

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/80

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00136191.0

[43] 公开日 2001 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 1306014A

[22] 申请日 2000.12.27 [21] 申请号 00136191.0

[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 159 号

[72] 发明人 李悦生 刘靖宇 戴可 郑毅

[74] 专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

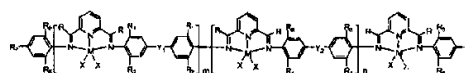
代理人 曹桂珍

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 多核吡啶双亚胺铁、钴烯烃聚合催化剂

[57] 摘要

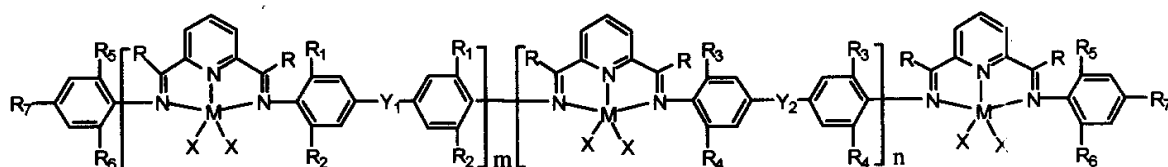
本发明公开了一种多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II) 烯烃聚合催化剂前体,它具有如上结构,其中 M 表示 Fe 或 Co;X 为 Cl 或 Br;m 和 n 分别为 0-20 和 1-20 的整数;R 为 H 或甲基;R₁、R₂、R₃ 与 R₄ 可以相同或不同,分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基;R₅、R₆ 和 R₇ 可以相同或不同,分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基;Y₁ 和 Y₂ 的定义见说明书,本发明的化合物可用于催化乙烯聚合制备高分子量聚乙烯。



ISSN 1008-4274

权利要求书

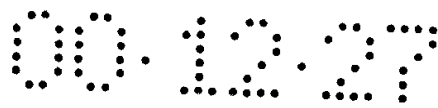
1. 一种多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)烯炔聚合催化剂前体，它具有如下结构：



其中 M 表示 Fe 或 Co；X 为 Cl 或 Br；m 和 n 分别为 0-20 和 1-20 的整数；R 为 H 或甲基； R_1 、 R_2 、 R_3 与 R_4 可以相同或不同，分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基； R_5 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同，分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基； Y_1 为 CR_8R_9 ，其中 R_8 与 R_9 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基，或者 R_8 和 R_9 形成一个环烷基； Y_2 为 $CR_{10}R_{11}$ ，其中 R_{10} 与 R_{11} 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基，或者 R_{10} 和 R_{11} 分别形成一个环烷基。

2. 按照权利要求 1 所述的多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)烯炔聚合催化剂前体，其中 M 为 Fe；X 为 Cl；m 为 0-10 的整数，n 为 1-10 的整数；R 为甲基； R_1 、 R_2 、 R_3 与 R_4 可以相同或不同，分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基； R_5 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同，分别为 H、Cl、甲基或异丙基； R_8 与 R_9 同为 H 或甲基，或者 R_8 和 R_9 形成一个环己基； R_{10} 与 R_{11} 同为 H 或甲基，或者 R_{10} 和 R_{11} 形成一个环己基。

3. 按照权利要求 1 所述的多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)烯炔聚合催化剂前体，其中 M 为 Fe；X 为 Cl；m 为 0-5 的整数，n 为 1-5 的整数；R 为甲基； R_1 、 R_2 、 R_3 与 R_4 可以相同或不同，分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基； R_5 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同，分别为 H、Cl、甲基或异丙基； R_8 与 R_9 同为 H 或甲基，或者 R_8 和 R_9 形成一个环己基； R_{10} 与 R_{11} 同为 H 或甲基，或者 R_{10} 和 R_{11} 形成一个环己基。



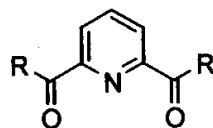
4. 按照权利要求 1 所述的多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中 M 为 Fe; X 为 Cl; m 为 0-5 的整数, n 为 1-5 的整数; R 为甲基; R₁、R₂、R₃ 与 R₄ 可以相同或不同, 分别为 H、Cl、甲基、异丙基或叔丁基; R₅、R₆ 和 R₇ 可以相同或不同, 分别为甲基或异丙基; R₈ 与 R₉ 同为 H; R₁₀ 和 R₁₁ 形成一个环己基。

