9.5	320	320	3.05	0.3	M _p =12013; M _w =12568; M _n =5783; PDI=2.17	66.8
332	45 0.00125	甲苯 9.5	320	160	3.52	0.3	M _p =10810; M _w =12116; M _n =5518; PDI=2.20	65.4
333	45 0.00125	CB 4.5	320	160	1.47	0.7	M _p =13399; M _w =14553; M _n =7141; PDI=2.04	53.4
334	61 0.0025	CB 9.5	320	160	1.70	0.4	M _p =6206; M _w =7385; M _n =3287; PDI=2.25	65.7
335	57 0.0025	CB 9.5	320	160	0.76	0.3	M _p =15079; M _w =15975; M _n =8241; PDI=1.94	68.5
336	74 0.0025	CB 9.5	320	160	3.58	0.2	M _p =29889; M _w =34141; M _n =17674; PDI=1.93	72.6
337	71 0.0025	CB 9.5	320	160	0.055	0.2	M _p =13750; M _w =15066; M _n =7535; PDI=2.00	91.2

表 49
乙烯/丙烯酸酯共聚反应：催化剂结构，催化剂和助催化剂浓度的变化（18h, 6.9MPa E, 120℃）

实施例	化合物 mmol	溶剂/mL 丙烯酸酯/mL	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	NaBAF 当量	产量 g	丙烯酸 酯掺入 量 mol%	M _w	总 Me
338	45, 0.00125	CB/9, EGPEA/1	640	160	1.79	0.6	M _p =11857; M _w =12974; M _n =5887; PDI=2.20	59.4
339	45, 0.0025	CB/14, EGPEA/1	640	160	3.47	0.4	M _p =11853; M _w =12966; M _n =5513; PDI=2.35	64.2
340	45, 0.00125	CB/14, EGPEA/1	640	160	2.02	0.5	M _p =12305; M _w =12062; M _n =5229; PDI=2.31	67.1
341	45, 0.00125	CB/14, EGPEA/1	960	320	2.26	0.4	M _p =11788; M _w =12131; M _n =5524; PDI=2.20	60.9
342	45, 0.0025	CB/13, EGPEA/2	960	160	2.54	0.7	M _p =10220; M _w =11156; M _n =5349; PDI=2.09	62.1
343	74, 0.00125	CB/14, EGPEA/1	960	160	0.77	0.2	M _p =29720; M _w =32471; M _n =17281; PDI=1.88	66.1
344	74, 0.0025	CB/13, EGPEA/2	960	160	1.35	0.5	M _p =26232; M _w =27641; M _n =14194; PDI=1.95	69.6
345	74, 0.00125	甲苯/14, EGPEA/1	960	160	1.55	0.2	M _p =30222; M _w =32909; M _n =18006; PDI=1.83	69.6
346	74, 0.00125	CB/14.5, MA/0.5	960	160	0.82	0.3 (¹³ C)	M _p =23118; M _w =23916; M _n =10009; PDI=2.39	71.7 (¹³ C)
347	74, 0.0025	CB/14, MA/1	960	160	1.32	0.4 (¹³ C)	M _p =11962; M _w =13390; M _n =6417; PDI=2.09	71.8 (¹³ C)
348	45, 0.00125	TCB/9.5, EGPEA/0.5	640	320	2.33	痕量	M _p =14132; M _w =15668; M _n =6596; PDI=2.38	Nd
349	45, 0.00125	TCB/9, EGPEA/1	640	320	2.03	0.9	M _p =11996; M _w =13748; M _n =6235; PDI=2.21	51.9
350	45, 0.0019	TCB/9.5, EGPEA/0.5	421	210	4.71	0.4	M _p =13326; M _w =15974; M _n =6186; PDI=2.58	57.4
351	45, 0.0019	TCB/9, EGPEA/1	421	210	3.29	0.8	M _p =11534; M _w =13641; M _n =5635; PDI=2.42	60.2
352	45, 0.0019	TCB/9.5, EGPEA/0.5	210	210	4.43	0.4	M _p =12953; M _w =13730; M _n =5116; PDI=2.68	Nd
353	45, 0.0019	对二甲苯/9.5, EGPEA/0.5	421	210	5.62	0	M _p =14910; M _w =32190; M _n =8859; PDI=3.63	71.8

表 49 (续)

实施例	化合物 mmol	溶剂/mL 丙烯酸酯/mL	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	NaBAF 当量	产量 g	丙烯酸 酯掺入 量mol%	M. W.	总Me
354	45, 0.0019	TCB/9.75, MA/0.25	421	210	0.81	0.3 (¹³ C)	M _p =11398; M _w =13504; M _n =5827; PDI=2.32	48.6 (¹³ C)
355	78, 0.01	TCB/9, EGPEA/1	80	40	0.59	nd ^a	M _p =64840; M _w =57576; M _n =24348; PDI=2.36	Nd
356	78, 0.01	TCB/9, EGPEA/1	80	40	0.56	nd ^a	M _p =64496; M _w =59869; M _n =30765; PDI=1.95	Nd
357	76, 0.0019	TCB/9.5, EGPEA/0.5	421	210	3.95	0.5	M _p =21762; M _w =23924; M _n =12118; PDI=1.97	67.5
358	45, 0.0019	TCB/9, EGPEA/1	421	210	3.74	0.6	M _p =12616; M _w =15891; M _n =6055; PDI=2.62	57.1
359	45, 0.0019	对二甲苯/8, 丁醚 /1, EGPEA/1	421	210	1.24	0.7	M _p =8918; M _w =9634; M _n =4250; PDI=2.27	62.8
360	45, 0.0019	对二甲苯/4.5, 丁 醚/4.5, EGPEA/1	421	210	0.91	0.8	M _p =6913; M _w =8108; M _n =4024; PDI=2.02	67.6
361	45, 0.0019	丁醚/9, EGPEA/1	421	210	0.97	1.0	M _p =6100; M _w =6969; M _n =3626; PDI=1.92	66.8
362	45, 0.00125	对二甲苯/9, EGPEA/1	640	320	0.98	0.5	M _p =21762; M _w =23924; M _n =12118; PDI=1.97	67.5
363	45, 0.0019	TCB/9, HA/1	421	210	0.025	Nd	Nd	Nd
364	45, 0.00125	对二甲苯/9, HA/1	640	320	2.53	0.6 (¹³ C)	M _p =11816; M _w =11804; M _n =5225; PDI=2.26	58.5 (¹³ C)
365	45, 0.0019	TCB/9.5, MA/0.5	421	210	0.083	Nd	Nd	Nd
366	45, 0.00125	对二甲苯/9.5, MA/0.5	640	320	2.58	0.75 (¹³ C)	M _p =10362; M _w =10505; M _n =5123; PDI=2.05	67.5 (¹³ C)
367	79, 0.0019	TCB/9, EGPEA/1	421	105	0.018	Nd	Nd	Nd
368	59, 0.0019	TCB/9, EGPEA/1	421	105	0.51	1.1	M _p =6858; M _w =7745; M _n =3968; PDI=1.95	47.2

表 49 (续)

实施例	化合物 mmol	溶剂/mL 丙烯酸酯/mL	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	NaBAF 当量	产量 g	丙烯酸 酯掺入 量 mol%	M. W.	总 Me
369	80, 0.0019	TCB/9, EGPEA/1	421	105	0.59	0.6	M _p =11196; M _w =14898; M _n =6228; PDI=2.39	60.0
370	81, 0.0019	TCB/9, EGPEA/1	421	105	0.004	Nd	Nd	Nd
371	45, 0.0019	对二甲苯/9, EGPEA/1	421	105	3.20	0.6	M _p =14259; M _w =14764; M _n =6250; PDI=2.36	55.6
372	45, 0.0019 ^c	TCB/9, EGPEA/1	421	105	2.64	0.6	M _p =13840; M _w =15593; M _n =7075; PDI=2.20	57.1
373	82, 0.0019	TCB/9, EGPEA/1	421	105	0.32	Nd	M _p =35840; M _w =37957; M _n =20356; PDI=1.86	Nd
374	45, 0.0019	TCB/9, EGPEA/1	421	105	0.18	2.0	M _p =13679; M _w =15497; M _n =7382; PDI=2.10	60.4
375	45, 0.0019	对二甲苯/9, EGPEA/1	421	105	0.86	1.2	M _p =6984; M _w =8147; M _n =3927; PDI=2.07	55.6
376	64, 0.002	对二甲苯/3, EGPEA/2	200	100	0.25	4.2 ^b	M _p =13668; M _w =14464; M _n =6967; PDI=2.08	59.4
377	64, 0.002	对二甲苯/8, EGPEA/2	200	100	0.76	3.1	M _p =25728; M _w =26593; M _n =13836; PDI=1.92	87.2
378	64, 0.002	对二甲苯/4.5, MA/0.5	200	100	0.52	2.3 (¹³ C)	M _p =30000; M _w =31999; M _n =14434; PDI=2.22	98.6 (¹³ C)
379	64, 0.002	对二甲苯/4.5, MA/0.5	800	100	0.68	Nd	M _p =28722; M _w =31214; M _n =13352; PDI=2.34	Nd

^a任何共聚物共振都由于均聚物共振而模糊。^b由于试样的均聚物含量高,使共聚物中的丙烯酸酯掺入百分数是估计数。

^c+100 当量 MeAl (BHT)₂。

表 50

乙烯/丙烯酸酯共聚反应：溶剂和丙烯酸酯取代基的变化

(18h, 6.9MPa E, 100℃)

实 施 例	化合物 mmol	溶剂/mL 丙烯酸酯 /mL	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	NaBAF 当量	产量 g	丙烯酸 酯掺入 量 mol%	M. W.	总 Me
380	45 0.0019	甲苯/9 EGPEA/1	421	105	1.28	1.1	M _p =20773; M _w =21618 M _n =10131; PDI=2.13	38.0
381	45 0.0019	甲苯/9 HA/1	421	105	1.40	0.4	M _p =20340; M _w =20560 M _n =9573; PDI=2.15	49.2
382	45 0.0019	CB/9 HA/1	421	105	0.57	0.5	M _p =18173; M _w =18605 M _n =8670; PDI=2.15	43.4
383	45 0.0019	甲苯/9.5 MA/0.5	421	105	1.99	0.6 (¹³ C)	M _p =20997; M _w =21705 M _n =10684; PDI=2.03	31.1 (¹³ C)
384	45 0.0019	CB/9.5 MA/0.5	421	105	1.33	0.4	M _p =13279; M _w =15028 M _n =7635; PDI=1.97	28.5

表 51

乙烯/丙烯酸己酯共聚反应：催化剂结构的变化 (18h, 6.9MPa E,

120℃, 1mL 丙烯酸己酯, 9mL 对二甲苯)

实 施 例	化合物 0.005 mmol	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	LiB(C ₆ F ₅) ₄ 当量	产量 g	丙烯酸 酯掺入 量 mol%	M. W.	总 Me
385	79	80	40	1.92	1.3	M _p =20773; M _w =21618 M _n =10131; PDI=2.13	78.4
386	81	80	40	0.011	Nd	nd	Nd
387	53	80	40	0.41	2.3	M _p =782; M _w =1183 M _n =409; PDI=2.89	98.4

表 52

乙烯/EGPEA 共聚反应: N-芳环上的对位取代基的变化 (0.0019mmol 化合物,

18h, 6.9MPa E, 120℃, 1mL EGPEA, 9mL TCB)

实施例	化合物	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	LiB(C ₆ F ₅) ₄ 当量	产量 g	丙烯酸酯 掺入量 mol%	M. W.	总 Me
388	45	211	105	3.98	0.8	M _p =14113; M _w =16389 M _n =6722; PDI=2.44	53.2
389	83	211	105	3.78	0.8	M _p =15156; M _w =16926 M _n =7557; PDI=2.24	54.4
390	84	211	105	2.80	1.1	M _p =14422; M _w =15390 M _n =6960; PDI=2.21	48.7

表 53

乙烯/丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯 (PPA) 共聚反应 (0.0019mmol 化合物, 18h, 对二甲苯 + PPA 的总体积 10mL, 100℃, 6.9MPa E)

实施例	化合物	PPA mL	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	NaBAF 当量	产量 g	丙烯酸酯 掺入量 mol%	M. W.	总 Me
391	45	1	211	105	5.93	0.2	M _p =25838; M _w =26041 M _n =10736; PDI=2.43	31.3
392	74	1	211	105	4.09	0.3	M _p =67066; M _w =64176 M _n =32073; PDI=2.00	45.5
393	45	2	211	105	3.76	0.3	M _p =22227; M _w =22623 M _n =10036; PDI=2.25	28.6
394	74	2	211	105	3.36	0.3	双模型: M _p =56152; M _w =49560 M _n =18664; PDI=2.66	48.4

表 54

乙烯/EGPEA 共聚反应：催化剂结构、压力和温度的变化 (18h, 1mL EGPEA, 9mL 对二甲苯, 0.0019mmol 化合物, 211 当量 $B(C_6F_5)_3$, 105 当量 NaBAF)

实施例	化合物	压力 MPa	温度 ℃	产量 g	丙烯酸酯 掺入量 mol%	M. W.	总 Me
395	85	3.5	80	0.016	痕量	nd	
396	86	3.5	80	0.437	0.8, 0.6 IC 0.2 EG	$M_p=916$; $M_w=1670$ $M_n=739$; PDI=2.26	39.9
397	87	3.5	80	0.429	2.1	$M_p=26655$; $M_w=28284$ $M_n=13707$; PDI=2.06	31.1
398	88	3.5	80	0.203	2.2	$M_p=2832$; $M_w=3358$ $M_n=1754$; PDI=1.92	44.4
399	89	3.5	80	0	—	—	—
400	85	6.9	120	0.318	0.7	$M_p=327$; $M_w=1150$ $M_n=305$; PDI=3.77	57.7
401	86	6.9	120	1.49	0.6, 0.4 IC, 0.2 EG	$M_p=488$; $M_w=864$ $M_n=364$; PDI=2.37	82.1
402	87	6.9	120	3.14	0.5	$M_p=15311$; $M_w=15880$ $M_n=7213$; PDI=2.20	65.7
403	88	6.9	120	0.565	1.1	$M_p=1702$; $M_w=2418$ $M_n=1148$; PDI=2.11	95.7
404	89	6.9	120	0	—	—	—
405	90	6.9	120	1.86	1.3	$M_p=4834$; $M_w=5311$ $M_n=2530$; PDI=2.10	52.5
406	91	6.9	120	0.50	1.6, 1.3 IC, 0.3 EG	$M_p=1382$; $M_w=2217$ $M_n=982$; PDI=2.26	78.4
407	92	6.9	120	1.32	0.8	$M_p=22852$; $M_w=24968$ $M_n=12472$; PDI=2.00	69.9
408	93	6.9	120	0	—	—	—
409	94	6.9	120	1.24	1.4	$M_p=4172$; $M_w=4579$ $M_n=2254$; PDI=2.03	60.8
410	95	6.9	120	0	—	—	—
411	78	6.9	130	0.047	nd ^b	$M_p=20248$; $M_w=20678$ $M_n=7869$; PDI=2.63	Nd
412	64	6.9	130	0.336	0.7	$M_p=31486$; $M_w=32872$ $M_n=14840$; PDI=2.22	108.5
413	74	6.9	130	2.87	1.0, 0.7 IC, 0.3 EG	$M_p=19881$; $M_w=20567$ $M_n=8185$; PDI=2.51	97.0

^a 主要的 α -烯烃端基；也存在某些内部的烯烃端基。^b 探测的 ^1H NMR 共聚物共振（如果存在）由于均聚物共振而模糊。

表 55

乙烯/EGPEA 共聚反应：催化剂结构、助催化剂浓度，以及硼酸盐抗衡离子和结构的变化（0.0019mmol 化合物，18h，2mL EGPEA，8mL 对二甲苯，100℃，6.9MPa E）

实施 例	化 合 物	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	硼酸盐 105 当量	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
414	74	211	NaBAF	0.746	3.4 ^a	M _p =28528; M _w =29829 M _n =11409; PDI=2.61	32.1
415	74	211	LiBArF	0.647	1.9	M _p =39148; M _w =36313 M _n =14745; PDI=2.46	41.3
416	74	421	NaBAF	0.217	1.3	M _p =26280; M _w =27880 M _n =13106; PDI=2.13	36.9
417	74	421	LiBArF	0.358	1.2	M _p =33089; M _w =33479 M _n =15943; PDI=1.57	44.6
418	76	421	LiBArF	0.738	1.2	M _p =29924; M _w =29685 M _n =12971; PDI=2.29	36.1
419	92	421	LiBArF	0.385	1.1	M _p =34623; M _w =35775 M _n =18240; PDI=1.96	33.4
420	64	421	LiBArF	0.009	0.7	Mn(II): 无烯烃	58.8
421	93	421	LiBArF	0.021	1.5	Mn(II): 无烯烃	33.2
422	96	421	LiBArF	0.109	Nd	Nd	Nd
423	90	421	LiBArF	0.982	2.5	M _p =7599; M _w =8271 M _n =3746; PDI=2.21	26.3
424	74	211	LiBArF	0.86	1.6	M _p =26306; M _w =28886 M _n =10439; PDI=2.77	37.6
425	74	105	LiBArF	1.23	2.2	M _p =16233; M _w =21189 M _n =8573; PDI=2.47	38.5
426	74	53	LiBArF	4.75	0	M _p =76091; M _w =76631 M _n =24522; PDI=3.13	Nd

^a 由于形成的均聚物量较大，在 ¹H NMR 谱中共聚物与均聚物共振存在重叠。因此，共聚物中的丙烯酸酯掺入百分比为近似值。

表 56

乙烯/EGPEA 共聚反应：催化剂结构和浓度的变化（18h，1mL EGPEA，
9mL 对二甲苯，80℃，6.9MPa E）

实 施 例	化合物 mmol	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	LiB (C ₆ F ₅) ₄ 当量	MeAl (BHt) ₂ 当量	产量 g	丙烯酸 酯掺入 量mol%	M. W.	总 Me
427	59 0.01	40	20	0	6.73	1.6 0.9IC 0.7EG	M _p =21259; M _w =21724 M _n =10233; PDI=2.12	15.3
428	59 0.0019	211	105	20	0.739	1.1	M _p =19634; M _w =20285 M _n =8383; PDI=2.42	10.9
429	94 0.01	40	20	0	3.87	1.3 0.9IC 0.4EG	M _p =11047; M _w =11998 M _n =4529; PDI=2.65	24.5
430	94 0.0019	211	105	20	1.22	0.7	M _p =9998; M _w =12341 M _n =4993; PDI=2.47	17.1
431	53 0.01	40	20	0	2.26	1.0 0.9IC 0.1EG	M _p =1562; M _w =2097 M _n =818; PDI=2.56	31.8

