

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07D213/53



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01113057.1

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1142142C

[22] 申请日 2001.6.1 [21] 申请号 01113057.1

[71] 专利权人 中国科学院上海有机化学研究所
地址 200032 上海市枫林路 354 号

[72] 发明人 陈耀峰 钱长涛

审查员 肖 鹏

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司

代理人 邬震中

权利要求书 2 页 说明书 10 页

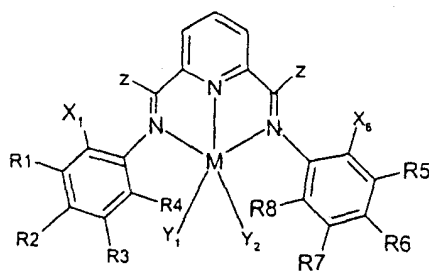
[54] 发明名称 乙烯齐聚催化剂、合成方法和用途

[57] 摘要

本发明涉及一种乙烯齐聚催化剂、合成方法和用途。该催化剂是一种卤代苯基吡啶基双亚胺后过渡金属配合物，系由卤代苯基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物合成而成。能用于催化乙烯齐聚。该催化剂对短链烯烃的选择性更高，而且催化活性很高。催化活性可达到 $3.8 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{Fe} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ ， $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$ 的质量百分含量 (wt%) > 91， α -烯烃的选择性 > 99%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种乙烯齐聚催化剂，其特征是一种结构式如下的卤代苯基吡啶基双亚

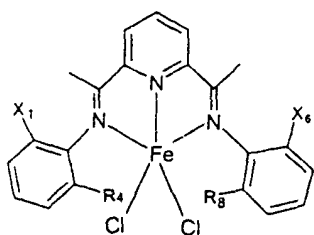


胺后过渡金属配合物：

，上述结构式中，

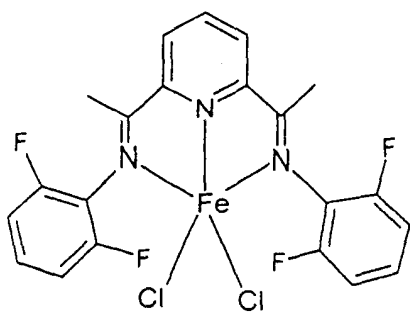
X_1 或 X_6 为H、卤素、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基， R_4 或 R_8 为卤素，M为Fe(II)、Fe(III)或Co(II)，Z为-H、 $-C_{1-4}$ 的烃基，芳基，三卤代甲基， Y_1 、 Y_2 =氯、溴、碘、 C_{1-4} 的烃基，乙酰丙酮或氟代芳基硼， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 或 R_7 为卤素、-H、硝基、氰基、 $-C_{1-4}$ 的烃基、芳基， C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基；并且当 X_1 或 X_6 为氯、溴、碘时， R_4 或 R_8 为氟， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 或 R_7 为氟、-H、硝基、氰基、 $-C_{1-4}$ 的烃基、芳基， C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基。

2、如权利要求1所述的一种乙烯齐聚催化剂，其特征是一种结构式如下：



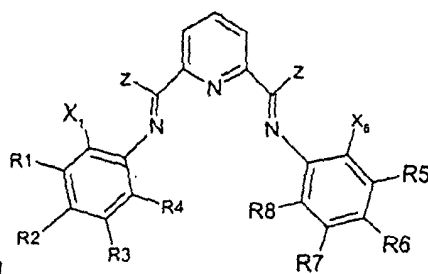
， X_1 和 X_6 =H， R_8 和 R_4 =Br、Cl或F。

3、如权利要求1所述的一种乙烯齐聚催化剂，其特征是一种结构式如下：



4、一种如权利要求1所述的乙烯齐聚催化剂的合成方法，其特征是由卤代苯基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物 $MQ_n \cdot mH_2O$ 在有机溶剂或水中，反应0.01~10h得到，卤代苯基吡啶基双亚胺配体与 $MQ_n \cdot mH_2O$ 的摩尔比为1:0.2-5，Q为氯、溴、碘或乙酰丙酮， $n=2-3$ ，M为Fe(II)、Fe(III)或Co(II)。

