

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 110/02 (2006.01)
C08F 4/68 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056389.1

[43] 公开日 2008年6月25日

[11] 公开号 CN 101205269A

[22] 申请日 2007.12.6

[21] 申请号 200710056389.1

[71] 申请人 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5625号

[72] 发明人 刘靖宇 李悦生 吴集钱

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书3页 说明书11页

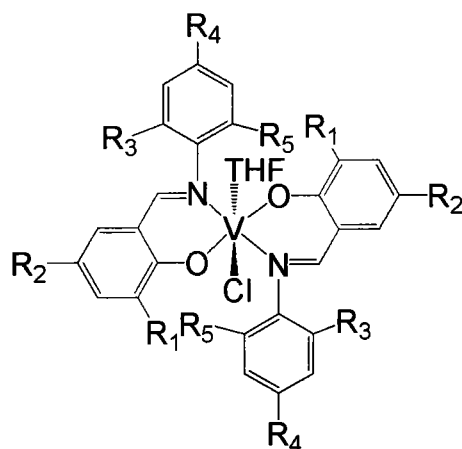
[54] 发明名称

一种双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂及制备方法和应用

[57] 摘要

本发明涉及一种双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂及制备方法和该催化剂在催化乙烯聚合中的应用。在甲酸的催化作用下，水杨醛或水杨醛的衍生物与苯胺或苯胺的衍生物在甲醇溶液中进行缩合反应，得到西佛碱；在无水无氧的条件下，在过量三乙胺作用下，两等当量的上述西佛碱与三氯化钒的配位反应，得到本发明的双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂。在二乙基氯化铝的作用下，本发明的催化剂可催化乙烯聚合。它具有制备方便、催化活性高、热稳定性好等优点。

1. 一种双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂，其特征在于，它具有如下结构：



式中 R_1 是氢、叔丁基或溴； R_2 是氢、叔丁基或溴； R_3 是氢、甲基或异丙基； R_4 是氢、甲基或三氟甲基； R_5 是氢、甲基或异丙基。

2. 按照权利要求 1 所述的单水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂，其特征在于，所说的 $R_1 \sim R_5$ 均是氢。

3. 按照权利要求 1 所述的单水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂，其特征在于，所说的 R_1 是叔丁基， $R_2 \sim R_5$ 均是氢。

4. 按照权利要求 1 所述的单水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂，其特征在于，所说的 R_4 是三氟甲基， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_5 均是氢。

5. 按照权利要求 1 所述的单水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂，其特征在于，所说的 R_4 是甲基， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_5 均是氢。

6. 按照权利要求 1 所述的单水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂，其特征在于，所说的 R_1 和 R_2 均为叔丁基， R_3 、 R_4 和 R_5 均是氢。

7. 按照权利要求 1 所述的单水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂，其特征在于，所说的 R_1 和 R_2 均为叔丁基， R_3 和 R_5 均为异丙基， R_4 为氢。

8. 按照权利要求 1 所述的单水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂，其特征在于，所说的 R_1 和 R_2 均为溴， R_3 、 R_4 和 R_5 均是氢。

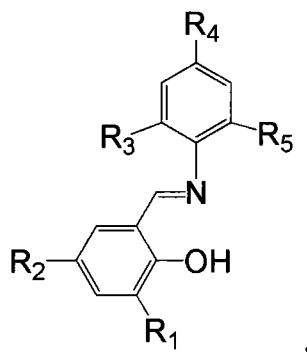
9. 按照权利要求 1 所述的单水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂，其特征在

于, 所说的 R_3 和 R_5 均为甲基, R_1 、 R_2 和 R_4 均是氢。

10. 按照权利要求 1 所述的单水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 所说的 R_3 和 R_5 均为异丙基, R_1 、 R_2 和 R_4 均是氢。

11. 如权利要求 1 所说的双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂的制备方法, 其特征在于, 步骤和条件如下:

步骤 1-制备西佛碱: 在干燥的反应器中加入水杨醛或水杨醛的衍生物、苯胺或苯胺的衍生物、甲醇和甲酸, 其中, 水杨醛或水杨醛的衍生物(mmol): 苯胺或苯胺的衍生物(mmol): 甲醇(ml): 甲酸(ml) 的配比为(40-80): (40-80): (30-60): (1-2), 25 °C 反应 12-48 h, 用旋转蒸发仪蒸出溶剂甲醇, 以乙酸乙酯与石油醚体积比为 1:100 的溶液, 对残余物进行柱层析, 得到如下所示的西佛碱:



式中, R_1 是氢、叔丁基或溴; R_2 是氢、叔丁基或溴; R_3 是氢、甲基或异丙基; R_4 是氢、甲基或三氟甲基; R_5 是氢、甲基或异丙基;

步骤 2 制备水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂:

