



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107721797 A

(43)申请公布日 2018.02.23

(21)申请号 201711094062.3

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2012.12.13

C07C 1/32(2006.01)

(30)优先权数据

C07C 13/465(2006.01)

11009973.6 2011.12.19 EP

C07F 17/00(2006.01)

(62)分案原申请数据

201280068063.X 2012.12.13

(71)申请人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72)发明人 A·H·阿尔-汉迈迪

A·阿布拉卡巴 C·格尔

H·奥特

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

权利要求书4页 说明书20页

(54)发明名称

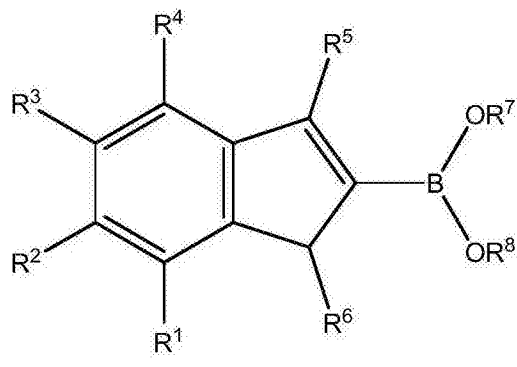
用于制备茂金属络合物的方法

(57)摘要

本发明涉及一种方法,其包含以下步骤:(a)在Pd催化剂双(三苯基膦)二氯化钯(PPh_3)₂PdCl₂)和碱的存在下使2-茚基硼酸(酯)与溴取代化合物反应以形成相应桥联双(茚基)配体。在2-茚基硼酸(酯)为2-茚基硼酸的频哪醇酯的情况下,本发明的方法还可以包含以下步骤:在Pd催化剂和碱的存在下使2-溴茚化合物与频哪醇硼烷反应,以形成相应2-茚基频哪基硼烷化合物。在此情况下,本发明提供一种制备桥联双(茚基)配体的改善的和容易的两步骤方法,其在使用Pd催化剂双(三苯基膦)二氯化钯(PPh_3)₂PdCl₂)时在商业上极有吸引力。桥联双(茚基)配体可以适合用于茂金属络合物例如2,2'-双(2-茚基)联苯ZrCl₂和1,2-双(2-茚基)苯ZrCl₂的制备。这些茂金属络合物可以用于任选地在助催化剂的存在下聚合一种或多种 α -烯烃、优选用于聚合乙烯。

1. 用于制备桥联双(茚基)配体的方法,其包括以下步骤:

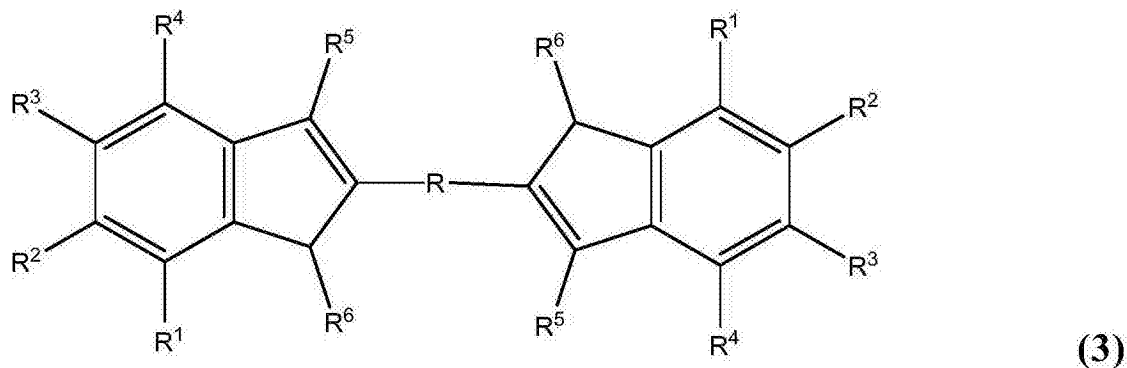
在溶剂中在双(三苯基膦)二氯化钡和碱的存在下使式(1)的2-茚基硼酸或其酯与式(2)的溴取代化合物反应,以形成式(3)的相应的桥联双(茚基)配体,



其中 R^7 和 R^8 各自独立地代表H、1至6个C原子的烷基或其中 R^7 和 R^8 与它们结合至的O原子一起形成环,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 各自独立地代表H、具有1-20个C-原子的烃基、卤素基、具有1-6个C-原子的烷氧基、烷基硫醚、胺基、含Si或B的基团或含P的基团,

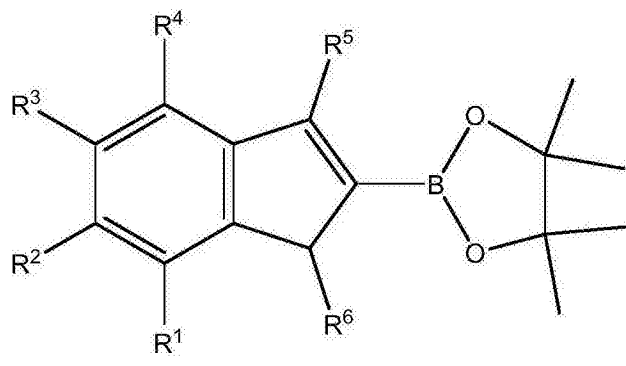


其中R代表桥联基团,其含有至少两个 sp^2 -杂化碳原子,所述碳原子以2位结合到茚基,由此,R代表联苯亚基,



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 如上文所述并且其中R代表联苯亚基。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中 R^7 和 R^8 可与它们结合至的O原子一起形成环,使得式(1)的2-茚基硼酸(酯)由式(8)的2-茚基频哪基硼烷表示,



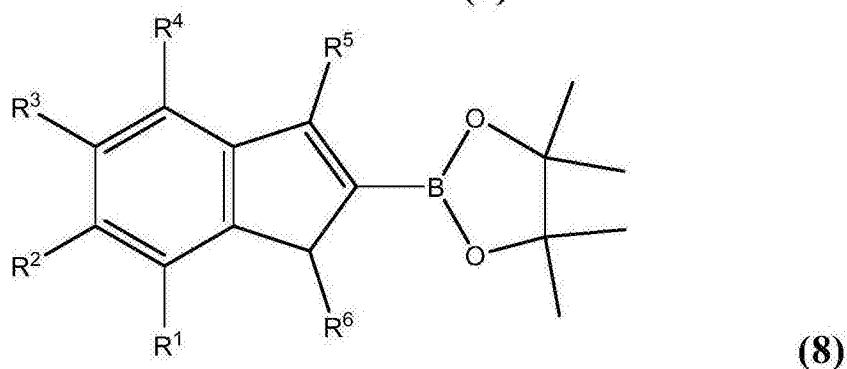
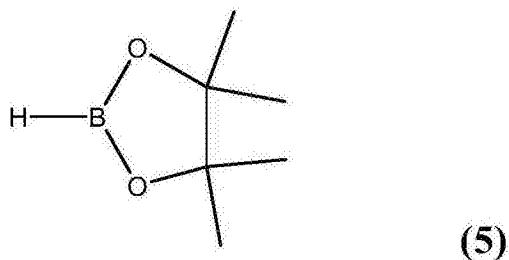
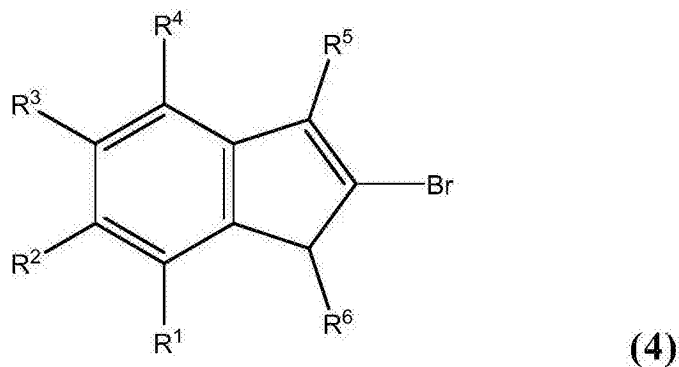
其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地代表H、具有1-20个C-原子的烃基、卤素基、具有1-6个C-原子的烷氧基、烷基硫醚、胺基、含Si或B的基团或含P的基团。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中碱为三乙胺(Et_3N)。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所用的溶剂为二噁烷。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 均代表H。

6. 根据权利要求2所述的方法,其还包括以下步骤:在溶剂中在Pd催化剂和碱的存在下使式(4)的2-溴茚化合物与式(5)表示的频哪醇硼烷反应,以形成式(8)的相应2-茚基频哪基硼烷化合物,



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地代表H、具有1-20个C-原子的烃基、卤素基、具有1-6个C-原子的烷氧基、烷基硫醚、胺基、含Si或B的基团或含P的基团。

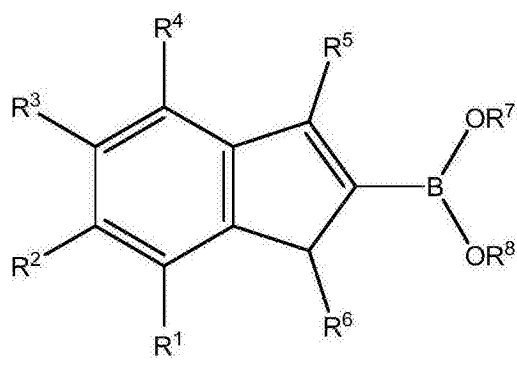
7. 根据权利要求6所述的方法,其中在式(8)的2-茚基频哪基硼烷化合物的制备中,双(三苯基膦)二氯化钯($(PPh_3)_2PdCl_2$)用作Pd催化剂。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中在式(8)的2-茚基频哪基硼烷化合物的制备中, K_3PO_4 用作碱。

9. 根据权利要求6所述的方法,其中在式(8)的2-茚基频哪基硼烷化合物的制备中所用的溶剂为四氢呋喃。

10. 一种方法,其包括以下步骤:

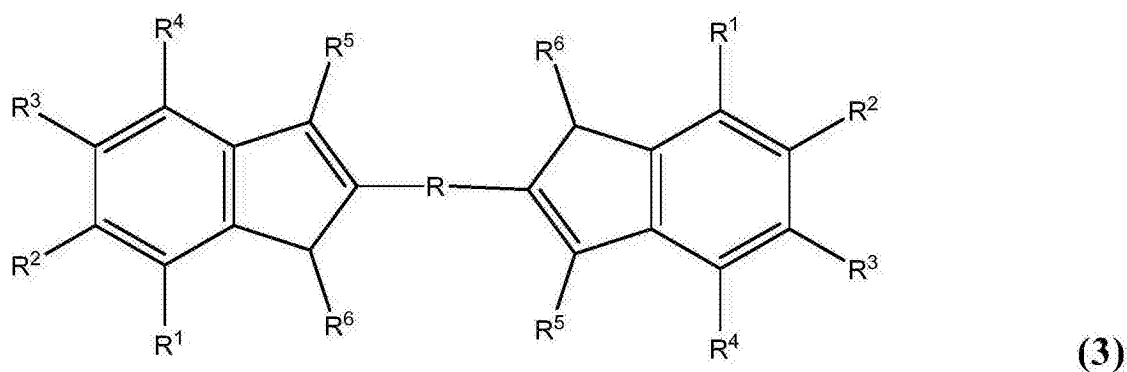
在溶剂中在双(三苯基膦)二氯化钯和碱的存在下使式(1)的2-茚基硼酸或其酯与式(2)的溴取代化合物反应,以形成式(3)的相应的桥联双(茚基)配体,