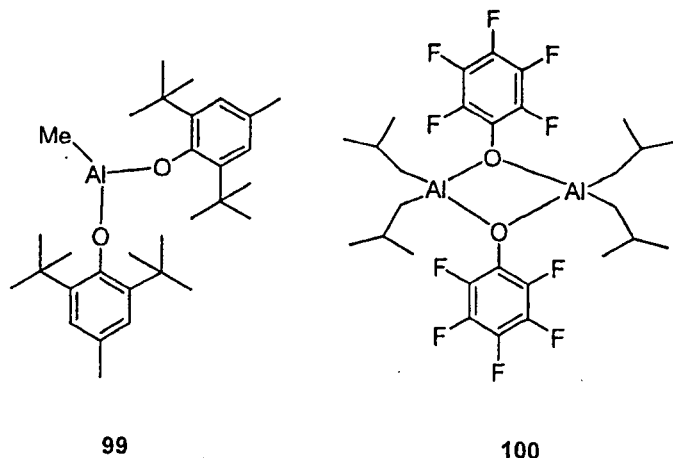
表 57

乙烯/丙烯酸酯共聚反应：催化剂结构、丙烯酸酯结构和温度的变化
 (0.004mmol 化合物, 18h, 100 当量 $B(C_6F_5)_3$, 50 当量 $LiB(C_6F_5)_4$, 9mL
 对二甲苯, 6.9MPaE)

实施例	化合物 mmol	温度 ℃	丙烯酸 酯 1mL	产量 g	丙烯酸 酯掺入 量 mol%	M. W.	总 Me
432	45	80	EGPEA	0.070	0.6 0.5IC 0.1EG	$M_p=24391; M_w=28348$ $M_n=11007; PDI=2.58$	8.5
433	45	80	HA	0.294	1.0	$M_p=45116; M_w=71337$ $M_n=14837; PDI=4.81$	14.2
434	94	80	EGPEA	0.074	0.5	$M_p=9723; M_w=13173$ $M_n=6276; PDI=2.10$	8.0
435	94	80	IIA	0.362	0.8	$M_p=14965; M_w=15692$ $M_n=6605; PDI=2.38$	12.4
436	90	80	IIA	0.286	0.8	$M_p=17982; M_w=17990$ $M_n=6559; PDI=2.74$	9.7
437	45	40	EGPEA	0	—	—	—
438	91	40	EGPEA	0	—	—	—
439	94	40	EGPEA	0	—	—	—

实施例 440 - 555

在这些实施例中，有时用烷基铝化合物作助催化剂。这些烷基铝化合物从商业途径购买，PMAO-IP(97)（来自 Akzo-Nobel, Inc. 的聚甲基铝 烷，在甲苯中的 12.7wt% 铝，（在 30℃ 下为 0.88g/mL）），或通过现有技术的方法合成， $(AlMe_2(Et_2O)_2)(MeB(C_6F_5)_3)$ (98) (WO 0011006)， $AlMe(2,6\text{-叔丁基-4-Me}(OC_6H_2))_2$ (99) (A. P. Shreve, et al., *Organometallics*, vol. 7, p. 409 (1988))，和 $(Al\text{-i-Bu}_2(OC_6F_5))_2$ (100) (D. G. Hender-shot, et al., *Organometallics*, vol. 10, p. 1917 (1991))。



过渡金属配合物 (101-117) 或者是分离的化合物, 或者从化合物的混合物中就地生成。这种混合物用以下化合物标记 (数) 表示。除 α -二亚胺或它们的配合物外化合物的合成描述在以下文献中:

45-97、101、102、103、104、105、109、110、116 和 117, 是与在 US 6034259 和其中的参考文献以及 US 6103658 中描述的那些相同或相似的 α -二亚胺和/或 Ni 配合物, 而且这些 α -二亚胺和/或 Ni 配合物用与这些文献中描述的方法相似的方法制成。79 的配位体的合成在 Y. Yamamoto, et al., J. Organometal. Chem., vol. 489, p. 21-29 (1995), 和 K. Sugano, et al., Chem. Lett., vol. 1991, p. 921-924 中有报导。

110 的 α -二亚胺的合成描述在 US 6103658 中。

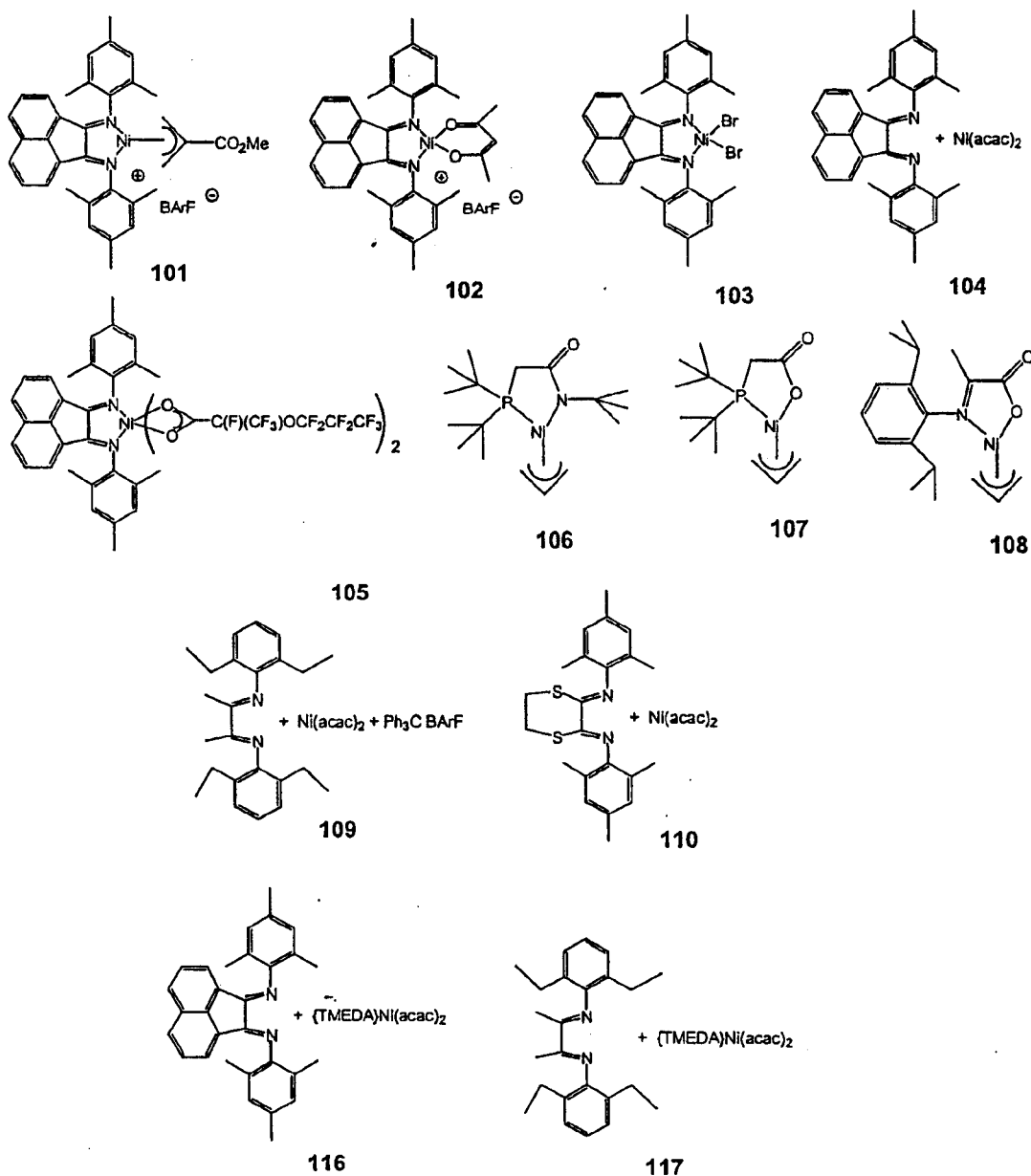
制备 115 的方法描述在 US 6174975 中。

108 的合成描述在前文引用的美国专利申请_____ (在 2001 年 5 月 31 日同时申请, 申请人的参照 CL1655 US NA)。

106 和 107 的合成可在本文找到。

本文参考引用所有最接近的文献。

以下示出就地制备的金属配合物或成分:



实施例 440-555 的一般聚合方法

在干燥箱中，将配位体与金属前体或分离的金属预催化剂的混合物和 2mL 溶剂装入玻璃插入物中。将该溶液冷却到 -30°C ，加入铝助催化剂（如 98、99 或 100）的固体部分或 PMAO-IP (97) 的溶液，随后加入 4mL 溶剂，并将该溶液冷却到 -30°C 。在该催化剂是热不稳定的情况下，这种冷却是为了避免与单体接触前发生任何聚合反应催化剂的分解。制备含有盐（见下文）、共聚单体和 3mL 溶剂的溶液。将该溶液加入玻璃插入物中，然后冷却到 -30°C 。将该插入物加盖密封并置于双拉链锁的口袋中。将支架从干燥箱中取出，转移到压力管中并注入乙烯流。将压力管用乙烯加压并加热到要求的温度，用机械

摇晃达表中所示时间。用 30mL 甲醇或酸性甲醇 (10:90 HCl 甲醇溶液) 急冷反应溶液, 过滤分离聚合物, 用另外的甲醇清洗并真空干燥。

聚合产物示于表 58-64 中。每个表的简述/解释在下面给出。这些表中的“盐”指在聚合反应溶液中加入的 NaBAF 或 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, 它能抑制或避免丙烯酸酯均聚反应, 并在表中简单地用 Na 或 Li 示出。

表 58: 表 58 包括用于 EGPEA 和乙烯共聚反应的具有 Ni 催化剂、具有 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 的二亚胺, 以及烷基铝助催化剂的实施例。在这些 Ni 与盐和 Al 助催化剂的高比值下, 会有明显的丙烯酸酯均聚反应。发现丙烯酸酯均聚物存在两种形式, 作为具有由 ^1H NMR 证实的某些丙烯酸酯均聚物的共聚物的混合物的粉末, 和由物理分离且不包括在表中的聚合物重量内的丙烯酸酯均聚物组成的凝胶。每种情况下溶液的体积近似为 10mL, 因此加入的溶剂为 10mL 减去加入的液体共聚单体的体积。

表 59: 表 59 表示在低浓度 Ni 和高浓度盐和 Al 助催化剂的条件下某些更好的催化剂的实施例。在这些实施例中, 得到了始终良好的产率的 EGPEA/乙烯共聚物。这些聚合物的其他特征通过 GPC 的 M_w , 以及在共聚物中掺入的丙烯酸酯 (mol%) (由该聚合物的 ^1H NMR 谱计算得出) 来表明。

表 60: 该表具有很低的 Ni 浓度和较多的丙烯酸酯均聚物, 并总共得到了低产率的聚合物。

表 61: 采用 Ni 化合物与助催化剂的不同组合。

表 62: 用乙烯与 E-10-U 共聚反应的实施例。

表 63: 用 Ni 催化剂的丙烯酸己酯共聚反应。

表 64: 用于 EGPEA 共聚反应的其他催化剂。

表 58

乙烯与 EGPEA 共聚反应 (18h, 6.9MPa E, 0.02mmol Ni)

实施例	催化剂 mmol	盐 当量	Al 当量	EGPEA	溶剂	温度	产量 g
440	104	Li (5)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	120℃	1.439
441	104	Li (5)	100 (50)	2mL	1, 2, 4-TCB	120℃	1.033
442	104	Na (5)	97 (200)	2mL	1, 2, 4-TCB	120℃	6.011
443	104	Li (5)	100 (50)	2mL	对二甲苯	120℃	2.982
444	104	Li (5)	99 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	120℃	6.522
445	103	Li (5)	100 (50)	1mL	对二甲苯	100℃	1.287
446	103	Na (5)	97 (200)	1mL	对二甲苯	100℃	5.077
447	104	Li (5)	100 (50)	1mL	对二甲苯	100℃	9.073
448	104	Na (5)	97 (200)	1mL	对二甲苯	100℃	3.96
449	104	Na (5)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	2.179
450	103	Li (5)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	3.053
451	103	Li (5)	97 (200)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	5.977
452	104	Li (5)	97 (200)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	6.114
453	105	Li (5)	97 (200)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	1.109
454	105	Li (5)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	3.392
455	116	Na (5)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	1.931
456	103	Na (5)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	1.269
457	103	Na (5)	97 (200)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	5.066
458	105	Na (5)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	4.628
459	104	Na (10)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	0.387
460	104	Na (5)	97 (200)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	6.538
461	104	Li (5)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	1.131
462	104	Li (5)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	4.477
463	104	无盐	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	1.198
464	104	Na (1)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	120℃	0.50
465	104	Na (1)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	120℃	0.260
466	104	Na (1)	97 (200)	1mL	1, 2, 4-TCB	120℃	5.411
467	104	Na (5)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	120℃	0.176
468	104	Na (1)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	0.254
469	104	Na (1)	97 (200)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	4.231
470	104	Na (5)	100 (50)	1mL	1, 2, 4-TCB	100℃	1.460

表 59
乙烯与 EGPEA 共聚反应 (6.9MPa E, 对二甲苯溶剂)

实施例	催化剂	mmol Ni	盐当量	Al 当量	ml 丙烯酸酯	小时	温度	产量	Kg/g Ni	Mw	Mol% Ac
471	101	0.002	Li(250)	98(250)	1.0	18	120	4.766	41	19051	0.36
472	101	0.002	Li(250)	98(250)	1.5	18	120	3.170	27	16830	0.64
473	106	0.002	Li(250)	98(250)	1.0	18	120	8.332	71	5539	0.17/0.19 ^e
474	101	0.001	Li(750)	98(500)	1.0	18	120	2.576	44	16000	0.57
475	101	0.004	Li(125)	98(125)	1.0	18	100	7.24	31	27476	0.70
476	101	0.002	Li(250)	98(250)	1.0	18	100	4.749	40	25432	0.42
477	101	0.002	Li(250)	98(250)	1.5	18	100	3.213	27	22992	0.61
478	106	0.002	Li(250)	98(250)	1.0	18	100	4.398	37	7262	0.19/0.16 ^e
479	101	0.001	Li(750)	98(500)	1.0	18	100	3.374	57	24042	0.30
480	101	0.004	Li(125)	98(125)	1.0	64	120	15.08	64	17153	0.29
481	101	0.002	Li(250)	98(250)	1.0	64	120	10.521	90	16817	0.47
482	101	0.002	Li(250)	98(250)	1.5	64	120	9.455	80	17930	0.8
483	106	0.002	Li(250)	98(250)	1.0	64	120	7.833	67	5469	0.20/0.18 ^e
484	107	0.002	Li(250)	98(500)	1.0	64	120	1.191	10	2045	Nd
485	101	0.004	Li(125)	98(125)	1.0	64	100	13.073	56	26512	0.41
486	101	0.002	Li(250)	98(250)	1.0	64	100	8.807	75	25472	1.2
487	101	0.002	Li(250)	98(250)	1.5	64	100	6.183	53	23585	0.84
488	106	0.002	Li(250)	98(250)	1.0	64	100	7.100	60	6803	0.15/0.13 ^e
489	107	0.002	Li(250)	98(500)	1.0	64	100	0.834	7	3135	Nd
490	102	0.004	Li(125)	100(250)	1.0	18	120	7.259	31	13945	0.25
491	102	0.004	Li(125)	98(125)	1.0	18	120	9.147	39	14056	0.35
492	102	0.004	Li(125)	98(125)	2.0	18	120	3.23	14	11652	0.94
493	101	0.004	Li(125)	100(250)	1.0	18	120	6.165	26	13988	0.33
494	101	0.004	Li(125)	98(125)	1.0	18	120	9.355	40	15724	0.49
495	102	0.02	Li(10)	100(25)	1.0	18	120	6.58	6	N/A	0.55
496	102	0.02	Li(10)	98(25)	1.0	18	120	18.921	16	N/A	0.34
497	106	0.004	Li(25)	98(50)	1.0	18	100	4.190	18	N/A	0.22/0.29 ^e
498	108	0.004	Li(25)	98(50)	1.0	18	100	0.123	0.5	N/A	Nd
499	107	0.004	Li(25)	98(50)	1.0	18	100	2.114	9	N/A	0.38/0.37 ^e
500	101	0.004	Li(25)	98(50)	1.0	18	100	2.750	12	N/A	0.42
501	102	0.004	Li(25)	98(50)	1.0	18	100	1.547	7	10621	0.48

N/A 表示试样不进行 ¹H NMR 或 GPC 测试。ND (不确定) 表示过量丙烯酸酯均聚物的形成覆盖了用于确定共聚物含量的区域。对于丙烯酸酯在乙烯共聚物中的掺入 (mol%Ac), 用链中 (i) 和链端 (e) 位置表示。

表 60
乙烯与丙烯酸酯共聚反应 (18h, 120°C, 6.9MPa E, 对二甲苯溶剂, A1 化合物 98)

实施例	催化剂	mmol Ni	盐 当量	A1 当量	mL 丙烯酸酯	产量	Kg/g Ni	Mw	Mol% Ac
502	101	0.001	Li (500)	(500)	1.0EGPEA	3.443	59	17680	copoly
503	101	0.0005	Li (1000)	(1000)	1.0EGPEA	1.998	34	16178	copoly
504	106	0.001	Li (500)	(500)	1.0EGPEA	1.560	27	5500	copoly
505	106	0.0005	Li (1000)	(1000)	1.0EGPEA	1.08	37	5550	ND
506	109	0.001	Li (500)	(500)	1.0EGPEA	0.576	10	17704	ND
507	101	0.001	Li (500)	(500)	0.5MA	3.024	52	15041	copoly
508	101	0.0005	Li (1000)	(1000)	0.5MA	1.507	51	N/A	N/A
509	106	0.001	Li (500)	(500)	0.5MA	0.225	4	N/A	N/A
510	106	0.0005	Li (1000)	(1000)	0.5MA	0.390	13	N/A	N/A
511	109	0.001	Li (500)	(500)	0.5MA	0.553	9	N/A	N/A
512	101	0.001	Li (500)	(500)	0.5HA	1.08	18	N/A	N/A
513	101	0.0005	Li (1000)	(1000)	0.5HA	0.982	33	N/A	N/A
514	106	0.001	Li (500)	(500)	0.5HA	0.314	5	N/A	N/A
515	106	0.0005	Li (1000)	(1000)	0.5HA	0.303	10	N/A	N/A
516	109	0.001	Li (1000)	(1000)	0.5HA	0.672	11	N/A	N/A