5. 按照权利要求 1 所述的多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中 M 为 Fe; X 为 Cl; m 为 0-5 的整数, n 为 1-5 的整数; R 为甲基; R₁、R₂、R₃ 与 R₄ 可以相同或不同, 分别为 H、Cl、甲基、异丙基或叔丁基; R₅、R₆ 和 R₇ 可以相同或不同, 分别为分别为甲基或异丙基; R₈ 与 R₉ 同为甲基; R₁₀ 和 R₁₁ 形成一个环己基。

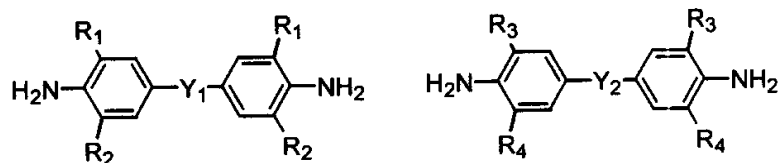
6. 按照权利要求 1 所述的多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)烯烃聚合催化剂前体, 其中 M 为 Fe; X 为 Cl; m 为 0-5 的整数, n 为 1-5 的整数; R 为甲基; R₁、R₂、R₃ 与 R₄ 可以相同或不同, 分别为 H、Cl、甲基、异丙基或叔丁基; R₅、R₆ 和 R₇ 可以相同或不同, 分别为分别为甲基或异丙基; R₈ 与 R₉ 同为 H; R₁₀ 和 R₁₁ 同为甲基。

7. 一种制备权利要求 1 所述的多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)烯烃聚合催化剂前体, 包括:

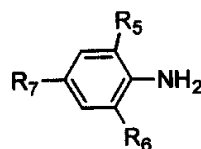
在 HCOOH、CF₃COOH 或 HCl 的催化下, 在醇、芳烃、醇-醚混合物或醇-卤代烃混合物中进行下式所示的 2,6-二酰基吡啶



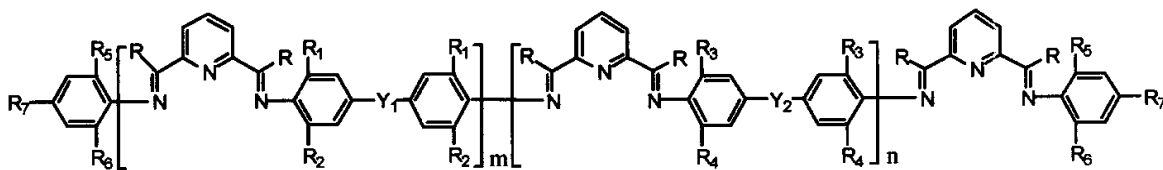
与下式所示的取代芳香二胺混合物



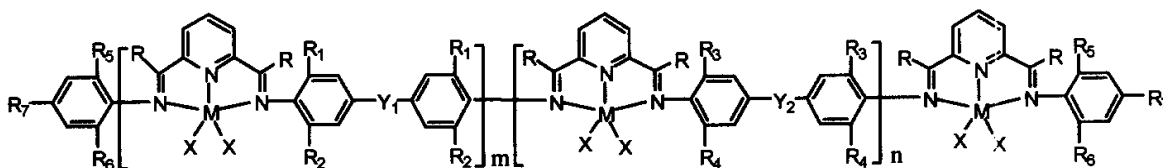
和下式所示的取代芳胺的缩合反应,



得到下式所示的取代的吡啶双亚胺齐聚物



在无水无氧的条件下，进行上述的吡啶双亚胺齐聚物 MX_2 的配位反应，其中 M 为 Fe 或 Co，X 为 Cl 或 Br，得到下式的多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)配合物，