在氮气氛下, 向干燥的反应器中加入上面得到的西佛碱和无水四氢呋喃, 室温搅拌反应 10 min 使固体溶解, 其中, 西佛碱(mmol)和无水四氢呋喃(ml)配比例为 4: (10-20); 在另一个干燥的 Schlenk 反应器中加入与西佛碱等摩尔的三氯化钒的四氢呋喃配合物 $VCl_3 \cdot 3THF$ 和无水四氢呋喃, 其中 $VCl_3 \cdot 3THF$ (mmol)和无水四氢呋喃(ml) 配比为 2: (5-20), 搅拌使固体溶解,

而后在 25~30 min, 将上面得到的西佛碱溶液加入 Schlenk 反应器中, 再加入 Et_3N , 搅拌反应 12-24 h, 真空除去溶剂, 得黑色固体加入无水四氢呋喃溶解并搅拌 10-30 min, 真空过滤后, 将滤液浓缩, 加入无水正己烷, 所述的 Et_3N (mmol)、无水四氢呋喃 (ml) 和无水正己烷 (ml) 的配比为 4.5:(5-20):(10-40), 析出棕色晶状化合物, 最后得到一种双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂。

12、如权利要求 11 所说的双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述的得到的西佛碱中的 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 均是氢; R_1 是叔丁基, $\text{R}_2\sim\text{R}_5$ 均是氢; R_4 是三氟甲基, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_5 均是氢; R_4 是甲基, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_5 均是氢; R_1 和 R_2 均为叔丁基, R_3 、 R_4 和 R_5 均是氢; R_1 和 R_2 均为叔丁基, R_3 和 R_5 均为异丙基, R_4 为氢; R_1 和 R_2 均为溴, R_3 、 R_4 和 R_5 均是氢; R_3 和 R_5 均为甲基, R_1 、 R_2 和 R_4 均是氢或 R_3 和 R_5 均为异丙基, R_1 、 R_2 和 R_4 均是氢。

13、按照权利要求 1 所述的双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂的应用, 其特征在于, 在二乙基氯化铝的作用下, 用于催化乙烯聚合。

一种双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂及制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂及制备方法。

本发明还涉及上述双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂在催化乙烯聚合中的应用。

背景技术

二十世纪 50 年代, Ziegler 和 Natta 各自发现过渡金属配合物在温和的条件下可催化烯烃聚合, 此后的五十多年中, 已涌现出大量研究致力于开发高活性, 对产物结构具有高控制性的过渡金属催化体系。同时, 聚烯烃产品的不断更新为人们的生活带来了革命性的变化, 日益广泛的应用在工业、农业、国防、交通运输和人们的日常生活中。因此, 对有机配体进行有效的分子结构设计, 提高催化剂性能在催化剂研发领域中占有核心地位。上世纪 50 年代, Carrick 就曾报道利用过渡金属钒催化烯烃聚合(美国化学会志 *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80: 6455)。传统的钒系 Ziegler-Natta 催化剂具有活性中心点单一、烯烃共聚能力强等特点, 但其催化活性低、易失活、高温容忍力差。活性低的原因之一是在聚合过程中, 钒催化活性中心容易被还原成低价离子, 从而失活, 解决这个问题的办法之一就是利用辅助配体来稳定钒催化活性中心。

最近, 加拿大科学家 Gambarotta 等人报道了以吡咯为辅助配体的单组分钒催化剂(德国应用化学 *Angewandte Chemie-international Edition* 2007, 46, 6119-6122), 但其催化乙烯聚合的活性不高。

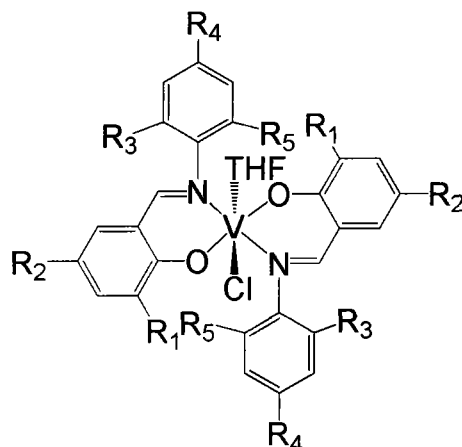
发明内容

为克服催化活性低、易失活、耐高温性能差的缺点, 本发明的目的之一是提供了一种双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂。它具有制备方便、催化活性高、热稳定性好等优点。

本发明的又一目的是提供上述双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂的制备方法。

本发明的第三个目的是提供上述双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂在催化乙烯聚合中的应用。

