



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1706552 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 08

(21) 申请号 200510025276. 6

(22) 申请日 2005. 04. 21

(73) 专利权人 中国科学院上海有机化学研究所
地址 200032 上海市徐汇区枫林路 354 号

(72) 发明人 唐勇 郭阳辉 孙秀丽

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司
31213

代理人 郭震中

(56) 对比文件

CN 1374281 A, 2002. 10. 16, 全文.

US 20040157728 A1, 2004. 08. 12, 全文.

CN 1323766 A, 2001. 11. 28, 全文.

CN 1394834 A, 2003. 02. 05, 全文.

US 2004/0039238 A1, 2004. 02. 26, 全文.

CN 1389443 A, 全文.

CN 1361184 A, 2002. 07. 31, 全文.

审查员 刘亚娟

(51) Int. Cl.

C08F 4/80 (2006. 01)

B01J 31/22 (2006. 01)

C07C 2/32 (2006. 01)

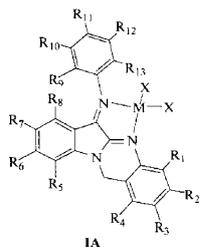
权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

乙烯齐聚催化剂及其用途

(57) 摘要

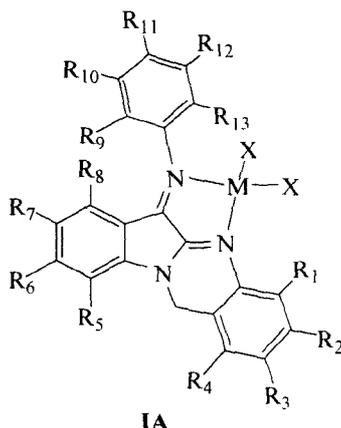
本发明涉及一种乙烯齐聚催化剂及在催化乙烯齐聚反应中的应用。该催化剂是一类新型二亚胺类的镍系金属配合物, 结构如下:



其中, M 是镍或钯; 该催化剂与助

催化剂组合用于催化乙烯齐聚, 短链烯烃的选择性和催化活性很高, 在乙烯压力为 1. 4Mpa, 聚合温度为 30℃时, 达到 $2. 3 \times 10^6 \text{g/mol} \cdot \text{Ni} \cdot \text{h}$, 产物主要为 C₄-C₈ 烯烃, C₄ 烯烃含量大于 80%, α - 烯烃含量最高达 92%。

1. 一种乙烯齐聚催化剂,其特征结构式如下:

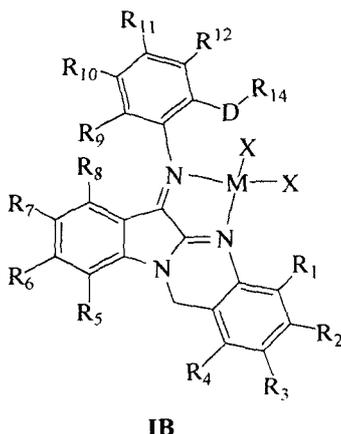


其中:

M 为镍或钯, X 为卤原子, $R_1 \sim R_8$ 为 H;

R_9 为 H、卤素或 C_1-C_{30} 的烃基; $R_{10} \sim R_{12}$ 为 H; R_{13} 为 H、卤素、 C_1-C_{30} 的烃基或 DR_{14} ; D 是与镍或钯配位的含氮基团、含氧基团、含硫基团或含硒基团,其中 N、O、S、Se 为配位原子或与镍或钯成键; R_{14} 为苯基、2,6-二氟苯基、或 2,6-二异丙基苯基。

2. 如权利要求 1 所述的一种乙烯齐聚催化剂,其特征结构式如下:



其中:

M、X、 $R_1 \sim R_{12}$ 、D 和 R_{14} 如述权利要求 1 中所定义相同。

3. 一种如权利要求 1 所述的一种乙烯齐聚催化剂的用途,其特征是与助催化剂一起催化乙烯齐聚得到低分子量的齐聚物;所述的助催化剂是烷基铝氧烷化合物。

4. 如权利要求 3 所述的一种乙烯齐聚催化剂的用途,其特征是与助催化剂一起催化乙烯齐聚得到 C_4 烯烃含量高于 80%, $\alpha-C_4$ 烯烃含量高于 60% 的齐聚物。

5. 如权利要求 4 所述的一种乙烯齐聚催化剂的用途,其特征是催化剂与助催化剂的摩尔比是 1 : 1 ~ 5000。

乙烯齐聚催化剂及其用途

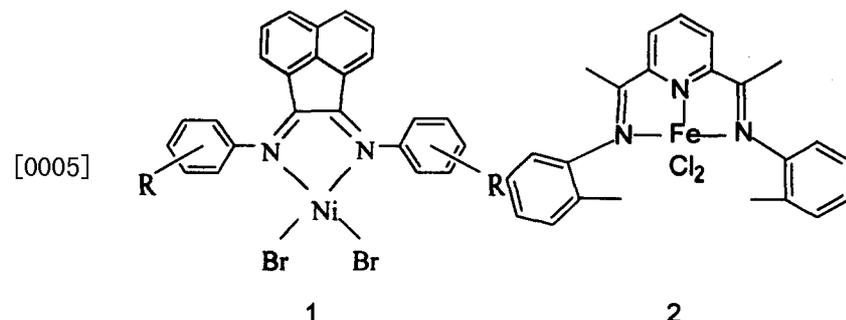
技术领域

[0001] 本发明涉及用于乙烯齐聚反应的催化剂、合成方法及用途。该催化剂是一类新型二亚胺类的镍系金属配合物,这类配合物由二亚胺类配体和镍系金属化合物作用合成。在助催化剂的作用下,这类配合物能高效地催化乙烯齐聚得到以1-丁烯为主的乙烯齐聚物。

[0002] 背景技术

[0003] 乙烯齐聚是用于生产高纯度的偶碳原子数的 α -烯烃最重要的一种方法。在上世纪60年代末,Gulf Oil公司和Ethyl公司分别工业化了以三乙基铝为催化剂的齐格勒法来生产线性 α -烯烃 [Fernald, H. B., U. S. Patent 3 444 263, 1969; Fernald, H. B. Hay, R. G., Kresge, A. Gulf Research, U. S. Patent 3 510 539, 1970; Lanier, C., U. S. Patent 3 789 081, 1974],但是由于反应中应用大量的烷基铝作为催化剂,使得反应较难于控制。稍后以膦氧双齿镍配合物为催化剂的著名的SHOP催化体系是乙烯齐聚领域的一大突破, [R. S. Bauer, H. Chung, P. W. Glocker, W. Keim, U. S. Patent, 3644563, 1972], SHOP法活性高、产品质量好,但多次异构化和歧化,致使工艺流程冗长,投资大。而日本Idemitsu公司以四氯化锆与烷基铝组成的体系进行的催化乙烯齐聚一步法工艺,反应条件温和,产品中 α -烯烃选择性好,该方法进一步推动了过渡金属配合物在催化乙烯齐聚中的应用。 [Y. Shiraki, S. Kono, JP, 62 59 225, 1987; Y. Shiraki, S. Kono, JP, 62 00 430, 1987; Y. Shiraki, Ah. Kawano, K. Takeuchi, EP, 241 596, 1987; H. Nakashima, K. Takeuci, U. Fujita, EP, 320571, 1989]。