其中 M 表示 Fe 或 Co；X 为 Cl 或 Br；m 和 n 分别为 0-20 和 1-20 的整数；R 为 H 或甲基； R_1 、 R_2 、 R_3 与 R_4 可以相同或不同，分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基； R_5 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同，分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基； Y_1 为 CR_8R_9 ，其中 R_8 与 R_9 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基，或者 R_8 和 R_9 形成一个环烷基； Y_2 为 $CR_{10}R_{11}$ ，其中 R_{10} 与 R_{11} 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基，或者 R_{10} 和 R_{11} 分别形成一个环烷基。

8. 按权利要求 7 所述的方法，其中，2,6-二酰基吡啶与取代芳胺、取代芳二胺混合物的缩合反应所用溶剂是甲醇-四氢呋喃混合物、乙醇-四氢呋喃混合物。

9. 一种生产聚乙烯的方法，其中包括使用权利要求 1 所述的多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)烯烃聚合催化剂前体的步骤。



说明书

多核吡啶双亚胺铁、钴烯烃聚合催化剂

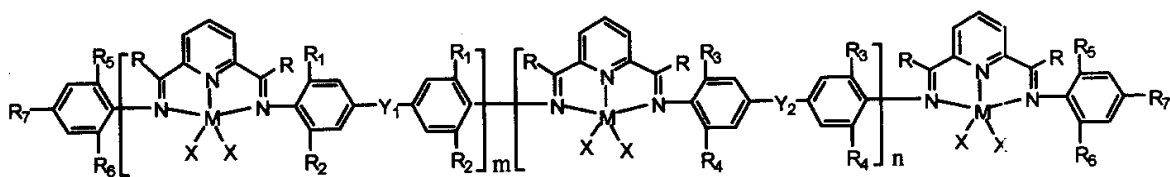
本发明涉及一种烯烃聚合催化剂，其制备方法及在催化烯烃聚合中的应用。

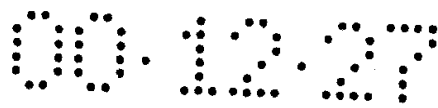
聚烯烃是一类重要的高分子材料，约占塑料的 50%，广泛应用在工业、农业、国防、交通运输和人们的日常生活中。烯烃在催化剂的作用下，发生聚合反应生成高分子化合物，即聚烯烃。催化剂是聚烯烃工业发展的核心，是控制聚烯烃结构与性能的关键。

在传统的 Ziegler-Natta 催化剂的基础上，人们发现了具有单一催化活性中心的茂金属烯烃聚合催化剂，这种催化剂具有很高的催化活性，但所得聚烯烃的分子量分布窄，不利于加工。1998 年 Du Pont 公司公开了一类以吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)烯烃聚合催化剂(WO 98/27124, WO 98/30612), 1999 年 BP 化学公司公开了一类结构类似的烯烃聚合催化剂 (WO 99/12981)。在甲基铝氧烷(MAO)或改性甲基铝氧烷(MMAO)等中性 Lewis 酸的作用下，这类催化剂催化乙烯聚合得高分子量、宽分子量分布的聚乙烯。

本发明的目的是提供一种多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)烯烃聚合催化剂，这种催化剂的前体是多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)配合物，在 MAO、MMAO 等中性 Lewis 酸的活化下，这类多核配合物能催化乙烯聚合得到高分子量聚烯烃。

