

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C07F 17/00

C08F 4/642 C07F 7/18

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97193331.6

[43]公开日 1999年4月21日

[11]公开号 CN 1214687A

[22]申请日 97.1.30 [21]申请号 97193331.6

[30]优先权

[32]96.1.30 [33]FI [31]960437

[86]国际申请 PCT/FI97/00049 97.1.30

[87]国际公布 WO97/28170 英 97.8.7

[85]进入国家阶段日期 98.9.25

[71]申请人 波里阿利斯有限公司

地址 丹麦麦比

[72]发明人 R·雷诺 H·鲁蒂赫德

C·E·维伦 J·内斯曼

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 7 页 说明书 33 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于烯烃聚合催化剂体系的杂原子取代的茂金属化合物及其制备方法

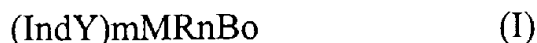
[57]摘要

根据本发明获得一种新的催化剂前体,其中在茚基化合物的五元环的2-位上进行烷氧基或甲硅烷氧基取代。藉此得到其中氧原子直接键合到五合茚基基团的2-位上的茂金属化合物。该催化剂前体可用作烯烃聚合催化剂的成分。

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

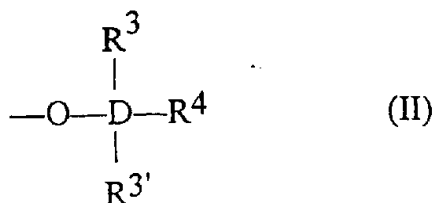
# 权 利 要 求 书

1.具有下式(I)的催化剂前体:



5 式中: 每一个 IndY 相同或不同, 并且是单取代的或多取代的、稠合的或非稠合的、碳环或杂环的茚基配位体、二氢茚基配位体或四氢茚基配位体中的一种, 所述配位体在其茚基结构的 2-位上被基团 Y 取代, 基团 Y 具有下述结构(II):

10

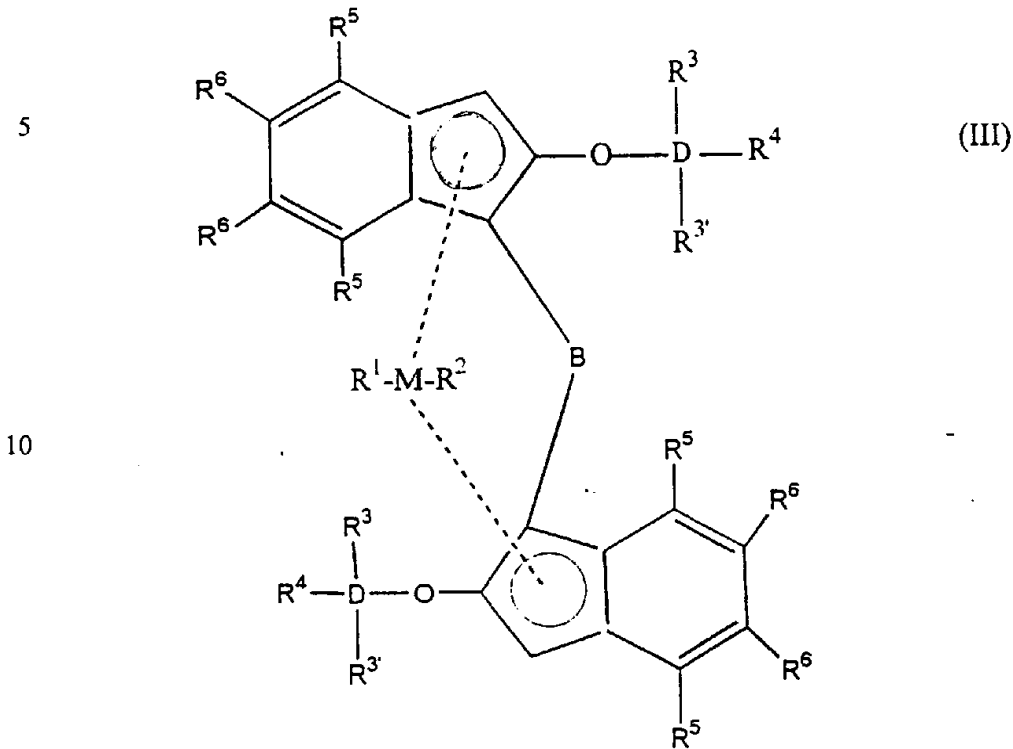


15

式中 D 是硅或锆之一,  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{3'}$  和  $\text{R}^4$  相同或不同, 并且是氢原子、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基基团或  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷氧基基团中的一种, 或  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{3'}$  和  $\text{R}^4$  的至少两个一起形成一个  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  环状结构; M 是元素周期表第 4 族的过渡金属元素, 并以至少一个  $\eta_5$  的成键模式键合到配位体 IndY 中; 每一个 R 相同或不同, 并且是氢原子、卤原子、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷基基团、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  烷氧基基团、三烷基甲硅烷基基团中的一种, 或两个 R 一起形成  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  环状结构; B 是两个 IndY 配位体之间或一个 IndY 配位体与过渡金属元素 M 之间的桥连原子或桥连基团; m 是 1 或 2; o 是 0 或 1; 以及当没有桥连或 B 是两个 IndY 配位体之间的桥原子或桥连基团时, n 为  $4-m$ , 或当 B 是一个 IndY 配位体与过渡金属元素 M 之间的桥原子或桥连基团时 n 为  $4-m-o$ 。

25

2.具有下式(I)的催化剂前体:



式中:

M 是选自锆、钛或钪的金属,

D 是选自硅(Si)或锗(Ge)的元素,

B 是包含 $-(CH_2)_n-$ 、 $-Si(R_3)_2-$ 或 $-Ge(R_3)_2-$ 中的至少一种的桥连基团, 其中  
20  $n=1-8$ ,

$R^1$  和  $R^2$  是选自氢原子、 $C_1-C_{10}$ 烷基基团、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基基团、 $C_6-C_{10}$ 芳基基团、 $C_6-C_{10}$ 芳氧基基团、 $C_2-C_{10}$ 链烯基基团、 $C_2-C_{10}$ 芳烷基基团、 $C_2-C_{10}$ 烷芳基基团、 $C_8-C_{40}$ 芳链烯基基团或卤原子的相同或不同的基团,

25  $R^3$ 、 $R^3$ - $R^6$  是选自氢、 $C_1-C_{10}$ 烷基基团、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基基团、 $C_6-C_{10}$ 芳基基团、 $C_6-C_{10}$ 芳氧基基团、 $C_2-C_{10}$ 链烯基基团、 $C_7-C_{22}$ 芳烷基基团、 $C_7-C_{22}$ 烷芳基基团、 $C_8-C_{40}$ 芳链烯基基团和卤原子的相同或不同的基团。 $R^3$ 和 $R^3$ 也可以相互连接形成环状结构, 而 $R^4$ 也可以是环状

结构。

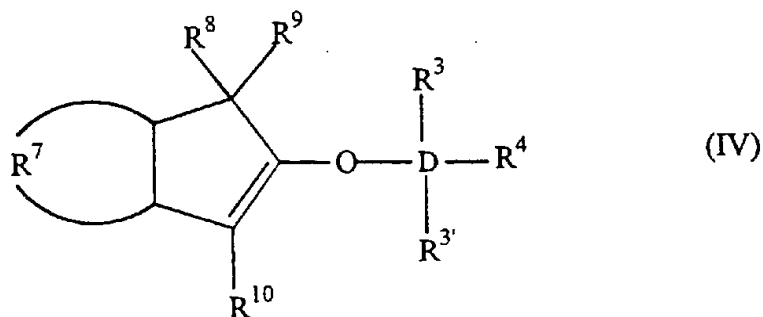
3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂前体, 其特征在于 M 是锆而 D 是硅。

4. 根据权利要求 2 的催化剂前体, 其特征在于  $R^1$  和  $R^2$  优选相同, 且最优选它们是卤原子如氯原子。

5. 权利要求 1 - 4 的催化剂前体, 其特征在于  $R^{3'}$  和/或  $R^3$  是  $C_1$  -  $C_{10}$  烷基或芳基基团, 最优选是甲基基团,  $R^4$  是  $C_1$  -  $C_{10}$  烷基或芳基基团, 优选叔丁基基团、叔己基基团或环己基基团。

6. 根据前述权利要求的任何一项的催化剂前体, 其特征在于 D 是 Si, B 是  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $R=R^1=R^2$  并且是氯,  $R^3$  是  $\text{CH}_3$ ,  $R^5 - R^6$  是芳族或稠合的芳族或烷基或氢。

7. 具有以下通式的 2-三烷基甲硅烷氧基茚、2-三烷氧基甲硅烷氧基茚、2-三烷基甲锆烷氧基茚或 2-三烷氧基甲锆烷氧基茚化合物:



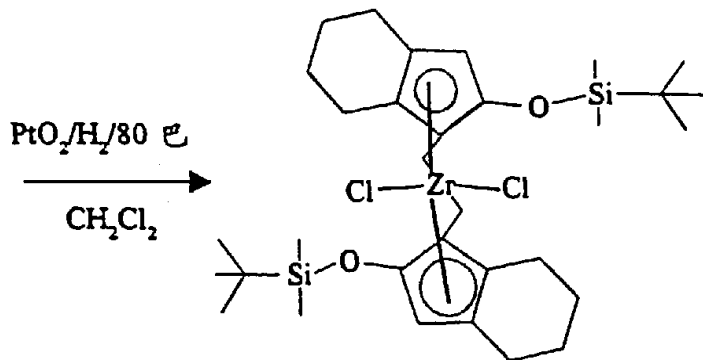
式中: D 是硅和锆中的一种,  $R^3$ 、 $R^{3'}$  和  $R^4$  相同或不同, 并且是氢原子、 $C_1$ - $C_{10}$  烷基基团或  $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基基团中的一种或  $R^3$ 、 $R^{3'}$  和  $R^4$  的至少两个共同形成  $C_2$ - $C_{20}$  环状结构;  $R^7$  是形成未取代或取代的、还有非稠合或稠合的、碳环或杂环, 不饱和或饱和的、脂族或芳族六元环的四原子链;  $R^8$ 、 $R^9$  和  $R^{10}$  相同或不同, 并且是氢原子、 $C_1$ - $C_{10}$  烷基基团、 $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基基团、三- $C_1$ - $C_{10}$  烷基甲硅烷基基团或三- $C_1$ - $C_{10}$  烷氧基甲硅烷基基团中的一种, 或者  $R^8$  和  $R^9$  之一可以是连接环戊二烯基、苄基或茚基基团的桥连原子或基团 B。