[0004] 在众多的乙烯齐聚催化剂中,铬系、铁系和镍系金属催化剂尤为引人注目,其中比较优秀的催化剂的结构式如下图所示:



[0006] Brookhart报道了二亚胺结构1的镍系催化剂在MAO的作用下能够高活性的使乙烯齐聚得到线性低碳烯烃 [Brookhart M. 等, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414; Kiliam, C. M., Johnson, L. K., Brookhart, M., Organometallics, 1997, 2005]。Brookhart等的研究表明,当铁催化剂2的吡啶双亚胺配体上的取代基为单取代的甲基时,它们与MAO组成的催化体系对于乙烯齐聚也有很好的活性。钱长涛等人的研究表明通过改变催化剂2中的苯环上取代的烷基为卤素可以高活性地催化乙烯齐聚 [CN:01113057. 1]。唐勇等人研究的基于水杨醛亚胺骨架的三齿镍系配合物同样对乙烯齐聚表现出了非常高的活性 [CN200310122715. 6]。

[0007] 发明目的

[0008] 本发明的目的是提供一种乙烯齐聚催化剂。该催化剂是一类新型双齿二亚胺类镍系金属催化剂,系由二亚胺类配体和镍系金属化合物作用生成。

[0009] 本发明的目的是提供一种上述双齿二亚胺类镍系配合物的合成方法。

[0010] 本发明的目的是提供一种上述乙烯齐聚催化剂的用途,即所述配合物单独在助催化剂作用下用于催化乙烯齐聚或所述配合物先负载于无机多孔材料如二氧化硅、氯化镁或有机高分子材料如聚苯乙烯后再与助催化剂一起用于催化乙烯齐聚。

[0011] 发明概要

[0012] 本发明所提供的是一种新型高效的乙烯齐聚催化剂。该类催化剂中的主催化剂为双齿二亚胺类镍系金属配合物,系由二亚胺类化合物和镍系金属化合物作用得到;该二亚胺类化合物可通过取代的二酮类化合物与苯胺衍生物或萘胺衍生物在有机溶剂中用酸或铝化合物和硅化合物的复合物作催化剂,反应 1-50 小时生成。所述的该类配合物与助催化剂组合用于催化乙烯齐聚,短链烯烃的选择性和催化活性均很高。在乙烯压力为 1.4MPa 聚合温度为 30°C 时,配合物的催化活性可达到 $10^7 \text{g/mol} \cdot \text{Ni} \cdot \text{h}$,产物主要为 C_6 以下烯烃, C_4 烯烃含量大于 80%。

发明内容

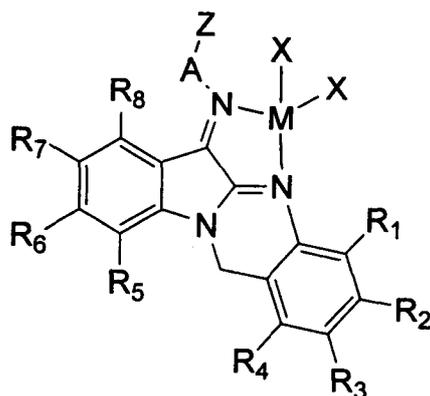
[0013] 本发明的目的是提供一种乙烯齐聚催化剂。该催化剂中主催化剂是一类新型双齿二亚胺类镍系金属配合物,系由二亚胺类配体和镍系金属化合物作用生成。

[0014] 本发明的目的是提供一种上述双齿二亚胺类镍系配合物的合成方法。

[0015] 本发明的目的是提供一种上述乙烯齐聚催化剂的用途,即所述配合物在助催化剂作用下用于催化乙烯齐聚。

[0016] 本发明提供的乙烯齐聚的催化剂,是一种结构式如下的二亚胺类镍系金属配合物 I:

[0017]



I

[0018] 其中:

[0019] A:指 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 的烃基; $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 的取代烃基特别是指芳基及/或取代的芳基;

[0020] M:镍、钯;

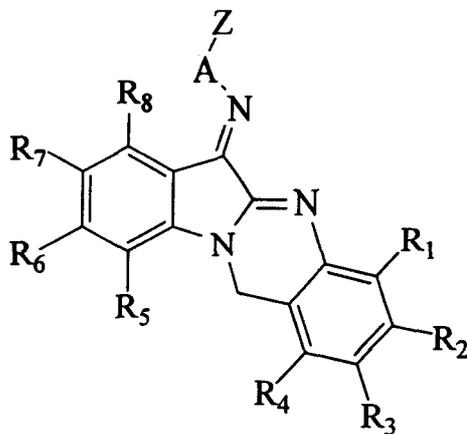
[0021] X:是包括芳基、卤原子、氢原子、 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 的烃基、含氧基团、含氮基团、含硫基团、含

C_1-C_{30} 的卤代的烃基, 如 $-CH_2Cl$, $-CH_2CH_2Cl$ 或惰性功能性基团;

[0037] 本发明的催化剂的合成

[0038] 本发明中, 催化剂是在有机溶剂中由下述结构式的配体与金属化合物以摩尔比 1 : 0.1 ~ 6 混合, 在 $-78^\circ C$ 到回流的温度范围内反应 1 ~ 50 小时得到, 有机溶剂指四氢呋喃、石油醚、甲苯、苯、二氯甲烷、 CCl_4 、乙醚、2,4-二氧六环或 1,2-二氯乙烷。

[0039]



L

[0040] 其中:

[0041] A :指 C_1-C_{30} 的烃基、 C_1-C_{30} 的取代烃基特别是指芳基及取代的芳基;

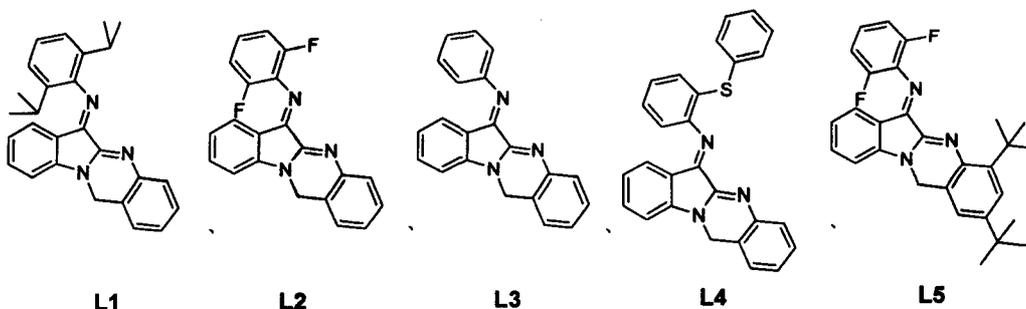
[0042] Z :指氢、 C_1-C_{30} 的烃基、卤素原子、 C_1-C_{30} 的取代烃基特别是指卤代的烃基, 如 $-CH_2Cl$, $-CH_2CH_2Cl$ 或惰性功能性基团、可以与镍系金属配位的基团特别是指含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团, 其中 N、O、S、Se、P 为配位原子或与中心金属成键;