本发明公开的多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)烯烃聚合催化剂前体具有如下结构：

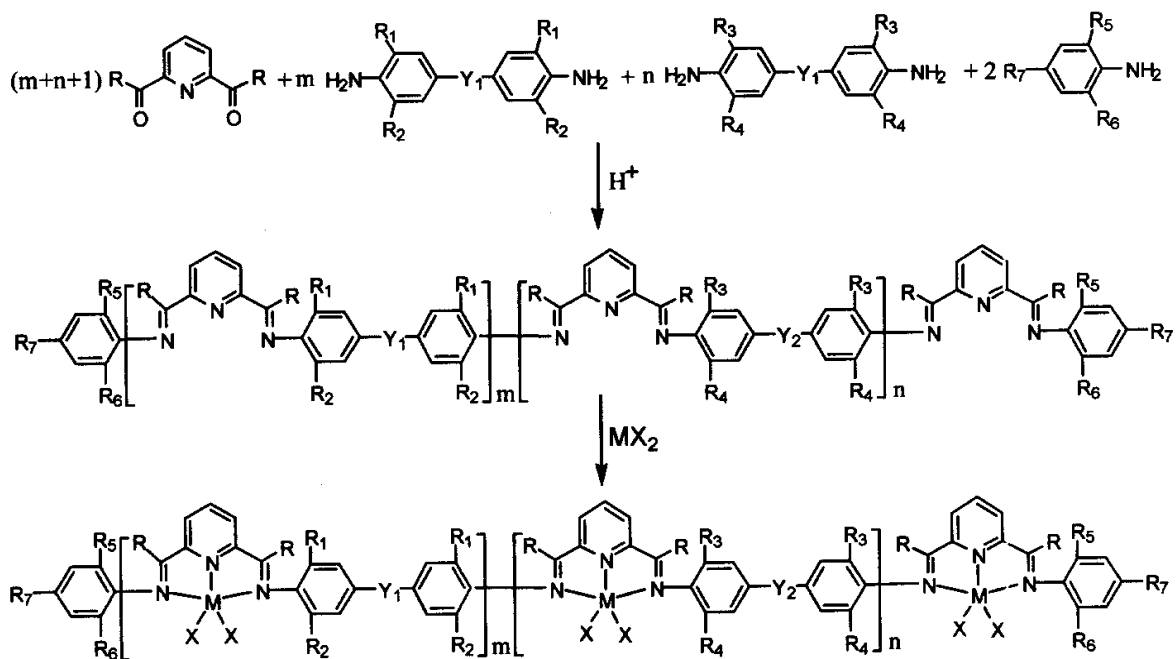




其中 M 表示 Fe 或 Co, 优选 Fe; X 为 Cl 或 Br, 优选 Cl; m 和 n 分别为 0-20 和 1-20 的整数, 优选 m 为 0-10 的整数, n 为 1-10 的整数, 更优选 m 为 0-5 的整数, n 为 1-5 的整数; R 为 H 或甲基, 优选甲基; R₁、R₂、R₃ 与 R₄ 可以相同或不同, 分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基; R₅、R₆ 和 R₇ 可以相同或不同, 分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基; Y₁ 为 CR₈R₉, 其中 R₈ 与 R₉ 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基, 优选 H 或甲基, 或者 R₈ 和 R₉ 形成一个环烷基, 优选环己基; Y₂ 为 CR₁₀R₁₁, 其中 R₁₀ 与 R₁₁ 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基, 优选 H 或甲基, 或者 R₁₀ 和 R₁₁ 分别形成一个环烷基, 优选环己基。

本发明公开的多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II) 烯烃聚合催化剂前体按如下过程制备:

HCOOH、CF₃COOH 或 HCl 等催化下, 在醇、芳烃、醇-醚混合物或醇-卤代烃混合物中进行 2,6-酰基吡啶与取代芳二胺、取代芳胺的缩合反应, 得到取代的吡啶双亚胺齐聚物。在无氧无水的条件下, 进行吡啶双亚胺齐聚物与 MX₂ 的配位反应, 得到多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II) 配合物, 其化学反应式如下:





其中 M 表示 Fe 或 Co; X 为 Cl 或 Br; m 和 n 分别为 0-20 和 1-20 的整数; R 为 H 或甲基; R_1 、 R_2 、 R_3 与 R_4 可以相同或不同, 分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基; R_5 、 R_6 和 R_7 可以相同或不同, 分别为 H、Cl、甲基、乙基、异丙基或叔丁基; Y_1 为 CR_8R_9 , 其中 R_8 与 R_9 可以相同或不同与, 分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基, 或者 R_8 和 R_9 形成一个环烷基; Y_2 为 $CR_{10}R_{11}$, 其中 R_{10} 与 R_{11} 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基, 或者 R_{10} 和 R_{11} 分别形成一个环烷基。

本发明公开的多核吡啶双亚胺 Fe(II)、Co(II)配合物在 MAO 或 MMAO 等中性 Lewis 酸作用下, 催化乙烯聚合, 得到高分子量的聚乙烯。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1

