



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106146692 A

(43) 申请公布日 2016. 11. 23

(21) 申请号 201510133131. 1

(22) 申请日 2015. 03. 25

(66) 本国优先权数据

201510039953. 3 2015. 01. 26 CN

(71) 申请人 苏州亚培克生物科技有限公司

地址 215200 江苏省苏州市吴江区松陵镇长
安路 2358 号科技创业园 6 幢 2 楼

(72) 发明人 魏东初 李兵

(74) 专利代理机构 苏州铭浩知识产权代理事务
所(普通合伙) 32246

代理人 包华娟

(51) Int. Cl.

C08F 10/00(2006. 01)

C08F 4/64(2006. 01)

C07F 17/00(2006. 01)

C10M 107/02(2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页

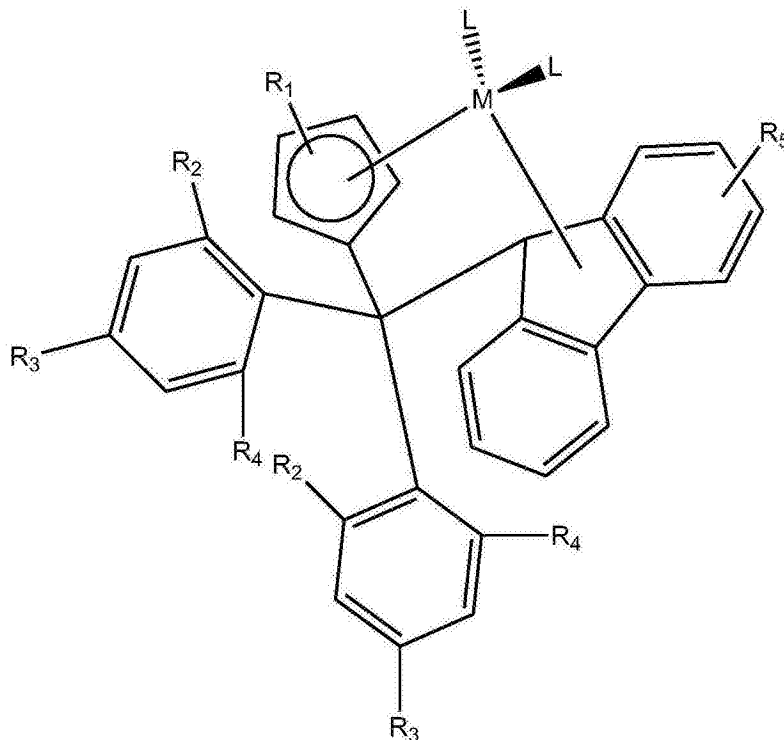
(54) 发明名称

合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化
剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂,由取代苯基亚甲基环戊二烯基、3 位单取代或者 3,6 位二取代的苄基、金属配位基组成。本发明茂金属聚- α 烯烃催化剂,结构稳定,催化效率高,本发明的制备方法操作简便、产率高、原料易得,成本低、环境污染小,易于工业化生产。

1. 一种合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂, 其特征在于: 其结构由取代苯基亚甲基环戊二烯基、3 位单取代或者 3,6 位二取代的苄基、金属配位基组成, 其结构式为:



其中: R_1 是环戊二烯上的取代基, 为氟原子或者氢原子;

R_2 是氟原子或者氢原子; R_3 是氟原子或者氢原子; R_4 是氟原子或者氢原子;

R_5 是苄基的 3 单取代或 3,6- 二位取代的取代基, R_5 是碳原子数 2 ~ 24 的所有直链、支链的烷烃、卤素之一;

M 为金属锆或钪或钛;

L 为与金属配位的卤素。

2. 根据权利要求 1 所述的合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂, 其特征在于: 所述 R_5 是: 3- 氟苄基、3,6- 二氟苄基、3- 溴苄基、3,6- 二溴苄基、3- 碘苄基、3,6- 二碘苄基、3- 乙基苄基、3,6- 二乙基苄基、3- 丙基苄基、3,6- 二丙基苄基、3- 丁基苄基、3,6- 二丁基苄基、3- 异丙基苄基、3,6- 二异丙基苄基、3- 异丁基苄基、3,6- 二异丁基苄基、3- 戊基苄基、3,6- 二戊基苄基、3- 异戊基苄基、3,6- 二异戊基苄基、3- 叔丁基苄基、3,6- 二叔丁基苄基、3- 烯丙基苄基、3,6- 二烯丙基苄基、3- 己基苄基、3,6- 二己基苄基、3- 异己基苄基、3,6- 二异己基苄基、3- 叔丁基乙基苄基、3,6- 二叔丁基乙基苄基、3- 庚基苄基、3,6- 二庚基苄基、3- 异庚基苄基、3,6- 二异庚基苄基、3- 叔丁基丙基苄基、3,6- 二叔丁基丙基苄基、3- 辛基苄基、3,6- 二辛基苄基、3- 异辛基苄基、3,6- 二异辛基苄基、3- 叔丁基丁基苄基、3,6- 二叔丁基丁基苄基、3- 十一烷基苄基、3,6- 二- 十一烷基苄基、3- 十二烷基苄基、3,6- 二- 十二烷基苄基、3- 十三烷基苄基、3,6- 二- 十三烷基苄基、3- 十四烷基苄基、3,6- 二- 十四烷基苄基、3- 十五烷基苄基、3,6- 二- 十五烷基苄基、3- 十六烷基苄基、3,6- 二- 十六烷基苄基、3- 十七烷基苄基、3,6- 二- 十七烷基苄基、3- 十八烷基苄基、3,6- 二- 十八烷基苄基、3- 十九烷基苄基、3,6- 二- 十九烷基苄基、3- 二十烷基苄基、3,6- 二- 二十烷基苄基、3- 二十一烷基苄基、3,6- 二- 二十一烷基苄基、3- 二十二烷基苄基、

3,6-二-二十二烷基苄基、3-二十三烷基苄基、3,6-二-二十三烷基苄基、3-二十四烷基苄基、3,6-二-二十四烷基苄基之一。

3. 一种如权利要求1或2所述的合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂的制备方法,其特征在于:该方法包括步骤(1)制备3单取代或3,6-二取代苄基衍生物;(2)制备取代苯基亚甲基环戊二烯;(3)制备取代苄基-取代苯基亚甲基环戊二烯配位体锂盐;(4)将取代苄基-取代苯基亚甲基环戊二烯基配位体锂盐的乙醚溶液与金属化合物反应,以得到相应的茂金属聚- α 烯烃催化剂。

