

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2012年11月22日 (22.11.2012)



WIPO | PCT



(10) 国际公布号
WO 2012/155764 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 251/20 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)
C07C 251/24 (2006.01) C08F 8/04 (2006.01)
C07C 249/02 (2006.01) C08F 4/26 (2006.01)
C07C 321/30 (2006.01) C08F 4/70 (2006.01)
C07C 321/20 (2006.01) C08F 110/02 (2006.01)
C07C 319/20 (2006.01) C08F 110/06 (2006.01)
C07F 15/04 (2006.01) C08F 110/08 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01) C08K 5/01 (2006.01)
C07F 19/00 (2006.01) C10G 50/02 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01) C10M 107/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2012/074545

(22) 国际申请日: 2012年4月23日 (23.04.2012)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201110126431.9 2011年5月16日 (16.05.2011) CN
201210098399.2 2012年4月5日 (05.04.2012) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院上海有机化学研究所 (SHANGHAI INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 唐勇 (TANG, Yong) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。陶闻杰 (TAO, Wenjie) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。孙秀丽 (SUN, Xiuli) [CN/CN]; 中国上海市

徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。李军方 (LI, Junfang) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。王峥 (WANG, Zheng) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区零陵路 345 号, Shanghai 200032 (CN)。

(74) 代理人: 上海一平知识产权代理有限公司 (XU & PARTNERS, LLC.); 中国上海市普陀区光新路 88 号中一国际大厦 24 楼, Shanghai 200061 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: CATALYTIC SYSTEM FOR PREPARATION OF HIGH BRANCHED ALKANE FROM OLEFINS

(54) 发明名称: 一类由烯烃制备高支化烷烃的催化体系

(57) Abstract: An α -diimine metal complex catalyst, wherein the metal may be nickel or palladium. The catalyst may be used for direct catalytic polymerization of olefins to provide the olefin polymer, further preparing the highly branched alkane mixtures as oil. The alkane mixtures may be used for preparation of the lubricating oils. Provided also are the method for preparation of the catalyst and uses of the oily olefin polymer.

(57) 摘要:

本发明公开了一类由烯烃制备高支化烷烃的催化体系。该催化体系包含一类新型镍、钯配合物。在该催化体系的作用下, 只需要温和的条件即可以由乙烯等烯烃高效地获得油状高支化烷烃混合物。该烷烃混合物具有低溴值, 可以用于加工助剂和润滑油高性能的基础油。本发明还提供了催化剂的制法以及油状烯烃聚合物的制备方法。

WO 2012/155764 A1

一类由烯烃制备高支化烷烃的催化体系

技术领域

本发明涉及催化领域和润滑油的基础油领域，具体涉及一类 α -二亚胺镍、钯催化剂及其制备技术以及在这类催化剂作用下，实现由乙烯、丙烯、丁烯等烯烃直接制备油状高支化烷烃的方法和油状高支化烷烃的用途。

背景技术

工业上润滑油的基础油是多种支化烷烃的混合物，通过石油裂解或者 α -烯烃齐聚(PAO)获得。其中，PAO作为一类非常重要、性能优异的润滑油基础油是通过 α -烯烃齐聚获得，主要原料是 α -辛烯， α -癸烯， α -十二碳烯等价格昂贵的高级 α -烯烃。

因此目前获得高品质基础油PAO的前提是必须先催化乙烯齐聚得到 α -烯烃，特别是 α -癸烯。选择性地生产C6以上的 α -烯烃在技术上较为困难。直接由乙烯、丙烯、丁烯等廉价烯烃制备高性能基础油具有经济、高效等优势，然而由于缺乏高效的催化体系，到目前为止这一领域没有明显的进展。

1995年以前镍配合物均被认为只能作为催化烯烃齐聚的催化剂，例如著名的SHOP催化剂可以高活性地催化乙烯齐聚得到符合Flory分布的一系列 α -烯烃。1995年，Brookhart等人(*J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.)利用 α -二亚胺镍配合物首次证明通过改变配体结构控制活性中心的性质可以实现镍配合物催化乙烯聚合，得到了支化的高分子量聚乙烯，聚合物的熔点(T_m)在39-132°C之间，低于普通聚乙烯树脂。Du Pont公司就此技术申请了多个专利(WO 96 /23010, WO 98 /03521, WO 98 /40374, WO 99 /05189, WO 99 /62968, WO 00 /06620, US 6,103,658, US 6,660,677)对该类聚合产品予以保护。由相应的阳离子钯体系可以得到油状的聚乙烯，聚烯烃支化度高，但是其催化活性很低，且已知该催化剂具有很严重的 β -H消除现象，在该催化剂作用下， β -H消除生成碳碳双键和Pd-H物种成为该类催化循环的最主要的途径，因此该类聚合物不饱和度高(溴值高)。

聚乙烯的形态、性能与其支化度密切相关，而催化剂结构是控制聚乙烯结构的核心。Brookhart等人由镍系催化剂得到的聚乙烯已经具备一定的支化度，但仍不能满足如润滑油基础油等用途的要求，表现为产品为固体状态。

Sen等人(*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1932.)发现Ni(II)、Pd(II)/氯化铝可以催化乙烯聚合得到高支化油状聚乙烯，但其聚合物粘度指数较低，不适合用于润滑油的基础油。他们还发现TaCl₅, TiCl₄/烷基氯化铝可以催化乙烯聚合得到油状聚乙烯，其中聚合物基本不含有甲基支链 (*J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1867.)，他们就此技术申请了多个专利(WO 98/33823, WO 99/47627)对该产品和聚合方式进行了保护。

工业上合成润滑油的要求是能够在较大的温度范围内保持粘度，也就是有高的粘度指数，同时有较低的倾点，要与第三类油(III类基础油)相当或者倾点更低。聚合物的支化度BI可以较好的与润滑油这些性质相关联。BI是聚合物中甲基氢积分与所有烷基氢积分的比值，甲基氢特征是HNMR中0.5-1.05的部分，而所有烷基氢特征是HNMR中0.5-2.1的部分。一般，随着BI的增加，润滑油的倾点会降低，也就是说润滑油从液体转变为固体的

温度会降低，倾点降低有利于拓展润滑油的应用领域。但是，BI的升高一般会导致润滑油粘度指数的降低，这对润滑油的使用又是不利的。所以，合成润滑油的目标是保证润滑油能够在降低的温度下保持液态，同时具有高粘度指数，在高温如100°C时仍能保持较高的粘度。

5 综上所述，目前尚缺乏令人满意的由乙烯等烯烃直接制备高支化度的油状聚合物的方法和催化体系。因此本领域迫切需要开发高效的由乙烯等廉价烯烃直接制备高支化度的油状聚合物的方法和相应的催化体系。

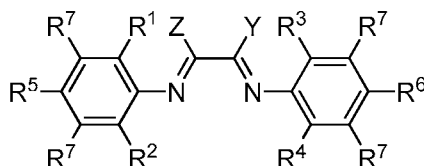
发明内容

10 本发明的目的是提供一类新型催化体系以及其中关键催化剂的制法。通过催化剂结构的调控，该催化体系可以实现由乙烯、丙烯或丁烯等廉价烯烃直接制备高支化度的油状聚合物。

本发明的另一目的是提供一类新型催化体系在合成高支化烷烃中的用途。

本发明的另一目的是提供一类可用于高级润滑油基础油的高支化烷烃。

15 在本发明的第一方面，提供了一种下式I所示的化合物，



I

式中，

Z和Y分别为氢、C₁-C₄烷基或C₁-C₄卤代烷基、未取代或取代的苯基，或者Z和Y与相邻的碳原子一起构成未取代或取代的选自下组的基团：苄基、菲基和C₅-C₈环烷基，其中，所述的取代的苯基、苄基、菲基或环烷基具有1-5个选自下组的取代基：卤素、C₁-C₄烷基和C₁-C₄卤代烷基；

25 R¹、R²、R³和R⁴分别为H、卤素、C₁-C₈烷基、C₁-C₈卤代烷基、未取代或取代的苯基、-O-R_a、-CH₂-O-R_a、-SR_b或-CH₂-S-R_b，其中R_a和R_b分别为C₁-C₈烷基、未取代或取代的苯基，并且R¹、R²、R³和R⁴满足条件：R¹≠R³和/或R²≠R⁴；所述的取代的苯基具有1-5个选自下组的取代基：卤素、C₁-C₄烷基和C₁-C₄卤代烷基；

R⁵、R⁶和R⁷分别为卤素、硝基、氢、C₁-C₈烷基、C₁-C₈卤代烷基、-O-R_a、-CH₂-O-R_a、或-N(R_c)₂，其中R_a为C₁-C₈烷基、未取代或取代的苯基，而R_c为C₁-C₄烷基或卤代烷基；所述的取代的苯基具有1-5个选自下组的取代基：卤素、C₁-C₄烷基和C₁-C₄卤代烷基。

30 在另一优选例中，R¹、R²、R³和R⁴中1-3个取代基为C₁-C₈烷基、C₁-C₈卤代烷基或未取代或取代的苯基，并且1-3个取代基为H或卤素。

在另一优选例中，所述的取代的苯基具有1-3个取代基。

在另一优选例中，Z和Y与相邻的碳原子一起构成未取代或取代的苄基。

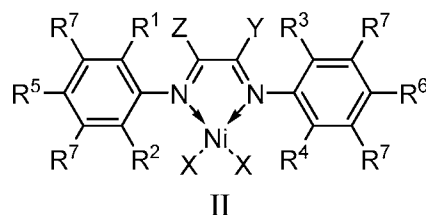
在另一优选例中，R¹和R²选自下组：H、甲基、卤素或-CH₂-O-R_a。

在另一优选例中，R¹和R²选自下组：苯基、苄基、卤素或-CH₂-O-R_a。

在另一优选例中，R¹和R²选自下组：-SR_b或-CH₂-S-R_b。

在本发明的第二方面，提供了一种配合物，所述的配合物是本发明第一方面所述的化合物与选自下组的二价金属盐形成的配合物：镍、钯或其组合。

5 在另一优选例中，所述配合物具有下式 II 所示结构：



式中，

Z、Y、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷的定义如上所述；

10 X为卤素、C₁-C₄烷基、C₂-C₆烯基、烯丙基或苄基。

在另一优选例中，X为氯、溴、碘、甲基、烯丙基或苄基。

在另一优选例中，X为氯、溴或碘。

15 在本发明的第三方面，提供了一种制备本发明第二方面所述的配合物的方法，包括步骤：

在惰性溶剂中，将第一方面所述的化合物与二价金属盐进行反应，从而形成第二方面所述的配合物，其中所述的金属前体为二价镍化合物、二价钯化合物。

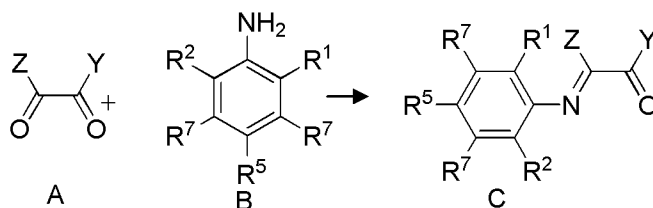
在另一优选例中，所述的金属前体包括：NiCl₂、NiBr₂、NiI₂、(DME)NiBr₂、PdCl₂、PdBr₂、Pd(OTf)₂、Pd(OAc)₂或其组合。

20 在另一优选例中，所述反应在几乎无水条件(例如，水含量≤0.1%)下进行。

在另一优选例中，所述反应在惰性气氛(如氮气)下进行。

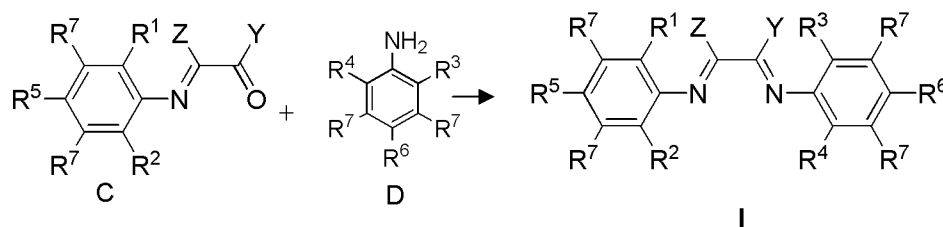
在本发明的第四方面，提供了一种制备式 I 化合物的方法，包括步骤：

(a) 由式 A 的二酮与式 B 的胺化合物反应，形成式 C 化合物；



25

(b) 将式 C 化合物与式 D 胺化合物反应，形成式 I 化合物；



式中，Z、Y、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和R⁷的定义如上所述。

在另一优选例中, 所述步骤(a)或步骤(b)在惰性溶剂中分别加热 1-96 小时(较佳地, 2-72 小时)。

在另一优选例中, 所述步骤(a)或步骤(b)中加入 0.001-100%相应的促进缩合反应的催化剂, 其中优选醋酸、对甲苯磺酸、 TiCl_4 、原硅酸酯。

5 在另一优选例中, 所述步骤(a)中化合物 A 与 B 的比例为(0.7-1.2):1。

在另一优选例中, 所述步骤(b)中化合物 C 与 D 的比例为(0.7-1.2):1。

在另一优选例中, 所述步骤(a)或步骤(b)中的惰性溶剂包括: 醇、芳香烃、脂肪烃、卤代烃、醚、酯类溶剂。

10 在另一优选例中, 所述步骤(a)或步骤(b)中的惰性溶剂是甲醇、乙醇、甲苯、二甲苯或三甲苯。

在本发明的第五方面, 提供了一种油状烯烃聚合物的制备方法, 包括步骤:

(a) 在第二方面所述的配合物作为烯烃聚合催化剂存在下, 对烯烃进行催化聚合, 形成油状聚烯烃。

15 在另一优选例中, 所述的烯烃包括未取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烯烃、取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 烯烃或其组合。

在另一优选例中, 所述的烯烃是乙烯、丙烯、丁烯或其任意组合。

在另一优选例中, 所述的烯烃是乙烯、丙烯和/或丁烯与其它 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 烯烃的任意组合。

在另一优选例中, 所述的烯烃是乙烯。

20 在另一优选例中, 所述油状聚乙烯是高支化的; 更佳地, 所述的高支化指聚乙烯中 1000 个亚甲基(CH_2)对应的甲基数为 100-500 个。

在另一优选例中, 步骤(a)中还存在助催化剂。

更佳地, 所述的助催化剂选自下组或其组合: 烷基铝试剂(如烷基铝氧烷, 二乙基氯化铝和乙基二氯化铝)。

25 在另一优选例中, 步骤(a)的反应温度为 0-100°C。

在另一优选例中, 步骤(a)的反应条件为: 压力(表压)0.1-3 MPa, 助催化剂为烷基铝氧烷或二乙基氯化铝, 其中助催化剂铝与催化剂中镍的摩尔比为 10-5000。

在另一优选例中, 步骤(a)在选自下组的聚合溶剂下进行: 甲苯、正己烷、二氯甲烷、1、2-二氯乙烷、氯苯、四氢呋喃或其组合。

30 在另一优选例中, 步骤(a)可以在油状聚乙烯或油状烷烃混合物中进行。

在另一优选例中, 所述方法还包括步骤:

(b) 对步骤(a)获得的油状聚烯烃进行加氢反应, 从而获得加氢的油状烷烃混合物。

在另一优选例中, 所述的油状烷烃混合物具有以下特性:

(i) 聚合物链结构中每 1000 个亚甲基对应 100-500 个甲基;

35 (ii) 溴值小于 0.5 g/100 g;

(iii) 分子量 300-500,000 g/mol。

在另一优选例中, 在步骤(a)和步骤(b)之间还包括步骤: 分离油状聚烯烃。

在另一优选例中, 在步骤(a)之中同时进行加氢反应。

在另一优选例中，步骤(b)可以在惰性溶剂中进行或直接以油状聚烯烃为溶剂进行加氢反应。

在本发明的第六方面，提供了一种油状烯烃聚合物，所述的油状烯烃聚合物具有以下特性：1000个亚甲基对应的甲基数为100-500个以及分子量300-500,000 g/mol。

在另一优选例中，所述的油状聚合物是用本发明第五方面所述的方法制备。

在另一优选例中，所述的油状烯烃聚合物是油状聚乙烯。

在本发明的第七方面，提供了一种油状烷烃混合物，其特征在于，所述的油状烷烃混合物具有以下特性：1000个亚甲基对应的甲基数为100-500个且溴值小于0.5 g/100 g。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物是第六方面所述的油状聚烯烃的加氢产物。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物是油状聚乙烯的加氢产物。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物是用以下方法制备的：