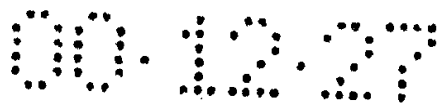
在 150 ml 反应瓶中加入 2,6-二乙酰基吡啶 0.816 g (5.0 m mol)、二(4-氨基-3-叔丁基苯)甲烷 0.776 g (2.5 m mol)、甲醇 50 ml、盐酸 3 滴, 加热回流反应 3 天。冷却, 加 2,4-二氯-6-叔丁基苯胺 1.635 g (7.5 m mol), 加热回流反应 7 天, 蒸除溶剂。柱层析, 得吡啶双亚胺二聚物 1.59 g, 收率 63%。

实施例 2

在 150 ml 反应瓶中加入 2,6-二乙酰基吡啶 0.816 g (5.0 m mol)、2,2-二(4-氨基-3-氯-5-异丙基苯)丙烷 0.948 g (2.5 m mol)、甲苯 50 ml、甲酸 3 滴, 加热回流反应 5 天。冷却, 加 2,6-二异丙基苯胺 0.975 g (5.5 m mol), 加热回流反应 7 天, 冷却, 过滤, 滤饼用冷甲醇洗涤两次, 60°C 真空干燥 48 h, 得吡啶双亚胺二聚物 1.98 g, 收率 80%。

实施例 3

在 150 ml 反应瓶中加入 2,6-二乙酰基吡啶 0.734 g (4.5 m mol)、二(4-



氨基-3-甲基-5-异丙基苯)甲烷 0.931 g (3.0 m mol)、30 ml 乙醇、甲酸 3 滴，加热回流反应 3 天。冷却，加 2-甲基-6-异丙基苯胺 0.492 g (3.3 m mol)、三氯甲烷 30 ml，加热回流反应 7 天。以下操作同实施例 2，得吡啶双亚胺三聚物 1.76 g，收率 92%。

实施例 4

分别用 2,2-二(4-氨基-3,5-二异丙基二苯)丙烷 1.184 g (3.0 m mol)、2,4,6-三异丙基苯胺 0.724 g (3.3 m mol) 替代实施例 3 中的二(4-氨基-3-甲基-5-异丙基苯)甲烷、2-甲基-6-异丙基苯胺，操作过程同实施例 3，得吡啶双亚胺三聚物 1.91 g，收率 79%。

实施例 5

在 150 ml 反应瓶中加入 2,6-吡啶二甲醛 0.540 g (4.0 m mol)、1,1-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)苯乙烷 1.370 g (3.0 m mol)、30 ml 甲醇、甲酸 3 滴，加热回流反应 3 天。冷却，加 2,4,6-三甲基苯胺 0.298 g (2.2 m mol)、四氢呋喃 30 ml，加热回流反应 5 天。以下操作同实施例 2，得吡啶双亚胺齐聚物 1.79 g，收率 81%。

实施例 6

在 150 ml 烧瓶中加入 2,6-二乙酰基吡啶 0.734 g (4.5 m mol)、1,1-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)环己烷 1.565 g (3.6 m mol)、乙醇 30 ml、三氟乙酸 3 滴，加热回流反应 3 天。冷却，加 2,6-二乙基苯胺 0.328 g (2.2 m mol)、四氢呋喃 20 ml，加热回流反应 7 天。以下过程同实施例 2，得吡啶双亚胺齐聚物 1.88 g，收率 78%。

实施例 7

在 150 ml 烧瓶中加入 2,6-二乙酰基吡啶 0.685 g (4.2 m mol)、2,2-二(4-氨基-3,5-二乙基苯)丙烷 0.203 g (0.6 m mol)、1,1-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)环己烷 1.304 g (3.0 m mol)、乙醇 50 ml、甲酸 3 滴，加热回流反应 3 天。冷却，加 2,6-二异丙基苯胺 0.249 g (1.4 m mol)、四氢呋喃 20 ml，以下过程同实施例 2。得吡啶双亚胺齐聚物 1.83 g，收率 82%。