4. 根据权利要求1或2所述的合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(2)为:将取代二苯乙酮溶解在有机溶剂中并与有机碱混合,添加过量的环戊二烯,并且混合物搅拌12小时以上;然后以水水解反应混合物,干燥有机相并蒸掉溶剂,经纯化、过滤、结晶后得到取代苯基亚甲基环戊二烯的配位体。

5. 根据权利要求1或2所述的合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)为:将3单取代或3,6-二取代苄基衍生物溶解在乙醚中并与正丁基锂的己烷溶液混合,然后搅拌几小时;添加等摩尔的取代苯基亚甲基环戊二烯,并且混合物搅拌12小时以上;然后以水水解反应混合物,干燥有机相并蒸掉溶剂,经纯化、过滤、结晶后得到取代苄基-取代苯基亚甲基环戊二烯的配位体。

6. 根据权利要求1或2所述的合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)为:将取代苄基-取代苯基亚甲基环戊二烯的配位体溶解在乙醚中,并向其中滴加正丁基锂,然后滴加金属卤化物,将混合物搅拌至少12小时后,停止反应,然后经包括萃取、蒸馏、纯化、结晶的后处理,即可得到产物催化剂。

7. 一种如权利要求1~5任一所述的合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂的应用,其特征在于:其作为合成润滑油基础油反应的催化剂,反应时其加入量为反应物总量0.1~10wt%。

合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂及其制备方法和应用

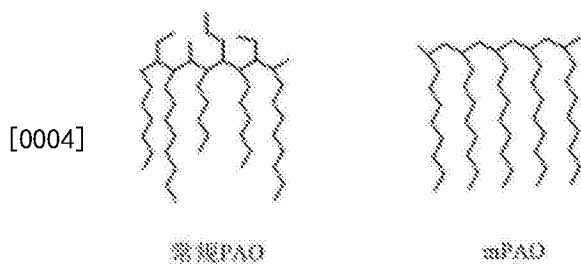
技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化剂,特别涉及一种茂金属聚- α 烯烃催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 聚- α -烯烃合成油(PAO)是一种性能优异的润滑油基础油,是目前合成发动机油、齿轮油和其他工业用油、脂中最广泛应用的基础油料之一,由其调制的合成油极大地扩展了润滑油脂在高温、低温、高负荷及其他苛刻条件下的应用范围,提供了优异的粘温性能、热氧化安定性、润滑及抗磨损性能和清净性,因而大大地延长了换油期,减缓了设备的腐蚀和磨损,降低了设备的维修周期,大大地提高了设备的利用率和使用寿命,为用户创造了丰厚的经济效益,同时又在环保和节能方面实现了很大的社会效益。因此,在当今许多最高档的润滑油品中 PAO 已普遍被优选作为润滑油的基础油。

[0003] ExxonMobil 公司是全世界生产聚- α -烯烃的主要公司之一,2010年5月推出了使用茂金属催化剂合成工艺合成的新一代高粘度聚- α -烯烃 SpectraSyn Elite,为区别于常规 PAO,这种新的 PAO 基础油被称为 mPAO。通常情况下 PAO 分子拥有突出的基干,从基干以无序方式伸出长短不一的侧链。而 mPAO 采用茂金属催化剂合成工艺,茂金属为单活性中心催化剂,其独特的几何结构可得到很均一的化学产品,所以 mPAO 拥有梳状结构,不存在直立的侧链。与常规 PAO 相比这种形状拥有改进的流变特性和流动特征,从而可更好地提供剪切稳定性、较低的倾点和较高的粘度指数,特别是由于有较少的侧链而具有比常规 PAO 高得多的剪切稳定性。这些特性决定了 mPAO 的使用目标是高苛刻度的应用,包括动力传动系统和齿轮油、压缩机润滑油、传动液和工业润滑油。



[0005] 国外有关 mPAO 的合成与开发起步较早,世界各大公司如美孚、科聚亚和 BP 等都有自己的专利,尤其美孚、雪佛龙公司和日本出光近期已经实现了工业化生产并向市场推出了自己的产品。在 PAO 合成方面国内一直处于落后的局面,近几年上海纳克公司和孚科狮公司才完成了具有自主知识产权的 PAO 合成技术的研发并有相关产品的推出。但有关 mPAO 的研发却少有相关的研究和报道,目前这一领域的研发基本处于空白。

[0006] 聚- α -烯烃合成油的性能除了与聚合原料有关外,很大程度上由其合成催化剂和合成工艺所决定。目前,主流 PAO 产品的合成大多采用非单活性中心催化剂,所得到的产品结构并不齐整,所以与单活性中心茂金属催化剂合成产品相比,粘温性能上有一定的差距。

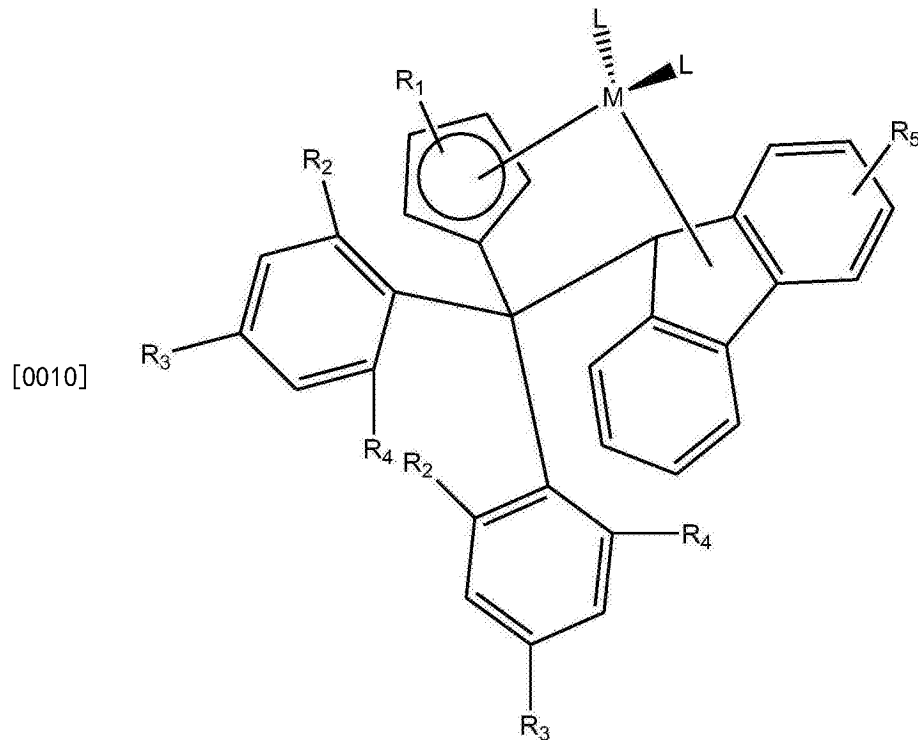
合成 mPAO 的茂金属催化剂主要有两大类：非桥联茂金属催化剂和桥联茂金属催化剂。采用非桥联茂金属催化剂所合成的产品为中低粘度的 PAO，而采用桥联茂金属催化剂所得到的则为中高粘度的 PAO。

