

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 98803129.9

C07F 17/00

C08F 10/00

C07F 9/6568

C07D209/70

C07D307/93

C07D333/78

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231487C

[22] 申请日 1998.11.4 [21] 申请号 98803129.9

[30] 优先权

[32] 1997.11.12 [33] EP [31] 97119778.5

[86] 国际申请 PCT/EP1998/007034 1998.11.4

[87] 国际公布 WO1999/024446 英 1999.5.20

[85] 进入国家阶段日期 1999.9.6

[71] 专利权人 蒙特尔技术有限公司

地址 荷兰胡夫多普

[72] 发明人 I·E·尼范特埃弗

V·V·巴格罗夫

审查员 吴红权

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

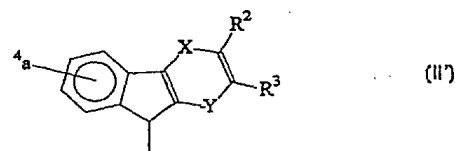
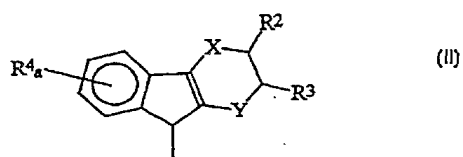
代理人 王其灏

权利要求书 7 页 说明书 55 页

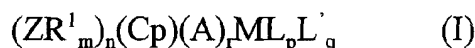
[54] 发明名称 金属茂和烯烃聚合催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一类式(I)的金属茂: $(ZR_m^1)_n(Cp)(A)_rML_pL'_q(I)$, 其中 $(ZR_m^1)_n$ 是一个桥连 Cp 和 A 的二价基团, Cp 是一个式(II)或(II')的杂环环戊二烯基基团, 其中 X 或 Y 之一是一个单键, 另一个是杂原子; R²和 R³是氢、卤素或一个烃基, 任选含有杂原子; R⁴是卤素或一个烃基, 任选含有杂原子; 基团 A 是一个环戊二烯基衍生物或等于 Cp; M 是 Ti、Zr 或 Hf; m 是 1 或 2; n 范围为 0-4; r 是 0 或 1; p 和 q 范围为 0-3 和 0-4。此外, 这里公开了可用于烯烃聚合的含这些金属茂的催化剂体系。

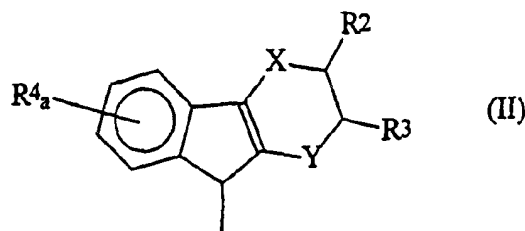


1. 一种式(I)的金属茂:

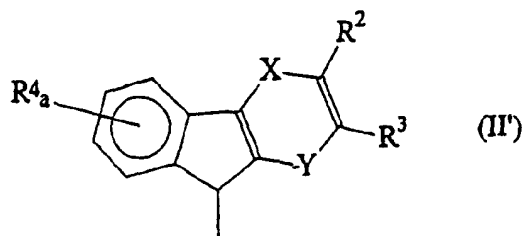


- 5 其中 $(ZR^1_m)_n$ 是一个桥连 Cp 和 A 的二价基团, Z 是 C、Si、Ge、N 或 P, R^1 基相互相同或不同, 是 H 或线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基; Cp 是一个式(II)或(II')的杂环环戊二烯基基团:

10



15



20

其中 X 或 Y 之一是一个单键, 另一个是 O、S、 NR^6 或 PR^6 , R^6 是氢、线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基, 任选包含一个或多个属于元素周期表 13-16 族的原子;

25

R^2 和 R^3 相互相同或不同, 选自氢、卤素、线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、 $-OR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-NR^6_2$ 和 $-PR^6_2$, 其中 R^6 与上面的意义相同; 或者 R^2 和 R^3 一起形成一个饱和、不饱和或芳族的、稠合的 C_5 - C_7 环, 任选包含一个或多个属于元素周期表 13-16 族的原子;

30

取代基 R^4 相互相同或不同, 选自卤素、线性或分支、饱和或不饱和

的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基、 C_7-C_{20} 芳烷基、 $-OR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-NR^6_2$ 和 $-PR^6_2$ ，其中 R^6 与上面的意义相同，任选包含一个或多个属于元素周期表 13-16 族的原子；

a 为 0 到 4 之间的一个整数；

5 或者 Cp 是式(II)或(II')的杂环基的部分氢化衍生物；

A 是一个未取代的或被至少一个选自下列的取代基取代的环戊二烯基： H 、线性或分支、饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷芳基和 C_7-C_{20} 芳烷基；或一个基团 $-NR^6$ ， R^6 具有与上面报告的意义相同；或相应于(II)或(II')或相应于一种(II)或(II')的部分氢化衍生物；

10 M 是属于元素周期表中 3、4、5、6 族或属于镧系或铜系的过渡金属；取代基 L 相互相同或不同，是选自氢、卤素、 $-R^6$ 、 $-OR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 OSO_2CF_3 、 $-SR^6$ 、 $-NR^6_2$ 和 $-PR^6_2$ 的单阴离子 σ 配位体，其中基团 R^6 相互相同或不同，具有上面报告的意义；取代基 L' 相互相同或不同，

15 是配位分子；
 m 为 1 或 2，当 Z 为 N 或 P 时，它为 1，当 Z 为 C 、 Si 或 Ge 时它为 2；

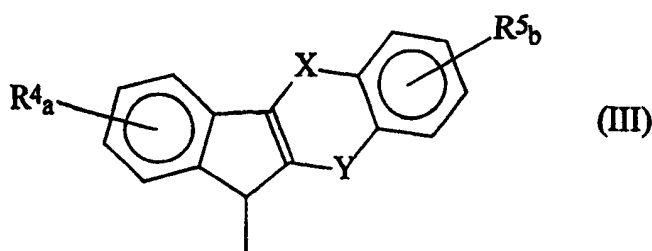
n 是 0 到 4 之间的一个整数； r 是 0 或 1；当 r 为 0 时， n 为 0。

p 和 q 是范围为 0 到 3 的整数，当 $r=1$ 时， p 等于金属 M 的化合价减 2，当 $r=0$ 时， p 等于 M 的化合价减 1，并且 $p+q \leq 3$ 。

20 2. 按照权利要求 1 的金属茂，特征在于 $(ZR^1_m)_n$ 选自 CR^1_2 、 SiR^1_2 、 GeR^1_2 、 NR^1 、 PR^1 和 $(CR^1_2)_2$ ， R^1 具有权利要求 1 报告的意义。

3. 按照权利要求 2 的金属茂，特征在于 $(ZR^1_m)_n$ 是 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 或 $C(CH_3)_2$ 。

25 4. 按照权利要求 1 的金属茂，特征在于所述 Cp 符合式(III)：



5

10

式中取代基 R^5 相互相同或不同, 选自线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、 $-OR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-NR^6_2$ 和 $-PR^6_2$, 其中 R^6 与上面的意义相同; b 是范围为 0 到 4 的一个整数; X 、 Y 、 R^4 和 a 具有权利要求 1 报告的意义。

15

5. 按照权利要求 4 的金属茂, 特征在于 Cp 选自 5,10-二氢茚并[1,2- b]吲哚-10-基、 N -甲基-5,10-二氢茚并[1,2- b]吲哚-10-基、 N -苯基-5,10-二氢茚并[1,2- b]吲哚-10-基、5,6-二氢茚并[2,1- b]吲哚-6-基、 N -甲基-5,6-二氢茚并[2,1- b]吲哚-6-基、 N -烯丙基-5,6-二氢茚并[2,1- b]吲哚-6-基和 N -苯基-5,6-二氢茚并[2,1- b]吲哚-6-基。

6. 按照权利要求 1 或 4 的金属茂, 特征在于 A 符合如权利要求 4 所定义的式(III)。

20

7. 按照权利要求 6 的金属茂, 特征在于它是亚甲基-双(N -甲基-5,6-二氢茚并[2,1- b]吲哚-6-基)锆二氯化物或亚甲基-双(N -甲基-5,6-二氢茚并[2,1- b]吲哚-6-基)二甲基锆。

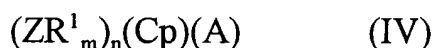
8. 按照权利要求 1 的金属茂, 特征在于 A 选自环戊二烯基、4-叔丁基环戊二烯基、4-金刚烷基环戊二烯基、茚基和四氢茚基。

25

9. 按照权利要求 1 的金属茂, 特征在于 M 是 Ti 、 Zr 或 Hf 。

10. 按照权利要求 1 的金属茂, 特征在于 L 是卤素或 R^6 。

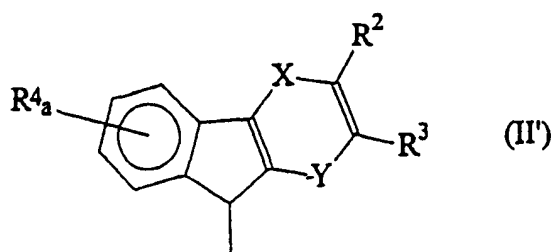
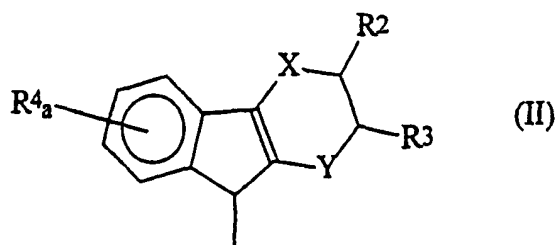
11. 一种式(IV)的桥连配位体:



式中 $(ZR^1_m)_n$ 是一个桥连 Cp 和 A 的二价基团, Z 是 C 、 Si 、 Ge 、 N 或

P 和所述 R^1 基团相互相同或不同, 是 H 或线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基;

Cp 是一个式(II)或(II')的杂环环戊二烯基基团:



15 其中 X 或 Y 之一是一个单键, 另一个是 O、S、 NR^6 和 PR^6 , R^6 是氢、线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基, 任选包含一个或多个属于元素周期表 13-16 族的原子;

20 R^2 和 R^3 相互相同或不同, 选自氢、卤素、线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、 $-OR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-NR^6_2$ 和 $-PR^6_2$, 其中 R^6 与上面的意义相同; 或者 R^2 和 R^3 一起形成一个饱和、不饱和或芳族的稠合的 C_5 - C_7 环, 任选包含一个或多个属于元素周期表 13-16 族的原子;

25 取代基 R^4 相互相同或不同, 选自卤素、线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、 $-OR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-NR^6_2$ 和 $-PR^6_2$, 其中 R^6 与上面的意义相同, 任选包含一个或多个属于元素周期表 13-16 族的原子;

a 为 0 到 4 之间的一个整数;