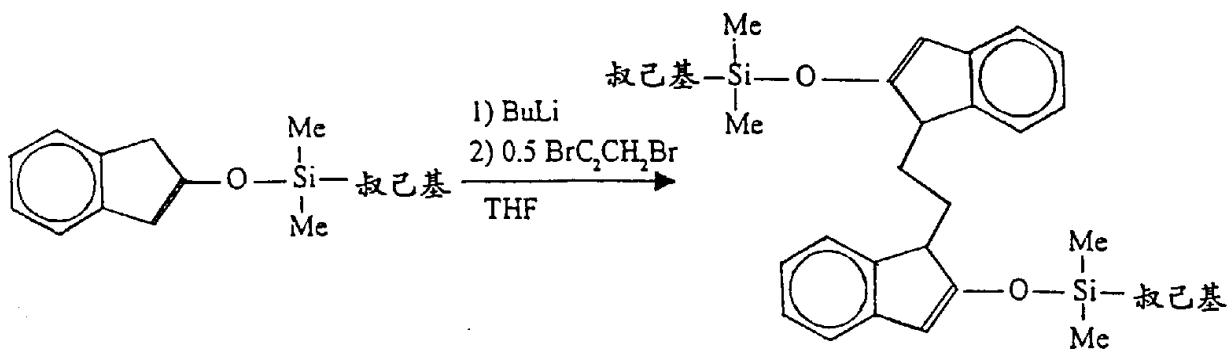


5

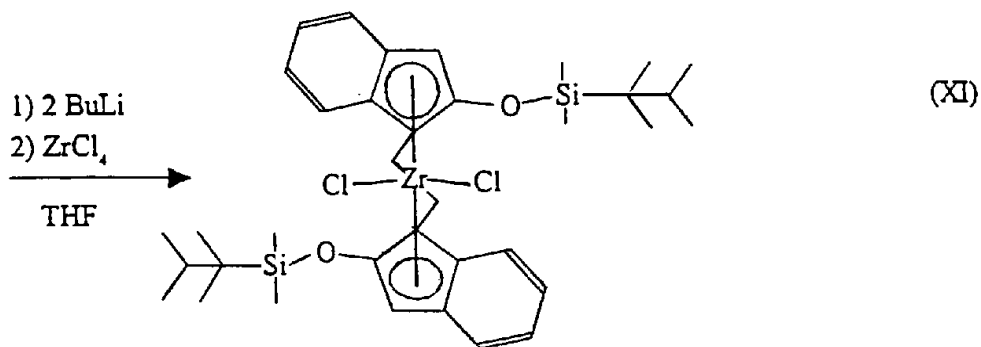


15. 根据权利要求 11 或 12 的方法, 其特征在于所述反应根据以下反应图解继续进行:

10



15



20

25

16. 根据权利要求 1 - 5 的催化剂前体用作烯烃聚合或共聚合的聚合催化剂成分.

17. 根据权利要求 16 的用途, 其特征在于甲基铝噁烷(MAO)用作助催化剂.

# 说明书

## 用于烯烃聚合催化剂体系的 杂原子取代的茂金属化合物及其制备方法

5

本发明涉及在助催化剂如甲基铝噁烷(methylaluminumoxane)(MAO)的存在下用于烯烃特别是丙烯、乙烯和高极 $\alpha$ -烯烃的均聚作用和共聚作用的新型茂金属催化剂体系。本发明特别涉及具有杂原子取代的茚基以及茚基衍生物的配位体的茂金属、用于其制备的方法及其在烯烃特别是丙烯和乙烯的聚合中的用途。

手性 C-2 对称双(茚基)柄型-茂金属是用于 $\alpha$ -烯烃立体选择性聚合的高度活性催化剂的前体。由于取代基的大小和位置所导致的各种变化, 这些体系的性能特征是不同的。例如由 Brintzinger 及其合作者 (Organometallics, 1994, 13, 964)和 Spaleck 等人 (Organometallics, 1994, 13, 954)所研制的二甲基亚甲硅基桥连 2,2'-二甲基-4,4'-二芳基取代的双(茚基)二茂锆制得具有类似于用多相 Ziegler-Natta 催化剂获得的催化剂活性及聚合物性能的全同立构的聚丙烯。

至今人们还较少探索电子交变的双(茚基)茂金属这个领域。此前曾报道过卤素或烷氧基在六元茚环上的取代降低了催化剂体系的活性以及所得聚合物的分子量(Consiglio 等人, Organometallics 1990, 9, 3098; Collins 等人, Organometallics, 1992, 11, 2115)。近期几个小组 (Luttikhedde 等人, Organometallics, 1996, 15, 3092; Plenio 和 Burth, J. Organomet Chem. 1996, 519, 269; Brintzinger 等人, J. Organomet. Chem. 1996, 520, 63)曾报道过具有 2-氨基官能化的配位体的双(茚基)二茂锆。桥连的配合物与其未取代的双(茚基)二茂锆类似物相比表现出稍低的催化活性。

本发明涉及氧原子直接键合到五合茚基基团的 2-位上的新型茂金属配合物(I), 例如外消旋的二氯化[1,2-亚乙基双(2-(叔丁基二甲基甲硅

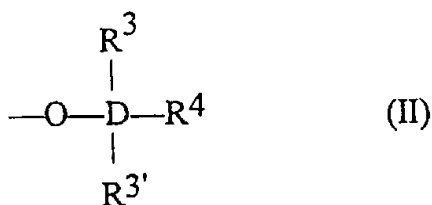
烷氧基)茚基]锆，以及在烯烃聚合中的应用、这些配合物(I)与 MAO 或其它活化剂混合形成用于烯烃均聚作用和共聚作用的高度活性的催化剂体系。例如 I/MAO 催化剂体系将丙烯聚合成高度全同立构的聚丙烯。在类似的聚合条件下，这些(I)/MAO 体系的丙烯和乙烯聚合活性超过了好几种常规的柄型-茂金属/MAO 催化剂体系，如二氯化二甲基亚甲硅基双(4,5,6,7-四氢茚基)锆/MAO。这些新型的催化剂体系非常稳定并在特别低的[Al]:[Zr]比例下保持其高的活性。

根据本发明获得一种新的催化剂前体，其中在五元环茚基型化合物的 2-位上进行甲硅烷氧基取代。藉此可以制得一种茂金属化合物，其中氧原子直接键合到五合茚基基团的 2-位上。

因此根据本发明的催化剂前体涉及具有下式(I)的茚基化合物：



式中：每一个 IndY 相同或不同，并且是单取代的或多取代的、稠合的或非稠合的、碳环或杂环的茚基配位体、二氢茚基配位体或四氢茚基配位体中的一种，所述配位体在其茚基结构的 2-位上被基团 Y 取代，基团 Y 具有下述结构(II)：



式中 D 是硅或锆之一， $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{3'}$  和  $\text{R}^4$  相同或不同，并且是氢原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基基团或  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷氧基基团中的一种，或  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^{3'}$  和  $\text{R}^4$  的至少两个一起形成一个  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$  环状结构；M 是元素周期表第 4 族的过渡金属元素，并以至少一个  $\eta_5$  的成键模式键合到配位体 IndY 中；每一个 R 是相同或不同的，并是氢原子、卤原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷基基团、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  烷氧基基团、三烷基甲硅烷基基团中的一种，或两个 R 一起形

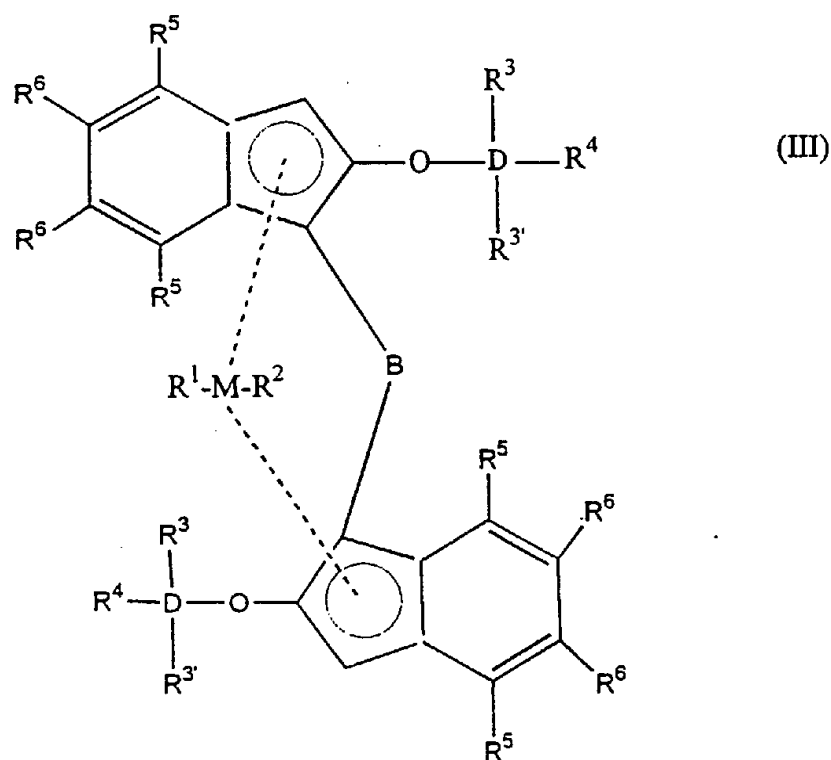
成  $C_2-C_{20}$  环状结构； B 是两个 IndY 配位体之间或一个 IndY 配位体与过渡金属元素 M 之间的桥原子或桥连基团； m 是 1 或 2； O 是 0 或 1； 以及当没有桥连 B 或 B 是两个 IndY 配位体之间的桥原子或桥连基团时 n 为 4-m， 或当 B 是一个 IndY 配位体与过渡金属元素 M 之间的桥原子或桥连基团时 n 为 4-m-o。

单取代或多取代是指除了所述的取代基 Y 外， 还可选在所述配位体 IndY 的环上的其它取代基。

稠合或非稠合是指在所述配位体 IndY 上的任何环可以稠合或非稠合， 也即具有至少两个共同的原子以及至少一个其它的环。

碳环和杂环是指所述配位体 IndY 的任何环可以只有碳环原子(碳环的或等节环的)或者除了碳外的其它环原子(杂环)。

优选(preturately)， 根据式(I)的茚基化合物具有下式(III)：



式中：

M 是选自锆、钛或铪的金属，

D 是选自硅(Si)或锗(Ge)的元素,

B 是包含 $-(CH_2)_n-$ 、 $-Si(R_3)_2-$ 或 $-Ge(R_3)_2-$ 中的至少一种的桥连基团。

$R^1$ 和 $R^2$ 是选自氢原子、 $C_1-C_{10}$ 烷基基团、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基基团、 $C_6-C_{10}$ 芳基基团、 $C_6-C_{10}$ 芳氧基基团、 $C_2-C_{10}$ 链烯基基团、 $C_2-C_{10}$ 芳烷基基团、 $C_2-C_{10}$ 烷芳基基团、 $C_8-C_{40}$ 芳链烯基基团或卤原子的相同或不同的基团, 优选为 $C_1-C_{10}$ 烷基基团和/或卤原子。

$R^3$ 、 $R^3-R^6$ 是选自氢、 $C_1-C_{10}$ 烷基基团、 $C_1-C_{10}$ 烷氧基基团、 $C_6-C_{10}$ 芳基基团、 $C_6-C_{10}$ 芳氧基基团、 $C_2-C_{10}$ 链烯基基团、 $C_2-C_{10}$ 芳烷基基团、 $C_2-C_{10}$ 烷芳基基团、 $C_8-C_{40}$ 芳链烯基基团和卤原子的相同或不同的基团。 $R^3$ 和 $R^3'$ 也可以相互连接形成环状结构, 而 $R^4$ 也可以是环状结构的一部分。