发明内容

[0007] 本发明的目的是：提供一种新型结构的合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂及其制备方法和应用，主要以单或者二取代的茱基，取代苯基亚甲基环戊二烯作为配位基的过渡金属化合物。

[0008] 实现本发明目的的技术方案是：

[0009] 一种合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂，其结构由取代苯基亚甲基环戊二烯、3 位单取代或者 3,6 位二取代的茱基、金属配位基组成，其结构式为：



[0011] 其中： R_1 是环戊二烯上的取代基，为氟原子或者氢原子；

[0012] R_2 是氟原子或者氢原子； R_3 是氟原子或者氢原子； R_4 是氟原子或者氢原子；

[0013] R_5 是茱基的 3 单取代或 3,6- 二位取代的取代基， R_5 是碳原子数 2 ~ 24 即 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24 的所有直链、支链的烷烃、卤素之一；

[0014] M 为金属锆或铪或钛；

[0015] L 为与金属配位的卤素，根据金属的价位不同，卤素取代数目不同。

[0016] 所述 R_5 是：3- 氟茱基、3,6- 二氟茱基、3- 溴茱基、3,6- 二溴茱基、3- 碘茱基、3,6- 二碘茱基、3- 乙基茱基、3,6- 二乙基茱基、3- 丙基茱基、3,6- 二丙基茱基、3- 丁基茱基、3,6- 二丁基茱基、3- 异丙基茱基、3,6- 二异丙基茱基、3- 异丁基茱基、3,6- 二异丁基茱基、3- 戊基茱基、3,6- 二戊基茱基、3- 异戊基茱基、3,6- 二异戊基茱基、3- 叔丁基茱基、3,6- 二叔丁基茱基、3- 烯丙基茱基、3,6- 二烯丙基茱基、3- 己基茱基、3,6- 二己基茱

基、3- 异己基苄基、3,6- 二异己基苄基、3- 叔丁基乙基苄基、3,6- 二叔丁基乙基苄基、3- 庚基苄基、3,6- 二庚基苄基、3- 异庚基苄基、3,6- 二异庚基苄基、3- 叔丁基丙基苄基、3,6- 二叔丁基丙基苄基、3- 辛基苄基、3,6- 二辛基苄基、3- 异辛基苄基、3,6- 二异辛基苄基、3- 叔丁基丁基苄基、3,6- 二叔丁基丁基苄基、3- 十一烷基苄基、3,6- 二 - 十一烷基苄基、3- 十二烷基苄基、3,6- 二 - 十二烷基苄基、3- 十三烷基苄基、3,6- 二 - 十三烷基苄基、3- 十四烷基苄基、3,6- 二 - 十四烷基苄基、3- 十五烷基苄基、3,6- 二 - 十五烷基苄基、3- 十六烷基苄基、3,6- 二 - 十六烷基苄基、3- 十七烷基苄基、3,6- 二 - 十七烷基苄基、3- 十八烷基苄基、3,6- 二 - 十八烷基苄基、3- 十九烷基苄基、3,6- 二 - 十九烷基苄基、3- 二十烷基苄基、3,6- 二 - 二十烷基苄基、3- 二十一烷基苄基、3,6- 二 - 二十一烷基苄基、3- 二十二烷基苄基、3,6- 二 - 二十二烷基苄基、3- 二十三烷基苄基、3,6- 二 - 二十三烷基苄基、3- 二十四烷基苄基、3,6- 二 - 二十四烷基苄基之一。

[0017] 本发明所述的合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂的制备方法,包括步骤(1) 制备 3 单取代或 3,6- 二取代苄基衍生物;(2) 制备取代苯基亚甲基环戊二烯;(3) 制备取代苄基-取代苯基亚甲基环戊二烯基配位体锂盐;(4) 将取代苄基-取代苯基亚甲基环戊二烯基配位体锂盐的乙醚溶液与金属化合物反应,以得到相应的茂金属聚- α 烯烃催化剂。

[0018] 本发明所述合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂的制备方法,优选所述步骤(3) 为:将 3 单取代或 3,6- 二取代苄基衍生物溶解在乙醚中并与正丁基锂的己烷溶液混合,然后搅拌几小时;添加等摩尔的取代苯基亚甲基环戊二烯,并且混合物搅拌 12 小时以上;然后以水水解反应混合物,干燥有机相并蒸掉溶剂,经纯化、过滤、结晶后得到取代苄基-取代苯基亚甲基环戊二烯的配位体。

[0019] 本发明所述的合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂的制备方法,优选所述步骤(4) 为:将取代苄基-取代苯基环戊二烯亚胺基的配位体溶解在乙醚中,并向其中滴加正丁基锂,然后滴加金属卤化物,将混合物搅拌至少 12 小时后,停止反应,然后经包括萃取、蒸馏、纯化、结晶等步骤的后处理,即可得到产物催化剂。