[0043] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 :氢、 C_1-C_{30} 的烃基、卤素原子、 C_1-C_{30} 的取代烃基特别是指卤代的烃基, 包括 $-CH_2Cl$, $-CH_2CH_2Cl$ 或惰性功能性基团, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 可以相同也可以不同, 其中相邻取代基如 R_1 、 R_2 , 可以彼此成键成环;

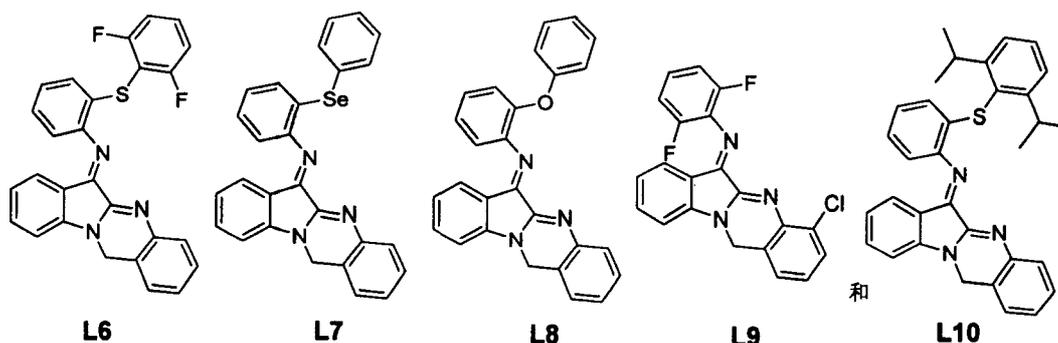
[0044] 所述的金属化合物指 MY_2 、 $MY_2 \cdot nH_2O$ 、 $(DME)NiBr_2$ 、 $Pd(OAc)_2$ 、 $Pd(MeCN)_2Cl_2$ 、 $Pd(MeCN)_4(BF_4)_2$ 。其中, n :指 1 到 10 ;M :镍、钯; Y :是卤素负离子, 包括负一价的氟、氯、溴和碘离子 ;DME :指乙二醇二甲醚 ;OAc :指乙酸根负离子;

[0045] 本发明所采用的部分配体如下:

[0046]



[0047]



[0048] 催化剂的用途 —— 反应物、聚合与聚合产物

[0049] 本发明的催化剂可用于催化乙烯齐聚反应,通常可与助催化剂一起直接使用。

[0050] 本发明涉及下述的乙烯齐聚反应过程,即在 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 将下述物质相互作用包括:①结构式 I 所示催化剂;②乙烯;③助催化剂 W,如烷基铝氧烷化合物尤其是甲基铝氧烷(MAO)或改性的甲基铝氧烷 MMAO;或者也可组合使用两种化合物:烷基铝化合物如 AlEt_3 , AlMe_3 或 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 等,和 $\text{Na}[\text{B}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ 、 $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ 或硼烷 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 等的组合。

[0051] 本发明的上述催化剂在助催化剂的作用下可用于催化乙烯齐聚反应

[0052] 聚合一般在惰性溶剂中进行,例如烃类、环烃类或芳烃类。惰性溶剂可使用小于 12 个碳的烃类,举例如下但并不仅限于此:丙烷、异丁烷、正戊烷、2-甲基丁烷、己烷、甲苯、氯苯、二氯甲烷及其混合物。尤其二氯甲烷、甲苯价格低廉且便于使用。

[0053] 聚合温度维持在 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$, 优选 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 。

[0054] 聚合压力可在 0.1-7MPa 内变化,优选在 0.4-3MPa 内操作。

[0055] 催化剂浓度可在 $10^{-6} \sim 10^{-3}\text{M}$, 优选在 $10^{-5} \sim 10^{-4}\text{M}$ 内使用。

[0056] 助催化剂为 MAO(甲基铝氧烷), MMAO(修饰的甲基铝氧烷), EAO(乙基铝氧烷), BAO(丁基铝氧烷), AlR^{28}_3 , $\text{AlR}^{29}_m\text{Cl}_q$ 或硼烷如 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 等。

[0057] 乙烯的齐聚反应在高压釜中进行。乙烯压力为 50 ~ 7MPa, 聚合温度为 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$, 以卤代烃、 C_{4-8} 烷烃或芳烃为溶剂, 以 MAO(甲基铝氧烷), MMAO(修饰的甲基铝氧烷)、EAO(乙基铝氧烷)、BAO(丁基铝氧烷)、 AlR^{28}_3 、 $\text{AlR}^{29}_m\text{Cl}_q$ 作助催化剂, 其中 $\text{R}^{28} = \text{C}_{1-4}$ 的烷基, $\text{R}^{29} = \text{C}_{1-4}$ 的烷基, $m = 0-3$, $q = 0-3$ 。反应一定时间后, 将反应釜冷却后, 称重以及进行色谱分析。

[0058] 下面将对上述内容部分使用的部分术语说明如下, 这些说明将有助于更清楚的了解本发明的内容。

[0059] 催化体系指包括结构式 I 所示催化剂及其与下述物质中的部分或全部相互作用所形成的体系:

[0060] ①结构式 I 所示催化剂;

[0061] ②助催化剂 W。

[0062] 助催化剂是指烷基铝氧烷化合物尤其是甲基铝氧烷(MAO)或改性的甲基铝氧烷 MMAO; 或者也可组合使用两种化合物: 烷基铝化合物尤其是 AlEt_3 , AlMe_3 或 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$, 和 $\text{Na}[\text{B}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]$ 、 $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ 或硼烷 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 。

[0063] 烃基指含 C_1-C_{30} 的烷基、 C_3-C_{30} 的环状烃基、 C_2-C_{30} 的含碳碳双键的基团、 C_2-C_{30} 的含碳碳三键的基团、 C_6-C_{30} 的芳香烃基、 C_8-C_{30} 的稠环烃基或 C_4-C_{30} 杂环化合物;

[0064] 取代的烃基指烃基上含有一个或一个以上的取代基团,在使用含取代烃基的化合物的过程中,这些取代基是惰性的,即这些取代基对所涉及的过程没有实质性的干扰,换言之,这些取代基一般不与金属配位。如非特殊说明,一般指含 1-30 碳原子的基团,且取代基也包括 C_6-C_{30} 的芳香烃基、 C_8-C_{30} 的稠环烃基或 C_4-C_{30} 杂环化合物;

[0065] 惰性功能性基团在本专利中指不同于烃基与取代烃基的其他含碳功能基团,该功能基团对在含该功能性基团的化合物可能参与的反应中均无实质性干扰,这里所指功能性基团包括卤素(氟,氯,溴,碘),醚(如 $-OR_{15}$ 或 $-TOR_{15}$), C_1-C_{10} 酯基, C_1-C_{10} 胺基, C_1-C_{10} 烷氧基,硝基等含氧基团,含氮基团,含硅基团,含硫基团,当功能性基团靠近金属原子时,其与金属的配位能力不强于含配位原子的 Z 基团和配体中两个亚胺氮原子,即这些功能性基团不应取代所希望的配位基团;

[0066] 含氧基团指羟基、烷氧基或带有醚键的烷基;

[0067] 含硫基团指 $-SR_{16}$ 、 $-T-SR_{16}$ 、 $-S(O)R_{17}$ 或 $-T-SO_2R_{17}$;

[0068] 含硼基团指 BF_4^- 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 或 $(R_{18}BAr_3)^-$;