实施例 8

用二(4-氨基-3,5-二甲基苯)甲烷 0.153 g (0.6 m mol) 替代实施例 7 中的 2,2-二(4-氨基-3,5-二乙基苯)丙烷, 其它同实施例 7。得吡啶双亚胺齐聚物 1.83 g, 收率 83%。

实施例 9

在 150 ml 烧瓶中加入 2,6-二乙酰基吡啶 0.685 g (4.2 m mol)、2,2-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)丙烷 0.710 g (1.8 m mol)、1,1-二(4-氨基-3,5-二异丙基苯)苯乙烷 0.797 g (1.8 m mol)、甲醇 50 ml、甲酸 3 滴, 加热回流反应 3 天。冷却, 加 2,6-二异丙基苯胺 0.249 g (1.4 m mol)、四氢呋喃 20 ml, 加热回流反应 7 天。以下操作同实施例 2, 得吡啶双亚胺齐聚物 1.87 g, 收率 82%。

实施例 10

氩气氛下, 在干燥的 100 ml Schlenk 瓶中加入 FeCl_2 0.254 g (2.0 m mol) 和无水四氢呋喃 10 ml, 搅拌成糊状物, 加实施例 1 得到的吡啶双亚胺二聚物 1.010 g, 室温搅拌反应 12 h, 回流反应 2 天, 冷却, 过滤, 滤饼用冷甲醇洗涤两次, 60°C 真空干燥 48 h 得深蓝色双核吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物 1.04 g, 收率 82%。

实施例 11

用实施例 2 得到的吡啶双亚胺二聚物 0.990 g 代替实施例 1 得到的吡啶双亚胺二聚物, 操作同实施例 10。得深蓝色双核吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物 1.01 g, 收率 81%。

实施例 12

用实施例 3 得到的吡啶双亚胺三聚物 0.870 g 代替实施例 1 得到的吡啶双亚胺二聚物, 操作同实施例 10。得深蓝色三聚吡啶双亚胺 Fe(II) 氯化物 0.899 g, 收率 80%。

实施例 13

用实施例 4 得到的吡啶双亚胺三聚物 1.027 g 代替实施例 1 得到的

吡啶双亚胺二聚物，操作同实施例 10。得深蓝色三聚吡啶双亚胺 Fe(II) 氯化物 1.046 g，收率 80%。

实施例 14

氩气氛下，在干燥的 100 ml Schlenk 瓶中加入 CoCl_2 0.260 g (2.00 mmol)、实施例 4 得到的吡啶双亚胺三聚物 1.007 g、丁醇 30 ml，搅拌下加热升温至 80°C ，反应 15 min，冷至室温。以下操作同实施例 10，得深蓝色三聚吡啶双亚胺 Co(II)氯化物 1.012 g，收率 80%。

实施例 15

氩气氛下，在干燥的 100 ml Schlenk 瓶中加入 FeBr_2 0.431 g (2.00 mmol)、加实施例 5 得到的吡啶双亚胺齐聚物 1.054 g，丁醇 30 ml，搅拌下加热升温至 80°C ，反应 15 min，冷至室温。以下操作同实施例 10，得深蓝色齐聚吡啶双亚胺 Fe(II)溴化物 1.18 g，收率 81%。

实施例 16

用实施例 6 得到的吡啶双亚胺齐聚物 1.108 g 代替实施例 1 制备的吡啶双亚胺二聚物，操作同实施例 10，得深蓝色齐聚吡啶双亚胺 Fe(II)氯化物 1.09 g，收率 80%。

实施例 17

用实施例 7 得到的吡啶双亚胺齐聚物 1.073 g 代替实施例 1 制备的吡啶双亚胺二聚物，操作同实施例 10，得深蓝色齐聚吡啶双亚胺 Fe(II)氯化物 0.976 g，收率 79%。

实施例 18

用实施例 8 得到的吡啶双亚胺齐聚物 1.049 g 代替实施例 1 得到的吡啶双亚胺齐聚物，操作同实施例 10，得深蓝色齐聚吡啶双亚胺 Fe(II)氯化物 0.990 g，收率 81%。