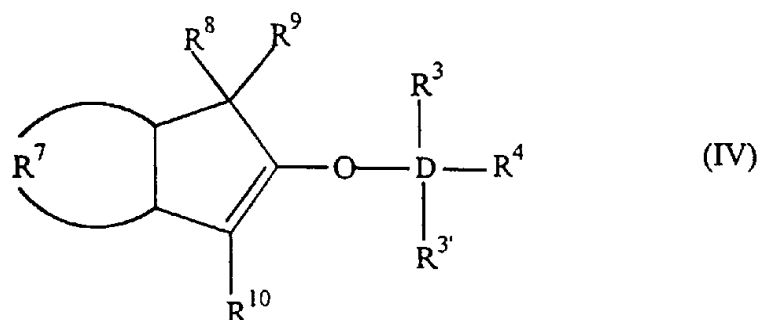
优选 $M_1$ 是锗。

优选 $R^1$ 和 $R^2$ 相同, 并且最优选它们是卤原子如氯原子。

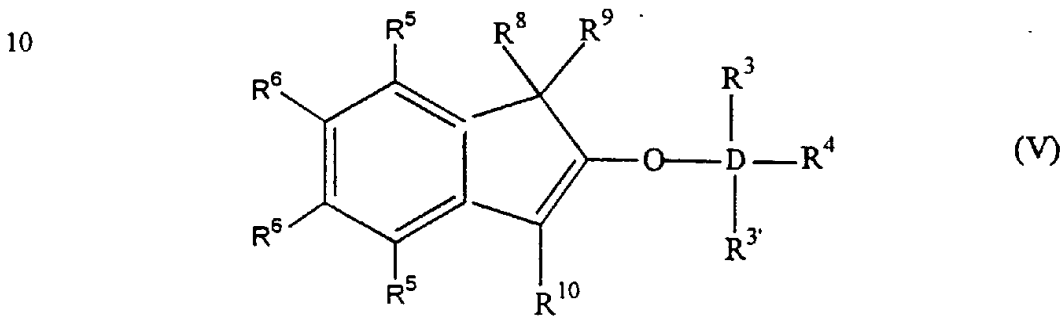
$R^3$ 优选是 $C_1-C_{10}$ 烷基或芳基基团, 最优选是甲基。 $R^4$ 也类似地优选为 $C_1-C_{10}$ 烷基或芳基基团, 例如叔丁基基团、叔己基基团或环己基基团。

最优选D是Si, B是 $-CH_2CH_2-$ ,  $R^1=R^2$ 且是氯,  $R^3$ 是 $CH_3$ ,  $R^5-R^6$ 为芳族或稠合的芳族或烷基或氢。

本发明也涉及具有以下通式的2-三烷基和2-三烷氧基甲硅烷氧基茚和甲锗烷氧基茚化合物:



5 式中: D 是硅和锆之一,  $R^3$ 、 $R^3'$ 和 $R^4$ 相同或不同, 并且是氢原子、 $C_1$ - $C_{10}$ 烃基基团或 $C_1$ - $C_{10}$ 烃氧基基团中的一种或 $R^3$ 、 $R^3'$ 和 $R^4$ 的至少两个共同形成 $C_2$ - $C_{20}$ 环状结构;  $R^7$ 是形成未取代或取代的、还有非稠合或稠合的、碳环或杂环、不饱和或饱和、脂族或芳族六元环的四原子链;  $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 相同或不同, 并且是氢原子、 $C_1$ - $C_{10}$ 烃基基团、 $C_1$ - $C_{10}$ 烃氧基基团、三- $C_1$ - $C_{10}$ 烃基甲硅烷基基团或三- $C_1$ - $C_{10}$ 烃氧基甲硅烷基基团中的一种, 或者 $R^8$ 和 $R^9$ 之一可以是连接环戊二烯基、苄基或茛基基团的桥连原子或基团 B。优选它们具有下式:

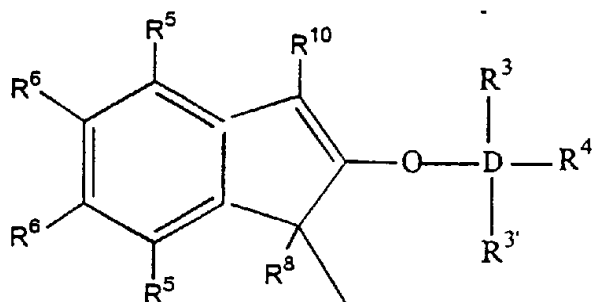


15 式中:  $R^3'$ 、 $R^3 - R^6$ 相同或不同, 并且是氢原子、 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基基团、 $C_1$ - $C_{10}$ 烷氧基基团、 $C_6$ - $C_{10}$ 芳基基团、 $C_2$ - $C_{10}$ 链烯基基团、 $C_7$ - $C_{22}$ 芳烷基基团、 $C_7$ - $C_{22}$ 烷芳基基团、 $C_8$ - $C_{23}$ 芳链烯基基团或卤原子中的一种, 或者 $R^3$ 、 $R^3'$ 和 $R^4$ 的至少二个共同形成 $C_2$ - $C_{10}$ 环状结构,

20  $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 同上述, 或者是下式:

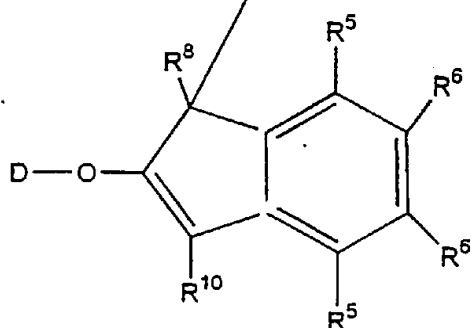
25

5



(VI)

10



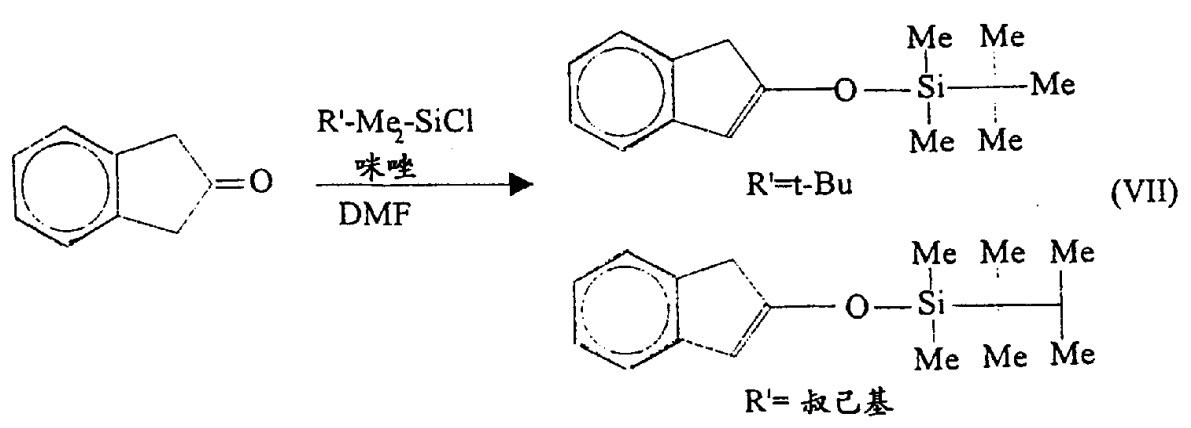
15

式中:  $R^3$ 、 $R^{3'}$ 和 $R^4$ - $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^{10}$ 和D同上述, B是至少下列基团 $-(CH_2)_n-$ 、 $-SiR^3_2-$ 或 $-GeR^3_2-$ 之一的桥连基团, 其中n为1-8, 且 $R^3$ 同上述。D优选是Si。

20

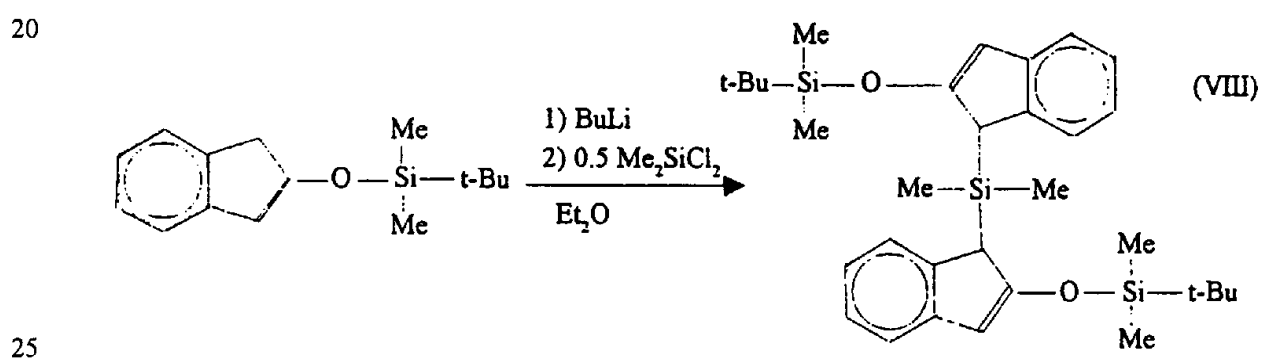
根据本发明的催化剂化合物可以从2,3-二氢-2-茚酮制备。该化合物可在适宜的溶剂中与碱和氯硅烷反应生成2-甲硅烷氧基茚, 收率超过80%。适宜的溶剂是例如二甲基甲酰胺(DMF)和四氢呋喃(THF)。适宜的碱是例如咪唑、三乙胺(TEA)以及1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯。适宜的氯硅烷是例如叔丁基二甲基氯硅烷、叔己基二甲基氯硅烷和环己基二甲基氯硅烷。反应根据下述反应图解(VII)进行:

25



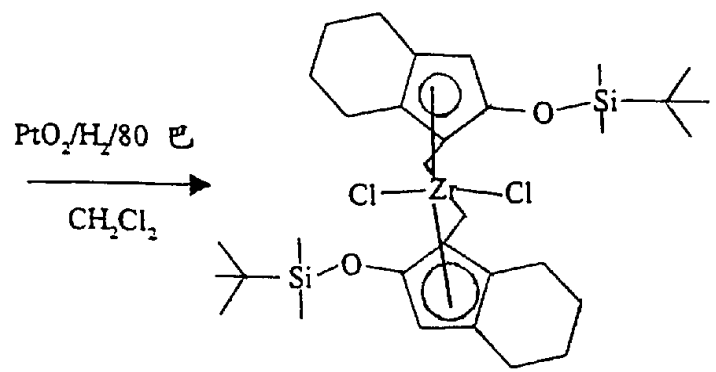
10 根据本发明的一个实施方案，2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚首先选与丁基锂反应，然后与二甲基二氯硅烷( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ )反应生成二甲基甲硅烷基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚基)硅烷。丁基锂可用甲基锂、氯化钠或氯化钾代替。类似地二甲基二氯硅烷可用任何二烷基或二芳基硅烷代替。硅可用锆代替。

15 二甲基甲硅烷基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚基)硅烷可与丁基锂反应，得到相应的二锂盐。该产物可与四氯化锆反应得到为外消旋和内消旋非对映体混合物的二氯化[二甲基甲硅烷基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]锆。可如前述替代丁基锂。可用四氯化钛或四氯化铪代替四氯化锆得到相应的钛和铪配合物。这些反应根据以下反应图解(VIII 和 IX)进行：