N/A 表示试样不进行 ^1H NMR 或 GPC 测试。

ND (不确定) 表示过量丙烯酸酯均聚物的形成覆盖了用于确定共聚物含量的区域。

Copoly = 通过 ^1H NMR 检测的丙烯酸酯 - 乙烯共聚物。

表 61

乙烯与 EGPEA 共聚反应 (18h, 120℃, 6.9MPa E, 对二甲苯溶剂, 1.0mL EGPEA)

实施例	催化剂	mmol Ni	盐 当量	Al 当量	产量 g	Mw
517	104	0.004	Li (125)	98 (125)	8.451	17004
518	117	0.004	Li (125)	98 (125)	0.543	17988, 26687
519	106	0.002	Li (250)	98 (250)	2.644	4787
520	115	0.01	Li (30)	99 (20) / B(C ₆ F ₅) ₃ (10)	0.307	N/A
521	110	0.01	Li (30)	99 (20) / B(C ₆ F ₅) ₃ (10)	1.417	26934
522	102	0.01	Li (30)	99 (20) / B(C ₆ F ₅) ₃ (10)	8.456	14038
523	101	0.01	Li (30)	99 (20) / B(C ₆ F ₅) ₃ (10)	8.283	13607
524	111	0.01	Li (30)	100 (50)	0.897	N/A
525	101	0.01	Li (30)	98 (25)	11.741	11838
526	101	0.01	Li (30)	99 (25)	2.647	11370
527	102	0.01	Li (30)	99 (25)	2.412	11766
528	106	0.002	Li (150)	98 (250)	1.612	4235
529	106	0.002	Li (150)	100 (500)	1.559	3812, 6321
530	106	0.002	Li (150)	99 (500)	0.450	N/A
531	107	0.002	Li (150)	98 (250)	0.929	N/A
532	107	0.002	Li (150)	100 (500)	1.595	1785
533	107	0.002	Li (150)	99 (500)	0.782	N/A
534	108	0.002	Li (150)	98 (250)	0.263	N/A
535	108	0.002	Li (150)	100 (500)	0.839	N/A
536	108	0.002	Li (150)	99 (500)	0.387	N/A

Copoly = 通过 ¹H NMR 检测的丙烯酸酯 - 乙烯共聚物。ND (不确定) 表示聚丙烯酸酯区域覆盖了共聚物的感兴趣区域, 因此它是不确定的。
N/A 表示试样不进行 ¹H NMR 或 GPC 测试。

表 62

乙烯与 E-10-U 共聚反应 (18h, 对二甲苯溶剂)

实施 例	催化 剂	mmol Ni	盐 当量	Al 当量	ml E-10-U	T ℃	压力 MPa	产量 g	Mw
537	102	0.01	0	98(50)	2.0	60	1.0	2.50	N/A
538	106	0.002	Li(150)	98(250)	1.0	120	6.9	8.525	6043
539	106	0.004	Li(75)	98(125)	1.7	120	6.9	0.531	4820
540	115	0.01	Li(30)	99(50)	1.7	120	6.9	0.101	N/A
541	106	0.004	Li(75)	98(125)	1.7	60	3.5	0.018	N/A
542	115	0.01	Li(30)	99(50)	1.7	60	3.5	0.091	N/A
543	111	0.02	Na(1)	100(50)	1.1	80	5.2	9.770	N/A
544	112	0.02	Na(1)	100(50)	1.1	80	5.2	0.160	N/A

N/A 表示试样不进行 ^1H NMR 或 GPC 测试。

表 63

乙烯与 HA 的共聚反应 (18h, 100℃, 6.9MPa E)

实施 例	催化 剂	mmol Ni	盐 当量	Al 当量	ml 丙烯酸酯	溶剂	产量	Mw
545	104	0.02	Na(5)	97(200)	1.0HA	1,2,4-TCB	4.881	4177
546	104	0.02	Na(5)	97(200)	2.0HA	1,2,4-TCB	3.392	21281
547	104	0.02	Li(5)	99(50)	1.0HA	1,2,4-TCB	6.443	21943
548	104	0.02	Li(5)	99(50)	1.0HA	对二甲苯	7.655	29495

表 64

乙烯与 EGPEA 的共聚反应 (18h, 120℃, 6.9MPa E, 0.01mmol Ni)

实施例	催化剂	盐 当量	Al 当量	mL 丙烯酸酯	溶剂	产量	Mw
549	103	Li (50)	98 (50)	1.0	对二甲苯	19.010	13399
550	116	Li (50)	98 (50)	1.0	对二甲苯	16.671	15559
551	102	Li (50)	98 (50)	1.0	对二甲苯	11.724	12804
552	102	Na (50)	97 (100)	1.0	1, 2, 4-TCB	5.848	26061
553	102	Na (50)	97 (50)	1.0	1, 2, 4-TCB	5.550	11620
554	103	Na (50)	97 (100)	1.0	1, 2, 4-TCB	10.108	12359
555	103	Na (50)	97 (50)	1.0	1, 2, 4-TCB	9.116	14836

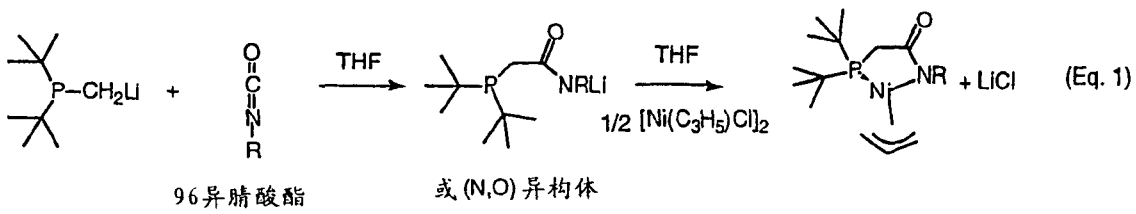
实施例 556 - 651

将各种异氰酸酯与单个前体、二叔丁基膦基甲基锂一起用于制备各种取代的配位体 (见下文)。然后就地制备镍配合物, 并进行聚合反应。

所有反应均在氮气气氛中进行。用于催化剂制备的异氰酸酯由商业来源获得, 并通过蒸馏、升华或重结晶提纯; 该化合物在使用前储存在氮气中。TCB 以无水形态购买和使用。外加溶剂用标准方法在氮气下从干燥剂蒸馏获得: 从 P₂O₅ 获得氯苯; 从苯酮羰基钠获得的 THF、Ni(II) 烯丙基氯和 NaBAF 根据文献制备。

95 种异氰酸酯作为 THF 溶液 (0.0500M) 制备并列于表 65 中。这些溶液在用涂有 Teflon[®] 衬底的硅氧烷隔膜覆盖的小玻璃瓶中制备, 以保持惰性气氛和避免蒸发。

催化剂溶液的制备根据反应式 1 进行。



在典型的方法中，每个试样通过顺序将 $150(\pm 3)\mu\text{L}$ 异氰酸酯溶液（在 THF 中的 0.0500M ）、 $150(\pm 3)\mu\text{L}$ (叔丁基)₂PCH₂Li 溶液（在 THF 中的 0.0500M ）、 $150(\pm 3)\mu\text{L}$ (NiCl($\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$))₂ 溶液（在 THF 中的 0.0250M ）加入隔膜密封的 2mL 玻璃小瓶中。然后通过用氮气流吹洗而除去小瓶中溶剂，然后在真空室中干燥每个小瓶 2h 。向每个小瓶中加入助催化剂溶液（ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 或 NaBAF ） $300\mu\text{L}$ （在氯苯或 TCB 中的 0.1250M ）。将每个小瓶置于高压反应器中。用乙烯将反应器加压到要求的压力（典型的是 6.9MPa 或 1.0MPa ），并保持该压力 18h 。在反应结束后，在真空下将溶剂从每个小瓶中除去。完成该操作后对每个小瓶称重，得到聚合物产量。为了快速确定共聚物的存在，从每个小瓶中取出一个试样，并置于 NMR 管中，加入 CDCl_3 ，通过 ^1H NMR 谱分析溶液。在某些（通常是期望的）情况下，将试样溶解在 TCB 中，并进行高温 ^{13}C NMR 谱分析。

条件 1

在室温和 6.9MPa 乙烯中进行。作为助催化剂存在了 5 当量的三(五氟苯基)甲硼烷。选择 18h 作为反应时间，以比较最低和最高的催化剂产量。结果示于表 65 中。多次重复实验过程而不管产量的某些变化，活性趋势保持相同。

条件 2

与条件 1 相同，只是乙烯压力为 1.0MPa 。结果示于表 65 中。

条件 3

与条件 1 相同，只是用 5 当量三苯基甲硼烷作为助催化剂，且聚合反应在 1.0MPa 乙烯压力下进行。该条件重复多次，每次结果相似。结果示于表 65 中。

条件 4

在与条件 1 相同的条件下进行，只是在加入镍烯丙基氯后加入 1 当量的 NaBAF （在 THF 中的 $150\mu\text{L}$ 0.05M 溶液）。

条件 5

在室温和 6.9MPa 乙烯下进行反应。采用 5 当量的三(五氟苯基)甲硼烷。助催化剂不是溶解在纯 TCB 中，而是溶解在 EGPEA 和 TCB 的 $1:5$ (v:v) 混合物中。因为 EGPEA 具有高沸点，而小瓶在聚合反应后不经过干燥立即称重。通过比较“湿”小瓶和预干燥的小瓶的重量差

得到相对产量。结果示于表 65 中。多次重复实验过程而不管产量的某些变化，活性趋势保持相同。

条件 6

与条件 5 相同，但聚合反应在 100℃ 下进行。结果示于表 65 中。多次重复实验过程而不管产量的某些变化，活性趋势保持相同。

条件 7

与条件 6 相同的方式进行，但在加入镍烯丙基氯后还加入 1 当量的 NaBAF (在 THF 中的 150 μ L 0.05M 溶液)。结果示于表 65 中。¹³C NMR 分析表明，在该条件下的实施例 582 中的聚合物具有 1.04mol% 掺入量的共聚物。

条件 8

该条件与条件 7 相同，不同的是 EGPEA 含有 250ppm 苯醌作为自由基聚合反应引发剂。结果示于表 65 中。¹³C NMR 分析表明，在实施例 583 和 591 中制备的聚合物得到掺有微量 EGPEA 的共聚物、实施例 585 的聚合物掺有 0.17mol% EGPEA、实施例 632 的聚合物掺有 0.51mol% 的 EGPEA，实施例 640 的聚合物掺有 0.90mol% 的 EGPEA，所有这些均在本条件下得到。

表 65

实施例	名称	条件							
		1	2	3	4	5	6	7	8
556	异氰酸反-2-苯基环丙酯	1. 2262	0. 3589	0. 0875	0. 1950	0. 4978	0. 4518	0. 249	0. 3437
557	异氰酸苯酯	0. 6409	0. 1067	0. 046	0. 0982	0. 4686	0. 6287	0. 3906	0. 3762
558	异氰酸 2-溴苯酯	0. 5133	0. 1321	0. 0485	0. 0994	0. 4733	0. 7043	0. 3068	0. 3811
559	异氰酸 2-氟苯酯	0. 3426	0. 1074	0. 0703	0. 1568	0. 437	0. 5479	0. 4299	0. 4407
560	异氰酸 2, 4-二氟苯酯	0. 5988	0. 1008	0. 0615	0. 1875	0. 4797	0. 7257	0. 448	0. 4373
561	异氰酸 2, 6-二氟苯酯	0. 3429	0. 1111	0. 0392	0. 0974	0. 4859	0. 6638	0. 4485	0. 4626
562	异氰酸 2-氯苯酯	0. 4882	0. 1215	0. 0462	0. 1257	0. 5097	0. 6995	0. 4705	0. 4645
563	异氰酸 2, 3-二氯苯酯	0. 4516	0. 1075	0. 0434	0. 1196	0. 413	0. 7917	0. 4686	0. 4702
564	异氰酸 2, 6-二氯苯酯	0. 4058	0. 1061	0. 0506	0. 1088	0. 4688	0. 7486	0. 4394	0. 3883
565	异氰酸 2-甲氧基苯酯	1. 0975	0. 113	0. 0584	0. 1183	0. 4762	0. 5993	0. 5925	0. 4257
566	异氰酸 2, 4-二甲氧基苯酯	1. 0943	0. 1198	0. 0415	0. 1243	0. 5168	0. 6874	0. 561	0. 3869
567	异氰酸 2-乙氧基苯酯	1. 1473	0. 1133	0. 044	0. 1469	0. 4535	0. 7136	0. 4882	0. 4019
568	异氰酸 2-(三氟甲基)苯酯	0. 4246	0. 1013	0. 0424	0. 2715	0. 5181	0. 7255	0. 4381	0. 4564
569	异氰酸邻甲苯酯	0. 6267	0. 1229	0. 0862	0. 1757	0. 4151	0. 7253	0. 5005	0. 4611
570	异氰酸 2, 6-二甲苯酯	0. 5454	0. 1198	0. 0603	0. 1429	0. 4016	0. 6963	0. 4101	0. 3991
571	异氰酸 2-乙基苯酯	0. 6052	0. 1166	0. 0781	0. 1382	0. 4254	0. 6031	0. 4255	0. 4705
572	异氰酸 3-溴苯酯	0. 587	0. 1001	0. 0761	0. 1376	0. 4664	0. 6937	0. 3257	0. 4718
573	异氰酸 3, 4-二氯苯酯	0. 813	0. 0945	0. 0536	0. 1796	0. 4698	0. 7749	0. 5005	0. 5852
574	异氰酸 4-溴苯酯	0. 6361	0. 1074	0. 0577	0. 1428	0. 4594	0. 7041	0. 5411	0. 4898
575	异氰酸 4-氟苯酯	0. 8563	0. 1152	0. 0986	0. 1222	0. 4424	0. 6754	0. 5557	0. 3903
576	异氰酸 4-氯苯酯	0. 7498	0. 1242	0. 0641	0. 1239	0. 4887	0. 3319	0. 4404	0. 4185
577	异氰酸 4-甲氧基苯酯	0. 5989	0. 1302	0. 0778	0. 1245	0. 4746	0. 7178	0. 6034	0. 5034

表 65 (续)

实施例	名称	条件							
		1	2	3	4	5	6	7	8
578	异氰酸 4-(三氟甲基)苯酯	0.651	0.0773	0.0539	0.1410	0.469	0.7685	0.4609	0.4037
579	异氰酸对甲苯酯	0.7736	0.1045	0.0744	0.1335	0.4849	0.6127	0.2255	0.5482
580	异氰酸叔丁酯	1.0498	0.0808	0.1742	0.3829	0.422	1.3345	0.6914	0.6516
581	异氰酸(s)-(-)-1-苯基乙酯	0.873	0.1171	0.0923	0.1276	0.4037	0.8667	0.6858	0.6728
582	异氰酸异丙酯	0.2012	0.0777	0.0107	0.1421	0.2749	0.6658	0.394	0.5266
583	异氰酸乙酯	1.3347	0.1538	0.0805	0.1814	0.4434	1.2218	0.5436	0.6256
584	异氰酸烯丙酯	0.9033	0.1644	0.0976	0.1347	0.6952	1.0612	0.4884	0.6627
585	异氰酸正丁酯	1.1664	0.1843	0.0637	0.1220	0.4643	1.8471	0.4761	0.6228
586	异氰酸环己酯	0.8991	0.0932	0.1353	0.2726	0.488	1.791	0.6514	0.6029
587	异氰酸 1-萘酯	0.7214	0.0943	0.1161	0.1352	0.4344	0.7355	0.3902	0.4148
588	异氰酸 2,6-二异丙基苯酯	0.4853	0.1204	0.0914	0.1423	0.3988	0.6511	0.329	0.077
589	异氰酸苄酯	1.1479	0.1492	0.1403	0.2398	0.5289	0.7776	0.5322	0.62
590	异氰酸 3,5-双(三氟甲基)苯酯	0.7095	0.1125	0.1214	0.1271	0.4763	0.8135	0.4492	0.4084
591	异氰酸 2,5-二氟苯酯	0.4158	0.1146	0.0131	0.1836	0.4606	0.4177	0.3512	0.4228
592	异氰酸 2,4,5-三氟苯酯	0.3766	0.1572	0.0236	0.2077	0.4821	0.8006	0.4808	0.5625
593	异氰酸 2,4,6-三氟苯酯	0.5539	0.1011	0.0304	0.1775	0.4748	0.7127	0.4425	0.4596
594	异氰酸 2-异丙基苯酯	0.6127	0.1362	0.0693	0.1165	0.4707	0.6892	0.4572	0.4482
595	异氰酸 2,3-二甲基苯酯	0.8057	0.1345	0.0872	0.1027	0.4844	0.7251	0.4875	0.4715
596	异氰酸 4-甲氧基-2-甲基苯酯	0.6799	0.1668	0.0762	0.1207	0.4756	0.7112	0.3862	0.6706
597	异氰酸 5-氯-2,4-二甲氧基苯酯	0.7214	0.1385	0.0716	0.1091	0.4337	0.7176	0.4579	0.6935
598	异氰酸 3,5-二氟苯酯	0.6604	0.106	0.0931	0.1802	0.4473	0.7304	0.4414	0.6873
599	异氰酸 5-氯-2-甲氧基苯酯	0.5286	0.113	0.057	0.1062	0.4621	0.7468	0.4694	0.4146

表 65 (续)