$m=0-6$,



卤代苯基吡啶基双亚胺结构式为

- 5、一种如权利要求 1 所述的乙烯齐聚催化剂的用途，其特征是用于乙烯齐聚的催化剂。

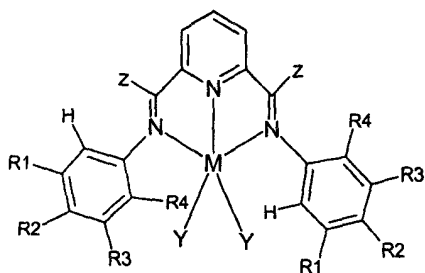
乙烯齐聚催化剂、合成方法和用途

本发明涉及一种乙烯齐聚催化剂、合成方法和用途。该催化剂是一种卤代苯基吡啶基双亚胺后过渡金属配合物，系由卤代苯基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物合成而成。能用于催化乙烯齐聚。

全世界 α -烯烃的年产量大约为 4×10^9 磅，它是重要的工业原料，主要用于与乙烯共聚制线性低密度聚乙烯和用于制备润滑剂、表面活性剂、增塑剂等。

这些 α -烯烃主要通过乙烯齐聚得到。目前用于催化乙烯齐聚的催化体系主要是烷基铝体系，前过渡金属化合物/烷基铝体系和含双齿单阴离子配体的中性二价镍化合物。(Vogt, D. In Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: Cornils, B., Hermann, W. A., Eds.; VCH Publishers: 1996; Vol. I: pp245-256. SkupinSka, J. Chem. Rev. 1991, 91, 613.) 目前，一些含二亚胺双齿配体的阴离子型二价镍化合物也被报道用于催化乙烯齐聚。(Killian, C. M.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. Organometallics 1997, 16, 2005)

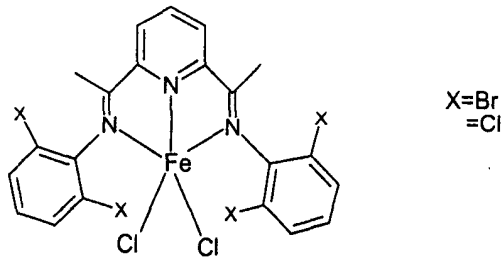
最近，Brookhart 小组和 Gibson 小组几乎同时发现 Fe(II) 和 Co(II) 的三齿吡啶亚胺配合物可催化乙烯齐聚，结构式如下：



催化剂的催化活性很高，而且 α -烯烃的选择性很高 (Brookhart, M 等, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 7143; WO 99/02472, 1999. Gibson, V. C. 等, J. Chem. Commun. 1998, 849; Chem. Eur. J. 2000, 2221)。

他们所报道的三齿亚胺配合物中，苯胺的一个邻位取代基必为氢，其余部分的取代基为氢，甲基或异丙基等供电子基团。人们仍在不断探索和寻找新的三齿亚胺配合物，以提高催化活性。

合成了两个卤代亚胺 Fe(II) 的配合物，结构式如下：



这两个配合物催化乙烯聚合得到数均分子量为几千~几万，重均分子量为几万~几十万的高分子量聚乙烯。

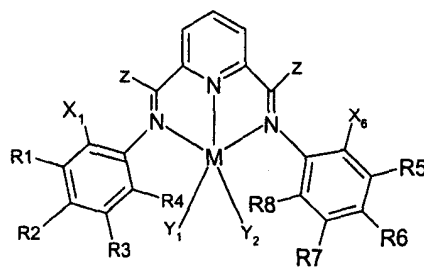
对于一个配合物催化乙烯聚合得到高分子量的聚乙烯，还是得到低分子量的乙烯齐聚物（分子量小于 500），取决于它的结构。如果它的结构使得 β -H 消除难，就得到高分子量的聚乙烯，反之就得到低分子量的乙烯齐聚物。所以对于一个配合物，如果它是一种好的乙烯高聚催化剂，它就不会是好的乙烯齐聚催化剂。譬如上述的两个配合物催化乙烯聚合就只能得到高分子量的聚乙烯，而不是得到低分子量的乙烯齐聚物。人们仍期望有新的用于制备低分子量的乙烯齐聚物的催化剂。