5



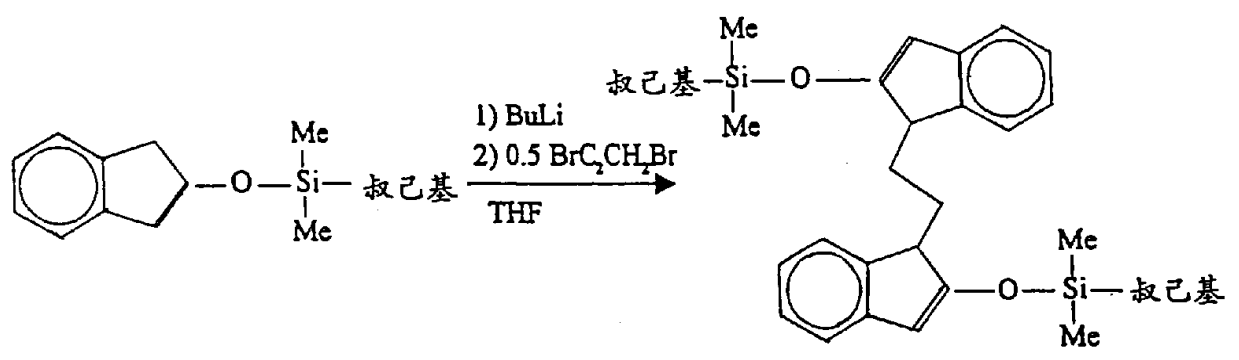
10

在上述反应中可如前述替代丁基锂。可用四氯化钛或四氯化锆替代四氯化铈得到相应的钛和锆配合物。

15

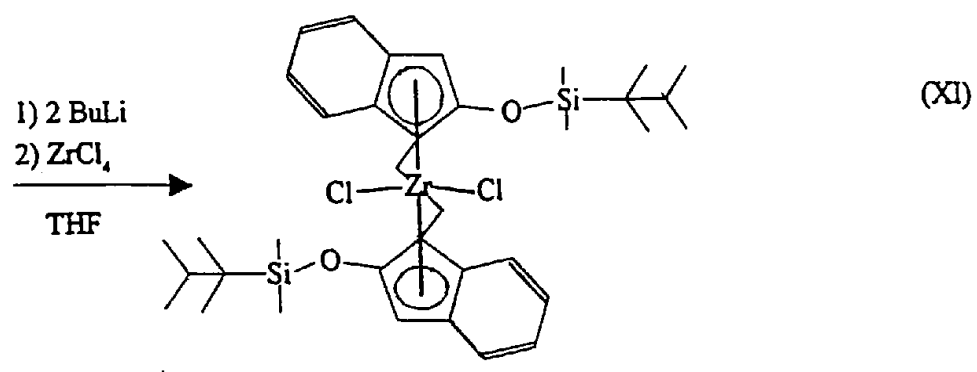
根据本发明的另一个实施方案，2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚首先与丁基锂反应，然后与二溴乙烷反应生成双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)乙烷。该化合物可与两当量的丁基锂反应得到相应的二锂盐。然后该盐可与四氯化铈反应生成二氯化[1,2-亚乙基双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]铈。后者的外消旋非对映体以极过量地生成，并通过分级结晶很容易从内消旋异构体中分离出去。该反应根据以下反应图解(XI)进行：

20



25

5



10

在上述反应中可如前述替代丁基锂，可用四氯化钛或四氯化锆替代四氯化锆得到相应的钛和锆配合物，二氯化[1,2-亚乙基双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]锆的氢化得到相应的四氢茚基配合物。

15

根据本发明的解说性但非限制性的实施例是(其中包括): 2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚、2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚、2-(环己基二甲基甲硅烷氧基)茚、2-(叔丁基二苯基甲硅烷氧基)茚、二甲基甲硅烷基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚)、二苯基甲硅烷基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚)、二甲基甲硅烷基双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚)、二苯基甲硅烷基双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚)、二甲基甲硅烷基双(2-(环己基二甲基甲硅烷氧基)茚)、二苯基甲硅烷基双(2-(环己基二甲基甲硅烷氧基)茚)、二甲基甲硅烷基双(2-(叔丁基二苯基甲硅烷氧基)茚)、二苯基甲硅烷基双(2-(叔丁基二苯基甲硅烷氧基)茚)、外消旋和内消旋的二氯化[二甲基甲硅烷基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[二苯基甲硅烷基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[二甲基甲硅烷基双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[二苯基甲硅烷基双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[二甲基甲硅烷基双(2-(环己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[二苯基甲硅烷基双(2-(环己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[二甲基甲硅烷基双(2-(叔丁基二苯基甲硅烷氧基)茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化

25

[二苯基甲硅烷基双(2-(叔丁基二苯基甲硅烷氧基)茚基)]锆、外消旋和  
 内消旋的二氯化[二甲基甲硅烷基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-  
 4,5,6,7-四氢茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[二苯基甲硅烷基双  
 (2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-4,5,6,7-四氢茚基)]锆、外消旋和内消旋  
 5 的二氯化[二甲基甲硅烷基双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)-4,5,6,7-四  
 氢茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[二苯基甲硅烷基双(2-(叔己基二  
 甲基甲硅烷氧基)-4,5,6,7-四氢茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[二  
 甲基甲硅烷基双(2-(环己基二甲基甲硅烷氧基)-4,5,6,7-四氢茚基)]锆、  
 外消旋和内消旋的二氯化[二苯基甲硅烷基双(2-(环己基二甲基甲硅烷  
 10 氧基)-4,5,6,7-四氢茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[二甲基甲硅烷  
 基双(2-(叔丁基二苯基甲硅烷氧基)-4,5,6,7-四氢茚基)]锆、外消旋和内  
 消旋的二氯化[二苯基甲硅烷基双(2-(叔丁基二苯基甲硅烷氧基)-  
 4,5,6,7-四氢茚基)]锆、双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚基)乙烷、双  
 (2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)乙烷、双(2-(叔丁基二苯基甲硅烷  
 15 氧基)茚基)乙烷、双(2-(环己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)乙烷、二氯化  
 [外消旋-1,2-亚乙基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]锆、外消旋  
 和内消旋的二氯化[1,2-亚乙基双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]  
 锆、外消旋和内消旋的二氯化[1,2-亚乙基双(2-(环己基二甲基甲硅烷氧  
 基)茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[1,2-亚乙基双(2-(叔丁基二苯基  
 20 甲硅烷氧基)茚基)]锆、二氯化[外消旋-1,2-亚乙基双(2-(叔丁基二甲  
 基甲硅烷氧基)-4,5,6,7-四氢茚基)]锆、外消旋和内消旋的二氯化[1,2-亚乙  
 基双(2-(环己基二甲基甲硅烷氧基)-4,5,6,7-四氢茚基)]锆、外消旋和内  
 消旋的二氯化[1,2-亚乙基双(2-(叔丁基二苯基甲硅烷氧基)-4,5,6,7-四  
 25 氢茚基)]锆、双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)乙烷以及二氯化[外  
 消旋-1,2-亚乙基双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)]锆。在相应的配  
 合物中可用钛或钪替代锆。

根据本发明的茂金属化合物可作用烯烃聚合或共聚合的催化劑  
 组分。所述烯烃可选自乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯和辛烯

或其混合物。特别是所述烯烃可选自乙烯和丙烯及其混合物或以及其它 $\alpha$ -烯烃。

5 所述催化剂可以是无载体的或有载体的。有载体的催化剂主要用于淤浆和气相过程。所述载体可以是任何已知的用于茂金属和其它类型催化剂的载体。优选的载体是二氧化硅和氧化铝。

根据本发明的化合物可与活化剂化合物混合使用，这些活化剂化合物是与茂金属化合物混合使用的有机金属化合物或任何其它的化合物。适宜的助催化劑是例如烷基铝化合物、铝噁烷、甲基铝噁烷或改性的甲基铝噁烷。优选的助催化劑是甲基铝噁烷(MAO)。其它可以使用的助催化劑包括路易斯酸或 prolic 酸，如在烷基铝化合物存在或不存在的条件下产生可与非配位的阴离子配伍的阳离子茂金属的  
10 (B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 或 [PhNMe<sub>2</sub>H]<sup>1</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)。特别适宜的活化剂是例如具有式 R-(Al(R)-O)<sub>m</sub>-AlR<sub>2</sub> 的铝噁烷化合物，其中 n 为 1-40，m 为 3-40，R 为 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 烷基基团。优选 R 为甲基基团，优选的活化剂为甲基铝噁烷  
15 (MAO)。可根据本领域已知的方法来施用这些活化剂。

## 实验

所有操作均在氩气或氮气氛围中使用标准 Schlenk 真空或手套箱  
20 技术来进行。所用的溶剂在使用前在氩气氛围下干燥并蒸馏。在 CDCl<sub>3</sub> 或 CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液中使用 JEOL JNM-LA 400 或 Jeol JNM-A500 NMR 分光计并与四甲基硅烷(TMS)或氘化溶剂的残余质子作参比记录 <sup>1</sup>H-和 <sup>13</sup>CNMR 光谱。在 Varian VG-7070E 或 Varian-8000 质谱仪上获得直接电子撞击电离质谱(EIMS)。

25

## 催化剂制备

### 实施例 1

#### 2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚

使在 DMF(900 毫升)中的叔丁基二甲基氯硅烷(248.69 克, 1.65 摩尔)和咪唑(112.33 克, 1.65 摩尔)的溶液与 2,3-二氢-2-茚酮(198.24 克, 1.50 摩尔)反应, 然后在室温下搅拌过夜。反应混合物用水(800 毫升)处理并用乙醚(3 × 400 毫升)萃取。混合的有机相用水(2 × 400 毫升)洗涤并经硫酸钠干燥。在减压下除去溶剂得到一种橙色油。减压蒸馏得到为黄色油的 331.2 克(89.6%)的标题化合物(沸点为 105-107 °C /0.1 毫巴)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.19-7.07 (m, 3H); 6.97 (td, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H); 5.72 (dd, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1.1 Hz, 1H); 3.24 (dd, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1.1 Hz, 2H); 0.96 (s, 9H); 0.23 (s, 6H)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 162.44; 145.14; 136.53; 126.44; 123.01; 122.39; 118.92; 106.58; 39.46; 25.59; 18.14; -4.68.

## 实施例 2

### 2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚

使在 DMF(350 毫升)中的叔己基二甲基氯硅烷(100.0 克, 559.3 毫摩尔)和咪唑(38.08 克, 559.3 毫摩尔)的溶液与 2,3-二氢-2-茚酮(67.40 克, 510.0 毫摩尔)反应, 然后在室温下搅拌两天。反应混合物用水(300 毫升)处理, 并用 Et<sub>2</sub>O(3 × 200 毫升)萃取。合并的有机相用水(2 × 200 毫升)洗涤并经硫酸钠干燥。蒸发溶剂得到红色油。减压蒸馏得到 116.89 克(83.5%)的黄色油的标题化合物(沸点为 128-130 °C /0.4 毫巴)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.24-7.10 (m, 3H); 7.00 (td, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H); 5.74 (d, <sup>4</sup>J = 0.6 Hz, 1H); 3.28 (s, 2H); 1.70 (七峰 <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 1H); 0.93 (s, 6H); 0.92 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H); 0.29 (s, 6H)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 162.82; 145.71; 137.03; 126.86; 123.45; 122.73; 119.29; 106.92; 40.00; 34.49; 25.51; 20.51; 18.89; -2.26.