实施例	名称	条件							
		1	2	3	4	5	6	7	8
600	异氰酸 3, 4, 5-三甲氧基苯酯	0.636	0.1275	0.0592	0.1148	0.4942	0.7509	0.523	0.7049
601	异氰酸 3, 5-二甲氧基苯酯	0.6032	0.1015	0.0839	0.1171	0.4479	0.7324	0.5068	0.6608
602	异氰酸 3-(甲基硫代)苯酯	0.7208	0.0708	0.0715	0.0954	0.4626	0.7488	0.4867	0.3239
603	异氰酸 3, 5-二甲基苯酯	0.7576	0.1096	0.088	0.1073	0.4382	0.6381	0.4942	0.5342
604	异氰酸 2-甲氧基-5-甲基苯酯	0.721	0.0987	0.0217	0.1216	0.4154	0.6463	0.4118	0.3875
605	异氰酸 4-碘苯酯	0.5297	0.0883	0.0413	0.0881	0.4478	0.6757	0.1696	0.4612
606	异氰酸 4-苯氧基苯酯	0.5906	0.1005	0.0936	0.0609	0.4485	0.6619	0.4136	0.4024
607	异氰酸 4-(甲基硫代)苯酯	0.4779	0.0937	0.1195	0.1086	0.4006	0.737	0.4584	0.5003
608	异氰酸 4-异丙基苯酯	0.5101	0.0769	0.0509	0.2092	0.4664	0.6183	0.407	0.4313
609	异氰酸辛酯	0.9398	0.2845	0.1001	0.1300	0.486	1.4104	0.4526	0.4872
610	异氰酸 2, 4, 6-三甲基苯酯	0.7957	0.1156	0.067	0.1761	0.3983	0.6478	0.2829	0.2392
611	异氰酸 2-异丙基-6-甲基苯酯	0.6618	0.1211	0.0738	0.0693	0.3989	0.577	0.3896	0.186
612	异氰酸 2, 6-二乙基苯酯	0.5731	0.1098	0.0834	0.1372	0.4013	0.5009	0.4077	0.3754
613	异氰酸 4-(三氟甲氧基)苯酯	0.3959	0.0939	0.094	0.1096	0.4692	0.7275	0.454	0.4577
614	异氰酸 4-(三氟甲基硫代)苯酯	0.5944	0.1932	0.0353	0.0783	0.4089	0.7622	0.4608	0.4214
615	异氰酸 2-氯-5-(三氟甲基)苯酯	0.7326	0.105	0.0647	0.0876	0.4005	0.7298	0.2464	0.4005
616	异氰酸 2-氯-6-甲基苯酯	0.5883	0.1192	0.0613	0.1059	0.486	0.7034	0.3467	0.0977
617	异氰酸 2, 4, 5-三甲基苯酯	0.5944	0.1185	0.0966	0.1776	0.4417	0.6765	0.6212	0.4493
618	异氰酸 2-叔丁基-6-甲基苯酯	0.8171	0.1604	0.0643	0.0848	0.4026	0.4572	0.1104	0.1466
619	异氰酸 3-氯-2-甲氧基苯酯	0.5302	0.1404	0.0814	0.1427	0.459	0.782	0.4478	0.4052
620	异氰酸 3-氯-4-氟苯酯	0.4591	0.0945	0.1072	0.1099	0.4595	0.7624	0.4699	0.4507
621	异氰酸 4-溴-2, 6-二甲基苯酯	0.5464	0.13	0.1132	0.1166	0.4638	0.6462	0.4518	0.4093

表 65 (续)

实施例	名称	条件							
		1	2	3	4	5	6	7	8
622	异氰酸 2, 6-二溴-4-氟苯酯	0.391	0.1774	0.0342	0.1319	0.401	0.7821	0.4095	0.4055
623	异氰酸苯乙酯	0.8483	0.2427	0.1198	0.1491	0.4586	1.256	0.4523	0.4349
624	异氰酸 2, 4-二氯苯酯	0.8151	0.1546	0.1385	0.1366	0.5296	0.7782	0.5995	0.7227
625	异氰酸 2-(甲基硫代)苯酯	0.5143	0.0504	0.0428	0.2408	0.4157	0.7048	0.4431	0.2206
626	异氰酸 2-二联苯酯	0.5349	0.0985	0.0553	0.0910	0.4516	0.6602	0.2644	0.3317
627	异氰酸 3-碘苯酯	0.6515	0.1149	0.0254	0.1153	0.4593	0.6019	0.4004	0.4163
628	异氰酸 4-二联苯酯	0.6505	0.1266	0.0859	0.1763	0.4478	0.6759	0.5337	0.6352
629	异氰酸 1-(4-溴苯基)乙酯	0.6759	0.1045	0.1104	0.1413	0.3993	0.8374	0.5492	0.639
630	3-异氰酸根合丙基三乙氧基硅烷	0.781	0.1447	0.0601	0.1449	0.4447	0.7711	0.68	0.63
631	异氰酸 2, 6-二氯吡啶-4-基酯	0.3357	0.0929	0.0374	0.2234	0.464	0.4699	0.4956	0.4817
632	异氰酸 2-溴-4, 6-二氯苯酯	0.3853	0.3034	0.0332	0.1377	0.4981	0.7634	0.3552	0.4703
633	异氰酸 (R)-(+)-1-苯基乙酯	1.1374	0.0968	0.1314	0.1229	0.3998	0.7987	0.6867	0.6773
634	异氰酸 1-(1-萘基)乙酯	0.6728	0.096	0.1357	0.0961	0.3994	0.776	0.6416	0.6752
635	异氰酸 3, 4-二氯苯酯	0.5316	0.0918	0.1369	0.1027	0.3697	0.6019	0.3812	0.3829
636	异氰酸 3-异丙稀基- α , α -二甲基苯酯	0.8534	0.0668	0.1206	0.1723	0.3914	0.807	0.5119	0.5786
637	异氰酸 2-(三氟甲氧基)苯酯	0.4523	0.1001	0.1084	0.1736	0.4919	0.7178	0.3949	0.3472
638	异氰酸 1-金刚酯	1.1437	0.1182	0.1838	0.3750	0.5557	1.0394	0.6603	0.6336
639	异氰酸 1, 1, 3, 3-四甲基丁酯	1.109	0.1097	0.0803	0.1382	0.387	1.0645	0.6671	0.6077
640	异氰酸 4-溴-2-氟苯酯	0.3947	0.1083	0.0481	0.1094	0.4643	0.763	0.4426	0.5667
641	异氰酸 2-氟-5-甲基苯酯	0.4424	0.1073	0.0694	0.1698	0.4776	0.7708	0.4446	0.5312
642	异氰酸 2, 3, 4-三氟苯酯	0.9257	0.163	0.0954	0.1493	0.4571	0.7804	0.4449	0.5111
643	异氰酸 4-(二甲基氧基)苯酯	0.5244	0.1365	0.0726	0.1531	0.4774	0.7787	0.6345	0.6669

表 65 (续)

实施例	名称	条件							
		1	2	3	4	5	6	7	8
644	异氰酸 2-(二氟甲氧基) 苯酯	0.6934	0.1497	0.0594	0.2253	0.4678	0.7701	0.532	0.3925
645	异氰酸 4-(二氟甲氧基) 苯酯	0.7621	0.1233	0.0703	0.1651	0.4521	0.7201	0.558	0.6245
646	异氰酸 2-氯 苯酯	0.8213	0.2136	0.1897	0.1704	0.6774	1.0548	0.5373	0.7148
647	异氰酸 4-氯 苯酯	0.9973	0.2161	0.1757	0.1925	0.5137	0.7897	0.4974	0.6074
648	异氰酸 4-甲氧基 苯酯	0.7301	0.2021	0.1636	0.2216	0.4744	0.8084	0.5537	0.719
649	异氰酸 4-氯-2-(三氟甲基) 苯酯	0.4066	0.0944	0.0717	0.1451	0.5543	0.7581	0.1094	0.5099
650	异氰酸 2,6-二溴-4-异丙基 苯酯	0.3894	0.125	0.0461	0.1033	0.4346	0.7307	0.1975	0.4574
651	异氰酸 3-吡啶酯	0.3692	0.1585	0.066	0.3655	0.491	0.6084	0.2017	0.069

实施例 652

衍生自异氰酸叔丁酯的催化剂的合成

在 500mL 圆底烧瓶中装入溶解在 ca. 30mL THF 中的 536mg (5.40mmol) 异氰酸叔丁酯。然后加入溶解在 ca. 30mL THF 中的 (叔丁基)₂P-CH₂Li (898mg, 5.40mmol)。搅拌反应体系 1h, 然后加入 THF (ca. 30mL) 中的 (Ni(C₃H₅)Cl)₂ (730mg, 2.70mmol) 溶液, 再搅拌 1h 并除去溶剂。用己烷清洗残余物, 真空干燥得到 1.80g (83%) 粉红色粉末。¹H NMR (CD₂Cl₂, 23℃, 300MHz): δ 6.0-4.0 (宽信号), 4.0-2.0 (宽信号), 1.0-0.0 (宽信号, 叔丁基), ³¹P-NMR (CD₂Cl₂, 23℃, 300MHz): δ 46.7(s)。

实施例 653 - 673

根据 R.H.Grubbs et.al., Organometallics, 1996, 15, p.1518 - 1520 将甲苯提纯。丙烯酸甲酯用氮气吹扫, 并在使用前先通过干燥箱中的活性中性氧化铝柱。在干燥箱中将 1.77g NaBAF、B(C₆F₅)₃ (见表 66)、丙烯酸甲酯 (见表 66) 与约 20mL 甲苯混和。反应混合物的总体积为 100mL, 丙烯酸甲酯与甲苯的量以此为基础计算。将该溶液转移到干燥箱中的金属加成柱中, 然后将溶液装入氮气吹扫的 450mL 夹套高压釜中。在干燥箱中将催化剂 45 (0.0286g) 溶解在剩下的 20mL 甲苯中, 并在实验用 Vibramixer[®] 上混和 30min。将溶液在正氮气压下通过套管转移到与高压釜连接的小的金属加成柱中。搅拌的同时向高压釜充入乙烯至 350kPa 并排放 3 次。用高压釜夹套中的蒸汽/水混合物将反应器及其内容物加热到反应温度 (表 66)。达到要求的反应温度后, 将高压釜用乙烯加压到低于要求的反应压力 (表 66) 的 350 - 690kPa。将催化剂加成柱充入乙烯至要求的反应压力, 然后压力喷射催化剂溶液开始聚合反应。注入乙烯以保持恒定压力。6 小时后, 将反应体系冷却到室温。用旋转蒸发器将反应溶液中的所有挥发成分除去。蒸发后的残余物用 50 - 100mL 甲醇清洗 3 次, 每次清洗后将甲醇倒入多孔玻璃过滤器中。然后将不溶于甲醇的固体用甲醇转移到过滤器中, 并用另外的甲醇清洗过滤器。在真空炉中在 60℃ 下干燥固体 18h。用 GPC 测定分离出的聚合物试样的分子量。干燥聚合物的 ¹³C NMR 用于计算均聚 (丙烯酸甲酯) 的重量百分数、乙烯/丙烯酸甲酯共聚

物的 MA 含量的 mol%，以及聚合物中支链数量。（见 ^{13}C 峰分布的图 3 和计算 mol% 的公式）。重量百分数计算用 mol% 值和该成分的分子量来进行。

表 66

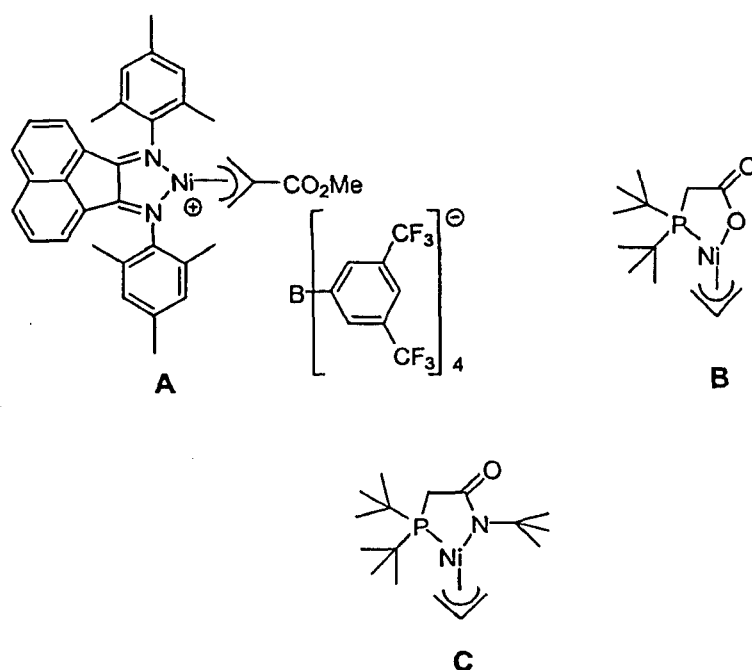
实施例	温度 ℃	E 压力 MPa	丙烯酸甲酯 (vol%)	B(C ₆ F ₅) ₃ (mol 当量/Ni)	分离的 产量(g)	Wt%均聚 物 MA	共聚物中的 Mo1% MA	支链 CH ₃ /1000CH ₂	Mw	Mw/Mn
653	100	4.1	20.0	200	0.7	65.65	1.60	32.3	2353	1.96
654	140	6.9	5.0	100	13.5	3.26	0.68	88.1	6273	2.11
655	100	6.9	5.0	200	3.67	0.01	0.57	33.0	17478	2.02
656	140	6.9	5.0	300	24.96	2.22	0.31	86.7	6031	2.00
657	100	6.9	20.0	300	0.72	14.46	1.17	59.2	4427	1.98
658	100	6.9	20.0	100	1.94	69.63	1.89	52.9	6494	2.33
659	140	6.9	20.0	200	7.3	48.59	1.41	86.9	3896	2.53
660	140	6.9	5.0	100	13.67	5.60	0.58	94.6	5850	2.15
661	100	6.9	20.0	100	1.85	74.44	1.96	37.1	5678	2.42
662	100	4.1	5.0	100	1.16	2.14	0.92	47.3	13332	1.97
663	100	4.1	5.0	300	1.59	2.13	1.04	46.2	11085	2.07
664	120	5.5	12.5	100	6.05	22.72	1.69	56.0	5888	1.95
665	120	4.1	5.0	200	7.59	2.71	0.88	68.8	7429	2.03
666	100	5.5	5.0	200	2.74	1.53	0.76	37.3	13347	2.02
667	140	4.1	5.0	200	14.44	6.91	1.00	99.2	4192	2.36
668	140	4.1	20.0	300	4.86	54.01	3.20	97.4	2298	1.99
669	140	4.1	20.0	100	4.0	74.77	1.15	121.5	2144	2.17
670	100	4.1	5.0	100	1.47	7.61	1.24	45.2	11389	2.57
671	100	4.1	5.0	300	2.58	1.82	0.64	42.1	8923	2.25
672	100	4.1	12.5	200	0.71	13.88	1.93	43.2	4858	1.82
673	140	4.1	20.0	100	4.6	75.97	2.60	110.5	2200	3.07

实施例 674 - 769

所有反应均在氮气气氛下进行。添加剂从商业来源获得并原样使用。溶剂以无水形态购买并从 P_2O_5 (氯苯)、苯酮羧基钠 (THF)、 CaH_2 (乙腈) 蒸馏获得, 或原样使用 (TCB、甲醇)。

添加剂作为 THF (实施例 674 - 722)、乙腈 (实施例 723 - 739)、甲醇 (实施例 740 - 754) 和水 (实施例 755 - 758) 中的溶液 (0.0375M) 制备。这些溶液在用涂有 Teflon[®] 衬底的硅氧烷隔膜覆盖的小玻璃瓶中制备, 以保持惰性气氛和避免蒸发。

所用镍化合物如下。



一般聚合方法: 在氮气吹扫的干燥箱中, 向隔膜密封的 2mL 玻璃小瓶中加入 150 μ L 或 750 μ L 添加剂溶液 (0.0375M)。除去隔膜盖并在氮气气流下除去溶剂, 在真空腔中干燥试样 20min。通过称重固体 (0.0056mmol 或 0.028mmol), 将实施例 763 - 773 的添加剂直接加入分开的 2mL 玻璃小瓶中。将催化剂 A、B 或 C 的溶液 (3mL THF) 加入小瓶中并重新加盖密封。催化剂 B 和 C 可含有 0 - 2 当量的 LiCl, 并假设用 1 当量来计算分子量。除去隔膜盖并在氮气气流下除去溶剂, 在真空腔中干燥试样 20min。重新加盖密封小瓶。向每个小瓶中加入 0.300mL 包含溶剂、助催化剂和丙烯酸酯单体 (如果有的话) 的聚合反应溶液。将每个小瓶置于高压反应器中, 并用乙烯加压到要求的压

力和温度共 18 小时。对于乙烯聚合反应实验，在加热的（约 50℃）真空腔中除去每个小瓶中的挥发性成分。对小瓶称重，减去小瓶的皮重，计算生成的聚合物的重量（不考虑催化剂残留）。对于乙烯共聚反应实验，对小瓶直接称重并减去小瓶的皮重，计算生成聚合物的相对重量（不减去溶剂、单体和催化剂残留的重量）。制备的聚合物的量（以 g 计）列于表 67 中。聚合反应条件如下。

条件 1

催化剂 B 与 5 当量添加剂和 0.300mL 氯苯。聚合反应在室温和 6.9MPa 乙烯中进行 18 小时。

条件 2

催化剂 B 与 1 当量添加剂、5 当量 $B(C_6F_5)_3$ 和 0.300mL 氯苯。聚合反应在室温和 1.0MPa 乙烯中进行 18 小时。

条件 3

催化剂 B 与 5 当量添加剂、1 当量 NaBAF 和 0.300mL 氯苯溶液（氯苯溶液含有 2.5vol% 的二乙醚）。聚合反应在室温和 6.9MPa 乙烯中进行 18 小时。

条件 4

催化剂 A 与 1 当量添加剂、5 当量 $B(C_6F_5)_3$ 、5 当量 $LiB(C_6F_5)_4$ 和 0.300mL TCB 溶液（该 TCB 溶液含有 20vol% 的 EGPEA）。聚合反应在 100℃和 6.9MPa 乙烯中进行 18 小时。