[0069] 含磷基团指 $-PR_{19}R_{20}$ 、 $-P(O)R_{19}R_{20}$ 或 $-P(O)R_{21}(OR_{22})$;

[0070] 含氮基团指 $-NR_{23}R_{24}$ 及 $-T-NR_{23}R_{24}$ 或 $-N(O)R_{23}R_{24}$;

[0071] 含硅基团指 $-T-SiR_{25}$;

[0072] 含硒基团指 $-SeR_{26}$ 或 $-T-SeR_{26}$;

[0073] 含铝基团指烷基铝化合物、 $AlPh_4^-$ 、 AlF_4^- 、 $AlCl_4^-$ 、 $AlBr_4^-$ 、 AlI_4^- 或 $R_{27}AlAr_3^-$;

[0074] T:是 C_1-C_{30} 的烃基或 C_1-C_{30} 的取代烃基或惰性功能性基团;

[0075] 烷基铝化合物指至少有一个烷基与铝原子相连,其他基团也与铝原子相连。如甲基铝氧烷(MAO)、 $AlEt_3$ 、 $AlMe_3$ 、 $Al(i-Bu)_3$;

[0076] R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 是氢、 C_1-C_{30} 的烃基、卤素原子、 C_1-C_{30} 的取代烃基或惰性功能性基团,上述基团彼此间可以相同也可以不同,其中相邻基团可以彼此成键成环。

[0077] Ar 是芳基及取代的芳基,芳基指 C_6-C_{30} 的芳香烃基、 C_8-C_{30} 的稠环烃基或 C_4-C_{30} 杂环化合物,包括苯基、萘基、蒽基;取代的芳基指芳基上含有一个或一个以上的取代基团,在使用含取代烃基的化合物的过程中,这些取代基是惰性的,即这些取代基对所涉及的过程没有实质性的干扰,换言之,这些取代基一般不与金属配位。如非特殊说明,一般指含 1-30 碳原子的基团,且取代基也包括 C_6-C_{30} 的芳香烃基、 C_8-C_{30} 的稠环烃基或 C_4-C_{30} 杂环化合物;

[0078] 小结:

[0079] 本发明提供了一种乙烯齐聚催化剂、合成方法及其用途。该催化剂是一类新型二亚胺类的镍系金属配合物,这类配合物由二亚胺类配体和镍系金属化合物作用合成。在助催化剂的作用下,这类配合物能高效地催化乙烯齐聚得到以 1-丁烯为主的乙烯齐聚物。

[0080] 具体实施方法

[0081] 下面的实施例将更好地说明本发明,但需强调的是本发明绝不仅限于下述实例所表述内容。

[0082] 下述实例显示了本发明的不同侧面,所给出的数据包括配体的合成、金属络合物的合成,齐聚反应操作及齐聚产物。除非特别注明,齐聚反应都在氩气或氮气气氛下进行。

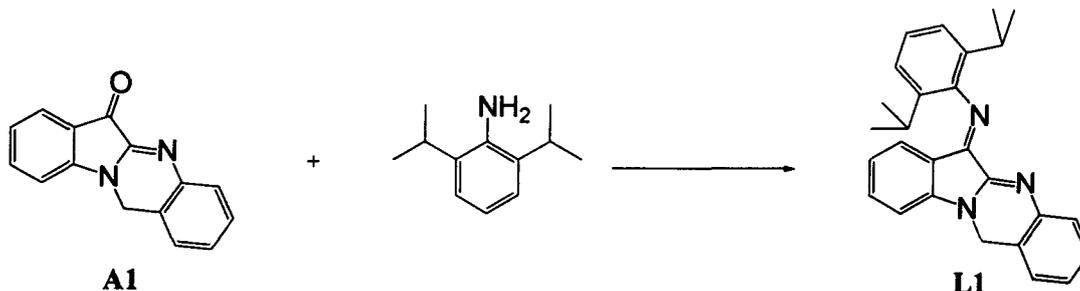
原料和溶剂都用标准方法纯化处理。实验中使用的温度计未经校正。 ^1H NMR 在 Varian EM-390, Bruker AMX-300 型核磁仪上测定。IR 由 Bio Rad FTS-185 型红外分析仪上测定, 固体用 KBr 压片。常规质谱 (MS) 由 HP-5989A 型质谱仪测定, 元素分析由上海有机所分析中心测定。化合物 A1 和 B1 根据下述文献合成: R. Kikumoto and T. Kobayashi Tetrahedron, 1966, 3337-3343; Baiocchi, Leandro; Giannangeli, Marilena; Rossi, Vilma; Ambrogi, Valeria; Grandolini, Giuliano; Perioli, Luana Farmaco, 1993; 487-501.

[0083]

实施例一

[0084] 配体 L1 的合成

[0085]



[0086] 氮气保护下, 在 100mL 三颈圆底烧瓶瓶上加装电磁搅拌和恒压滴液漏斗。置换氮气后, 将化合物 A1 (0.50g, 2.1mmol)、2,6-二异丙基苯胺 (0.36g, 2mmol)、三乙胺 (1.5mL) 和二氯甲烷 (30mL) 加入到三颈瓶中。冰水浴冷却至 0°C , 缓慢滴入四氯化钛 (0.3g, 1.5mmol) 的二氯甲烷溶液 (15mL), 滴完后撤去冰水浴, 继续搅拌 20 小时。加入水 (10mL), 过滤, 分出有机层。水层用二氯甲烷萃取, 合并有机相, 加入无水硫酸钠干燥。过滤除去固体, 滤液减压除去溶剂, 重结晶 (二氯甲烷 / 石油醚) 得红色固体 0.500g, 产率 64%。

[0087] 元素分析: 实测 (计算值): C: 78.79 (78.80), H: 6.90 (7.10), N: 10.17 (10.21).

[0088] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3/TMS): δ (ppm) 7.6 (d, $j = 8.1\text{Hz}$, 1H, Aryl); 7.4-7.1 (m, 7H, Aryl); 6.8 (d, $j = 8.1\text{Hz}$, 1H, Aryl); 6.7 (t, $j = 7.5\text{Hz}$, 1H, Aryl); 7.6 (d, $j = 7.5\text{Hz}$, 1H, Aryl); 5.0 (s, 2H, CH_2); 2.9 (hepta, $j = 6.6\text{Hz}$, 2H, CHMe_2); 1.2 (d, $j = 6.6\text{Hz}$, 6H, CH_3); 0.9 (d, $j = 6.6\text{Hz}$, 6H, CH_3).

[0089] MS: 393 ($\text{M}^+ 1.17$), 350 (100.00), 227 (34.31), 351 (27.79), 219 (15.56), 233 (12.20), 121 (10.64), 218 (10.57), 220 (9.92).