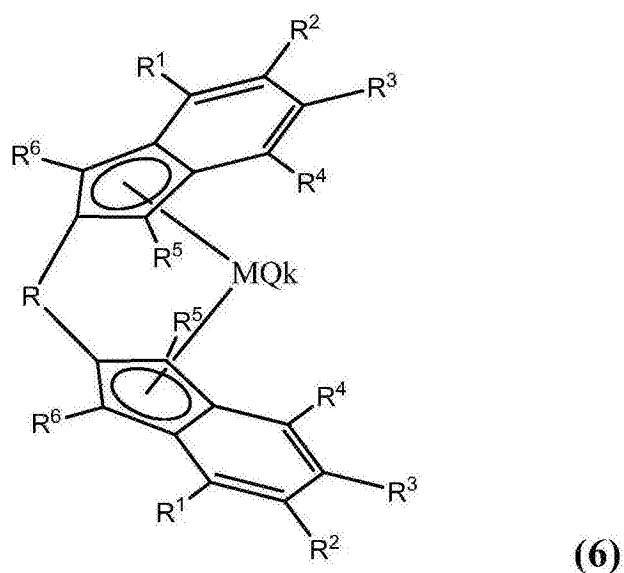
其中 R^7 和 R^8 各自独立地代表H、1至6个C原子的烷基或其中 R^7 和 R^8 与它们结合至的O原子一起形成环,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 各自独立地代表H、具有1-20个C-原子的烃基、卤素基、具有1-6个C-原子的烷氧基、烷基硫醚、胺基、含Si或B的基团或含P的基团,



其中R代表桥联基团,其含有至少两个sp²-杂化碳原子,所述碳原子以2位结合到茚基,由此,R代表联苯亚基,



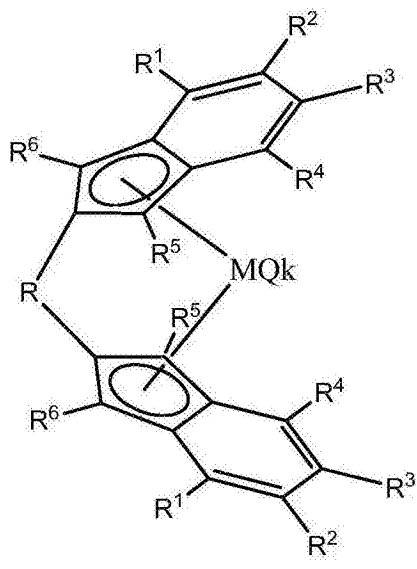
其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 如上文所述并且其中R代表联苯亚基;和
将式(3)的桥联双(茚基)配体转化成式(6)的相应的茂金属络合物,



其中M代表来自镧系元素族或元素周期表3族、4族、5族或6族的过渡金属,
其中Q代表连接至M的阴离子配体,
其中k为整数并且代表阴离子配体的数目,

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地代表H、具有1-20个C-原子的烃基、卤素基、具有1-6个C-原子的烷氧基、烷基硫醚、胺基、含Si或B的基团或含P的基团,并且R如权利要求1中所述。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中使用金属有机化合物、胺、金属氢化物、碱金属或碱土金属将式(3)的桥联双(茚基)配体转化成其相应双阴离子并且所形成的双阴离子用过渡金属M的化合物进行金属转移,以形成式(6)的相应茂金属络合物,



(6)

其中M代表来自镧系元素族或元素周期表3族、4族、5族或6族的过渡金属,

其中Q代表接至M的阴离子配体,

其中k为整数并且代表阴离子配体的数目,

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地代表H、具有1-20个C-原子的烃基、卤素基、具有1-6个C-原子的烷氧基、烷基硫醚、胺基、含Si或B的基团或含P的基团,并且R如权利要求1中所述。

用于制备茂金属络合物的方法

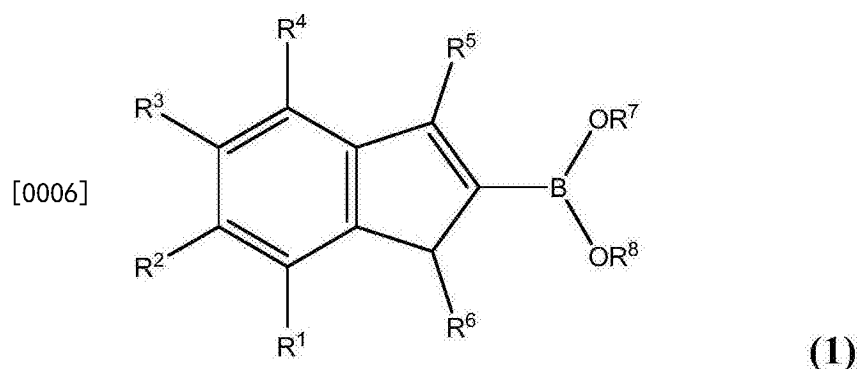
[0001] 本申请是申请日为2012年12月13日、申请号为201280068063.X、发明名称为“用于制备茂金属络合物的方法”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种用于制备茂金属络合物的方法，特别地，本发明涉及一种用于制备桥联双(茚基)配体的方法，所述配体可以用于制备茂金属络合物，涉及通过所述方法获得或可获得的茂金属络合物以及涉及聚烯烃聚合中因此获得或可获得的茂金属络合物的用途。

[0003] 具有桥联双(茚基)配体的茂金属络合物经证明，在用铝氧烷助催化剂活化之后，在 α -烯烃如乙烯的聚合中为高度活性。然而，在这些茂金属络合物的合成中所用的配体的已知合成法是使人厌烦的，因为它们需要商业上无吸引力的化合物。E.G. Ijpeji等人，A Suzuki coupling based route to 2,2'-bis(2-indenyl)biphenyl derivatives, J.Org.Chem., 2002, 67, 167描述用于制备桥联双(茚基)配体的多个方法。这些合理路径中的许多并不成功，并且仅一个产生所需的配体前体2,2'-双(2-茚基)联苯的反应。然而，该途径利用昂贵催化剂Pd(PPh₃)₄并且仅对最后步骤，Ijpeji, E.G.等人获得的该途径的收率为仅79%。

[0004] 因此，本发明的目的为提供用于制备桥联双(茚基)配体的改善的方法。本发明的另一个目的为提供用于用桥联双(茚基)配体制备茂金属络合物的改善的方法。

[0005] 通过一种方法实现此目的，该方法包括以下步骤：在双(三苯基膦)二氯化钯和碱的存在下使式(1)的2-茚基硼酸或酯与式(2)的溴取代化合物反应，以形成式(3)的相应桥联双(茚基)配体，

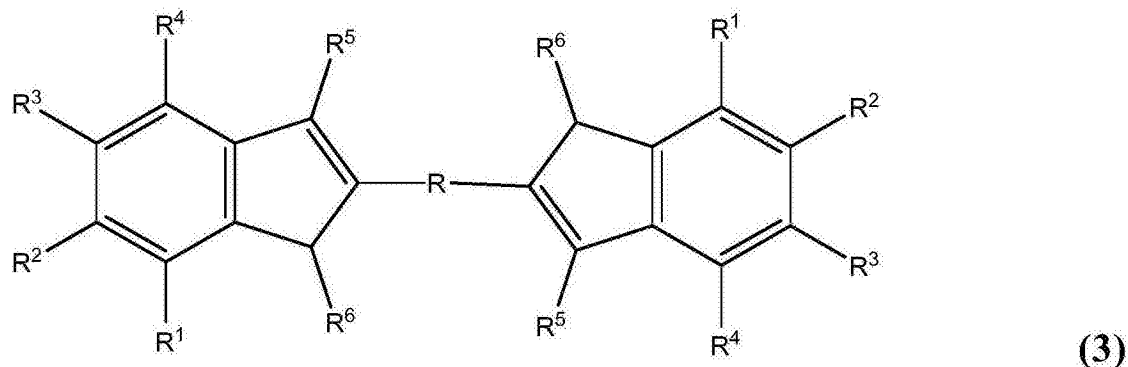


[0007] 其中R⁷和R⁸各自独立地代表H、1至6个C原子的烷基或其中R⁷和R⁸与它们结合至的O原子一起形成环，其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶各自独立地代表H、具有1-20个C-原子的烃基、卤化物、具有1-6个C-原子的烷氧基、烷基硫醚、胺、含Si或B的基团或含P的基团，

[0008] (Br)₂-R (2)

[0009] 其中R代表桥联基团，其含有至少两个sp²-杂化碳原子，所述碳原子以2位结合到茚基，

[0010]



[0011] 其中R和R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶如上文所述。

[0012] 已经发现,用于制备式(3)的桥联双(茚基)配体的方法可使用商业上可得并且成本有效的Pd催化剂双(三苯基膦)二氯化钯(PPh₃)₂PdCl₂进行,具有良好收率。

[0013] 式(3)的桥联双-(茚基)配体的制备中可用的碱可以原则上为任何碱,例如,无机或有机碱。优选地,在式(3)的桥联双-(茚基)配体的制备中使用有机碱,例如季铵盐,例如,四正丁基乙酸铵或叔胺,例如,三乙胺(Et₃N)。合适碱的其他例子包括但不限于叔丁醇钠、碳酸钾、氢氧化锂、氢氧化钠、乙醇钠、氟化钾和磷酸钾。

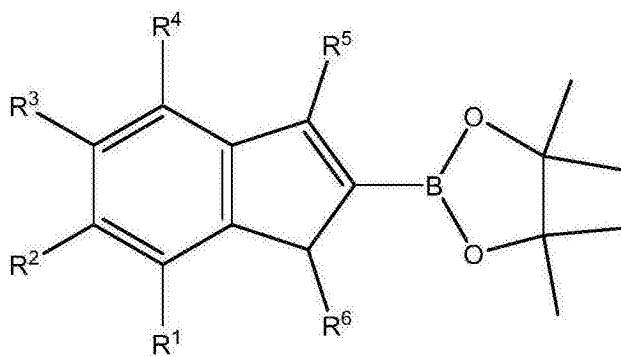
[0014] 形成上述式(3)的桥联双-(茚基)配体的方法可以原则上在已知适用于Suzuki偶联的任何溶剂中进行。用于所述方法的溶剂的例子包括醇,例如,甲醇或乙醇;芳族溶剂,例如苯,甲苯或二甲苯;醚,例如四氢呋喃,二噁烷或二甲氧基乙烷;酰胺,例如二甲基甲酰胺。优选地,使用有机溶剂,更优选醚,更优选二噁烷。也可以使用溶剂(例如本文提及的溶剂)的混合物。