条件 5

催化剂 B 与 1 当量添加剂、5 当量 $B(C_6F_5)_3$ 、5 当量 $LiB(C_6F_5)_4$ 和 0.300mL 1,2,4-TCB 溶液（该 1,2,4-TCB 溶液含有 20vol% 的 EGPEA）。聚合反应在 100℃和 6.9MPa 乙烯中进行 18 小时。

条件 6

催化剂 A 与 5 当量添加剂、5 当量 $LiB(C_6F_5)_4$ 和 0.300mL TCB 溶液（该 TCB 溶液含有 20vol% 的 EGPEA）。聚合反应在 100℃和 6.9MPa 乙烯中进行 18 小时。

条件 7

催化剂 C 与 1 当量添加剂、5 当量 $B(C_6F_5)_3$ 和 0.300mL 氯苯。聚合反应在室温和 3.5MPa 乙烯中进行 18 小时。

表 67

实施例	条件	1	2	3	4	5	6	7
	添加剂							
674	4-氯苯基硼酸	0.090	0.568	0.123	0.635	0.707	0.428	0.125
675	氯化铝	0.296	0.076	0.138	0.472	0.405	0.100	0.261
676	异丙醇铝	0.009	0.188	1.000	0.668	0.597	0.430	0.177
677	酚铝	0.020	0.706	0.482	0.614	0.694	0.412	0.175
678	三(2,2,6,6-四methyl-3,5-庚二酸)铝	0.105	0.067	0.059	0.572	0.612	0.422	0.133
679	三仲丁醇铝	0.028	0.169	0.348	0.691	0.691	0.439	0.162
680	三氟化硼叔丁基甲基醚	0.187	0.814	0.256	0.684	0.736	0.414	0.312
681	乙酸铜 (I)	0.004	0.402	0.011	0.680	0.749	0.409	0.150
682	溴化铜 (I)	0.005	0.426	0.032	0.671	0.667	0.423	0.134
683	乙酸铜 (II)	0.009	0.296	0.013	0.685	0.681	0.429	0.073
684	溴化铜 (II)	0.005	0.174	0.012	0.602	0.456	0.390	0.123
685	氯化铜 (II)	0.004	0.218	0.072	0.603	0.137	0.449	0.146
686	三氟甲烷磺酸铜 (II)	0.057	0.052	0.042	0.618	0.789	0.460	0.073
687	二氯化二丁基锡	0.011	0.414	0.209	0.623	0.559	0.431	0.126
688	二乙酸二丁基锡	0.012	0.525	0.324	0.501	0.775	0.424	0.107
689	二乙基(3-吡啶基)甲硼烷	0.008	0.392	0.018	0.654	0.752	0.433	0.249
690	氟化二苯基硼	0.330	0.237	0.471	0.685	0.759	0.478	0.249
691	二苯基锌	0.011	0.431	0.242	0.499	0.571	0.432	0.635
692	三氟甲烷磺酸铜 (III)	0.494	0.094	0.598	0.532	0.767	0.445	0.257
693	三氟甲烷磺酸锂	0.018	0.532	0.019	0.694	0.765	0.451	0.152
694	四苯基硼酸钠	0.237	0.081	0.046	0.610	0.775	0.494	0.183

表 67(续)

实施例	条件	1	2	3	4	5	6	7
	添加剂							
695	乙酸锡 (II)	0.015	0.233	0.385	0.453	0.454	0.416	0.089
696	溴化锡 (II)	0.104	0.461	0.410	0.548	0.430	0.423	0.112
697	氟化锡 (II)	0.001	0.568	0.028	0.648	0.734	0.439	0.179
698	三苯基甲硼烷	0.014	0.536	0.032	0.645	0.725	0.456	0.258
699	三(4-乙氧基苯基)铋	0.019	0.095	0.035	0.620	0.742	0.438	0.145
700	三(二甲氧基)甲硼烷	0.002	0.109	0.022	0.639	0.735	0.421	0.116
701	溴化铋 (II)	0.381	0.104	0.291	0.588	0.519	0.436	0.211
702	氯化铋 (II)	0.207	0.106	0.196	0.538	0.483	0.434	0.121
703	1-萘硼酸	0.010	0.090	0.044	0.706	0.795	0.517	0.092
704	苯基硼酸	0.011	0.082	0.204	0.622	0.688	0.522	0.147
705	三苯基铋	0.015	0.054	0.025	0.560	0.719	0.429	0.248
706	碘化铋 (II)	0.030	0.100	0.028	0.504	0.411	0.438	0.156
707	四(对甲基)硼酸钠	0.064	0.327	0.024	0.703	0.839	0.470	0.142
708	硝酸铵铋 (IV)	0.019	0.094	0.026	0.609	0.425	0.440	0.123
709	2-甲氧基苯基硼酸	0.009	0.121	0.392	0.690	0.762	0.490	0.120
710	4-氟苯基硼酸	0.049	0.825	0.144	0.705	0.757	0.528	0.109
711	4-甲氧基苯基硼酸	0.016	0.574	0.121	0.732	0.786	0.494	0.104
712	乙酰丙酮化铝	0.017	0.088	0.019	0.644	0.664	0.432	0.115
713	六氟乙酰丙酮化铝	0.153	0.479	0.562	0.654	0.716	0.445	0.071
714	三氟甲磺酸铝	0.021	0.078	0.027	0.633	0.594	0.422	0.105
715	二甲基苯胺四双(五氟苯基)硼酸盐	0.210	0.852	0.548	0.638	0.713	0.403	0.308

表 67 (续)

实施例	条件	1	2	3	4	5	6	7
	添加剂							
716	四(五氟苯基)硼酸锂二乙醚配合物	0.064	0.967	0.037	0.667	0.736	0.461	0.138
717	三氟甲烷磺酸锂(III)水合物	0.672	0.094	0.242	0.660	0.484	0.453	0.087
718	乙酞丙酮锡(II)	0.079	0.253	0.424	0.358	0.450	0.423	0.233
719	六氟乙酞丙酮锡(II)	0.231	0.260	0.608	0.429	0.417	0.431	0.372
720	对甲基苯基硼酸	0.010	0.632	0.221	0.669	0.749	0.509	0.128
721	三(4-甲基苯基)砷	0.016	0.191	0.028	0.689	0.736	0.428	0.143
722	三苯基铝	0.670	0.370	0.418	0.664	0.513	0.430	1.036
723	酚铝(III)	0.003	0.552	0.039	0.664	0.774	0.452	0.420
724	氟化铈(III)	0.002	0.597	0.038	0.603	0.714	0.435	0.177
725	溴化铜(I)	0.047	0.279	0.133	0.625	0.463	0.449	0.217
726	氯化铜(I)	0.009	0.193	0.147	0.683	0.517	0.464	0.158
727	碘化铜(I)	0.118	0.642	0.030	0.655	0.684	0.453	0.136
728	乙酸铜(II)	0.007	0.201	0.010	0.663	0.686	0.418	0.055
729	溴化铜(II)	0.009	0.091	0.015	0.661	0.419	0.429	0.088
730	氯化铜(II)	0.005	0.185	0.012	0.741	0.435	0.419	0.111
731	三氟甲烷磺酸铜(II)	0.018	0.061	0.022	0.739	0.833	0.459	0.065
732	氯化钐(III)	0.003	0.437	0.140	0.699	0.727	0.432	0.143
733	三氟甲烷磺酸锡(II)	0.849	0.084	0.661	0.421	0.530	0.442	0.106
734	氯化镱(III)	0.151	0.101	0.060	0.442	0.351	0.377	0.212
735	三氟甲烷磺酸锌(II)	0.651	0.364	0.529	0.652	0.599	0.444	0.172
736	三氟甲烷磺酸铽(III)	0.561	0.105	0.234	0.723	0.564	0.463	0.169

表 67 (续)

实施例	条件	1	2	3	4	5	6	7
	添加剂							
737	氧化锡 (II)	0.002	0.656	0.028	0.699	0.766	0.450	0.145
738	三氟甲烷磺酰亚胺	0.014	0.299	0.019	0.714	0.760	0.438	0.107
739	三氟甲烷磺酸钙 (II)	0.335	0.101	0.057	0.728	0.783	0.454	0.125
740	氯化钾 (III)	1.028	0.091	0.491	0.635	0.418	0.167	0.202
741	氯化铜 (II)	0.008	0.072	0.014	0.780	0.428	0.444	0.085
742	三氟甲烷磺酸铜 (II)	0.018	0.065	0.017	0.709	0.844	0.449	0.086
743	氯化铜 (III)	1.143	0.085	0.634	0.643	0.469	0.448	0.133
744	三氟甲烷磺酸铜 (III)	0.420	0.124	0.332	0.613	0.726	0.417	0.116
745	三氟甲烷磺酸镁 (II)	0.342	0.125	0.499	0.644	0.744	0.458	0.129
746	三氟甲烷磺酸钐 (III)	0.469	0.082	0.401	0.637	0.270	0.444	0.118
747	三氟甲烷磺酸锡 (II)	0.681	0.094	0.933	0.464	0.507	0.440	0.090
748	硼酸三乙醇胺	0.010	0.128	0.013	0.494	0.583	0.426	0.081
749	三氟甲烷磺酸钐 (III)	0.717	0.095	0.599	0.727	0.685	0.455	0.124
750	四(1-咪唑基)硼酸钠	0.012	0.746	0.019	0.476	0.432	0.437	0.120
751	三氟甲烷磺酸铈 (III)	0.506	0.091	0.313	0.751	0.563	0.468	0.111
752	三氟甲烷磺酰亚胺	0.012	0.363	0.017	0.738	0.779	0.446	0.077
753	乙酰丙酮锡 (II)	0.006	0.079	0.011	0.451	0.361	0.430	0.104
754	三氟乙酸铜 (III)	0.882	0.130	0.428	0.489	0.720	0.427	0.200
755	氯化钐 (III)	0.015	0.267	0.270	0.421	0.418	0.438	0.138
756	氯化锡 (II)	0.018	0.581	0.350	0.616	0.755	0.440	0.169
757	三氟甲烷磺酸铈 (III)	0.277	0.107	0.248	0.699	0.536	0.465	0.105

表 67 (续)

实施例	条件 添加剂	1	2	3	4	5	6	7
758	三氟甲烷磺酸钙 (II)	0.020	0.300	0.085	0.712	0.745	0.457	0.140
759	四(五氟苯基)硼酸锂二乙醚配合物	0.074	0.233	0.028	0.700	0.709	0.469	0.199
760	四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸钠	0.094	0.135	0.068	0.664	0.753	0.442	0.191
761	四(五氟苯基)硼酸二甲苯胺	0.220	0.167	0.431	0.662	0.758	0.433	0.114
762	$[\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3]^-^a$	1.689	0.232	1.640	0.783	0.798	0.785	1.356
763	$\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}_6\text{F}_5)_4]^b$	0.747	0.049	0.121	0.646	0.617	0.429	0.238
764	$\text{AlMe}_3 \cdot \text{THF}^c$	0.395	0.090	0.316	0.297	0.383	0.424	0.301
765	$\text{AlMe}(2,6\text{-叔丁基-4-Me}(\text{OC}_6\text{H}_3)_2)^{d,e,h}$	0.450	0.462	0.846	0.654	0.608	0.421	0.303
766	$\text{Al}-(\text{异丁基})_2(\text{OC}_6\text{F}_5)^e$	1.132	0.247	1.385	0.720	0.799	0.299	0.630
767	无添加剂	0.011	0.502	0.032	0.686	0.755	0.412	0.249
768	三苯基硼 硼酸 ^{f,i}	0.174	0.447	0.049	0.680	0.829	0.571	0.208
769	三苯基硼		0.610	0.648	0.685	0.625	0.429	0.268

表 67 的脚注:

用于 762-766 和 768 的添加剂通过文献中的方法合成: a) WO 0011006 中的制备方法的修正; b) Y. Sun, et al., *Organometallics*, vol. 19, p. 1625 (2000); c) V. Srinani, et al., *Organometallics*, vol. 8, p. 827 (1989); d) M. Skowronska-Ptasinska, et al., *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 160, p. 403 (1978); e) D. G. Hendershot, et al., *Organometallics*, vol. 10, p. 1917 (1991); f) S. R. Bahr and P. Boudjouk, *Journal of Organic Chemistry*, vol. 57, p. 5545 (1992)。在以下实验中进行添加剂替代: g) 条件 4-7 添加剂是通过文献 T. J. Barbarich, Thesis, 1998, Colorado State University 中的方法合成的 $\text{Li}[\text{Al}(\text{OCPh}(\text{CF}_3)_2)_4]$; h) 条件 5-7。

表 68

用 0.02mmol 催化剂, 40 当量 $B(C_6F_5)_3$, 8mL TCB, 2mL HA,
在 120℃和 6.9MPa E 下共聚反应 18h

实施 例	催化 剂	Sm (OTf) ₃	产量 g	#Me/ 1000CH ₂	Mol% 共聚单体	熔点 ℃ (ΔH _f)	Mw/PDI
770	5	1 当量	1.429	28	0.6	118 (96.0)	9859/8.8
771	21	1 当量	8.184	31	1.28 (¹³ C) 0.40IC 0.88EG	112 (182.7)	1628/2.4
772	39	0 当量	0.216	28	0.8	111 (158.3) 97	Bimodal 第一 497946/2.3 第二 MP=887

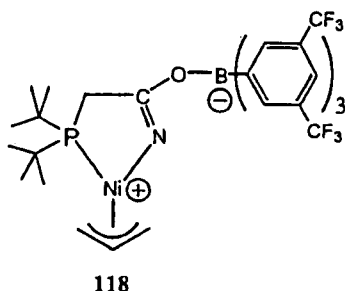
表 69

用 0.02mmol 催化剂, 40 当量 $B(C_6F_5)_3$, 20 当量 $LiB(C_6F_5)_4$, 8mL TCB,
2mL HA, 在 120℃和 6.9MPa E 下共聚反应 18h

实施 例	催化 剂	产量 g	#Me/ 1000CH ₂	Mol% 共聚单体	熔点 ℃ (ΔH _f)	Mw/PDI
773	5	3.998	10	0.54 (¹³ C) 0.25IC, 0.29EG	124 (209.5)	3567/2.2
774	7	1.075	19	0.38 (¹³ C) 0.19IC, 0.19EG	112 (191.2)	1405/1.8
775	6	1.253	13	0.53 (¹³ C) 0.25IC, 0.28EG	122 (190.6)	11123/10.8
776	2	0.461	9	0.41 (¹³ C) 0.20IC, 0.21EG	125 (186.6)	22311/10.8
777	26	0.897	11	0.61 (¹³ C) 0.39IC, 0.22EG	118 (172.3)	3595/2.1

表 70
对 EGPEA 共聚物的 ^{13}C NMR 支链分析

实施例	总 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+ &EOC	Am+ &EOC	Bu+ &EOC
773	10.0	1.8	1.3	0.1	1.5	8.4	6.7	6.8
774	18.7	3.8	1.8	0.4	0.7	11.6	11.7	12.8
775	12.7	2.0	1.6	0.4	0.7	7.9	8.2	8.6
776	9.2	1.8	2.0	0.5	1.4	7.8	4.3	4.9
777	11	1.5	2.5	0.4	1.1	8.2	6.9	6.8



实施例 778

118 的合成

在干燥箱中，将 0.300g 40 和 0.487g 三(3,5-双(三氟甲基))甲硼烷溶解在 25mL 甲苯中。在室温下搅拌混合物 1h。通过 Celite® 过滤混合物并蒸发掉溶剂。得到棕色固体 (0.160g)。通过缓慢蒸发 40 的二氯甲烷/己烷溶液得到单晶体。X 线单晶分析证实了该催化剂的两性离子结构。

表 71

用 0.02mmol 催化剂，TCB 与极性单体的总体积为 10mL，
在 80℃和 3.4MPa 乙烯压力下的共聚反应

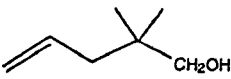
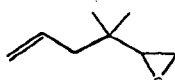
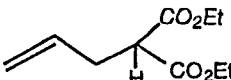
实施例	催化剂	$B(C_6F_5)_3$ 当量	极性单体	极性单体 体积 (mL)	产量 g
				2	
779	2	40		3	0.010
780	118	0		3	0.345
781	2	40	$CH_2=CH(CH_2)_2C(O)CH_3$	3	0.020
782	2	40		3	0.556
783	2	40	$CH_2=CH(CH_2)_7C(CH_2O)_3CCH_3$	3	10.269

表 72

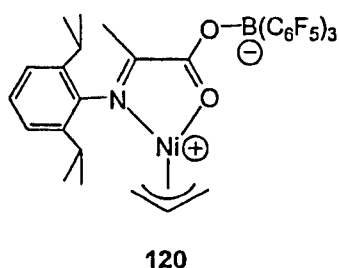
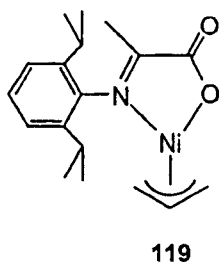
用 0.01mmol 催化剂，20 当量 $LiB(C_6F_5)_4$ ，10mL TCB，
在 60℃和 3.4MPa 乙烯压力下的乙烯共聚反应 18h

实施例	催化剂	产量 g	#Me/ 1000CH ₂	熔点 ℃ (ΔH_f)	Mw/PDI
784	2	1.842	8	126 (166.2)	35425/2.8
785	6	1.698	5	128 (172.7)	43111/2.2
786	5	4.377	16	123 (173.9)	17351/3.0
787	7	9.143	70	105 (157.2)	1636/4.3
788	30	0.281	17	123 (195.5)	12383/9.6

表 73

用 0.02mmol 催化剂, 40 当量 $B(C_6F_5)_3$, 10mL TCB,
在 100℃和 2.8MPa 乙烯/CO (9:1 摩尔比) 下的乙烯/CO 共聚反应 16h

实施例	催化剂	产量 (g)
789	21	0.345
790	2	0.108
791	5	0.201
792	4	0.024
793	40	0.480



这些化合物的合成可参见前文引用的美国专利申请 (2001 年 5 月 31 日同时申请, 申请人参考号 CL1655 US NA) 和美国临时专利申请 (2001 年 5 月 31 日同时申请, 申请人参考号 CL1744 US PRV1) (本文全文参照引用)。