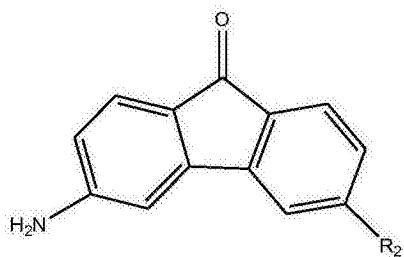
[0020] 本发明所述的合成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂的应用,其作为合成润滑油基础油反应的催化剂,反应时其加入量为反应物总量 0.1 ~ 10wt%,优选 0.2wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.8wt%、1.0wt%、1.3wt%、1.5wt%、1.8wt%、2.0wt%、2.3wt%、2.5wt%、3.0wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%。

[0021] 本发明所述的成润滑油基础油用茂金属聚- α 烯烃催化剂的制备方法,所述步骤(1) 3 单取代或 3,6- 二取代苄基衍生物的制备方法:

[0022] 一、取代基为 F、Cl、Br、I 时制备方法包括如下步骤:

[0023] 1) 从 9- 苄酮出发,9- 苄酮在催化剂存在下与亲电试剂进行亲电取代反应,得到 3 位单取代或者 3,6 位二取代的 9- 苄酮硝基衍生物,如通式(II);所述亲电试剂为硝基离子,优选硝酸作为硝基离子的来源,催化剂为浓酸,优选浓硫酸;亲电试剂的使用量是 9- 苄酮底物的 1.1-2.5 倍摩尔优选 1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5 倍摩尔,使用量是亲电试剂的 0.1-0.5 倍当量,优选 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 倍当量。9- 苄酮与硝酸和硫酸的摩尔比为 1 : 25-35 : 30-40

[0024]

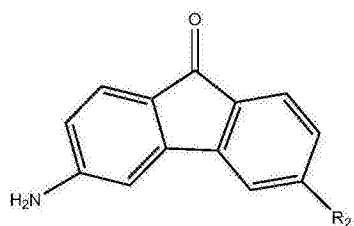


(II)

[0025] 其中 R₂ 为硝基或者氢原子；

[0026] 2) 将 3 位单取代或者 3,6 位二取代的 9- 茚酮硝基衍生物与还原剂进行还原反应, 生成 3 位单取代或者 3,6 位二取代的 9- 茚酮氨基衍生物, 如通式 (III); 所述还原剂是锌粉、铜粉或铁粉, 其使用量是 9- 茚酮硝基衍生物的 1.1-3.0 倍当量, 优选 1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9、3.0 当量。

[0027]



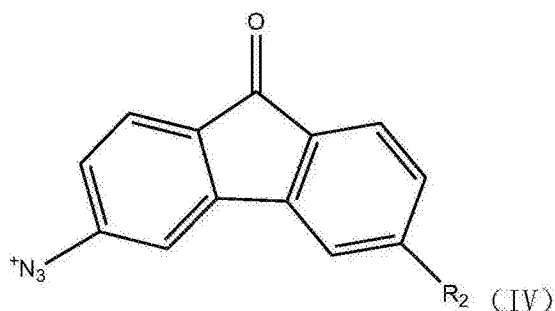
(III)

[0028] 其中 :R₂ 为硝基或者氢原子；

[0029] 3) 此步骤分成 2 种情况, 其一为取代基为 Cl、Br、I; 其二为取代基为 F。

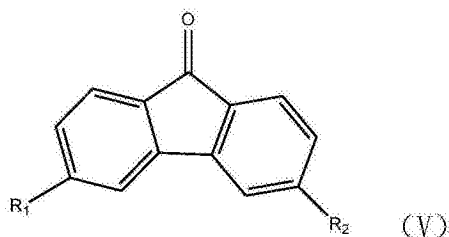
[0030] 情况一, 即最终制备 Cl、Br、I 取代的 3 单取代或 3,6- 二取代茚衍生物时 :3 位单取代或者 3,6 位二取代的 9- 茚酮氨基衍生物与重氮化剂发生重氮化反应, 生成 3 位单取代或者 3,6 位二取代的 9- 茚酮重氮基衍生物, 如通式 (IV), 所述重氮化剂为亚硝酸钠或亚硝酸钾, 其加入量是相应 3 位单取代或者 3,6 位二取代的 9- 茚酮氨基衍生物的 1.1-1.5 倍当量, 优选 1.1、1.2、1.3、1.4、1.5 倍当量。

[0031]

[0032] 其中 R₂ 为重氮正离子或者氢原子；

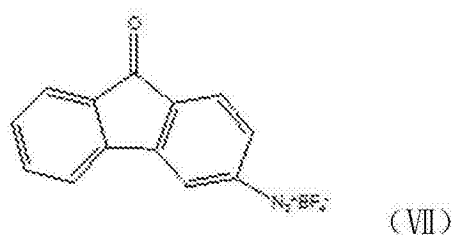
[0033] 生成的 3 位单取代或者 3,6 位二取代的 9- 茚酮重氮基衍生物再与亲核试剂反应, 被亲核基团取代, 生成相应的 3 位单取代或者 3,6 位二取代的 9- 茚酮衍生物 (V), 所述亲核试剂为溴化亚铜, 其加入量是相应重氮盐的 1.1-2.5 当量, 优选 1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5 当量。

[0034]

[0035] 其中： R_1 为Cl、Br、I， R_2 为H、Cl、Br、I；

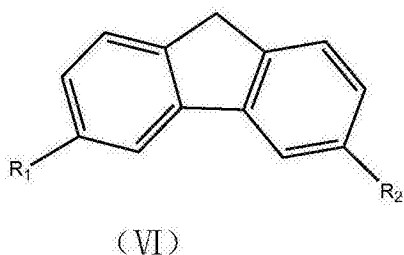
[0036] 情况二，即最终制备F取代的3单取代或3,6-二取代茚衍生物时：3位单取代或者3,6位二取代的9-茚酮氨基衍生物与重氮化剂、氟硼酸发生重氮化反应，生成3位单取代或者3,6位二取代的9-茚酮氟硼酸重氮盐，如结构式(VII)，再经高温裂解得到3位单取代或者3,6位二取代的9-茚酮衍生物；

[0037]



[0038] 4) 3位单取代或者3,6位二取代的9-茚酮衍生物与还原试剂经过还原反应，可得到相应的3取代或3,6位二取代的9-茚衍生物(VI)，所述还原试剂为锌汞齐，其加入量是相应9-茚酮衍生物的1.1-2.5当量，优选1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5。