[0015] 原则上,形成式(3)桥联双-(茚基)配体的方法的反应条件并不关键,并且已知适用于Suzuki偶联的温度、压力和反应时间可以由本领域技术人员使用并且最佳条件可以使用常规实验来发现。例如,温度可以为60至120℃,因为当温度在60℃以下时,反应难以进行并且温度在120℃以上时,可能发生焦油化。优选地,温度选择为至少60℃、优选至少75℃和/或至多100℃、优选至多85℃。进行该方法的压力优选为大气压力(1巴)。反应时间可以例如为36至48小时。

[0016] 在式(1)中,R⁷和R⁸各自独立地代表H、1至6个C原子的烷基或R⁷和R⁸可以与它们结合至的O原子一起形成环。可以由R⁷和/或R⁸表示的烷基的例子包括但不限于甲基、乙基、异丙基、正丙基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、庚基。优选地,R⁷和R⁸相同,例如,R⁷和R⁸可以代表甲基。

[0017] 式(1)的例子,其中R⁷和R⁸与它们结合至的O原子一起形成环,为具有本文定义的取代基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶的2-茚基频哪基硼烷,如式(8)中所表示

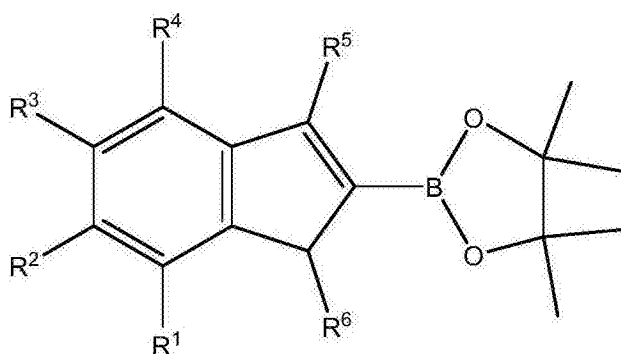
[0018]



(8)

[0019] 因此,本发明也涉及一种根据本发明的方法,其中在式(1)中, R^7 和 R^8 可以与它们结合至的O原子一起形成环,使得式(1)的2-茚基硼酸(酯)由式(8)的2-茚基频哪基硼烷表示

[0020]



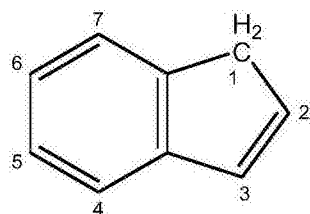
(8)

[0021] 并且其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 如本文所定义。

[0022] R代表桥联基团,其含有至少两个 sp^2 -杂化碳原子,所述碳原子以2位结合到茚基。

[0023] 一般来讲并且在此说明书中,茚基环的取代基位标根据IUPAC有机化学命名法(1979年)A 21.1规则编号。茚的取代基的编号在下式(7)中给出。此编号与茚基配体的情况类似:

[0024]



(7)

[0025] R基团在式(3)的桥联双(茚基)配体中连接两个茚基。 sp^2 -杂化碳原子也称为三角碳原子。与 sp^2 -杂化碳原子有关的化学例如描述于S.N.Ege, Organic Chemistry, D.C.Heath and Co., 1984, p.51-54。 sp^2 -杂化碳原子为连接到三个其他原子的碳原子。在式(3)的桥联双(茚基)配体中, sp^2 -杂化碳原子在任何情况下均以2-位连接到茚基。

[0026] sp^2 -杂化碳原子可以为例如含有桥联基团R的亚烷基或含有桥联基团R的芳基的一部分。

[0027] 含有亚烷基的桥联基团的例子包括但不限于任选取代的亚乙基和亚丙基。

[0028] 含有芳基的桥联基团R的例子包括但不限于亚苯基,亚联苯基,吡啶基,呋喃基,噻吩基(thiophyl)和N-取代的吡咯,例如N-苯基吡咯或含有芳族基团的无机化合物,例如茂金属化合物或二茂铁化合物。

[0029] 桥联基团R优选含有至少一个芳基;例如,芳基可以为单芳基,例如,亚苯基或萘或

联芳基,例如,联苯亚基(biphenylidene)或联萘基。优选地,桥联基团R代表芳基,优选地,R代表亚苯基或联苯亚基。

[0030] 桥联基团R可以经由任何sp²杂化碳原子连接到茚基,例如,亚苯基可以经由1位和2位连接,亚联苯基可以经由2位和2'位连接,萘基可以经由2位和3位连接,联萘基可以经由2位和2'-位连接。优选地,R代表经由1位和2位连接到茚基的亚苯基(式(3)的化合物为1,2-双(2-茚基)苯,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶均代表H)或R代表经由2位和2'位连接的亚联苯基(式(3)的化合物为2,2'-双(2-茚基)联苯,其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶均代表H)。

[0031] 式(2)的化合物:

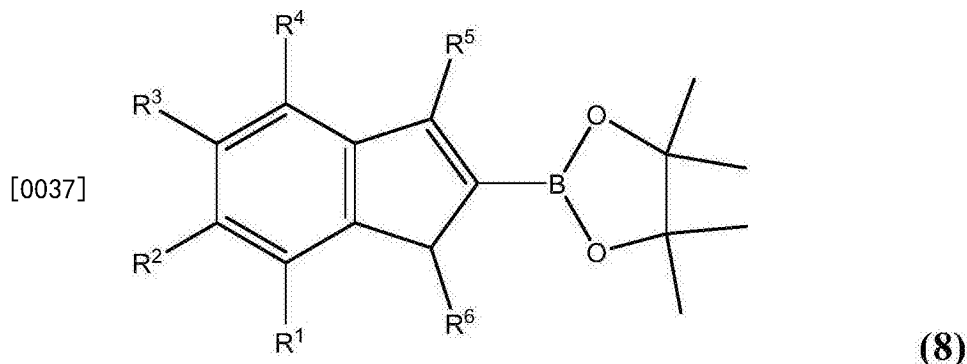
[0032] (Br)₂-R (2),

[0033] 其中本文定义的R市售可得和/或可以容易使用本领域已知方法(例如,如the Journal of the America Chemical Society,133(24),9204-9207;2011中所述)合成。例如,2,2'-二溴联苯(R代表联苯)可通过在0℃以下的温度下,例如在-40℃以下的温度下,例如在约-65℃的温度下,在有机溶剂中,例如在四氢呋喃和/或正己烷中,1,2-二溴苯与正丁基-锂(n-BuLi)以2摩尔1,2-二溴苯与1摩尔正丁基-锂的摩尔比反应来制备。

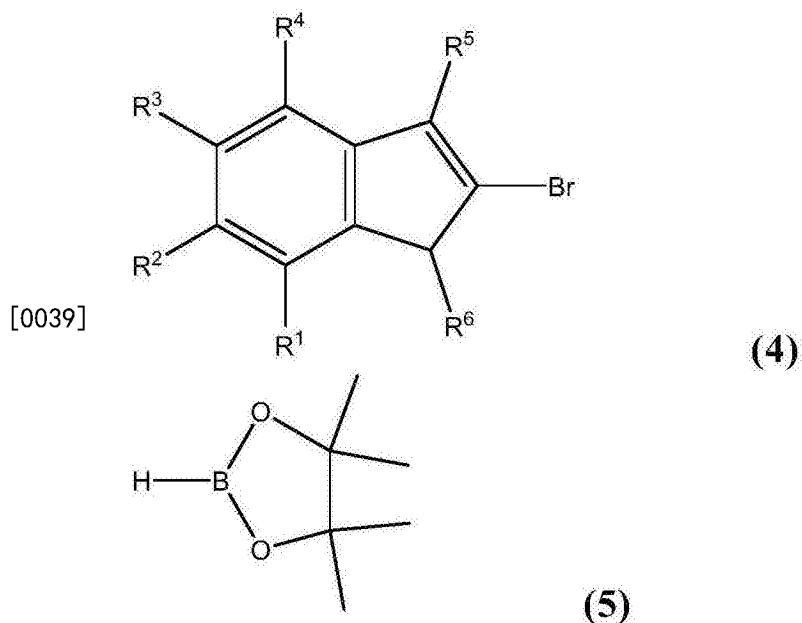
[0034] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶可以各自独立地代表H、具有1-20个C-原子的烃基、卤化物、具有1-6个C-原子的烷氧基、烷基硫醚、胺、含有Si或B的基团或含有P的基团,优选代表H、具有1-20个C-原子的烃基或卤化物。烃基的例子包括:烷基,例如甲基、乙基、丙基、丁基、己基和癸基;芳基,例如,苯基,2,4,6-三甲苯基,甲苯基和异丙苯基;芳烷基,例如苯甲基,五甲基苯甲基,二甲苯基,苯乙烯基和三苯甲基和烷芳基。烃基优选具有1-6个C-原子并且最优选为甲基。卤化物的例子包括氯化物、溴化物和氟化物。具有1-6个C-原子的烷氧基的例子包括但不限于甲氧基、乙氧基和苯氧基。烷基硫醚的例子包括甲基硫醚、苯基硫醚和正丁基硫醚。胺的例子包括二甲胺、正丁胺。含有Si或B的基团的例子包括三甲基硅(Me₃Si)和二乙基硼(Et₂B)。含有P的基团的例子包括二甲基磷(Me₂P)和二苯基磷(Ph₂P)。

[0035] 优选地,R⁵和/或R⁶代表H。更优选地,R¹和/或R²和/或R³和/或R⁴和/或R⁵和/或R⁶代表H。最优选地,R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶均代表H。

[0036] 在式(1)的2-茚基硼酸或酯由式(8)的具有如本文定义的取代基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶的2-茚基频哪基硼烷表示的情况下,

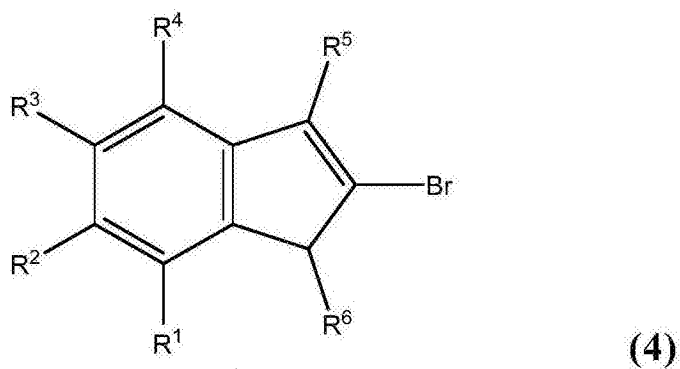


[0038] 可以通过在Pd催化剂,优选双(三苯基膦)二氯化钯,和碱的存在下使式(4)2-溴茚化合物与频哪醇硼烷(式(5)表示)反应,以形成式(8)的相应2-茚基频哪基硼烷化合物来制备式(8)的化合物。

