[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01J 31/22
B01J 37/00 C08F 4/80

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01129548.1

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1114497C

[22] 申请日 2001.6.26 [21] 申请号 01129548.1

[71] 专利权人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号
[72] 发明人 金国新 张 道
审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 曹桂珍

权利要求书 4 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 自固载化的“茂后”镍基烯烃聚合催化剂的制备方法

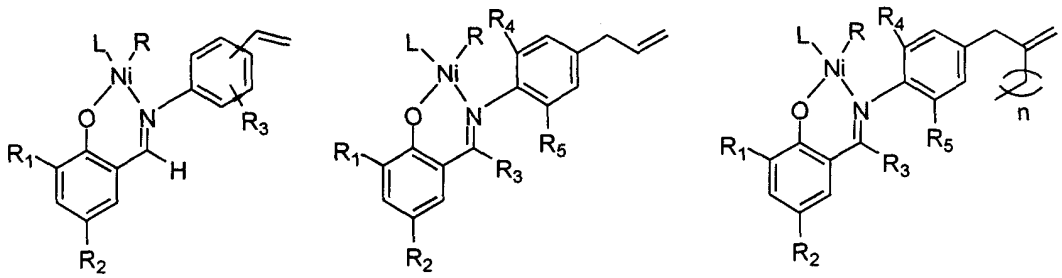
[57] 摘要

本发明是关于自固载化后过渡金属“茂后”烯烃聚合催化剂的制备。催化剂由由 A 单组分或 A 和 B 双组分组成，A 组分表达式为［Comp(M－ANO)］，Comp 表示配合物，M 表示后过渡金属镍，ANO 表示烯烃基取代的邻羟基亚胺类氮、氧双齿配体。B 组分为环辛二烯合镍［$Ni(COD)_2$］或五氟苯硼［$B(C_6F_5)_3$］。这类催化剂催化乙烯聚合具有较高的催化活性，最重要的是这类催化剂可以不需要助催化剂。

ISSN1008-4274

1. 一种自固载化的“茂后”镍基烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于制备的催化剂由A单组分或A和B双组分组成，A组分表达式为[Comp(M-ANO)], Comp表示配合物，M表示后过渡金属镍，ANO表示烯烃基取代的水杨醛亚胺类氮、氧双齿配体；

具体结构如下：

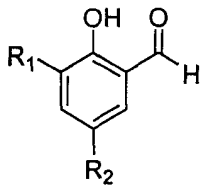


其中 R_1, R_2 为 H, Me, ^{i}Pr, ^{t}Bu, Ph, Phen, Anth, Trityl, TPhen, OMe, NO_2 其中任意一种；R_3, R_4, R_5 为 H, Me, ^{i}Pr, ^{t}Bu 其中任意一种；R = Ph, L = PPh_3; n = 0, 1, 2, 3, 4; B组分为环辛二烯合镍[$Ni(COD)_2$]或五氟苯硼[$B(C_6F_5)_3$]其中任意一种；

催化剂的制备过程如下：

1）a. 取代的邻羟基苯甲醛的制备

其结构式为



在惰性气氛下，向装有 100~200 毫升的甲苯的反应器中加入0.05~0.1 摩尔取代苯酚、0.005~0.01 摩尔催化剂四氯化锡和 0.02-0.04 摩尔有机胺，搅拌 20-30 分钟后在加入 3.3~6.6 克多聚甲醛，在 100±0.5℃加热回流 8~12 小时；反应混合物经 10%的盐酸酸化至 PH=1-2、

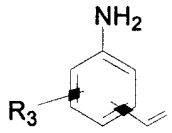
乙醚萃取 3-5 次、30 毫升饱和食盐水洗涤和无水硫酸钠干燥 12 小时后，旋转蒸发去除溶剂得粗产品；粗产品经水蒸气蒸馏、重结晶或硅胶柱层析分离提纯得到油状液体或固体粉末，产率 51~87%；

b.取代的邻羟基苯甲醛的制备

将水杨醛 0.09mol 溶于 0.45mol 乙酸中,冰水浴控制温度低于 5℃,8 小时内滴加 0.135mol 发烟硝酸摩尔,搅拌过夜,缓慢升温至 45℃,反应 5 小时后,冷却,过滤,滤饼用冰水洗涤 3 次,得到淡黄色 3-硝基-2-羟基苯甲醛和 5-硝基-2-羟基苯甲醛的混合物 10.6 克，产率 95%，取上述混合物 6.6 克慢慢加入用冰-氯化钙浴冷却的浓硫酸 3.86ml 和发烟硝酸 7.72ml 的混合液中,反应 30 分钟,淡黄色粉末全部溶解,将红棕色粘稠状反应物倒入冰块上,析出大量柠檬黄固体,过滤用苯重结晶得纯品 3,5-二硝基-2-羟基苯甲醛 7.7 克，产率 86%；