(b) 对步骤(a)获得的油状聚烯烃进行加氢反应，从而获得加氢的油状烷烃混合物。

在另一优选例中，所述的油状烷烃混合物具有以下特性：

(i) 聚合物链结构中每1000个亚甲基对应100-500个甲基数；

(ii) 溴值小于0.5 g/100 g；和

(iii) 分子量300-500000 g/mol。

在另一优选例中，在步骤(a)和步骤(b)之间还包括步骤：分离油状聚乙烯。

在另一优选例中，在步骤(a)之中还同时进行加氢反应。

在另一优选例中，步骤(b)可以在惰性溶剂中进行或直接以油状聚烯烃为溶剂进行加氢反应。

在本发明的第八方面，提供了本发明第七方面所述的油状烷烃混合物的用途，它被用作润滑油的基础油、润滑油的添加剂、增塑剂或树脂的加工助剂。

在本发明的第九方面，提供了一种润滑油，所述的润滑油含有第七方面所述的油状烷烃混合物。

在另一优选例中，所述润滑油含有0.1-100wt%(较佳地1-90wt%)所述油状烷烃混合物。

在本发明的第十方面，提供了本发明第二方面所述的配合物的用途，它被用作烯烃聚合的催化剂。

在另一优选例中，所述的烯烃聚合是在均相条件下进行。

在另一优选例中，所述的催化剂被负载在无机载体或有机载体上。

在本发明的第十一方面，提供一种油状烷烃混合物，所述油状烷烃混合物具有以下特征：(a) 粘度指数为100至300；(b) 倾点为-50℃至-10℃；(c) 分子量为300至500,000 g/mol；和(d) 每1000个亚甲基对应的甲基数为100至500个。

在另一优选例中，所述油状烷烃混合物还具有以下特征：

(e) 支化度 $BI \geq 0.20$ ；和/或

(f) 溴值 $< 0.5g/100g$ 。

5 在另一优选例中，所述油状烷烃混合物的粘度指数为 150-300，更佳地 180-300，最佳地 200-290。

在另一优选例中，所述支化度为 0.20~0.50，较佳地 0.22~0.45，更佳地 0.24~0.40。

在另一优选例中，所述油状烷烃混合物的分子量为 500 至 500,000g/mol，更佳地 800 至 200,000g/mol，1000 至 100,000g/mol。

10 本发明的第十二方面，提供第十一方面所述的油状烷烃混合物的制备方法，包括由油状烯烃聚合物进行加氢反应得到所述油状烷烃混合物的步骤，所述油状烯烃聚合物具有以下特征：1000 个亚甲基对应的甲基数为 100-500 个以及分子量 300-500,000 g/mol。

15 在另一优选例中，所述油状烯烃聚合物(即油状聚烯烃)，每 1000 个亚甲基中含有约 100 至约 500 个烷基支链，并且对于每 100 个甲基支链含有 20-100 个乙基支链、2-50 个丙基支链、20-100 个丁基支链、2-50 个戊基支链和 20-200 个己基或更长的支链。

更佳地，每 1000 个亚甲基中含有约 150 至约 300 个烷基支链，并且对于每 100 个甲基支链含有约 50-100 个乙基支链、约 5-20 个丙基支链、约 30-80 个丁基支链、约 5-20 个戊基支链和约 50-100 个己基或更长的支链。

20 本发明的第十三方面，提供第十一方面所述的油状烷烃混合物的用途，所述用途选自下组：

(a) 用于制备润滑油；

(b) 用作润滑油的添加剂或基础油；

(c) 用作树脂的加工助剂；或

25 (d) 用作增塑剂。

本发明的第十四方面，提供一种润滑油，包含基础油和添加剂，所述基础油为第十一方面所述的油状烷烃混合物。

30 在另一优选例中，所述添加剂选自下组：粘度指数改进剂、倾点下降剂、抗氧化剂、清净分散剂、摩擦缓和剂、油性剂、极压剂、抗泡沫剂、金属钝化剂、乳化剂、防腐蚀剂、防锈剂、破乳化剂、抗氧抗腐剂、或其组合。

本发明的第十五方面，提供一种润滑油的制备方法，包括将第十一方面所述的油状烷烃混合物与添加剂混合均匀得到所述润滑油的步骤。

35 在另一优选例中，所述添加剂选自下组：粘度指数改进剂、倾点下降剂、抗氧化剂、清净分散剂、摩擦缓和剂、油性剂、极压剂、抗泡沫剂、金属钝化剂、乳化剂、防腐蚀剂、防锈剂、破乳化剂、抗氧抗腐剂、或其组合。

应理解，在本发明范围内，本发明的上述各技术特征和在下文(如实施例)中具体描述的各技术特征之间都可以互相组合，从而构成新的或优选的技术方案。限于篇幅，在此不再一一累述。

5 附图说明

图1显示了本发明一个实例中制备的聚合物核磁碳谱。

图2显示了本发明一个实例中的配合物结构。

具体实施方式

10 本发明人经过广泛而深入的研究，通过改变催化剂的结构，制备了新颖的配体化合物、配合物和催化体系，从而首次高活性地催化乙烯直接聚合得到高支化度的油状聚合物。通过催化剂结构的调整，该催化体系还可以高活性地催化丙烯、丁烯等烯烃直接聚合得到高支化度的油状聚合物。本发明的油状聚合物可用于制备性能优异的高支化烷烃，大幅降低高级润滑油的成本。在此基础上完成了本发明。

15

术语

如本文所用，“I类基础油”指生产过程基本以物理过程为主，不改变烃类结构所生产的基础油。I类基础油的质量受原料影响大，在性能上受到限制。

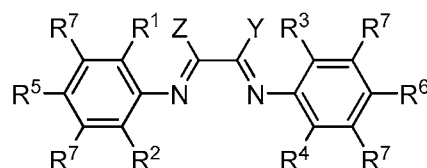
20 如本文所用，“II类基础油”指通过组合工艺(溶剂工艺和加氢工艺相结合)制得的基础油。虽然其热稳定性等性能有所改善，但粘度指数和倾点等性能尚不理想。

如本文所用，“III类基础油”指用全加氢工艺制得的基础油。虽然III类基础油具有低挥发性等优点，但其粘度指数和倾点等某些性能仍不能满足某些特定应用场合。

25 如本文所用，“烯烃”指含有“C=C”的可聚合的化合物。代表性烯烃包括取代或未取代的C2-C10烯烃，较佳地C2-C6烯烃，如乙烯、丙烯、丁烯等。取代基的种类和数量没有特别限制，通常一个单体可含有1-5个取代基，代表性的取代基包括(但并不限于)羟基、酯基、硅烷基、硅醚基、胺基(取代胺基)、氰基、卤素、酮羰基、杂环取代基、羧基、三氟甲基。代表性的取代烯烃是仍可进行聚合反应的各种官能团化的极性单体。

配体化合物

30 本发明提供了式I配体化合物。

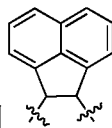


I

式中，各基团的定义如上所述。

35 可存在于Z, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶和R⁷中取代烃基的官能团包括羟基，醚，酯，二烷基氨基，羧基，氧代(醛酮)，硝基，酰胺，硫醚。优选基团为羟基，醚，二烷基氨基。

较佳地，Z和Y分别独立的为甲基、苯基、或被烷基、卤素、烷氧基取代的苯基；所述的卤素包括氟、氯、溴或碘；所述的烷氧基优选甲氧基、乙氧基、异丙氧基；所述的被烷基取代的苯基优选被C₁-C₆烷基取代的苯基，更优选C₁-C₄烷基，最优选甲基、乙基、异丙基和丁基，取代基可在苯环的任何可被取代的位置。



5 较佳地，Z和Y与相邻的碳原子一起构成茚基基团。

较佳地，Z和Y与相邻的碳原子一起构成环己基。

较佳地，R¹、R²为C₁-C₈烷基或者C₁-C₈取代烷基，且R³、R⁴为氢，卤素或CF₃；条件是R¹、R²与R³、R⁴不完全相同；

较佳地，R¹、R²为C₁-C₈烃基或者C₁-C₈取代烷基，且R³为氢、卤素或者CF₃，R⁴为C₁-C₈

10 取代烷基。

较佳地，R¹、R²为C₁-C₄烷基或者C₁-C₄取代烷基，且R³为卤素或者CF₃，R⁴为卤素。

在另一优选例中，R¹和R²为H、甲基、卤素、-CH₂-O-Ra或-O-Ra。

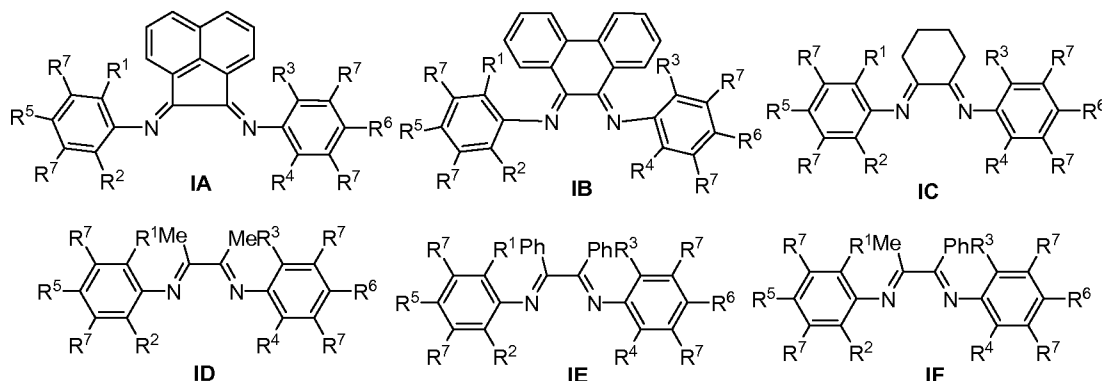
在另一优选例中，R¹和R²为苯基、苄基、卤素、-CH₂-O-Ra或-O-Ra。

在另一优选例中，R1和R2选自下组：-SR_b或-CH₂-S-R_b。

15 较佳地，R⁵，R⁶，R⁷为氢、C₁-C₈烷基、C₁-C₈取代烷基、卤素、硝基、甲氧基、二甲氨基、三氟甲基；

所述的取代的烷基优选被卤素、烷氧基、苯氧基取代的烷基；所述的卤素包括氟、氯、溴或碘；所述的烷氧基优选甲氧基、乙氧基、异丙氧基，更优选甲氧基。

优选的配体结构包括：

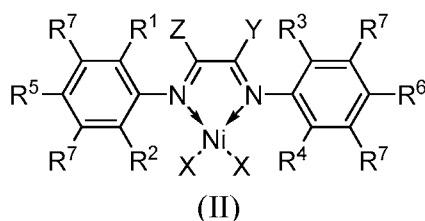


20 式中，各基团的定义如上所述。

配合物

在本发明中，式I化合物可以与二价镍或二价钪金属盐作用形成相应的镍或钪配合物。

25 在本发明中，优选式II的配合物：



式中，各基团的定义如上所述。

X可以为卤素、C₁-C₄烷基、C₂-C₆烯基、烯丙基、苄基；所述的C₁-C₄烷基优选甲基；所述的卤素优选溴、氯或碘。

在另一优选例中，X为氯、溴、碘、甲基、烯丙基或苄基。

5 在另一优选例中，X为氯、溴或碘。

在本发明中，可在惰性溶剂中，将本发明的配体化合物I与相应的二价金属前体进行反应，从而形成配合物。

在本发明中，所述的二价镍或二价钯金属盐作为反应的金属前体包括：NiCl₂、NiBr₂、NiI₂、(DME)NiBr₂、(DME)NiCl₂、(DME)NiI₂、PdCl₂、PdBr₂、Pd(OTf)₂和Pd(OAc)₂。

10 本发明的金属配合物可以在助催化剂作用下催化乙烯聚合得到油状的聚合物。

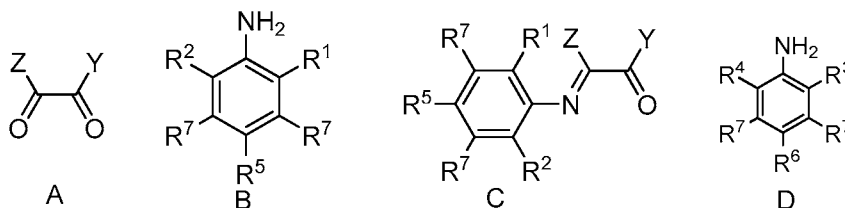
配体化合物和配合物的制备

本发明还提供了式I配体化合物的合成，包括步骤：

(a) 由相应的二酮A与胺化合物B反应获得C。

15 (b) 由C与胺化合物D反应获得配体I。

所述的化合物A、B、C、D具有如下所示的结构式：



20 反应中需要加入 0.001-100%相应的促进缩合反应的催化剂，例如醋酸、对甲苯磺酸、TiCl₄、原硅酸酯等。具体为首先由二酮 A 与胺 B 在惰性溶剂中混合，在 0.001-100%醋酸等的活化下作用生成单亚胺 C，C 继续与胺 D 作用得到式(I)所示的产物。所述的惰性溶剂可以是缩合反应常用的所有溶剂，包括醇、芳香烃、脂肪烃、卤代烃、醚、酯类溶剂，优选醇类溶剂，例如甲醇、乙醇；芳香烃类溶剂也可以给出优秀的结果，例如甲苯、二甲苯、三甲苯等。为得到好的效果，两种胺 B 与 D 上应该分别选择不同的取代基团，特别是 R¹、R² 与 R³、R⁴，但是同一个胺化合物中 2 位和 6 位的取代基团可以相同或不同。

25 所述步骤(a)或步骤(b)优选在惰性溶剂中分别加热1-96小时。

所述步骤(a)或步骤(b)中优选需要加入0.001-100%相应的促进缩合反应的催化剂，其中优选醋酸、对甲苯磺酸、TiCl₄、原硅酸酯。

所述步骤(a)中优选化合物A与B的比例为(0.7-1.2):1。

所述步骤(b)中优选化合物C与D的比例为(0.7-1.2):1。

30 所述步骤(a)或步骤(b)中优选的惰性溶剂是醇、芳香烃、脂肪烃、卤代烃、醚、酯类溶剂。

所述步骤(a)或步骤(b)中优选的惰性溶剂是甲醇、乙醇、甲苯、二甲苯或三甲苯。

步骤(a)生成的C分离提纯后或者不分离提纯直接进行步骤(b)。

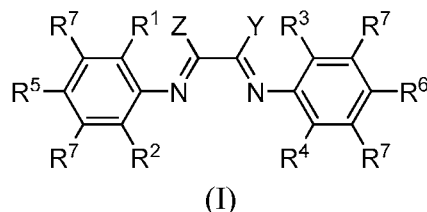
35 本发明还提供配合物的制备方法。以镍配合物为例，可以在无水无氧的条件下，由化合物I与金属前体，包括NiCl₂、NiBr₂、NiI₂或(DME)NiBr₂、(DME)NiCl₂、(DME)NiI₂在惰性

溶剂中作用得到。所述的惰性溶剂可以是常规用到的、不影响该反应进行的任何溶剂，包括醇、芳香烃、脂肪烃、卤代烃、醚、酯类、腈类溶剂，优选卤代烃类溶剂，其中在卤代烃和脂类溶剂中可以取得更优的结果，较佳的例子有二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙酸乙酯、四氢呋喃。

- 5 其中， R^1-R^7 ，X的定义如前所述。DME是指乙二醇二甲醚；当X为烃基时，例如为甲基或苄基时，常常可以由相应的氯化物或溴化物II与甲基格氏试剂或苄基格氏试剂在常规的类似反应的反应条件下作用得到，且无论配合物II中X是卤素或者烃基或者其他任何可以与镍金属配位的基团，例如含氮化合物、含氧化合物，只要该配合物在烷基铝的作用下可以形成Ni-C键或者Ni-H键，即可以实现这个催化作用，这些化合物在催化乙烯聚合的过程
- 10 中均具有相同的活性中心，并因此而表现出相同或相似的性质。

催化体系和应用

本发明提供了一种可催化乙烯等烯烃聚合得到高支化度烷烃混合物的催化体系，所述的催化体系包含1)镍、钯金属前体与式I所示的配体形成的配合物；2)氢化体系。



式中，各基团的定义如上所述。

- 由上述的催化剂以及加氢催化剂一起组成的催化体系可以实现由乙烯、丙烯、丁烯等廉价烯烃直接制备高支化烷烃。所述的高支化烷烃是指聚合物链中每1000个亚甲基对应的
- 20 甲基数为100-500、溴值低于0.5g/100g的脂肪烃。通常，该方法包含以下两个步骤，

1)上述的金属配合物和助催化剂共同作用，由烯烃（如乙烯）直接制备高支化的油状聚烯烃（如聚乙烯）。

2)对步骤(1)获得的油状聚烯烃（如聚乙烯）进行加氢反应，从而获得加氢的油状烷烃混合物。

- 25 所述的金属配合物为化合物I与二价镍或钯形成的配合物，优选结构式II所示的镍配合物。

所述的助催化剂为可促进该催化反应的试剂，可以是烷基铝化合物或者有机硼试剂。

- 所述的烷基铝化合物包括任何一种含有碳-铝键的化合物，包含甲基铝氧烷(MAO)、修饰的甲基铝氧烷(MMAO)、三乙基铝、三异丁基铝、二乙基氯化铝、乙基二氯化铝等。
- 30 其中助催化剂铝与催化剂中镍或钯的摩尔比为10-5000；甲基铝氧烷或烷基铝试剂作为助催化剂均可以实现帮助镍或钯配合物催化烯烃聚合得到油状聚烯烃，而且甲基铝氧烷或烷基铝试剂的结构不会影响这种助催化作用，只是所得到的聚合物的支化度或分子量会因助催化剂的结构而有所差异，其中在甲基铝氧烷和二乙基氯化铝、乙基二氯化铝中可以取得最优的结果。