本发明提供的水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂的结构式如下所示：



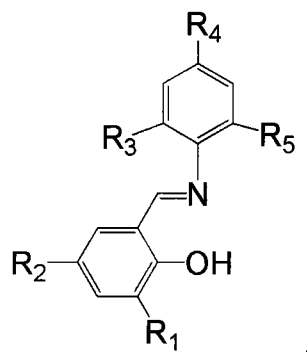
式中， R_1 是氢、叔丁基或溴； R_2 是氢、叔丁基或溴； R_3 是氢、甲基或异丙基； R_4 是氢、甲基或三氟甲基； R_5 是氢、甲基或异丙基；

优选： $R_1 \sim R_5$ 均是氢； R_1 是叔丁基， $R_2 \sim R_5$ 均是氢； R_4 是三氟甲基， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_5 均是氢； R_4 是甲基， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_5 均是氢； R_1 和 R_2 均为叔丁基， R_3 、 R_4 和 R_5 均是氢； R_1 和 R_2 均为叔丁基， R_3 和 R_5 均为异丙基， R_4 为氢； R_1 和 R_2 均为溴， R_3 、 R_4 和 R_5 均是氢； R_3 和 R_5 均为甲基， R_1 、 R_2 和 R_4 均是氢或 R_3 和 R_5 均为异丙基， R_1 、 R_2 和 R_4 均是氢。

本发明提供上述水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂的制备方法，分为两个步骤：

步骤 1-制备西佛碱：在干燥的反应器中加入水杨醛或水杨醛的衍生物、苯胺或苯胺的衍生物、甲醇和甲酸，其中，水杨醛或水杨醛的衍生物(mmol)：苯胺或苯胺的衍生物(mmol)：甲醇(ml)：甲酸(ml) 的配比为(40-80)：(40-80)：(30-60)：(1-2)，25 °C 反应 12-48 h，用旋转蒸发仪蒸出溶剂甲醇，以乙酸乙酯与石油醚体积比为 1:100 的溶液，对残余物进行柱层析，得到如下所示

的西佛碱：



式中， R_1 是氢、叔丁基或溴； R_2 是氢、叔丁基或溴； R_3 是氢、甲基或异丙基； R_4 是氢、甲基或三氟甲基； R_5 是氢、甲基或异丙基；

优选： $R_1 \sim R_5$ 均是氢； R_1 是叔丁基， $R_2 \sim R_5$ 均是氢； R_4 是三氟甲基， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_5 均是氢； R_4 是甲基， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_5 均是氢； R_1 和 R_2 均为叔丁基， R_3 、 R_4 和 R_5 均是氢； R_1 和 R_2 均为叔丁基， R_3 和 R_5 均为异丙基， R_4 为氢； R_1 和 R_2 均为溴， R_3 、 R_4 和 R_5 均是氢； R_3 和 R_5 均为甲基， R_1 、 R_2 和 R_4 均是氢或 R_3 和 R_5 均为异丙基， R_1 、 R_2 和 R_4 均是氢。

步骤 2 制备水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂：

在氮气氛围下，向干燥的反应器中加入上面得到的西佛碱和无水四氢呋喃，室温搅拌反应 10 min 使固体溶解，其中，西佛碱(mmol)和无水四氢呋喃(ml)配比例为 4: (10-20)；在另一个干燥的 Schlenk 反应器中加入与西佛碱等摩尔的三氯化钒的四氢呋喃配合物 $VCl_3 \cdot 3THF$ 和无水四氢呋喃，其中 $VCl_3 \cdot 3THF$ (mmol)和无水四氢呋喃(ml) 配比为 2: (5-20)，搅拌使固体溶解，然后在 25~30 min，将上面得到的西佛碱溶液加入 Schlenk 反应器中，再加入 Et_3N ，搅拌反应 12-24 h，真空除去溶剂，得黑色固体加入无水四氢呋喃溶解并搅拌 10-30 min，真空过滤后，将滤液浓缩，加入无水正己烷，所述的 Et_3N (mmol)、无水四氢呋喃 (ml)和无水正己烷 (ml)的配比为 4.5:(5-20):(10-40)，析出棕色晶状化合物，最后得到一种双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂。

本发明的第三个目的是提供上述双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂在二

乙基氯化铝(DEAC)的作用下,催化乙烯聚合中的应用。

具体的应用方法如下:

乙烯气氛下,在干燥的聚合反应器中依次加入无水甲苯、2 M 的二乙基氯化铝的甲苯溶液、0.5 M 的三氯代乙酸乙酯的甲苯溶液,在 25-70°C 下搅拌 5 分钟后,加入上述制备的水杨醛亚胺钒烯炔聚合催化剂的甲苯溶液,其浓度为 0.5 $\mu\text{mol/ml}$,其中,无水甲苯:二乙基氯化铝的甲苯溶液:三氯乙酸乙酯的甲苯溶液:水杨醛亚胺钒烯炔聚合催化剂的甲苯溶液的体积配比为 100:1:0.6:2,搅拌下聚合反应规定时间,将反应物倒入浓度为 0.5% 盐酸的乙醇溶液中,过滤,用浓度为 0.5% 盐酸的乙醇溶液洗涤 2 次,乙醇洗涤 3 次,真空干燥,得到聚乙烯。