2）乙烯基取代芳胺的制备

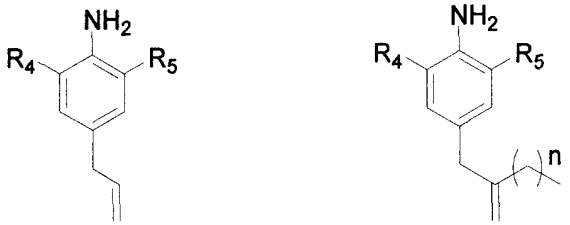
其结构式为：



在无氧无水的条件下,以干燥的四氢呋喃 50-70 毫升为溶剂，冰水冷却，加入 51-74 毫摩尔甲基三苯基溴化磷与 51-78 毫摩尔正丁基锂进行反应，30-60 分钟后，加入硝基芳甲醛 50-74 毫摩尔，反应 12-18 小时，所得混合液经盐水洗涤，三氯甲烷萃取，无水硫酸钠干燥后真空浓缩，残留液通过硅胶柱分离，淋洗剂为甲苯/己烷 1:1，得硝基芳乙烯，产率 72－89%，再经过铁－醋酸－乙醇体系还原制得烯烃基芳胺，产率 56－60%；

3)烯丙基类芳胺的制备

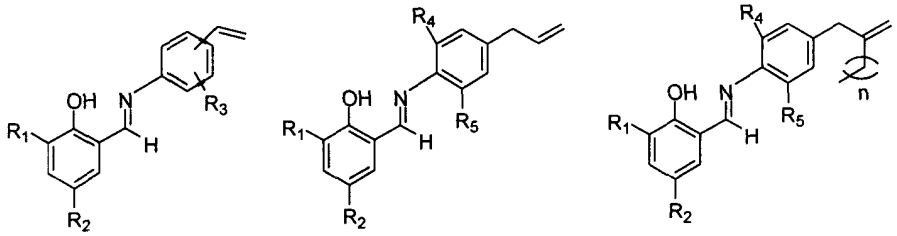
其结构式为:



将芳胺 0.1-0.2 摩尔和烯烃基氯基或烯烃基溴 0.05-0.1 摩尔加热回流 8-10 小时,冷却放置过夜,倾入 200-400 毫升水中,用氢氧化钠溶液碱化,乙醚萃取,真空减压蒸馏得 N-烯烃基苯胺,产率 30~84%;以 50-200 毫升甲苯为溶剂加入 N-烯烃基芳胺 0.05-0.2 摩尔和无水氯化锌 0.05-0.2 摩尔,氩气气氛下回流 5-8 小时,冷却后倾入氢氧化钠水溶液中碱化,分离出有机层,下层不溶物溶于热的浓盐酸中,再倾入上述乙醚萃取液中,无水硫酸镁干燥,真空浓缩后减压蒸馏得 4-烯丙基类芳胺,产率 25-71%;

4)含有烯烃基团的邻羟基芳亚胺类氮氧双齿配体的制备

其结构式为:



在惰性气氛下,以 10-30 毫升甲醇或乙醇为溶剂,1 滴-2 毫升甲酸为催化剂,2 毫摩尔取代的邻羟基苯甲醛与 2.1 摩尔烯烃基芳胺在室温下反应 8-72 小时,反应混合物冷却,过滤,用冷的甲醇或乙醇洗涤,真空干燥得黄色邻羟基芳亚胺类氮氧双齿配体,产率为 70-90%;

5）催化剂A组分的制备

在无水无氧条件下，1.5毫摩尔邻羟基芳亚胺类氮氧双齿配体溶解于50毫升四氢呋喃，加到5.0毫摩尔氢化钠中反应4-8小时后，过滤，真空除去溶剂得配体钠盐；再将上述钠盐溶于苯溶剂中，慢慢滴加到溶有1.44毫摩尔 trans-[Ni(Ph)Cl(PPh_3)$_2$]的苯溶液中，反应12小时后过滤，真空浓缩除去溶剂，正己烷洗涤2次，真空干燥得粉末状催化剂固体，产率 74-87%；

6)乙烯聚合

无氧无水条件下，在500ml 玻璃反应釜中加人120ml 溶剂甲苯或正己烷，10-65μmol 的催化剂，加入或不加入2倍量的助催化剂 Ni(COD)$_2$或 B(C_6H_5)$_3$），换气三次后，保持在室温和2-7atm的乙烯压力下搅拌聚合50分钟到1.5小时；用含10%盐酸的甲醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，甲醇洗涤3次，并于40℃真空干燥24小时，得聚合物，催化效率为 10^5g PE/(mol •Ni •hr)。

2.如权利要求1所述的自固载化的“茂后”镍基烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于所述催化剂体系中 R_1, R_2 为 H, Me, ^{i}Pr, ^{t}Bu, Ph, Phen， NO_2。

3. 如权利要求1所述的自固载化的“茂后”镍基烯烃聚合催化剂的制备方法，其特征在于所述有机胺为三乙基胺、三丁基胺或吡啶。

自固载化的“茂后”镍基烯烃聚合催化剂的制备方法

技术领域

本发明属于含有烯烃基团的自固载化“茂后”后过渡金属烯烃聚合催化剂的制备方法。

背景技术

作为最重要的一类高分子材料，聚烯烃的存在大大改善了人类的生存环境和生活条件。烯烃在催化剂的作用下形成聚合物，改变催化剂的结构可以得到特定分子结构和特定性能的聚烯烃产物，因而催化剂成为聚烯烃升级换代、不断进步的核心和原动力。起始于上个世纪末的“茂后”后过渡金属催化剂是继 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂之后的新一代高活性烯烃聚合催化剂，现已成为世界范围内新型烯烃聚合催化剂的研究热点。后过渡金属催化剂是后过渡金属镍、钯、铁、钴等的金属有机化合物。这类催化剂不仅活性高，价廉易得，能够催化乙烯及α-烯烃聚合得到高分子量的聚合物，而且还能催化极性单体与烯烃的共聚，这是前两代催化剂所不具备的。欧美各国以及 Du Pont 公司和 B.P.Chemistry 公司均投入大量资金进行研究和开发。