- 35 在另一种情况下， $AlCl_3$ 单独或与烷基铝化合物一起起到助催化作用，也可以起到理想的效果。

本发明的高支化聚烯烃(如聚乙烯), 可通过氢化, 形成高支化烷烃。

所述的高支化聚烯烃(如聚乙烯)的结构由¹³C NMR和高温GPC测得的分子量与高温激光光散射测得的实际分子量对比确定。例如实施例41中得到的聚合物通过GPC测得的分子量为4570 克/摩尔, 而通过激光光散射测得的分子量为4.64万克/摩尔, 从而证明高支化聚

5 乙烯的结构是类球形的。

所述的高支化烷烃分子量在500至50万克/摩尔之间, 为澄清透明的油状物。所述的高支化烷烃指该烷烃具有类球形或类似树枝状的结构, 即存在 $R^8R^9CH(CH_2)_nCHR^{10}R^{11}$ 或者 $R^8R^9R^{10}C(CH_2)_nCHR^{10}R^{11}R^{12}$ 的结构, 其中 R^8-R^{12} 具有 $R^{13}R^{14}CH(CH_2)_mCHR^{15}R^{16}$ 或者 $R^{13}R^{14}R^{15}C(CH_2)_nCHR^{15}R^{16}R^{17}$ 的结构, $R^{13}-R^{17}$ 具有 $R^{18}R^{19}CH(CH_2)_xCHR^{20}R^{21}$ 或者

10 $R^{18}R^{19}R^{20}C(CH_2)_xCHR^{20}R^{21}R^{22}$ 的结构, R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 为氢、直链或含支链的烷烃, n 、 m 和 x 分别为1-500的整数, 优选1-300的整数, 更优选1-100的整数。

以乙烯为例, 视具体要求, 步骤1 中乙烯与镍或钯配合物和烷基铝化合物在惰性溶剂中接触的时间可以在0.5小时至72小时范围内变化, 反应温度的变化范围为0-100度, 压力(指表压)变化范围为0.1-3 Mpa(1-30个大气压)。

15 步骤2中, 将步骤1中得到的高支化油状聚乙烯与还原试剂作用或者在一种或多种还原催化剂的共同作用下将油状聚乙烯与氢气接触实现, 得到高支化油状烷烃混合物的溴值低于0.5g/100g。还原催化剂可以是任何可以促进该氢化过程的催化剂, 优选自Pd/C, Pd(OH)₂, PtO₂, 铑、镍、钨等氢化催化剂, 还原试剂包括常规的可以将双键还原的任何试剂, 主要有硼烷化合物、三乙基硅烷等。

20 在另一优选例中, 在步骤(1)和步骤(2)之间还包括步骤: 分离油状聚乙烯。

在另一优选例中, 在步骤(1)之中还同时进行加氢反应。

在另一优选例中, 步骤(2)可以在惰性溶剂中进行或直接以油状聚乙烯为溶剂进行加氢反应; 步骤(1)可以在惰性溶剂中进行或以油状聚乙烯为溶剂进行聚合。

具体的, 步骤(2)还可以通过如下方式完成: a) 在进行步骤(1)时, 同时通入氢气, 从而直接得到高支化油状烷烃; b) 在进行步骤(1)后, 不进行处理, 在聚合体系中通入氢气, 从而得到高支化油状烷烃; c) 在进行步骤(1)后, 不进行处理, 直接在聚合体系中加入一种或多种还原催化剂进行氢化, 从而得到高支化油状烷烃; d) 在进行步骤(1)后, 将油状聚乙烯分离并进行加氢反应。

上述反应可在惰性溶剂中完成, 优选醇、烷烃、芳香烃和卤代烃, 其中步骤(1)中优选C₅-C₁₂的饱和烃, 例如己烷、庚烷; 卤代烃, 例如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷; 芳香烃, 例如甲苯、二甲苯。步骤(2)中优选C₅-C₁₂的饱和烃, 例如己烷、庚烷; 卤代烃, 例如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷; 芳香烃, 例如甲苯、二甲苯。

除了乙烯之外, 通过调整催化剂中取代基团的结构, 该催化体系还可以高效地催化丙烯、丁烯聚合得到油状聚合物, 或与乙烯、丙烯或丁烯的任意组合接触实现上述催化反应

35 得到油状聚合物。当乙烯、丙烯或丁烯体系中含有部分其它C₅-C₁₂的烯烃时, 例如己烯、辛烯时不影响上述的催化聚合结果, 所得到的聚合物依然为油状物, 具有高度的支化, 为树枝状或球形、类球形的聚合物, 该聚合物同样可以通过氢化步骤(2)获得高支化的烷烃。在另一优选例中, 在步骤(1)和步骤(2)之间还包括步骤: 分离油状聚乙烯。上述的由

乙烯直接获得高支化烷烃的操作对于这些烯烃同样适用，即在另一优选例中，在步骤(1)之中还同时进行加氢反应；在另一优选例中，步骤(2)可以在惰性溶剂中进行或直接以油状聚烯烃为溶剂进行加氢反应；步骤(1)可以在惰性溶剂中进行或以油状聚烯烃为溶剂进行聚合。

- 5 除乙烯外，其它用于本发明中使用的烯烃可以是双键在端基或为内烯烃，均不影响催化效果。所说的内烯烃是指双键在除端基之外的任意位置，在应用中同一种烯烃的内烯烃可以是多种异构体的混合物或单一一种内烯烃，例如，对于丁烯而言，可以有1-C₄，2-C₄，其中2-C₄又有顺式和反式两种异构体，使用中可以不局限于只用1-C₄或顺式2-C₄或反式2-C₄，可以同时使用一种或几种异构体的混合物而不会对上述的聚合产生影响。

10

油状烯烃聚合物和油状烷烃混合物

本发明公开的催化剂可以应用于目前工业上已经使用的各种乙烯、丙烯、丁烯聚合的工艺设备和常用的还原工艺设备。可以使用均相条件也可以负载于有机载体或无机载体后在非均相条件下使用。

- 15 本发明还提供了一种油状乙烯聚合物及其制备方法。本发明的油状聚乙烯是高支化的；并且所述的高支化指聚乙烯中1000个亚甲基(CH₂)对应的甲基数为100-500个。

在本发明中，代表性的制备方法包括步骤：

(a)将本发明配合物作为烯烃聚合催化剂存在下在0-100℃、压力(表压)变化范围为0.1-3 Mpa(1-30个大气压)，对乙烯进行催化聚合，从而形成油状聚乙烯。

- 20 较优的，该步骤中还存在助催化剂；更佳地，所述的助催化剂选自下组：烷基铝试剂(如烷基铝氧烷，二乙基氯化铝和乙基二氯化铝)；其中助催化剂铝与催化剂中镍的摩尔比为10-5000。

在另一优选例中，步骤(a)在选自下组的聚合溶剂下进行：甲苯、正己烷、二氯甲烷、1、2-二氯乙烷、氯苯、四氢呋喃或其组合。

- 25 在一个优选例中，所述的助催化剂可以是烷基铝氧烷MAO(或修饰的烷基铝氧烷MMAO)、烷基铝或有机硼试剂。其中助催化剂与催化剂中镍或钯的摩尔比为1-5000。

- 30 由于这类镍、钯配合物在反应过程具有以下特点：1)可以进行快速的β-H消除生成含双键的聚烯烃和含Ni(Pd)-H键的活性物种；2)含Ni(Pd)-H键的活性物种与α-烯烃的重新再配位、插入得到Ni(Pd)-C键；3)得到的Ni(Pd)-C键再次与体系中的乙烯开始聚合反应；4)最终通过β-H消除终止催化循环反应。所以生成的聚合物含有大量的支链，支链的总数由¹³C NMR通过判断CH₂和CH₃的信号(积分面积)可以做出定量的分析。而且由于终止催化循环的方式是金属的β-H消除，所以不可避免地聚合物链中含有双键，产生的油状聚烯烃混合物的不饱和度高。例如，在一优选例中，利用镍催化剂催化乙烯聚合得到的油状聚合物的溴值为38 g/100 g。

- 35 在本发明中，代表性的制备方法中步骤(a)还可以是将本发明配合物作为烯烃聚合催化剂存在下在0-100℃、压力(表压)变化范围为0.1-3 Mpa(1-30个大气压)，对丙烯、丁烯或乙烯、丙烯、丁烯以及其它C₅-C₁₂烯烃的任意组合进行催化聚合，从而形成油状聚烯烃。

本发明还提供一类高支化油状烷烃混合物，所述混合物是本发明油状聚烯烃的加氢产

物，其中油状聚烯烃包括油状聚乙烯、油状聚丙烯、油状聚丁烯或上述的混合气体在催化剂作用下得到的油状共聚物。本发明的油状烷烃混合物的分子量为500-500,000克/摩尔，每1000个亚甲基(CH₂)对应的甲基数(CH₃)为100-500个。所述的高支化烷烃具有类球形或类似树枝状的结构，即存在R⁸R⁹CH(CH₂)_nCHR¹⁰R¹¹或者R⁸R⁹R¹⁰C(CH₂)_nCHR¹⁰R¹¹R¹²的结构，其中R⁸-R¹²具有R¹³R¹⁴CH(CH₂)_mCHR¹⁵R¹⁶或者R¹³R¹⁴R¹⁵C(CH₂)_nCHR¹⁵R¹⁶R¹⁷的结构，R¹³-R¹⁷具有R¹⁸R¹⁹CH(CH₂)_xCHR²⁰R²¹或者R¹⁸R¹⁹R²⁰C(CH₂)_xCHR²⁰R²¹R²²的结构，R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²为氢、直链或含支链的烷烃，n，m和x分别为1-500的整数，优选1-300的整数，更优选1-100的整数。

本发明的这类高支化烷烃混合物有高粘度指数，约100-300，较佳地约150-300；倾点为约-50℃到约-10℃，同时100℃时的运动粘度在约5到约100 cSt。该类烷烃混合物是油状聚合物，分子量为约500至约500,000 g/mol，支化度BI至少为0.20。

本发明烷烃混合物的一个显著特征是在每1000个亚甲基对应的甲基数为约100至约500个，较佳地200-400个。该特征使得本发明烷烃混合物在微观上不同于一般的线性聚合物，更呈现出类球形或类似树枝状的结构，因而更适合用作润滑油的基础油。

此外，本发明烷烃混合物对于每100个甲基支链含有约20-100个乙基支链、约2-50个丙基支链、约20-100个丁基支链、约2-50个戊基支链和约20-200个己基或更长的支链。

本发明油状烷烃混合物的溴值低，可以满足基础油的要求。例如，利用一例镍催化乙烯聚合得到的油状聚合物的溴值为38 g/100 g，氢化后其溴值降低至0.38 g/100 g。这类高支化油状烷烃用作润滑油的基础油时性能明显优于目前商用的PAO基础油，例如：商用PAO的粘度指数(Viscosity index)为139，而本发明公开的一例高支化油状烷烃的Viscosity index可以高达261。

为了提高其相应的物理性能，这类高支化的饱和烷烃可以在使用中添加各种添加剂或增强剂，例如防冻液、此外，这类高支化的饱和烷烃还可以作为添加剂改善树脂的加工性能，例如作为聚合物加工过程中的增塑剂。

本发明的主要优点包括：

(a)利用新型催化剂体系，首次高活性地实现了由乙烯直接得到高支化度的油状烷烃，从而使基础油的制备不再严重依赖于价格昂贵的高级α-烯烃，大幅降低其成本。

(b)无论端烯烃或内烯烃都可以直接应用于该目的，使内烯烃也得到更好的利用。

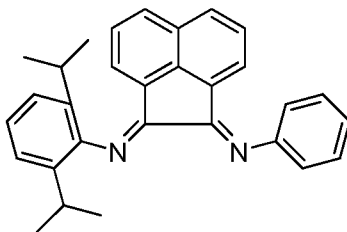
(c)可以免去高级α-烯烃的生产以及高级α-烯烃均聚合的生产PAO两个复杂的环节。

(d)本发明的高支化烷烃具有低溴值，高粘度指数，可用于高级润滑油的基础油或加工助剂。

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。除非另外说明，否则百分比和份数是重量百分比和重量份数。

实施例1

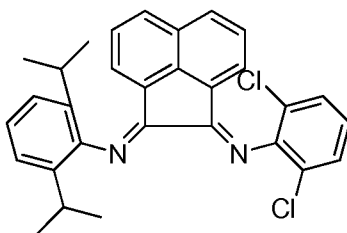
配体L1a的合成



100 mL 蛋形瓶中，加入茚醌3.644g(20mmol)，加入甲醇40mL，加入2, 6-二异丙基苯胺4.0mL(20mmol)，加入无水乙酸2滴，室温搅拌，TLC跟踪反应至结束，减压浓缩，中性氧化铝柱层析，EA:PE=1:20-EA:PE=1:10得到橙黄色产物单亚胺，收率为60%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (2 H, m), 8.01 (1 H, d), 7.82 (1 H, t), 7.41 (1 H, t), 7.27 (3 H, s), 6.64 (1 H, d), 2.84 (2 H, m), 1.18 (6 H, d), 0.90 (6 H, d)。

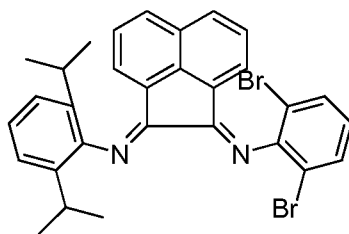
100 mL蛋形瓶中，加入单亚胺1.708g(5.0 mmol)，加入甲醇40mL，加入苯胺7.5mmol，加入无水乙酸2滴，室温搅拌，TLC跟踪反应至结束，减压浓缩，中性氧化铝柱层析，EA:PE=1:15得到橙黄色产物L1a。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =7.88-6.62 (14 H, m), 3.06 (2 H, m), 1.25-0.93 (12 H, d); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 161.4, 151.6, 147.0, 141.1, 135.4, 130.9, 129.1, 128.7, 128.5, 127.6, 127.4, 124.2, 124.1, 123.6, 123.3, 118.1, 77.0, 28.1, 23.4, 23.3。

15 实施例2 配体L1b的合成



按实施例1中配体L1a的合成方法，第二步用2, 6-二氯苯胺替代苯胺，其他的操作条件相同，得到橙色固体。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (1 H, d), 8.10 (1 H, d), 7.96 (1.5 H, m), 7.53 (2 H, d), 7.41 (3 H, m), 7.38 (2 H, m), 6.91 (0.5 H, m), 6.58 (1 H, t), 2.77 (2 H, m), 1.29 (2 H, d), 0.97 (10 H, d), ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 162.2, 157.8, 146.1, 133.1, 130.7, 127.5, 124.8, 124.4, 124.3, 123.39, 123.1, 122.7, 120.7, 77.4, 77.6, 28.5, 27.9, 23.5, 22.8。IR(KBr): ν (cm⁻¹) = 3052, 2960, 2923, 2865, 1674, 1640, 1602, 1463, 1433, 1242, 1077, 1033, 831, 779, 760, 730; C₃₀H₂₆Cl₂N₂(484.45): Anal.Calc. C 74.22, H 5.40, N 5.77; Found C 73.99, H 5.39, N 5.65。

25 实施例3 配体L1c的合成

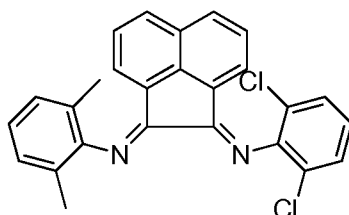


按实施例1中配体L1a的合成方法，第二步用2, 6-二溴苯胺替代苯胺，其他的操作条件相同，得到橙红色固体。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.33 (1 H, d), 8.05 (1 H, d), 7.91 (2 H, m), 7.69 (1.5 H, d), 7.49 (2 H, d), 7.28 (1 H, m), 7.15 (2 H, s), 6.71 (1 H, m), 6.69 (1 H, t), 6.51 (0.5 H, d), 1.23 (2 H, d), 0.97 (10 H, d); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 162.2, 157.5, 149.1, 146.2, 141.2, 135.3, 134.7, 131.3, 128.9, 124.4, 120.8, 112.1, 77.0, 58.4, 28.0, 23.8, 23.1, 23.0, 18.4. IR(KBr): ν(cm⁻¹) = 3058, 2960, 2922, 2865, 1677, 1640, 1594, 1547, 1462, 1425, 1282, 1241, 1080, 1032, 925, 831, 792, 778, 759, 725; C₃₀H₂₆Br₂N₂(574.35): Anal. Calc. C 62.74, H 4.56, N 4.88; Found C 62.69, H 4.60, N 4.73。

10

实施例4

配体L1d的合成

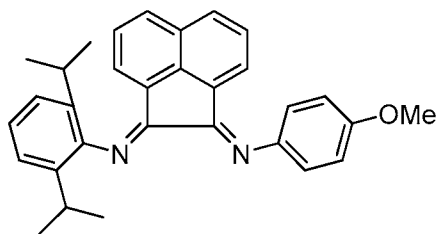


在100mL 蛋形瓶中，加入茚醌1.822g(10mmol)，2, 6-二氯苯胺1.620g(10mmol)，对
15 甲苯磺酸190mg(1mmol)，甲苯50mL，搅拌回流分水3h，TLC跟踪反应结束，冷却，减压
浓缩，中性氧化铝柱层析，EA:PE=1:20分离得到单亚胺橙色产物。¹H NMR(300 MHz,
CDCl₃): δ=8.28-6.92 (9 H, m); IR(KBr): ν(cm⁻¹) =3059, 1734, 1651, 1600, 1590, 1558, 1279,
1233, 1151, 1072, 1028, 910, 832, 791, 778, 768, 745, 687。