本发明的有益效果:在二乙基氯化铝(DEAC)的作用下,在 25°C 下双水杨醛亚胺钒烯炔聚合催化剂催化乙烯聚合活性: $1.20-16.1 \times 10^6$ gPE/mol_v·h,所得聚乙烯粘均分子量: $8.30-20.3 \times 10^4$ g/mol。对水杨醛亚胺钒烯炔聚合催化剂在 50°C 和 70°C 下催化乙烯聚合进行考查,50°C 时聚合活性均高于常温聚合时的活性,50°C 和 70°C 时聚合活性最高分别可达 16.8×10^6 gPE/mol_v·h 和 18.2×10^6 gPE/mol_v·h。

具体实施方式

实施例 1

在干燥的反应器中加入水杨醛 9.77 g 相当于 80 mmol、苯胺 7.45 g 相当于 80 mmol、甲醇 50 ml、甲酸 2 ml,25 °C 反应 24 h。用旋转蒸发仪蒸出溶剂甲醇,以乙酸乙酯与石油醚体积比为 1:100 的溶液 1000 ml 作淋洗剂,对残余物进行柱层析,得黄色固状西佛碱 15.0 g,收率 95%。¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ 6.93-7.68 (m, 9H, Ar-H), 8.97 (s, 1H, CH=N), 13.07 (s, 1H, OH)。质谱分析,分子离子峰 m/e 为 197。元素分析实测值: C, 79.30%; H, 5.64%; N, 7.05%; 理论值(C₁₃H₁₁NO): C, 79.16%; H, 5.62%; N, 7.10%。

在氮气氛围下，向干燥的器反应器中加入上述得到的西佛碱 0.78 g 相当于 4.0 mmol 和无水四氢呋喃 20 ml，室温搅拌反应 10 min 使固体溶解，在另一个干燥的 Schlenk 反应器中加入三氯化钒的四氢呋喃配合物 $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 2.0 mmol (0.75g) 和无水四氢呋喃 20 ml，搅拌使固体溶解，然后在 30 min 内，将上面得到的西佛碱溶液加入到 Schlenk 反应器中，再加入 Et_3N 4.5 mmol，搅拌反应 12 h。真空除去溶剂，得黑色固体，加入无水四氢呋喃 20 ml 溶解并搅拌 10 min，真空过滤后，将滤液浓缩，加入无水正己烷 20 ml，析出黑红色晶状化合物得配合物 0.71 g，收率 65%。质谱分析，分子离子峰 m/e 为 549。元素分析实测值：C, 64.89%; H, 4.87%; N, 5.14%; 理论值 ($\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{V}$): C, 65.52%; H, 4.95%; N, 5.09%。

乙烯气氛下，在干燥的 100 ml 聚合瓶中依次加入无水甲苯 50 ml、2 M 的二乙基氯化铝的甲苯溶液 0.5 ml、0.5 mol/L 的氯代乙酸乙酯的甲苯溶液 0.3 ml，在 25 °C 下搅拌 5 分钟后，加入上述制备的双水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂 0.27 mg，相当于 0.5 μmol ，将其溶于 1 ml 甲苯中，搅拌下聚合反应 5 min，将反应物倒入 300 ml 0.5% 盐酸的乙醇溶液中，过滤，0.5% 盐酸的乙醇溶液洗涤 2 次，乙醇洗涤 3 次，真空干燥，得聚乙烯 0.35 g，催化活性为 8.4×10^6 gPE/mol_V·h，聚乙烯的熔融温度为 136.5 °C，粘均分子量为 119 kg/mol。

用 50 °C 代替实施例 1 中的 25 °C 聚合温度，操作同上，得聚乙烯 0.43 g，催化活性为 10.32×10^6 gPolym/mol_V·h，聚合物的熔融温度 131.7 °C，粘均分子量为 22 kg/mol。

用 70 °C 代替实施例 1 中的 25 °C 聚合温度，操作同上，得聚乙烯 0.41 g，催化活性为 9.84×10^6 gPolym/mol_V·h，聚合物的熔融温度 130.6 °C，粘均分子量为 13 kg/mol。

实施例 2

用水杨醛 4.89 g 相当于 40 mmol、用对三氟甲基苯胺 6.44 g 相当于 40 mmol 替代实施例 1 中的苯胺、甲醇 60 ml、甲酸 1 ml，25 °C 反应 12 h，实验操作同实施例 1，得黄色固状西佛碱 9.76 g，收率 92%。¹H NMR (300MHz, DMSO): δ 6.98-7.83 (m, 8H, Ar-H), 9.00 (s, 1H, CH=N), 12.62 (s, 1H, OH)。质谱分析，分子离子峰 m/e 为 265。元素分析实测值：C, 63.25%; H, 3.83%; N,