前不久，美国 Grubbs 研究小组（*Science*, 2000, 287, 460-462; *Organometallics*, 1998, 17, 3149-3151）报道了一类新型单组分中性镍烯烃聚合催化剂，这类催化剂不仅表现出高活性，能产生高分子

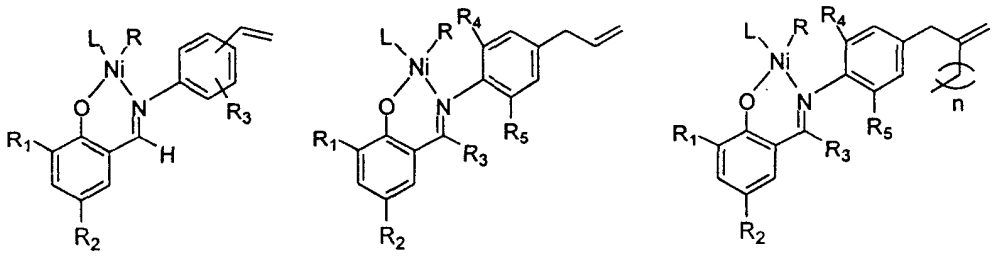
量聚乙烯，而且对氧、氮和硫等杂原子表现出非凡的容忍能力强，可以与极性单体共聚。最为引人注目的是这类后过渡烯烃聚合催化剂可以不需要 MAO、$Ni(COD)_2$类助催化剂。因此它对起始原料单体纯度的要求大大降低，更有利于工业化生产。同时，这一开创性工作为聚合带有极性官能团的烯烃，生产具有特殊性能,如可生物降解，表面改性的聚合物打开了方便之门。这类催化剂的自固载化工作至尽未见报道，为了实现这类催化剂的可控聚合，提高催化活性，得到理想分子量和支化度的聚合物，适应工业化生产装置，自固载化的工作有一定的意义。

发明内容

本发明的目的是提供一种自固载化的“茂后”烯烃聚合催化剂的制备方法。该方法采用含有烯烃取代基团的芳胺与取代水杨醛缩合成氮氧双齿有机配体，再与镍的烷基化合物作用，形成含有烯烃基团的自固载“茂后”后过渡金属烯烃聚合催化剂。

自固载化的“茂后”后过渡金属烯烃聚合催化剂在催化烯烃聚合的过程中，烯烃和催化剂上的烯烃基会发生共聚，使催化剂相当于固载在聚烯烃链上，这样可以最大限度地发挥活性中心的催化作用。聚合实验表明其对烯烃聚合的活性较高，可以为非自固载同类催化剂的几倍到几十倍。

本发明制备的催化剂由 A 单组分或 A 和 B 双组分组成, A 组分表达式为[Comp(M-ANO)], Comp 表示配合物，M 表示后过渡金属镍，ANO 表示烯烃基取代的水杨醛亚胺类氮、氧双齿配体。具体结构如下：

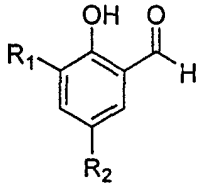


其中 R_1, R_2 为 H, Me, ^{i}Pr, ^{t}Bu, Ph, Phen, Anth, Trityl, TPhen, OMe, NO_2 其中任意一种；R_3, R_4, R_5 为 H, Me, ^{i}Pr, ^{t}Bu 其中任意一种；R = Ph, L = PPh_3; n = 0, 1, 2, 3, 4; B 组分为环辛二烯合镍[$Ni(COD)_2$]或五氟苯硼[$B(C_6F_5)_3$]其中任意一种。

催化剂的制备过程如下：

1）a. 取代的邻羟基苯甲醛的制备

其结构式为



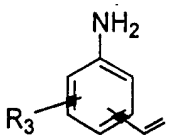
在惰性气氛下，向装有 100~200 毫升的甲苯的反应器中加入 0.05~0.1 摩尔取代苯酚、0.005~0.01 摩尔催化剂四氯化锡和 0.02-0.04 摩尔有机胺，具体为三乙基胺、三丁基胺或吡啶。搅拌 20-30 分钟后在加入 3.3~6.6 克多聚甲醛，在 100±0.5℃加热回流 8~12 小时。反应混合物经 10%的盐酸酸化至 PH=1-2、乙醚萃取 3-5 次、30 毫升饱和食盐水洗涤和无水硫酸钠干燥 12 小时后，旋转蒸发去除溶剂得粗产品。粗产品经水蒸气蒸馏、重结晶或硅胶柱层析分离提纯得到油状液体或固体粉末。产率 51~87%。