[0039]

[0040] 其中： R_1 为F， R_2 为H或F。

[0041] 二、前述的3单取代或3,6-二取代茚衍生物的制备方法，其中取代基碳链为2-24即2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24的直连或支链烷烃之一时制备方法，包括前述步骤1)、2)、3)、4)，还包括步骤5)。步骤5)为

[0042] 将步骤4)产物溶于溶剂，加入镁粉和催化量的碘，反应完全后滴加氯化铵水溶液淬灭反应，再经干燥、结晶后得最终产物。

[0043] 本发明具有积极的效果：本发明公开的合成润滑油基础油用茂金属聚 α -烯烃催化剂跟现有公开的mPAO相比，优势为结构稳定，催化效率高。本发明的制备方法操作简便、产率高、原料易得，成本低、环境污染小，易于工业化生产。

具体实施方式

[0044] (实施例1)

[0045] 3-氟取代茚为配体的钨金属催化剂

[0046] (1) 3-氟取代茚的合成。

[0047] 将 9- 芴酮 (1.8g, 10mmol) 和水 (70mL) 加入到反应器中, 搅拌, 加热, 当温度升至 80-90℃ 时开始滴加硝酸和硫酸的混合酸 (硝酸和硫酸 4:7 混合) 108 克, 回流下反应 2.5-4h, 加水淬灭反应, 抽滤, 所得固体用甲醇和冰醋酸重结晶得到 3- 硝基 -9- 芴酮 (1.87g, 83% 收率)。

[0048] 将 3- 硝基 -9- 芴酮 (1.87g) 和乙醇按重量比 1 : 50 加入到反应器中, 加入铁粉 (465mg) 搅拌, 加热回流, 反应过夜, TLC 检测原料硝基化合物芴已经消失。冷却, 过滤除去固体, 蒸干溶液。加入乙酸乙酯 100mL 溶解, 有机相用饱和食盐水 100mL 洗 3 次, 合并有机相, 干燥剂干燥后过滤蒸干。乙酸乙酯石油醚重结晶即可得到纯度大于 97% 的 3- 氨基 9- 芴酮淡黄色固体 (1.54g, 95%)。

[0049] 将 3- 氨基 9- 芴酮 (1.54g) 和 37% 浓盐酸 50mL 混合后冷却至 0 ~ 5℃, 边搅拌边加入 35% 亚硝酸钠水溶液 30mL, 保持温度在 0 ~ 5℃ 之间反应 1 ~ 1.5 小时。然后缓慢滴加 40% 的氟硼酸 20mL, 滴加过程中粘稠度增加, 滴加完毕后搅拌 15min 后过滤, 滤干, 再进行烘干。将重氮氟硼酸盐投入到另一干燥的四口瓶中, 进行裂解反应, 缓慢加热, 在 50V 开始冒出白烟后, 撤除电热套, 等缓和后再次加热, 温度在 130V 左右反应时间最长, 最后加热到 200℃ 直至无油状物蒸出, 再改用水蒸汽蒸馏。分出油层, 水层用 30mL 甲苯萃取 2 次, 合并有机层, 减压蒸馏直至无溶剂蒸出, 经气相色谱面积归一法测得 3- 氟 -9- 芴酮的质量百分含量为 99.6%, 收率达 80.5%。产品为 3- 氟 -9- 芴酮 1.25g。

[0050] 将 615mg 锌粉、300mg 氯化汞、10mL 浓盐酸和 40mL 水混合搅拌 5min, 静置。倾去水液, 加入 40mL 95% 乙醇, 加入 1.25g 3- 氟 -9- 芴酮, 回流反应 8h, 反应过程中分批加入 30mL 浓盐酸, 发硬完毕后, 冷却, 抽滤, 粗产物用乙醇重结晶, 干燥后得白色固体产物 3- 氟取代芴 0.93g。

[0051] (2) 2- 氟取代苯基亚甲基环戊二烯的合成: 将 10mmol 钠屑加到 10mL 乙醇中。然后添加 10mmol 的二-(2- 氟苯)- 乙酮。然后滴加 20mmol 环戊二烯, 混合物在回流下搅拌 15 小时。得到的产物接着以水稀释并以戊烷萃取, 蒸掉有机相, 蒸馏除掉过量的环戊二烯后, 用乙酸乙酯萃取后, 干燥, 过滤蒸干。

[0052] (3) 10mmol 3- 氟芴溶解在 50mL 乙醚中并与 10mmol 正丁基锂的 1.6M 己烷溶液混合, 然后搅拌几小时。添加等摩尔的二-(2- 氟苯)- 亚甲基环戊二烯, 并且混合物搅拌过夜。然后以 50mL 水水解反应混合物, 以硫酸钠干燥有机相并在真空下蒸掉溶剂, 备用。

[0053] (4) 20mmol 的 3- 氟芴 - 二-(2- 氟苯)- 亚甲基环戊二烯溶于 50mL 乙醚中, 降温至 -78℃, 滴加 20mmol 的丁基锂, 加完后添加 1eq 的四氯化锆, 滴加完毕后, 混合物搅拌过夜后, 然后蒸掉溶剂并以二氯甲烷萃取残余物, 合并有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤随后在真空下蒸掉溶剂。为了纯化, 将残余物溶解在戊烷中, 溶液经硅胶过滤并在 -30℃ 结晶即可得到相应的 3- 氟芴 - 二-(2- 氟苯)- 亚甲基环戊二烯 - 二氯化锆。

[0054] 合成 mPAO 是加入量为 0.8wt%。

[0055] (实施例 2) 3, 6- 二氟取代芴为配体的锆金属催化剂

[0056] (1) 3, 6- 二氟取代芴的合成。

[0057] 将 9- 芴酮 (1.8g, 10mmol) 和水按重量比 1 : 7 加入到反应器中, 搅拌, 加热, 当温度升至 80-90℃ 时开始滴加硝酸和硫酸的混合酸 (硝酸和硫酸 8:2 混合) 108 克, 回流下反应 20 小时, 加水淬灭反应, 抽滤, 所得固体用甲醇和冰醋酸重结晶, 干燥得 3, 6- 二硝