本发明的目的是提供一种乙烯齐聚催化剂。是一种卤代苯基吡啶基双亚胺后过渡金属配合物。

本发明的目的还提供一种上述乙烯齐聚催化剂的合成方法。系由卤代苯基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物合成而成。

本发明的另一目的是提供一种上述乙烯齐聚催化剂的用途，能用于催化乙烯齐聚。

本发明提供乙烯齐聚催化剂，是一种结构式如下的卤代苯基吡啶基双亚胺



后过渡金属配合物：

上述结构式中， X_1 或/和 X_6 为 H、卤素、 C_{1-4} 的烃基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基， R_4 或/和 R_8 为卤素，M 为 Fe(II)、Fe(III)、Co(II) 和 Ru(II)，Z 为 H、 C_{1-4} 的烃基、芳基或三卤代甲基， Y_1 、 Y_2 = 氯、溴、碘、 C_{1-4} 的烃基、

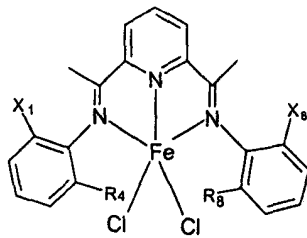
乙酰丙酮或氟代芳基硼， $M = \text{Fe(II)}$ 、 Fe(III) 、 Co(II) 和 Ru(II) ， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 或 R_7 为卤素、 $-\text{H}$ 、硝基、氰基、 $-\text{C}_{1-4}$ 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基。

上述催化剂可以多种形式表示，如：分子式中 R_4 、 R_8 为 C_6H_5 ， C_{1-4} 的烃基、芳基、或惰性基团， X_1 、 X_6 为卤素， X_1 、 X_6 可以是相同的，也可以是不同的， R_1 — R_3 、 R_5 — R_7 为卤素、 C_6H_5 、硝基、氰基、 $-\text{C}_{1-4}$ 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基， M 、 Y_1 、 Y_2 和 Z 如上所述：

分子式中 X_1 、 R_4 、 X_6 、 R_8 为氟， R_1 — R_3 、 R_5 — R_7 为卤素， $-\text{H}$ 、 $-\text{C}_{1-4}$ 的烃基、芳基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基， M 、 Y_1 、 Y_2 和 Z 如上所述：

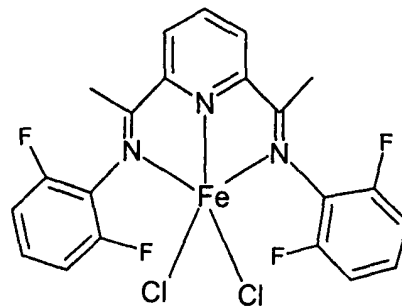
分子式中 X_1 、 X_6 为氟， R_1 — R_4 、 R_5 — R_8 为卤素， $-\text{H}$ 、 $-\text{C}_{1-4}$ 的烃基、芳基、硝基、氰基、 C_{1-6} 的酯基、 C_{1-6} 的胺基或 C_{1-6} 的醚基， M 、 Y_1 、 Y_2 和 Z 如上所述。

在本发明的上述乙烯齐聚催化剂中，当苯胺的一个邻位为卤素，另一个邻位为氢，例如如下结构式：



， X_1 和 $X_6 = \text{H}$ ； R_4 和 $R_8 = \text{Br}$ 、 Cl 或 F 时，这样的配合物催化乙烯聚合，得到齐聚产物。当苯胺的两个邻位为原子半径很小，电负