b.取代的邻羟基苯甲醛的制备

将水杨醛 0.09mol 溶于 0.45mol 乙酸中,冰水浴控制温度低于 5℃,8 小时内滴加 0.135mol 发烟硝酸摩尔,搅拌过夜,缓慢升温至 45℃,反应 5 小时后,冷却,过滤,滤饼用冰水洗涤 3 次,得到淡黄色 3-硝基-2-羟基苯甲醛和 5-硝基-2-羟基苯甲醛的混合物 10.6 克.产率 95%.取上述混合物 6.6 克慢慢加入用冰-氯化钙浴冷却的浓硫酸 3.86ml 和发烟硝酸 7.72ml 的混合液中,反应 30 分钟,淡黄色粉末全部溶解,将红棕色粘稠状反应物倒入冰块上,析出大量柠檬黄固体,过滤用苯重结晶得纯品 3,5-二硝基-2-羟基苯甲醛 7.7 克.产率 86%.

2）乙烯基取代芳胺的制备

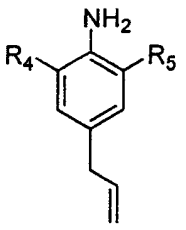
其结构式为:

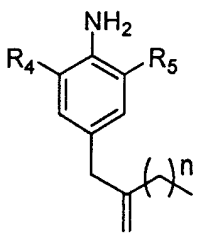


在无氧无水的条件下，以干燥的四氢呋喃 50-70 毫升为溶剂，冰水冷却，加入 51-74 毫摩尔甲基三苯基溴化磷与 51-78 毫摩尔正丁基锂进行反应，30-60 分钟后，加入硝基芳甲醛 50-74 毫摩尔，反应 12-18 小时，所得混合液经盐水洗涤，三氯甲烷萃取，无水硫酸钠干燥后真空浓缩，残留液通过硅胶柱分离，淋洗剂为甲苯/己烷 1:1，得硝基芳乙烯，产率 72－89%，再经过铁一醋酸一乙醇体系还原制得烯烃基芳胺，产率 56－60%;

3)烯丙基类芳胺的制备

其结构式为:

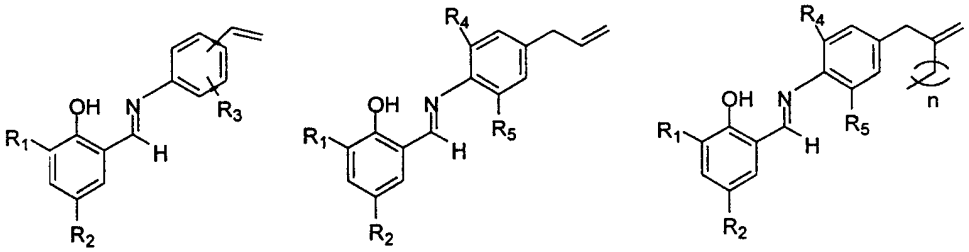




将芳胺 0.1-0.2 摩尔和烯烃基氯基或烯烃基溴 0.05-0.1 摩尔加热回流 8-10 小时,冷却放置过夜,倾入 200-400 毫升水中,用氢氧化钠溶液碱化,乙醚萃取,真空减压蒸馏得 N-烯烃基苯胺.产率 30~84%。以 50-200 毫升甲苯为溶剂加入N-烯烃基芳胺 0.05-0.2 摩尔和无水氯化锌 0.05-0.2 摩尔,氩气气氛下回流 5-8 小时,冷却后倾入氢氧化钠水溶液中碱化,分离出有机层,下层不溶物溶于热的浓盐酸中,再倾入上述乙醚萃取液中,无水硫酸镁干燥,真空浓缩后减压蒸馏得 4-烯丙基类芳胺.产率 25-71%.

4)含有烯烃基团的邻羟基芳亚胺类氮氧双齿配体的制备

其结构式为:



在惰性气氛下,以 10-30 毫升甲醇或乙醇为溶剂,1 滴-2 毫升甲酸为催化剂,2 毫摩尔取代的邻羟基苯甲醛或取代的邻羟基苯基芳基甲酮与 2.1 摩尔烯烃基芳胺在一定温度下反应 8-72 小时,反应混合物冷却,过滤,用冷的甲醇或乙醇洗涤,真空干燥得黄色邻羟基芳亚胺类氮氧双齿配体.产率为 70-90%.