Cp 可以是式(II)或(II')的杂环基的部分氢化衍生物;

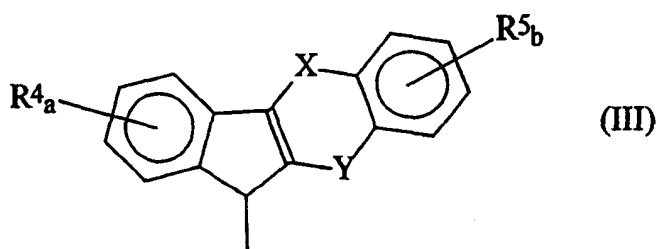
A 是一个未取代的或被至少一个选自下列的取代基取代的环戊二烯基: H、线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基; 或一个基团- NR^6 , R^6 具有与上面报告的意义相同; 或相应于(II)或(II')或相应于一种(II)或(II')的部分氢化衍生物;

m 为 1 或 2, 当 Z 为 N 或 P 时, 它为 1, 当 Z 为 C、Si 或 Ge 时, 它为 2;

n 是 1 到 4 之间的一个整数。

12. 按照权利要求 11 的桥连配位体, 特征在于 $(ZR^1_m)_n$ 选自 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 和 $C(CH_3)_2$ 。

13. 按照权利要求 11 的桥连配位体, 特征在于 Cp 符合式(III):



式中取代基 R^5 相互相同或不同, 选自卤素、线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、 $-OR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-NR^6_2$ 和 $-PR^6_2$, 其中 R^6 与权利要求 11 报告的意义相同; b 是范围为 0 到 4 的一个整数; X、Y、 R^4 和 a 具有权利要求 11 报告的意义。

14. 按照权利要求 13 的桥连配位体, 特征在于 Cp 选自 N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶基、N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶基、N-烯丙基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶、N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶、N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶和 N-烯丙基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶。

15. 按照权利要求 11 的桥连配位体, 特征在于 A 符合按权利要求 13 中定义的式(III)。

16. 按照权利要求 15 的桥连配位体, 特征在于它是 6-[(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶。

17. 一种用于烯烃聚合的催化剂, 包括下列物质间的反应产物:
- 一种按照权利要求 1-10 中任一项所述的金属茂, 任选作为一种与式 AlR^7_3 或 Al_2R^7_6 的有机铝化合物的反应产物, 其中取代基 R^7 相互相同或不同, 选自卤素、线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、- OR^6 、- OCOR^6 、- SR^6 、- NR^6_2 和 - PR^6_2 , 其中 R^6 具有权利要求 1 所报告的意义;

- 一种铝氧烷, 任选与式 AlR^7_3 或 Al_2R^7_6 的有机铝化合物或一种或多种能形成烷基金属茂阳离子的化合物混合, 其中取代基 R^7 具有上面报告的意义。

18. 按照权利要求 17 的催化剂, 特征在于所述铝氧烷通过水与式 AlR^7_3 或 Al_2R^7_6 的有机铝化合物反应获得, 其中至少一个 R^7 不是卤素。

19. 按照权利要求 17 或 18 的催化剂, 特征在于所述铝氧烷是 MAO、TIBAO 和/或 TIOAO, 以及所述有机铝化合物是 TIOA、TMA 和/或 TIBA。

20. 一种烯烃聚合的方法, 包括在权利要求 17-19 中任一项的催化剂的存在下至少一种烯烃单体的聚合反应。

21. 按照权利要求 20 的用于丙烯聚合的方法。

22. 按照权利要求 20 的用于聚乙烯或 LLDPE 共聚物制备的方法。

23. 按照权利要求 22 的方法, 特征在于所述催化剂包括金属茂亚甲基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物或亚甲基

-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)二甲基锆。

24. 按照权利要求 20 的方法，用于制备乙烯与一种或多种式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的 α -烯烃的弹性共聚物，其中 R 是具有 1-10 个碳原子的烷基，任选包含源于多烯的单元。

- 5 25. 按照权利要求 20 的方法，用于制备环烯烃聚合物，任选包括源于线型烯烃的单元。

金属茂和烯烃聚合催化剂

5 发明领域

本发明涉及一种新类型的金属茂、涉及一种包括所述金属茂的烯烃聚合催化剂和涉及一种在所述催化剂的存在下烯烃聚合的方法。本发明也涉及一种在所述金属茂的合成中可用作中间体的新类型的配位体。

10 现有技术

在现有技术状态下已知的许多金属茂化合物以及适合的助催化剂诸如铝氧烷或铝衍生物为烯烃聚合反应的活性催化剂组分。例如，欧洲专利申请 EP 0035242 公开了一种在包括过渡金属的环戊二烯基配合物的催化剂体系的存在下乙烯和丙烯聚合的方法。欧洲专利申请 EP 0129368 公开了一种用于烯烃聚合的催化剂体系，包括一种具
15 一过渡金属的双环戊二烯基配位配合物，其中两个环戊二烯基可通过一个桥基相连。所述桥基一般是含一个或多个碳原子的二价基团(诸如亚乙基)或含杂原子的二价基团(诸如一个二甲基硅烷二基基团)。环戊二烯残基被稠合成一个或多个芳族或非芳族环的桥连金属茂化合物在现有技术状态下是已知的；例如欧洲专利申请 EP 0604908 公开了可用于烯烃聚合、特别是高分子量无规立构聚丙烯制备的一类催
20 化剂，包括一个通过一原子桥桥连的双茚基化合物。

以同一个申请人的名义提出的国际专利申请 WO 95/27717 公开了一类可在乙烯和/或丙烯的聚合中用作催化组分的桥连和未桥连金属茂，其特征
25 在于所述环戊二烯基配位体具有两个或四个相邻的取代基形成一个或两个 4-8 个碳原子的烯化环；这些金属茂的例子有双(1,2-环四亚甲基茚-1-基)钛二氯化物、二甲基硅烷二基-双(2,3-环四亚甲基茚-1-基)锆二氯化物、二甲基硅烷二基-双(2,3-八氢茚基)-锆二氯

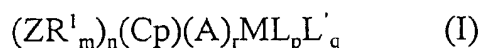
化物和亚异丙基-(环戊二烯基)(2,3-环四亚甲基茛-1-基)锆二氯化物。

以同一个申请人的名义提出的国际专利申请 WO 98/22486 描述了包括至少一个配位基团的桥连或未桥连的金属茂，所述配位基团含一个六 π 电子中心基团、直接配合一个过渡金属原子、其上结合了一个或多个含至少一个选自 B、N、O、Al、Si、P、S、Ga、Ge、As、Se、In、Sn、Sb 和 Te 的非碳原子的基团。所述金属茂可用作聚乙烯和聚丙烯制备中的催化剂组分。

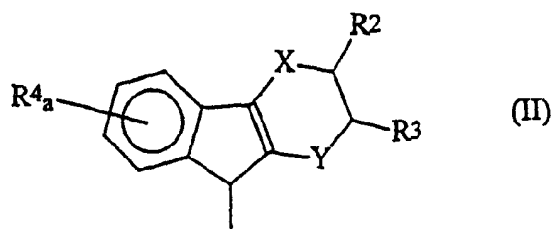
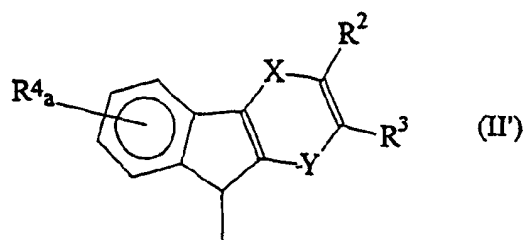
国际专利申请 WO 98/37106 描述了一种聚合催化剂体系，其包括通过活化一种过渡金属化合物形成的催化配合物，其包括一个 13、15 或 16 族杂原子的杂环稠合的环戊二烯基(cyclopentadienide)配位体和一种选自 3-9 和 10 族金属的金属；所述杂环稠合的环戊二烯基配位体优选包含作为桥环杂原子的一个或多个 B、N、P、O 或 S 原子。

本发明简述

本申请人现已出乎意料地发现了可用作烯烃聚合催化剂组分的新金属茂化合物。本发明的一个目标是一类桥连或未桥连的式(I)的金属茂：



其中 $(\text{ZR}^1_{\text{m}})_n$ 是一个桥连 Cp 和 A 的二价基团，Z 是 C、Si、Ge、N 或 P， R^1 基相互相同或不同，是 H 或线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基或 C_7 - C_{20} 芳烷基；Cp 是一个式(II)或(II')的杂环环戊二烯基基团：



其中 X 或 Y 之一是一个单键, 另一个是 O、S、NR⁶ 或 PR⁶, R⁶ 是氢、线性或分支、饱和或不饱和的 C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 烷芳基或 C₇-C₂₀ 芳烷基, 任选包含一个或多个属于元素周期表(新的 IUPAC 标示法)的 13-16 族的原子诸如 B、Al、Si、Ge、N、P、O 和 S 原子;

R² 和 R³ 相互相同或不同, 选自氢、卤素、线性或分支、饱和或不饱和的 C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 烷芳基、C₇-C₂₀ 芳烷基、-OR⁶、-OCOR⁶、-SR⁶₂、-NR⁶₂ 和 -PR⁶₂, 其中 R⁶ 与上面的意义相同; 或者 R² 和 R³ 一起形成一个饱和、不饱和或芳族的稠合的 C₅-C₇ 环, 任选包含一个或多个属于元素周期表(新的 IUPAC 标示法)13-16 族的原子诸如 B、Al、Si、Ge、N、P、O 和 S 原子;

取代基 R⁴ 相互相同或不同, 选自卤素、线性或分支、饱和或不饱和的 C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 烷芳基、C₇-C₂₀ 芳烷基、-OR⁶、-OCOR⁶、-SR⁶、-NR⁶₂ 和 -PR⁶₂, 其中 R⁶ 与上面的意义相同, 任选包含一个或多个属于元素周期表(新的 IUPAC 标示法)13-16 族的原子诸如 B、Al、Si、Ge、N、P、O 和 S 原子;

a 为 0 到 4 之间的一个整数;

Cp 可以是上面报告的式(II)或(II')的杂环环戊二烯基的部分氢化衍生物;

A 是一个取代或未取代的环戊二烯基, 一个基团 -NR⁶, R⁶ 具有与上

面报告的意义相同或相应于(II)或(II')或相应于一种(II)或(II')的部分氢化衍生物;

M 是属于元素周期表(IUPAC 版本)中 3、4、5、6 族或属于铜系或铜系的过渡金属;

- 5 取代基 L 相互相同或不同, 是选自氢、卤素、 $-R^6$ 、 $-OR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-OSO_2CF_3$ 、 $-SR^6$ 、 $-NR^6_2$ 和 $-PR^6_2$ 的单阴离子 σ 配位体, 其中基团 R^6 相互相同或不同, 具有上面报告的意义并任选包含 Si 或 Ge 原子;

取代基 L' 相互相同或不同, 是配位分子诸如路易斯碱;

- 10 m 为 1 或 2, 更准确地说当 Z 为 N 或 P 时, 它为 1, 当 Z 为 C、Si 或 Ge 时它为 2;

n 是 0 到 4 之间的一个整数; r 是 0 或 1; 当 r 为 0 时 n 为 0.

p 和 q 是范围为 0 到 3 的整数, 当 $r=1$ 时 p 等于金属 M 的化合价减 2, 当 $r=0$ 时 p 等于 M 的化合价减 1, 并且 $p+q \leq 3$.