100 mL 蛋形瓶中，加入单亚胺 1.631g(5.0 mmol)，加入甲醇30mL，加入无水乙酸2
20 滴，加入2, 6-二甲基苯胺0.93mL(7.5mmol)，室温搅拌，TLC跟踪反应确认结束，减压
浓缩，中性氧化铝柱层析，EA:PE=1:15得到橙黄色产物。¹H NMR(300 MHz, CDCl₃):
δ=8.30-6.57 (12 H, m), 2.15-1.90 (6 H, s); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=162.7, 157.4, 148.8,
141.5, 131.0, 130.7, 129.3, 128.9, 128.5, 128.3, 128.1, 127.6, 124.9, 124.7, 124.5, 123.9, 123.0,
122.7, 122.3, 120.7, 77.0, 17.8, 17.6; IR(KBr): ν(cm⁻¹) =3059, 2918, 1681, 1640, 1592, 1557,
25 1469, 1431, 1282, 1243, 1199, 1075, 1031, 924, 828, 774, 764, 729; Anal. Calcd. C 72.73, H
4.23, N 6.52; Found C 73.01, H 4.21, N 6.46。

实施例5

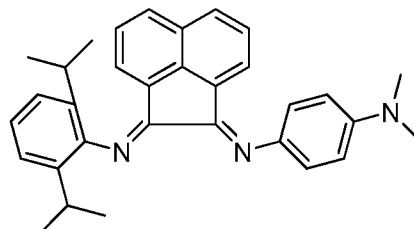
配体L1e的合成



按实施例1中配体L1a的合成方法，第二步用对甲氧基苯胺替代苯胺，其他的操作条件相同，得到橙红色固体。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=7.94-6.61 (13 H, m), 3.00-2.52 (2 H, m), 1.26-0.91 (12 H, d); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 161.3, 154.7, 146.9, 141.4, 135.5, 131.2, 129.4, 129.1, 129.0, 128.3, 128.0, 127.6, 126.7, 124.5, 123.8, 123.7, 123.6, 123.2, 118.5, 117.7, 77.0, 28.3, 23.5, 23.4, 23.1, 22.3; Anal. Calcd. C 76.84, H 5.62, N 5.78; Found C 76.63, H 5.62, N 5.73。

实施例6

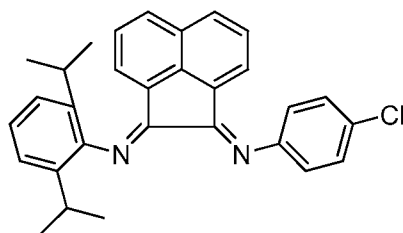
10 配体L1f的合成



按实施例1中配体L1a的合成方法，第二步用对N,N-二甲基苯胺替代苯胺，其他的操作条件相同，得到橙红色固体。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=8.18-6.58 (13 H, m), 3.04 (8 H, m), 1.22- 0.91 (12 H, d); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 161.8, 159.2, 148.3, 147.4, 141.0, 135.6, 129.5, 129.2, 128.7, 128.3, 127.5, 124.1, 123.4, 123.3, 123.0, 120.7, 112.9, 77.0, 40.8, 28.3, 28.2, 23.7, 23.4, 23.3。

实施例7

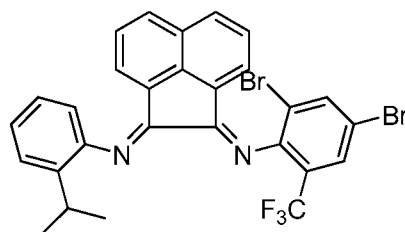
配体L1g的合成



按实施例1中配体L1a的合成方法，第二步用对氯苯胺替代苯胺，其他的操作条件相同，得到橙红色固体。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=8.17-6.60 (13 H, m), 3.01-2.97 (2 H, m), 1.23- 0.93 (12 H, d); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 161.4, 160.9, 150.1, 147.0, 131.1, 141.2, 129.5, 129.4, 129.1, 128.9, 128.4, 128.2, 127.8, 127.5, 124.4, 124.1, 123.7, 123.5, 123.1, 119.8, 119.2, 77.4, 77.0, 28.2, 23.5, 23.4, 23.3, 23.1; Anal. Calcd. C 79.89, H 6.03, N 6.21; Found C 79.82, H 6.13, N 6.07。

实施例8

配体L1h的合成

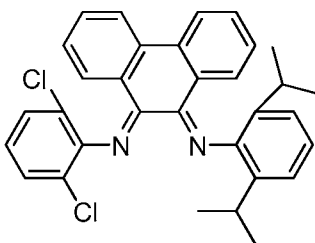


100 mL 蛋形瓶中，加入茚酮 1.093g(6.0 mmol)，加入甲醇40mL，加入2-三氟甲基-4,6-二溴苯胺2.105g(6.6 mmol)，加入无水乙酸2滴，回流搅拌，TLC跟踪反应至结束，减压
5 浓缩，粗产物加入20mL无水甲醇，于冰箱中冷冻后过滤，得到红色产品单亚胺。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =6.846-8.245 (8 H, m)。¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=187.9, 184.5, 162.8, 161.0, 147.3, 144.4, 139.0, 138.2, 132.3, 130.6, 130.2, 129.5, 129.1, 128.9, 128.6, 128.4, 128.3, 123.1, 122.6, 122.4, 121.3, 117.2, 115.5, 113.3, 77.0; Anal.Calc. C 47.24, H 1.67, N 2.90; Found C 47.04, H 1.90, N 2.88。MS(ESI)(m/z): 483.7(M+1)。

10 100 mL 蛋形瓶中，加入单亚胺 1.449g(3mmol)，加入甲醇40mL，加入邻异丙基苯胺 0.39mL(3.15mmol)，加入无水乙酸2滴，回流搅拌，TLC跟踪反应至结束，减压浓缩，中性氧化铝柱层析，CH₂Cl₂:PE= 1:2得到橙黄色产物，无水甲醇结晶得到双亚胺。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=8.27-6.70 (12 H, m), 3.16-2.64 (1 H, m), 1.25-0.96 (6 H, m); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=163.0, 147.7, 137.8, 132.7, 130.8, 128.9, 128.6, 128.4, 127.8, 126.3,
15 125.9, 125.4, 123.6, 121.0, 116.6, 114.1, 113.9, 77.0, 28.4, 23.0, 22.7; Anal.Calc. C 56.02, H 3.19, N 4.67; Found C 56.05, H 3.20, N 4.52。

实施例9

配体L1i的合成



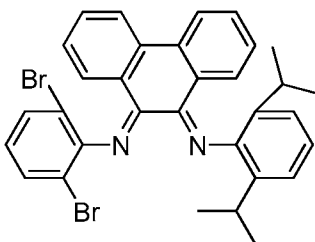
20 250mL 蛋形瓶中，加入9,10-菲蒽2.0g(9.6mmol)，2,6-二异丙基苯胺3.2mL(16.9mmol)，10滴无水甲酸，120mL无水甲醇，回流反应24h，TLC跟踪反应结束后，将反应液于-20°冰箱中冷却过夜，过滤，得到墨绿色产品单亚胺。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ =8.38 (1 H, d), 8.06-7.98 (3 H, d), 7.70-7.63 (2 H, m), 7.50 (1 H, t), 7.38 (1 H, t), 7.18 (2 H, d), 7.10 (1 H, m),
25 2.66 (2 H, m), 1.28-1.04 (12 H, d)。

50 mL 蛋形瓶中，加入单亚胺 311.4mg(1mmol)，加入甲醇25mL，加入2,6-二氯苯胺 199.4mg(1.2mmol)，回流搅拌，TLC跟踪反应至结束，减压浓缩，中性氧化铝柱层析，EA:PE=1:50得到深红色产物，无水甲醇结晶得到L1i。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=8.46 (1 H, d), 8.46-6.83 (14 H, m), 2.77-1.96 (2 H, m), 0.82-0.67 (12 H, d); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=162.2, 158.3, 146.4, 145.3, 135.0, 134.6, 134.4, 132.7, 132.3, 129.1, 129.0, 128.0,
30 127.8, 127.6, 127.1, 124.4, 124.2, 124.0, 123.5, 123.4, 123.2, 77.0, 27.6, 23.8, 22.7; Anal.

Calcd. C 75.14, H 5.52, N 5.48; Found C 74.94, H 5.49, N 5.32。

实施例10

配体L1j的合成



5

按照实施例9中的方法，第二步用2, 6-二溴苯胺代替2, 6-二氯苯胺，得到配体L1j。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=8.48-6.77$ (14 H, m), 2.79-1.97 (2 H, m), 1.13-0.69 (12 H, m);

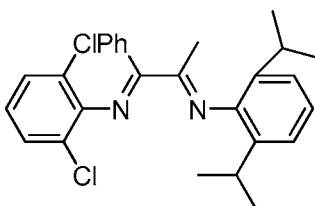
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=161.4, 158.0, 149.0, 145.3, 135.0, 134.6, 134.4, 132.7, 132.2,$

131.3, 131.2, 129.2, 129.0, 128.0, 127.8, 127.1, 124.4, 124.2, 124.1, 123.5, 123.4, 113.3, 77.0,

10 27.6, 23.9, 22.9。

实施例11

配体L1k的合成



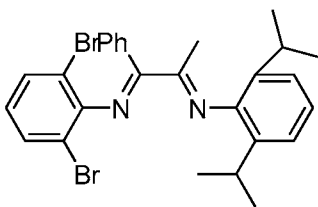
15 50mL 蛋形瓶中，加入1-苯基-1,2-丙二酮1.4mL(10.5mmol)，2, 6-二异丙基苯胺2.2mL(10.5mmol)，无水甲酸6滴，无水甲醇3mL，室温搅拌12h，TLC跟踪反应结束后，减压浓缩，中性氧化铝柱层析，EA:PE=1:50得到产品，无水甲醇结晶，过滤得到黄色固体单亚胺。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=8.22$ (2 H, d), 7.60 (1 H, t), 7.52 (2 H, t), 7.19 (3 H, m), 2.79 (2 H, m), 2.04 (3 H, s), 1.22 (2 H, d), 1.17 (2 H, d)。

20 50 mL 蛋形瓶中，加入单亚胺 307.4mg(1mmol)，加入甲醇25mL，加入2, 6-二氯苯胺178.2mg(1.1mmol)，加入无水乙酸2滴，回流搅拌，TLC跟踪反应至结束，减压浓缩，中性氧化铝柱层析，EA:PE=1:50得到黄色产物，无水甲醇结晶得到L1k。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta=8.10-6.74$ (11 H, m), 2.68-2.33 (2 H, m), 2.24-1.83 (3 H, s), 1.21-1.05 (12 H, d); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta=171.5, 168.1, 146.1, 145.4, 135.2, 134.6, 135.2, 134.6, 128.9,$

25 128.7, 128.5, 127.8, 127.3, 127.2, 124.3, 123.9, 123.7, 123.2, 122.8, 77.0, 28.4, 27.6, 23.9, 23.7, 22.9, 22.6, 17.6; Anal.Calc. C 71.84, H 6.25, N 6.21; Found C 72.10, H 6.52, N 5.92。

实施例12

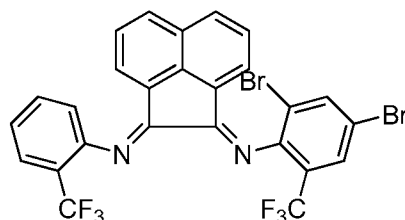
配体L1l的合成



按实施例11中配体L1k的合成方法，第二步用2,6-二溴苯胺替代2,6-二氯苯胺，其他的操作条件相同，得到橙红色固体。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=8.01-6.67 (11 H, m), 2.71-2.30 (2 H, m), 2.26-1.86 (3 H, s), 1.22-1.07 (12 H, d); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ=170.7, 168.4, 147.8, 146.2, 134.7, 131.7, 131.6, 129.1, 128.7, 127.7, 127.2, 125.2, 123.8, 122.8, 119.3, 113.1, 77.0, 28.4, 23.0, 22.7, 27.7, 17.8; MS(ESI)(m/z): 541(M+1)。

实施例13

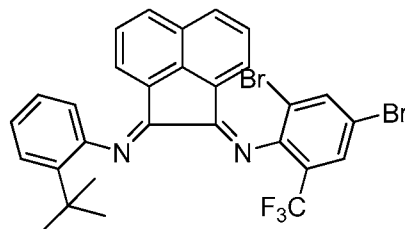
配体L1m的合成



按照实施例8的合成方法，第二步用邻三氟甲基苯胺代替邻异丙基苯胺，得到配体L1m。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ=8.27-6.62 (12 H, m)。

实施例14

配体L1n的合成

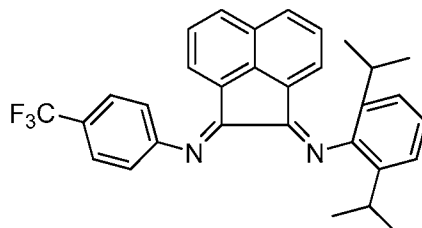


按照实施例8的合成方法，第二步用邻叔丁基苯胺代替邻异丙基苯胺，得到配体L1n。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 8.26-6.50 (12 H, m), 1.33-1.02 (9 H, m); Anal.Calc. C 56.70, H 3.45, N 4.56; Found C 56.56, H 3.33, N 4.32。

20

实施例15

配体L1o的合成



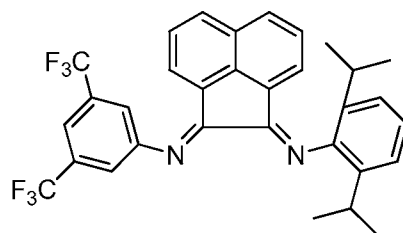
按照实施例1的合成方法，第二步用对三氟甲基苯胺代替苯胺，得到配体L1o。¹H NMR

(300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.94-6.61$ (13 H, m), $3.00-2.52$ (2 H, m), $1.26-0.91$ (12 H, d); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 161.3, 154.7, 146.9, 141.4, 135.5, 131.2, 129.4, 129.1, 129.0, 128.3, 128.0, 127.6, 126.7, 124.5, 123.8, 123.7, 123.6, 123.2, 118.5, 117.7, 77.0, 28.3, 23.5, 23.4, 23.1, 22.3; Anal. Calcd. C 76.84, H 5.62, N 5.78; Found C 76.63, H 5.62, N 5.73。

5

实施例16

配体L1p的合成



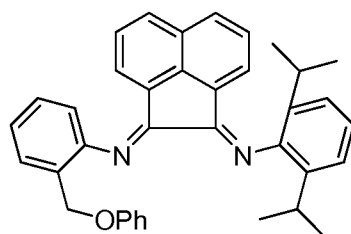
按照实施例1的合成方法，第二步用3, 5-二氟甲基苯胺代替苯胺，得到配体L1p。

10 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.08-6.47$ (12 H, m), $2.98-2.48$ (2 H, m), $1.24-0.88$ (12 H, m); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 162.3, 161.1, 153.2, 152.8, 146.7, 146.3, 141.5, 140.8, 135.4, 134.3, 133.4, 133.0, 132.7, 131.9, 131.6, 130.8, 130.0, 129.5, 129.1, 128.9, 128.5, 128.1, 128.0, 127.7, 124.7, 124.6, 124.5, 123.9, 123.6, 123.5, 123.3, 123.2, 120.4, 119.2, 117.8, 116.3, 77.0, 28.4, 23.6, 23.5, 22.8, 22.6。

15

实施例17

配体L1q的合成

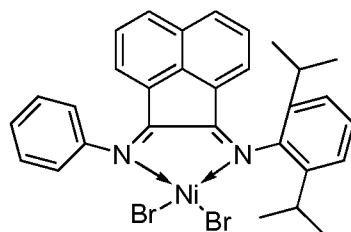


20 按照实施例1的合成方法，第二步用邻苯氧亚甲基苯胺代替苯胺，得到配体L1q。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.93-6.44$ (18 H, m), 5.03 (2 H, s), 2.82 (2 H, m), $1.14-0.84$ (12 H, d); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 161.5, 161.2, 158.3, 150.5, 146.9, 141.1, 135.4, 130.9, 129.5, 129.1, 128.9, 127.7, 125.2, 124.3, 124.0, 123.4, 123.3, 120.4, 117.6, 113.9, 77.0, 66.6, 50.7, 28.3, 23.2, 23.1。

25

实施例18

配合物1a的合成

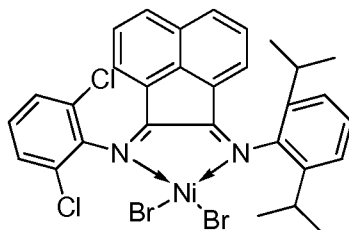


手套箱中取 $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ 1mmol于50mL Schlenk管中，加入1.05 mmol L1a，用氮气抽

换气三次，加入无水二氯甲烷20mL，搅拌过夜，双头针转移至另一个50mL Schlenk管中，双排管上浓缩干，加入二氯甲烷2mL+正己烷20mL的混合溶剂洗涤2-3次，双头针过滤，滤渣油泵下干燥。将Schlenk管在手套箱中用正己烷洗涤后过滤，滤渣为红色产物，产率70%。Anal. Calcd. For $C_{30}H_{28}Br_2N_2Ni$: C, 56.74; H, 4.44; N, 4.41. Found: C, 56.14; H, 4.65; N, 4.25。