5.30%；理论值($C_{14}H_{10}F_3NO$): C, 63.40%; H, 3.80%; N, 5.28%。

在氮气氛下，向干燥的器反应器中加入上述得到的西佛碱 1.06 g 相当于 4.0 mmol 和无水四氢呋喃 20 ml，室温搅拌反应 10 min 使固体溶解，在另一个干燥的 Schlenk 反应器中加入三氯化钒的四氢呋喃配合物 $VCl_3 \cdot 3THF$ 2.0 mmol (0.75g) 和无水四氢呋喃 15 ml，搅拌使固体溶解，然后在 30 min 内，将上面得到的西佛碱溶液加入到 Schlenk 反应器中，再加入 Et_3N 4.5 mmol，搅拌反应 12 h。真空除去溶剂，得黑色固体，加入无水四氢呋喃 10 ml 溶解并搅拌 10 min，真空过滤后，将滤液浓缩，加入无水正己烷 20 ml，得黑红色配合物 0.70g，收率 51%。质谱分析，分子离子峰 m/e 为 685。元素分析实测值：C, 56.25%; H, 3.71%; N, 4.01%；理论值($C_{32}H_{25}ClF_6N_2O_3V$): C, 56.03%; H, 3.67%; N, 4.08%。

用实施例 2 制备的水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂 0.34 mg，相当于 0.5 μmol ，将其溶于 1 ml 甲苯中，替代实施例 1 中用到的水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂，实验操作同实施例 1，得聚乙烯 0.67 g，催化活性为 16.08×10^6 gPE/mol $_V \cdot h$ ，聚乙烯的熔融温度为 136.1 $^{\circ}\text{C}$ ，粘均分子量为 111 kg/mol。

用 50 $^{\circ}\text{C}$ 代替实施例 2 中的 25 $^{\circ}\text{C}$ 聚合温度，操作同实施例 1，得聚乙烯 0.70 g，催化活性为 16.80×10^6 gPolym/mol $_V \cdot h$ ，聚合物的熔融温度 134.1 $^{\circ}\text{C}$ ，粘均分子量为 44 kg/mol。

用 70 $^{\circ}\text{C}$ 代替实施例 2 中的 25 $^{\circ}\text{C}$ 聚合温度，操作同实施例 1，得聚乙烯 0.76 g，催化活性为 18.24×10^6 gPolym/mol $_V \cdot h$ ，聚合物的熔融温度 132.1 $^{\circ}\text{C}$ ，粘均分子量为 24 kg/mol。

实施例 3

用水杨醛 4.89 g 相当于 40 mmol、用对甲基苯胺 4.28 g 相当于 40 mmol 替代实施例 1 中的苯胺、甲醇 30 ml、甲酸 1 ml，25 $^{\circ}\text{C}$ 反应 12 h，实验操作同实施例 1，得黄色固状西佛碱 7.85 g，收率 93%。 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ 2.44 (s, 3H, CH_3), 6.94-7.65 (m, 8H, Ar-H), 8.96 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 13.22 (s, 1H, OH)。质谱分析，分子离子峰 m/e 为 211。元素分析实测值：C, 79.63%; H, 6.25%; N, 6.71%；理论值($C_{14}H_{13}NO$): C, 79.59%; H, 6.20%; N, 6.63%。

用实施例 3 制备的西佛碱 g 相当于 4 mmol 替代实施例 1 中得到的西

佛碱，实验操作同实施例 1，在氮气氛下，向干燥的器反应器中加入上述得到的西佛碱 0.85 g 相当于 4.0 mmol 和无水四氢呋喃 20 ml，室温搅拌反应 10 min 使固体溶解，在另一个干燥的 Schlenk 反应器中加入三氯化钒的四氢呋喃配合物 $VCl_3 \cdot 3THF$ 2.0 mmol (0.75g) 和无水四氢呋喃 15 ml，搅拌使固体溶解，而后在 30 min 内，将上面得到的西佛碱溶液加入到 Schlenk 反应器中，再加入 Et_3N 4.5 mmol，搅拌反应 12 h。真空除去溶剂，得黑色固体，加入无水四氢呋喃 10 ml 溶解并搅拌 10 min，真空过滤后，将滤液浓缩，加入无水正己烷 10 ml，得黑红色配合物 0.80 g，收率 69%。质谱分析，分子离子峰 m/e 为 577。元素分析实测值：C, 66.68%; H, 5.48%; N, 4.79%; 理论值($C_{32}H_{31}ClN_2O_3V$): C, 66.50%; H, 5.41%; N, 4.85%。