本发明还涉及一种新类型的式(IV)的桥连配位体:

- 15
$$(ZR^1_m)_n(Cp)(A) \quad (IV)$$

式中 Cp、A、 $(ZR^1_m)_n$ 、Z、 R^1 和 m 具有上面报告的意义并且 n 是范围为 1 到 4 的一个整数, 尤其可在上述金属茂的制备中用作中间体.

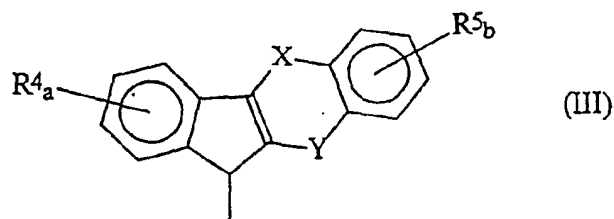
本发明的另一个目标是包括所述金属茂的一种烯烃聚合催化剂和其在烯烃聚合中特别是在乙烯的均聚物和共聚物的制备中的用途.

- 20 本发明的详细说明

在尤其适合作为烯烃聚合中的催化组分的式(I)的金属茂中, 所述二价桥基 $(ZR^1_m)_n$ 优选选自 CR^1_2 、 SiR^1_2 、 GeR^1_2 、 NR^1 、 PR^1 和 $(CR^1_2)_2$, R^1 具有上面报告的意义. 更优选所述二价桥是 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 或 $C(CH_3)_2$; 更加优选它是 $Si(CH_3)_2$ 或 CH_2 .

- 25 m 是 1 或 2; n 范围为 0 到 4, 并且当 $n>1$ 时, 诸如在二价桥 $-CH_2-Si(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-O-$ 和 $-CH_2-S-$ 中, 所述原子 Z 可相互相同或不同.

按照本发明一优选亚类的金属茂, 在式(II)或(II')的杂环环戊二烯基中, R^2 和 R^3 一起形成一稠合苯环, Cp 相应于式(III):



- 5 式中取代基 R^5 相互相同或不同, 选自卤素、线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基、 C_7 - C_{20} 芳烷基、 $-OR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-NR^6_2$ 和 $-PR^6_2$, 其中 R^6 与上面的意义相同; a 是范围为 0 到 4 的一个整数; b 是范围为 0 到 4 的一个整数; 其它变数具有上面报告的意义。

Cp 优选为 5,10-二氢茚并[1,2- b]吲哚-10-基、N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2- b]吲哚-10-基或 N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2- b]吲哚-10-基, 相当于式(III), 其中 X 是 NR^6 , R^6 分别为为氢、甲基和苯基, 并且 Y 是单键。

- 10 此外, Cp 可以是 5,6-二氢茚并[2,1- b]吲哚-6-基、N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1- b]吲哚-6-基、N-烯丙基-5,6-二氢茚并[2,1- b]吲哚-6-基或 N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1- b]吲哚-6-基, 相应于式(III), 其中 X 为一单键, Y 为 NR^6 , R^6 分别为氢、甲基、烯丙基和苯基。

- 15 基团 A 优选为一个环戊二烯基残基, 并用至少一个选自 H、线性或分支、饱和或不饱和的 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷芳基和 C_7 - C_{20} 芳烷基的取代基取代。更优选 A 为环戊二烯基、4-叔丁基环戊二烯基、4-金刚烷基环戊二烯基、茚基、四氢茚基或芴基。按照本发明的一个优选实施方案, A 等同于 Cp。

r 可以是 0 或 1; 当 $r=0$, 则 $n=0$ 。

- 20 M 优选为 Ti、Zr 或 Hf, 更优选 Zr。

取代基 L 优选为卤素原子或 R^6 基团, R^6 与上面报告的意义相同; 更优选取代基 L 为 Cl 或 CH_3 。

p 和 q 为 0 到 3 的整数, 当 $r=1$ 时, p 等于金属 M 的化合价减 2, 当 $r=0$ 时 p 等于 M 的化合价减 1, 并且 $p+q \leq 3$;

按照本发明的一种有利类型的金属茂符合式(I), 其中 $n=0$ 并且 $r=1$, 即 Cp 和 A 基团没有通过一个桥连二价残基相互相连。所述类型的非限定性实例有:

- 双(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)钛二氯化物;
- 5 双(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)锆二氯化物;
- 双(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)铪二氯化物;
- 双(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)钛二氯化物;
- 双(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)锆二氯化物;
- 双(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)铪二氯化物;
- 10 双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)钛二氯化物;
- 双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物;
- 双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)铪二氯化物;
- 双(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)钛二氯化物;
- 双(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物;
- 15 双(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)铪二氯化物;
- 双(N-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)锆二氯化物;
- 双(N-甲基-2-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)锆二氯化物;
- 双(N-苯基-2-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)锆二氯化物;
- (N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(苄基)锆二氯化物;
- 20 (N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(八氢苄基)锆二氯化物;
- (N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(环戊二烯基)锆二氯化物;
- (N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(3-叔丁基环戊二烯基)锆二氯化物;
- (N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(3-金刚烷基环戊二烯基)锆二氯化物;
- 25 (N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(苄基)锆二氯化物;
- (N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)(苄基)锆二氯化物;
- (N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)(八氢苄基)锆二氯化物;

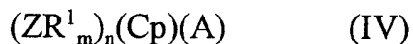
- (N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)(环戊二烯基)锆二氯化物;
 (N-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)(环戊二烯基)锆二氯化物;
 (N-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)(苄基)锆二氯化物;
 (N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)(苄基)锆二氯化物;
 5 (N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)(2,7-二叔丁基苄基)锆二氯化物;
 (N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)(八氢苄基)锆二氯化物;
 (N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)(环戊二烯基)锆二氯化物;
 和相应的钛、锆或铪二甲基衍生物。
- 10 按照本发明的另一有利类型的金属茂相应于式(I), 式中 n 不是 0, r 等于 1, 优选相同的基团 Cp 和 A 相应于式(II)或(II')的环戊二烯基杂环衍生物; 优选其二价基团 $(ZR^I_m)_n$ 为 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 或 $C(CH_3)_2$; 更优选它是 $Si(CH_3)_2$ 或 CH_2 。
- 所述金属茂的非限定性实例有:
- 15 二甲基硅烷二基-双(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)钛二氯化物;
 二甲基硅烷二基-双(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)锆二氯化物;
 二甲基硅烷二基-双(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)铪二氯化物;
 20 亚乙基-双(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)锆二氯化物;
 亚异丙基-双(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)锆二氯化物;
 二甲基硅烷二基-双(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)锆二氯化物;
 25 亚乙基-双(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)锆二氯化物;
 亚异丙基-双(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)锆二氯化物;
 二甲基硅烷二基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)钛二氯化物;

- 二甲基硅烷二基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物;
- 二甲基硅烷二基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)铪二氯化物;
- 5 二甲基硅烷二基-双(N-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)锆二氯化物;
- 亚甲基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物;
- 亚甲基-双(N-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)锆二氯化物;
- 亚乙基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物;
- 10 亚异丙基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物;
- 亚异丙基-双(N-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)锆二氯化物;
- 二甲基硅烷二基-双(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物;
- 亚甲基-双(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物;
- 15 亚乙基-双(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物;
- 亚异丙基-双(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物;
- 二甲基硅烷二基-(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(环戊二烯基)锆二氯化物;
- 二甲基硅烷二基-(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(环戊二烯基)锆二氯化物;
- 20 亚乙基-(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(环戊二烯基)锆二氯化物;
- 亚乙基-(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(环戊二烯基)锆二氯化物;
- 25 亚异丙基-(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(环戊二烯基)锆二氯化物;
- 亚异丙基-双(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(环戊二烯基)锆二氯化物;

和相应的锆二甲基衍生物。

一种特别优选的金属茂是亚甲基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物或亚甲基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)二甲基锆。

5 本发明的另一个目标是一类式(IV)的配位体:



式中所述变数 Cp、A、 $(ZR^1_m)_n$ 、Z、 R^1 和 m 具有上面报告的意义并且 n 是范围为 1 到 4 的一个整数。所述配位体可在按照本发明的金属茂的制备中用作中间体。

10 在上述桥连配位体中,所述二价桥 $(ZR^1_m)_n$ 优选自 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 和 $C(CH_3)_2$ 。

Cp 是一个上面报告的式(II)或(II')的杂环环戊二烯基基团并优选符合上面报告的式(III);更优选 Cp 选自 N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶基、N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶基、N-烯丙基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶基、N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶基、N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶基、N-烯丙基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶基和 N-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯基。

所述基团 A 可以是一种环戊二烯基衍生物或一个式(II)或(II')的基团,优选为式(III)的基团;更加优选 A 和 Cp 相同。

20 按照本发明的桥连配位体的非限定性实例有:

10-[1,1-二甲基-1-(5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲硅烷基]-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;

10-[(5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲基]-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;

25 10-[2-(5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)乙基]-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;

10-[1-甲基-1-(5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)乙基]-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;

10-[1,1-二甲基-1-(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲硅烷基]-

- N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;
10-[(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;
10-[2-(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)乙基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;
10-[1-甲基-1-(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)乙基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;
10-[1,1-二甲基-1-(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲硅烷基]-N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;
10-[(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲基]-N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;
10-[2-(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)乙基]-N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;
10-[1-甲基-1-(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)乙基]-N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶;
6-[1,1-二甲基-1-(5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲硅烷基]-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶;
6-[(5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲基]-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶;
6-[2-(5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)乙基]-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶;
6-[1-甲基-1-(5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)乙基]-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶;
6-[1,1-二甲基-1-(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲硅烷基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[1,2-b]吡啶;
8-[1,1-二甲基-1-(N-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)甲硅烷基]-N-甲基-1,8-二氢茚并[1,2-b]吡咯;
6-[(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶;
8-[(N-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)甲基]-N-甲基-1,8-二氢茚并