实施例19

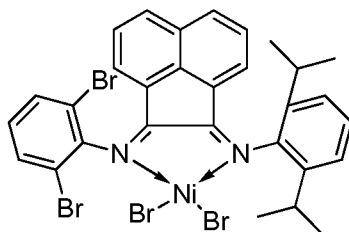
配合物1b的合成



10 以配体L1b代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率85%。Anal. Calcd. For $C_{30}H_{26}Br_2Cl_2N_2Ni$: C, 51.19; H, 3.72; N, 3.98. Found: C, 51.25; H, 3.64; N, 3.64。

实施例20

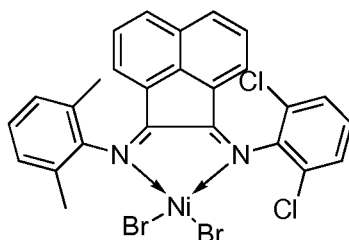
15 配合物1c的合成



以配体L1c代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率90%。Anal. Calcd. For $C_{30}H_{26}Br_4N_2Ni$: C, 45.45; H, 3.31; N, 3.53. Found: C, 45.82; H, 3.30; N, 3.30。

20 实施例21

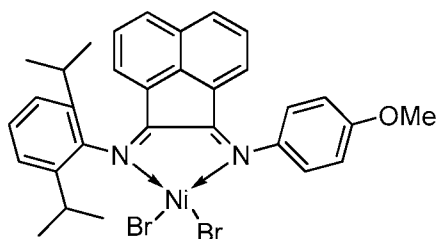
配合物1d的合成



以配体L1d代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率72%。Anal. Calcd. For $C_{26}H_{18}Br_2Cl_2N_2Ni$: C, 48.20; H, 2.80; N, 4.32. Found: C, 47.58; H, 2.99; N, 4.02。

实施例22

配合物1e的合成

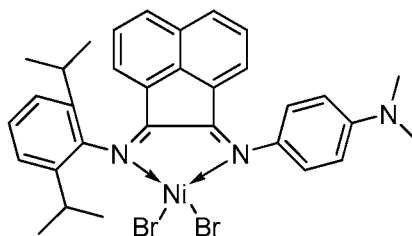


以配体L1e代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率30%。
Anal. Calcd. C 55.98, H 4.55, N 4.21. Found: C 56.24, H 4.71, N 3.94。

5

实施例23

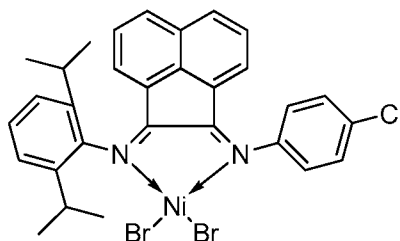
配合物1f的合成



以配体L1f代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率60%。
10 Anal. Calcd. C 56.68, H 4.90, N 6.20. Found: C 56.93, H 5.13, N 5.91。

实施例24

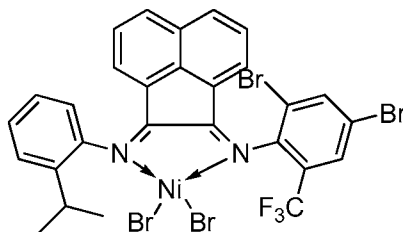
配合物1g的合成



15 以配体L1g代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率31%。
Anal. Calcd. C 53.82, H 4.06, N 4.18. Found: C 54.41, H 4.07, N 3.92。

实施例25

配合物1h的合成

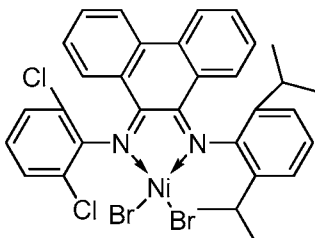


20

以配体L1h代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率75%。
Anal. Calcd. C 41.07, H 2.34, N 3.42. Found: C 41.34, H 2.54, N 3.92。

实施例26

配合物1i的合成

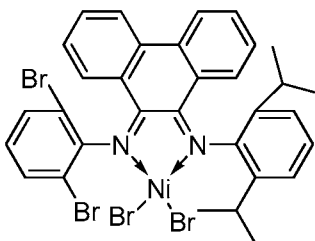


5 以配体L1i代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率20%。

Anal. Calcd. C 52.65, H 3.87, N 3.84. Found: C 52.90, H 3.98, N 3.92

实施例27

配合物1j的合成



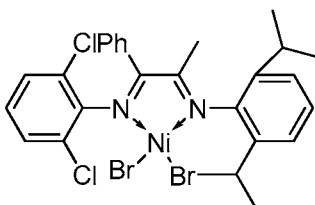
10

以配体L1j代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率30%。

Anal. Calcd. C 46.93, H 3.45, N 3.42. Found: C 46.50, H 3.23, N 3.32。

实施例28

15 配合物1k的合成



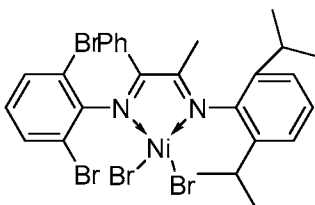
以配体L1k代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率15%。

Anal. Calcd. C 48.41, H 4.21, N 4.18. Found: C 48.20, H 4.00, N 4.02。

20

实施例29

配合物1l的合成

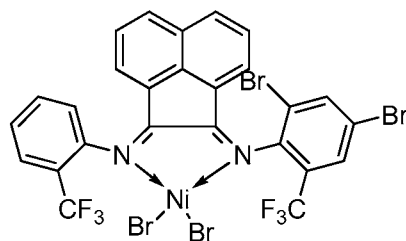


以配体L1l代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率10%。

Anal. Calcd. C 42.74, H 3.72, N 3.69. Found: C 42.50, H 3.56, N 3.52。

实施例30

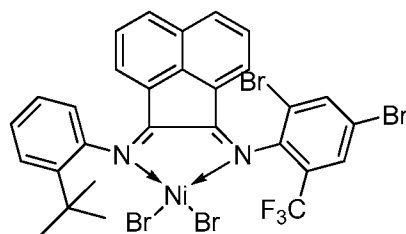
配合物1m的合成



- 5 以配体L1m代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率60%。
Anal. Calcd. C 36.97, H 1.43, N 3.32. Found: C 36.87, H 1.32, N 3.22。

实施例31

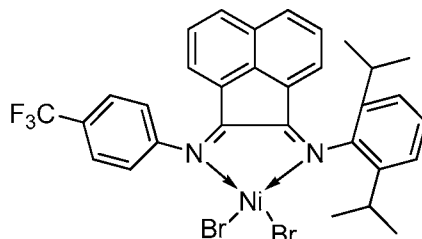
配合物1n的合成



- 10 以配体L1n代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率50%。
Anal. Calcd. C 41.82, H 2.54, N 3.36. Found: C 41.90, H 2.40, N 3.42。

实施例32

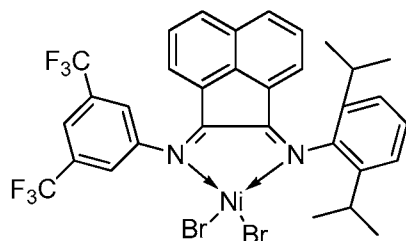
15 配合物1o的合成



- 以配体L1o代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率35%。
Anal. Calcd: C, 52.96; H, 3.87; N, 3.98. Found: C, 53.15; H, 3.93; N, 4.12。

20 实施例33

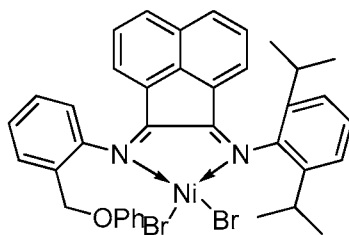
配合物1p的合成



以配体L1p代替L1a, 其他操作条件与实施例18相同, 得到红棕色配合物, 产率70%。
Anal. Calcd: C, 49.85; H, 3.40; N, 3.63. Found: C, 49.80; H, 3.38; N, 3.57。

实施例34

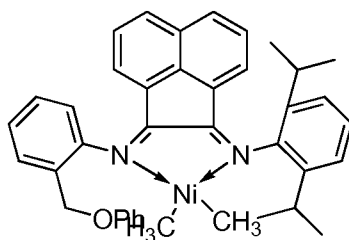
5 配合物1q的合成



以配体L1p代替L1a, 其他操作条件与实施例18相同, 得到红棕色配合物, 产率70%。
Anal. Calcd: C, 59.96; H, 4.62; N, 3.78. Found: C, 60.80; H, 4.96; N, 3.62。

10 实施例35

配合物1r的合成

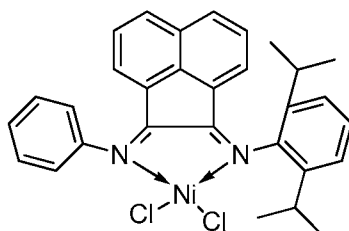


用配合物1q与甲基格氏试剂反应, 得到配合物1r。Anal. Calcd: C, 76.61; H, 6.59; N, 4.58. Found: C, 77.01; H, 6.89; N, 4.89。

15

实施例36

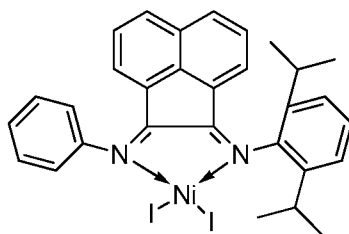
配合物1t的合成



与实施例18相类似, 用(DME)NiCl₂代替(DME)NiBr₂, 得到配合物1t。Anal. Calcd. C
20 65.97, H 5.17, N 5.13. Found: C 65.81, H 5.00, N 5.02。

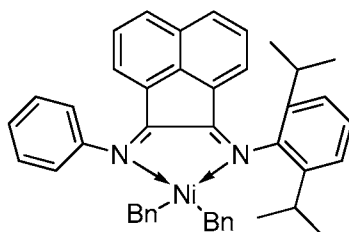
实施例37

配合物1u的合成



与实施例18相类似，用用(DME)NiI₂代替(DME)NiBr₂，得到配合物1u。Anal. Calcd. C 49.42, H 3.87, N 3.84. Found: C 49.85, H 4.12, N 4.00。

5 实施例38
配合物1v的合成



用配合物1a与苄基格氏试剂反应，得到配合物1v。Anal. Calcd. C 80.37, H 6.44, N 4.26. Found: C 80.90, H 6.85, N 4.40。

10 实施例39
在200 mL的聚合瓶中，用氮气抽换气三次，再抽一次真空，换乙烯，在乙烯气氛下，加入溶剂DCE 25 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝的甲苯溶液0.30 mL(0.9 mol/L)，在60°C下，1 atm下，加入配合物1a(5 μmol)，聚合30 min，反应结束，切断乙烯，将反应液浓缩，
15 过硅胶短柱，用石油醚淋洗，滤液浓缩得油状聚乙烯，催化效率 3.0×10^6 g/mol.h.atm，油状聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为250，溴值为38 g / 100 g，产物的分子量为2,000 g/mol。

20 实施例40
重复实施例39，不同点在于，采用配合物1b(2 μmol)替换配合物1a，且加入助催化剂二乙基氯化铝的甲苯溶液0.22 mL(0.9 mol/L)。
结果：得油状聚乙烯7.0 g，催化效率 7.0×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯溴值为33 g/100 g，产物的分子量为50,000 g/mol。

25 实施例41
重复实施例39，不同点在于，采用配合物1c(2 μmol)替换配合物1a。
结果：得到油状聚乙烯9 g，催化效率 9.0×10^6 g/mol.h.atm。产物溴值为35 g/100 g，聚乙烯 $M_{w,GPC}$ 4570 克/摩尔， $M_{w,LLS}$ 4.64万克/摩尔。值得注意的是， $M_{w,LLS}$: $M_{w,GPC}$ 之比高达为10:1，这表明本发明高支化聚乙烯的结构是类球形的。

30 实施例42

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1d(5 μmol)替换配合物1a。

结果：得到油状聚乙烯2.5 g，催化效率 1.0×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为260。

5 实施例43

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1e(5 μmol)替换配合物1a。

结果：得到油状聚乙烯5 g，催化效率 2.0×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为280。

10 实施例44

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1f(5 μmol)替换配合物1a。

结果：得到油状聚乙烯5 g，催化效率 2.0×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为270，溴值为40 g/100 g。

15 实施例45

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1g(5 μmol)替换配合物1a。

结果：得到油状聚乙烯5 g，催化效率 2.0×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为200。

20 实施例46

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1h(5 μmol)替换配合物1a。

结果：得到油状聚乙烯2.5 g，催化效率 1.0×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为280，聚乙烯溴值为60 g/100 g。

25 实施例47

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1i(1 μmol)替换配合物1a，聚合时间为5 min。

结果：得到油状聚乙烯4.2 g，催化效率 5.0×10^7 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为200，产物的分子量为110,000 g/mol。

30 实施例48

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1j(1 μmol)替换配合物1a。

结果：得到油状聚乙烯10.0 g，催化效率 4.0×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为200。溴值为30 g/100 g，产物的分子量为120,000 g/mol。

35 实施例49

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1k(5 μmol)替换配合物1a。

结果：油状聚乙烯催化效率 5.0×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为110，溴值为25 g/100 g。

实施例50

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1l(5 μmol)替换配合物1a。

结果：油状聚乙烯催化效率 6.0×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为130。

5

实施例51

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1m(5 μmol)替换配合物1a。

结果：油状聚乙烯催化效率 4.5×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为190，溴值为40 g/100 g。

10

实施例52

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1n(5 μmol)替换配合物1a。

结果：油状聚乙烯催化效率 8.0×10^6 g/mol.h.atm，聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为165。

15

实施例53

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1o(5 μmol)替换配合物1a。

结果：油状聚乙烯催化效率 2.0×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为280，溴值为55 g/100 g。

20

实施例54

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1p(5 μmol)替换配合物1a。

结果：油状聚乙烯催化效率 2.0×10^6 g/mol.h.atm，聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为320。

25

实施例55

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1q(5 μmol)替换配合物1a。

结果：油状聚乙烯催化效率 1.0×10^6 g/mol.h.atm。聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为300。

30

实施例56(烷基镍催化剂)

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1r(5 μmol)替换配合物1a，加入助催化剂MMAO 0.30 mL(1.9 mol/L)。

结果：油状聚乙烯催化效率 8.0×10^6 g/mol.h.atm，聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为150。

35

实施例57(溶剂：甲苯)

重复实施例39，不同点在于，采用配合物1j(5 μmol)替换配合物1a，溶剂换为甲苯。

结果：油状聚合物催化效率 5×10^6 g/mol.h.atm，溴值为40 g/100 g，产物的分子量为

200,000 g/mol。

实施例58(溶剂: 正己烷)

重复实施例39, 不同点在于, 采用配合物1j(5 μmol)替换配合物1a, 溶剂换为正己烷。

5 结果: 油状聚合物催化效率 1×10^6 g/mol.h.atm, 产物的分子量为125,000 g/mol。

实施例59(溶剂: 氯苯)

重复实施例39, 不同点在于, 采用配合物1j(5 μmol)替换配合物1a, 溶剂换为氯苯。

10 结果: 油状聚乙烯催化效率为 1×10^6 g/mol.h.atm, 溴值为50 g/ 100 g。

实施例60(溶剂二氯甲烷)

重复实施例39, 不同点在于, 采用配合物1j(5 μmol)替换配合物1a, 溶剂换为二氯甲烷, 温度改为20°C。

15 结果: 油状聚乙烯催化效率为 5×10^6 g/mol.h.atm, 溴值为30 g/ 100 g。

实施例61(助催化剂: MMAO)

重复实施例39, 不同点在于, 采用配合物1j(5 μmol)替换配合物1a, 加入助催化剂MMAO 0.30 mL(1.9 mol/L)。

20 结果: 油状聚乙烯催化效率 6.0×10^6 g/mol.h.atm。溴值35.6 g/100g, 1000个亚甲基对应的甲基数为200, 产物的分子量为350,000 g/mol。

实施例62(助催化剂: MAO)

重复实施例39, 不同点在于, 采用配合物1j(5 μmol)替换配合物1a, 加入助催化剂MAO 0.30 mL(1.5 mol/L)。

25 结果: 油状聚乙烯催化效率 7.0×10^6 g/mol.h.atm。溴值37 g/100g, 1000个亚甲基对应的甲基数为180, 产物的分子量为400,000 g/mol。

实施例63(80°C)

重复实施例39, 不同点在于, 聚合温度改为80°C。

30 结果: 油状聚乙烯催化效率为 1×10^6 g/mol.h.atm, 溴值为50 g/ 100 g, 1000个亚甲基对应的甲基数为480, 产物的分子量为1,000 g/mol。

实施例64(20°C)

重复实施例39, 不同点在于, 聚合温度改为20°C。

35 结果: 油状聚乙烯催化效率为 7×10^6 g/mol.h.atm, 溴值为30.8 g/ 100 g, 1000个亚甲基对应的甲基数为120, 产物的分子量为5, 000 g/mol。

实施例65(压力3 atm)

300 mL高压釜, 预先在120°C下真空干燥过夜, 在80°C下用氮气对高压釜抽换气3次,

加入DCE 100 mL, 加入助催化剂二乙基氯化铝 1.0 mL(0.9 mol/L), 搅拌10 min后, 加入配合物 1a(5 μmol), 马上将乙烯压力增加到3 atm, 聚合30 min, 切断乙烯, 将反应液浓缩, 过硅胶短柱, 用石油醚淋洗, 滤液浓缩得到油状聚乙烯, 催化效率为 6.0×10^6 g/mol.h.atm, 溴值39.8g/100g, 产物的分子量为10,000 g/mol。