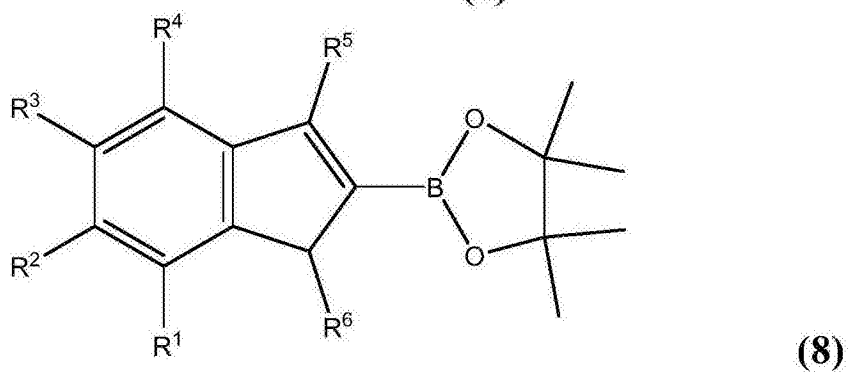
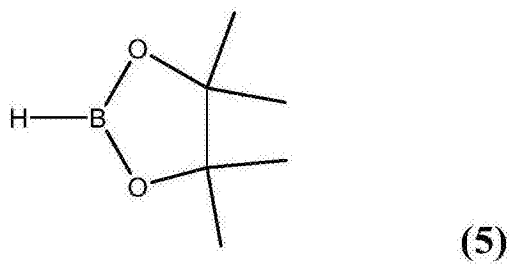


[0040] 通过使用广泛可得的式 (4) 的 2-溴茛化合物,可以制备式 (8) 的相应的相当稳定的 2-茛基频哪基硼烷化合物。式 (8) 的 2-茛基频哪基硼烷可以用作用于制备桥联双 (茛基) 配体的中间体。本发明因此还提供用于制备式 (3) 的桥联双 (茛基) 配体的容易的两步骤方法。通过使用也用于制备式 (8) 化合物的成本有效的 Pd 催化剂双 (三苯基膦) 二氯化钯,用于制备桥联双 (茛基) 配体的两步骤方法也在商业上极有吸引力。

[0041] 因此,在特殊实施方案中,本发明涉及根据本发明的一种方法,其还包括以下步骤:在 Pd 催化剂和碱的存在下使式 (4) 的 2-溴茛化合物与频哪醇硼烷 (式 (5) 表示) 反应,以形成式 (8) 的相应 2-茛基频哪基硼烷化合物,

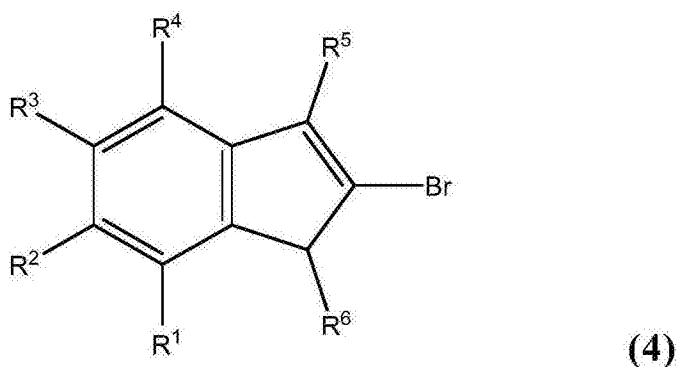


[0042]

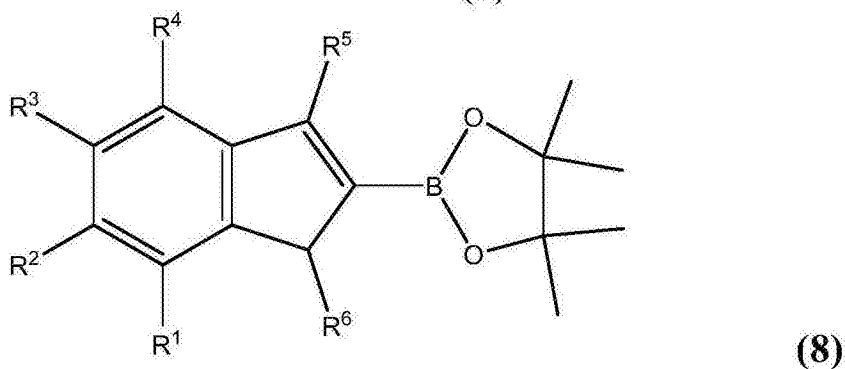
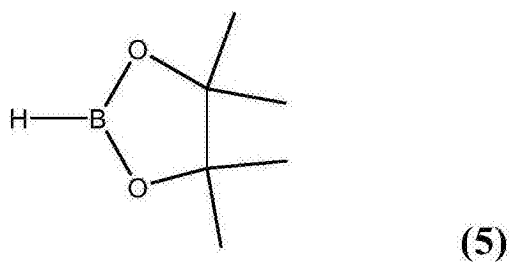


[0043] 其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶如本文所定义。

[0044] 在一个优选的实施方案中,本发明还涉及一种方法,其包括以下步骤:在溶剂中在Pd催化剂和碱的存在下使式(4)的2-溴茚化合物与频哪醇硼烷(式(5)表示)反应,以形成式(8)的相应2-茚基频哪基硼烷化合物,



[0045]



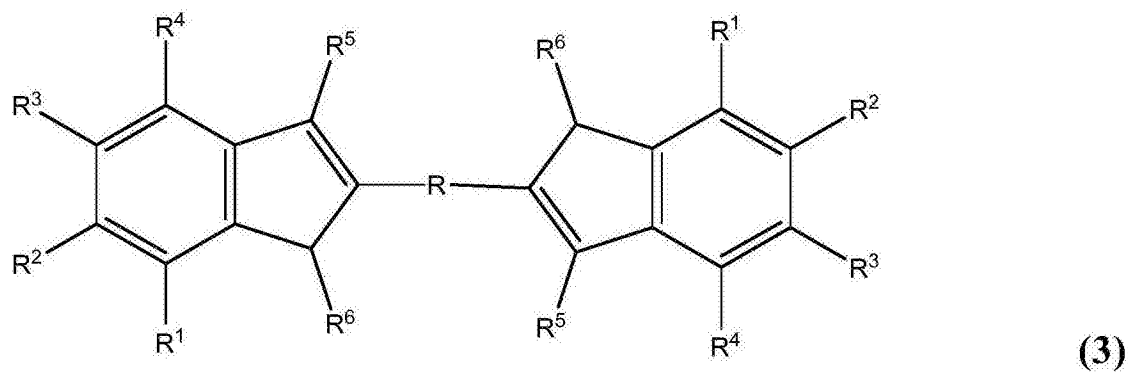
[0046] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 各自独立地代表H、具有1-20个C原子的烷基、卤化物、具有1-6个C原子的烷氧基、烷基硫醇、胺、含有的Si或B基团或含有P的基团,和

[0047] 在Pd催化剂和碱的存在下,使式(8)的2-茚基频哪基硼烷化合物与式(2)的溴取代化合物反应,以形成式(3)的相应桥联双(茚基)配体,

[0048] $(Br)_2-R$ (2)

[0049] 其中R代表桥联基团,其含有至少两个 sp^2 -杂化碳原子,所述碳原子以2位结合到茚基,

[0050]



[0051] 其中 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 如本文所述。

[0052] 可以用于制备式(8)的2-茚基频哪基硼烷化合物的Pd催化剂原则上是所有已知适

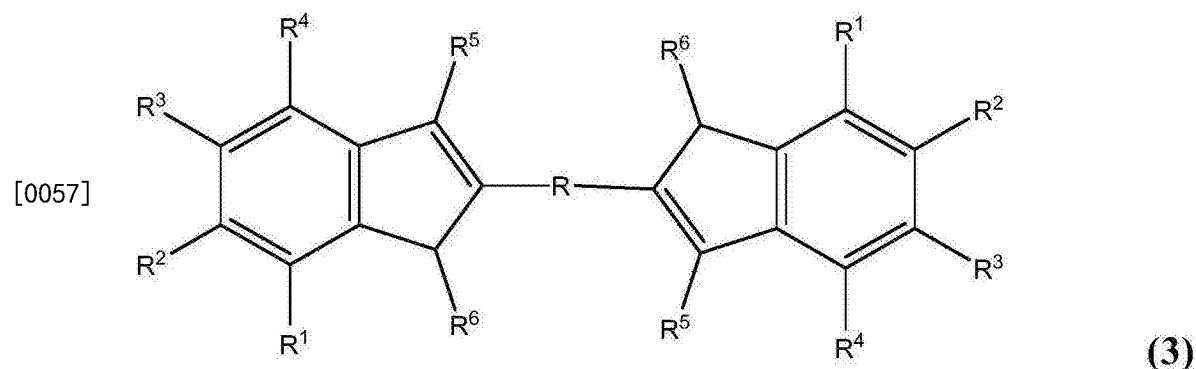
用于过渡金属介导偶联程序例如Heck偶联、Sonogashira偶联或Suzuki偶联的Pd催化剂。优选地,使用Pd(0)催化剂或其中通过还原(更稳定)Pd(II)化合物原位生成Pd(0)的催化剂。Pd催化剂的例子包括四(三苯基膦)钯 $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ 和双(三苯基膦)二氯化钯 $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ 。优选地,作为Pd催化剂,使用双(三苯基膦)二氯化钯 $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$,因为除了产生良好收率以外,其也是商业上有吸引力的催化剂。

[0053] 式(8) 2-茚基频哪基硼烷化合物的制备中可用的碱可以原则上为任何碱,例如,无机或有机碱。优选地,在式(8)的2-茚基频哪基硼烷化合物的制备中使用无机碱。无机碱的例子包括但不限于 K_3PO_4 。

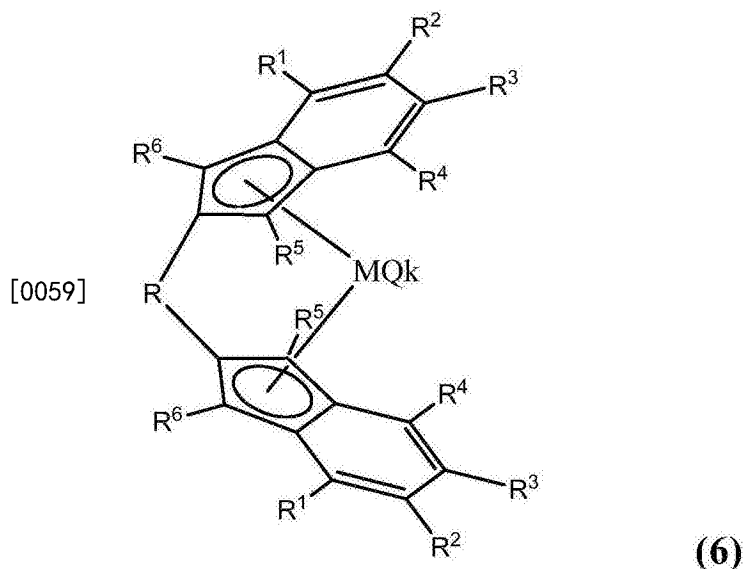
[0054] 如上述形成式(8)的2-茚基频哪基硼烷化合物的方法原则上可在已知适用于过渡金属介导偶联流程(例如Heck偶联、Sonogashira偶联或Suzuki偶联)的任何溶剂中进行。用于所述方法的溶剂的例子包括有机溶剂,例如四氢呋喃(THF)。