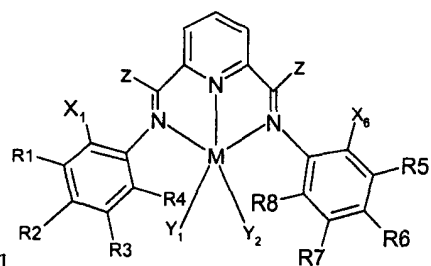
性很大的氟时，结构式如下：



性很大的氟时，结构式如下：

，这样的化合物催

化乙烯聚合主要得到 C_4 - C_{12} 的短链 α -烯烃。



本发明的催化剂，即上述的结构式的
 卤代苯基吡啶基双亚胺后过渡金属配合物，是由卤代苯基吡啶基双亚胺和后过渡金属化合物 $MQ_n \cdot mH_2O$ 在有机溶剂或水中，反应 0.01~10h 得到，卤代苯基吡啶基双亚胺配体与 $MQ_n \cdot mH_2O$ 的摩尔比为 1: 0.2-5，Q 为氯、溴、碘或乙酰丙酮， $n=2-3$ ，M 为 Fe(II)、Fe(III)、Co(II)和 Ru(II)， $m=0、1、2、3、4、5$ 或 6。
 所述的有机溶剂可以是四氢呋喃，甲醇，乙醇，丁醇或二氯甲烷等。该反应采用更多的、大于 5 摩尔的 $MQ_n \cdot mH_2O$ 对反应没有影响。通常收率为 50~100%。

本发明的卤代苯基吡啶基双亚胺后过渡金属配合物的用途，系用于催化乙烯齐聚。

齐聚反应在圆底烧瓶或高压釜中进行，乙烯压力为 $0.1 \sim 1000 \times 10^5$ Pa，聚合温度为 $500 \sim -50^\circ C$ ，以 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)， $LiR(R=C_{1-4}$ 的烷基)， $AlR_mCl_n(R=C_{1-3}$ 的烷基， $m=1-3$ ， $n=0-2$)，路易斯酸(Lewis acid)， $LiR/Lewis\ acid(R=C_{1-4}$ 的烷基)， $AlR_mCl_n/Lewis\ acid(R=C_{1-3}$ 的烷基， $m=1-3$ ， $n=0-2$) 作助催化剂。反应一定时间后，用 5% 盐酸终止反应。

本发明的催化剂相比于 Brookhart 小组和 Gibson 小组的 Fe(II) 的三齿吡啶亚胺配合物(Brookhart, M 等, J. Am. Chem. Soc.1998, 120, 7143; WO 99/02472, 1999. Gibson, V. C. 等, J. Chem. Commun. 1998, 849; Chem. Eur. J. 2000, 2221)，用于催化乙烯聚合齐聚，短链烯烃的选择性更高，而且催化活性很高。在乙烯压力为 10 atm，聚合温度为 $60^\circ C$ 时，配合物的催化活性可达到 $3.8 \times 10^6 g/mol \cdot Fe \cdot h \cdot atm$ ， C_4-C_{12} 的质量百分含量(wt%)>91， α -烯烃的选择性>99%。

通过下述实施例将有助于进一步理解本发明，但并不能限制本发明的内容。

实施例 1

(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺)氯化亚铁(A)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 27mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，加入 THF 4ml，搅拌。加入 72mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-氟苯胺)，立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心，除去 THF。然后再用 15 ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-氟苯胺)氯化亚铁(A)。产率 89%。元素分析： $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{FeF}_4\text{Cl}_2$ ：计算值 C,49.25；H, 2.95；N, 8.20。实测值 C, 48.42；H, 3.36, N, 7.66。

实施例 2

(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺)氯化钴(B)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 21mg CoCl_2 ，加入 THF 3ml，搅拌。加入 53mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-氟苯胺)，立即生成棕黄色沉淀。室温搅拌过夜。离心，除去 THF。然后再用 15 ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到棕黄色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-氟苯胺)氯化钴(B)。产率 81%。元素分析： $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{CoF}_4\text{Cl}_2$ ：计算值 C, 48.95；H, 2.93；N, 8.15。实测值 C, 48.18；H, 3.17；N, 7.78。