表 74

用 0.02mmol 催化剂, 40 当量 $B(C_6F_5)_3$, 6mL TCB, 4mL HA,
在 100℃和 6.9MPa E 下共聚 18h

实施例	催化剂	产量 g	#Me/ 1000CH ₂	聚合物中的 Mol%HA	熔点(℃) [ΔH _f]	Mw/ PDI	TON E/HA
794	120	2.067*	24	3.9	106 [120]	7664/2.3	3009/121

*除 2.067g 共聚物外, 还生成了 HA 均聚物 (0.567g)。

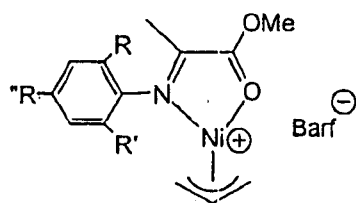
表 75

用 0.02mmol 催化剂, 40 当量 $B(C_6F_5)_3$, 6mL TCB, 4mL HA 或 EGPEA,
在 120℃ 和 6.9MPa E 下共聚 18h

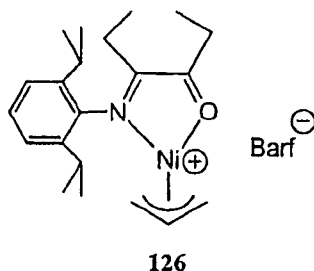
实施 例	催化 剂	共聚单体 (mol%)	产量 g	#Me/ 1000CH ₂	熔点(℃) [ΔH _f]	Mw/ PDI	TON E/共聚单体
795	120	HA (4.4)	2.543*	29	97[86.3]	6688/2.7	3587/170
796	120	EGPEA (2.0)	3.182**	22	100[88.8]	9821/3.3	4989/100

*含有 HA 的 2.543g 共聚物和 0.772g 均聚物

**含有 EGPEA 的 3.182g 共聚物和 1.963g 均聚物



121. R, R' = iPr; R'' = H
 122. R, R' = Me; R'' = H
 123. R, R', R'' = Me
 124. R, R'' = Me; R' = Cl
 125. R, R' = Me; R'' = Br



127

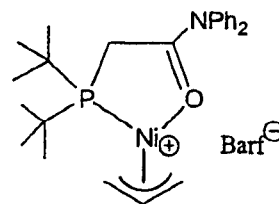


表 76

用 0.02mmol 催化剂, 40 当量 $B(C_6F_5)_3$, 20 当量 $LiB(C_6F_5)_4$, 6mL TCB, 4mL HA,
在 100℃ 和 6.9MPa E 下的 E/HA 共聚反应 18h

实施 例	催化剂	聚合物中 的 Mol%HA	产量 g	#Me/ 1000CH ₂	熔点(℃) [ΔH _f]	Mw/ PDI	TON E/共聚单体
797	121	2.3	0.356 ^a	13	122(138.6)	4864/2.6	477/11
798	126	0.2 ^b	0.403 ^c	3	126(181.4)	19918/8.0	659/6

^a 含有 HA 的 0.302g 共聚物和 0.054g 均聚物

^b 使用 1mL HA, 而不是 4mL

^c 含有 HA 的 0.380g 共聚物和 0.023g 均聚物

表 77

用 0.02mmol 催化剂, 40 当量 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, 20 当量 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, 8mL TCB, 2mL HA,
在 100℃ 和 6.9MPa E 下共聚 18h

实施例	催化剂	产量 g ^a	#Me/ 1000CH ₂	聚合物中 的 Mol%HA	熔点(℃) [ΔH _f]	Mw/ PDI
799	121	1.750	27	0.8	124 (160.1)	10049/3.47
800	122	1.710	26	1.2	118 (176.1)	3422/2.42
801	123	0.834	34	1.8	120 (147.9)	3605/1521
802	124	0.478	52	2.2	95 (132.9)	2392/2.37
803	125	0.804	36	1.8	119 (153.5)	3275/2.40
804	127 ^b	4.257	8	1.1	123 (158.1)	7725/1.97

^a 所有共聚物产物含有少量 HA 的均聚物

^b 使用了 20 当量 NaBArF , 而不是 20 当量 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$; 用甲苯作溶剂, 而不是用 TCB。

实施例 805 - 833

将包含催化剂、溶剂、丙烯酸酯和助催化剂的反应混合物装入充满氮气的干燥箱中, 并置于 50mL 的不锈钢压力容器中。加上搅拌棒并密封容器, 充入要求压力的乙烯, 从干燥箱中取出。加热并搅拌容器, 保持反应期间的乙烯压力恒定。

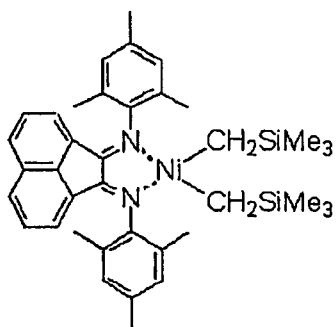


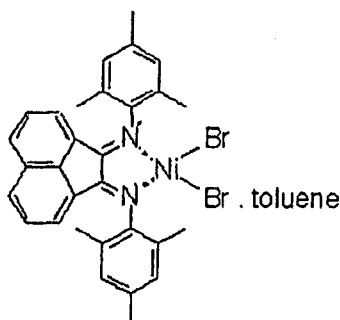
表 78

实施例	催化剂	mmol Ni	NaBArF 当量	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	C ₆ H ₅ Cl mL	EGPEA mL	时间 h	温度 ℃	产量	Kg/g Ni	Mw	Mol% EGPEA
805	45	0.001659	166	767	15	1.5	66	~127	15.74	161	13761	0.36/0.40
806	45	0.001875	150	680	15.5	MA1.0	18	~124	4.65	42		0.43
807	45	0.0015	188	850	15	2.1	63	125	10.9	124		0.45/0.47
808	45	0.0015	188	850	15	1.5	63	117	3.3	38	9948	0.7
809	76	0.0015	188	850	15	1.5	17	125	2.3	26	19213	0.6
810	76	0.0015	188	850	15	1.5	17	120	1.9	22	30124	低
811	128	0.0015	188	850	15	1.5	17	80	4.5	51	39600	低(0.2-0.3)
812	128	0.00075	380	1700	17	2.1	18	82	1.34	31		低
813	74	0.00125	225	1017	15tol.	MA1.0	66	120	2.82	38		
814	45	0.0015	188	850	15	1.5	18	120	4.65	51	12758	0.5
815	45	0.0015	188	850	15	MA1.0	72	123	7.3	83	32036	0.24(13C)
816	128	0.0015	188	850	15	MA1.0	72	100	4.2	48	13082	0.29(13C)
817	51	0.0015	188	850	15	1.5	18	120	0.7	8	20294	0.3
818	45	0.0015	188	850(A1+B-) ^a	15	1.5	18	120	4.1	47	12133	0.3
819	45	0.0015	188	430(A1+B-) ^a	16	1.5	18	120	2.8	32	14634	0.6
820	45	0.0015	188	850	15	1.5	18	122	3.5	40		
821	45	0.0015	188	850	15	MA2	66	122	8.5	97	13162	0.41(13C)
822	45	0.0015	188	850	15	MA3	17	123	4.9	56	8305	0.88(13C)

表 78 (续)

实施例	催化剂	mmol Ni	NaBARF 当量	B(C ₆ F ₅) ₃ 当量	C ₆ H ₅ Cl mL	EGPEA mL	时间 h	温度 °C	产量	Kg/g Ni	Mw	Mol% EGPEA
823	74	0.0015	188	850	15	MA 2	125	125	4.1	47	23003	
824	45	0.0015	188	MAO 1mL	15	1	18	125	4.4	50	10011	低
825	45	0.0015	188	MAO 0.3mL	15	1.5	18	100	4.2	48		0.29
826	45	0.0015	188 LiB ^b	850	15	1.5	18	122	2.9	33		0.53
827	45	0.0015	188 LiB	MAO 0.2mL	15	1.5	18	100	1	11	12507	0.52
828	45	0.0015	188 LiB	MAO 0.3mL	15	1.5	18	100	1.3	15	11851	0.63
829	45	0.0015	188	MAO 0.3mL	15	1.5	18	100	6.6	75	20849	0.27
830	74	0.0015	188	1300	15	MA 3	115	120	3.4	39	15103	0.56
831	40	0.00166	170	766	15	1.5	18	~118	5.94	61		0.5*
832	21	0.00166	170	766	16	1.5	18	~125	3.74	38		~0.5
833	40	0.0015	188	850	15	1.5	66	123	5.2	59		1.2*

^aAl(OEt)₂(Me₂)BMe(C₆F₅)₃. ^bLiB = Li(B(C₆F₅)₂Et)₂O, 用于代替 NaBARF. °链中和链端的丙烯酸酯。MA = 丙烯酸甲酯; MAO = MMAO - 12 (甲苯中的 12.9wt%Al, Akzo-Nobel); 在甲磺酸前加入 EGPEA。

实施例 829 - 846

129

载体的制备

载体 A: 在充满氮气的干燥箱中, 将脱了水的、喷雾干燥的球形二氧化硅 (2g, Grace XPO-2402, 脱水到 $\sim 1\text{mmol OH/g}$ 二氧化硅) 放入 6mL 干甲苯中, 并加入 AlMe_3 (3mL, 2M 在己烷中, Aldrich)。摇晃搅拌浆料 30min, 然后过滤固体, 用戊烷清洗并真空干燥。

载体 B: 在充满氮气的干燥箱中, 将喷雾干燥的球形二氧化硅 - 氧化铝 (1g, Grace MS 13-1.10, 在 500°C 下脱水) 放入 6mL 干甲苯中, 并加入 AlMe_3 (1.8mL, 2M 在己烷中, Aldrich)。摇晃搅拌浆料 30min, 然后过滤固体, 用戊烷清洗并真空干燥。

催化剂的制备

催化剂 I: 将载体 A (0.5g) 加入 45 (76mg, 0.05mmol) 在无水甲苯中的溶液中。摇晃搅拌浆料 30min, 然后从棕色滤液中过滤出固体, 并真空干燥。

催化剂 II: 将二氧化硅支撑的 MAO (Albemarle Corp., 18wt%Al 在球形二氧化硅上) 加入 45 (76mg, 0.05mmol) 和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.133g, 5 当量) 的无水甲苯溶液中。摇晃搅拌浆料 30min, 然后从黑色/棕色滤液中过滤出固体, 并真空干燥。ICP: %Ni = 0.43%。

催化剂 III: 将载体 A (0.5g) 加入 45 (76mg, 0.05mmol) 和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (0.133g, 5 当量) 的无水甲苯溶液中。摇晃搅拌浆料 30min, 然后从绿色/棕色滤液中过滤出固体, 并真空干燥。ICP: %Ni = 0.42%。

催化剂 IV: 在充满氮气的干燥箱中, 将喷雾干燥的球形二氧化硅 - 氧化铝 (0.5g, Grace MS 13-1.10, 在 500°C 下和氮气流中脱水) 放入无水甲苯 (8mL) 中并加入 45 (38mg, 0.025mmol)。摇晃搅拌浆

料 30min 后过滤出橙棕色固体，用甲苯清洗，最后用戊烷清洗，并真空干燥。ICP: %Ni = 0.28%。

催化剂 V: 在充满氮气的干燥箱中，将喷雾干燥的球形二氧化硅-氧化铝 (0.5g, Grace MS 13-1.10, 在 500℃ 下和氮气流中脱水) 放入无水二氯甲烷 (8mL) 中并加入 129 (16mg, 0.022mmol)。摇晃搅拌浆料 45min 后过滤出橙色固体，用甲苯清洗，最后用戊烷清洗，并真空干燥。ICP: %Ni = 0.24%。

催化剂 VI: 将载体 B (0.25g) 加入 45 (19mg, 0.013mmol) 的无水甲苯溶液中。摇晃搅拌浆料 45min，然后从深绿色滤液中过滤出固体，用甲苯清洗并真空干燥。

催化剂 VII: 将载体 A (0.25g) 加入 45 (19mg, 0.013mmol) 的无水甲苯溶液中。摇晃搅拌浆料 45min，然后从浅棕色滤液中过滤出固体，用甲苯清洗并真空干燥。

催化剂 VIII: 将二氧化硅支撑的 MAO (0.25g, Albemarle, 18wt%Al) 加入 45 (19mg, 0.013mmol 在 10mL 中) 的甲苯溶液中。摇晃搅拌浆料 30min，然后从蓝色滤液中过滤出固体，用甲苯清洗并真空干燥。ICP: %Ni = 0.36%。

催化剂 IX: 将载体 B (0.25g) 加入 45 (19mg, 0.013mmol) 的无水甲苯溶液中。加入 $B(C_6F_5)_3$ (56mg, Boulder Scientific) 并摇晃搅拌浆料 30min，然后从棕色滤液中过滤出固体，用甲苯清洗并真空干燥。ICP: %Ni = 0.28%。

催化剂 X: 将载体 A (0.25g) 加入 45 (19mg, 0.013mmol) 的无水甲苯溶液中。摇晃搅拌浆料 60min，然后从绿色滤液中过滤出棕色固体，用甲苯清洗并真空干燥。

催化剂 XI: 将载体 A 加入 45 (19mg, 0.013mmol) 的无水甲苯溶液中。摇晃搅拌浆料 60min，然后从橙色滤液中过滤出橙色固体，用甲苯清洗并真空干燥。

催化剂 XII: 将载体 A (0.25g) 加入 129 (9.6mg, 0.013mmol) 的无水甲苯溶液中。摇晃搅拌浆料 60min，然后从粉红色滤液中过滤出灰色固体，用甲苯清洗并真空干燥。

催化剂 XIII: 将载体 A (0.25g) 加入 40 (5.6mg, 0.013mmol) 的无水甲苯溶液中。摇晃搅拌浆料 60min，然后从橙色滤液中过滤出

橙色固体，用甲苯清洗并真空干燥。

催化剂 XIV：将载体 A (0.25g) 加入 21 (4.5mg, 0.013mmol) 的无水甲苯溶液中。摇晃搅拌浆料 60min，然后从滤液中过滤出米色固体，用甲苯清洗并真空干燥。

乙烯与 EGPEA 的共聚反应¹

将固体催化剂和助催化剂成分（催化剂 ~ 0.004mmol, 0.177g NaBAF, 和非必需的 B(C₆F₅)₃）加入玻璃插入物中。最后加入溶剂（无水氯苯, 9mL）和 EGPEA (1mL, 通过碱性氧化铝过滤, Aldrich)，并将插入物置于金属压力容器中。加入少量乙烯并将容器加热到 120℃，然后用乙烯加压到 6.9MPa 并搅拌 18h。此后冷却反应器，释放压力并将内容物置于甲醇中搅拌，以沉淀出聚合物产物。然后过滤聚合物，充分清洗并干燥。结果示于表 79 中。

表 79

实施例	催化剂 (mg)	B(C ₆ F ₅) ₃ 98 当量	AlMe (BTII) ₂ 20 当量	产量 g	%EGPEA ³ 掺入量	Kg PE/g Ni ¹
829	45 (5.8mg) ⁴	0.2g	—	6.6	0.5	28
830	45 (5.8mg) ⁴	0.2g	40mg	5.4	0.5	23
831	45 (5.8mg) ⁴	—	40mg	2.7	0.7 ²	11
832	VIII (77mg)	—	—	0.6	0.4	3
833	I (40mg)	0.2g	—	3.4	0.5	14
834	IV (77mg)	0.2g	—	5.3	0.4	22
835	V (77mg)	0.2g	—	2.1	0.5	9
836	X (80mg)	0.2g	—	3.6	0.7	15
837	XI (80mg)	—	40mg	3.0	0.8 ²	13
838	XII (80mg)	—	40mg	2.1	0.9 ²	9
839	XIII (80mg)	—	40mg	6.9	0.5	29
840	XIV (80mg)	—	40mg	0.1	0.3	0.5

¹ 基于制备催化剂时加入的镍的量计算。由于大量着色剂从载体上被清洗掉，该值代表最小活性，² 由于均聚物的存在，使得掺入量%的计算不准确，因此掺入%可能偏高，³ 由 120℃ 下 TCE-d₂ 中的 H-NMR 确定。⁴ 无载体。

在充满氮气的干燥箱中，将固体催化剂和助催化剂成分（2.5mg NaBAF，和非必需的 $B(C_6F_5)_3$ ）加入玻璃插入物中。最后加入溶剂（无水氯苯，0.25mL）和 EGPEA（0.05mL，通过碱性氧化铝过滤，Aldrich），并将插入物置于金属压力容器中。将容器密封并取出干燥箱，置于 6.9MPa 乙烯气氛下并加热到 110–120℃ 达 16h。容器冷却后打开，并将反应物用甲醇急冷，过滤聚合物，用甲醇清洗并干燥。结果示于表 80 中。

表 80

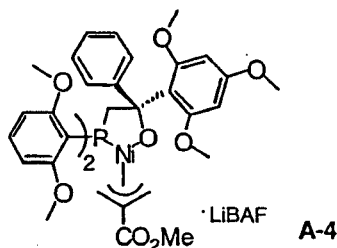
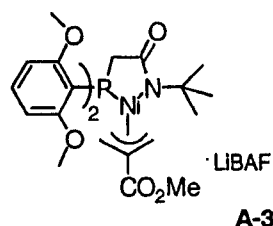
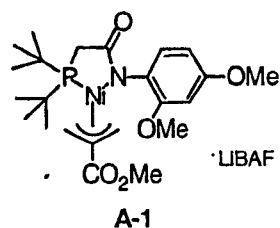
实施例	催化剂 (mmol)	产量 mg	%EGPEA ³ 掺入量	端基 Int:Term
841	45 ¹ (0.002)	0.36	1.5	9:1
842	II (0.002)	0.13	1.3	1:1.1
843	III (0.002)	0.13	1.9	1:1.1
944	45 ¹ (0.001)	0.22	1.5	2:1
845	VI (0.001)	0.08	1.9 ²	1:1.3
846	VII (0.001)	0.07	1.2	1:1.3

¹ 加入 20mg $B(C_6F_5)_3$ 作为活化剂。无载体。² 由于均聚物的存在，使得掺入量%的计算不准确，因此掺入%可能偏高。

实施例 847–850

表 81–86 中聚合反应的一般方法

聚合反应根据“一般聚合方法 A”进行。在某些分离的聚合物中存在不同量的丙烯酸酯均聚物。对于丙烯酸酯共聚物，聚合物产量用 g 表示，并包括主要的乙烯/丙烯酸酯共聚物的产量，以及形成的任何丙烯酸酯均聚物的产量。分子量通过 GPC 确定，除非另有说明。丙烯酸酯掺入量的 mol% 和总 Me 通过 ¹H NMR 谱确定，除非另有说明。丙烯酸酯掺入量的 mol% 一般是主要的 IC，除非另有说明。使用 (LiBArF) 的 $LiB(C_6F_5)_4$ 包括 2.5 当量的 Et_2O 。