用实施例 3 制备的水杨醛亚胺钒烯炔聚合催化剂 0.29 mg，相当于 0.5 μmol ，将其溶于 1 ml 甲苯中，替代实施例 1 中用到的水杨醛亚胺钒烯炔聚合催化剂，实验操作同实施例 1，得聚乙烯 0.25 g，催化活性为 6.00×10^6 gPE/mol \cdot h，聚乙烯的熔融温度为 135.8 $^{\circ}\text{C}$ ，粘均分子量为 122 kg/mol。

用 50 $^{\circ}\text{C}$ 代替实施例 3 中的 25 $^{\circ}\text{C}$ 聚合温度，操作同实施例 1，得聚乙烯 0.35 g，催化活性为 8.40×10^6 gPolym/mol \cdot h，聚合物的熔融温度 134.0 $^{\circ}\text{C}$ ，粘均分子量为 48 kg/mol。

用 70 $^{\circ}\text{C}$ 代替实施例 3 中的 25 $^{\circ}\text{C}$ 聚合温度，操作同实施例 1，得聚乙烯 0.32 g，催化活性为 7.68×10^6 gPolym/mol \cdot h，聚合物的熔融温度 130.0 $^{\circ}\text{C}$ ，粘均分子量为 17 kg/mol。

实施例 4

用水杨醛 4.89 g 相当于 60 mmol、用 2,6-二甲基苯胺 7.26 g 相当于 60 mmol 替代实施例 1 中的苯胺、甲醇 40 ml、甲酸 1 ml，25 $^{\circ}\text{C}$ 反应 24 h，实验操作同实施例 1，得黄色液体西佛碱 12.01 g，收率 89%。 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ 1.11 (s, 6H, CH_3), 6.96-7.74 (m, 7H, Ar-H), 8.58 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.66 (s, 1H, OH)。质谱分析，分子离子峰 m/e 为 225。元素分析实测值：C, 79.91%; H, 6.69%; N, 6.25%; 理论值($C_{15}H_{15}NO$): C, 79.97%; H, 6.71%; N, 6.22%。

在氮气氛下，向干燥的器反应器中加入上述得到的西佛碱 0.90 g 相当于 4.0 mmol 和无水四氢呋喃 10 ml，室温搅拌反应 10 min 使固体溶解，在

另一个干燥的 Schlenk 反应器中加入三氯化钒的四氢呋喃配合物 $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 2.0 mmol (0.75g) 和无水四氢呋喃 5 ml, 搅拌使固体溶解, 而后在 30 min 内, 将上面得到的西佛碱溶液加入到 Schlenk 反应器中, 再加入 Et_3N 4.5 mmol, 搅拌反应 12 h。真空除去溶剂, 得黑色固体, 加入无水四氢呋喃 5 ml 溶解并搅拌 10 min, 真空过滤后, 将滤液浓缩, 加入无水正己烷 40 ml, 得黑红色配合物 0.36g, 收率 30%。质谱分析, 分子离子峰 m/e 为 605。元素分析实测值: C, 67.55%; H, 5.87%; N, 5.80%; 理论值($\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{V}$): C, 67.38%; H, 5.82%; N, 4.62%。

用实施例 4 制备的西佛碱 0.85 g 相当于 4 mmol 替代实施例 1 中得到的西佛碱, 实验操作同实施例 1, 得黑红色配合物 0.80 g, 收率 69%。质谱分析, 分子离子峰 m/e 为 577。元素分析实测值: C, 66.68%; H, 5.48%; N, 4.79%; 理论值($\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{V}$): C, 66.50%; H, 5.41%; N, 4.85%。

用实施例 4 制备的水杨醛亚胺钒烯炔聚合催化剂 0.30 mg, 相当于 0.5 μmol , 将其溶于 1 ml 甲苯中, 替代实施例 1 中用到的水杨醛亚胺钒烯炔聚合催化剂, 实验操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.59 g, 催化活性为 14.16×10^6 gPE/mol \cdot h, 聚乙烯的熔融温度为 136.8 $^\circ\text{C}$, 粘均分子量为 98kg/mol。

用 50 $^\circ\text{C}$ 代替实施例 4 中的 25 $^\circ\text{C}$ 聚合温度, 操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.62 g, 催化活性为 14.88×10^6 gPolym/mol \cdot h, 聚合物的熔融温度 135.0 $^\circ\text{C}$, 粘均分子量为 55 kg/mol。

用 70 $^\circ\text{C}$ 代替实施例 4 中的 25 $^\circ\text{C}$ 聚合温度, 操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.57 g, 催化活性为 13.68×10^6 gPolym/mol \cdot h, 聚合物的熔融温度 131.1 $^\circ\text{C}$, 粘均分子量为 15 kg/mol。