## 实施例 3

## 2-(环己基二甲基甲硅烷氧基)茛

使在 DMF(300 毫升)中的环己基二甲基氯硅烷(84.62 克, 478.7 毫摩尔)和咪唑(32.59 克, 478.7 毫摩尔)的溶液与 2,3-二氢-2-茛酮(57.62 克, 436.0 毫摩尔)反应。反应混合物在室温下搅拌过夜, 用水(300 毫升)处理并用 Et<sub>2</sub>O(3 × 200 毫升)萃取。合并的有机相用水(3 × 300 毫升)洗涤并经硫酸钠干燥。除去溶剂后得到橙色油。减压蒸馏得到 81.67 克(68.8%)的为黄色油的标题化合物。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.25-7.11 (m, 3H); 7.01 (td, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H); 5.76 (d, <sup>4</sup>J = 0.7 Hz, 1H); 3.29 (s, 2H); 1.77-1.74 (m, 5H); 1.27-1.13 (m 5H); 0.90 (m, 1H); 0.24 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 162.44; 145.24; 136.60; 126.47; 123.07; 122.37; 118.91; 106.32; 39.52; 27.69; 26.77; 26.46; 26.33; -3.55.

## 实施例 4

### 2-(叔丁基二苯基甲硅烷氧基)茛

将一份 2,3-二氢-2-茛酮(18.38 克, 139.1 毫摩尔)加到在苯(200 毫升)中的叔丁基二苯基氯硅烷(42.43 克, 154.4 毫摩尔)和 DBU(25.64 克, 168.4 毫摩尔)的溶液中。将反应混合物搅拌过夜, 用 Et<sub>2</sub>O(200 毫升)稀释, 用 10 % HCl(2 × 200 毫升)和水(2 × 200 毫升)洗涤并经硫酸钠干燥。将溶剂蒸发后得到深褐色油。减压蒸馏得到 38.22 克(74.1 %)的为黄色油的标题化合物(沸点 172-175 °C/0.05 毫巴)。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.77-7.74 (m, 4H); 7.46-7.36 (m, 6H); 7.18-7.16 (m, 1H); 7.11-7.07 (m, 1H); 6.98-6.94 (m, 2H); 5.48 (d, <sup>4</sup>J = 0.7 Hz, 1H); 3.29 (s, 2H); 1.09 (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 162.13; 145.17; 136.75; 135.53; 132.43; 130.20; 127.99; 126.51; 123.15; 122.49; 119.24; 107.91; 39.43; 26.60; 19.46.

25

## 实施例 5

### 2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)二苯并[e,g]茚

将 DBU(30.60 克, 201.0 毫摩尔)逐滴加到在苯(300 毫升)中的二苯并[e,g]-2,3-二氢-2-茚酮(35.90 克, 154.5 毫摩尔)和叔丁基二甲基氯硅烷(28.00 克, 185.5 毫摩尔)的悬浮液中, 同时用冰浴使反应混合物保持冰冷。在室温下连续搅拌 1 小时。将有机相用水(200 毫升)、5 % HCl(2 × 200 毫升)、水(200 毫升)洗涤并经硫酸钠干燥。蒸发溶剂后得到残余物, 用 MeOH(3 × 200 毫升)洗涤得到淡粉红色的标题化合物粉末(38.35 克, 110.7 毫摩尔, 71.6%)。EIMS(计算值/检测值):

346.1753/346.1744. <sup>1</sup>H

NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 8.72-8.67 (m, 1H); 8.66-8.62 (m, 1H); 8.02-7.96 (m, 1H); 7.82-7.99 (m, 1H); 7.62-7.57 (m, 2H); 7.56-7.50 (m, 1H); 7.49-7.44 (m, 1H); 6.32 (m, 1H); 3.73 (m, 2H); 1.03 (s, 9H); 0.33 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 163.16; 139.79; 130.11; 129.41; 128.34; 127.73; 127.21; 126.67; 126.07; 125.53; 124.42; 123.91; 123.38; 123.24; 122.96; 104.55; 39.81; 25.68; 18.29; -4.50.

15

## 实施例 6

### 2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-4,7-二甲基茚

将 DBU(3.13 克, 20.5 毫摩尔)加到在苯(30 毫升)中的叔丁基二甲基氯硅烷(2.85 克, 18.9 毫摩尔)和通过 4,7-二甲基茚氧化得到的 4,7-二甲基-2,3-二氢-2-茚酮(2.53 克, 15.8 毫摩尔)的溶液中, 反应混合物在室温下搅拌 2 小时。将混合物用 Et<sub>2</sub>O(50 毫升)稀释, 用水(2 × 50 毫升)、5 % HCl(50 毫升)、水(2 × 50 毫升)洗涤并经硫酸钠干燥。蒸发溶剂后得到溶于戊烷(30 毫升)的黑色油。未反应的原料在 -15 °C 结晶并通过过滤去除。蒸发溶剂得到 3.03 克(69.9%)为橙色油的颇为纯净的标题化合物。

25

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 6.94 (dq,  $^3\text{J}=7.7$  Hz,  $^4\text{J}=0.3$  Hz, 1H); 6.78 (dq,  $^3\text{J}=7.7$  Hz,  $^4\text{J}=0.3$  Hz, 1H); 5.84 (t,  $^4\text{J}=1.1$  Hz, 1H); 3.20 (m, 2H); 2.30 (s, 3H); 2.25 (s, 3H); 1.00 (s, 9H); 0.27 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 162.08; 143.39; 134.89; 129.45; 127.78; 125.49; 123.84; 105.28; 38.80; 25.65; 18.29; 18.21; -4.57.

5 实施例 7

双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚基)乙烷

将 n-BuLi(60.0 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 150.0 毫摩尔)逐滴加到 0 °C、在 THF(150 毫升)中的 2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茚(36.96 克, 150.0 毫摩尔)的溶液中, 将反应混合物在室温下搅拌过夜。然后将所得溶液冷却至 -80 °C, 并用在 THF(50 毫升)中的二溴乙烷(14.09 克, 75.0 毫摩尔)溶液逐滴处理。全部加完后, 将反应混合物在室温下搅拌过夜并用饱和氯化铵溶液(300 毫升)洗涤。将溶剂从有机相中蒸发, 并将产物溶于  $\text{Et}_2\text{O}$ (300 毫升)中, 用水(2 × 200 毫升)洗涤以及经硫酸钠干燥。在 -15 °C 下反复结晶得到 22.54 克(57.9%)为灰白色固体的标题化合物。第一次结晶组分由非对映体纯物质(熔点为 108-110 °C)

15 组成。EIMS(预计值/检测值): 518.3036/518.3028。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 主非对映体): 7.18-7.07 (m, 6H); 6.97 (td,  $^3\text{J}=7.4$  Hz,  $^4\text{J}=1.3$  Hz, 2H); 5.66 (s, 2H); 3.17 (m, 2H); 1.89-1.84 (m, AA', 2H); 1.59-1.54 (m, BB', 2H); 0.94 (s, 18H); 0.23 (s, 6H); 0.21 (s, 6H)。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 主非对映体): 164.96; 144.39; 140.62; 126.50; 122.58; 122.41; 118.74; 104.97; 49.18; 25.67; 24.34; 18.12; -4.68; -4.88。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 次非对映体): 7.17-7.05 (m, 6H); 6.97 (td,  $^3\text{J}=7.4$  Hz,  $^4\text{J}=1.2$  Hz, 2H); 5.63 (s, 2H); 3.21 (m, 2H); 1.76-1.75 (m, 4H); 0.94 (s, 18H); 0.22 (s, 6H); 0.20 (s, 6H)。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , 次非对映体): 165.18; 144.35; 140.68; 126.53; 122.71; 122.35; 118.74; 104.87; 49.04; 25.67; 25.30; 18.14; -4.77。

25

### 实施例 8

#### 双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)乙烷

5 将 n-BuLi(100.0 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 250.0 毫摩尔)逐滴加到 0 °C、在 THF(250 毫升)中的 2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚(68.62 克, 250.0 毫摩尔)的溶液中, 将反应混合物在室温下搅拌过夜。然后将所得溶液冷却至 -80 °C, 并用在 THF(100 毫升)中的二溴乙烷(23.48 克, 125.0 毫摩尔)的溶液逐滴处理。全部加完后, 将反应混合物在室  
10 温下搅拌过夜并用饱和氯化铵溶液(350 毫升)洗涤。将溶剂从有机相中蒸发, 产物溶于 Et<sub>2</sub>O(350 毫升)中, 用水(2 × 300 毫升)洗涤并经硫酸钠干燥。在 -15 °C 下反复结晶得到 37.48 克(52.2%)灰白色晶体的标题化合物。第一次结晶组分由非对映体纯净物组成, 用于光谱鉴定。

EIMS(预计值/检测值): m/e 574.3662/574.3659。

15 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.22-7.07 (m, 6H); 6.97 (td, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 2H); 5.65 (s, 2H); 3.15 (m, 2H); 1.91-1.84 (m, AA', 2H); 1.67 (七峰 <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H); 1.57-1.50 (m, BB', 2H); 0.89 (m, 24H); 0.27 (s, 6H); 0.24 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 164.75; 144.45; 140.58; 126.46; 122.60; 122.33; 118.68; 104.96; 49.24; 33.93; 25.03; 24.32; 20.14; 20.02; 18.51; 18.47; -2.66; -2.95.

20

### 实施例 9

#### 双(2-(环己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)乙烷

25 将 n-BuLi(20.0 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 50.0 毫摩尔)逐滴加到在 THF(150 毫升)中的用冰冷却的 2-(环己基二甲基甲硅烷氧基)茚(13.62 克, 50.0 毫摩尔)的溶液中, 并将反应混合物在室温下搅拌过夜。然后将所得溶液冷却至 -80 °C, 并用在 THF(30 毫升)中的二溴乙烷溶液(4.70 克, 25.0 毫摩尔)逐滴处理。使反应混合物逐渐加热至室

温, 搅拌过夜并用饱和氯化铵溶液(150 毫升)洗涤。将有机相经硫酸钠干燥。将溶剂蒸发, 将所剩余的油溶于 Et<sub>2</sub>O(100 毫升)中。反复结晶得到总收率为 4.03 克(28.2%)的灰白色晶体的标题化合物。第一次结晶组分用于光谱鉴定。 EIMS(预计值/检测值): m/e 570.3349/570.3342。

5

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.19-7.07 (m, 6H); 6.99 (td, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2H); 5.65 (s, 2H); 3.17 (m, 2H); 1.84-1.79 (m, AA', 2H); 1.73 (m, 10H); 1.59-1.54 (m, BB', 2H); 1.20 (m, 10H); 0.84 (m, 2H); 0.22 (s, 6H); 0.22 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 164.98; 144.47; 140.65; 126.51; 122.52; 122.33; 118.72; 104.64; 49.09; 27.72; 26.80; 26.48; 26.37; 24.29; -3.60.

10

#### 实施例 10

#### 双(2-(叔丁基二苯基甲硅烷氧基)苄基)乙烷

将 n-BuLi(35.5 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 88.8 毫摩尔)逐滴加到 0 °C、在 THF(200 毫升)中的 2-(叔丁基二苯基甲硅烷氧基)苄(32.6 克, 88.0 毫摩尔)的溶液中, 并将反应混合物在室温下搅拌过夜。然后  
15 将所得的溶液冷却至-80 °C, 并用在 THF(50 毫升)中的二溴乙烷(8.26 克, 44.0 毫摩尔)溶液逐滴处理。将反应混合物逐渐加热至室温, 搅拌过夜并用饱和氯化铵溶液洗涤 (2 × 300 毫升)。有机相经硫酸钠干燥。蒸发溶剂得到溶于沸腾的 Et<sub>2</sub>O(300 毫升)中的褐色油。冷却至-15 °C 得  
20 到非对映体纯净的白色微晶粉末的标题化合物 13.7 克(40.7%)。

EIMS(预计值/检测值): m/e 766.3662/766.3641。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.78-7.75 (m, 4H); 7.71-7.68 (m, 4H); 7.48-7.33 (m, 12H); 7.22-7.20 (m, 2H); 7.09-7.05 (m, 2H); 6.93-6.88 (m, 4H); 5.28 (s, 2H); 3.36 (m, 2H); 2.21-2.15 (m, AA', 2H); 1.85-1.79 (m, BB', 2H); 1.06 (s, 18H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 164.06; 144.19; 140.54; 135.45;  
25 132.28; 131.91; 130.06; 129.99; 127.84; 127.79; 126.45; 122.65; 122.54; 119.06; 106.81; 49.25; 26.61; 25.10; 19.38.