基-9-萘酮 (1.35g, 50%)。

[0058] 将 3-硝基-9-萘酮 (1.35g) 和乙醇按重量比 1 : 5 加入到反应器中, 加入铁粉 (2mmol) 搅拌, 加热回流, 反应过夜, TLC 检测原料硝基化合物萘已经消失。冷却, 过滤除去固体, 蒸干溶液。加入乙酸乙酯 100mL 溶解, 有机相用饱和食盐水 100mL 洗 3 次, 合并有机相, 干燥剂干燥后过滤蒸干。乙酸乙酯石油醚重结晶即可得到纯度大于 97% 的 3,6-二氨基-9-萘酮淡黄色固体 (0.95g, 90%)。

[0059] 将 3,6-二氨基-9-萘酮 (950mg) 和 37% 浓盐酸混合后冷却至 0 ~ 5°C, 边搅拌边加入 35% 亚硝酸钠水溶液, 保持温度在 0 ~ 5°C 之间反应 1 ~ 1.5 小时。然后缓慢滴加 40% 的氟硼酸, 滴加过程中粘稠度增加, 滴加完毕后搅拌 15min 后过滤, 滤干, 再进行烘干。将重氮氟硼酸盐投入到另一干燥的四口瓶中, 进行裂解反应, 缓慢加热, 在 50V 开始冒出白烟后, 撤除电热套, 等缓和后再次加热, 温度在 130V 左右反应时间最长, 最后加热到 200°C 直至无油状物蒸出, 再改用水蒸汽蒸馏。分出油层, 水层用 30ml 甲苯萃取 2 次, 合并有机层, 减压蒸馏直至无溶剂蒸出, 经气相色谱面积归一法测得 3,6-二氟-9-萘酮的质量百分含量为 99.6%, 收率达 80.5%。产品为 3,6-二氟-9-萘酮 (700mg, 72%)。

[0060] 将 3.15g 锌粉、1.5g 氯化汞、10ml 浓盐酸和 20ml 水混合搅拌 5min, 静置。倾去水液, 加入 20ml 95% 乙醇, 加入 700mg 3,6-二氟-9-萘酮, 回流反应 8h, 反应过程中分批加入 15ml 浓盐酸, 发硬完毕后, 冷却, 抽滤, 粗产物用乙醇重结晶, 干燥后得白色固体产物 3,6-二氟取代萘 523mg。

[0061] (2) 二-(2-氟苯)-亚甲基环戊二烯的合成, 同实施例 1 步骤 (2)。

[0062] (3) 10mmol 3,6-二氟萘溶解在 50ml 乙醚中并与 10mmol 正丁基锂的 1.6M 己烷溶液混合, 然后搅拌几小时。添加等摩尔的二-(2-氟苯)-亚甲基环戊二烯 (同上) 并且混合物搅拌过夜。然后以 50ml 水水解反应混合物, 以硫酸钠干燥有机相并在真空下蒸掉溶剂, 备用。

[0063] (4) 20mmol 3,6-二氟萘-二-(2-氟苯)-亚甲基环戊二烯溶于 50mL 乙醚中, 降温至 -78°C, 滴加 20mmol 的丁基锂, 加完后添加 1eq 的四氯化锆, 滴加完毕后, 混合物搅拌过夜后, 然后蒸掉溶剂并以二氯甲烷萃取残余物, 合并有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤随后在真空下蒸掉溶剂。为了纯化, 将残余物溶解在戊烷中, 溶液经硅胶过滤并在 -30°C 结晶即可得到相应的 3,6-二氟萘-二-(2-氟苯)-亚甲基环戊二烯-二氯化锆。

[0064] 合成 mPAO 是加入量为 5.0wt%。

[0065] (实施例 3) 3-乙基取代萘为配体的锆金属催化剂

[0066] (1) 3-乙基取代萘的合成。

[0067] 将 9-萘酮 (1.8g, 10mmol) 和水按重量比 1 : 7 加入到反应器中, 搅拌, 加热, 当温度升至 80-90°C 时开始滴加硝酸和硫酸的混合酸 (硝酸和硫酸 8 : 2 混合) 108 克, 回流下反应 20 小时, 加水淬灭反应, 抽滤, 所得固体用甲醇和冰醋酸重结晶, 干燥得 3,6-二硝基-9-萘酮 (1.35g, 50%)。

[0068] 将 3-硝基-9-萘酮 (1.35g) 和乙醇按重量比 1 : 5 加入到反应器中, 加入铁粉 (2mmol) 搅拌, 加热回流, 反应过夜, TLC 检测原料硝基化合物萘已经消失。冷却, 过滤除去固体, 蒸干溶液。加入乙酸乙酯 100mL 溶解, 有机相用饱和食盐水 100mL 洗 3 次, 合并有机相, 干燥剂干燥后过滤蒸干。乙酸乙酯石油醚重结晶即可得到纯度大于 97% 的 3,6-二氨基

9- 芴酮淡黄色固体 (0.95g, 90%)。

[0069] 将 3- 氨基 9- 芴酮 (1.95g) 和 37% 浓盐酸混合后冷却至 0 ~ 5°C, 边搅拌边加入 35% 亚硝酸钠水溶液, 保持温度在 0 ~ 5°C 之间反应 1 ~ 1.5 小时。然后缓慢滴加氢溴酸, 滴加完毕后加入催化量的溴化亚酮, 升温至室温后再升温至 50°C 反应两个小时。TLC 显示反应完毕。停止反应。过滤除去固体。加入乙酸乙酯萃取 100mL 进行萃取 3 次。合并有机相。干燥剂干燥后, 过滤除去干燥剂。蒸干。粗产品用乙酸乙酯和石油醚进行重结晶可得白色 3- 溴 -9- 芴酮固体 (2.33g, 90%)。

[0070] 将 877mg 锌粉、405mg 氯化汞、20ml 浓盐酸和 40ml 水混合搅拌 5min, 静置。倾去水液, 加入 40ml 95% 乙醇, 加入 2.33g 3- 溴 -9- 芴酮, 回流反应 8h, 反应过程中分批加入 30ml 浓盐酸, 发硬完毕后, 冷却, 抽滤, 粗产物用乙醇重结晶, 干燥后得白色固体产物 3- 溴取代芴 1.87g, 产率 85%。