实施例 19

用实施例 9 得到的吡啶双亚胺齐聚物 1.085 g 代替实施例 1 得到的

吡啶双亚胺齐聚物，操作同实施例 10，得深蓝色齐聚吡啶双亚胺 Fe(II) 氯化物 0.87 g，收率 80%。

实施例 20

乙烯气氛下，在干燥的 250 ml 聚合中加入实施例 10 制备的双核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.6 mg ($2.5 \mu\text{mol Fe}$)、无水甲苯 50 ml，搅拌溶解，加入 1M 的 MAO 3 ml，25°C 常压聚合 30 min。把反应液倒入 200 ml 1% 的盐酸乙醇溶液中，过滤、乙醇洗涤三次，80°C 真空干燥，得聚合物 3.76 g，催化效率 $3.0 \times 10^6 \text{ g PE/mol Fe}\cdot\text{h}$ 。

实施例 21

用实施例 11 制备的双核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.6 mg ($2.5 \mu\text{mol Fe}$) 代替实施例 10 制备的双核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物，操作同实施例 20。得聚合物 4.56 g，催化效率 $3.65 \times 10^6 \text{ g PE/mol Fe}\cdot\text{h}$ 。

实施例 22

用实施例 12 制备的三核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.3 mg ($2.3 \mu\text{mol Fe}$) 代替实施例 10 制备的双核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物，操作同实施例 20。得聚合物 2.64 g，催化效率 $2.30 \times 10^6 \text{ g PE/mol Fe}\cdot\text{h}$ 。

实施例 23

用实施例 13 得到的三核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.4 mg ($2.2 \mu\text{mol Fe}$) 代替实施例 10 制备的双核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物，操作同实施例 20。得聚合物 4.27 g，催化效率 $2.89 \times 10^6 \text{ g PE/mol Fe}\cdot\text{h}$ 。

实施例 24

用实施例 14 得到的三核吡啶双亚胺 Co(II)配合物 1.6 mg ($2.5 \mu\text{mol Fe}$) 代替实施例 10 制备的双核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物，操作同实施例 20。得聚合物 0.86 g，催化效率 $6.88 \times 10^5 \text{ g PE/mol Fe}\cdot\text{h}$ 。

实施例 25

用实施例 15 制备的多核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.5 mg ($2.0 \mu\text{mol}$

Fe) 代替实施例 10 制备的双核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 20。得聚合物 1.08 g, 催化效率 1.08×10^6 g PE/mol Fe·h。

实施例 26

用实施例 16 制备的多核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 1.7 mg ($2.5 \mu\text{mol}$ Fe) 代替实施例 10 制备的双核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 20。得聚合物 2.96 g, 催化效率 2.37×10^6 g PE/mol Fe·h。

实施例 27

用实施例 17 制备的多核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物 2.0 mg ($3.0 \mu\text{mol}$ Fe)代替实施例 10 制备的双核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 20。得聚合物 4.38 g, 催化效率 2.92×10^6 g PE/mol Fe·h。

实施例 28

用实施例 18 制备的多核吡啶双亚胺 Fe(II)配合 1.5 mg ($2.3 \mu\text{mol}$ Fe)代替实施例 10 制备的双核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 20。得聚合物 2.98 g, 催化效率 2.59×10^6 g PE/mol Fe·h。

实施例 29

用实施例 19 制备的多核吡啶双亚胺 Fe(II)配合 1.33 mg ($2.0 \mu\text{mol}$ Fe)代替实施例 10 制备的双核吡啶双亚胺 Fe(II)配合物, 操作同实施例 20。得聚合物 3.03 g, 催化效率 3.03×10^6 g PE/mol Fe·h。

实施例 30

乙烯气氛下, 在干燥的 1 升聚合釜中加入实施例 13 制备多核吡啶双亚胺 Fe(II)配合 8 mg ($12.5 \mu\text{mol}$ Fe)、无水甲苯 500 ml, 搅拌溶解, 加入 1M 的 MAO 30 ml, 在 25°C 和 1.0 MP 下聚合反应 1 h, 用 1% 的乙醇终止聚合反应。过滤、乙醇洗涤三次, 60 真空干燥, 得聚合物 274 g, 催化效率 2.19×10^7 g PE/mol Fe·h。