实施例 5

用水杨醛 4.89 g 相当于 40 mmol、用 2,6-二异丙基苯胺 7.09 g 相当于 40 mmol 替代实施例 1 中的苯胺、甲醇 60 ml、甲酸 1 ml, 25 $^\circ\text{C}$ 反应 48 h, 实验操作同实施例 1, 得黄色固状西佛碱 10.23 g, 收率 91%。 ^1H NMR (300MHz, CDCl_3): δ 1.21 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.91 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.01-7.69 (m, 7H, Ar-H), 8.58 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 12.68 (s, 1H, OH)。质谱分析, 分子离子峰 m/e 为 281。元素分析实测值: C, 81.25%; H, 8.28%; N, 4.95%; 理论值($\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$): C, 81.10%; H, 8.24%; N, 4.98%。

用实施例 5 制备的西佛碱 g 相当于 4 mmol 替代实施例 1 中得到的西佛碱, 实验操作同实施例 1, 在氮气氛下, 向干燥的器反应器中加入上述得到的西佛碱 1.12 g 相当于 4.0 mmol 和无水四氢呋喃 10 ml, 室温搅拌反应 10 min 使固体溶解, 在另一个干燥的 Schlenk 反应器中加入三氯化钒的四氢呋喃配合物 $VCl_3 \cdot 3THF$ 2.0 mmol (0.75g) 和无水四氢呋喃 15 ml, 搅拌使固体溶解, 而后在 30 min 内, 将上面得到的西佛碱溶液加入到 Schlenk 反应器中, 再加入 Et_3N 4.5 mmol, 搅拌反应 12 h。真空除去溶剂, 得黑色固体, 加入无水四氢呋喃 5 ml 溶解并搅拌 10 min, 真空过滤后, 将滤液浓缩, 加入无水正己烷 40 ml, 得黑红色配合物 0.95 g, 收率 66%。质谱分析, 分子离子峰 m/e 为 717。元素分析实测值: C, 70.89%; H, 7.22%; N, 3.96%; 理论值($C_{42}H_{51}ClN_2O_3V$): C, 70.23%; H, 7.16%; N, 3.90%。

用实施例 5 制备的水杨醛亚胺钒烯炔聚合催化剂 0.36 mg, 相当于 0.5 μmol , 将其溶于 1 ml 甲苯中, 替代实施例 1 中用到的水杨醛亚胺钒烯炔聚合催化剂, 实验操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.55 g, 催化活性为 13.20×10^6 gPE/mol \cdot h, 聚乙烯的熔融温度为 135.5 $^{\circ}\text{C}$, 粘均分子量为 91 kg/mol。

用 50 $^{\circ}\text{C}$ 代替实施例 5 中的 25 $^{\circ}\text{C}$ 聚合温度, 操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.59 g, 催化活性为 14.16×10^6 gPolym/mol \cdot h, 聚合物的熔融温度 135.0 $^{\circ}\text{C}$, 粘均分子量为 62 kg/mol。

用 70 $^{\circ}\text{C}$ 代替实施例 5 中的 25 $^{\circ}\text{C}$ 聚合温度, 操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.56 g, 催化活性为 13.44×10^6 gPolym/mol \cdot h, 聚合物的熔融温度 131.1 $^{\circ}\text{C}$, 粘均分子量为 13 kg/mol。

实施例 6

用 2,4-二叔丁基水杨醛 9.37 g 相当于 40 mmol、用 2,6-二异丙基苯胺 7.09 g 相当于 40 mmol 替代实施例 1 中的苯胺, 甲醇 40 ml, 甲酸 1.5 ml, 25 $^{\circ}\text{C}$ 反应 48 h, 实验操作同实施例 1, 得西佛碱 14.22g, 收率 90%。质谱分析, 分子离子峰 m/e 为 393。 $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3): δ 1.16-1.19 (d, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.34 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.50 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.02 (sept, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.15-7.51 (m, 5H, Ar-H), 8.29 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$)。元素分析实测值: C, 82.46%; H, 10.03%; N, 3.53%; 理论值($\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{NO}$): C, 82.39%; H, 9.99%; N, 3.56%。