5)催化剂 A 组分的制备

在无水无氧条件下,1.5 毫摩尔邻羟基芳亚胺类氮氧双齿配体溶解于 50 毫升四氢呋喃,加到 5.0 毫摩尔氢化钠中反应 4-8 小时后,过滤,真空除去溶剂得配体钠盐。再将上述钠盐溶于苯溶剂中,慢慢滴加到溶有 1.44 毫摩尔 trans-[Ni(Ph)Cl(PPh_3)$_2$]的苯溶液中,反应 12

小时后过滤，真空浓缩除去溶剂，正已烷洗涤 2 次，真空干燥得粉末状催化剂固体。产率 74-87%。

6)乙烯聚合

无氧无水条件下，在 500ml 玻璃反应釜中加人 120ml 溶剂甲苯或正已烷，10-65μmol 的催化剂，加入或不加入 2 倍量的助催化剂 $Ni(COD)_2$或 $B(C_6H_5)_3$），换气三次后，保持在室温和 2-7atm 的乙烯压力下搅拌聚合 50 分钟到 1.5 小时。用含 10%盐酸的甲醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，甲醇洗涤 3 次，并于 40℃真空干燥 24 小时，得聚合物，催化效率为 10^5g PE/(mol •Ni •hr)。

具体实施方式

实施例 1：取代的邻羟基苯甲醛的制备

在氮气气氛下，向装有 200 毫升的甲苯的反应器中加入 0.1 摩尔 4-甲氧基-苯酚、0.01 摩尔四氯化锡和 0.04 摩尔三乙基胺。搅拌 20 分钟后在加入 6.6 克多聚甲醛，在 100±0.5℃加热回流 10 小时。反应混合物经 10%的盐酸酸化至 PH=1、乙醚萃取 3 次、30 毫升饱和食盐水洗涤和无水硫酸钠干燥 12 小时后，旋转蒸发去除溶剂得粗产品。粗产品经石油醚重结晶得 5-甲氧基-2-羟基苯甲醛 7.8 克。产率 51%。

实施例 2：取代的邻羟基苯甲醛的制备

在氮气气氛下，向装有 100 毫升的甲苯的反应器中加入 0.05 摩尔邻苯基苯酚、0.005 摩尔四氯化锡和 0.02 摩尔 2，6-二甲基吡啶。搅拌 20 分钟后在加入 3.3 克多聚甲醛，在 100±0.5℃加热回流 8 小

时。反应混合物经 10%的盐酸酸化至 PH=2、乙醚萃取 5 次、30 毫升饱和食盐水洗涤和无水硫酸钠干燥 12 小时后，旋转蒸发去除溶剂得粗产品。粗产品硅胶柱层析分离，淋洗剂为己烷/氯仿 1：1，得到淡黄固体粉末 3-苯基-2-羟基苯甲醛 6.3 克。产率 64%。

实施例 3：取代的邻羟基苯甲醛的制备

在氩气气氛下，向装有 150 毫升的甲苯的反应器中加入 0.075 摩尔 4-甲基-2-特丁基苯酚、0.0075 摩尔四氯化锡和 0.03 摩尔三正丁胺。搅拌 20 分钟后在加入 4.5 克多聚甲醛，在 100±0.5℃加热回流 12 小时。反应混合物经 10%的盐酸酸化至 PH=1.5、乙醚萃取 4 次、30 毫升饱和食盐水洗涤和无水硫酸钠干燥 12 小时后，旋转蒸发去除溶剂得粗产品。粗产品依次经水蒸气蒸馏得到黄色油状液体 5-甲基-3-特丁基-2-羟基苯甲醛 12.5 克。产率 87%。

实施例 4：取代的邻羟基苯甲醛的制备

将水杨醛 0.09mol 溶于 0.45mol 乙酸中，冰水浴控制温度低于 5℃，8 小时内滴加 0.135mol 发烟硝酸摩尔，搅拌过夜，缓慢升温至 45℃，反应 5 小时后，冷却，过滤，滤饼用冰水洗涤 3 次，得到淡黄色 3-硝基-2-羟基苯甲醛和 5-硝基-2-羟基苯甲醛的混合物 10.6 克，产率 95%. 取上述混合物 6.6 克慢慢加入用冰-氯化钙浴冷却的浓硫酸 3.86ml 和发烟硝酸 7.72ml 的混合液中，反应 30 分钟，淡黄色粉末全部溶解，将红棕色粘稠状反应物倒入冰块上，析出大量柠檬黄固体，过滤用苯重结晶得纯品 3,5-二硝基-2-羟基苯甲醛 7.7 克. 产率 86%

实施例 5：乙烯基芳胺的制备

氩气氛下 51mmol 甲基三苯基溴化磷溶解于 50ml 干燥的四氢呋喃中，冰水冷却，依次加入 32ml 1.6M 的正丁基锂，30 分钟后

向其中加入100ml溶有50mmol的邻硝基苯甲醛的四氢呋喃溶液，反应12小时，盐水洗涤，三氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，真空浓缩，残留液通过硅胶柱分离，淋洗剂为甲苯／已烷1:1，得黄色液体－邻硝基苯乙烯6.63g，产率89.0%。将所得邻硝基苯乙烯45mmol溶于50ml冰醋酸和50ml无水乙醇的混合溶液中加入铁粉0.178mol，混合溶液在氩气保护下回流1小时，冷却至室温，倾入350ml水中，用固体碳酸钠中和至中性，稠溶液用乙醚萃取，真空浓缩；残留液中加入少量对苯二酚减压蒸馏，得无色液体－邻氨基苯乙烯3.2g，产率60.0%。