将母液蒸发至干并溶于沸腾的戊烷(150 毫升)中。浓缩并冷却至-15 °C, 第二次得到富含次非对映体的褐色粉末的标题化合物 1.62 克

(4.8%)(总收率为 45.5 %).

### 实施例 11

双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)二苳并[e,g]苳基)乙烷

5 将 n-BuLi(25.4 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 63.50 毫摩尔)逐滴加到在 THF(80 毫升)中的 2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)二苳并[e,g]苳基(20.00 克, 63.48 毫摩尔)的用冰冷却的溶液中, 并将反应混合物在室温下搅拌 1 小时。在真空中除去溶剂, 加入甲苯(200 毫升)。将所得溶液冷却至 -80 °C, 逐滴加入甲苯(20 毫升)中的二溴乙烷(5.95 克, 31.67  
10 毫摩尔)。将反应混合物逐渐加热至室温, 搅拌过夜并用饱和氯化铵溶液(2 × 100 毫升)洗涤。将有机相经硫酸钠干燥。浓缩和冷却至 -15 °C 得到灰白色固体的标题化合物(900 毫克, 1.25 毫摩尔, 3.9 %).

EIMS(预计值/检测值): m/e 718.3662/718.3659 .

15  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 8.73-8.69 (m, 2H); 8.66 (dt,  $^3\text{J} = 8.2$  Hz,  $^4\text{J} = 0.6$  Hz, 2H); 8.02-7.98 (m, 2H); 7.63-7.58 (m, 6H); 7.42 (ddd,  $^3\text{J} = 8.2$  Hz,  $^3\text{J} = 6.9$  Hz,  $^4\text{J} = 1.3$  Hz, 2H); 7.34 (ddd,  $^3\text{J} = 8.2$  Hz,  $^3\text{J} = 6.9$  Hz,  $^4\text{J} = 1.2$  Hz, 2H); 6.17 (d,  $^4\text{J} = 0.4$  Hz, 2H); 3.57-3.54 (m, 2H); 2.09-2.06 (m, 2H); 1.76-1.73 (m, 2H); 0.72 (s, 18 H); 0.11 (s, 6H); 0.03 (s, 6H).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 166.68; 139.37; 131.67; 130.32; 129.25; 127.93; 127.04; 126.70; 125.91; 125.46; 124.54; 123.61; 123.43; 123.20; 122.97; 102.67; 49.93; 25.48; 23.68; 18.04; -4.82; -5.03.

20

### 实施例 12

双(1-(三甲基甲硅烷基)-2-(叔丁基二甲基硅烷氧基)-3-苳基)乙烷

25 将 n-BuLi(16.1 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 40.2 毫摩尔)逐滴加到 -20 °C、在 THF(100 毫升)中的双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)苳基)乙烷(10.38 克, 20.0 毫摩尔)的溶液中, 将反应混合物在室温下搅拌 3 小时。在 0 °C 将氯代三甲基二烷(6.85 克, 63.0 毫摩尔, 8.0 毫升)逐滴加到所得溶液中。全部加完后, 将反应混合物在室温下搅拌过夜, 并将溶剂蒸发。剩余的橙色固体用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取并经硅藻土过滤。蒸发

溶剂并将产物溶于 Et<sub>2</sub>O(150 毫升)中。浓缩并冷却至 0 °C 得到 10.29 克 (77.6%) 的为 2:1 非对映体的混合物的灰白色晶体的标题化合物。

EIMS(预计值/检测值): m/e 662.3827/662.3834。

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, 主/次

5 非对映体): 7.51-7.49 (m, 2H, 主); 7.42-7.40 (m, 2H, 次); 7.29-7.24 (m, 4+2H, 主/次); 7.22-7.17 (m, 2H, 次); 7.08-7.02 (m, 2+2H, 主/次); 3.29 (s, 1H, 次); 3.27 (s, 1H, 主); 3.00-2.96 (m, AA', 2H, 次); 2.72-2.65 (m, AA'BB', 4H, 主); 2.44-2.40 (m, BB', 2H, 次); 1.02 (s, 18H, 主); 1.01 (s, 18H, 次); 0.20 (s, 6H, 次); 0.19 (s, 6H, 主); 0.10 (s, 6H, 次); 0.05 (s, 6H, 主); 0.02 (s, 18H, 次); 0.01 (s, 18H, 主)。 <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, 主非对映体): 158.32; 144.56; 139.24; 125.09; 122.74; 121.98; 119.89; 118.08; 45.08; 26.14; 24.06; 18.52; -2.39; -3.40; -4.66。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, 次非对映体): 158.08; 144.50; 139.14; 124.97; 122.62; 121.95; 119.95; 118.50; 45.13; 26.14; 23.86; 18.47; -2.29; -3.40; -4.24。

### 15 实施例 13

#### 二甲基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)苄基)硅烷

将 n-BuLi(20.0 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 50.0 毫摩尔)逐滴加到 0 °C、在 Et<sub>2</sub>O(50 毫升)中的 2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)苄(12.32 克, 50.0 毫摩尔)的溶液中,并在室温下将反应混合物搅拌过液。然后  
20 将所得的溶液逐滴加到 0 °C、在 Et<sub>2</sub>O(25 毫升)中的二甲基二氯硅烷(3.03 毫升, 25.0 毫摩尔)的溶液中。在室温下将反应混合物搅拌过夜,用饱和氯化铵溶液(150 毫升)、水(3 × 100 毫升)洗涤并经硫酸钠干燥。蒸发溶剂得到红色油,将其溶于 1:1 MeOH 和丙酮混合物中。浓缩和冷却至 -30 °C 得到为淡黄色晶体的 5.78 克(42.1%)标题化合物。第一次  
25 产物全部由外消旋的非对映体组成。 EIMS(预计值/检测值): m/e 548.2962/548.2958。熔点: 92-94 °C。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.22-7.14 (m, 6H); 6.98 (td, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 2H); 5.85 (s, 2H); 3.99 (s, 2H); 0.97 (s, 18H); 0.34 (s, 6H); 0.28 (s, 6H); -0.23 (s, 6H)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 164.96; 144.44; 137.55; 125.13; 122.75; 121.41;

118.83; 104.00; 43.06; 25.77; 18.20; -4.34; -4.88; -6.99.

5 含油残余物用冷的 MeOH(3 × 50 毫升)、冷的戊烷(50 毫升)充分洗涤并在真空中干燥,得到为红色油的极纯净的 3.47 克(24.8%)内消旋非对映体(总收率为 66.9%).

#### 实施例 14

##### 二甲基双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚基)硅烷

10 将 n-BuLi(52.4 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 130.9 毫摩尔)逐滴加到 0 °C、在 Et<sub>2</sub>O(120 毫升)中的 2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茚(35.58 克, 129.6 毫摩尔)的溶液中,并在室温下将反应混合物搅拌过夜。然后将所得的溶液逐滴加到 0 °C、在 Et<sub>2</sub>O(50 毫升)中的二甲基二氯硅烷溶液(7.9 毫升, 64.8 毫摩尔)中。将反应混合物在室温下搅拌过夜,并用饱和氯化铵溶液(300 毫升)、水(2 × 200 毫升)洗涤,经硫酸钠干燥。  
15 蒸发溶剂得到红色油,将其溶于 MeOH 和丙酮的 4:1 混合物中。浓缩和冷却至 -30 °C 得到白色粉末的 11.67 克(29.7%)的标题化合物。结晶的第一次产物全部由外消旋的非对映体组成。EIMS(预计值/检测值): m/e 604.3588/604.3585。

20 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.22-7.13 (m, 6H); 6.98 (td, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 2H); 5.85 (s, 2H); 3.99 (s, 2H); 1.72 (七峰 <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H); 0.94 (s, 6H); 0.94 (s, 6H); 0.90 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H); 0.89 (d, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 6H); 0.38 (s, 6H); 0.34 (s, 6H); -0.23 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 164.87; 144.49; 137.53; 125.13; 122.86; 121.38; 118.84; 104.26; 43.15; 33.76; 25.19; 20.17; 20.08; 18.54; 18.45; -2.30; -2.75; -6.73.

25 将含油残余物用冷的 MeOH(3 × 100 毫升)洗涤并在真空中干燥,得到为红色油的极纯净的 14.02 克(35.8%)的内消旋非对映体(总收率为 65.5%).

### 实施例 15

#### 二氯化[双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)二苳并[e,g]苳基)]锆

将 n-BuLi(7.9 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 19.7 毫摩尔)逐滴加到  
在 -20 °C、THF(50 毫升)中的 2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)二苳并[e,g]  
5 苳(6.83 克, 19.7 毫摩尔)的溶液中, 使所得的红色溶液加热至室温并  
通过套管加到在 THF(50 毫升)中的 ZrCl<sub>4</sub>(2.24 克, 9.6 毫摩尔)的溶液  
中。将反应混合物回流 20 小时。蒸发 THF 得到一种固体, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(50  
毫升)萃取并经硅藻土过滤以去除氯化锂。蒸发 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 得到红色含油  
固体, 用 Et<sub>2</sub>O(2 × 50 毫升)洗涤得到淡绿色粉末状的 2.97 克(34.0%)  
10 标题化合物。在标题化合物的 EIMS 质谱中, 在适当的同位素比为  
m/e=850-859 处观察到组成 C<sub>46</sub>H<sub>50</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub><sup>+</sup>的母离子。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 8.45 (m, 4H);  
7.66 (m, 4H); 7.50-7.41 (m, 8H); 6.24 (s, 4H); 1.08 (s, 18H); 0.34 (s, 12H). <sup>13</sup>C  
NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 153.11; 129.88; 129.02; 128.21; 128.13; 126.95; 126.82; 124.25;  
15 123.37; 118.32; 97.22; 25.80; 18.48; -4.12.

### 实施例 16

#### 二氯化外消旋-[1,2-亚乙基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)苳基)]锆

将 n-BuLi(8.3 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 20.7 毫摩尔)逐滴加到  
在 THF(50 毫升)中的双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)苳基)乙烷(5.37  
20 克, 10.3 毫摩尔)的用冰冷却的溶液中, 并将反应混合物在室温下搅拌  
过夜。然后通过套管将所得的灰黄色悬浮液加到在 THF(20 毫升)中的  
-80 °C 的 ZrCl<sub>4</sub>(2.41 克, 10.3 毫摩尔)的悬浮液中。将反应混合物逐渐  
加热至室温并搅拌过夜。蒸发溶剂得到黄色固体, 用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(150 毫升)  
萃取并经硅藻土过滤以除去氯化锂。浓缩并冷却至 -30 °C 得到黄色微晶  
25 固体的 1.47 克(21.0%)标题化合物。在标题化合物的 EIMS 质谱中, 在  
适当的同位素比为 m/e=676-684 处观察到组成 C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub><sup>+</sup>的母  
离子。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 7.64 (dq,  $J = 8.6$  Hz, 1.9 Hz, 0.9 Hz, 2H); 7.31-7.27 (m, 4H); 7.07-7.03 (m, 2H); 5.93 (d,  $J = 0.8$  Hz, 2H); 4.01-3.90 (m, AA', 2H); 3.58-3.47 (m, BB', 2H); 1.00 (s, 18H); 0.20 (s, 6H); 0.19 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 150.12; 126.17; 125.14; 124.86; 124.79; 123.35; 116.99; 108.54; 98.61; 26.30; 25.80; 18.61; -3.94; -4.27.