用实施例 6 制备的西佛碱 g 相当于 4 mmol 替代实施例 1 中得到的西佛碱, 实验操作同实施例 1, 在氮气氛下, 向干燥的器反应器中加入上述得到的西佛碱 1.58 g 相当于 4.0 mmol 和无水四氢呋喃 20 ml, 室温搅拌反应 10 min 使固体溶解, 在另一个干燥的 Schlenk 反应器中加入三氯化钒的四氢呋喃配合物 $VCl_3 \cdot 3THF$ 2.0 mmol (0.75g) 和无水四氢呋喃 5 ml, 搅拌使固体溶解, 然后在 30 min 内, 将上面得到的西佛碱溶液加入到 Schlenk 反应器中, 再加入 Et_3N 4.5 mmol, 搅拌反应 12 h。真空除去溶剂, 得黑色固体, 加入无水四氢呋喃 15 ml 溶解并搅拌 10 min, 真空过滤后, 将滤液浓缩, 加入无水正己烷 20 ml, 得黑红色配合物 0.85 g, 收率 45%。质谱分析, 分子离子峰 m/e 为 942。元素分析实测值: C, 73.85%; H, 8.83%; N, 2.99%; 理论值($C_{58}H_{84}Cl_2N_2O_3V$): C, 73.90%; H, 8.87%; N, 2.97%。

用实施例 6 制备的水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂 0.47 mg, 相当于 0.5 μmol , 将其溶于 1 ml 甲苯中, 替代实施例 1 中用到的水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂, 实验操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.08 g, 催化活性为 1.92×10^6 gPE/mol $_V$ ·h, 聚乙烯的熔融温度为 135.2 °C, 粘均分子量为 20.3 kg/mol。

用 50 °C 代替实施例 6 中的 25 °C 聚合温度, 操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.05 g, 催化活性为 1.20×10^6 gPolym/mol $_V$ ·h, 聚合物的熔融温度 134.2 °C, 粘均分子量为 94 kg/mol。

用 70 °C 代替实施例 6 中的 25 °C 聚合温度, 操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.56 g, 催化活性为 13.44×10^6 gPolym/mol $_V$ ·h, 聚合物的熔融温度 131.1 °C, 粘均分子量为 19 kg/mol。

实施例 7

用 2,4-二溴水杨醛 11.11 g 相当于 40 mmol、苯胺 3.73 g 相当于 40 mmol, 甲醇 40 ml, 甲酸 1.5 ml, 25 °C 反应 48 h, 实验操作同实施例 1, 得西佛碱 13.92g, 收率 98%。质谱分析, 分子离子峰 m/e 为 355。 1H NMR (300MHz, $CDCl_3$): δ 7.31-7.76 (m, 7H, Ar-H), 8.55 (s, 1H, CH=N)。元素分析实测值: C, 43.96%; H, 2.58%; N, 3.93%; 理论值($C_{13}H_9Br_2NO$): C, 43.98%; H, 2.56%; N, 3.95%。

在氮气氛下, 向干燥的器反应器中加入上述得到的西佛碱 1.42 g 相当于 4.0 mmol 和无水四氢呋喃 20 ml, 室温搅拌反应 10 min 使固体溶解, 在

另一个干燥的 Schlenk 反应器中加入三氯化钒的四氢呋喃配合物 $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 2.0 mmol (0.75g) 和无水四氢呋喃 20 ml, 搅拌使固体溶解, 然后在 30 min 内, 将上面得到的西佛碱溶液加入到 Schlenk 反应器中, 再加入 Et_3N 4.5 mmol, 搅拌反应 12 h。真空除去溶剂, 得黑色固体, 加入无水四氢呋喃 10 ml 溶解并搅拌 10 min, 真空过滤后, 将滤液浓缩, 加入无水正己烷 30 ml, 得黑红色配合物 0.97 g, 收率 56%。质谱分析, 分子离子峰 m/e 为 865。元素分析实测值: C, 41.55%; H, 2.66%; N, 3.27%; 理论值($\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{Br}_4\text{ClN}_2\text{O}_3\text{V}$): C, 41.63%; H, 2.68%; N, 3.24%。

用实施例 7 制备的水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂 0.43 mg, 相当于 0.5 μmol , 将其溶于 1 ml 甲苯中, 替代实施例 1 中用到的水杨醛亚胺钒烯烃聚合催化剂, 实验操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.45 g, 催化活性为 10.80×10^6 gPE/mol \cdot h, 聚乙烯的熔融温度为 134.9 $^\circ\text{C}$, 粘均分子量为 108 kg/mol。

用 50 $^\circ\text{C}$ 代替实施例 7 中的 25 $^\circ\text{C}$ 聚合温度, 操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.56 g, 催化活性为 13.44×10^6 gPolym/mol \cdot h, 聚合物的玻璃化温度 133.5 $^\circ\text{C}$, 粘均分子量为 98 kg/mol。

用 70 $^\circ\text{C}$ 代替实施例 7 中的 25 $^\circ\text{C}$ 聚合温度, 操作同实施例 1, 得聚乙烯 0.57 g, 催化活性为 13.68×10^6 gPolym/mol \cdot h, 聚合物的玻璃化温度 130.1 $^\circ\text{C}$, 粘均分子量为 17 kg/mol。