- [2,1-b]吡咯;
- 6-[2-(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚-6-基)乙基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚;
- 5 6-[1-甲基-1-(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚-6-基)乙基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚;
- 6-[1,1-二甲基-1-(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚-6-基)甲硅烷基]-N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚;
- 6-[(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚-6-基)甲基]-N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚;
- 10 6-[2-(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚-6-基)乙基]-N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚;
- 6-[1-甲基-1-(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚-6-基)乙基]-N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚;
- 10-[1,1-二甲基-1-(环戊二烯基)甲硅烷基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚;
- 15 10-[(环戊二烯基)甲基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚;
- 10-[2-(环戊二烯基)乙基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚;
- 10-[2-(环戊二烯基)乙基]-N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚;
- 10-[1-甲基-1-(环戊二烯基)乙基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚;
- 20 10-[1-甲基-1-(3-叔丁基-环戊二烯基)乙基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚;
- 10-[1-甲基-1-(3-金刚烷基-环戊二烯基)乙基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚;
- 10-[1,1-二甲基-1-(苄基)甲硅烷基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚;
- 25 10-[(苄基)甲基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚;
- 10-[2-(苄基)乙基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚;
- 10-[1-甲基-1-(苄基)乙基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚;

6-[1,1-二甲基-1-(环戊二烯基)甲硅烷基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶;

6-[(环戊二烯基)甲基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶;

6-[1,1-二甲基-1-(苄基)甲硅烷基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶;

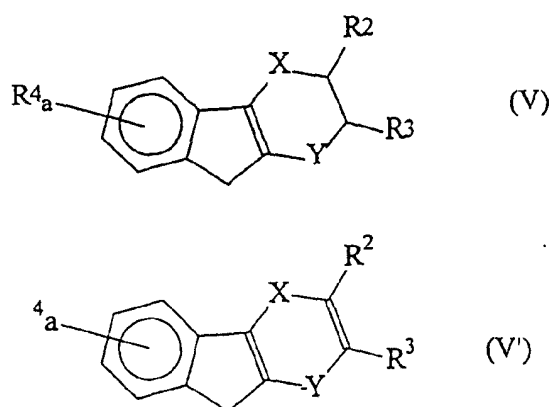
5 6-[1,1-二甲基-1-(2,7-二叔丁基苄基)甲硅烷基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶;

6-[1-甲基-1-(苄基)乙基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶。

一种特别优选的桥连配位体是 6-[(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]

吡啶-6-基)甲基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶。

10 本发明的配位体可按照目前工艺水平已知的通用方法, 用可购置的产品或用可通过已知方法制备的衍生物来制备。更准确地说, 当基团 A 和基团 Cp 相同时, 上述配位体可首先通过使式(V)或(V')的化合物:



15 式中 X、Y、R²、R³、R⁴和 a 具有与上面相同的意义, 与一种能在环戊二烯基环上形成一非定域阴离子的化合物反应, 然后与式(ZR¹_m)_nW₂的化合物反应制备, 其中 Z、R¹、m 和 n 如上定义并且所述取代基 W 相互相同或不同, 是卤素原子或甲苯磺酸根基团。式(ZR¹_m)_nW₂的化合物的非限定性实例有二甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷、二甲基二氯锆、2,2-二氯丙烷和 1,2-二溴乙烷。

20 上述桥连配位体的合成优选通过将一种有机锂化合物在一种非极性溶剂中的溶液加入到化合物(V)或(V')在一种质子惰性极性溶剂中

的溶液中进行。然后将这样获得的含阴离子形式的化合物(V)或(V')的溶液加入到式 $(ZR_m)_nW_2$ 的化合物在一种质子惰性极性溶剂中的溶液中。最后通过现工艺水平下已知的通用方法将桥连配位体分离。

可用于上述方法中的质子惰性极性溶剂的非限定性实例有四氢呋喃、二甲氧基乙烷、乙醚、甲苯和二氯甲烷。适用于上述方法的非极性溶剂的非限定性实例有戊烷、己烷和苯。

在整个过程中，温度优选保持在 -180°C 到 80°C 之间，并且更优选保持在 -20°C 到 40°C 之间。

当基团 A 与基团 Cp 不同时，式(IV)的桥连配位体的制备可通过式(V)或(V')化合物的阴离子盐与一个取代的 A 基团反应来进行。

当 n 不是 0 以及 r 为 1 时，式(I)的金属茂可通过首先使如上所述制备的桥连配位体 $(ZR^1_m)_n(\text{Cp})(\text{A})$ 与一种能在环戊二烯基环上形成非定域阴离子的化合物反应，然后与式 ML_4 的化合物反应来制备，其中 M 和取代基 L 的意义与上面相同。式 ML_4 的化合物的非限定性实例有四氯化钛、四氯化锆和四氯化铪。

更准确地说，所述桥连配位体被溶解于一种质子惰性极性溶剂中并向所获得的溶液中加入一种有机锂化合物在一种非极性溶剂中的溶液。将这样获得的阴离子形式分离、溶解于一种质子惰性极性溶剂中，然后加入到化合物 ML_4 在一种质子惰性的极性溶剂中的悬浮液中。反应结束后，将所获得的固体产物通过在现工艺水平常用的技术与反应混合物分离。适用于上述方法中的质子惰性极性溶剂的非限定性实例有四氢呋喃、二甲氧基乙烷、乙醚、甲苯和二氯甲烷。适用于上述方法的非极性溶剂的非限定性实例有戊烷、己烷和苯。

在整个过程中，温度优选保持在 -180°C 到 80°C 之间，并且更优选保持在 -20°C 到 40°C 之间。

其中 n 为 0 以及 r 为 1 的式(I)的金属茂化合物可通过使所述配位体 Cp 和 A 的阴离子与金属 M(即 ML_4)的四卤化物反应来制备，M 和 L 具有上面报告的意义，所述反应在一适合的溶剂中进行。

其中 Cp 和 A 被部分氢化的、按照本发明的式(I)的金属茂化合物
 可通过 Cp 和任选的 A 相应于式(II)或(II')的相应金属茂化合物的氢化
 来适当地制备。所述氢化反应在一种适用的氢化催化剂诸如 PtO_2 和
 氢气的存在下, 在一种适合的溶剂诸如 CH_2Cl_2 中进行。氢气压力范
 5 围优选为在 1 到 100 巴之间, 温度优选在 -50°C 到 50°C 之间。

当在式(I)的金属茂化合物中的至少一个 L 取代基不是卤素时,
 有必要用至少另一个不是卤素的取代基取代至少一个在所获得的金
 属茂上的取代基 L。这种取代反应通过现工艺水平下的已知方法进行。
 例如, 当取代基 L 是烷基时, 所述金属茂可与烷基镁卤化物
 10 (Grignard 试剂)或与烷基锂化合物反应。

本发明的另一个目标是烯烃聚合用的催化剂, 包括下列物质的反
 应产物:

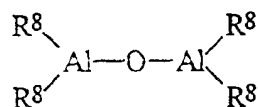
(1) 一种式(I)的金属茂化合物, 任选作为一种与式 AlR^7_3 或 Al_2R^7_6
 的有机铝化合物的反应产物, 其中取代基 R^7 相互相同或不同, 具有
 15 R^4 的意义或是卤素, 和;

(2) 一种铝氧烷, 任选与式 AlR^7_3 或 Al_2R^7_6 的有机铝化合物(取代
 基 R^7 具有上面报告的意义)或一种或多种能形成烷基金属茂阳离子的
 化合物混合。

作为组分(2)使用的铝氧烷可通过水与式 AlR^7_3 或 Al_2R^7_6 的有机铝
 20 化合物反应来获得, 条件是至少一个 R^7 不是卤素。在这种情况下,
 反应中 Al/水的摩尔比率范围为 1:1 到 100:1 之间。

在铝和金属茂的金属之间的摩尔比率范围为约 10:1 到约 5000:1
 之间, 优选在约 100:1 到约 4000:1 之间。

相信在按照本发明的催化剂中使用的铝氧烷是一种线型、分支或
 25 环状化合物, 包含至少一个下面类型的基团:



式中取代基 R^8 相互相同或不同, 具有 R^4 的意义或为基团 $-\text{O}-\text{Al}(\text{R}^8)_2$ 。

适用于按照本发明的用途的铝氧烷的例子有甲基铝氧烷(MAO)、异丁基铝氧烷(TIBAO)和三(2,4,4-三甲基戊基)-铝氧烷(TIOAO)。

不同铝氧烷的混合物也适用。式 AlR_3^7 或 Al_2R_6^7 的铝化合物的非限定性实例有：

- 5 $\text{Al}(\text{Me})_3$ 、 $\text{Al}(\text{Et})_3$ 、 $\text{AlH}(\text{Et})_2$ 、 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 、 $\text{AlH}(\text{iBu})_2$ 、 $\text{Al}(\text{iHex})_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{Me})_2\text{iBu}$ 、 $\text{Al}(\text{Me})_2\text{Et}$ 、 $\text{AlMe}(\text{Et})_2$ 、 $\text{AlMe}(\text{iBu})_2$ 、 $\text{Al}(\text{Me})_2\text{iBu}$ 、 $\text{Al}(\text{Me})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$ 、 AlEtCl_2 、 $\text{Al}_2(\text{Et})_3\text{Cl}_3$ ，其中 Me = 甲基、Et = 乙基、iBu = 异丁基、iHex = 异己基。

- 10 在上述的铝化合物中，优选三(2,4,4-三甲基戊基)铝(TIOA)、三甲基铝(TMA)和三异丁基铝(TIBA)。

- 能形成金属茂烷基阳离子的化合物的非限定性实例有式 J^+K^- 的化合物，其中 J^+ 是一种能给出一个质子并能与式(I)化合物的一个取代基不可逆反应的布朗斯台德酸， K^- 是一种未配位的可配伍阴离子，它能够稳定源于两种化合物反应的活性催化物质并且它不稳定易于从烯作用物上去除。优选所述阴离子 K^- 包括一个或多个硼原子。更优选所述阴离子 K^- 是一个式 $\text{BAr}^{(-)}_4$ 的阴离子，其中取代基 Ar 相互相同或不同，是芳基诸如苯基、五氟苯基、双(三氟甲基)苯基。特别优选的是四-(五氟苯基)-硼酸盐。此外，式 BAr_3 的化合物也适用。本发明的
- 15 催化剂也通过将所述金属茂组分(1)、或金属茂组分(1)与组分(2)的反应产物或者先是组分(2)而后金属茂组分(1)沉淀于一种惰性载体诸如硅石、钒土、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物或聚乙烯上而负载于所述惰性载体上使用。这样获得的固体化合物、结合加入烷基铝化合物或烷基铝化合物与水的预反应产物通常被用于气相聚合中。
- 20 本发明的催化剂可有利的用于烯烃的均聚或共聚过程。因此，本发明的另一个目标是一种烯烃聚合的方法，包括在上述催化剂的存在下至少一种烯烃单体的聚合反应。