5

实施例66(压力5 atm)

重复实施例65, 乙烯压力改为5 atm, 溶剂改为甲苯, 聚合温度改为100°C。

结果: 油状聚乙烯催化效率为 3.0×10^6 g/mol.h.atm, 1000个亚甲基对应的甲基数为100, 产物的分子量为20,000 g/mol。

10

实施例67(氯化镍)

重复实施例39, 不同点在于, 将配合物L1a改为配合物1t, 加入助催化剂MMAO 0.30 mL(1.9 mol/L)。

结果: 油状聚乙烯催化效率 1.0×10^6 g/mol.h.atm。

15

实施例68(碘化镍)

重复实施例39, 不同点在于, 将配合物L1a改为配合物1u, 加入助催化剂MAO 0.30 mL(1.5 mol/L)。

结果: 油状聚乙烯催化效率 1.0×10^6 g/mol.h.atm。

20

实施例69(苣基镍)

重复实施例39, 不同点在于, 将配合物L1a改为配合物1v。

结果: 油状聚乙烯催化效率 5.0×10^6 g/mol.h.atm, 1000个亚甲基对应的甲基数为250。

25

实施例70(高氯酸镍)

在200 mL的聚合瓶中, 用氮气抽换气三次, 再抽一次真空, 换乙烯, 在乙烯气氛下, 加入溶剂DCE 30 mL, 加入高氯酸镍(5 μmol), 加入L1a(5.0 μmol), 搅拌2 h, 加入助催化剂二乙基氯化铝1.0 mL(0.9 mol/L), 在60°C下, 1 atm下, 聚合30 min, 反应结束, 切断乙烯, 将反应液浓缩, 过硅胶短柱, 用石油醚淋洗, 滤液浓缩得油状聚乙烯, 催化效率 1.5×10^6 g/mol.h.atm。

30

实施例71(三氟甲磺酸镍)

重复实施例70, 将高氯酸镍改为三氟甲磺酸镍。

结果: 油状聚乙烯催化效率为 1.5×10^6 g/mol.h.atm。

35

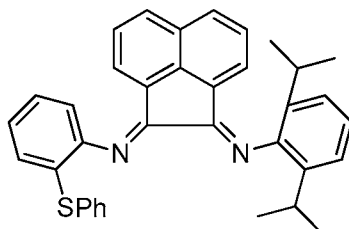
实施例72((COD)Ni)

重复实施例70, 将高氯酸镍改为(COD)Ni。

结果: 油状聚乙烯催化效率为 1.0×10^6 g/mol.h.atm。

实施例73

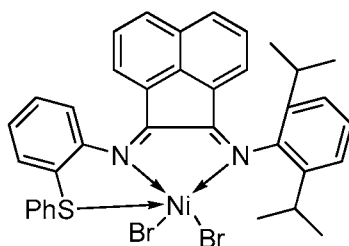
配体L1w的合成



按照实施例1的合成方法，第二步用邻硫苯基苯胺代替苯胺，得到配体L1w。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.87-6.58 (18 H, m), 3.00-2.66 (2 H, m), 1.20-0.92 (12 H, d); Anal. Calcd. C 82.40, H 6.15, N 5.34; Found C 82.41, H 6.13, N 5.16。

实施例74

配合物1w的合成



按照实施例18的方法，用配体L1w代替L1a，得到配合物1w，配合物结构如图2所示。Anal. Calcd. For C₃₆H₃₂Br₂N₂NiS: C, 58.18; H, 4.34; N, 3.77. Found: C, 58.05; H, 4.49; N, 3.71。

15 实施例75

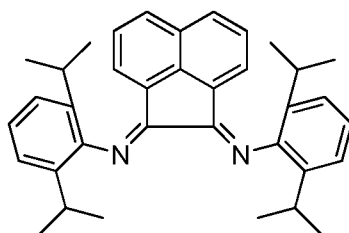
重复实施例39，用配合物1w代替1a进行乙烯聚合实验，得到油状的聚乙烯2.5 g，活性为 1.0×10^6 g/mol.h.atm。

实施例78-82为利用文献中的催化剂做的比较例，在该催化剂作用下乙烯在与实施例39、63、64、57、62相同的条件下只能得到固体的聚乙烯。

20

实施例76

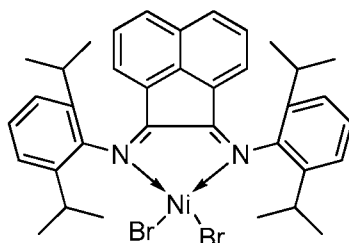
配体L1s(对照配体)的合成



100 mL蛋形瓶中，加入苡醌1.822 g(10 mmol)，2, 6-二异丙基苯胺4.0 mL(21 mmol)，加入无水乙酸2滴，回流搅拌，TLC跟踪反应结束后，无水甲醇重结晶，得到橙红色产物双亚胺。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.89 (2 H, d), 7.36 (2 H, t), 7.26 (6 H, s), 6.64 (2 H, d), 3.03 (4 H, m), 1.24 (12 H, d), 0.98 (12 H, d)。

实施例77

配合物1s的合成



- 5 以配体L1s代替L1a，其他操作条件与实施例18相同，得到红棕色配合物，产率80%。
Anal. Calcd. For C₃₆H₄₀Br₂N₂Ni: C, 60.12; H, 5.61; N, 3.89. Found: C, 60.65; H, 5.87; N, 4.24。

实施例78(与实施例39对比)

- 10 在200 mL的聚合瓶中，用氮气抽换气三次，再抽一次真空，换乙烯，在乙烯气氛下，加入溶剂DCE 25 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝 0.30 mL(0.9 mol/L)，在60°C下，1 atm下，加入配合物1s (5 μmol)，聚合30 min，反应结束，切断乙烯，将反应液倒入酸化乙醇中，固体聚乙烯析出，过滤，固体真空干燥，得到2.0g，催化效率0.8*10⁶ g/mol.h.atm。

实施例79(与实施例63对比)

- 15 在200 mL的聚合瓶中，用氮气抽换气三次，再抽一次真空，换乙烯，在乙烯气氛下，加入溶剂DCE 25 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝 0.30 mL(0.9 mol/L)，在80°C下，1 atm下，加入配合物1s (5 μmol)，聚合30 min，反应结束，切断乙烯，将反应液倒入酸化乙醇中，固体聚乙烯析出，过滤，固体真空干燥，得到1.5g，催化效率0.6*10⁶ g/mol.h.atm。

20 实施例80(与实施例64对比)

在200 mL的聚合瓶中，用氮气抽换气三次，再抽一次真空，换乙烯，在乙烯气氛下，加入溶剂甲苯 25 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝 0.30 mL(0.9 mol/L)，在20°C下，1 atm下，加入配合物1s (5 μmol)，聚合30 min，反应结束，切断乙烯，将反应液倒入酸化乙醇中，固体聚乙烯析出，过滤，固体真空干燥，得到7.5 g，催化效率3.0*10⁶ g/mol.h.atm。

25

实施例81(与实施例57对比)

- 30 在200 mL的聚合瓶中，用氮气抽换气三次，再抽一次真空，换乙烯，在乙烯气氛下，加入溶剂甲苯 25 mL，加入助催化剂二乙基氯化铝 0.30 mL(0.9 mol/L)，在60°C下，1 atm下，加入配合物1s (5 μmol)，聚合30 min，反应结束，切断乙烯，将反应液倒入酸化乙醇中，固体聚乙烯析出，过滤，固体真空干燥，得到1.0 g，催化效率0.4*10⁶ g/mol.h.atm，滤液浓缩没有油状聚乙烯。

实施例82(与实施例62对比)

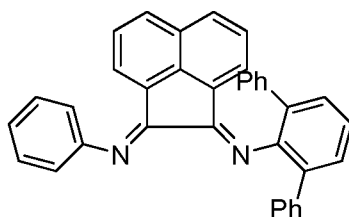
在200 mL的聚合瓶中，用氮气抽换气三次，再抽一次真空，换乙烯，在乙烯气氛下，

加入溶剂DCE 25 mL, 加入助催化剂MAO 0.30 mL(1.5 mol/L), 在60°C下, 1 atm下, 加入配合物1s (5 μmol), 聚合30 min, 反应结束, 切断乙烯, 将反应液倒入酸化乙醇中, 固体聚乙烯析出, 过滤, 固体真空干燥, 得到2.0 g, 催化效率 0.8×10^6 g/mol.h.atm, 滤液浓缩没有油状聚乙烯。

5

实施例83

配体L1x的合成

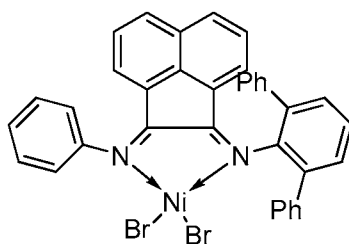


与实施例1类似, 第一步用2, 6-二苯基苯胺代替2, 6-二异丙基苯胺, 第二步不变, 得到配体L1x。Anal. Calcd. C 89.23, H 4.99, N 5.78; Found C 82.50, H 6.24, N 5.30。

10

实施例84

配合物1x的合成



与实施例18类似, 用配体L1x代替L1a, 得到配合物1x。Anal. Calcd. C 61.50, H 3.44, N 3.98; Found C 61.75, H 3.78, N 4.20。

15

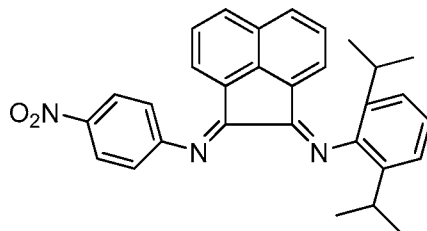
实施例85

重复实施例39, 用配合物1x代替1a, 得到油状的聚乙烯7.6 g, 活性为 3.1×10^6 g/mol.h.atm, 1000个亚甲基对应的甲基数为160。

20

实施例86

配体1y的合成



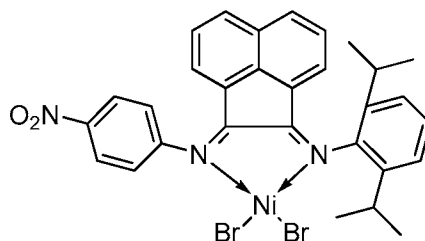
按照实施例1的方法, 第二步用对硝基苯胺代替苯胺得到配体L1y。 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta=8.33-6.48$ (13 H, m), $2.91-2.43$ (2 H, m), $1.15-0.81$ (12 H, m); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta=161.0, 157.7, 146.9, 144.4, 141.4, 135.3, 134.0, 131.1, 129.9, 129.1, 128.8, 127.6,$

25

125.5, 124.7, 124.5, 123.9, 123.8, 123.6, 123.4, 123.3, 123.2, 121.8, 120.6, 118.8, 117.8, 77.0, 28.3, 23.5, 23.4, 23.3, 22.4。

实施例87

5 配合物1y的合成



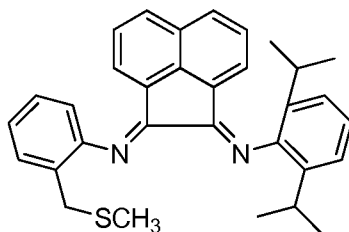
按照实施例18的方法，用配体L1y代替L1a，得到配合物1y。Anal.Calc. C 52.98, H 4.00, N 6.18; Found C 53.33, H 4.34, N 6.04。

10 实施例88

与实施例39的反应条件类似，用配合物1y代替1a，丙烯代替乙烯，得到油状的聚丙烯 8.0 g，活性为 3.2×10^6 g/mol.h.atm，聚乙烯1000个亚甲基对应的甲基数为260，分子量为1500。

15 实施例89

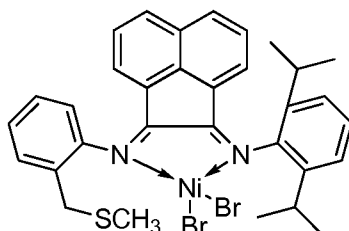
配体1z的合成



按照实施例1的方法，第二步用邻硫甲基亚甲基苯胺代替苯胺，得到配体L1z。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.19-6.59 (13 H, m), 3.75 (2 H, s), 3.04 (2 H, m), 1.89 (3 H, s), 1.24-0.97 (12 H, m); Anal. Calcd. C 80.63, H 6.77, N 5.88; Found C 80.55, H 6.72, N 5.75。

实施例90

配合物1z的合成



25 按照实施例18的方法，用配体L1z代替L1a，得到配合物1z。Anal.Calc. C 55.29, H 4.64, N 4.03; Found C 54.99, H 4.55, N 3.94。

实施例91

按照实施例39的方法，用配合物1z代替1a，2-丁烯（顺、反式异构体混合物）代替乙烯，得到油状高支化聚丁烯2.5 g，活性为 1.0×10^6 g/mol.h.atm。

结果总结在表1中。

5

表1

化合物	Y和Z 合并形成	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	配合物	聚合活性 10 ⁶ g/mol.h.atm (产物形态)
1	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	H	1a	3.0 (油状)
2	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	Cl	Cl	H	H	H	1b	7.0 (油状)
3	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	Br	Br	H	H	H	1c	9.0 (油状)
4	萘基	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	H	H	H	1d	1.0 (油状)
5	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	甲氧基	H	1e	2.0 (油状)
6	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	N,N-二 CH ₃	H	1f	2.0 (油状)
7	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	Cl	H	1g	2.0 (油状)
8	萘基	CF ₃	Br	CH(CH ₃) ₂	H	Br	H	H	1h	1.0(油状)
9	菲基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	Cl	Cl	H	H	H	1i	50 (油状)
10	菲基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	Br	Br	H	H	H	1j	4.0 (油状)
11	Z: 苯基 Y: CH ₃	Cl	Cl	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	1k	5.0 (油状)
12	Z: 苯基 Y: CH ₃	Br	Br	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	1l	6.0 (油状)
13	萘基	CF ₃	Br	CF ₃	H	Br	H	H	1m	4.5 (油状)
14	萘基	CF ₃	Br	叔丁基	H	Br	H	H	1n	8.0 (油状)
15	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	CF ₃	H	1o	2.0 (油状)
16	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	CF ₃	1p	2.0 (油状)
17	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	苯氧亚甲 基	H	H	H	H	1q	1.0 (油状)
18	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	苯氧亚甲 基	H	H	H	H	1r(X 为CH ₃)	8.0 (油状)
19*	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	1s	0.8(固态)
20	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	硫苯基	H	H	H	H	1w	1.0 (油状)
21	萘基	苯基	苯基	H	H	H	H	H	1x	3.1 (油状)
22	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	H	H	硝基	H	1y	3.2 (油状)
23	萘基	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	H	硫甲基亚 甲基	H	H	H	1z	1.0 (油状)

* 化合物19为对照化合物。

氢化制备油状高支化烷烃（油状烷烃混合物）

实施例92

10 50mL蛋形瓶中，加入实施例47中得到的高支化油状聚乙烯2.5 g，加入Pd/C 50 mg，

正己烷 10 mL, 抽换气三次后, 在常压氢气氛围下, 室温反应过夜, 取样核磁氢谱发现原料已经氢化完全, 停止氢化, 通过硅胶短柱过滤, 滤液浓缩得到油状高支化烷烃, 溴值为0.31 g/100 g。1000个亚甲基中对应的甲基数为230, 粘度指数VI为261, 100°C的运动粘度为7.9 cSt。聚合物核磁碳谱如图1所示。产物分子量约为110,000 g/mol。产物倾点为-15°C, 闪点为194°C, 蒸发损耗为3.8(%W/W)。

实施例93(无溶剂)

50mL蛋形瓶中, 加入实施例47中得到的高支化油状聚乙烯2.5 g, 加入Pd/C 50 mg, 抽换气三次后, 在常压氢气氛围下, 室温反应过夜, 取样核磁氢谱发现原料已经氢化完全, 停止氢化, 通过硅胶短柱过滤, 滤液浓缩得到油状高支化烷烃, 溴值为0.33 g/100 g。1000个亚甲基中对应的甲基数为260。

实施例94

重复实施例92, 将Pd/C 换为Pd(OH)₂。结果: 油状聚乙烯溴值为0.39 g/100 g。

实施例95

重复实施例92, 将氢化底物改为实施例48中得到的油状聚乙烯。

结果: 油状高支化烷烃溴值为0.38 g/100 g, 油状聚乙烯中1000个亚甲基对应的甲基数为240, 粘度指数VI为300。

实施例96

重复实施例92, 将氢化底物改为实施例41得到的油状聚乙烯。

结果: 油状高支化烷烃溴值为0.36 g/100 g。

实施例97

按照实施例39, 将乙烯改为丙烯时, 得到油状聚丙烯。重复实施例92, 将氢化底物改为油状聚丙烯。结果: 油状高支化烷烃溴值为0.10 g/100 g, 产物倾点为-40°C, 闪点为190°C。

实施例98

按照实施例39, 将乙烯改为丁烯时, 得到油状聚丁烯。用高支化油状聚丁烯与上述实施例92相同的条件下氢化, 得到油状高支化烷烃, 溴值为0.49 g/100 g。