实施例 3

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟苯胺)氯化亚铁(C)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 80mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，加入 THF 6ml，搅拌。加入 157mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟苯胺)，立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心，除去 THF。然后再用 20 ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟苯胺)氯化亚铁(C)。产率 93%。元素分析： $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{FeF}_2\text{Cl}_2$ ：计算值 C,52.97；H, 3.60；N, 8.82。实测值 C, 53.12；H, 3.93, N, 8.43。

实施例 4

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-二氯苯胺)氯化亚铁(D)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 80mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，加入 THF 6ml，搅拌。加入 172mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯苯胺)，立即生成兰色沉淀。室温搅拌

过夜。离心，除去 THF。然后再用 20 ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯苯胺))氯化亚铁(D)。产率 82%。元素分析: $C_{21}H_{17}N_3FeCl_4$: 计算值 C, 49.55; H, 3.37; N, 8.25。实测值 C, 51.12; H, 3.63, N, 8.03。

实施例 5

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-溴苯胺))氯化亚铁(E)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 160mg $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ，加入 THF 6ml，搅拌。加入 424mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-溴苯胺)，立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心，除去 THF。然后再用 20 ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-溴苯胺))氯化亚铁(E)。产率 87%。元素分析: $C_{21}H_{17}N_3FeBr_2Cl_2$: 计算值 C, 42.18; H, 2.86; N, 7.03。实测值 C, 42.62; H, 3.07, N, 6.83。

实施例 6

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲基苯胺))氯化亚铁(F)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 160mg $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ，加入 THF 6ml，搅拌。加入 400mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲基苯胺)，立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心，除去 THF。然后再用 20 ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲基苯胺))氯化亚铁(F)。产率 81%。元素分析: $C_{23}H_{21}N_3FeF_2Cl_2$: 计算值 C, 54.26; H, 4.19; N, 8.33。实测值 C, 54.32; H, 3.98, N, 8.13。

实施例 7

(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲氧基苯胺))氯化亚铁(G)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 160mg $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ，加入 THF 6ml，搅拌。加入 412mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲氧基苯胺)，立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心，除去 THF。然后再用 20 ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲氧基苯胺))氯化亚铁(G)。产率 82%。元素分析: $C_{23}H_{21}N_3FeF_2Cl_2O_2$: 计算值 C, 51.49; H, 3.95; N, 7.84。实测值 C, 51.87; H, 3.97, N, 7.53。。

实施例 8

(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟-4-甲基苯胺))氯化亚铁(H)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 160mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，加入 THF 6ml，搅拌。加入 430mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟-4-甲基苯胺)，立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心，除去 THF。然后再用 20 ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟-4-甲基苯胺))氯化亚铁(H)。产率 82%。元素分析： $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{FeF}_4\text{Cl}_2$ ；计算值 C,51.10；H, 3.52；N, 7.72。实测值 C, 51.44；H, 3.66, N, 7.56。

实施例 9

(2,6-二乙酰基吡啶二(2,4,6-三氟苯胺))氯化亚铁(I)的制备

制备反应在氩气气氛下进行。取 160mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，加入 THF 6ml，搅拌。加入 430mg 2,6-二乙酰基吡啶二(2,4,6-三氟苯胺)，立即生成兰色沉淀。室温搅拌过夜。离心，除去 THF。然后再用 20 ml 乙醚分 3 次清洗。真空干燥 10 小时。得到兰色固体(2,6-二乙酰基吡啶二(2,4,6-三氟苯胺))氯化亚铁(I)。产率 88%。元素分析： $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{FeF}_6\text{Cl}_2$ ；计算值 C,45.98；H, 2.37；N, 7.66。实测值 C, 46.12；H, 2.46, N, 7.46。