[0071] 将 3- 溴芴固体 (1.87g) 溶于 50 毫升无水四氢呋喃, 加入 1.1 当量的镁粉 200mg 和催化量的碘, 升温, 反应引发后继续加热反应 2 小时后, 冷却, 过滤得到格式试剂的四氢呋喃溶液。降温至内温 0°C -5°C, 然后滴加乙基溴的溶液。滴加完毕后再升温至室温反应 4 小时。TLC 显示反应已经完全。慢慢滴加氯化铵水溶液淬灭反应。用 25 毫升乙酸乙酯萃取 3 次, 合并有机相。有机相用干燥剂干燥后, 过滤除去干燥剂。蒸干溶剂。粗产品用乙酸乙酯和石油醚重结晶。即可得到白色 3- 乙基芴固体 (889mg, 60%)。

[0072] (2) 同实施例 1 步骤 (2)

[0073] (3) 10mmol 3- 乙基芴溶解在 50ml 乙醚中并与 10mmol 正丁基锂的 1.6M 己烷溶液混合, 然后搅拌几小时。添加等摩尔的二-(2- 氟苯)- 亚甲基环戊二烯, 并且混合物搅拌过夜。然后以 50ml 水水解反应混合物, 以硫酸钠干燥有机相并在真空下蒸掉溶剂, 备用。

[0074] (4) 20mmol 3- 乙基芴 - 二-(2- 氟苯)- 亚甲基环戊二烯的溶于 50mL 乙醚中, 降温至 -78°C, 滴加 20mmol 的丁基锂, 加完后添加 1eq 的四氯化锆, 滴加完毕后, 还混合物搅拌过夜, 然后蒸掉溶剂并以二氯甲烷萃取残余物, 合并有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤随后在真空下蒸掉溶剂。为了纯化, 将残余物溶解在戊烷中, 溶液经硅胶过滤并在 -30°C 结晶即可得到相应的 3- 乙基芴 - 二-(2- 氟苯)- 亚甲基环戊二烯 - 二氯化锆。

[0075] 合成 mPAO 是加入量为 6.2wt%。

[0076] (实施例 4) 3- 氟取代芴为配体的钛金属催化剂

[0077] (1) 3- 氟取代芴的合成, 同实施例 1 步骤 (1)。

[0078] (2) 二-(2- 氟苯) 亚甲基环戊二烯基的合成: 将 10mmol 钠屑加到 10ml 乙醇中。然后添加 10mmol 的 2- 氟苯乙酮。然后滴加 20mmol 环戊二烯, 混合物在回流下搅拌 15 小时。得到的产物接着以水稀释并以戊烷萃取, 蒸掉有机相, 蒸馏除掉过量的环戊二烯后, 用乙酸乙酯萃取后, 干燥, 过滤蒸干。

[0079] (3) 10mmol 3- 氟芴溶解在 50ml 乙醚中并与 10mmol 正丁基锂的 1.6M 己烷溶液混合, 然后搅拌几小时。添加等摩尔的二-(2- 氟苯)- 亚甲基环戊二烯, 并且混合物搅拌过夜。然后以 50ml 水水解反应混合物, 以硫酸钠干燥有机相并在真空下蒸掉溶剂, 备用。

[0080] (4) 20mmol 的 3- 氟芴 - 二-(2- 氟苯) 亚甲基环戊二烯溶于 50mL 乙醚中, 降温至 -78°C, 滴加 20mmol 的丁基锂, 加完后添加 1eq 的四氯化钛, 滴加完毕后, 混合物搅拌过夜, 然后蒸掉溶剂并以二氯甲烷萃取残余物, 合并有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤随后在真空

下蒸掉溶剂。为了纯化,将残余物溶解在戊烷中,溶液经硅胶过滤并在 -30°C 结晶即可得到相应的 3-氟苄-二-(2-氟苯)亚甲基环戊二烯-二氯化钛。

[0081] (实施例 5) 3,6-二氟取代苄为配体的钛金属催化剂

[0082] (1) 3,6-二氟取代苄的合成,同实施例 2 步骤 (1)。

[0083] (2) 二-(2-氟苯)-亚甲基环戊二烯的合成,同实施例 4 的步骤 (2)。

[0084] (3) 10mmol 3,6-二氟苄溶解在 50ml 乙醚中并与 10mmol 正丁基锂的 1.6M 己烷溶液混合,然后搅拌几小时。添加等摩尔的二-(2-氟苯)亚甲基环戊二烯(同上)并且混合物搅拌过夜。然后以 50ml 水水解反应混合物,以硫酸钠干燥有机相并在真空下蒸掉溶剂,备用。

[0085] (4) 20mmol 3,6-二氟苄-二-(2-氟苯)-亚甲基环戊二烯的溶于 50mL 乙醚中,降温至 -78°C ,滴加 20mmol 的丁基锂,加完后添加 1eq 的四氯化钛,滴加完毕后,混合物搅拌过夜,然后蒸掉溶剂并以二氯甲烷萃取残余物,合并有机相,经硫酸钠干燥,过滤随后在真空下蒸掉溶剂。为了纯化,将残余物溶解在戊烷中,溶液经硅胶过滤并在 -30°C 结晶即可得到相应的 3,6-二氟苄-二-(2-氟苯)-亚甲基环戊二烯-二氯化钛。

[0086] 合成 mPAO 是加入量为 3.4wt%。

[0087] (实施例 6) 3-乙基取代苄为配体的钛金属催化剂

[0088] (1) 3-乙基取代苄,同实施例 3 步骤 (1)。

[0089] (2) 二-(2-氟苯)亚甲基环戊二烯的合成,同实施例 4 的步骤 (2)。

[0090] (3) 10mmol 3-乙基苄溶解在 50ml 乙醚中并与 10mmol 正丁基锂的 1.6M 己烷溶液混合,然后搅拌几小时。添加等摩尔的二-(2-氟苯)亚甲基环戊二烯,并且混合物搅拌过夜。然后以 50ml 水水解反应混合物,以硫酸钠干燥有机相并在真空下蒸掉溶剂,备用。