实施例6：乙烯基芳胺的制备

操作同实施例5，其中间硝基苯甲醛的用量为50mmol，制得间氨基苯乙烯2.17g，产率41.5%。

实施例7：乙烯基芳胺的制备

操作同实施例5，其中对硝基苯甲醛的用量为50mmol，制得对氨基苯乙烯3.02g，产率50.7%。

实施例8：乙烯基芳胺的制备

氩气氛下74mmol甲基三苯基溴化磷溶解于70ml干燥的四氢呋喃中，冰水冷却，依次加入48.8ml 1.6M的正丁基锂，50分钟后向其中加入100ml溶有74mmol的3-硝基4-甲基苯甲醛的四氢呋喃溶液，搅拌反应16小时，盐水洗涤，三氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，真空浓缩，残留液通过硅胶柱分离，淋洗剂为甲苯／已烷1:1，得黄色液体－3-硝基4-甲基苯乙烯8.68g，产率72.0%。将所得邻硝基苯乙烯 45mmol溶于50ml冰醋酸和50ml无水乙醇的混合溶液中加入铁粉0.178mol，混合溶液在氩气保护

下回流 1 小时,冷却至室温，倾入 350ml 水中，用固体碳酸钠中和至中性，稠溶液用乙醚萃取，真空浓缩，残留液中加入少量对苯二酚减压蒸馏，得无色液体一3-氨基 4-甲基苯乙烯 3.41g，产率 57%。

实施例 9: 乙烯基芳胺的制备

氩气氛下 60mmol 甲基三苯基溴化磷溶解于 60ml 干燥的四氢呋喃中，冰水冷却，依次加入 37.5ml 1.6M 正丁基锂，60 分钟后向其中加入 100ml 溶有 60mmol 的 3-异丙基 4-硝基苯甲醛的四氢呋喃溶液，搅拌反应 18 小时，盐水洗涤，三氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，真空浓缩，残留液通过硅胶柱分离，淋洗剂为甲苯／已烷 1:1，得黄色液体一3-异丙基 4-硝基苯乙烯 9.11g，产率 79.5%。将所得邻硝基苯乙烯 45mmol 溶于 50ml 冰醋酸和 50ml 无水乙醇的混合溶液中加入铁粉 0.178mol，混合溶液在氩气保护下回流 1 小时,冷却至室温，倾入 350ml 水中，用固体碳酸钠中和至中性，稠溶液用乙醚萃取，真空浓缩，残留液中加入少量对苯二酚减压蒸馏，得无色液体一3-异丙基 4-氨基苯乙烯 4.06g，产率 56.0%。

实施例 10: 烯丙基类芳胺的制备

将 2,6-二异丙基苯胺 0.2 摩尔和烯丙烃基氯 0.1 摩尔加热回流 8 小时,冷却放置过夜,倾入 400 毫升水中,用氢氧化钠溶液碱化,乙醚萃取,真空减压蒸馏得 N-烯丙烃基-2,6-二异丙基苯胺 18.33 克.产率为 84%。以 100 毫升甲苯为溶剂加入 N-烯丙烃基-2,6-二异丙基苯胺 0.084 摩尔和无水氯化锌 0.1 摩尔,氩气气氛下回流 5 小时,冷却后倾入氢氧化钠水溶液中碱化,分离出有机层,下层不溶物溶于热的浓盐

酸中,再倾入上述乙醚萃取液中,无水硫酸镁干燥,真空浓缩后减压蒸馏得 4-烯丙烃基-2,6-二异丙基苯胺 12.92 克.产率为 71%.

实施例 11: 烯丙基类芳胺的制备

将 2-特丁基苯胺 0.1 摩尔和 1-溴-2-丁烯烃基 0.05 摩尔加热回流 10 小时,冷却放置过夜,倾入 200 毫升水中,用氢氧化钠溶液碱化,乙醚萃取,真空减压蒸馏得 N-(2-甲基丙烯基)-2-特丁基苯胺 5.35 克.产率 53%。以 200 毫升甲苯为溶剂加入 N-(2-甲基丙烯基)-2-特丁基苯胺 0.2 摩尔和无水氯化锌 0.2 摩尔,氩气气氛下回流 8 小时,冷却后倾入氢氧化钠水溶液中碱化,分离出有机层,下层不溶物溶于热的浓盐酸中,再倾入上述乙醚萃取液中,无水硫酸镁干燥,真空浓缩后减压蒸馏得 4-(2-甲基丙烯基)-2-特丁基苯胺 24.89 克.产率 61%.

实施例 12: 烯丙基类芳胺的制备

将 2,6-二甲基苯胺 0.12 摩尔和 1-溴-2-戊烯 0.06 摩尔加热回流 9 小时,冷却放置过夜,倾入 300 毫升水中,用氢氧化钠溶液碱化,乙醚萃取,真空减压蒸馏得 N-(2-乙基丙烯基)-2,6-二甲基苯胺 3.72 克.产率为 33%。以 80 毫升甲苯为溶剂加入 N-(2-乙基丙烯基)-2,6-二甲基苯胺 0.05 摩尔和无水氯化锌 0.05 摩尔,氩气气氛下回流 7 小时,冷却后倾入氢氧化钠水溶液中碱化,分离出有机层,下层不溶物溶于热的浓盐酸中,再倾入上述乙醚萃取液中,无水硫酸镁干燥,真空浓缩后减压蒸馏得 4-烯丙烃基-2,6-二异丙基苯胺 2.77 克.产率为 29%.