5 实施例 17

二氯化外消旋-[1,2-亚乙基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-4,5,6,7-四氢茛基)]锆

将在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (150 毫升)中的二氯化外消旋-[1,2-亚乙基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茛基)]锆(1.00 克, 1.47 毫摩尔)和  $\text{PtO}_2$ (20 毫克)的混合物在 70 巴的搅拌反应器中氢化 16 小时。将淡绿色的悬浮液经硅藻土过滤, 并将溶剂蒸发掉。将残余物溶于己烷(50 毫升)中并冷却至  $0^\circ\text{C}$  得到为淡绿色微晶固体的 0.80 克(79.2 %)标题化合物。在标题化合物的 EIMS 质谱中, 在适当的同位素比  $m/e=684-692$  处观察到组成  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{Si}_2\text{O}_2\text{ZrCl}_2^+$  的母离子。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 5.69 (s, 2H); 3.39-3.29 (m, AA', 2H); 3.04-2.97 (m, 2H); 2.85-2.77 (m, 2H); 2.73-2.64 (m, BB', 2H); 2.48-2.34 (m, 4H); 1.90-1.70 (m, 4H); 1.59-1.42 (m, 4H); 0.92 (s, 18H); 0.20 (s, 6H); 0.16 (s, 6H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ ): 142.24; 127.66; 117.29; 114.18; 106.45; 25.46; 24.46; 23.80; 22.05; 21.92; 21.75; 18.10; -4.09; -4.65.

20 实施例 18

二氯化外消旋-1,2-亚乙基双(2-叔丁基二甲基甲硅烷氧基-1-茛基)铪

将  $n\text{-BuLi}$ (16.1 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 40.2 毫摩尔)逐滴加到  $0^\circ\text{C}$ 、在 THF(80 毫升)中的双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茛基)乙烷(10.38 克, 20.0 毫摩尔)的溶液中, 并将反应混合物在室温下搅拌过夜。将溶剂在真空中除去并将所得的灰白色粉末与  $\text{HfCl}_4$ (6.41 克, 20.0 毫摩尔)混合。将混合物冷却至  $-80^\circ\text{C}$ , 加入预冷的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (150 毫升)。将浅黄色的悬浮液逐渐加热至室温, 搅拌过夜并经硅藻土过滤除去氯化铷。浓缩并冷却至  $-30^\circ\text{C}$  得到浅黄色微晶固体的 1.96 克(12.8 %)标题

化合物。在标题化合物的 EIMS 质谱中, 在适当的同位素比为  $m/e=760-774$  处观察到组成  $C_{32}H_{44}Si_2O_2HfCl_2^+$  的母离子。

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ ): 7.64 (dq,  $J = 8.5$  Hz, 1.8 Hz, 1.0 Hz, 2H); 7.34-7.25 (m, 4H); 7.05-7.01 (m, 2H); 5.86 (d,  $^4J = 0.7$  Hz, 2H); 4.02-3.92 (AA', 2H); 3.71-3.61 (BB', 2H); 1.02 (s, 18H); 0.22 (s, 6H); 0.21 (s, 6H).  $^{13}C$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ ): 148.64; 126.19; 124.97; 124.35; 124.30; 123.49; 115.47; 105.37; 96.46; 25.84; 25.52; 18.62; -3.92; -4.26.

### 实施例 19

10 二氯化外消旋-[1,2-亚乙基双(2-叔己基二甲基甲硅烷氧基)茛基]锆

将 n-BuLi(16.0 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 40.0 毫摩尔)逐滴加到在 THF(100 毫升)中的双(2-(叔己基二甲基甲硅烷氧基)茛基)乙烷(11.50 克, 20.0 毫摩尔)的用冰冷却的溶液中, 并将反应混合物在室温下搅拌过夜。然后将所得的灰黄色悬浮液经套管加到  $-80^\circ C$ 、在 THF(25 毫升)中的  $ZrCl_4$ (4.66 克, 20.0 毫摩尔)的悬浮液中。将反应混合物逐渐加热至室温并搅拌过夜。蒸发溶剂得到黄色固体, 用  $CH_2Cl_2$ (150 毫升)萃取并经硅藻土过滤以除去氯化锂。浓缩和冷却至  $-30^\circ C$  得到为黄色微晶固体的 3.25 克(22.1 %)的标题化合物。在环境温度下从饱和的甲苯溶液中得到用于 X-射线衍射的单晶体。在标题化合物的 EIMS 质

15 20 谱中, 在适当的同位素比为  $m/e=732-740$  处观察到组成

$C_{36}H_{52}Si_2O_2ZrCl_2^+$  的母离子。  
 $^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ ): 7.66 (dq,  $J = 8.6$  Hz, 1.8 Hz, 1.0 Hz, 2H); 7.35-7.29 (m, 4H); 7.08-7.04 (m, 2H); 5.95 (d,  $^4J = 0.6$  Hz, 2H); 4.04-3.94 (m, AA', 2H); 3.56-3.46 (m, BB', 2H); 1.74 (七峰  $^3J = 6.8$  Hz, 2H); 0.99 (s, 6H); 0.97 (s, 6H); 0.95 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H); 0.94 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H); 0.26 (s, 6H); 0.25 (s, 6H).  $^{13}C$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ ): 150.48; 126.13; 125.18; 125.10; 124.85; 123.32; 116.94; 98.53; 34.22; 26.41; 25.84; 20.35; 20.14; 18.80; 18.64; -1.62; -2.01

25

## 实施例 20

二氯化外消旋-和内消旋-[二甲基亚甲硅基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茛基)]锆

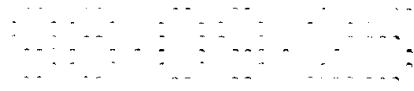
5 将 n-BuLi(16.0 毫升在己烷中的 2.5M 溶液, 40.0 毫摩尔)逐滴加到 0 °C、在 Et<sub>2</sub>O(40 毫升)中的二甲基双(2-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)茛基)硅烷(10.98 克, 20.0 毫摩尔)的溶液中, 并将反应混合物在室温下搅拌过夜。在真空中除去溶剂, 得到灰白色粉末, 将其与 ZrCl<sub>4</sub>(4.66 10 克, 20 毫摩尔)混合。将混合物冷却至 -80 °C, 加入预冷的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(150 毫升)。将浅黄色的悬浮液逐渐加热至室温, 搅拌过夜并经硅藻土过滤以除去氯化锂。浓缩并冷却至 -30 °C 得到亮黄色粉末的 7.95 克(56.0 %)的极纯净的标题化合物的约 2:1 外消旋/内消旋混合物。在标题化合物的 EIMS 质谱中, 在适当的同位素比为 m/e=706-714 处观察到组成 15 C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub><sup>+</sup>的母离子。通过在 THF 溶液中进行反应, 然后除去 LiCl 并且从 Et<sub>2</sub>O 中结晶得到少量标题化合物的极纯净外消旋非对映体。

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, 外消旋): 7.47-7.44 (m, 2H); 7.37-7.27 (m, 4H); 6.91-6.87 (m, 2H); 6.22 (d, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 2H); 1.19 (s, 6H); 0.92 (s, 18H); 0.27 (s, 6H); 0.21 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, 外消旋): 155.89; 128.69; 127.13; 126.84; 125.07; 124.94; 119.69; 104.50; 73.22; 26.12; 20 19.23; 1.04; -3.36; -3.87.

## 聚合试验

### 25 实施例 21

聚合反应在 0.5 升 Büchi 玻璃高压釜、200 毫升甲苯中进行。在一般的操作中, 将一半的 MAO/甲苯溶液加到反应器中并搅拌 5 分钟以减少反应器中的杂质。在一平行的方法中, 将 10-15 μmmol 的茂金



属溶于剩余的一半 MAO/甲苯溶液中，并在 25 °C 预活化 5 分钟。将催化剂/活化剂混合物送入反应器，通过将烯烃单体引入而开始聚合。20 或 60 分钟后，加入乙醇或甲醇停止聚合。用乙醇/HCl 或甲醇/HCl 洗涤后分析聚合物。

5 甲基铝噻烷(MAO)以 29.3 % (重量)甲苯溶液的形式使用(总 Al 为 13.1 % (w/w), 以 TMA 的 Al 为 3.50 % (w/w))。高纯度的乙烯和丙烯(99.5 %)用作单体。

结果示于下表 1 中。

10 表 1

催化剂实例	聚合温度	压力 巴	Al:Zr	活性 千克PP/摩尔	Mw	Mw/Mn
1 *)	0	1.30	3000:1	500	33100	1.9
15 1	20	2.00	3000:1	5300	19000	2.4
1	40	2.70	3000:1	9000	9200	2.7
1	60	3.40	3000:1	7000	7000	2.9
1	80	4.10	3000:1	3500	3400	2.6
1	40	2.70	50:1	200	27700	1.8
1	40	2.70	250:1	8500	17700	2.1
1	40	2.70	500:1	9900	15900	2.2
20 1	40	2.70	1000:1	9400	13500	2.4
1	40	2.70	10000:1	10200	4600	2.3
2 **)	20	2.00	3000:1	20	123000	2.1
2	40	2.70	3000:1	150	37800	1.8
2	60	3.40	3000.1	500	12600	1.8

25

- 5           \*) 1 指催化剂外消旋-[Et-(2-(t-BuMe<sub>2</sub>SiO)Ind)]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>  
           \*\*) 2 指催化剂外消旋-[Et-(2-(t-BuMe<sub>2</sub>SiO)Ind)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

### 实施例 22

根据实施例 21 使丙烯聚合。其条件及结果示于下表 2 中。

10

表 2

	茂金属	活性 千克 PP/摩尔 Zr/h)	M <sub>w</sub> 克/(摩尔)	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	T <sub>m</sub> °C
	外消旋-Et[2-(t-BuMe <sub>2</sub> SiO)Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	5300	19900	2.4	148
15	外消旋-Et[叔己基 Me <sub>2</sub> SiO)Ind] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2700	16100	2.1	146
	外消旋-Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	2300	53200	2.0	146
	外消旋-Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	800	33000	2.0	138

T<sub>聚合</sub> = 20 °C; p = 2.0 巴,

聚合时间 = 60 分钟; Al:Zr = 3000:1

20

### 实施例 23

具有[茂金属]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>催化剂体系的聚合反应在使用三乙基氧化铝(TEA)作为杂质净化剂以及-20 °C及 2.0 巴丙烯压力下进行。在一般的操作中将 0.3 克的 TEA 与 50 毫升甲苯一起搅拌, 然后加入 5 微摩尔的茂金属。通过注射管加入阳离子成形剂(14 微摩尔)。60 分钟