[0091] (4) 20mmol 的 3-乙基苄-二-(2-氟苯)亚甲基环戊二烯溶于 50mL 乙醚中,降温至 -78°C ,滴加 20mmol 的丁基锂,加完后添加 1eq 的四氯化钛,滴加完毕后,混合物搅拌过夜,然后蒸掉溶剂并以二氯甲烷萃取残余物,合并有机相,经硫酸钠干燥,过滤随后在真空下蒸掉溶剂。为了纯化,将残余物溶解在戊烷中,溶液经硅胶过滤并在 -30°C 结晶即可得到相应的 3-乙基苄-二-(2-氟苯)亚甲基环戊二烯-二氯化钛。

[0092] (实施例 7) 3-氟取代苄为配体的钪金属催化剂

[0093] (1) 3-氟取代苄的合成,同实施例 1 步骤 (1)。

[0094] (2) 二-(2-氟苯)亚甲基环戊二烯的合成:将 10mmol 钠屑加到 10ml 乙醇中。然后添加 10mmol 的 2-氟苯丙酮。然后滴加 20mmol 环戊二烯,混合物在回流下搅拌 15 小时。得到的产物接着以水稀释并以戊烷萃取,蒸掉有机相,蒸馏除掉过量的环戊二烯后,用乙酸乙酯萃取后,干燥,过滤蒸干。

[0095] (3) 10mmol 3-氟苄溶解在 50ml 乙醚中并与 10mmol 正丁基锂的 1.6M 己烷溶液混合,然后搅拌几小时。添加等摩尔的二-(2-氟苯)亚甲基环戊二烯,并且混合物搅拌过夜。然后以 50ml 水水解反应混合物,以硫酸钠干燥有机相并在真空下蒸掉溶剂,备用。

[0096] (4) 20mmol 的 3-氟苄-二-(2-氟苯)亚甲基环戊二烯溶于 50mL 乙醚中,降温至 -78°C ,滴加 20mmol 的丁基锂,加完后添加 1eq 的四氯化钪,滴加完毕后,混合物搅拌过夜,然后蒸掉溶剂并以二氯甲烷萃取残余物,合并有机相,经硫酸钠干燥,过滤随后在真空下蒸掉溶剂。为了纯化,将残余物溶解在戊烷中,溶液经硅胶过滤并在 -30°C 结晶即可得到

相应的 3- 氟苄 - 二 - (2- 氟苯) 亚甲基环戊二烯 - 二氯化钪。

[0097] 合成 mPAO 是加入量为 7.8wt%。

[0098] (实施例 8) 3,6- 二氟取代苄为配体的钪金属催化剂

[0099] (1) 3,6- 二氟取代苄的合成, 同实施例 2 步骤 (1)。

[0100] (2) 二 - (2- 氟苯) 亚甲基环戊二烯基的合成: 将 10mmol 钠屑加到 10ml 乙醇中。然后添加 10mmol 的 2- 氟苯乙酮。然后滴加 20mmol 环戊二烯, 混合物在回流下搅拌 15 小时。得到的产物接着以水稀释并以戊烷萃取, 蒸掉有机相, 蒸馏除掉过量的环戊二烯后, 用乙酸乙酯萃取后, 干燥, 过滤蒸干。

[0101] (3) 10mmol 3,6- 二氟苄溶解在 50ml 乙醚中并与 10mmol 正丁基锂的 1.6M 己烷溶液混合, 然后搅拌几小时。添加等摩尔的二 - (2- 氟苯) - 亚甲基环戊二烯 (同上) 并且混合物搅拌过夜。然后以 50ml 水水解反应混合物, 以硫酸钠干燥有机相并在真空下蒸掉溶剂, 备用。

[0102] (4) 20mmol 的 3,6- 二氟苄 - 二 - (2- 氟苯) 亚甲基环戊二烯溶于 50mL 乙醚中, 降温至 -78°C , 滴加 20mmol 的丁基锂, 加完后添加 1eq 的四氯化钪, 滴加完毕后, 混合物搅拌过夜, 然后蒸掉溶剂并以二氯甲烷萃取残余物, 合并有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤随后在真空下蒸掉溶剂。为了纯化, 将残余物溶解在戊烷中, 溶液经硅胶过滤并在 -30°C 结晶即可得到相应的 3,6- 二氟苄 - 二 - (2- 氟苯) 亚甲基环戊二烯 - 二氯化钪。

[0103] 合成 mPAO 是加入量为 8.2wt%。

[0104] (实施例 9) 3- 乙基取代苄为配体的钪金属催化剂

[0105] (1) 3- 乙基取代苄, 同实施例 3 步骤 (1)。

[0106] (2) 二 - (2- 氟苯) 亚甲基环戊二烯的合成: 将 10mmol 钠屑加到 10ml 乙醇中。然后添加 10mmol 的 2- 氟苯乙酮。然后滴加 20mmol 环戊二烯, 混合物在回流下搅拌 15 小时。得到的产物接着以水稀释并以戊烷萃取, 蒸掉有机相, 蒸馏除掉过量的环戊二烯基后, 用乙酸乙酯萃取后, 干燥, 过滤蒸干。

[0107] (3) 10mmol 3- 乙基苄溶解在 50ml 乙醚中并与 10mmol 正丁基锂的 1.6M 己烷溶液混合, 然后搅拌几小时。添加等摩尔的二 - (2- 氟苯) - 亚甲基环戊二烯, 并且混合物搅拌过夜。然后以 50ml 水水解反应混合物, 以硫酸钠干燥有机相, 并在真空下蒸掉溶剂, 备用。

[0108] (4) 20mmol 的 3- 乙基苄 - 二 - (2- 氟苯) - 亚甲基环戊二烯溶于 50mL 乙醚中, 降温至 -78°C , 滴加 20mmol 的丁基锂, 加完后添加 1eq 的四氯化钪, 滴加完毕后, 混合物搅拌过夜, 然后蒸掉溶剂并以二氯甲烷萃取残余物, 合并有机相, 经硫酸钠干燥, 过滤随后在真空下蒸掉溶剂。为了纯化, 将残余物溶解在戊烷中, 溶液经硅胶过滤并在 -30°C 结晶即可得到相应的 3- 乙基苄 - 二 - (2- 氟苯) 亚甲基 - 环戊二烯 - 二氯化钪。

[0109] 合成 mPAO 是加入量为 9.0wt%。

[0110] 以上所述的具体实施例, 对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明, 所应理解的是, 以上所述仅为本发明的具体实施例而已, 并不用于限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内, 所做的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。