[0055] 原则上,用于形成式(8)的2-茚基频哪基硼烷化合物的方法的反应条件并不是关键性的,并且本领域技术人员可使用已知适用于过渡金属介导偶联程序(例如Heck偶联、Sonogashira偶联或Suzuki偶联)的温度、压力和反应时间,并且可以使用常规实验发现最佳条件。例如,温度可以为60至120°C,因为当温度在60°C以下时,反应难以进行并且温度在120°C以上时,可能发生焦油化。优选地,温度选择为至少60°C、优选至少75°C和/或至多100°C、优选至多85°C。进行该方法的压力优选为大气压力(1巴)。反应时间可以例如为36至48小时。

[0056] 式(3)的桥联双(茚基)配体



[0058] 可以根据本身已知方法进一步转化成式(6)的茂金属络合物,



[0060] 其中M代表来自镧系元素族或元素周期表3族、4族、5族或6族的过渡金属，

[0061] 其中Q代表连接至M的阴离子配体，

[0062] 其中k代表整数并且表示阴离子配体的数目，

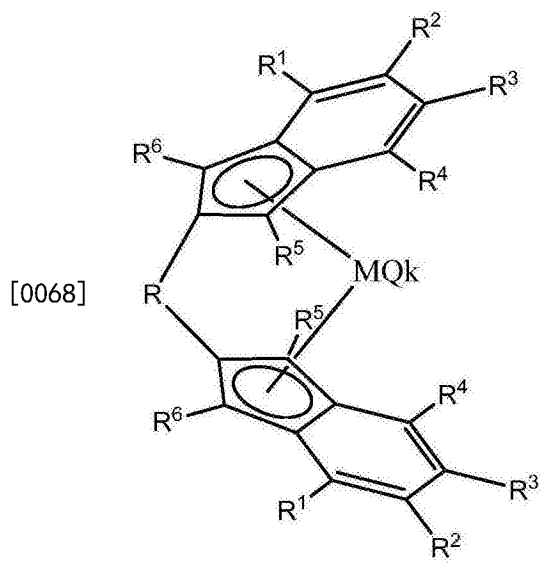
[0063] 其中R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶如本文所述。

[0064] 例如，式(6)的茂金属络合物可以以例如EP1059300A1中所述两步骤流程制备，所述专利由此以引用方式并入。特别而言，EP1059300A1的[0036]段中，描述了可以使用例如金属有机化合物、胺、金属氢化物、碱金属或碱土金属将式(3)的桥联双(茚基)配体首先转化成其双阴离子。

[0065] 例如，可以使用有机锂、有机镁和有机钠化合物，但也可使用钠或钾。有机锂化合物如甲基-锂或正丁基锂特别适用于将式(3)的桥联双(茚基)配体转化成其双阴离子。

[0066] 在EP1059300A1的[0037]段中，描述了对应于桥联双(茚基)配体的双阴离子可以通过用过渡金属M的化合物进行金属转移转化成相应茂金属络合物，其中M如本文定义。参见例如EP-A-420436或EP-A-427697。NL-A-91011502中所述方法特别合适的。过渡金属M的化合物的例子包括但不限于TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、Zr(OBu)₄和Zr(OBu)₂Cl₂。如NL-A-91011502中，金属转移可以在溶剂中或在溶剂的组合中进行，所述溶剂以至多1摩尔当量的路易斯碱(其共轭酸具有大于-2.5的pK_a)弱配位至来自元素周期表的3族、4族、5族、或6族的过渡金属(相对于其始自的过渡金属化合物)。可以合适用于这种金属转移的溶剂/分散剂(共轭酸的pK_a < -2.5)的例子包括但不限于乙氧基乙烷、二甲氧基乙烷、异丙氧基异丙烷、正丙氧基-正丙烷、甲氧基苯、甲氧基甲烷、正丁氧基-正丁烷、乙氧基-正丁烷和二噁烷。用于金属转移的反应介质的一部分可以由烃组成(己烷等等)。

[0067] 因此，本发明还涉及还包括以下步骤的本发明方法：根据本身已知方法将式(3)的桥联双(茚基)配体转化成式(6)的相应茂金属络合物



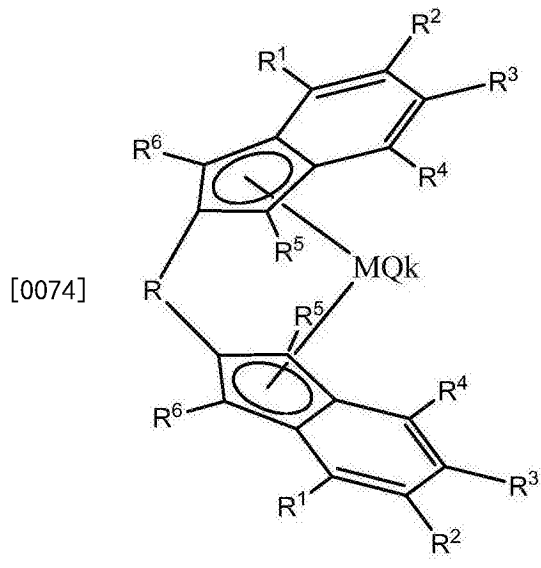
[0069] 其中M代表来自镧系元素族或元素周期表3族、4族、5族或6族的过渡金属，

[0070] 其中Q代表接至M的阴离子配体，

[0071] 其中k为整数并且代表阴离子配体的数目，

[0072] 其中R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶如本文所述。

[0073] 特别地，本发明还涉及还包括以下步骤的本发明方法：使用金属有机化合物、胺、金属氢化物、碱土金属或碱土金属将式(3)的桥联双(茚基)配体转化成其相应双阴离子，并且用过渡金属M的化合物来金属转移所形成的双阴离子，其中M如本文定义，以形成式(6)的相应茂金属络合物



[0075] 其中M、Q、k、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶如本文所定义。

[0076] 过渡金属M选自元素周期表的镧系元素或3族、4族、5族或6族。元素周期表应按Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition, CRC Press, 1989-1990的内封面上所印刷的新版IUPAC来理解。

[0077] 优选地，M代表Ti、Zr、Hf、V或Sm，更优选Ti、Zr、Hf、更优选Zr或Hf、甚至更优选Zr。式(6)的络合物(其中M代表Zr或Hf茂金属)可以适合用作聚乙烯的合成或聚丙烯的合成中

的催化剂。请注意,本文所述表达的“聚乙烯的合成/制备”定义为乙烯与具有3-12个C原子的一种或多种 α -烯烃和任选一种或多种非共轭双烯的均聚或共聚。

[0078] Q代表接至过渡金属M的阴离子配体。阴离子配体可以包括一种或多种单或多价的阴离子配体。这种配体的例子包括但不限于氢原子,卤素原子,烷基,芳基,芳烷基,烷氧基,芳氧基和具有选自元素周期表14族、15族或16族的杂原子的基团,例如胺基或酰胺基;含硫基团,例如硫醚或亚硫酸酯;含磷基团,例如膦或亚磷酸酯。

[0079] Q还可以为单阴离子配体,其经由共价金属-碳键结合到过渡金属M并且另外能够经由一个或多个官能团与M非共价相互作用。上述官能团可以为一个原子,但也可彼此连接的一组原子。官能团优选为元素周期表17族的原子或含有元素周期表的15族、16族或17族的一种或多种元素的基团。官能团的例子为F、Cl、Br、二烷基氨基和烷氧基。

[0080] Q可以例如为苄基,其中至少一个邻位被能够向过渡金属M贡献电子密度的官能团取代。Q还可以为甲基,其中一个或多个 α 位被能够向过渡金属M贡献电子密度的官能团取代。在一个或多个 α -位中取代的甲基的例子为被能够向过渡金属M贡献电子密度的官能团取代的苄基、二苄基甲基、乙基、丙基和丁基。优选地,苄基的邻位中的至少一个被能够向过渡金属M贡献电子密度的官能团取代。

[0081] 这些Q基团的例子包括但不限于:2,6-二氟苄基、2,4,6-三氟苄基、五氟苄基、2-烷氧基苄基、2,6-二烷氧基苄基、2,4,6-三(三氟甲基)苄基、2,6-二(三氟甲基)苄基、2-三氟甲基苄基、2-(二烷基氨基)苄基和2,6-(二烷基氨基)苄基。

[0082] Q可以例如代表单阴离子配体,例如Cl的甲基,优选Cl。

[0083] 式(6)的茂金属络合物中Q基团的数目(由式(6)中整数k表示)由过渡金属M的化合价和Q基团的化合价确定。在式(6)的茂金属络合物中,k等于M的化合价减去2,除以Q的化合价。例如,在M代表Zr并且Q代表Cl的情况下,k为2。

[0084] 任选地在用于聚合一种或多种 α -烯烃、优选用于聚合乙烯(例如,在乙烯的溶液或悬浮液聚合中)的助催化剂的存在下,可以使用式(6)的茂金属络合物。

[0085] (一种或多种) α -烯烃优选选自包含乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯和辛烯的基团,并同时还可以使用混合物。更优选地,乙烯和/或丙烯用作 α -烯烃。这种 α -烯烃的使用导致形成低和高密度的结晶聚乙烯均聚物和共聚物(HDPE、LDPE、LLDPE等),和聚丙烯均聚物和共聚物(PP和EMPP)。这种产品所需单体和待用方法为本领域技术人员已知。

[0086] 式(6)的茂金属络合物也适用于制备基于乙烯和另一种 α -烯烃的无定形或橡胶状共聚物。丙烯优选用作另一种 α -烯烃,从而形成EPM橡胶。

[0087] 这种使用的细节和助催化剂的例子可见于EP 1059300A1,[0038]段-[0057]段,该专利由此以引用方式并入。

[0088] 用于聚合一种或多种 α -烯烃的助催化剂可以为金属有机化合物。金属有机化合物的金属可以选自元素周期表的1族、2族、12族或13族。合适的金属包括钠、锂、锌、镁和铝,优选铝。至少一个烃基直接结合到金属以提供碳-金属键。这种化合物中所用烃基优选含有1-30个、更优选1-10个碳原子。合适的化合物的例子包括戊基钠、丁基锂、二乙基锌、丁基氯化镁和二丁基镁。优选的是有机铝化合物,包括例如但不限于以下:三烷基铝化合物,例如三乙基铝和三-异丁基铝;烷基氢化铝,例如二异丁基氢化铝;烷基烷氧基有机铝化合物;和含卤素的有机铝化合物,例如二乙基氯化铝,二异丁基氯化铝,和乙基倍半氯化铝。优选地,铝