当使用式(I)的金属茂化合物(其中 $n=1$ 并且基团 A 是一个未取代

的环戊二烯基基团)时, 所获得的 α -烯烃均聚物具有一个主要为间同立构的结构。或者, 当使用式(I)的金属茂化合物(其中 $n=1$ 并且基团 A 是一个取代的环戊二烯基基团)时, 所获得的 α -烯烃均聚物具有一个全同立构的结构。

- 5 本发明的催化剂可用于烯烃、优选用于制备 HDPE 的乙烯或 α -烯烃诸如丙烯和 1-丁烯的均聚反应。在乙烯聚合中, 即使以非常低的 Zr/Al 比使用时, 本发明的金属茂也显示出了优良的活性。

按照本发明的催化剂的另一种重要用途是用于乙烯与更高级烯烃的共聚。具体地说, 本发明的催化剂可用于 LLDPE 的制备。获得的
10 LLDPE 共聚物具有高于 0.9 克/毫升的密度和非常低的二甲苯可溶物百分比。

可用作共聚用单体的适合烯烃包括式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的 α -烯烃(其中 R 是一个具有 1 到 10 个碳原子的烷基)和环烯烃。这些烯烃的例子有丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-
15 十二碳烯、1-十四碳烯、1-esadecene、1-十八碳烯、1-二十碳烯、烯丙基环己烯、环戊烯、环己烯、降冰片烯和 4,6-二甲基-1-庚烯。

所述共聚物也可包含少量来自多烯的单元, 特别是来自直链或环状、共轭或非共轭二烯烃诸如 1,4-己二烯、异戊二烯、1,3-丁二烯、1,5-己二烯和 1,6-庚二烯。

- 20 在所述共聚物中源于式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的 α -烯烃、源于环烯烃和/或源于多烯烃的单元优选的含量范围为 1-20% (摩尔)。

本发明的催化剂也可用于制备乙烯与式 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 的 α -烯烃(其中 R 具有上面报告的意义)的弹性共聚物, 任选含有少量来自多烯烃的单元。

- 25 所述饱和弹性共聚物可包括乙烯单元和能环聚的 α -烯烃和/或非共轭二烯烃。不饱和的弹性共聚物可除了包括源于乙烯和 α -烯烃聚合的单元外还包括小比例的源于一种或多种多烯共聚的不饱和单元。不饱和单元的含量优选在 0.1-5% (重量)之间。

适用的 α -烯烃的非限定性实例包括丙烯、1-丁烯和4-甲基-1-戊烯。适用的能环聚的非共轭二烯烃包括1,5-己二烯、1,6-庚二烯和2-甲基-1,5-己二烯。

适用的多烯的非限定性实例有:

5 (i) 能提供不饱和单元的多烯, 诸如:

-线型、非共轭二烯烃, 诸如反1,4-己二烯、顺1,4-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯和11-甲基-1,10-十二碳烯;

单环二烯烃, 诸如顺-1,5-环辛二烯和5-甲基-1,5-环辛二烯;

-双环二烯烃, 诸如4,5,8,9-四氢茚和6和7-甲基-4,5,8,9-四氢茚;

10 -链烯基或亚烷基降冰片烯, 诸如5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯和外-5-异丙烯基-2-降冰片烯;

-多环二烯烃, 诸如二环戊二烯、三环-[6.2.1.0^{2,7}]4,9-十一碳二烯和其4-甲基衍生物;

15 (ii) 能环聚的非共轭二烯烃, 诸如1,5-己二烯、1,6-庚二烯和2-甲基-1,5-己二烯;

(iii) 共轭二烯烃, 诸如丁二烯和异戊二烯。

本发明的另一个目的是一种在上述催化剂的存在下进行的丙烯聚合方法。

20 按照本发明的催化剂的另一个重要用途是环烯烃聚合物的制备。单环和多环烯烃单体也可与线性烯烃单体均聚或共聚。

按照本发明的聚合方法可任选在一种为芳族烃(诸如甲苯)或为脂肪烃(诸如丙烷、己烷、庚烷、异丁烷和环己烷)的惰性烃类溶剂存在下在气相或在液相中进行。

25 聚合反应的温度范围优选为约0-约250℃。具体地说, 在制备HDPE和LLDPE的方法中, 优选在20-150℃之间、更优选在40-90℃之间, 而对于弹性共聚物的制备来说, 优选在0-200℃之间、更优选在20-100℃之间。

聚合物的分子量可通过改变聚合温度、催化剂组分的类型或浓度

或通过使用分子量调节剂诸如氢气来改变。如果聚合反应在一种按照所引用的 EP 064908 的金属茂化合物的存在下进行, 即使金属茂使用适当的量, 氢气对所获得聚合物的分子量也没有影响, 从这个事实来看, 本发明的催化剂对作为分子量调节剂的氢气敏感性这一事实出乎意料之外。

分子量分布可通过使用不同金属茂的混合物或通过将聚合反应在聚合温度和/或分子量调节剂浓度不同的各个步骤中进行来改变。

聚合反应收率取决于催化剂中金属茂的纯度; 按照本发明的金属茂可以就这样使用, 也可以预先进行纯化处理后使用。

当催化剂各组分在聚合前相互接触时, 获得特别有意义的结果。接触时间一般为 1 到 60 分钟、优选为 5 到 20 分钟。金属茂组分(1)的预接触浓度为 10^{-2} - 10^{-8} 摩尔/升之间, 而组分(2)的预接触浓度在 10^{-1} - 10^{-3} 摩尔/升之间。所述预接触一般在一种烃溶剂和任选少量单体的存在下进行。

下面所报告的实施例用于说明目的, 并不构成对本发明的限制。

通用方法和鉴定

所有操作均通过使用常规的 Schlenk 管线技术在氮气气氛下进行。从蓝色 Na-二苯酮羰游基(Et_2O)、 $\text{CaH}_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 或 $\text{Al}(\text{Bu})_3$ (烃)蒸馏溶剂并存贮于氮气气氛下。BuLi(Aldrich)即蒸即用。金属茂和配位体的 ^1H NMR 分析在一台 AC 200 Bruker 分光计上进行(CD_2Cl_2 以在 5.35 ppm 残留 CH_2Cl_2 的三重峰的中峰为对照)。所有 NMR 溶剂经 P_2O_5 干燥并用前蒸馏。样品制备使用标准惰性气氛技术在氮气气氛下进行。

聚合物的 ^1H NMR 和 ^{13}C -NMR 分析在一台 Bruker 400 MHz 仪器上进行。样品作为在四氯二氟乙烷中的溶液在 130°C 下分析。特性粘度 $[\eta](\text{dl/g})$ 在 135°C 下在 1,2,3,4-四氢化萘中测定。

聚合物的熔点 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 和 $\Delta H(\text{J/g})$ 在一台 Perkin Elmer Co. Ltd.的 DSC-7 装置上通过差示扫描量热法(DSC)按照下列步骤进行: 将约 10

毫克聚合获得的样品用等于 20℃/分的扫描速度加热到 180℃；将样品保持在 180℃ 5 分钟，然后以 20℃/分的扫描速度冷却。然后按照与第一次相同的方式进行第二次扫描。所报告的值是在第二次扫描中获得的值。

- 5 密度(g/ml)通过将挤压的共聚物样品浸入到一根具有按照 ASTM D-1505 方法的密度梯度的柱中来测定。

在按照本发明的共聚物中，竞聚率 $r_1 r_2$ (其中 r_1 是丙烯的竞聚率， r_2 是乙烯的竞聚率)的积按照下式计算：

$$r_1 \times r_2 = 1 + f \times (c + 1) - (f + 1) \times (c + 1)^{1/2}$$

- 10 式中 f 是在共聚物中乙烯单元的摩尔数和丙烯单元的摩尔数之间的比率， c 是 (PPP + PPE)/EPE。

在共聚物中共聚单体的量(重量%)通过红外技术测定。

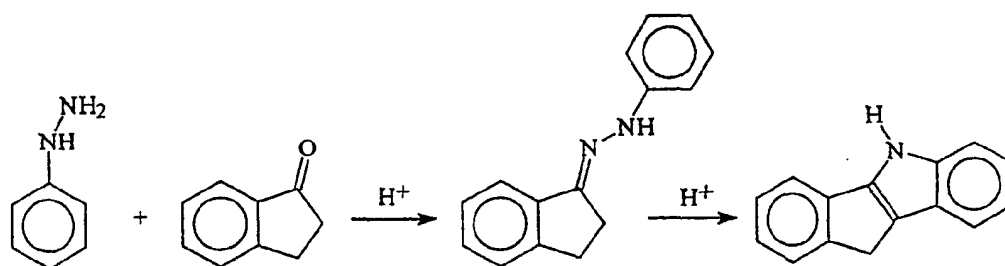
- 15 在 25℃ 在二甲苯中的溶解度按照下列方式测定：将约 2.5 g 聚合物和 250 ml 二甲苯置于保持在氮气气氛下配有冷却器和回流冷凝器的园底烧瓶中。将这样获得的混合物加热到 135℃ 并保持搅拌约 60 分钟。在连续搅拌下将混合物冷却到 25℃；然后将其过滤并从滤液中蒸发掉溶剂直到恒重后，计算可溶部分的重量。

式(V)或(V')化合物的制备

实施例 1

- 20 式(V) (式中 $X=N-H$, Y 是一单键, R^2 和 R^3 形成一稠合的苯环并且 $a=0$)的 5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚的合成

所述 N-H 茚并吲哚如 H. Armit 和 R. Robinson(J. Chem. Soc., 121:835)所述，按照下列反应图解制备：



实施例 2

式(V) (式中 $X=N-Me$, Y 是一单键, R^2 和 R^3 形成一稠合的苯环并且 $a=0$) 的 N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚的合成

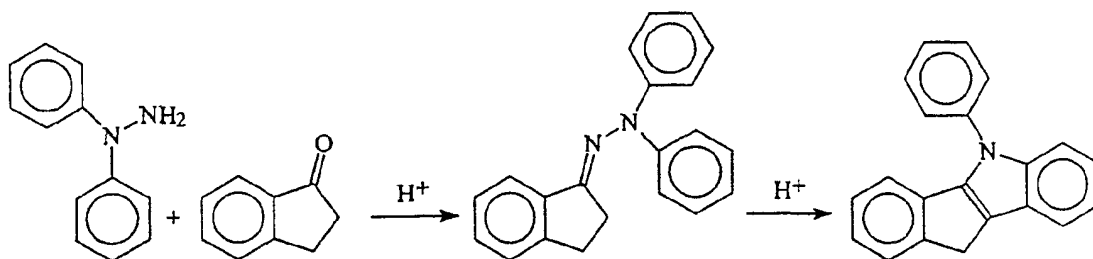
5 在一个 0.5 升球形管中装入 100 毫升 50% NaOH 水溶液、100 毫升苯、6.1 克(28 毫摩尔)实施例 1 制备的 5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚、1.8 毫升(28 毫摩尔)MeI 和 0.5 克三甲基十六烷基溴化铵。在搅拌所获得的混合物 2 小时后,观察到形成一有机相;分离所述相,用水(100 毫升)洗涤两次并经 Na_2SO_4 干燥。除去溶剂后,用乙醇将残留物重结晶,得到 5.3 克 N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚(收率 = 84%)。