实施例 9

在 0.5L 的高压釜中，加入 100ml 甲苯，加入 MMAO（市售商品，Al/Fe 摩尔比=2000），恒温至 25℃。再加入 20ml 含 1 μmol (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺))氯化亚铁的甲苯溶液和 30ml 甲苯。在剧烈搅拌下，通入乙烯气体，乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后，用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成，并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 10

在 0.5L 的高压釜中，加入 100ml 甲苯，加入 MMAO（Al/Fe 摩尔比=2000），恒温至 40℃。再加入 20ml 含 1 μmol (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺))氯化亚铁的甲苯溶液和 30ml 甲苯。在剧烈搅拌下，通入乙烯气体，乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后，用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成，并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 11

在 0.5L 的高压釜中，加入 100ml 甲苯，加入 MMAO（Al/Fe 摩尔比=2000），

恒温至 60℃。再加入 20ml 含 1 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氟苯胺))氯化亚铁(E)的甲苯溶液和 30ml 甲苯。在剧烈搅拌下,通入乙烯气体,乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后,用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成,并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 12

在 0.5L 的高压釜中,加入 100ml 甲苯,加入 MMAO (Al/Fe 摩尔比=2000),恒温至 40℃。再加入 20ml 含 1 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟苯胺))氯化亚铁(C)的甲苯溶液和 30ml 甲苯。在剧烈搅拌下,通入乙烯气体,乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后,用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成,并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 13

在 0.5L 的高压釜中,加入 100ml 甲苯,加入 MMAO (Al/Fe 摩尔比=2000),恒温至 40℃。再加入 20ml 含 1 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2-溴苯胺))氯化亚铁(E)的甲苯溶液和 30ml 甲苯。在剧烈搅拌下,通入乙烯气体,乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后,用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成,并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 14

在 0.5L 的高压釜中,加入 100ml 甲苯,加入 MMAO (Al/Fe 摩尔比=2000),恒温至 40℃。再加入 20ml 含 1 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲基苯胺))氯化亚铁(F)的甲苯溶液和 30ml 甲苯。在剧烈搅拌下,通入乙烯气体,乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后,用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成,并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

实施例 15

在 0.5L 的高压釜中,加入 100ml 甲苯,加入 MMAO (Al/Fe 摩尔比=2000),恒温至 40℃。再加入 20ml 含 1 μ mol(2,6-二乙酰基吡啶二(2-氟-6-甲氧基苯胺))氯化亚铁(G)的甲苯溶液和 30ml 甲苯。在剧烈搅拌下,通入乙烯气体,乙烯压力恒定为 10 个大气压。反应 1 小时后,用 5%盐酸终止反应。齐聚产物通过 GC-MS 确定其组成,并通过 GC 确定各组分含量。结果如表 1 所示。

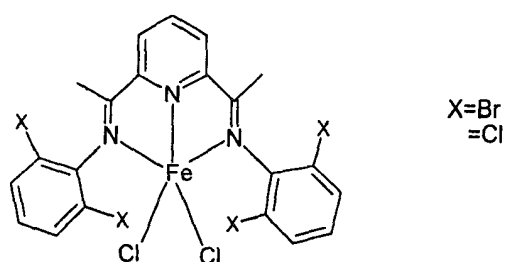
表 1 乙烯齐聚

催化剂	T (°C)	活性 (kg/mol·h·atm)	选择性 ^a C ₄ -C ₁₂ (Wt%)	C ₄ (Wt%)	C ₆ (Wt%)	C ₈ (Wt%)	C ₁₀ (Wt%)	C ₁₂ (Wt%)	C ₁₄ (Wt%)	C ₁₆ (Wt%)
A	25	3400	80.7	26	21	15	11	7.7	5.3	3.5
A	40	4300	85.3	34	24	14	8.3	5	3	1.8
A	60	3800	91.3	40	27	14	6.8	3.5	1.8	0.95
C	25	50	97	45	27	15	7	3	1.5	0.7
C	40	12	97	46	27	14	7	3	1.3	0.6
E	40	18	51	10	11	11	10	8	7	6
F	40	1300	78	22	19	16	12	9	6.5	4.5
G	40	970	74	20	18	15	12	9	7	5