氧烷选作有机铝化合物。

[0089] 铝氧烷也可以为含有低量三烷基铝;优选0.5至15摩尔%三烷基铝的铝氧烷。在这种情况下,三烷基铝的量更优选为1-12摩尔%三烷基铝。

[0090] 除作为助催化剂的金属有机化合物之外,或替代作为助催化剂的金属有机化合物,可以在含有或在与式(6)的茂金属络合物的反应中产生非配位或弱配位阴离子的化合物的存在下进行聚合。这种化合物已在例如EP-A-426,637中描述,该专利全部内容以引用方式并入本文中。这种阴离子结合不够稳定,使得其在共聚期间被不饱和单体替代。这种化合物在EP-A-277,003和EP-A-277,004中也有提及,所述专利全部内容以引用方式并入本文中。这种化合物优选含有三芳基硼烷或四芳基硼酸盐或者其铝或硅等价物。合适的助催化剂化合物的例子包括但不限于以下:

- [0091] • 四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$;
- [0092] • 双(7,8-二碳十一硼酸)-钴(III)酸二甲基苯胺;
- [0093] • 四苯基硼酸三(正丁基)铵;
- [0094] • 四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓;
- [0095] • 四苯基硼酸二甲基苯胺;
- [0096] • 三(五氟苯基)硼烷;和
- [0097] • 四(五氟苯基)硼酸盐。

[0098] 如EP-A-500,944(全部内容以引用方式并入本文中)中所述,卤化过渡金属络合物和金属有机化合物的反应产物,例如三乙基铝(TEA),也可以使用。

[0099] 在金属有机化合物选作助催化剂的情况下,相对于过渡金属络合物(式(6)的茂金属络合物)的助催化剂的摩尔比通常为约1:1至约10,000:1,并且优选为约1:1至约2,500:1。如果含有或产生非配位或弱配位阴离子的化合物选作助催化剂,摩尔比通常为约1:100至约1,000:1,并且优选为约1:2至约250:1。

[0100] 式(6)的茂金属络合物以及助催化剂可以作为单一组分或若干组分的混合物用于聚合 α -烯烃。如本领域技术人员已知,例如,混合物可以在需要影响聚合物的分子性质如分子量并且特别是分子量分布的情况下是所需的。

[0101] 式(6)的茂金属络合物可以按负载方式以及非负载方式使用。负载催化剂主要用于气相和浆液工艺中。所用载体可以是称为催化剂的载体材料的任何载体,例如,二氧化硅、氧化铝或 MgCl_2 。优选地,载体材料为二氧化硅。

[0102] α -烯烃的聚合可以按已知方式在气相中以及在液体反应介质中进行。在后一种情况中,溶液和悬浮液聚合是合适的,同时一般使用的过渡金属的量使得其在分散剂量中的浓度为 10^{-8} - 10^{-4} 摩尔/升、优选 10^{-7} - 10^{-3} 摩尔/升。

[0103] 使用式(6)的茂金属络合物的聚合将在下文中参照本身已知的聚乙烯制备更详细解释,所述聚乙烯制备是此处意指的 α -烯烃聚合的代表。对于基于 α -烯烃的其他聚合物的制备,读者明确地参考此主题的大量出版物。

[0104] 本文提及的聚乙烯的制备(聚合)定义为乙烯与具有3-12个碳原子的一种或多种 α -烯烃和任选一种或多种非共轭双烯的均聚或共聚。特别合适的 α -烯烃包括丙烯、丁烯、己烯和辛烯。合适的双烯包括例如1,7-辛二烯和1,9-癸二烯。

[0105] 相对于催化剂体系(式(6)的茂金属络合物和任选的助催化剂)惰性的任何液体可

用作聚合中的分散剂。一种或多种饱和、直链或支链脂族烃如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、五甲基庚烷或矿物油馏分如轻汽油或普通汽油、石脑油、煤油或粗柴油适用于该目的。可以使用芳香烃如苯和甲苯,但因为其成本以及安全考虑,优选不使用这种溶剂用于技术规模的生产。因此,在技术规模的聚合方法中,优选使用石油化学工业所销售的低价格脂族烃或其混合物作为溶剂。如果脂族烃用作溶剂,则溶剂可能还含有次要量的芳香烃,例如甲苯。因此,例如,如果甲基铝氧烷(MAO)用作助催化剂,则甲苯可以用作溶剂以便向聚合反应器供应溶解形式的MAO。如果使用这种溶剂,则干燥或纯化是希望的;本领域一般技术人员可以完成此举而无问题。

[0106] 溶液聚合优选在150℃和250℃之间的温度下进行;一般来讲,悬浮液聚合在较低,优选在100℃以下的温度下进行。

[0107] 从聚合所得的聚合物溶液可以通过本身已知方法加工。一般来讲,催化剂体系在聚合物的处理期间的一些时间点减活。所述减活也以本身已知方式实现,例如以水或醇的方式。当式(6)的茂金属络合物在聚合物中的量(特别是卤素和过渡金属的含量)极低时,通常可以省略催化剂体系残余物的移除。

[0108] 聚合可以在大气压力下而且在高达500MPa的升高压力下连续或不连续进行。如果聚合在压力下进行,则聚合物的收率可额外增加,导致甚至更低的催化剂残余物含量。优选地,聚合在0.1和25MPa之间的压力下进行。如果聚合在所谓高压反应器中进行,则可以施加100MPa和以上的较高压力。在这种高压方法中,也可使用式(6)的茂金属络合物,具有良好结果。

[0109] 聚合也可以串联以及平行的若干步骤进行。如果需要,催化剂组合物、温度、氢浓度、压力、停留时间等可以每个步骤不同。以此方式,还可以获得具有宽分子量分布的产物。

[0110] 本发明的方法以较高纯度和较少副产物产生式(6)的茂金属络合物。由此获得的这些式(6)的茂金属络合物比已知络合物具有更高活性(每小时每摩尔式(6)络合物的聚乙烯产量千克数),本发明也涉及通过本发明的方法可获得的式(6)的茂金属络合物。本发明还涉及通过本发明的方法获得或可获得的组合物,其包含式(6)的茂金属络合物。

[0111] 在另一个实施方案中,本发明涉及式(6)的茂金属络合物,其具有每小时每摩尔催化剂产生至少95,000kg聚乙烯(PE)的活性,如使用以下条件所测得的:Al/Zr=2500,250ml正戊烷,10巴乙烯,60℃,1小时。本发明还涉及一种包含式(6)的茂金属络合物的组合物,所述组合物具有每小时每摩尔催化剂产生至少95,000kg聚乙烯(PE)的活性,如使用以下条件所测得的:Al/Zr=2500,250ml正戊烷,10巴乙烯,60℃,1小时。测定聚合活性(每小时每摩尔催化剂产生的聚乙烯(PE)千克数)

[0112] 在另一个实施方案中,本发明涉及通过本发明的方法获得或可获得的式(6)的茂金属络合物用于任选地在助催化剂的存在下聚合一种或多种 α -烯烃(优选乙烯,例如在乙烯的溶液或悬浮液聚合中)的用途。

[0113] 根据本发明的优选实施方案,在聚合中使用式(6)的茂金属络合物以经由气相聚合而获得直链低密度聚乙烯(LLDPE)。

[0114] 本发明还涉及通过本发明的方法获得或可获得的包含式(6)的茂金属络合物的组合物用于聚合乙烯或聚合乙烯与一种或多种具有3-12个碳原子的 α -烯烃的用途。

[0115] 本发明还涉及通过本发明的方法获得或可获得的包含式(6)的茂金属络合物的组

合物在聚合方法中用于经由气相聚合获得直链低密度聚乙烯 (LLDPE) 的用途。

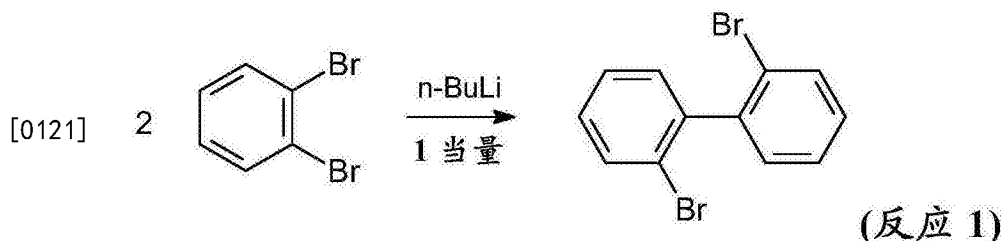
[0116] 本发明现通过以下实例进一步阐明,而不限于所述实例。

[0117] 实例:

[0118] 1. 2,2'-双(2-茚基)-联苯的合成

[0119] 1.1 2,2'-二溴联苯的合成

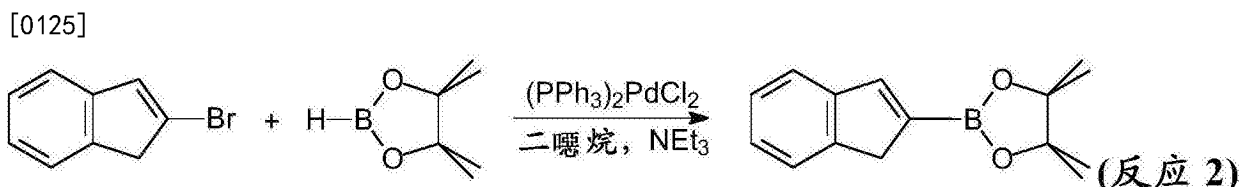
[0120] 由1,2-二溴苯合成2,2'-二溴联苯在反应1中示意性地表示:



[0122] 在氩气氛下并同时温度维持 -65°C 以下,向10.00g (42.39mmol) 邻二溴苯在80mL THF中的溶液,逐滴添加n-BuLi (21.2mmol) 在正己烷中的8.5mL 1.6M溶液。添加之后,混合物加热到 0°C 并且随后用100mL 1M HCl溶液水解。有机溶剂通过旋转蒸发移除,并且残余物用二乙醚提取。组合的有机层经洗涤(盐水),干燥(Na_2SO_4),过滤,并且蒸发至干燥。褐色残余物从EtOH中结晶,产生3.96g (58%) 白色固体 (mp $78.8-79.2^{\circ}\text{C}$, lit. $27-80-81^{\circ}\text{C}$), 其由 ^1H NMR和 ^{13}C NMR光谱和GC/MS表征为纯2,2'-二溴联苯: ^1H NMR (CDCl_3 , 200.1MHz, 参考物 CHCl_3 7.27ppm) 7.44 (m, 6H), 7.66-7.71 (m, 2H); GC/MS m/z (相对强度) 310 (M^+ , $\text{C}_{12}\text{H}_8^{79}\text{Br}_2$, 25), 231 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}^+$, 64), 152, ($\text{C}_{12}\text{H}_8^+$, 100)。