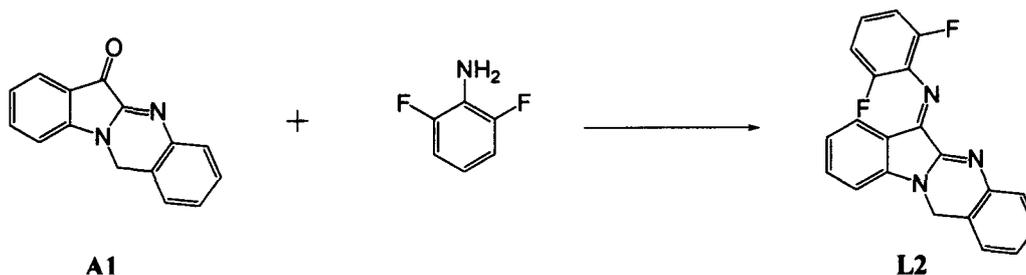
[0090] IR (KBr) cm^{-1} : 2959, 1657, 1635, 1606, 1592, 1457, 1313, 767, 754.

[0091]

实施例二

[0092] 配体 L2 的合成

[0093]



[0094] 氮气保护下, 在 250mL 三颈圆底烧瓶瓶上加装电磁搅拌和恒压滴液漏斗。置换氮

气后,将化合物 A1 (1.1g, 4.7mmol)、2,6-二氟苯胺 (0.61g, 4.7mmol)、三乙胺 (3.3mL) 和二氯甲烷 (100mL) 加入到三颈瓶中。冰水浴冷却至 0℃, 缓慢滴入四氯化钛 (0.45g, 2.4mmol) 的二氯甲烷溶液 (15mL), 滴完后撤去冰水浴, 继续搅拌 40 小时。加入水 (10mL), 过滤, 分出有机层。水层用二氯甲烷萃取, 合并有机相, 加入无水硫酸钠干燥。过滤除去固体, 滤液减压除去溶剂, 重结晶 (二氯甲烷 / 石油醚) 得红色固体 1.06g, 产率 65%。

[0095] 元素分析: 实测 (计算值): C: 73.17 (73.04), H: 3.72 (3.79), N: 12.08 (12.17)。

[0096] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3/TMS): δ (ppm) 7.6–6.8 (m, 13H, Aryl); 5.0 (s, 2H, CH_2); 4.9 (s, 0.35H, CH_2)。

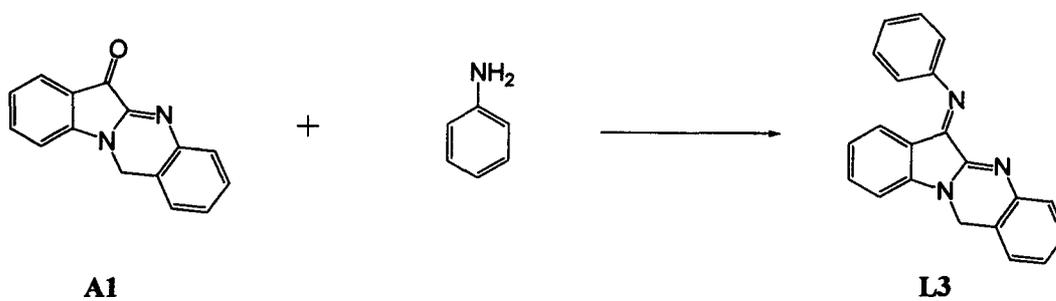
[0097] ^{19}F NMR (282MHz, CDCl_3): δ (ppm) -121, -123。

[0098] MS (EI): 345 (M^+ 6.21), 73 (100.00), 44 (42.92), 236 (24.52), 59 (20.55), 77 (16.24), 156 (14.91), 74 (12.34), 43 (11.76)。

[0099] 实施例三

[0100] 配体 L3 的合成

[0101]



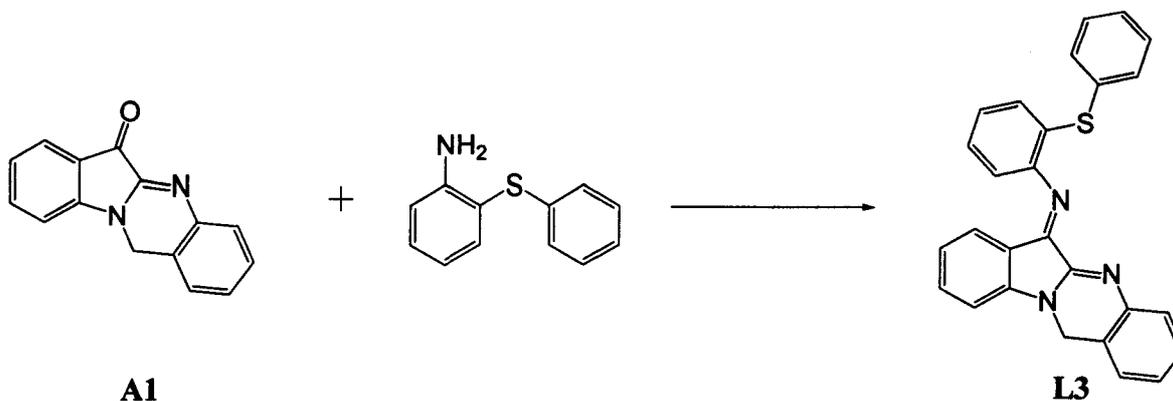
[0102] 氮气保护下,在 100mL 三颈圆底烧瓶瓶上加装电磁搅拌和恒压滴液漏斗。置换氮气后,将化合物 A1 (1.0g, 4.3mmol)、苯胺 (0.39g, 4.2mmol)、三乙胺 (2.9mL) 和二氯甲烷 (50mL) 加入到三颈瓶中。冰水浴冷却至 0℃, 缓慢滴入四氯化钛 (0.57g, 3.0mmol) 的二氯甲烷溶液 (10mL), 滴完后撤去冰水浴, 继续搅拌 40 小时。加入水 (10mL), 过滤, 分出有机层。水层用二氯甲烷萃取, 合并有机相, 加入无水硫酸钠干燥。过滤除去固体, 滤液减压除去溶剂, 重结晶 (二氯甲烷 / 石油醚) 得红色固体 1.1g, 产率 85%。

[0103] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3/TMS): δ (ppm) 7.5–6.6 (m, 13H, Aryl); 5.0 (s, 2H, CH_2)。

[0104] 实施例四

[0105] 配体 L4 的合成

[0106]



[0107] 氮气保护下,在 250mL 三颈圆底烧瓶瓶上加装电磁搅拌和恒压滴液漏斗。置换氮气后,将化合物 A1(1.1g, 4.7mmol)、苯基-2-胺基苯基硫醚(0.94g, 4.7mmol)、三乙胺(3.3mL)和二氯甲烷(100mL)加入到三颈瓶中。冰水浴冷却至 0℃,缓慢滴入四氯化钛(0.45g, 2.4mmol)的二氯甲烷溶液(15mL),滴完后撤去冰水浴,继续搅拌 40 小时。加入水(10mL),过滤,分出有机层。水层用二氯甲烷萃取,合并有机相,加入无水硫酸钠干燥。过滤除去固体,滤液减压除去溶剂,快速柱层析(石油醚/乙酸乙酯/三乙胺=8/1/0.1)得黄色固体 1.55g,产率 79%。