实施例99

按照实施例39的方法, 用配合物1i代替1a催化1-丁烯聚合得到油状聚丁烯3.2 g。

用该油状聚丁烯与上述实施例92相同的条件下氢化, 得到油状高支化烷烃, 溴值为0.43 g/100 g。此油状烷烃倾点为-15°C, 闪点为200°C, 粘度指数VI为195。

实施例100

按照实施例39的方法, 用配合物1a催化乙烯与1-己烯(10%)的共聚合得到油状聚合

物5.8 g。用该油状聚合物与上述实施例92相同的条件下氢化，得到油状高支化烷烃，溴值为0.31 g/100 g。此油状烷烃倾点为-17℃，闪点为193℃，粘度指数VI为186。

实施例101

- 5 重复实施例47，在烯烃聚合催化剂与乙烯接触时，同时通入氢气，待氢化完全，过滤，滤液减压浓缩，得到高支化的油状烷烃，溴值为0.48 g/100 g，1000个亚甲基对应的甲基数为320，粘度指数为189，倾点为-26℃，闪点为190℃。

实施例102

- 10 重复实施例47，烯烃聚合催化剂与乙烯接触30 min后，不进行处理，加入Pd/C 50 mg，再通入氢气，待氢化完全，过滤，将滤液减压浓缩，得到高支化油状烷烃，油状高支化烷烃中1000个亚甲基对应的甲基数为260。

实施例103

- 15 在实施例47中，烯烃聚合催化剂与乙烯接触30 min后，不进行处理，直接将气氛置换为氢气，在氢气氛围下反应直至氢化完全，过滤，滤液减压浓缩，得到高支化油状烷烃，溴值为0.34 g/100 g。

实施例104

- 20 300mL的高压釜，在120℃油浴中真空干燥过夜，用氮气抽换气三次，在60℃的油浴上，加入DCE 50 mL，MMAO 1.0 mL，在0.5 atm的氢气氛围下，加入催化剂1b 5 μmol，通入乙烯，聚合反应30 min，降低温度，打开高压釜，过滤，滤液减压浓缩得到油状的聚乙烯3.0g，产物溴值为0.48 g/100 g，1000个亚甲基对应的甲基数约为230，产品倾点为-23℃。

25

实施例105

- 30 300mL的高压釜，在120℃油浴中真空干燥过夜，用氮气抽换气三次，在80℃的油浴上，加入DCE 50 mL，MMAO 1.0 mL，在0.5 atm的氢气氛围下，加入催化剂1b 5 μmol，通入乙烯，聚合反应30 min，降低温度，打开高压釜，过滤，滤液减压浓缩得到油状的聚乙烯1.5g，产物溴值为0.28 g/100 g，1000个亚甲基对应的甲基数为300。

实施例106

- 35 300mL的高压釜，在120℃油浴中真空干燥过夜，用氮气抽换气三次，在80℃的油浴上，加入DCE 50 mL，二乙基氯化铝1.0 mL，在0.5 atm的氢气氛围下，加入催化剂1b 5 μmol，通入乙烯，聚合反应30 min，降低温度，打开高压釜，过滤，滤液减压浓缩得到油状的聚乙烯1.3g，产物溴值为0.37 g/100 g，1000个亚甲基对应的甲基数为450，产品倾点为-32℃。

实施例107

300mL的高压釜，在120℃油浴中真空干燥过夜，用氮气抽换气三次，在45℃的油浴

上, 加入油状聚乙烯(Mv: 1500 g/mol) 50 mL, MMAO 1.0 mL, 在0.5 atm的氢气氛围下, 加入催化剂L1c 5 μ mol, 通入乙烯, 聚合反应30 min, 降低温度, 打开高压釜, 过滤, 滤液减压浓缩得到油状的聚乙烯4.5g, 产物溴值为0.39 g/ 100 g, 1000个亚甲基对应的甲基数为320。

5

实施例108

重复实施例92, 将氢化底物改为实施例63得到的油状聚乙烯。

结果: 油状高支化烷烃溴值为0.25 g/ 100 g, 1000个亚甲基中对应的甲基数为490。

10

实施例109

重复实施例92, 将氢化底物改为实施例49得到的油状聚乙烯。

结果: 油状高支化烷烃溴值为0.14 g/ 100 g, 1000个亚甲基对应的甲基数为110。

实施例110

15 按照实施例39的方法, 用配合物1a催化乙烯与5-烯-1-己醇的共聚合得到油状聚合物9.0 g。

用该油状聚合物与上述实施例92相同的条件氢化, 得到含有醇羟基的油状高支化烷烃, 溴值为0.30 g/100 g, 此油状烷烃倾点为-30°C, 闪点为193°C, 粘度指数VI为180。

20

实施例111

按照实施例39的方法, 用配合物1a催化乙烯和9-癸烯-1-醇的共聚合得到油状聚合物12.1 g。

用该油状聚合物与上述实施例92相同的条件氢化, 得到含有醇羟基的油状高支化烷烃, 此油状烷烃倾点为-19°C。

25

实施例112

按照实施例39的方法, 用配合物1a催化乙烯和9-烯癸酸甲酯的共聚合得到油状聚合物5.6 g。

30 用该油状聚合物与上述实施例92相同的条件氢化, 得到含有酯基的油状高支化烷烃, 此油状烷烃倾点为-29°C, 粘度指数为190, 闪点为198°C。

实施例92-112中未给出具体甲基数的油状烷烃聚合物, 经测定, 每1000个亚甲基对应的甲基数为160至350个。

实施例113

35 参照ASTM D97石油基油品的倾点标准方法测定产品倾点。

参照ASTM D 1500标准方法测定色度。

参照ASTM D 4052标准方法测定15.6°C的密度。

参照ASTM D 445标准方法测定的100°C、40°C的运动粘度。

参照ASTM D 92的标准方法测定溴度。

参照ASTM D 1159的标准方法测定闪点。

参照ASTM D 664的标准方法测定酸度。

其中，在测试倾点和闪点时，由于倾点和闪点测量时需要较多样品，采用各实施例相同的聚合条件放大聚合规模，得到测试样品。

- 5 结果如表2所示。结果表明，本发明的油状高支化烷烃在倾点、闪点、色度、蒸发损耗上与市售的PAO或III类基础油相当，但粘度指数高于现有产品，能够在更大的温度范围内保持粘度，更适合用作润滑油的基础油。

表2 性能测试结果

实施例	色度	粘度 (cSt 100°C)	粘度 (cSt 40°C)	粘度 指数	倾点 (°C)	闪点 (°C)	蒸发损耗 (%W/W)
92	<0.5	7.9	29.3	261	-15	194	3.8
93	<0.5	7.9	29.3	261	-15	194	
94	<0.5	7.9	29.3	261	-15	194	
95	<0.5	8.5	30.2	300	-17	200	
97	<0.5	4.5	20.1	150	-40	190	
98	<0.5	7.4	35.7	180			
99	<0.5	8.4	40.1	195	-15	200	
100	<0.5	7.0	32.4	186	-17	193	
101	<0.5	4.5	18.2	189	-26	190	
102	<0.5	7.9	29.3	261	-15	194	
103	<0.5	7.9	29.3	261	-15	194	
104	<0.5	4.4	17.5	190	-23		
105	<0.5	4.3	16.8	188			
106	<0.5	4.1	16.3	180	-32		3.9
107	<0.5	7.0	28.6	230			
108	<0.5	4.6	19.1	179			
110	<0.5			180	-30	193	
111	<0.5				-19		
112	<0.5			190	-29	198	
PAO(对照)	<0.5	8.0	48.0	139	-48		4.1
III类基础油 (对照)	<0.5	4.0		120-130	-18 ~ -20		13-14

10 润滑油的配制

实施例114

按照实施例92，放大聚合得到油品作为基础油，并以其质量为基准，加入0.2wt%—0.5wt%甲基丙烯酸脂共聚物或者聚丙烯酸酯，混合均匀得到润滑油，该润滑油的倾点为-32°C到-40°C。

15

实施例115

按照实施例92，放大聚合得到油品作为基础油，加入丙烯酸高碳醇脂和丙烯腈共聚物(500 mg/L油品)，混合均匀得到润滑油，该润滑油的倾点可以降低到-20°C~-30°C。

实施例116

5 按照实施例97，放大聚合得到油品作为基础油，并以其质量为基准，加入0.02wt%2,6-二叔丁基 α -二甲氨基对甲酚作为抗氧化剂添加剂，加入0.5wt%~2wt%十七烯基咪唑啉的十二烯基丁二酸盐或者0.5wt%~4wt%二壬基萘磺酸钡，加入胺与环氧化物的缩合物，混合均匀得到抗氧化防锈的润滑油。

10 实施例117

按照实施例97，放大聚合得到油品作为基础油，并以其质量为基准，添加1wt%—5wt%多烯基的丁二酰亚胺或者单烯基丁二酰亚胺或者双烯基丁二酰亚胺作为分散剂，0.8wt%—1.3wt%高碱值合成磺酸钙或者2wt%—3wt%烷基水杨酸钙等作为清洁剂，0.1wt%—0.5wt%甲基硅脂聚合物作为抗泡沫剂，0.4wt%—0.6wt%胺与环氧化物的缩合物
15 作为抗乳化剂，混合均匀得到润滑油。

实施例118

按照实施例90，放大聚合得到油品作为基础油，并以其质量为基准，添加0.1wt%—1.0wt%烷基萘，混合均匀得到润滑油。
20

实施例119

按照实施例97，放大聚合得到油品作为基础油，并以其质量为基准，添加0.3wt%磷酸酯作为摩擦改进剂，混合均匀得到润滑油。

25 实施例120

按照实施例97，放大聚合得到油品作为基础油，并以其质量为基准，添加0.2wt%—0.5wt%二烷基二硫代磷酸锌盐作为抗氧抗腐蚀剂，混合均匀得到润滑油。

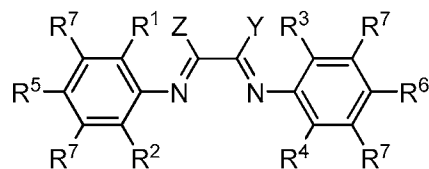
实施例121

30 按照实施例97，放大聚合得到油品作为基础油，并以其质量为基准，添加2wt%—10wt%油酸乙二醇酯作为油性剂，混合均匀得到润滑油产品。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以
35 对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

权 利 要 求

1. 一种下式 I 所示的化合物,



I

式中,

5 Z 和 Y 分别为氢、C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 卤代烷基、未取代或取代的苯基, 或者 Z 和 Y 与相邻的碳原子一起构成未取代或取代的选自下组的基团: 苄基、菲基和 C₅-C₈ 环烷基, 其中, 所述的取代的苯基、苄基、菲基或环烷基具有 1-5 个选自下组的取代基: 卤素、C₁-C₄ 烷基和 C₁-C₄ 卤代烷基;

10 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 分别为 H、卤素、C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 卤代烷基、未取代或取代的苯基、-O-R_a、-CH₂-O-R_a、-SR_b 或 -CH₂-S-R_b, 其中 R_a 和 R_b 分别为 C₁-C₈ 烷基、未取代或取代的苯基, 并且 R¹、R²、R³ 和 R⁴ 满足条件: R¹≠R³ 和/或 R²≠R⁴; 所述的取代的苯基具有 1-5 个选自下组的取代基: 卤素、C₁-C₄ 烷基和 C₁-C₄ 卤代烷基;

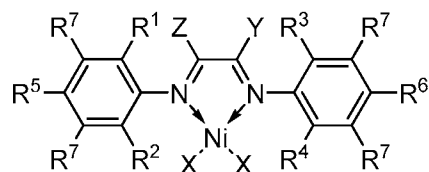
15 R⁵、R⁶ 和 R⁷ 分别为卤素、硝基、氢、C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 卤代烷基、-O-R_a、-CH₂-O-R_a、或 -N(R_c)₂, 其中 R_a 为 C₁-C₈ 烷基、未取代或取代的苯基, 而 R_c 为 C₁-C₄ 烷基或卤代烷基; 所述的取代的苯基具有 1-5 个选自下组的取代基: 卤素、C₁-C₄ 烷基和 C₁-C₄ 卤代烷基。

2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, R¹、R²、R³ 和 R⁴ 中 1-3 个取代基为 C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 卤代烷基或未取代或取代的苯基, 并且 1-3 个取代基为 H 或卤素。

3. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, Z 和 Y 与相邻的碳原子一起构成未取代或取代的苄基。

20 4. 一种配合物, 其特征在于, 所述的配合物是权利要求 1 所述的化合物与选自下组的二价金属盐形成的配合物: 镍、钯或其组合。

5. 如权利要求 4 所述的配合物, 其特征在于, 所述配合物具有下式 II 所示结构:



II

25 式中,

Z、Y、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶ 和 R⁷ 的定义如权利要求 1 中所述;

X 为卤素、C₁-C₄ 烷基、C₂-C₆ 烯基、烯丙基或苄基。

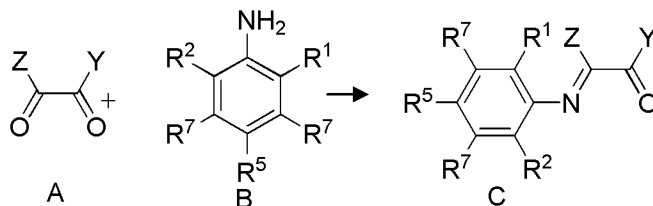
6. 一种制备权利要求 4 所述的配合物的方法, 其特征在于, 包括步骤:

30 在惰性溶剂中, 将权利要求 1 所述的化合物与作为金属前体的二价金属盐进行反应, 从而形成权利要求 4 所述的配合物, 其中所述的金属前体为二价镍化合物、二价钯化合物。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述的金属前体包括: NiCl₂、NiBr₂、NiI₂、(DME)NiBr₂、PdCl₂、PdBr₂、Pd(OTf)₂、Pd(OAc)₂、或其组合。

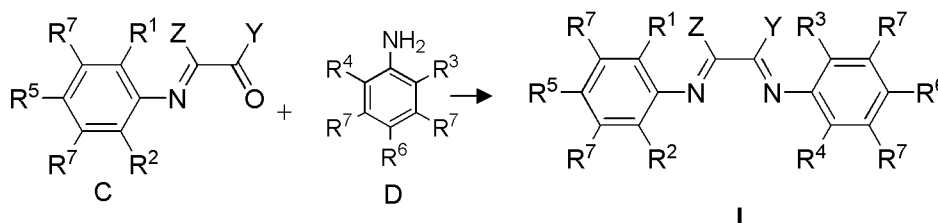
8. 一种制备式 I 化合物的方法, 其特征在于, 包括步骤:

(a) 由式 A 的二酮与式 B 的胺化合物反应, 形成式 C 化合物;



5

(b) 将式 C 化合物与式 D 胺化合物反应, 形成式 I 化合物;



式中, Z、Y、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶和 R⁷的定义如权利要求 1 中所述。

9. 一种油状烯烃聚合物的制备方法, 其特征在于, 包括步骤:

10 (a) 在权利要求 4 所述的配合物作为烯烃聚合催化剂存在下, 对烯烃进行催化聚合, 形成油状聚烯烃。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 还包括步骤:

(b) 对步骤(a)获得的油状聚烯烃进行加氢反应, 从而获得加氢的油状烷烃混合物。

11. 一种油状烯烃聚合物, 其特征在于, 所述的油状烯烃聚合物具有以下特性: 1000 个亚甲基对应的甲基数为 100-500 个以及分子量 300-500,000 g/mol。

12. 一种油状烷烃混合物, 其特征在于, 所述的油状烷烃混合物具有以下特性: 1000 个亚甲基对应的甲基数为 100-500 个且溴值小于 0.5 g/100 g。

13. 如权利要求 12 所述的油状烷烃混合物的用途, 其特征在于, 它被用作润滑油的基础油、润滑油的添加剂、增塑剂或树脂的加工助剂。

20 14. 一种润滑油, 其特征在于, 所述的润滑油含有权利要求 12 所述的油状烷烃混合物。

15. 如权利要求 4 所述的配合物的用途, 其特征在于, 它被用作烯烃聚合的催化剂。

16. 一种油状烷烃混合物, 其特征在于, 所述油状烷烃混合物具有以下特征:

25 (a) 粘度指数为 100 至 300;

(b) 倾点为 -50°C 至 -10°C;

(c) 分子量为 300 至 500, 000 g/mol; 和

(d) 每 1000 个亚甲基对应的甲基数为 100 至 500 个。

30 17. 如权利要求 16 所述的油状烷烃混合物, 其特征在于, 所述油状烷烃混合物还具有以下特征:

(e) 支化度 $BI \geq 0.20$; 和/或

(f) 溴值 $< 0.5\text{g}/100\text{g}$ 。

18. 如权利要求 16 所述的油状烷烃混合物, 其特征在于, 所述油状烷烃混合物的粘度指数为 150-300, 更佳地 180-300, 最佳地 200-290。

5 19. 如权利要求 16 所述的油状烷烃混合物, 其特征在于, 所述支化度 BI 为 0.20~0.50, 较佳地 0.22~0.45, 更佳地 0.24~0.40。

20. 如权利要求 16 所述的油状烷烃混合物的制备方法, 其特征在于, 包括由油状烯烃聚合物进行加氢反应得到所述烷烃混合物的步骤, 所述油状烯烃聚合物具有以下特征: 1000 个亚甲基对应的甲基数为 100-500 个以及分子量 300-500,000 g/mol。