^a -烯烃含量大于 99%。

实施例 16

为了便于和乙烯高聚催化剂作比较，我们给出实施例 16—18，使用结构如下的催化剂：



在 1L 的高压釜中，加入 500ml 甲苯，加入 0.15ml Al(iBu)₃，在室温下搅拌反应 1 小时。再加入 MMAO (Al/Fe 摩尔比=1500)，然后冷却至 15°C。加入 10ml 含 0.8μmol (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二溴苯胺)氯化亚铁·H₂O) 的甲苯溶液，在剧烈搅拌下，通入乙烯气体，乙烯压力恒定为 6 个大气压。反应 0.5 小时后，放空乙烯气体，用含 5% 盐酸的乙醇终止反应。聚合物过滤后，在 60°C 下，真空干燥至恒重。得到产物 29.2g。催化活性为 7.3×10⁷g PE/mol·Fe·h。所得聚乙烯的分子量 M_w=25.5 万(GPC, 邻二氯苯作淋洗剂)，分子量分布为 20.6, peak melting point 为 133°C，结晶度为 70%。

实施例 17

在 1L 的高压釜中，加入 500ml 甲苯，加入 0.15ml Al(iBu)₃，在室温下搅拌反应 1 小时。再加入 MMAO (Al/Fe 摩尔比=1500)，然后冷却至 15°C。加入 10ml

含 $0.8\mu\text{mol}$ (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺))氯化亚铁的甲苯溶液, 在剧烈搅拌下, 通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为 6 个大气压。反应 0.5 小时后, 放空乙烯气体, 用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物过滤后, 在 60°C 下, 真空干燥至恒重。得到产物 28.8g。催化活性为 $7.2 \times 10^7 \text{ g PE/mol} \cdot \text{Fe} \cdot \text{h}$ 。所得聚乙烯的分子量 $M_w=4.14$ 万(GPC, 邻二氯苯作淋洗剂), 分子量分布为 5.3, peak melting point 为 132°C , 结晶度为 54%。

实施例 18

在 100ml 的圆底烧瓶中, 加入 40ml 甲苯, 再加入 MMAO (Al/Fe 摩尔比 =2500), 然后冷却至 0°C 。通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为一个大气压。在剧烈搅拌下, 加入 10ml 含 $0.8\mu\text{mol}$ (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-溴苯胺))氯化亚铁 $\cdot \text{H}_2\text{O}$ 的甲苯溶液。反应 0.5 小时后, 用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物过滤后, 在 60°C 下, 真空干燥至恒重。得到聚乙烯 4.87g。催化活性为 $1.22 \times 10^7 \text{ g PE/mol} \cdot \text{Fe} \cdot \text{h}$ 。所得聚乙烯的分子量 $M_w=6.9$ 万(GPC, 邻二氯苯作淋洗剂), 分子量分布为 45.8, peak melting point 为 127°C 。

实施例 19

在 100ml 的圆底烧瓶中, 加入 40ml 甲苯, 再加入 MMAO (Al/Fe 摩尔比 =1250), 然后冷却至 0°C 。通入乙烯气体, 乙烯压力恒定为一个大气压。在剧烈搅拌下, 加入 10ml 含 $0.8\mu\text{mol}$ (2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯胺))氯化亚铁的甲苯溶液。反应 0.5 小时后, 用含 5%盐酸的乙醇终止反应。聚合物过滤后, 在 60°C 下, 真空干燥至恒重。得到聚乙烯 5.13g。催化活性为 $1.28 \times 10^7 \text{ g PE/mol} \cdot \text{Fe} \cdot \text{h}$ 。所得聚乙烯的分子量 $M_w=1.26$ 万(GPC, 邻二氯苯作淋洗剂), 分子量分布为 5.0, peak melting point 为 128°C 。