10 1H NMR ($CDCl_3$): 7.65-7.10 (m, 8H), 4.03(s, 3H), 3.68 (s, 2H)。

实施例 3

式(V) (式中 $X=N-Ph$, Y 是一单键, R^2 和 R^3 形成一稠合的苯环并且 $a=0$) 的 N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚的合成

按照下列反应图解合成 N-Ph 茚并吲哚:



15 在一个 0.25 升球形管中加入 13 克(70 毫摩尔)N,N-二苯肼、9.2 克(70 毫摩尔)2,3-二氢-1-茚酮和 5 毫升 96% H_2SO_4 在 80 毫升乙醇中的混合溶液。将这样获得的混合物回流加热 4 小时后倾入到 7.5 克 NaOH 在 200 毫升水的溶液中。

这样获得的酰肼用 CH_2Cl_2 (150 毫升) 提取; 将有机相分离、经 Na_2SO_4 干燥并蒸发掉溶剂。从庚烷中重结晶固体残渣得到 11.3 克 N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚(收率 = 60%)。

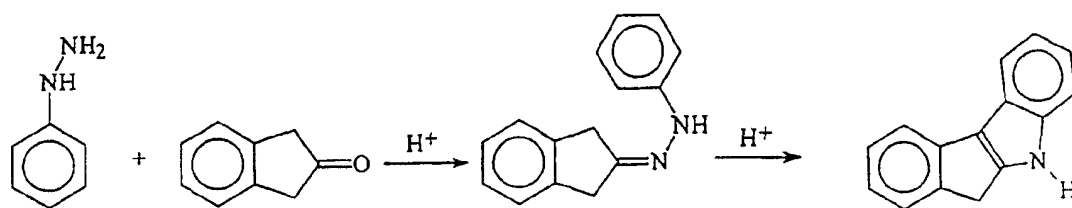
$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.75-7.05 (m, 13H), 3.82 (s, 2H)。

5

实施例 4

式(V) (式中 X 为一单键, Y = N-H, R^2 和 R^3 形成一稠合的苯环并且 $a=0$) 的 5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚的合成

所述 N-H 茚并吲哚如 H. Armit 和 R. Robinson (J. Chem. Soc., 121:835) 的所述按照下列反应图解制备:



10

实施例 5

式(V) (式中 X 是一单键, Y = N-Me, R^2 和 R^3 形成一稠合的苯环并且 $a=0$) 的 N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚的合成

在一个 0.5 升球形管中装入 100 毫升 50% NaOH 水溶液、100 毫升苯、6.1 克(28 毫摩尔)实施例 4 制备的 5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚、1.8 毫升(28 毫摩尔) MeI 和 0.5 克三甲基十六烷基溴化铵。在搅拌所获得的混合物 2 小时后, 观察到形成一有机相; 分离所述相, 用水(100 毫升)洗涤两次并经 Na_2SO_4 干燥。除去溶剂后, 用乙醇将残留物重结晶, 得到 4.8 克 N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚(收率 = 78%)。

15

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.85-7.00 (m, 8H), 3.72(s, 3H), 3.61 (s, 2H)。

20

实施例 6

式(V) (式中 X 是一单键, Y = N-烯丙基, R^2 和 R^3 形成一稠合的苯环并且 $a=0$) 的 N-烯丙基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚的合成

在一个 0.5 升球形管中装入 100 毫升 50% NaOH 水溶液、100 毫升苯、6.1 克(28 毫摩尔)实施例 4 制备的 5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚、5

克(41 毫摩尔)烯丙基溴和 0.5 克三甲基十六烷基溴化铵。在搅拌所获得的混合物 12 小时后, 观察到形成一有机相; 分离所述相, 用水(100 毫升)洗涤两次并经 Na_2SO_4 干燥。除去溶剂后, 将残渣通过一支硅胶柱并用 5/1 己烷/乙酸乙酯洗脱; 蒸发得到的溶液, 得到 1.8 克 N-烯丙基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚(收率 = 37%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.85-6.90 (m, 8H), 5.95 (m, 1H); 5.16 (m, 1H); 5.02 (m, 1H); 4.73(m, 2H), 3.63 (s, 2H)。

实施例 7

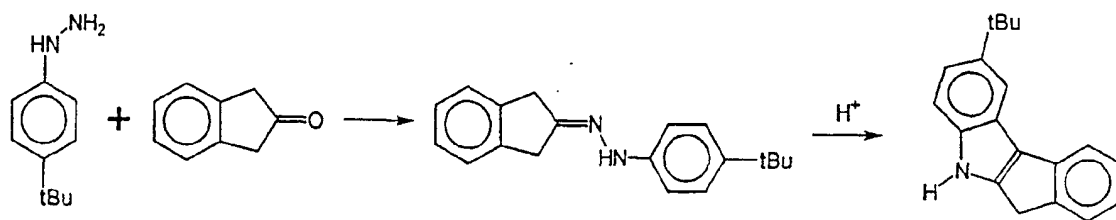
式(V) (式中 X 是一单键, $\text{Y}=\text{N-Ph}$, R^2 和 R^3 形成一稠合的苯环并且 $a=0$) 的 N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚的合成

在一个 0.25 升球形管中加入 10 克(45 毫摩尔)N,N-二苯胍氯化物、6.0 克(45 毫摩尔)2,3-二氢-2-茚酮和 50 毫升乙醇。将这样获得的混合物回流加热 4 小时后倾入水中。残留的混合物用 CH_2Cl_2 (150 毫升)提取并将溶剂蒸发。通过将所获得的混合物过一根硅胶柱(用 1:2 苯/己烷洗脱)分离想要的化合物。将得到的溶液蒸发并用 10 毫升己烷处理, 获得结晶沉淀。分离所述结晶, 用己烷(10 毫升)洗涤并最后干燥, 得到 5.4 克 N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚(收率 = 45%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.95-7.15 (m, 13H), 3.81 (s, 2H)。

实施例 8

式(V) (式中 X 是一单键, $\text{Y}=\text{N-H}$, R^2 和 R^3 形成一稠合的苯环, 并且 $a=1$ 以及 R^4 =叔丁基)的 2-叔丁基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚的合成



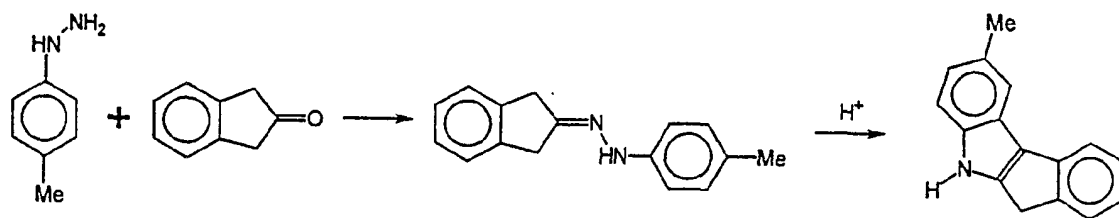
将 16 克(0.1 摩尔)叔丁基苯肼、13 克(0.1 摩尔) 2,3-二氢-2-茚酮和 100 毫升异丙醇置于一个球形管中。将获得的混合物回流 1 小时;

然后滴加 5 毫升 H_2SO_4 在 30 毫升异丙醇中的溶液并回流 1 小时。将得到的混合物冷却到室温并倾入到水中。将沉淀物过滤、用水洗涤并最后干燥, 得到 18 克 2-叔丁基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶(收率为 69 %)。

¹H NMR (CDCl_3): 8.04(bs, 1H); 7.88(s, 1H); 7.71(d, 1H); 7.42(d, 1H); 7.38(t, 1H); 7.32(dd, 1H); 7.28(d, 1H); 7.12(t, 1H); 3.65(s, 2H); 1.43(s, 9H)。

实施例 8-2

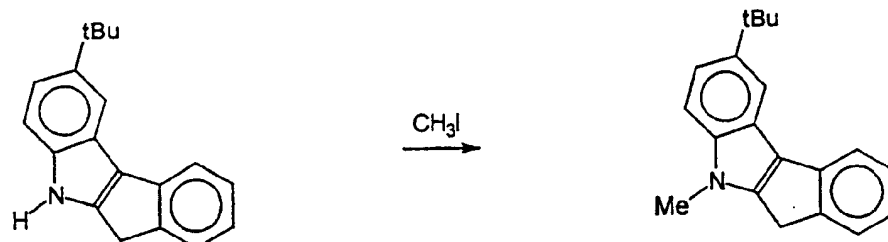
式(V) (式中 X 是一单键, Y=N-H, R^2 和 R^3 形成一稠合的苯环, 并且 $a=1$ 以及 R^4 =甲基)的 2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶的合成



将 12.2 克(0.1 摩尔)对甲基苯肼、13 克(0.1 摩尔) 2,3-二氢-2-茚酮和 100 毫升异丙醇置于一个球形管中。将获得的混合物回流 1 小时; 然后用 5 毫升 H_2SO_4 在 30 毫升异丙醇中的溶液滴加处理并回流 1 小时。将得到的混合物冷却到室温并倾入到水中。将沉淀物过滤, 用水洗涤并最后干燥, 得到 19.3 克 2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶(收率为 88 %)。 ¹H NMR (CDCl_3): 8.03(bs, 1H); 7.65(s, 1H); 7.63(d, 1H); 7.39(d, 1H); 7.33(t, 1H); 7.22(d, 1H); 7.08(t, 1H); 7.01(d, 1H); 3.70(s, 2H); 2.55(s, 3H)。

实施例 9

式(V) (式中 X 是一单键, Y=N-Me, R^2 和 R^3 形成一稠合的苯环, 并且 $a=1$ 以及 R^4 =叔丁基)的 N-甲基-2-叔丁基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶的合成