10 21. 如权利要求 16 所述的油状烷烃混合物的用途, 其特征在于, 所述用途选自下组: (a) 用于制备润滑油; (b) 用作润滑油的添加剂或基础油; (c) 用作树脂的加工助剂; 或(d) 用作增塑剂。

22. 一种润滑油, 包含基础油和添加剂, 其特征在于, 所述基础油为权利要求 16 所述的油状烷烃混合物。

15 23. 如权利要求 22 所述的润滑油, 其特征在于, 所述添加剂选自下组: 粘度指数改进剂、倾点下降剂、抗氧化剂、清净分散剂、摩擦缓和剂、油性剂、极压剂、抗泡沫剂、金属钝化剂、乳化剂、防腐蚀剂、防锈剂、破乳化剂、抗氧抗腐剂、或其组合。

24. 一种润滑油的制备方法, 其特征在于, 包括将权利要求 16 所述的油状烷烃混合物与添加剂混合均匀得到所述润滑油的步骤。

20 25. 如权利要求 24 所述的方法, 其特征在于, 所述添加剂选自下组: 粘度指数改进剂、倾点下降剂、抗氧化剂、清净分散剂、摩擦缓和剂、油性剂、极压剂、抗泡沫剂、金属钝化剂、乳化剂、防腐蚀剂、防锈剂、破乳化剂、抗氧抗腐剂、或其组合。

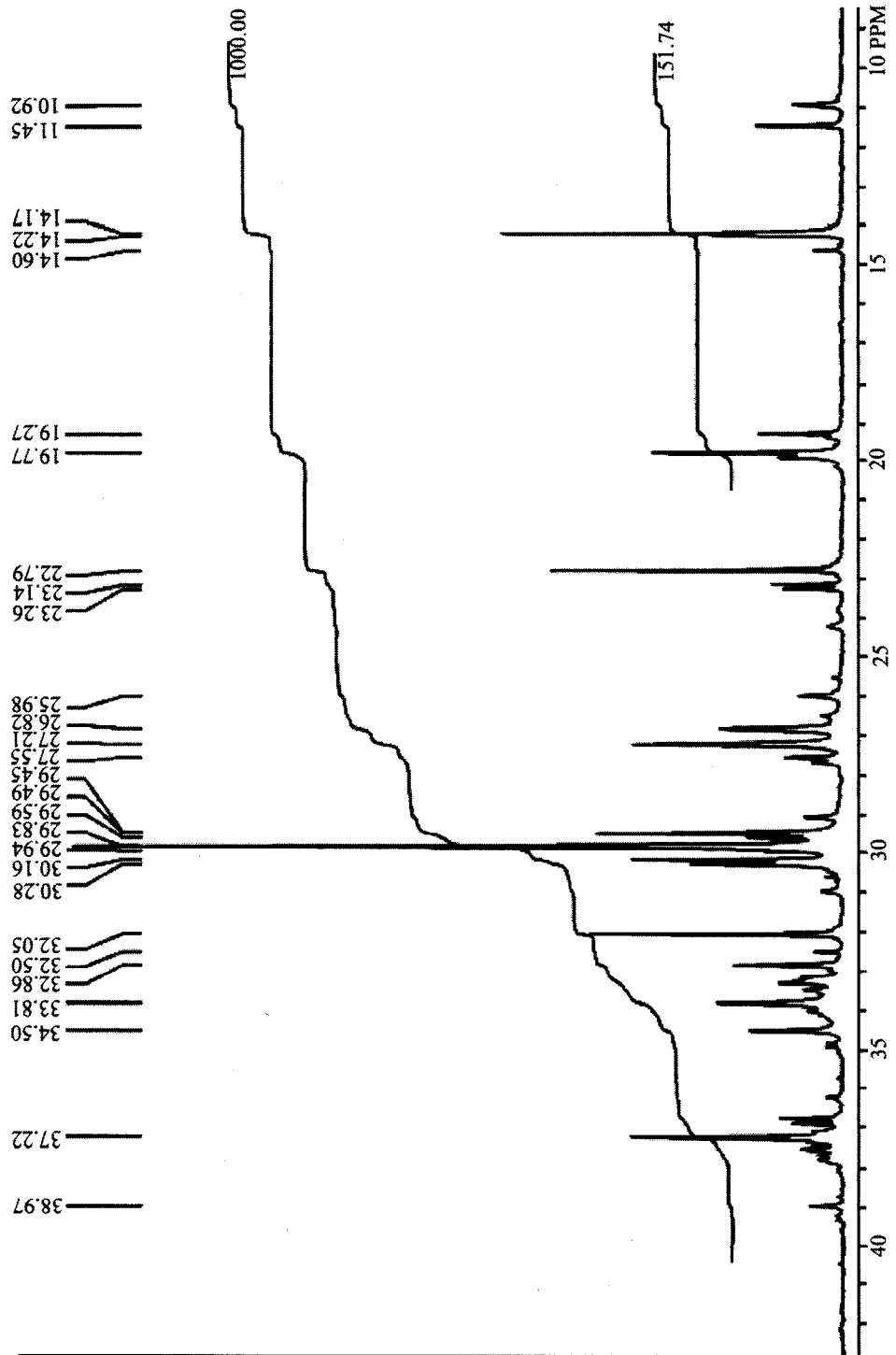


图 1

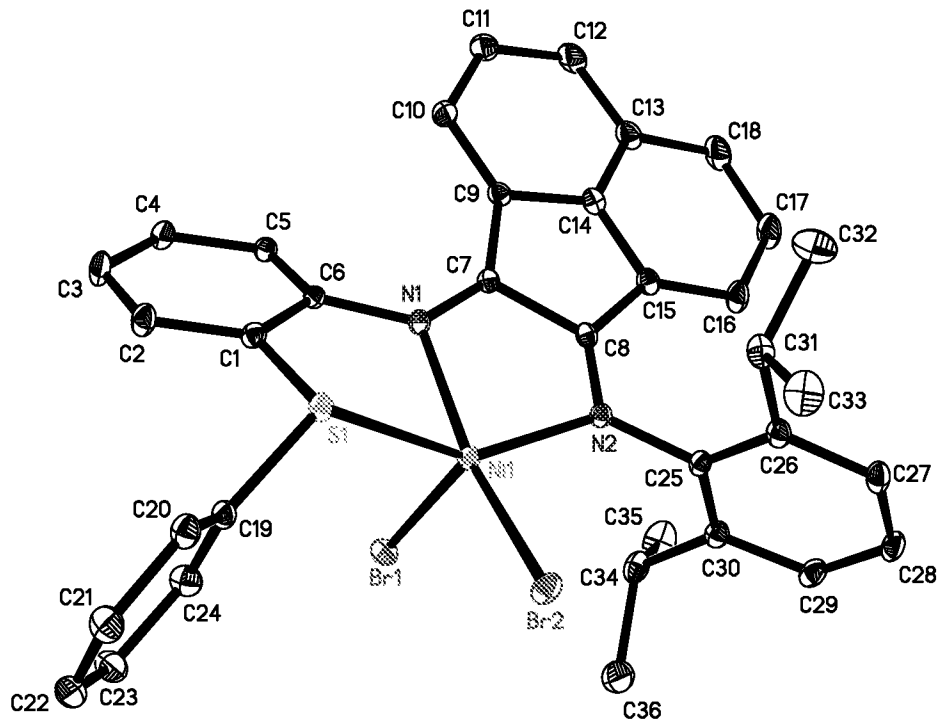


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/074545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C; C07F; C08F; C08K; C10G; C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI; STN; DWPI; CNABS; chelate; polyolefine; polyethylene; aggregation; viscosity; Ni; Nickel; metal; complex; copolymer; +poly+; +branch+; olefin?; diimine?; cataly+; ethylen?; +lubricat+; +oil+; viscosity index; +viscos+; pour point+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102250152 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY), 23 November 2011 (23.11.2011), claims 1-4	1-10, 15
PX	CN 102180910 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 14 September 2011 (14.09.2011), claims 1-15	1-10, 15
PX	CN 102093425 A (NORTHWEST NORMAL UNIVERSITY), 15 June 2011 (15.06.2011), claims 1-6	1-10, 15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
09 July 2012 (09.07.2012)Date of mailing of the international search report
02 August 2012 (02.08.2012)Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451Authorized officer
TIAN, Dingding
Telephone No.: (86-10) **62086303**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/074545

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See the extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/074545**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1284271 A1 (BAYER AG), 19 February 2003 (19.02.2003), claims 1-14, and embodiments 1-8	1-10, 15
A	WO 9947627 A1 (MOBIL BUSINESS RESOURCES CORPORATION), 23 September 1999 (23.09.1999), claims 1-7 and 22, description, page 4	11-14, 16-25
X	CN 1884312 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY), 27 December 2006 (27.12.2006), claims 1-3	1-10, 15
X	CN 101531725 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY), 16 September 2009 (16.09.2009), claims 1-6	1-10, 15
A	Embodiments 13-32	11-14, 16-25
X	CN 102050840 A (NORTHWEST NORMAL UNIVERSITY), 11 May 2011 (11.05.2011), claims 1-5	1-10, 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/074545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 251/20 (2006.01) i

C07C 251/24 (2006.01) i

C07C 249/02 (2006.01) i

C07C 321/30 (2006.01) i

C07C 321/20 (2006.01) i

C07C 319/20 (2006.01) i

C07F 15/04 (2006.01) i

C07F 15/00 (2006.01) i

C07F 19/00 (2006.01) i

C08F 10/00 (2006.01) i

C08F 10/02 (2006.01) i

C08F 8/04 (2006.01) i

C08F 4/26 (2006.01) i

C08F 4/70 (2006.01) i

C08F 110/02 (2006.01) i

C08F 110/06 (2006.01) i

C08F 110/08 (2006.01) i

C08K 5/01 (2006.01) i

C10G 50/02 (2006.01) i

C10M 107/04 (2006.01) i

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. Claims 1-10 and 15 can be considered that all of them relate to a compound of formula I, and the compound of formula I is their common technical feature.

2. Claim 11 relates to an olefin polymer, and claims 12-14 and 16-25 all relate to a alkane mixture, the common special technical feature thereof characterized in that, in the chain structure of the olefin polymer or paraffin mixture, the methyl number corresponding to methylene is 100-500.

The first group and the second group do not share any common special technical features. Therefore, there is not a single general inventive concept between them, and they do not meet the requirement of unity as defined in PCT Rule 13.1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/074545

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102250152 A	23.11.2011	None	
CN 102180910 A	14.09.2011	None	
CN 102093425 A	15.06.2011	None	
CN 102050840 A	11.05.2011	None	
CN 101531725 A	16.09.2009	None	
WO 9947627 A1	23.09.1999	US 6150576 A	21.11.2000
		AU 3101199 A	11.10.1999
EP 1284271 A1	19.02.2003	JP 2003146958 A	21.05.2003
		BR 0203229 A	27.05.2003
		US 2003060357 A1	27.03.2003
		DE 10140203 A1	27.02.2003
		US 2003064883 A1	03.04.2003
		CA 2398249 A1	16.02.2003
		KR 20030015861 A	25.02.2003
		MX 2002007950 A1	01.09.2005
CN 1884312 A	27.12.2006	CN 100500708 C	17.06.2009

<p>A. 主题的分类</p> <p style="text-align: center;">(参见附加页)</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: C07C; C07F; C08F; C08K; C10G; C10M;</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))</p> <p>CNKI; STN; DWPI; CNABS;</p> <p>配合物; 螯合物; 镍; 金属; 二亚胺; 双亚胺; 催化剂; 催化; 聚烯烃; 聚乙烯; 润滑油; 聚合; +支化+; 粘度; 粘度指数; 倾点; Ni; Nickel; metal; complex; copolymer; +poly+; +branch+; olefin?; diimine?; cataly+; ethylen?; +lubricat+; +oil+; viscosity index; +viscos+; pour point+;</p>														
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN102250152A (中山大学) 23.11 月 2011 (23.11.2011) 权利要求 1-4</td> <td>1-10, 15</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN102180910A (中国科学院化学研究所) 14.9 月 2011 (14.09.2011) 权利要求 1-15</td> <td>1-10, 15</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN102093425A (西北师范大学) 15.6 月 2011 (15.06.2011) 权利要求 1-6</td> <td>1-10, 15</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN102250152A (中山大学) 23.11 月 2011 (23.11.2011) 权利要求 1-4	1-10, 15	PX	CN102180910A (中国科学院化学研究所) 14.9 月 2011 (14.09.2011) 权利要求 1-15	1-10, 15	PX	CN102093425A (西北师范大学) 15.6 月 2011 (15.06.2011) 权利要求 1-6	1-10, 15
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
PX	CN102250152A (中山大学) 23.11 月 2011 (23.11.2011) 权利要求 1-4	1-10, 15												
PX	CN102180910A (中国科学院化学研究所) 14.9 月 2011 (14.09.2011) 权利要求 1-15	1-10, 15												
PX	CN102093425A (西北师范大学) 15.6 月 2011 (15.06.2011) 权利要求 1-6	1-10, 15												
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>														
<p>国际检索实际完成的日期 09.7 月 2012 (09.07.2012)</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 02.8 月 2012 (02.08.2012)</p>												
<p>ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451</p>		<p>受权官员 田丁丁 电话号码: (86-10) 62086303</p>												

C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	EP1284271A1 (BAYER AG) 19.2 月 2003 (19.02.2003) 权利要求 1-14, 实施例 1-8	1-10, 15
A	WO9947627A1 (MOBIL BUSINESS RESOURCES CORPORATION) 23.9 月 1999 (23.09.1999) 权利要求 1-7, 22, 说明书第 4 页	11-14, 16-25
X	CN1884312A (中山大学) 27.12 月 2006 (27.12.2006) 权利要求 1-3	1-10, 15
X	CN101531725A (中山大学) 16.9 月 2009 (16.09.2009) 权利要求 1-6,	1-10, 15
A	实施例 13-32	11-14, 16-25
X	CN102050840A (西北师范大学) 11.5 月 2011 (11.05.2011) 权利要求 1-5	1-10, 15

第II栏 某些权利要求被认为是不能检索的意见(续第1页第2项)

根据条约第17条(2)(a), 对某些权利要求未做国际检索报告的理由如下:

1. 权利要求:
因为它们涉及不要求本单位进行检索的主题, 即:

2. 权利要求:
因为它们涉及国际申请中不符合规定的要求的部分, 以致不能进行任何有意义的国际检索,
具体地说:

3. 权利要求:
因为它们是从属权利要求, 并且没有按照细则6.4(a)第2句和第3句的要求撰写。

第III栏 缺乏发明单一性的意见(续第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明, 即:

(参见附加页)

1. 由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费, 本国际检索报告涉及全部可作检索的权利要求。
2. 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索, 本单位未通知缴纳任何附加费。
3. 由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费, 本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求。
具体地说, 是权利要求:
4. 申请人未按时缴纳被要求缴纳的附加检索费。因此, 本国际检索报告仅涉及权利要求书中首先提及的发明; 包含该发明的权利要求是:

关于异议的说明: 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 适用时, 缴纳了异议费。
 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 但未在通知书规定的时间期限内缴纳异议费。
 缴纳附加检索费时未提交异议书。

A 主题的分类

C07C 251/20(2006.01)i
C07C 251/24(2006.01)i
C07C 249/02(2006.01)i
C07C 321/30(2006.01)i
C07C 321/20(2006.01)i
C07C 319/20(2006.01)i
C07F 15/04(2006.01)i
C07F 15/00(2006.01)i
C07F 19/00(2006.01)i
C08F 10/00(2006.01)i
C08F 10/02(2006.01)i
C08F 8/04(2006.01)i
C08F 4/26(2006.01)i
C08F 4/70(2006.01)i
C08F 110/02(2006.01)i
C08F 110/06(2006.01)i
C08F 110/08(2006.01)i
C08K 5/01(2006.01)i
C10G 50/02(2006.01)i
C10M 107/04(2006.01)i

第III栏 缺乏发明单一性的意见(续第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明，即：

1. 权利要求 1-10, 15 可以认为均涉及式 I 所示的化合物，式 I 化合物是它们的共同技术特征。
2. 权利要求 11 涉及一种烯烃聚合物，权利要求 12-14, 16-25 均涉及一种烷烃混合物，其共同的特定技术特征在于，该烯烃聚合物或烷烃混合物的链结构中，1000 个亚甲基对应的甲基数为 100-500 个。

第 1 组与第 2 组之间没有任何共同的特定技术特征。因此它们之间没有一个总的发明构思，不符合 PCT 细则第 13 条第 1 款关于单一性的规定。

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/074545

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102250152A	23.11.2011	无	
CN102180910A	14.09.2011	无	
CN102093425A	15.06.2011	无	
CN102050840A	11.05.2011	无	
CN101531725A	16.09.2009	无	
WO9947627A1	23.09.1999	US6150576A AU3101199A	21.11.2000 11.10.1999
EP1284271A1	19.02.2003	JP2003146958A BR0203229A US2003060357A1 DE10140203A1 US2003064883A1 CA2398249A1 KR20030015861A MX2002007950A1	21.05.2003 27.05.2003 27.03.2003 27.02.2003 03.04.2003 16.02.2003 25.02.2003 01.09.2005
CN1884312A	27.12.2006	CN100500708C	17.06.2009