2, 6-双-二甲氧基苯基锂由 14.18g (0.103mol) 1, 3-二甲氧基苯、77mL BuLi 在己烷中的 1.6M 溶液和在干二乙醚 (72mL) 中的 0.23mL N, N, N', N'-四甲基乙二胺来制备。在 0℃ 下加入二氯甲基膦 (5.0g, 0.04276mol), 在室温下搅拌反应混合物一夜。加入甲醇 (20mL), 减压浓缩混合物到其原有体积的约一半。过滤所得白色沉淀物, 并从甲醇中重结晶, 得到白色晶体双-(2, 6-二甲氧基苯基) 甲基-膦, 产率 48% (6.6g), 熔点 112.33℃。¹H NMR (CDCl₃) δ 1.75 (s, 3H, Me-P), 3.55 (s, 12H, Me-O), 6.4-7.2 (m, 6H, 芳族质子); ³¹P NMR (CDCl₃) δ -51.5ppm. LS/MS: 发现 m/w 为 321, 计算 m/w 为 321. Anal. 发现: C 64.30%; H 6.45%; 计算 C₁₇H₂₂O₄P: C 63.49%; H 6.85%。

A-3 的合成。双-(2, 6-二甲氧基苯基) 膦基-甲基锂 (2, 6-MeO-Ph)₂P-CH₂-Li (0.33g, 0.001mol) 从 7mL 双-(2, 6-二甲氧基苯基)-(甲基)膦的 equi-mol 量的 THF 溶液, 并加入含催化量的 TMEDA 的丁基锂在己烷中的 1.6M 溶液来制备。向反应混合物中加入在 3mL THF 中的异氰酸叔丁酯 (0.125g, 0.001mol), 然后搅拌 12h。然后向反应混合物中加入在 4mL THF 中的 0.24g (0.0005mol) 2-甲氧基羰基-烯丙基溴化镍二聚物 [(CH₂=C(CO₂Me)CH₂)Ni(μ-Br)]₂ 和 0.89g (0.001mol) NaBAF, 并搅拌一夜。第二天, 倒出溶剂并将残余物再溶解在二乙醚中。通过 Celite® 过滤溶液, 真空除去溶剂。得到粘稠的棕色产物 (0.92g)。³¹P NMR (CD₂Cl₂): 一个主峰在 26.49ppm。

A-1 和 A-4 的合成: 用与上述 A-3 类似的方式合成, 不同的是

用(叔丁基)₂PCH₂Li 作为合成 A-1 的碱, 和采用不同的亲电子试剂。
采用的亲电子试剂和化合物特征如下:

化合物	亲电子试剂	³¹ P NMR ^a (CD ₂ Cl ₂) δ
A-1	2,4-二甲氧基苯基异氰酸酯	60.6 ppm (主峰) 62.1 ppm (小峰)
A-4	2,4,6-三甲氧基二苯酮	22.5 (主峰)

^a 在某些情况下, 在 ³¹P NMR 谱中还存在其他小的共振峰。

表 81

乙烯均聚反应和乙烯/丙烯酸酯共聚反应 (18h)

实施 例	化合物 (mmol)	丙烯酸酯 mL (溶剂 mL)	B(C ₆ F ₅) ₃ (硼酸盐)	压力 MPa	温度 ℃	产量 g	丙烯酸酯 掺入量 mol%	M. W.	总 Me
847	A-1 (0.004)	EGPEA1 (对二甲 苯 9)	100 当量 (NaBAF 50 当量)	3.4	60	0.64	0.5 0.31C 0.2EG	M _p =13148; M _w =14087; M _n =6487; PDI=2.17	7.1
848	A-1 (0.02)	EGPEA1 (对二甲 苯 9)	20 当量 (NaBAF 10 当量)	1	60	0.09	1.4 0.71C 0.7EG	M _p =5447; M _w =8088; M _n =3454; PDI=2.17	13.3
849	A-3 (0.02)	无 (对二甲 苯 10)	10 当量 (无)	3.4	60	0.80	-	M _p =801; M _w =37894; M _n =500; PDI=75.77	119
850	A-4 (0.02)	无 (对二甲 苯 10)	10 当量 (无)	3.4	60	0.33	-	M _p =956; M _w =52382; M _n =817; PDI=64.09	76.4

表 82

乙烯/丙烯酸酯共聚反应 (0.004mmol 化合物, 18h, 100 当量 $B(C_6F_5)_3$,
50 当量 $LiB(C_6F_5)_4$, 1mL EGPEA, 9mL 对二甲苯

实施例	化合物	压力 MPa	温度 ℃	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 mol%	M. W.	总 Me
851	45	2.1	60	0.008	0.7	$M_n(^1H)$: 无烯烃	11.9
852	91	2.1	60	0.008	1.5	$M_n(^1H)$: 无烯烃	13.6
853	94	2.1	60	0.011	1.2	$M_n(^1H)$: 无烯烃	9.4
854 ^a	53	2.1	60	0.041	2.4	$M_n(^1H)$ =3528.3	24.7
					2.0IC		
					0.4EG		

^a 主要是 α -烯烃端基; 也存在某些内部的烯烃端基。

表 83

乙烯/E-10-U 共聚反应: 不同温度和压力 (0.02mmol 化合物;
2mL E-10-U; 8mL TCB; 40 当量 $B(C_6F_5)_3$; 18h)

实施例	化合物	压力 MPa	温度 ℃	产量 g	共聚单体掺 入量 mol%	M. W.
855	46	1	25	3.24	3.3	M_p =67355; M_w =74377; M_n =39452; PDI=1.89
856	46	3.4	60	11.14	2.8	M_p =67243; M_w =69152; M_n =34553; PDI=2.00
857	46	6.9	120	6.09	1.1	M_p =13731; M_w =20516; M_n =5477; PDI=3.75

表 84

乙烯/Zonyl TAN(ZTAN)共聚反应 (0.002mmol 化合物;
200 当量 $B(C_6F_5)_3$; 100 当量 NaBAF; 18h)

实施 例	化合物	ZTAN g (对二甲苯 mL)	压力 MPa	温度 ℃	产量 g	共聚单体 掺入量 mol%	M. W.	总 Me
858	45	2 (8)	6.9	120	17.90	微量	$M_p=11579$; $M_w=12467$; $M_n=4226$; PDI=2.95	Nd
859	45	3 (7)	4.1	80	0.613	0.52 (^{13}C NMR)	$M_p=24805$; $M_w=23507$; $M_n=10500$; PDI=2.24	20.3 ^a (^{13}C NMR)
860	45 (0.002)	3 (7)	6.9	100	1.75	0.30 (^{13}C NMR)	$M_p=20490$; $M_w=21489$; $M_n=10466$; PDI=2.05	27.4 ^b (^{13}C NMR)

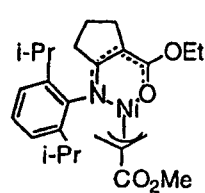
^a 由 ^{13}C NMR 谱确定的支链: 20.3 总 Me; 14.8Me; 1.9Et; 0.8Pr, 1.2Bu; 1.6Hex+和 eoc; 2.7Am+和 eoc; 2.8Bu+和 eoc。 ^b 由 ^{13}C NMR 谱确定的支链: 27.4 总 Me; 18.9Me; 2.9Et; 1.3Pr, 1.5Bu; 3.5Hex+和 eoc; 3.8Am+和 eoc; 4.2Bu+和 eoc。

表 85

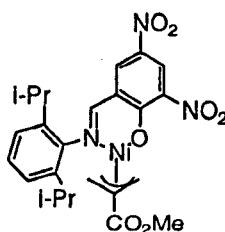
乙烯/丙烯酸酯/ α -烯烃三聚反应 (0.002mmol 化合物; 18h; 6.9MPa E;
120℃; 8mL 对二甲苯; 200 当量 $B(C_6F_5)_3$; 100 当量 NaBAF; α -烯烃:
1-己烯, 1-H; 10-十一碳烯酸乙酯, E-10-U)

实施例	化合物	丙烯酸酯 mL	α -烯烃 mL	产量 g	丙烯酸酯掺 入量 ^a mol%	E-10-U 掺 入量 ^a mol%	总 Me
861	45	EGPEA 1	1-H 1	1.64	0.57	注解 b	57.2 ^c
862	45	EGPEA 1	E-10-U 1	2.24	0.86	0.80	45.0 ^d
863	40	EGPEA 1	1-H 1	6.33	0.51 0.23IC 0.28EG	注解 b	11.7 ^e
864	40	EGPEA 1	E-10-U 1	3.48	0.42 0.21IC 0.21EG	0.33	8.7 ^f

^a 丙烯酸酯掺入量、E-10-U 掺入量和总 Me 均通过 ^{13}C NMR 谱确定。对于 1-H 三聚物, 丙烯酸酯掺入量通过假定该共聚物正好衍生自乙烯和丙烯酸酯来确定。^b 相对于乙基支链而言较大的丁基支链数与 1-己烯的掺入一致。^c 57.2 总 Me; 31.6Me; 7.2Et; 2.9Pr, 7.4Bu; 4.5Hex+和 eoc; 8.7Am+和 eoc; 15.4Bu+和 eoc; $Me_{sBu}=1.8\%$; $Et_{sBu}=16.4\%$ 。^d 45.0 总 Me; 23.8Me; 5.6Et; 6.6Pr, 2.3Bu; 4.1Hex+和 eoc; 0.7Am+和 eoc; 9.0Bu+和 eoc; $Me_{sBu}=2.7\%$; $Et_{sBu}=18.4\%$ 。^e 11.7 总 Me; 2.0Me; 0.8Et; 0.3Pr, 1.5Bu; 5.9Hex+和 eoc; 5.5Am+和 eoc; 8.6Bu+和 eoc。^f 8.7 总 Me; ~0Me; 0.6Et; 1.4Pr, 0.3Bu; 6.7Hex+和 eoc; 1.5Am+和 eoc; 6.7Bu+和 eoc。



H-1



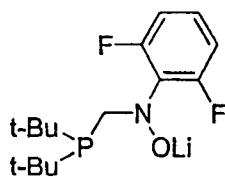
H-2

表 86

乙烯/丙烯酸酯共聚反应 (0.02mmol 化合物; 6.9MPa E;
1mL EGPEA; 9mL TCB; 18h)

实 施 例	化 合 物	甲硼烷 当量	硼酸盐 当量	温度 ℃	产量 g	共聚单体 掺入量 mol%	M. W.	总 Me
865	H-1	B(C ₆ F ₅) ₃ 20	NaBAF 10	120	1.28	0.2 IC&EG	M _p =5017; M _w =6796; M _n =1840; PDI=3.69	54.3
866	H-2	BPh ₃ 20	无	80	0.14	5.3	双模型 UV: M _p =21679; RI: M _p =20271	22.0

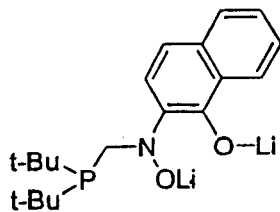
实施例 867 - (叔丁基)₂PCH₂N(2,6-C₆F₂H₃)OLi 的合成



1001

在干燥箱中, 在 -30℃ 下向装有 10mL 的 1,3-二氟-2-亚硝基苯 (0.0276g, 0.193mmol) 的 THF 溶液的 50mL 烧瓶中缓慢加入 (叔丁基)₂PCH₂Li (0.0321g, 0.193mmol) 的 THF 溶液。搅拌 2h, 该溶液变成棕色。除去溶剂后, 用戊烷清洗粉红色残余物并真空干燥。得到棕色粉末。

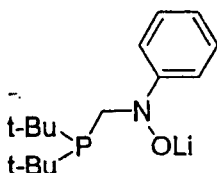
实施例 868 - (叔丁基)₂PCH₂N(2-(3-OLi)C₁₀H₆)OLi 的合成



1002

在干燥箱中,在室温下向装有 20mL 的 2-亚硝基-1-萘酚(0.1044g, 0.603mmol)的 THF 溶液的 100mL 烧瓶中缓慢加入 NaH (0.016g, 1.1 当量)粉末。当不再放出氢气后,缓慢加入 -30℃的(叔丁基)₂PCH₂Li (0.1002g, 0.603mmol)的 THF 溶液。搅拌 2h,该溶液从黄色变成棕色。除去溶剂后,以 64%的产率得到棕色粉末(0.1402g, 0.388mmol)。¹H NMR (C₆D₆): 复杂。³¹P NMR (C₆D₆): 主峰在 29.5636ppm。

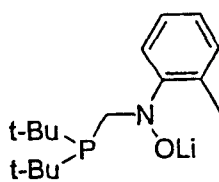
实施例 869 - (叔丁基)₂PCH₂N(C₆H₅)OLi 的合成



1003

在干燥箱中,在 -30℃下向装有 20mL 的亚硝基苯(0.0682g, 0.64mmol)的 THF 溶液的 100mL 烧瓶中缓慢加入 (叔丁基)₂PCH₂Li (0.1058g, 0.64mmol)的 THF 溶液。搅拌该溶液一夜,溶液从黄色变成紫色。除去溶剂后,以 76%的产率得到紫色粉末(0.1321g, 0.483mmol)。¹H NMR (C₆D₆): 复杂;³¹P NMR (C₆D₆): 主峰在 38.1167ppm。

实施例 870 - (叔丁基)₂PCH₂N(2-CH₃-C₆H₄)OLi 的合成



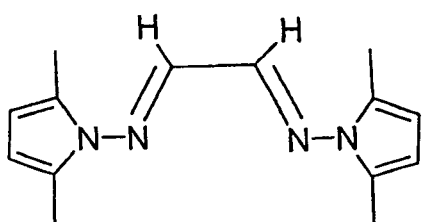
1004

在干燥箱中，在 -30°C 下向装有 20mL 的邻亚硝基甲苯 (0.0763g, 0.63mmol) 的 THF 溶液的 100mL 烧瓶中缓慢加入 (叔丁基)₂PCH₂Li (0.1046g, 0.63mmol) 的 THF 溶液。搅拌该溶液一夜，溶液从黄色变成紫色。除去溶剂后用戊烷清洗，以 85% 的产率得到紫色粉末 (0.1538g, 0.54mmol)。¹H NMR (C₆D₆)：复杂；³¹P NMR (C₆D₆)：复杂，指示了要求的产物，也有其他产物。

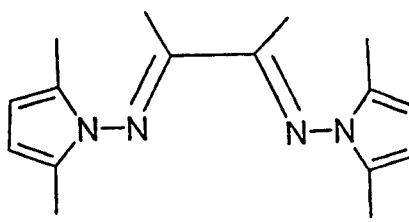
实施例 871 - 874：在摇动管中的 1000psi C₂H₄ 下的乙烯聚合反应

实施例	配位体	PE (g)	TO (mol PE/mol cat)
871	1001	3.0595	5110.9
872	1002	7.9434	13827.2
873	1003	6.8919	13165.7
874	1004	3.9511	7226.8

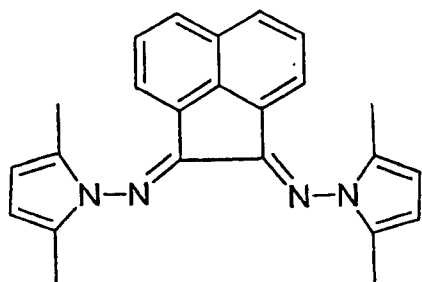
条件：0.02mmol 配位体，1 当量烯丙基-Ni 配合物，10 当量 B(C₆F₅)₃，5mL TCB，室温，18h。



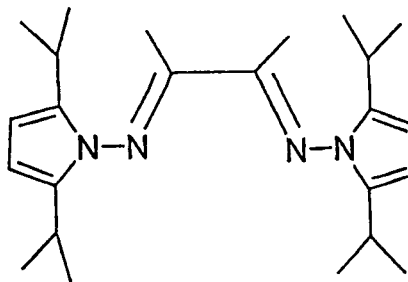
1005



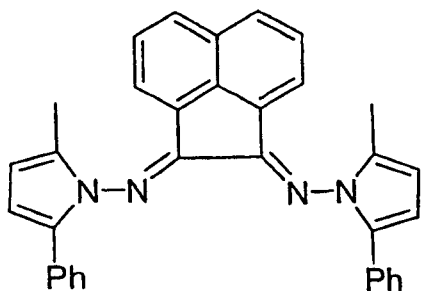
1006



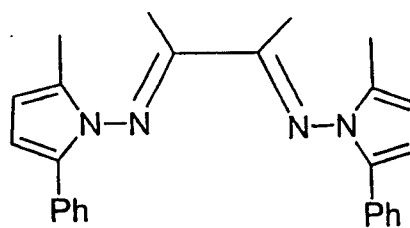
1007



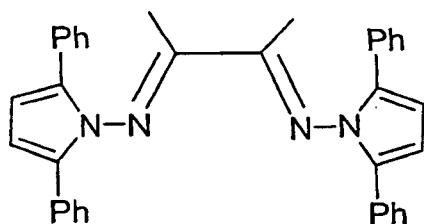
1008



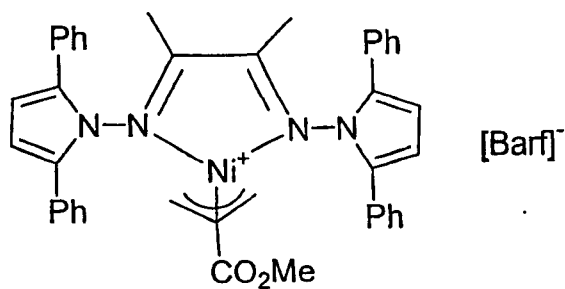
1009



1010



1011



1012

氨基吡咯配位体的合成公开在 WO 00/50470。

实施例 875 - 配位体 1005 的合成

向 50mL 的园底烧瓶中加入 0.3988g (2.745mmol) 40wt% 乙二醛水溶液、0.6045g (5.49mmol) 1-氨基-2,5-二甲基吡咯、15mL 甲醇和一滴甲酸。搅拌混合物一夜，形成浅棕色沉淀。过滤收集固体，用己烷清洗并真空干燥。得到产率 69% 的 0.46g (1.9mmol) 产物。¹H NMR(CDCl₃)

δ 8.18 (s, 2, C-H), 5.8 (s, 4, H-py), 2.3 (s, 12, CH₃).