[0123] 1.2 2-茚基硼酸酯的合成

[0124] 由2-溴茚和频哪醇硼烷合成2-茚基硼酸酯(2-茚基频哪基硼烷)通过以下反应2示意性地表示:

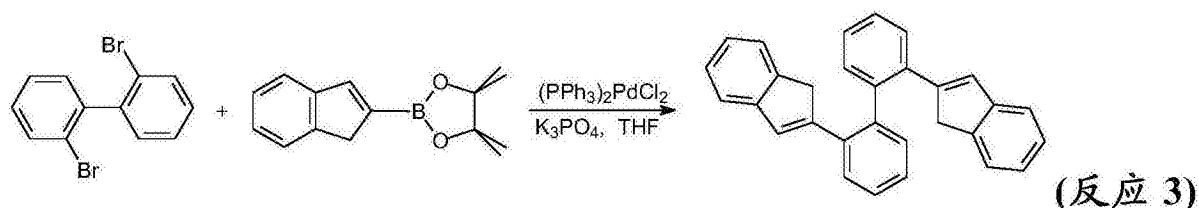


[0126] $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (0.54g, 0.77mmol) 和2-溴茚 (4.98g, 25.54mmol) 放入经烘箱干燥的Schlenk瓶中并且添加二噁烷 (50mL)。在氮和室温 (25°C) 下通过注射器接连添加三乙胺 (10.7mL, 76.6mmol) 和4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷 (5.56mL, 38.31mmol)。反应烧瓶在 80°C 下搅拌5.5小时。反应混合物冷却至室温并且用水骤冷,并且添加饱和盐水 (20mL)。分离有机层并且用乙醚 ($2 \times 50\text{mL}$) 提取水层。组合的有机层用盐水洗涤,在 Na_2SO_4 上干燥并且浓缩。残余物通过Kugelrohr蒸馏纯化以作为白色固体以69%收率提供2-茚基硼酸酯 (mp $73-74^{\circ}\text{C}$)。该产物可以在空气中保存和处置。 ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) 7.58 (s, 1H), 7.50 (d, $J=7\text{Hz}$, 1H), 7.46 (d, $J=7\text{Hz}$, 1H), 7.30-7.21 (m, 2H), 3.54 (s, 2H), 1.33 (s, 12H); ^{13}C NMR (75MHz, CDCl_3) 147.0, 145.7, 145.0, 126.3, 126.0, 124.0, 122.0, 83.6, 41.7, 25.1。

[0127] 1.3 2,2'-二溴联苯与2-茚基硼酸酯的偶联

[0128] 2,2'-二溴联苯与2-茚基硼酸酯(2-茚基频哪基硼烷)形成相应的亚联苯基桥联双(茚基)配体的反应通过以下反应3示意性地表示:

[0129]



[0130] 经烘箱干燥的可重新密封的Schlenk管装填 $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (26mg; 0.037mmol; 相对于硼酸酯的5摩尔%), 2-茚基硼酸酯 (0.18g; 0.74mmol) 和 K_3PO_4 (0.47g; 2.23mmol)。Schlenk管抽空并用氩回填, 并且添加THF (10ml) 和2,2'-二溴联苯 (0.115g; 0.37mmol)。密封Schlenk管并且加热48小时至80℃。随后, 反应混合物冷却至室温并且溶剂的体积减少。反应混合物通过 SiO_2 塞(plug)过滤, 施加4:1的二乙醚/THF比。溶剂移除之后, 从乙醇中重结晶粗产物。NMR数据与从文献中已知值一致 (Ellis, W.W. 等人, *Synthesis, structure and properties of chiral titanium and zirconium complexes bearing biaryl strapped substituted cyclopentadienyl ligands*, *Organometallics* (1993), 12 (11), 4391-4401)。

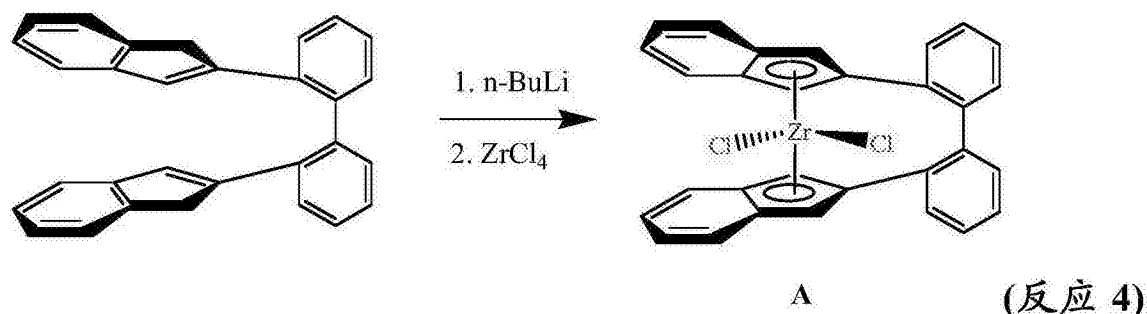
[0131] 收率: 0.086g (61%)。

[0132] 该收率高于使用目前已知方法制备亚联苯基桥联双(茚基)配体中所得的收率。例如, Ellis, W.W. 等人在 *Synthesis, structure and properties of chiral titanium and zirconium complexes bearing biaryl strapped substituted cyclopentadienyl ligands*, *Organometallics* (1993), 12 (11), 4391-4401 中获得的收率在三个阶段之后为40% (计算: 87% x 62% x 74%)。例如, EP1059300A1 中在三个阶段之后获得的收率为6% (计算: 49% x 53% x 23%)。例如, 仅对于最后步骤, 由 Ijpeij, E.G., 等人在 *A Suzuki coupling based route to 2,2'-bis(2-indenyl)biphenyl derivatives*, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 169 中获得的收率为79%。

[0133] 1.4 2,2'-双(2-茚基)联苯 ZrCl_2

[0134] 由双(茚基)配体合成锆络合物描述于EP1059300A1, 该专利由此以引用方式并入。在以下反应4中给出所述合成的示意性表示。上述2,2'-双(2-茚基)-联苯配体用正丁基锂去质子化并且随后与四氯化锆 (ZrCl_4) 反应, 以提供目标的桥联茂金属催化剂2,2'-双(2-茚基)联苯 ZrCl_2 (催化剂A)。

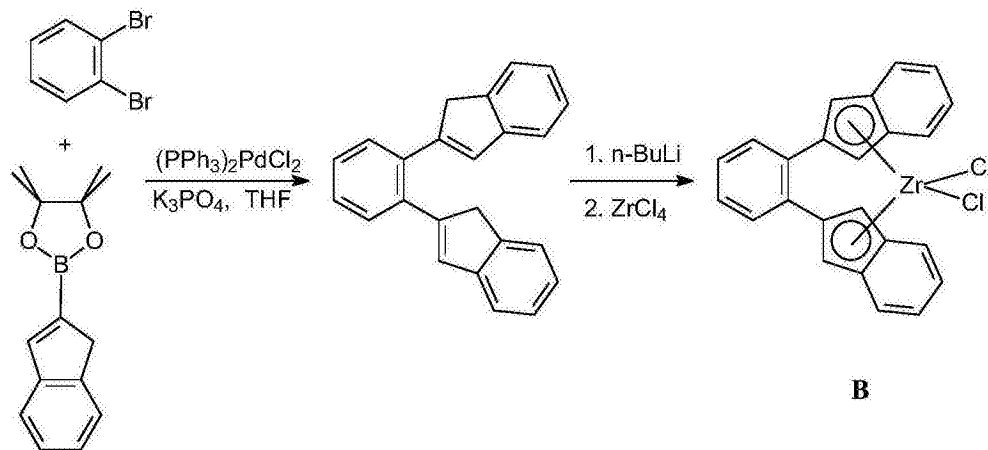
[0135]



[0136] 2. 用于偶联2-茚基硼酸酯和1,2-二溴苯的流程

[0137] 相似地, 测试用于合成1,2-双(2-茚基)苯 (参见下文反应5中的示意性反应) 的类似方法并且提供所需化合物而不形成自偶联副产物。该合成和结果在下文描述。

[0138]

**(反应 5)**

[0139] 经烘箱干燥的可重新密封的Schlenk管装填 $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (0.15g, 0.21mmol)、2-茚基硼酸酯 (2.16g, 8.93mmol) 和 K_3PO_4 (5.60g, 26.35mmol)。Schlenk管抽空并且回填氩, 并且通过橡胶隔片添加THF (10ml) 和1,2-二溴苯 (1.00g; 4.25mmol)。密封该反应Schlenk管并且加热20小时到80℃。随后, 反应混合物冷却至室温并且通过 SiO_2 塞过滤 (优选的是使用二乙醚/THF 4:1混合物以从柱中洗涤该产物)。GC/MS显示反应不完全, 所以再添加 $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$ (0.15g, 0.21mmol) 和THF (10ml)。

[0140] 24小时之后, GC/MS表明完全转化。浓缩混合物并且添加二乙醚 (最终醚/THF比: 4:1)。通过 SiO_2 塞过滤混合物。浓缩滤液并且通过柱色谱法纯化所得残余物。收率: 0.98g (76%)。锆络合物 (催化剂B) 如EP1059300A1中那样合成。

[0141] 3. 使用催化剂A或催化剂B来聚合乙烯。

[0142] 使用如上述实例中制备的锆络合物 (催化剂A或催化剂B), 使乙烯均聚。聚合条件选择如下: $\text{Al/Zr} = 2500$, 250ml正戊烷, 10巴乙烯, 60℃, 1小时。测定聚合活性 (每小时每摩尔催化剂产生的聚乙烯 (PE) 千克数)。结果在下表1中给出。

[0143] 表1. 使用催化剂A或催化剂B的乙烯均聚

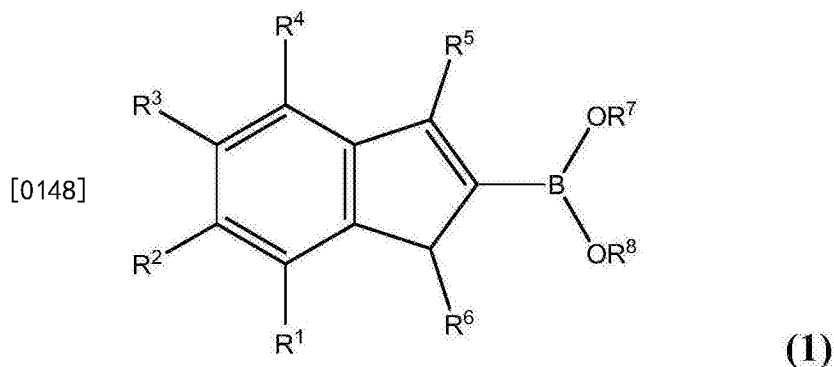
[0144]

催化剂	催化剂活性 (kg PE/mol Cat.h)
A	225000
B	95060

[0145] 本发明还包括以下实施方案:

[0146] 1. 用于制备桥联双 (茚基) 配体的方法, 其包括以下步骤:

[0147] 在溶剂中在双 (三苯基膦) 二氯化钯和碱的存在下使式 (1) 的2-茚基硼酸或其酯与式 (2) 的溴取代化合物反应, 以形成式 (3) 的相应的桥联双 (茚基) 配体,

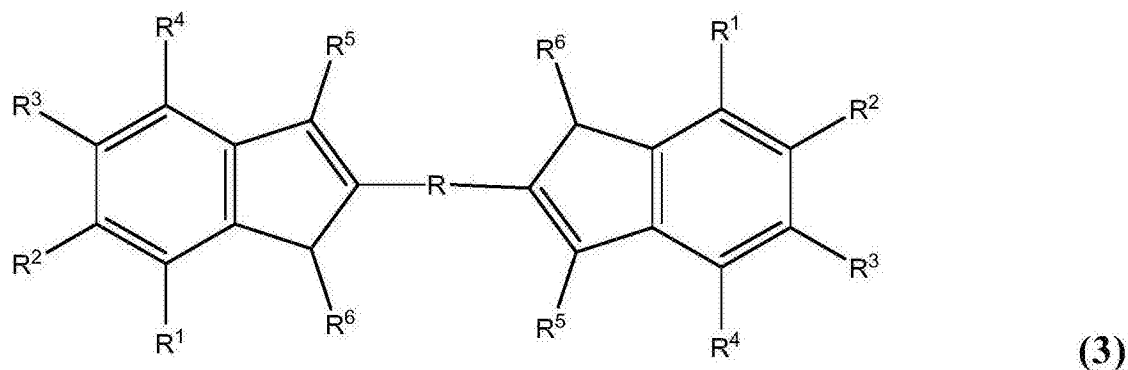


[0149] 其中 R^7 和 R^8 各自独立地代表H、1至6个C原子的烷基或其中 R^7 和 R^8 与它们结合至的O原子一起形成环,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 各自独立地代表H、具有1-20个C-原子的烃基、卤素基、具有1-6个C-原子的烷氧基、烷基硫醚、胺基、含Si或B的基团或含P的基团,

[0150] $(Br)_2-R$ (2)

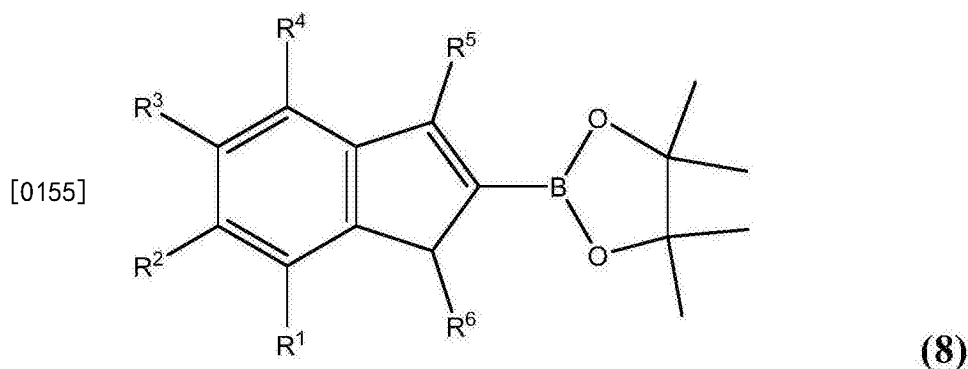
[0151] 其中R代表桥联基团,其含有至少两个 sp^2 -杂化碳原子,所述碳原子以2位结合到茚基,

[0152]



[0153] 其中R和 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 如上文所述。

[0154] 2. 根据项目1所述的方法,其中 R^7 和 R^8 可与它们结合至的O原子一起形成环,使得式(1)的2-茚基硼酸(酯)由式(8)的2-茚基频哪基硼烷表示,



[0156] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 如本文所定义。

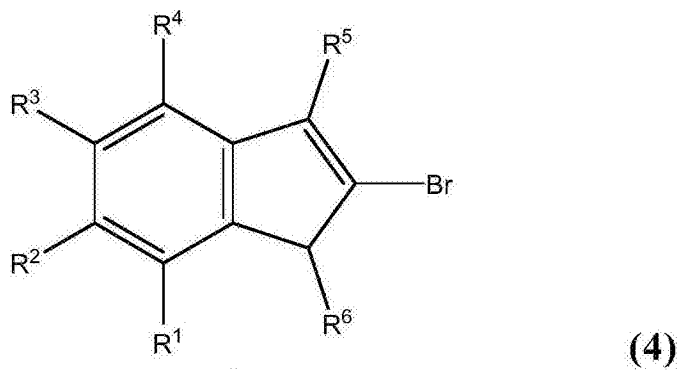
[0157] 3. 根据项目1或项目2所述的方法,其中碱为三乙胺(Et_3N)。

[0158] 4. 根据项目1-4中任一项所述的方法,其中所用的溶剂为二噁烷。

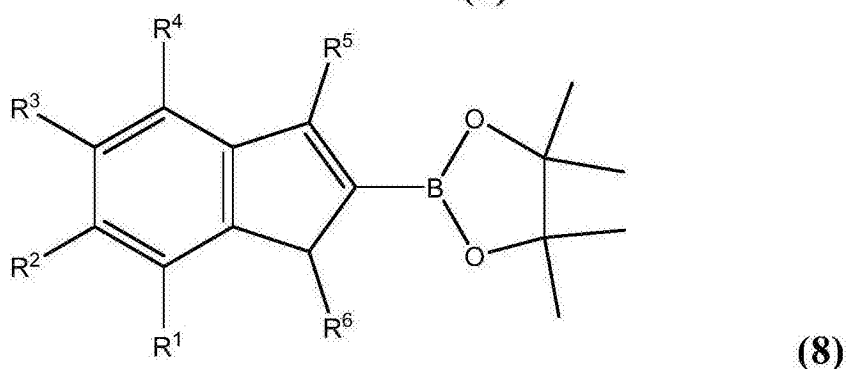
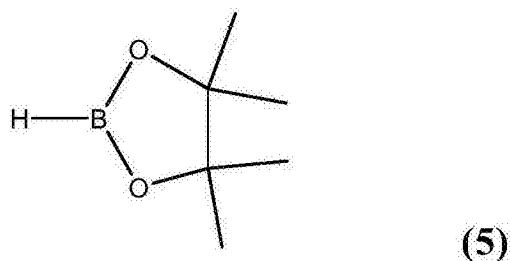
[0159] 5. 根据项目1-4中任一项所述的方法,其中R代表亚苯基或联苯亚基。

[0160] 6. 根据项目1-5中任一项所述的方法,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 均代表H。

[0161] 7. 根据项目2-6中任一项所述的方法,其还包括以下步骤:在溶剂中在Pd催化剂和碱的存在下使式(4)的2-溴茚化合物与频哪醇硼烷(式(5)表示)反应,以形成式(8)的相应2-茚基频哪基硼烷化合物,



[0162]



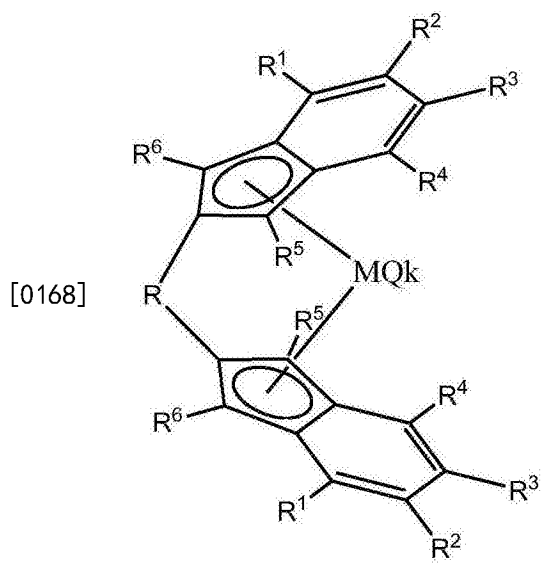
[0163] 其中R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶如本文所定义。

[0164] 8. 根据项目7所述的方法,其中在式(8)的2-茚基频哪基硼烷化合物的制备中,双(三苯基膦)二氯化钯(PPh₃)₂PdCl₂用作Pd催化剂。

[0165] 9. 根据项目7或项目8所述的方法,其中在式(8)的2-茚基频哪基硼烷化合物的制备中,K₃PO₄用作碱。

[0166] 10. 根据项目7-9中任一项所述的方法,其中在式(8)的2-茚基频哪基硼烷化合物的制备中所用的溶剂为四氢呋喃。

[0167] 11. 根据项目1-10中任一项所述的方法,其还包括以下步骤:将式(3)的桥联双(茚基)配体转化成式(6)的相应的茂金属络合物,



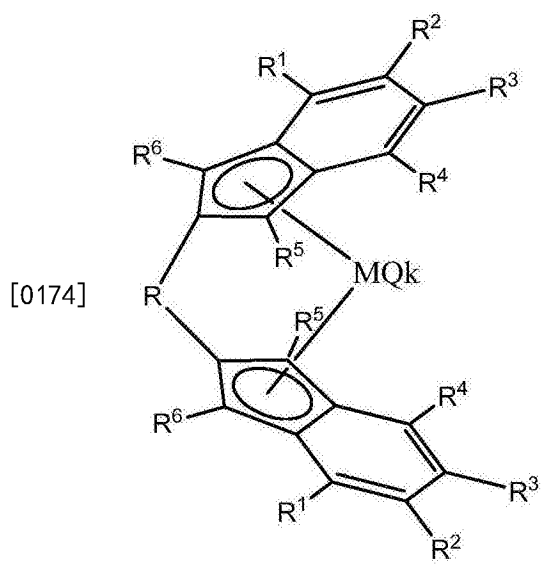
[0169] 其中M代表来自镧系元素族或元素周期表3族、4族、5族或6族的过渡金属，

[0170] 其中Q代表连接至M的阴离子配体，

[0171] 其中k为整数并且代表阴离子配体的数目，

[0172] 其中R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶如本文所定义。

[0173] 12. 根据项目11所述的方法，其中使用金属有机化合物、胺、金属氢化物、碱金属或碱土金属将式(3)的桥联双(茚基)配体转化成其相应双阴离子并且所形成的双阴离子用过渡金属M的化合物进行金属转移，以形成式(6)的相应茂金属络合物，



[0175] 其中M代表来自镧系元素族或元素周期表3族、4族、5族或6族的过渡金属，

[0176] 其中Q代表接至M的阴离子配体，

[0177] 其中k为整数并且代表阴离子配体的数目，

[0178] 其中R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵和R⁶如本文所述。

[0179] 13. 通过项目11的方法或通过项目12的方法获得或能够获得的组合物，其包含式(6)的茂金属络合物。

[0180] 14. 根据项目13所述的组合物用于聚合乙烯或聚合乙烯与一种或多种具有3-12个

碳原子的 α -烯烃的用途。

[0181] 15. 根据项目13所述的组合物在聚合方法中经由气相聚合以获得直链低密度聚乙烯 (LLDPE) 的用途。