实施例 13: 烯丙基类芳胺的制备

将 2,6-二异丙基苯胺 0.1 摩尔和 1-溴-2-庚烯 0.05 摩尔加热回流 10 小时,冷却放置过夜,倾入 300 毫升水中,用氢氧化钠溶液碱化,乙醚萃取,真空减压蒸馏得 N-(2-丁基丙烯基)-2,6-二异丙基苯胺

4.09 克.产率为 30%。以 50 毫升甲苯为溶剂加入 N-(2-丁基丙烯基)-2,6-二异丙基苯胺 0.05 摩尔和无水氯化锌 0.05 摩尔,氩气气氛下回流 8 小时,冷却后倾入氢氧化钠水溶液中碱化,分离出有机层,下层不溶物溶于热的浓盐酸中,再倾入上述乙醚萃取液中,无水硫酸镁干燥,真空浓缩后减压蒸馏得 4-(2-丁基烯丙烃基)-2,6-二异丙基苯胺 3.44 克.产率为 25%.

实施例 14:含有烯烃基团的邻羟基芳亚胺类双齿配体的制备

在氮气气氛下,以 10 毫升乙醇为溶剂,2 滴甲酸为催化剂,20 毫摩尔邻羟基苯甲醛与 21 毫摩尔 2-乙烯基苯胺室温下反应 36 小时,反应混合物冷却,过滤,用冷的乙醇洗涤,真空干燥得黄色邻羟基芳亚胺类双齿配体 $C_{15}H_{13}NO$ 3.1 克。产率为 70%。

实施例 15:含有烯烃基团的邻羟基芳亚胺类双齿配体的制备

在氮气气氛下,以 15 毫升甲醇为溶剂,2 滴甲酸为催化剂,20 毫摩尔 5-甲基-3-特丁基-2-羟基苯甲醛与 21 毫摩尔 3-胺基-4-甲基苯乙烯室温下反应 36 小时,反应混合物冷却,过滤,用冷的甲醇洗涤,真空干燥得黄色邻羟基芳亚胺类双齿配体 $C_{20}H_{25}NO$ 4.4 克。产率为 75%。

实施例 16:含有烯烃基团的邻羟基芳亚胺类双齿配体的制备

在氮气气氛下,以 10 毫升甲醇为溶剂,3 滴甲酸为催化剂,20 毫摩尔 3，5-二硝基-2-羟基苯甲醛与 21 毫摩尔 4-烯丙基-2，6-二异丙基苯胺室温下反应 40 小时,反应混合物冷却,过滤,用冷的甲醇洗涤,真空干燥得黄色邻羟基芳亚胺类双齿配体 $C_{22}H_{25}N_3O_5$ 5.8 克.产率为 70%.

实施例 17:含有烯烃基团的邻羟基芳亚胺类双齿配体的制备

在氮气气氛下,以 20 毫升乙醇为溶剂,0.2 毫升甲酸为催化剂,20 毫摩尔 3-苯基-2-羟基苯甲醛与 21 毫摩尔 4-烯丙烃基-2，6-二甲基

苯胺回流反应 8 小时,反应混合物冷却,过滤,用冷的乙醇洗涤,真空干燥得黄色邻羟基芳亚胺类双齿配体 $C_{24}H_{23}NO$ 5.7 克.产率为 83%.

实施例 18:含有烯烃基团的邻羟基芳亚胺类双齿配体的制备

操作同实施例 17，20 毫摩尔 3-苯基-2-羟基苯甲醛与 21 毫摩尔 4-烯丙烃基-2，6-二异丙基基苯胺回流反应 8 小时，得黄色邻羟基芳亚胺类双齿配体 $C_{26}H_{27}NO$ 6.5 克，产率 82%。

实施例 19:含有烯烃基团的邻羟基芳亚胺类双齿配体的制备

在氮气气氛下,以 20 毫升甲醇为溶剂,0.2 毫升甲酸为催化剂,2.0 毫摩尔 3-（9-蒽基）-2-羟基苯甲醛与 2.1 毫摩尔 4-（2-乙基）烯丙烃基-2，6-二异丙基苯胺室温下反应 20 小时,反应混合物冷却,过滤,用冷的甲醇或乙醇洗涤,真空干燥得黄色邻羟基芳亚胺类双齿配体 $C_{35}H_{35}NO$ 8.7 克.产率为 89%。

实施例 20：催化剂 A 组分的制备

在无水无氧条件下，1.5 毫摩尔实施例 14 得到的邻羟基芳亚胺类氮氧双齿配体 $C_{15}H_{13}NO$ 溶解于 50 毫升四氢呋喃，加到 5.0 毫摩尔氢化钠中反应 4 小时后，过滤，真空除去溶剂得配体钠盐。再将钠盐溶于 30 毫升苯溶剂中，慢慢滴加到溶有 1.44 毫摩尔 trans-[Ni(Ph)Cl(PPh_3)$_2$]的 50ml 苯溶液中，反应 12 小时后过滤，真空浓缩除去溶剂，干燥得粉末状催化剂固体 $C_{45}H_{43}NOPNi$ 0.78 克,产率 74%。