实施例 876 - 配位体 1006 的合成

向 50mL 的园底烧瓶中加入 0.25g (2.9mmol) 2,3-丁二酮、0.696g (6.318mmol) 1-氨基-2,5-二甲基吡咯、20mL 甲醇和一滴甲酸。用 10% 的乙酸乙酯己烷溶液洗脱物通过 TLC 监测反应。即使搅拌一夜后还在 TLC 上表现出两个主要的点。将亮黄色混合物搅拌 2 天并除去溶剂。用己烷对黄色残余物重结晶。得到 0.26g (0.96mmol) 双取代产物和 0.3652g (2.0mmol) 单取代产物。双取代产物的 ¹H NMR (CDCl₃): δ 5.83 (s, 4, Hpy), 2.12 (s, 6, CH₃), 2.0 (s, 12, CH₃-Py)。单取代产物的 ¹H NMR (CDCl₃): δ 5.83 (s, 4, H-py), 2.52 (s, 3, CH₃), 1.96 (s, 12, CH₃-py), 1.92 (s, 3, CH₃)。

实施例 877 - 配位体 1007 的合成

向 150mL 的园底烧瓶中加入 0.6g (2.9mmol) 二氢茚醌、0.6488g (5.89mmol) 1-氨基-2,5-二甲基吡咯、50mL 甲醇和一滴甲酸。用己烷中的 30%乙酸乙酯洗脱物通过 TLC 监测反应，并搅拌 3 天。真空除去溶剂，在硅胶柱上用 30%的乙酸乙酯己烷溶液将红色残余物分离出。得到 0.07g (0.19mmol) 暗红色晶体状双取代产物，和 0.06g (0.2mmol) 橙色粉末状单取代产物。双取代产物的 ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.96 (d, 2, H-acen), 7.5 (t, 2, H-acen), 6.74 (d, 2, H-acen), 5.99 (s, 4, H-py), 2.08 (s, 12, CH₃-Py)。单取代产物的 ¹H NMR (CDCl₃): δ 8.17 (d-d, 2, H-acen), 8.08 (d, 1, H-acen), 7.8 (t, 1, H-acen), 7.54 (t, 1, H-acen), 6.91 (d, 1, H-acen), 5.97 (s, 2, H-py), 2.02 (s, 6, CH₃-Py)。如果反应在甲苯中用对甲苯磺酸作为催化剂在回流下进行，多余的产物为双取代的，但它以很低的产量被分离。

实施例 878 - 配位体 1008 的合成

向 50mL 的园底烧瓶中加入 0.1418g (1.65mmol) 2,3-丁二酮、0.5478g (3.29mmol) 1-氨基-2,5-二异丙基吡咯、20mL 甲醇和一滴甲酸。用 10%的乙酸乙酯己烷溶液洗脱物通过 TLC 监测反应，并在 50℃ 下搅拌 2 天。真空除去溶剂，在硅胶柱上用 5%的乙酸乙酯己烷溶液将

黄色油脂状残余物分离出。得到产率 36%的 0.226g (0.59mmol) 黄色结晶产物。 ^1H NMR (CDCl_3): 5.86 (s, 4, H-py), 2.53 (m, 4, H-Pr-i), 2.11 (s, 6, CH_3)₂, 1.10 (d, 24, CH_3 -Pr-i)。

实施例 879 - 配位体 1009 的合成

向 100mL 的园底烧瓶中加入 0.4418g (2.43mmol) 二氢茚醌、0.907g (4.85mmol) 1-氨基-2-甲基-5-苯基吡咯、50mL 甲醇和一滴甲酸。用己烷中的 30%乙酸乙酯洗脱物通过 TLC 监测反应, 并在室温下搅拌 7 天。真空除去溶剂, 在硅胶柱上用 10%的乙酸乙酯己烷溶液将红色固体残余物分离出。得到产率 13%的 0.15g (0.30mmol) 暗红色晶体。 ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8.06 (m, 2H), 7.72-7.6 (m, 6H), 7.32 (m, 4H), 7.18 (m, 2H), 6.92 (d, 1H), 6.86 (d, 1H), 6.66 (d-d, 2H), 6.38 (d, 2H), 2.32 (d, 6, CH_3)。

实施例 880 - 配位体 1010 的合成

向 100mL 的园底烧瓶中加入 0.1881g (2.18mmol) 2,3-丁二酮、0.817g (4.37mmol) 1-氨基-2-甲基-5-苯基吡咯、50mL 甲醇和一滴甲酸。在室温下搅拌反应体系 7 天, 形成黄色沉淀。通过过滤板过滤反应混合物, 收集到黄色固体, 然后溶解在乙醚中并通过 Na_2SO_4 干燥。除去乙醚并在高真空下干燥黄色固体。得到产率 53%的 0.46g (1.17mmol) 黄色粉末。 ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 7.20 (m, 8, Ph-H), 7.10 (t, 2, Ph-H), 6.20 (d, 2, Py-H), 5.95 (m, 2, Py-H), 2.05 (s, 6, CH_3), 1.80 (s, 6, CH_3)。

实施例 881 - 配位体 1011 的合成

向 100mL 的园底烧瓶中加入 0.129g (1.5mmol) 2,3-丁二酮、0.7021g (3.0mmol) 1-氨基-2,5-二苯基吡咯、50mL 甲醇和一滴甲酸。用 30%的乙酸乙酯己烷溶液洗脱物通过 TLC 监测反应, 并在室温下搅拌 7 天。真空除去溶剂, 在硅胶柱上用 10%的乙酸乙酯己烷溶液将红色固体残余物分离出。得到产率 64%的 0.4963g (0.97mmol) 黄色粉末。 ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 7.37 (m, 4, Ph-H), 7.28 (m, 6, Ph-H), 6.49 (s, 2, Py-H), 1.76 (s, 6, CH_3)。

实施例 882 - 催化剂 1012 的合成

将配位体 7 (0.1102g, 0.212mmol)、烯丙基-Ni 二聚物 ($[(2\text{-MeO}_2\text{C-C}_3\text{H}_4)\text{NiBr}]_2$) (0.0505g, 0.106mmol) 和 Na(四[3,5-双(三氟甲基)-苯基甲硼烷) (0.1879g, 0.212mmol) 混和在 50mL 园底烧瓶中的 20mL 乙醚中。在室温下搅拌反应混合物 1h, 并通过 Celite 柱在过滤板上过滤。除去溶剂得到棕色粉末, 然后用戊烷清洗并在高真空下干燥。收集到产率 94% 的 0.3069g (0.199mmol) 产物。 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 7.58-7.06 (m, 6, Ar-H), 6.46 (d, 2, Py-H), 6.40 (d, 2, Py-H), 3.65 (s, 2, 烯丙基-H), 3.42 (s, 3, MeO), 1.90 (s, 6, CH_3), 1.85 (s, 2, 烯丙基-H)。

实施例 883 - 898

乙烯与极性共聚单体的共聚反应

称取 0.02mmol 配位体、1 当量烯丙基-Ni 二聚物 ($[(2\text{-MeO}_2\text{C-C}_3\text{H}_4)\text{NiBr}]_2$) 和 10 当量 NaBaF, 放入用于摇动反应的玻璃小瓶中。将 2mL 乙醚加入小瓶并充分摇动。2h 后 (在此期间大部分乙醚已蒸发), 向小瓶中加入 20 当量三(五氟苯基)甲硼烷助催化剂、9mL 1,2,4-三氟苯和 1mL 乙二醇苯基醚丙烯酸酯。将小瓶置于摇动管中密封, 并从干燥箱取出。将摇动管与高压乙烯摇动反应单元连接。聚合反应条件为: 1000psi 乙烯, 120°C, 18h。

表 87: 摇动管共聚反应结果

实施例	配位体	聚合物产量 g	催化剂产率 kg/g	Mw	Mn	Mn/Mw	Mc/1000 CH ₂	共聚单体掺 入量 mol%	峰MP (°C) ΔH (J/g)
883	1007	1.4967	1.37	2482	992	2.5	29.2	0.35	89, 宽
884	1006	1.0752	0.88	3586	1306	2.75	28.5	0.27	114, 肩状
885	1008	2.3451	2.07	38156	20004	1.91	-	微量	86, 肩状
886	1008	2.6151	2.75	22933	1106	20.74 ^b	-	微量	93, 109
887	1011	1.5141	1.09	5371	1209	4.44 ^b	-	微量	127, 肩状
888	1009	2.674	2.24	2754	1082	2.55 ^b	-	微量	66, 158
889	1010	1.6429	1.33	3860	1166	3.31 ^b	-	微量	117, 肩状
890	1007	0.6397	0.78	20928	2232	9.37 ^b	-	微量	120, 肩状
891	1009	0.6282	0.53	208622	1615	129.15 ^b , 双模型	-	-	85, 宽
892	1010	0.7601	0.61	4855	1644	2.95 ^b	-	-	110, 宽
893	1012	1.4557	1.22	16467	1116	14.76 ^b	-	-	125, 160
894	1012	1.2511	1.06	17343	844	20.55 ^b	-	微量	124, 154.0
895	1007	1.1725	1.38	2832	1207	2.35 ^b	-	-	120, 肩状
896	1006	1.5382	0.97	29780	1160	25.68	-	0.15	122, 185
897	1008	2.0138	2.08	14466	1293	11.19	-	微量	-
898	1012	1.8074	1.56	54346	1881	28.9	-	0	125, 肩状

注释: a、20 当量 NaBarf,

b、对于 THF 中的 GPC 的 RI 数据, 双探测器 RI-UV,

c、[AlMe₂(Et₂O)]⁺[MeB(C₆F₅)₃]⁻助催化剂和对二甲苯溶剂,

d、不需要烯丙基-Ni 二聚体,

e、丙烯酸己酯共聚单体。

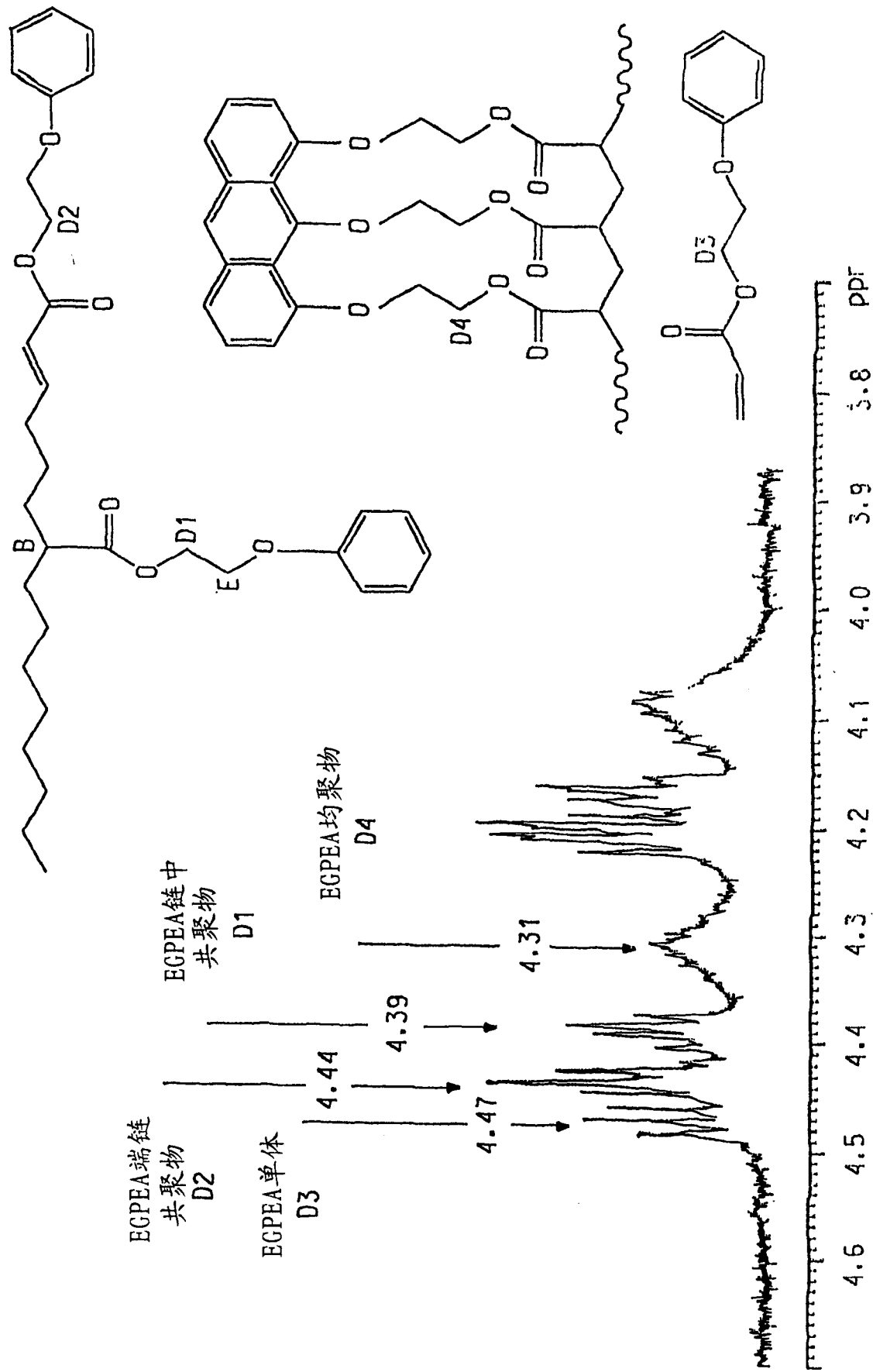


图 1

Mol%计算	
MA =	共聚单体+端基
乙烯=	共聚单体+端基+乙烯
共聚单体+端基+乙烯	
MA 共聚单体=	共聚单体+端基
MA 均聚物=	共聚单体+端基+均聚物+乙烯
均聚物	
MA 共聚单体+端基+均聚物+乙烯	
乙烯=	乙烯
共聚单体+端基+均聚物+乙烯	

丙烯酸甲酯共聚单体=Y峰
丙烯酸甲酯端基=V
乙烯 = ([10-40 ppm] - J)/2
丙烯酸甲酯均聚物=J-Y

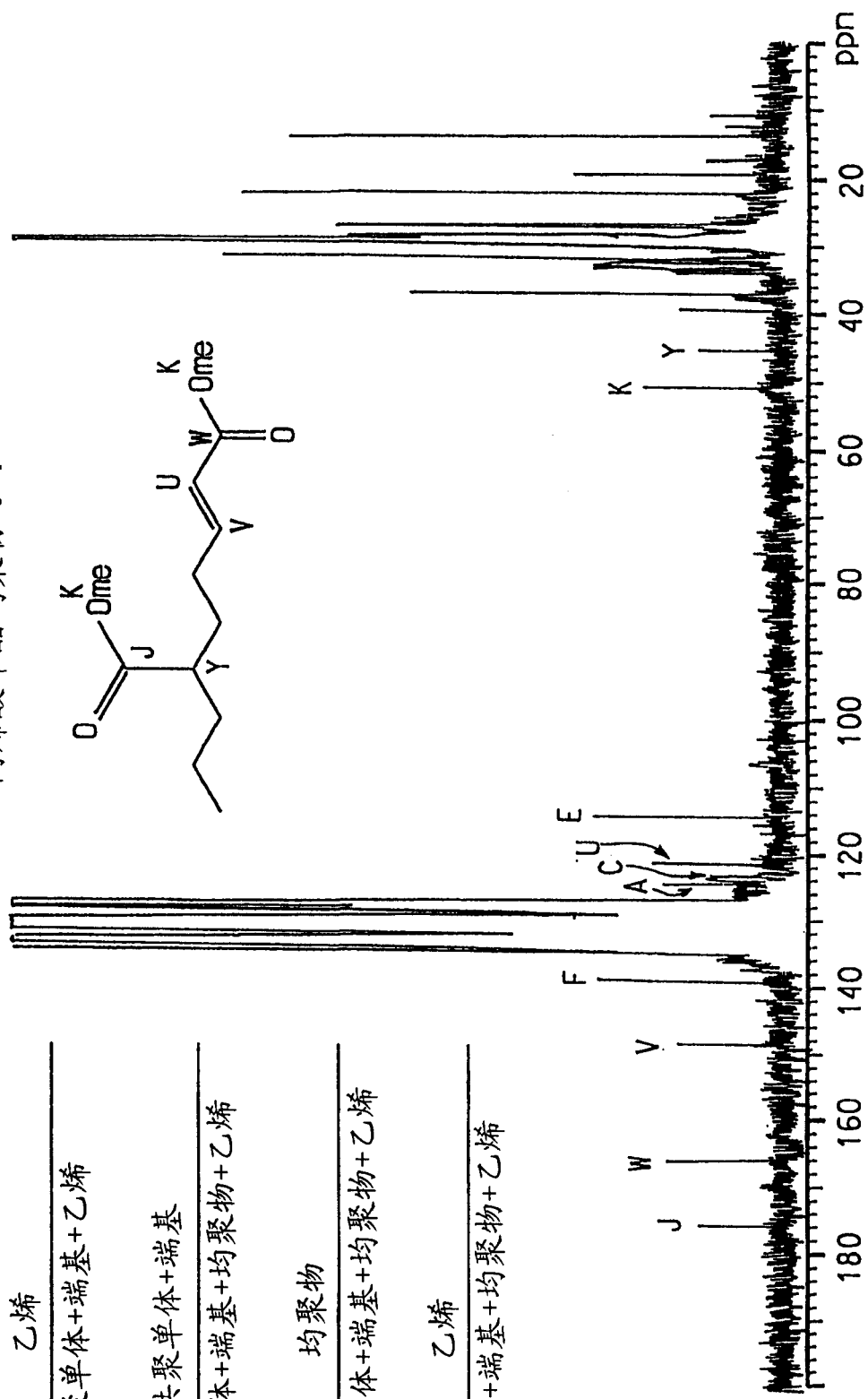


图 3