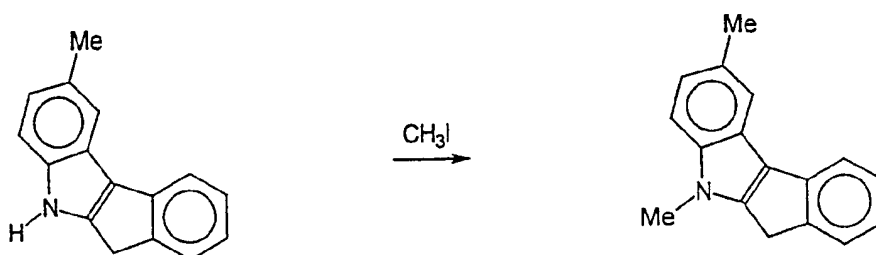


将 15 克 NaOH、20 毫升水、20 毫升苯、0.1 克三甲基十六烷基
溴化铵、7.8 克(0.03 摩尔)实施例 8 获得的 2-叔丁基-5,6-二氢茚并[2,1-b]
吲哚和 2.5 毫升(0.04 摩尔)CH₃I 置于一个球形管中。将获得的两相体
系在室温下搅拌 2 小时后,回流 10 分钟。然后将反应混合物冷却到
5 室温;收集有机层,用 100 毫升水洗涤两次并蒸发。残渣从己烷/苯
中重结晶,这样得到 6.2 克 N-甲基-2-叔丁基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚
(收率为 75%)。

¹H NMR (CDCl₃): 7.82(d, 1H); 7.64(d, 1H); 7.39(d, 1H); 7.32(t, 1H);
7.30(dd, 1H); 7.24(d, 1H); 7.05(t, 1H); 3.72(s, 3H); 3.62(s, 2H); 1.43(s,
10 9H)。

实施例 9-2

式(V) (式中 X 是一单键, Y=N-Me, R² 和 R³ 形成一稠合的苯环, 并
且 a=1 以及 R⁴=甲基)的 N-甲基-2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚的合
成

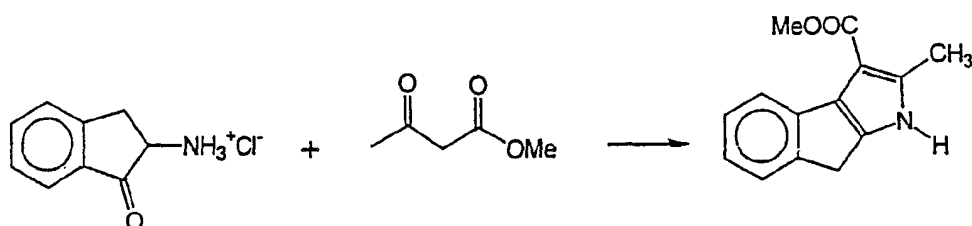


将 45 克 NaOH、60 毫升水、60 毫升苯、0.3 克三甲基十六烷基
溴化铵、19.3(0.088 摩尔)实施例 8-2 获得的 2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-
b]吲哚和 7.5 毫升(0.12 摩尔)CH₃I 置于一个球形管中。将获得的两相
体系在室温下搅拌 2 小时后,回流 10 分钟。然后将反应混合物冷却
到室温并过滤。得到的沉淀物用乙醇洗涤两次并最终过滤,这样得
15 到 18 克 N-甲基-2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚(收率为 88%)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.63(s, 1H); 7.61(d, 1H); 7.38(d, 1H); 7.32(t, 1H); 7.18(d, 1H); 7.05(t, 1H); 7.03(d, 1H); 3.76(s, 3H); 3.62(s, 2H); 2.56(s, 3H).

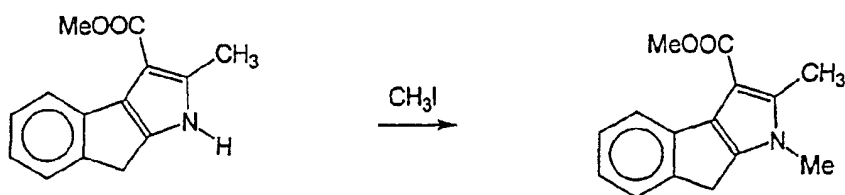
实施例 10

5 式(V') (式中 X 是一单键, $\text{Y}=\text{N-Me}$, $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{Me}$ 并且 $a=0$) 的 N-甲基-2-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯的合成



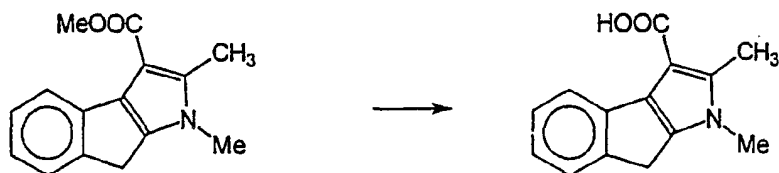
10 将 9.2 克(50 毫摩尔)氨基 2,3-二氢-1-茚酮氢氯化物(按照 S. Gabriel 等, Chem. Ber. 29:2604-2606, 1986 所报告的方法制备)、23 毫升(200 毫摩尔)乙酰乙酸甲酯和 13.6 克(100 毫摩尔)NaOAc 三水合物加入到 100 毫升乙酸中。在搅拌下将得到的混合物在 80°C 加热 3 小时。然后将反应混合物冷却到室温; 将沉淀物过滤, 用 100 毫升水、乙醇和乙醚洗涤两次并最终干燥, 这样得到 6.6 克甲酯基茚并吡咯(收率为 58%)。

15 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 8.40(bs, 1H); 7.97(d, 1H); 7.37(d, 1H); 7.30(t, 1H); 7.10(td, 1H); 3.95(s, 3H); 3.53(s, 2H); 2.62(s, 3H)。

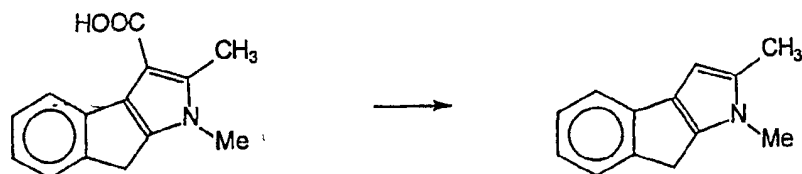


20 将 6.5 克(29 毫摩尔)如上制备的甲酯基茚并吡咯、3.6 毫升(60 毫摩尔)甲基碘、30 毫升水、30 毫升苯、10 克 NaOH 和 10 毫克三甲基十六烷基氯化铵置于一个球形管中并在剧烈搅拌下在 40°C 将混合物

加热 3 小时。然后将混合物冷却到室温；分离有机相，蒸发掉溶剂并将残渣在己烷/苯混合物中重结晶，得到 4.5 克 N-甲基-甲酯基茚并吡咯(收率为 64%)。



5 将 5.54 克(20 毫摩尔)如上制备的 N-甲基-甲酯基茚并吡咯、25 毫升甲醇和 25 毫升 37% KOH 置于一个球形管中并将得到的混合物回流到固体物溶解。将得到的溶液冷却到室温，用 50 毫升苯洗涤两次并用盐酸中和。将沉淀物过滤，用水洗涤并干燥，得到 3.6 克 N-甲基-茚并吡咯甲酸(收率为 85%)。



10 将 3.6 克(17 毫摩尔)所获得的化合物和 40 毫升二甘醇二甲醚置于一个球形管中。将得到的悬浮液加热到 160℃ 并在该温度保持 2 小时。然后将反应混合物冷却到室温；过滤结晶沉淀物，用乙醇洗涤并最后干燥，得到 2.27 克 N-甲基-2-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯(收率为 79%)。

15 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 7.34(m, 2H); 7.20(t, 1H); 6.98(t, 1H); 6.07(s, 1H); 3.52(s, 3H); 3.48(s, 2H); 2.28(s, 3H)。

式(IV)的桥连配位体的制备

实施例 11

20 式(IV)[Cp 与实施例 2 中相同，A 是环戊二烯基并且所述桥连二价基团是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 的 10-[1-甲基-1-(环戊二烯基)乙基]N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡咯的合成

在一个 50 毫升球形管中加入 1.55 克(7 毫摩尔)实施例 2 制备的 N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡咯和 10 毫升四氢呋喃。将该混合物冷

却到-50℃并用4.5毫升(7毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理。让得到的溶液升至室温并随后用0.75毫升(7毫摩尔)6,6-二甲基富烯在5毫升THF中的溶液处理。将这样获得的混合物回流搅拌2小时;将得到的悬浮液冷却到室温并用20毫升水处理。将混合物用CH₂Cl₂(50毫升)提取并将有机相经Na₂SO₄干燥;蒸发掉溶剂后,固体残渣在己烷中重结晶,得到1.8克(收率为80%)的配位体10-[1-甲基-1-(环戊二烯基)乙基]N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的两种异构体(双键的位置)的混合物(收率为80%)。

¹H NMR (CDCl₃): 7.6-7.0(m, 8H); 6.87(m), 6.64(m), 6.55(m), 6.46(m), 6.22(m), 5.96(m)总共3H; 4.13(s), 4.10(s)总共1H; 4.03(s, 3H); 3.22(m), 3.08(m)总共2H; 1.47(s), 1.42(s), 0.90(s), 0.89(s)总共6H。

实施例 12

式(IV)[Cp与实施例2中相同, A是2-叔丁基-环戊二烯基并且所述桥连二价基团是C(CH₃)₂]的10-[1-甲基-1-(3-叔丁基-环戊二烯基)乙基]N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的合成

在一个100毫升球形管中加入3.07克(14毫摩尔)实施例2制备的N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶和20毫升四氢呋喃。将该混合物冷却到-50℃并用9毫升(14毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理。让得到的溶液升至室温并随后用2.27毫升(14毫摩尔)6,6-二甲基 2-叔丁基富烯在10毫升THF中的溶液处理。将这样获得的混合物回流下搅拌2小时;将得到的悬浮液冷却到室温并用50毫升水处理。将混合物用己烷(100毫升)提取并将有机相经Na₂SO₄干燥;蒸发掉溶剂后,残渣油为纯的10-[1-甲基-1-(3-叔丁基环戊二烯基)乙基]N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶。该产物不结晶,不需要任何进一步的纯化步骤,以三种异构体(由于双键的存在)的混合物获得,收率为93%(5克)。

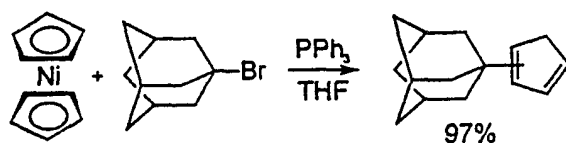
¹H NMR (CDCl₃): 7.6-6.9(m, 8H); 6.62(m), 6.22(m), 6.18(m), 6.08(m), 6.00(m), 5.74(m)总共2H; 4.11(s), 4.05(s), 4.02(s)总共1H; 4.01(s, 3H); 3.21(m), 3.19(m), 3.06(m)总共2H; 1.50-0.90 一组单峰, 总

共 15H。

实施例 13

式(IV)[Cp 与实施例 2 中相同, A 是 3-(1-金刚烷基)-环戊二烯基并且所述桥连二价基团是 $C(CH_3)_2$] 的 10-[1-甲基-1-(3-金刚烷基-环戊二烯基)乙基]N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的合成