实施例 21：催化剂 A 组分的制备

在无水无氧条件下，1.5 毫摩尔实施例 18 得到的邻羟基芳亚胺类氮氧双齿配体 $C_{26}H_{27}NO$ 溶解于 50 毫升四氢呋喃，加到 5.0 毫摩尔氢化钠中反应 8 小时后，过滤，真空除去溶剂得配体钠盐。再将钠盐溶

于40ml苯溶剂中，慢慢滴加到溶有1.44毫摩尔trans-[Ni(Ph)Cl(PPh_3)$_2$]的50ml苯溶液中，反应12小时后过滤，真空浓缩除去溶剂，干燥得粉末状催化剂固体$C_{52}H_{49}NOPNi$ 0.84克，产率 71%。

实施例22：催化剂A组分的制备

在无水无氧条件下，1.5毫摩尔实施例16得到的邻羟基芳亚胺类氮氧双齿配体$C_{22}H_{25}N_3O_5$溶解于50毫升四氢呋喃，加到5.0毫摩尔氢化钠中反应6小时后，过滤，真空除去溶剂得配体钠盐。再将钠盐溶于50ml苯溶剂中，慢慢滴加到溶有1.44毫摩尔trans-[Ni(Ph)Cl(PPh_3)$_2$的50ml苯溶液中，反应12小时后过滤，真空浓缩除去溶剂，干燥得粉末状催化剂固体$C_{45}H_{41}N_3O_5PNi$ 0.88克。产率 77%。

实施例23：催化剂A组分的制备

在无水无氧条件下，1.5毫摩尔实施例19得到的邻羟基芳亚胺类氮氧双齿配体$C_{35}H_{35}NO$溶解于50毫升四氢呋喃，加到5.0毫摩尔氢化钠中反应6小时后，过滤，真空除去溶剂得配体钠盐。再将钠盐溶于50ml苯溶剂中，慢慢滴加到溶有1.44毫摩尔trans-[Ni(Ph)Cl(PPh_3)$_2$的50ml苯溶液中，反应12小时后过滤，真空浓缩除去溶剂，干燥得粉末状催化剂固体$C_{65}H_{59}NOPNi$ 0.94克.产率65%。

实施例24：乙烯聚合

无氧无水条件下，在500ml玻璃反应瓶中加人120ml甲苯，实施例21得到的催化剂$C_{52}H_{49}NOPNi$ 65μmol，换气三次后，保持在室温和4atm的乙烯压力下聚合1小时。用含10%盐酸的甲醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，甲醇洗涤3次，并于40℃真空干燥 24 小时，得聚合物 10.9 克，催化效率为 2.0×10^5 g

PE/(mol·Ni·hr)。

实施例 25 乙烯聚合

操作同实施例 24,在 2atm 的乙烯压力下聚合 2 小时，得聚合物 12.2 克,催化效率为 0.9×10^5 g PE/(mol·Ni·hr)。

实施例 26: 乙烯聚合

在无氧无水条件下，在 500ml 玻璃反应瓶中加人 120ml 甲苯，实施例 20 得到的催化剂 $C_{45}H_{43}NOPNi$ 65μmol 和助催化剂 $Ni(COD)_2$130μmol，换气三次后，保持在室温和 7atm 的乙烯压力下聚合 50 分钟。用含 10%盐酸的甲醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，甲醇洗涤 3 次，并于 40℃真空干燥 24 小时，得聚合物 14.6 克,催化效率为 2.1×10^5 g PE/(mol·Ni·hr)。

实施例 27: 乙烯聚合

在无氧无水条件下,在 500ml 玻璃反应瓶中加人 120ml 甲苯，实施例 21 得到的催化剂 $C_{52}H_{49}NOPNi$ 33μmol，换气三次后，保持在室温和 3atm 的乙烯压力下聚合 1.5 小时。用含 10%盐酸的甲醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，甲醇洗涤 3 次，并于 40℃真空干燥 24 小时，得聚合物 2.1 克,催化效率为 0.45×10^5 g PE/(mol·Ni·hr)。

实施例 28: 乙烯聚合

在无氧无水条件下，在 500ml 玻璃反应瓶中加人 120ml 正己烷，实施例 21 得到的催化剂 $C_{52}H_{49}NOPNi$ 10μmol，换气三次后，保持在室温和 7atm 的乙烯压力下聚合 1 小时。用含 10%盐酸的甲醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，甲醇洗涤 3 次，并于 40℃真空干燥 24 小时，得聚合物 2.3 克,催化效率为 1.1×10^5 g

PE/(mol·Ni·hr)。

实施例 29: 乙烯聚合

在无氧无水条件下，在 500ml 玻璃反应瓶中加人 120ml 甲苯，实施例 20 得到的催化剂 $C_{45}H_{43}NOPNi$ 65μmol 和助催化剂五氟苯硼 $[B(C_6F_5)_3]$ 130μmol，换气三次后，保持在室温和 7atm 的乙烯压力下聚合 50 分钟。用含 10%盐酸的甲醇溶液终止反应，将所得聚合物过滤，甲醇洗涤 3 次，并于 40℃真空干燥 24 小时，得聚合物 14.6 克,催化效率为 2.0×10^5 g PE/(mol·Ni·hr)。