25 后, 加入乙醇或甲醇停止聚合。聚合物在用乙醇/HCl 或甲醇/HCl 洗涤后进行分析。

其条件及结果示于下表 3 中。

表 3

茂金属	活性 千克 PP/摩尔 M/h	[mm] (%)	[mmmm] (%)
[外消旋-Et[2-(t-BuMe <sub>2</sub> SiO)Ind] <sub>2</sub> ZrMe] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	7500	96.0	95.3
[外消旋-Et(Ind) <sub>2</sub> ZrMe] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	4600	94.9	93.7
[外消旋-Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrMe] <sup>+</sup> [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	4600	95.7	94.9

温度 = -20 °C; 聚合时间 = 20 分钟

实施例 24

如上述使乙烯聚合。结果示于下表 4 中。

10 表 4: 用在甲苯中的 Et[茚基 OSiMe<sub>2</sub>tBu]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO 和 Me<sub>2</sub>Si[茚基 H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/(参照) 催化剂体系 (Al:Zr=3000:1; 单体压力=2 巴) 使乙烯聚合

试验	催化剂	活性 kg PE mol Zr/h	T <sub>p</sub> °C	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub>	T <sub>m</sub> °C	结晶 %
15 1	Et[IndOSiMe <sub>2</sub> tBu] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	6900	80	14700	3.8	126	65
2	Me <sub>2</sub> Si[IndH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	6400	80	55800	2.0	134	69

实施例 25

20 聚合反应在 2.0 升 Büchi 高压釜中的 1300 毫升戊烷中进行。将具有 Al/Zr=200、在甲苯中的  $\dot{A}BO_3$  (外消旋-Et[2-(叔丁基 Me<sub>2</sub>SiO)茚基]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>) 和 MAO 的配合物溶液导入反应器中。茂金属的量为 2.5 微摩尔。加入催化剂配合物溶液后, 将聚合反应器加热至 70 °C 的聚合温度。反应开始时, 将 5 巴分压的乙烯送入聚合反应器中开始反应。聚合 30 分钟后, 关闭乙烯进气阀停止反应, 并从反应器中释放出过压。

25 聚合 30 分钟后, 聚合物的收率为 120 克聚合物, 催化剂活性为 526 千克 HD-PE/克.Zr.小时。

实施例 26

聚合反应在 2.0 升 Büchi 高压釜中的 1300 毫升戊烷中进行。将具有 Al/Zr=200、在甲苯中的 ABO<sub>3</sub>(外消旋-Et[2-(叔丁基 Me<sub>2</sub>SiO)茛基]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)和 MAO 的配合物溶液导入反应器中。茂金属的量为 1.25 微摩尔。加入催化剂配合物溶液后，将聚合反应器加热至 70 °C 的聚合温度。反应开始时，将 5 巴分压的乙烯送入聚合反应器中开始反应。聚合 30 分钟后，关闭乙烯进气阀停止反应，并从反应器中释放出过压。

聚合 30 分钟后，聚合物的收率为 103 克聚合物，催化剂活性为 903 千克 HD-PE/克.Zr.小时。

10

#### 实施例 27

聚合反应在 2.0 升 Büchi 高压釜中的 1300 毫升戊烷中进行。将具有 Al/Zr=100、在甲苯中的 ABO<sub>3</sub>(外消旋-Et[2-(叔丁基 Me<sub>2</sub>SiO)茛基]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)和 MAO 的配合物溶液导入反应器中。茂金属的量为 0.63 微摩尔。加入催化剂配合物溶液后，将聚合反应器加热至 70 °C 的聚合温度。反应开始时，将 5 巴分压的乙烯送入聚合反应器中开始反应。聚合 30 分钟后，关闭乙烯进气阀停止反应，并从反应器中释放出过压。

15

聚合 30 分钟后，聚合物的收率为 96 克聚合物，催化剂活性为 1670 千克 HD-PE/克.Zr.小时。

20

#### 实施例 28

聚合反应在 2.0 升 Büchi 高压釜中的 1300 毫升戊烷中进行。将具有 Al/Zr=100、在甲苯中的 ABO<sub>3</sub>(外消旋-Et[2-(叔丁基 Me<sub>2</sub>SiO)茛基]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)和 MAO 的配合物溶液导入反应器中。茂金属的量为 0.6 微摩尔。加入催化剂配合物溶液后，将聚合反应器加热至 70 °C 的聚合温度。反应开始时，将 5 巴分压的乙烯送入聚合反应器中开始反应。聚合 30 分钟后，关闭乙烯进气阀停止反应，并从反应器中释放出过压。

25

聚合 30 分钟后，聚合物的收率为 12 克聚合物，催化剂活性为 435

千克 HD-PE/克.Zr.小时。

### 实施例 29

5 聚合反应在 2.0 升 Büchi 高压釜中的 1300 毫升戊烷中进行。将具有 Al/Zr=200、在甲苯中的 ABO<sub>3</sub>(外消旋-Et[2-(叔丁基 Me<sub>2</sub>SiO)茛基]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)和 MAO 的配合物溶液导入反应器中。茂金属的量为 0.6 微摩尔。加入催化剂配合物溶液后，将聚合反应器加热至 70 °C 的聚合温度。反应开始时，将 5 巴分压的乙烯送入聚合反应器中开始反应。聚合 30 分钟后，关闭乙烯进气阀停止反应，并从反应器中释放出过压。

10 聚合 30 分钟后，聚合物的收率为 27 克聚合物，催化剂活性为 936 千克 HD-PE/克.Zr.小时。

### 实施例 30

15 聚合反应在 2.0 升 Büchi 高压釜中的 1300 毫升戊烷中进行。将具有 Al/Zr=500、在甲苯中的 ABO<sub>3</sub>(外消旋-Et[2-(叔丁基 Me<sub>2</sub>SiO)茛基]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)和 MAO 的配合物溶液导入反应器中。茂金属的量为 0.6 微摩尔。送入催化剂配合物溶液后，将聚合反应器加热至 70 °C 的聚合温度。反应开始时，将 5 巴分压的乙烯送入聚合反应器中开始反应。聚合 30 分钟后，关闭乙烯进气阀停止反应，并从反应器中释放出过压。

20 聚合 30 分钟后，聚合物的收率为 73 克聚合物，催化剂活性为 2534 千克 HD-PE/克.Zr.小时。

### 比较实施例 1

25 聚合反应在 2.0 升 Büchi 高压釜中的 1300 毫升戊烷中进行。将具有 Al/Zr=100、在甲苯中的 TA 2677(Et[1-茛基]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)和 MAO 的配合物溶液导入反应器中。茂金属的量为 0.65 微摩尔。加入催化剂配合物溶液后，将聚合反应器加热至 70 °C 的聚合温度。反应开始时，将 5 巴分压的乙烯送入聚合反应器中开始反应。聚合 30 分钟后，关闭乙烯

进气阀停止反应，并从反应器中释放出过压。

聚合 30 分钟后，聚合物的收率为 9 克聚合物，催化剂活性为 151 千克 HD-PE/克.Zr.小时。

5

### 比较实施例 2

聚合反应在 2.0 升 Büchi 高压釜中的 1300 毫升戊烷中进行。将具有 Al/Zr=200、在甲苯中的 TA 2677( $\text{Et}[\text{1-茚基}]_2\text{ZrCl}_2$ )和 MAO 的配合物溶液导入反应器中。茂金属的量为 0.65 微摩尔。加入催化剂配合物溶液后，将聚合反应器加热至 70 °C 的聚合温度。反应开始时，将 5 巴分压的乙烯送入聚合反应器中开始反应。聚合 30 分钟后，关闭乙烯进气阀停止反应，并将过压从反应器中释放出来。

聚合 30 分钟后，聚合物的收率为 27 克聚合物，催化剂活性为 455 千克 HD-PE/克.Zr.小时。

15

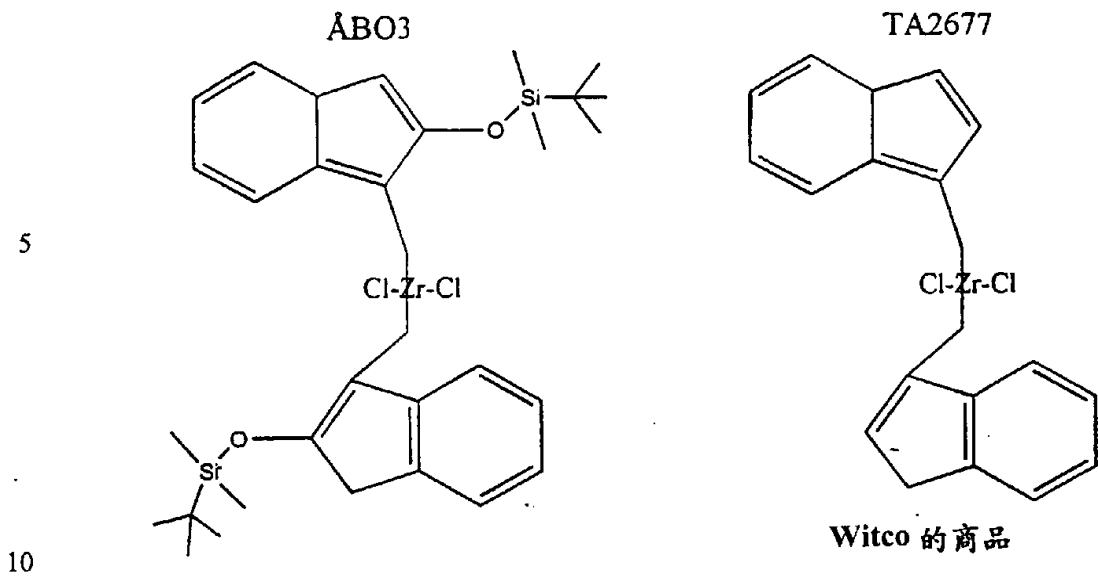
### 比较实施例 3

聚合反应在 2.0 升 Büchi 高压釜中的 1300 毫升戊烷中进行。将具有 Al/Zr=500、在甲苯中的 TA 2677( $\text{Et}[\text{1-茚基}]_2\text{ZrCl}_2$ )和 MAO 的配合物溶液导入反应器中。茂金属的量为 0.65 微摩尔。加入催化剂配合物溶液后，将聚合反应器加热至 70 °C 的聚合温度。反应开始时，将 5 巴分压的乙烯送入聚合反应器中开始反应。聚合 30 分钟后，关闭乙烯进气阀停止反应，并从反应器中释放出过压。

聚合 30 分钟后，聚合物的收率为 25 克聚合物，催化剂活性为 421 千克 HD-PE/克.Zr.小时。

25

用于各实验中的化学药品的说明



5  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
10

MAO: Albemarle 生产的 30 % (重量) 甲基铝噁烷的甲苯溶液。  
 戊烷: 聚合级超纯戊烷,  $H_2O$  和  $O_2 \ll 1.0$  ppm。  
 乙烯: 聚合级,  $H_2O$  和  $O_2 \ll 1.0$  ppm。  
 将聚合实施例 28-30 与先有技术的聚合比较实施例 1-3 相比较。  
 其结果示于表 5 中。

15

**表 5**      ÅBO3 和 TA 2677 的比较

化合物	ÅBO3			TA2677		
浓度	0.6			0.65		
Al/Zr (mol/mol)	100	200	500	100	200	500
介质	戊烷					
乙烯	5 巴					
温度 °C	70					
收率 (g)	12	27	73	9	27	25
活性 kgHD-PE/克催化剂·小时	435	936	2534	151	455	521
Mw		205000	114000	101000	128000	124000
D		4.0	2.8	2.9	3.4	2.8

20  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
25

图 1 甲硅烷氧基取代对金属核心的活性影响的比较