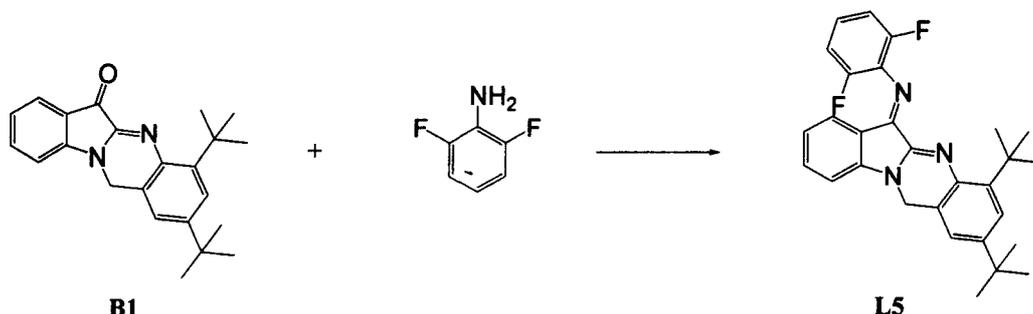
[0108] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3/TMS): δ (ppm) 7.6–6.5(m, 17H, Aryl); 5.0(s, 2H)。

[0109]

实施例五

[0110] 配体 L5 的合成

[0111]



[0112] 氮气保护下,在 100mL 三颈圆底烧瓶瓶上加装电磁搅拌和恒压滴液漏斗。置换氮气后,将化合物 B1(0.55g, 1.5mmol)、2,6-二氟苯胺(0.19g, 1.5mmol)、三乙胺(1.7mL)和二氯甲烷(50mL)加入到三颈瓶中。冰水浴冷却至 0℃,缓慢滴入四氯化钛(0.23g, 1.2mmol)的二氯甲烷溶液(10mL),滴完后撤去冰水浴,继续搅拌 40 小时。加入水(10mL),过滤,分出有机层。水层用二氯甲烷萃取,合并有机相,加入无水硫酸钠干燥。过滤除去固体,滤液减压除去溶剂,快速柱层析(石油醚/乙酸乙酯/三乙胺=8/1/0.1)得黄色固体 0.43g,产率 59%。

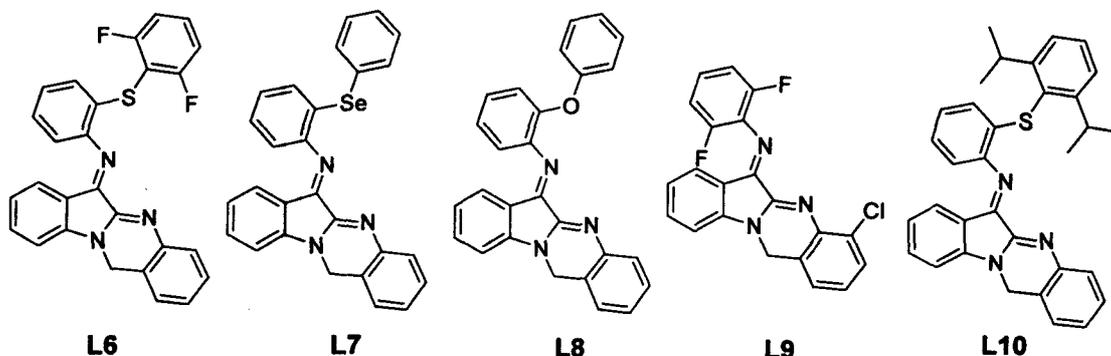
[0113] $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3/TMS): δ (ppm) 7.6–6.8(m, 9H, Aryl); 5.0(s, 2H, CH_3); 1.4(s, 9H, ^tBu); 1.3(s, 9H, ^tBu)。

[0114]

实施例六

[0115] 按照与上述相似的方法合成配体 L6、L7、L8、L9 和 L10:

[0116]



[0117] 分析数据如下所示:

[0118] L6:MS(EI, m/z, rel. intensity): 453($[\text{M}]^+$, 100%);

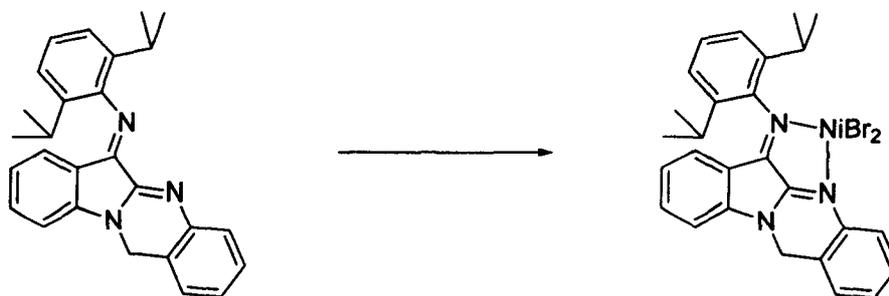
- [0119] 元素分析:实测(理论值):C:71.32(71.51),H:3.77(3.78),N:9.30(9.27);
 [0120] L7:MS(EI,m/z,rel.intensity):465([M]⁺,100%);
 [0121] 元素分析:实测(理论值):C:69.71(69.83),H:4.15(4.12),N:9.11(9.05);
 [0122] L8:MS(EI,m/z,rel.intensity):401([M]⁺,100%);
 [0123] 元素分析:实测(理论值):C:80.99(80.78),H:4.79(4.77),N:10.47(10.47);
 [0124] L9:MS(EI,m/z,rel.intensity):379([M]⁺,100%);
 [0125] 元素分析:实测(理论值):C:69.01(66.41),H:3.26(3.18),N:10.99(11.06);
 [0126] L10:MS(EI,m/z,rel.intensity):501([M]⁺,100%);
 [0127] 元素分析:实测(理论值):C:78.73(79.00),H:6.33(6.23),N:8.51(8.38)。

[0128]

实施例七

[0129] 配合物 C1 的合成

[0130]



[0131] 氮气保护下,在 Schlenk 反应管中加入化合物 L1(0.73g,1.9mmol) 和乙二醇二甲醚合溴化镍(0.54g,1.8mmol),置换氮气。加入二氯甲烷(30mL),反应混合物在室温下搅拌 24 小时。减压除去大部分溶剂,加入乙醚(10mL),过滤除去溶液。固体用乙醚洗涤(2×10mL),真空干燥得红色粉末 0.94g,产率 88%。

[0132] 元素分析:实测(计算值):C:52.54(52.99),H:4.52(4.45),N:7.00(6.87)。

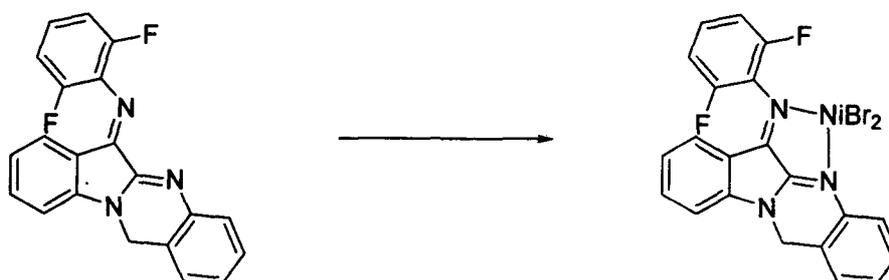
[0133] IR(KBr)cm⁻¹:2962,1676,1629,1609,1456,1717,1317,1236,1153,766,751。

[0134]

实施例八

[0135] 配合物 C2 的合成

[0136]



[0137] 氮气保护下,在 Schlenk 反应管中加入化合物 L2(0.55g,1.6mmol) 和乙二醇二甲醚合溴化镍(0.48g,1.6mmol),置换氮气。加入二氯甲烷(30mL),反应混合物在室温下搅拌 48 小时。减压除去大部分溶剂,加入乙醚(10mL),过滤除去溶液。固体用乙醚洗涤(2×10mL),真空干燥得红色粉末 0.83g,产率 92%。

[0138] 元素分析:实测(计算值):C:44.55(44.73),H:2.84(2.32),N:7.13(7.45)。

[0139]

实施例九

[0140] 配合物 C3 的合成

[0141] 氮气保护下,在 Schlenk 反应管中加入化合物 L3(0.31g,1.0mmol) 和乙二醇二甲醚合溴化镍(0.31g,1.0mmol),置换氮气。加入二氯甲烷(20mL),反应混合物在室温下搅拌 48 小时。减压除去大部分溶剂,加入乙醚(10mL),过滤除去溶液。固体用乙醚洗涤(2×10mL),真空干燥得红色粉末 0.48g,产率 90%。

[0142] 元素分析:实测(计算值):C:47.37(47.78),H:2.94(2.86),N:7.73(7.96)。

[0143] 实施例十

[0144] 配合物 C4 的合成

[0145] 氮气保护下,在 Schlenk 反应管中加入化合物 L4(0.42g,1.0mmol) 和乙二醇二甲醚合溴化镍(0.31g,1.0mmol),置换氮气。加入二氯甲烷(20mL),反应混合物在室温下搅拌 48 小时。减压除去大部分溶剂,加入乙醚(10mL),过滤除去溶液。固体用乙醚洗涤(2×10mL),真空干燥得红色粉末 0.55g,产率 86%。

[0146] 元素分析:实测(计算值):C:50.54(50.99),H:3.46(3.01),N:6.17(6.61)。

[0147] 按照与 C4 类似方法,分别由 L5-L10 与乙二醇二甲醚合溴化镍合成化合物 C5-C10,化合物分析数据如下:

[0148] 配合物 C5:元素分析:实测(计算值):C:51.27(51.52),H:4.46(4.32),N:6.08(6.22);

[0149] 配合物 C6:元素分析:实测(计算值):C:48.61(48.26),H:2.33(2.55),N:6.11(6.25);

[0150] 配合物 C7:元素分析:实测(计算值):C:47.93(47.49),H:2.61(2.80),N:6.34(6.15);

[0151] 配合物 C8:元素分析:实测(计算值):C:52.74(52.31),H:3.27(3.09),N:6.66(6.78);

[0152] 配合物 C9:元素分析:实测(计算值):C:41.98(42.16),H:2.07(2.02),N:6.79(7.02);

[0153] 配合物 C10:元素分析:实测(计算值):C:55.46(55.03),H:4.31(4.34),N:5.98(5.83)。

[0154] 实施例十一

[0155] 配合物 C11 的合成

[0156] 氮气保护下,在 Schlenk 反应管中加入化合物 L5(0.49g,1.0mmol) 和 CODPdMeCl(0.26g,1.0mmol),置换氮气。加入乙醚(20mL),反应混合物在室温下搅拌 48 小时。过滤除去溶液。固体用乙醚洗涤(2×10mL),真空干燥得棕红色粉末 0.61g,产率 95%。

[0157] 元素分析:实测(计算值):C:58.35(58.64),H:5.51(5.25),N:6.73(6.84)。

[0158] 实施例十二

[0159] 在反应釜中放入电磁搅拌子,然后将反应釜密闭,加热 110℃真空干燥 3 小时。通入乙烯,冷却至室温。反应釜中加入甲苯(84g,100mL),置于 50℃油浴中,开动电磁搅拌,通入乙烯,保持压力为 0.7MPa。恒温 10 分钟后,释放乙烯,加入 MMA0 甲苯溶液(2.7g,3.1mL),搅拌十分钟。加入催化剂 C1(10 μ mol) 的甲苯溶液(16.9g,20mL),通入乙烯,保持压力为 1.4MPa,反应 1 小时。停止通入乙烯,将反应釜置于干冰桶中冷却,开釜后称量溶液重量,增

重 23g。用 GC 测定齐聚物的组成, C_4 烯烃含量为 86%。用 1H NMR 测定齐聚物中 α -烯烃含量 60%。

[0160] 实施例十三

[0161] 在反应釜中放入电磁搅拌子, 然后将反应釜密闭, 加热 110°C 真空干燥 3 小时。通入乙烯, 冷却至室温。反应釜中加入甲苯 (84g, 100mL), 置于 50°C 油浴中, 开动电磁搅拌, 通入乙烯, 保持压力为 0.7MPa。恒温 10 分钟后, 释放乙烯, 加入 MMA0 甲苯溶液 (2.7g, 3.1mL), 搅拌十分钟。加入催化剂 C2 (10 μ mol) 的甲苯溶液 (16.9g, 20mL), 通入乙烯, 保持压力为 1.4MPa, 反应 1 小时。停止通入乙烯, 将反应釜置于干冰桶中冷却, 开釜后称量溶液重量, 增重 6.2g。用 GC 测定齐聚物的组成, C_4 烯烃含量为 83%。用 1H NMR 测定齐聚物中 α -烯烃含量为 78%。

[0162] 实施例十四

[0163] 在反应釜中放入电磁搅拌子, 然后将反应釜密闭, 加热 110°C 真空干燥 3 小时。通入乙烯, 冷却至室温。反应釜中加入甲苯 (84g, 100mL), 置于 50°C 油浴中, 开动电磁搅拌, 通入乙烯, 保持压力为 0.7Mpa。恒温 10 分钟后, 释放乙烯, 加入 MMA0 甲苯溶液 (2.7g, 3.1mL), 搅拌十分钟。加入催化剂 C3 (10 μ mol) 的甲苯溶液 (16.9g, 20mL), 通入乙烯, 保持压力为 1.4Mpa, 反应 1 小时。停止通入乙烯, 将反应釜置于干冰桶中冷却, 开釜后称量溶液重量, 增重 3.7g。用 GC 测定齐聚物的组成, C_4 烯烃含量为 88%。用 1H NMR 测定齐聚物中 α -烯烃含量为 81%。

[0164] 实施例十五

[0165] 在反应釜中放入电磁搅拌子, 然后将反应釜密闭, 加热 110°C 真空干燥 3 小时。通入乙烯, 冷却至室温。反应釜中加入甲苯 (84g, 100mL), 置于 50°C 油浴中, 开动电磁搅拌, 通入乙烯, 保持压力为 0.7Mpa。恒温 10 分钟后, 释放乙烯, 加入 MMA0 甲苯溶液 (2.7g, 3.1mL), 搅拌十分钟。加入催化剂 C4 (10 μ mol) 的甲苯溶液 (16.9g, 20mL), 通入乙烯, 保持压力为 1.4Mpa, 反应 1 小时。停止通入乙烯, 将反应釜置于干冰桶中冷却, 开釜后称量溶液重量, 增重 4.8g。用 GC 测定齐聚物的组成, C_4 烯烃含量为 91%。用 1H NMR 测定齐聚物中 α -烯烃含量为 78%。

[0166] 实施例十六

[0167] 在反应釜中放入电磁搅拌子, 然后将反应釜密闭, 加热 110°C 真空干燥 3 小时。通入乙烯, 冷却至室温。反应釜中加入甲苯 (84g, 100mL), 置于 50°C 油浴中, 开动电磁搅拌, 通入乙烯, 保持压力为 0.7Mpa。恒温 10 分钟后, 释放乙烯, 加入 MMA0 甲苯溶液 (2.7g, 3.1mL), 搅拌十分钟。加入催化剂 C5 (10 μ mol) 的甲苯溶液 (16.9g, 20mL), 通入乙烯, 保持压力为 1.4MPa, 反应 1 小时。停止通入乙烯, 将反应釜置于干冰桶中冷却, 开釜后称量溶液重量, 增重 6.1g。用 GC 测定齐聚物的组成, C_4 烯烃含量为 89%。用 1H NMR 测定齐聚物中 α -烯烃含量为 87%。

[0168] 实施例十七

[0169] 在反应釜中放入电磁搅拌子, 然后将反应釜密闭, 加热 110°C 真空干燥 3 小时。通入乙烯, 冷却至室温。反应釜中加入甲苯 (85g, 100mL), 置于 0°C 冰水浴中, 开动电磁搅拌, 通入乙烯, 保持压力为 0.7Mpa。恒温 10 分钟后, 释放乙烯, 加入 MMA0 甲苯溶液 (2.7g, 3.1mL), 搅拌十分钟。加入催化剂 C5 (10 μ mol) 的邻二氯苯溶液 (16.9g, 4.8mL), 通入乙烯,

保持压力为 1.4Mpa, 反应 1 小时。停止通入乙烯, 将反应釜置于干冰桶中冷却, 开釜后称量溶液重量, 增重 9.3g。用 GC 测定齐聚物的组成, C₄ 烯烃含量为 89%。用 ¹H NMR 测定齐聚物中 α-烯烃含量 92%。

[0170] 实施例十八

[0171] 在反应釜中放入电磁搅拌子, 然后将反应釜密闭, 加热 110℃ 真空干燥 3 小时。通入乙烯, 冷却至室温。反应釜中加入二氯甲烷 (129g, 100mL), 置于 0℃ 冰水浴中, 开动电磁搅拌, 通入乙烯, 保持压力为 0.7Mpa, 恒温 10 分钟, 释放乙烯, 加入 MMAO 甲苯溶液 (2.7g, 3.1mL), 搅拌十分钟。加入催化剂 C11 (10 μ mol) 的二氯甲烷溶液 (11.8g, 10mL), 通入乙烯, 保持压力为 1.4Mpa, 反应 1 小时。停止通入乙烯, 将反应釜置于干冰桶中冷却, 开釜后称量溶液重量, 增重 7.9g。用 GC 测定齐聚物的组成, C₄ 烯烃含量为 84%。用 ¹H NMR 测定齐聚物中 α-烯烃含量 59%。

[0172] 实施例十九

[0173] 在反应釜中放入电磁搅拌子, 然后将反应釜密闭, 加热 110℃ 真空干燥 3 小时。通入乙烯, 冷却至室温。反应釜中加入二氯甲烷 (129g, 100mL), 置于 0℃ 冰水浴中, 开动电磁搅拌, 通入乙烯, 保持压力为 0.7Mpa, 恒温 10 分钟, 释放乙烯, 加入 MMAO 甲苯溶液 (2.7g, 3.1mL), 搅拌十分钟。加入催化剂 C6 (10 μ mol) 的二氯甲烷溶液 (10mL), 通入乙烯, 保持压力为 1.4Mpa, 反应 1 小时。停止通入乙烯, 将反应釜置于干冰桶中冷却, 开釜后称量溶液重量, 增重 8.3g。用 GC 测定齐聚物的组成, C₄ 烯烃含量为 85%。

[0174] 实施例二十

[0175] 在反应釜中放入电磁搅拌子, 然后将反应釜密闭, 加热 110℃ 真空干燥 3 小时。通入乙烯, 冷却至室温。反应釜中加入二氯甲烷 (129g, 100mL), 置于 0℃ 冰水浴中, 开动电磁搅拌, 通入乙烯, 保持压力为 0.7Mpa, 恒温 10 分钟, 释放乙烯, 加入 MMAO 甲苯溶液 (2.7g, 3.1mL), 搅拌十分钟。加入催化剂 C7 (10 μ mol) 的二氯甲烷溶液 (10mL), 通入乙烯, 保持压力为 1.4Mpa, 反应 1 小时。停止通入乙烯, 将反应釜置于干冰桶中冷却, 开釜后称量溶液重量, 增重 9.4g。用 GC 测定齐聚物的组成, C₄ 烯烃含量为 83%。

[0176] 实施例二十一

[0177] 在反应釜中放入电磁搅拌子, 然后将反应釜密闭, 加热 110℃ 真空干燥 3 小时。通入乙烯, 冷却至室温。反应釜中加入二氯甲烷 (129g, 100mL), 置于 0℃ 冰水浴中, 开动电磁搅拌, 通入乙烯, 保持压力为 0.7Mpa, 恒温 10 分钟, 释放乙烯, 加入 MMAO 甲苯溶液 (2.7g, 3.1mL), 搅拌十分钟。加入催化剂 C8 (10 μ mol) 的二氯甲烷溶液 (10mL), 通入乙烯, 保持压力为 1.4Mpa, 反应 1 小时。停止通入乙烯, 将反应釜置于干冰桶中冷却, 开釜后称量溶液重量, 增重 9.6g。用 GC 测定齐聚物的组成, C₄ 烯烃含量为 90%。

[0178] 实施例二十二

[0179] 在反应釜中放入电磁搅拌子, 然后将反应釜密闭, 加热 110℃ 真空干燥 3 小时。通入乙烯, 冷却至室温。反应釜中加入二氯甲烷 (129g, 100mL), 置于 0℃ 冰水浴中, 开动电磁搅拌, 通入乙烯, 保持压力为 0.7Mpa, 恒温 10 分钟, 释放乙烯, 加入 MMAO 甲苯溶液 (2.7g, 3.1mL), 搅拌十分钟。加入催化剂 C9 (10 μ mol) 的二氯甲烷溶液 (10mL), 通入乙烯, 保持压力为 1.4Mpa, 反应 1 小时。停止通入乙烯, 将反应釜置于干冰桶中冷却, 开釜后称量溶液重量, 增重 9.1g。用 GC 测定齐聚物的组成, C₄ 烯烃含量为 93%。

[0180]

实施例二十三

[0181] 在反应釜中放入电磁搅拌子,然后将反应釜密闭,加热 110℃真空干燥 3 小时。通入乙烯,冷却至室温。反应釜中加入二氯甲烷 (129g, 100mL),置于 0℃冰水浴中,开动电磁搅拌,通入乙烯,保持压力为 0.7Mpa,恒温 10 分钟,释放乙烯,加入 MMAO 甲苯溶液 (2.7g, 3.1mL),搅拌十分钟。加入催化剂 C10 (10 μ mol) 的二氯甲烷溶液 (10mL),通入乙烯,保持压力为 1.4Mpa,反应 1 小时。停止通入乙烯,将反应釜置于干冰桶中冷却,开釜后称量溶液重量,增重 9.0g。用 GC 测定齐聚物的组成, C₄ 烯烃含量为 81%。