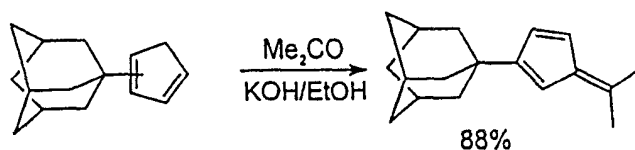
(a) 6,6-二甲基-2-(1-金刚烷基)-富烯的合成



搅拌一种二茂镍(12.6 克, 66.7 毫摩尔)、1-溴代金刚烷(14.3 克, 66.7 毫摩尔)、三苯膦(17.5 克, 66.7 毫摩尔)和干燥的 THF(90 毫升)的混合物并加热到回流温度 10 小时。通过减压蒸馏除去溶剂并将结晶残渣用热己烷(5×50 毫升)洗涤。然后蒸发除去红色提取物中的己烷并将残留的深红色油通过柱液相色谱(用己烷洗脱)纯化。产量 12.9 克(97%)。

熔点: 19-21°C。

1H NMR (苯- d_6 ; 30°C): δ : 6.64(m); 6.42(m); 6.26(m); 6.13(m); 5.93(m) ($\Sigma = 3H$, =CH-); 2.92(m, 2H, -CH₂-); 2.00(s, 3H); 1.77(s, 6H); 1.61(s, 6H) {金刚烷}。



将 KOH(6.05 克, 0.108 摩尔)和 EtOH(50 毫升)的混合物脱气。向充分搅拌的混合物中加入如上获得的 1-环戊二烯基金刚烷(7.88 克, 34.7 毫摩尔)。室温下 15 分钟后加入丙酮(3.8 毫升, 52 毫摩尔), 搅拌所述混合物并加热到回流温度 1 小时。然后将混合物倾入到 85% H_3PO_4 (8 毫升)在 150 毫升 H_2O 中的溶液中。过滤黄色沉淀物并用 H_2O (3×20 毫升)、EtOH(15 毫升)洗涤并真空干燥。产量为 7.31 克(88%)。

^1H NMR (C_6D_6 ; 30°C) δ : 6.69(dd, 1H); 6.60(dd, 1H); 6.24(t, 1H) {-CH=}; 1.97(bs, 3H); 1.88(bs, 6H); 1.70(bs, 6H) {金刚烷}; 1.87(s, 3H); 1.81(s, 3H) {-CH₃}.

5 (b) 10-[1-甲基-1-(3-金刚烷基-环戊二烯基)乙基]N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的合成

在一个 50 毫升球形管中加入 1.80 克(8.3 毫摩尔)实施例 2 制备的 N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶和 10 毫升四氢呋喃。将该混合物冷却到 -50°C 并用 4.8 毫升(8.3 毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理。让得到的溶液升至室温并随后用如上制备的 2.0 克(8.3 毫摩尔)6,6-二甲基-2-(1-金刚烷基)-富烯在 15 毫升 THF 中的溶液处理。将这样获得的混合物回流搅拌 2 小时; 将得到的悬浮液冷却到室温并用 20 毫升水处理。将混合物用 CH_2Cl_2 (50 毫升)提取并将有机相经 Na_2SO_4 干燥; 蒸发掉溶剂后, 残渣从甲醇/苯(2/1)中重结晶, 得到 2.7 克(收率为 72%)配位体 10-[1-甲基-1-(3-金刚烷基-环戊二烯基)乙基]N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的三种异构体(双键的位置)的混合物。

^1H NMR (CDCl_3): 7.6-6.9(m, 8H); 6.60(m), 6.25(m), 6.14(m), 6.09(m), 5.95(m), 5.73(m)总共 2H; 4.13(s), 4.10(s), 4.07(s)总共 1H; 4.05(s, 3H); 3.20(m), 3.18(m), 3.00(m)总共 2H; 2.1-1.7, 一组多重峰总共 15H; 1.37(s), 1.28(s), 1.25(s), 0.99(s), 0.96(s), 0.94(s)总共 6H。

20 实施例 14

相应于式(IV)[Cp=A=实施例 2 并且所述桥连二价基团是 $(\text{CH}_2)_2$] 的 10-[2-(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)乙基]N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的合成

25 在一个 250 毫升球形管中加入 4.38 克(20 毫摩尔)实施例 2 制备的 N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶和 50 毫升四氢呋喃。将该混合物冷却到 -50°C 并用 12.5 毫升(20 毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理。让得到的溶液升至室温后冷却到 -50°C 并最终用含 0.85 毫升(10 毫摩尔)1,2-二溴乙烷在 10 毫升 THF 中的溶液处理。将这样获得的混合物

回流搅拌 1 小时；将得到的悬浮液冷却到室温并用 1 毫升水处理。

分离白色沉淀物，用乙醚洗涤并干燥，得到 3.0 克(收率为 60%)所述配位体 10-[2-(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)乙基]N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶。

5 ^1H NMR (CDCl_3): 7.6-7.1(m, 16H); 4.05(s, 6H); 3.82(m, 2H); 2.18(m, 2H); 1.83(m, 2H).

实施例 15

相应于式(IV)[Cp=A=实施例 2 并且所述桥连二价基团是 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$] 的 10-[1,1-二甲基-1-(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲硅烷基]N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的合成

10 在一个 100 毫升球形管中加入 2.0 克(9 毫摩尔)实施例 2 制备的 N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶和 20 毫升乙醚。将该混合物冷却到 0°C 并用 6 毫升(9 毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理。让得到的溶液升至室温后冷却到 0°C 并最后用 0.55 毫升(4.5 毫摩尔) Me_2SiCl_2 在 10 毫升

15 乙醚中的溶液处理。将这样获得的混合物回流搅拌 2 小时；将得到的悬浮液冷却到室温并用 20 毫升水处理。分离白色沉淀物，用醚洗涤并干燥，得到 1.9 克(收率 85%)的所述配位体 10-[1,1-二甲基-1-(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲硅烷基]N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的外消旋/内消旋混合物(3:2)。

20 ^1H NMR (CDCl_3): 8.0-7.0(m, 16H); 4.41 (s,外消旋-), 4.32(s, 内消旋)总共 2H; 4.16 (s,外消旋-), 4.13 (s,内消旋)总共 6H; -0.40 (s,内消旋-), -0.48 (s,外消旋-), -0.49 (s,内消旋)总共 6H.

实施例 16

相应于式(IV)[Cp 如同实施例 3, A 为环戊二烯基并且所述桥连二价基团是 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$]的 10-[1-甲基-1-(环戊二烯基)乙基]N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的合成

25 在一个 100 毫升球形管中加入 4.0 克(15 毫摩尔)实施例 3 制备的 N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶和 20 毫升 THF。将该混合物冷却到

-50℃并用 9.4 毫升(15 毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理。让得到的溶液升至室温并随后用 1.6 克(15 毫摩尔)6,6-二甲基富烯在 10 毫升 THF 中的溶液处理。将这样获得的混合物回流搅拌 2 小时；将得到的悬浮液冷却到室温并用 20 毫升水处理。将混合物用 CH₂Cl₂(50 毫升)提取并将有机相经 Na₂SO₄ 干燥；蒸发掉溶剂后，残渣在己烷中重结晶，
5 得到 2.9 克配位体 10-[1-甲基-1-(环戊二烯基)乙基]N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的两种异构体(双键的位置)的混合物(收率为 52%)。

¹H NMR (CDCl₃): 7.6-6.9(m, 13H); 6.89(m), 6.69(m), 6.58(m), 6.48(m), 6.26(m), 6.00(m)总共 3H; 4.22(s), 4.20(s)总共 1H; 3.26(m),
10 3.10(m)总共 2H; 1.54(s), 1.50(s), 1.03(s), 1.02(s)总共 6H。

实施例 17

相应于式(IV)[Cp=A=实施例 3 并且所述桥连二价基团是 Si(CH₃)₂]的 10-[1,1-二甲基-1-(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲硅烷基]N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的合成

15 在一个 100 毫升球形管中加入 4.0 克(15 毫摩尔)实施例 3 制备的 N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶和 50 毫升乙醚。将该混合物冷却到 0℃并用 9.4 毫升(15 毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理。让得到的溶液升至室温后冷却到 0℃并最后用 0.88 毫升(7.5 毫摩尔)Me₂SiCl₂在 10 毫升乙醚中的溶液处理。将这样获得的混合物回流搅拌 1 小时；将得
20 到的悬浮液冷却到室温并用 20 毫升水处理。分离白色沉淀物，用醚洗涤并干燥，得到 3.6 克(收率 81%)的所述配位体 10-[1,1-二甲基-1-(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲硅烷基]N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶的外消旋/内消旋混合物(1:10)。

¹H NMR (CDCl₃): 7.70-7.00 (m, 26H); 4.52 (s,外消旋-), 4.42 (s, 内消旋-)总共 2H; -0.37 (s, 内消旋-), -0.42 (s,外消旋-), 0.45 (s,内消旋-)总共 6H。

实施例 18

相应于式(IV)[Cp=A=实施例 5 并且所述桥连二价基团是 Si(CH₃)₂]

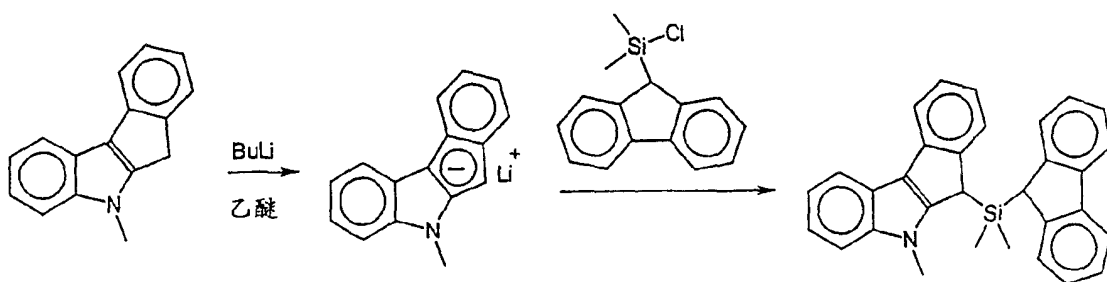
的 6-[1,1-二甲基-1-(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚-6-基)甲硅烷基]N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚的合成

5 在一个 100 毫升球形管中加入 2.5 克(11.4 毫摩尔)实施例 5 制备的 N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚和 20 毫升乙醚。将该混合物冷却到 0℃ 并用 7.2 毫升(11.4 毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理。让得到的溶液升至室温后冷却到 0℃ 并最后用 0.7 毫升(5.7 毫摩尔)Me₂SiCl₂ 在 10 毫升乙醚中的溶液处理。将这样获得的混合物回流搅拌 2 小时;将得到的悬浮液冷却到室温并用 20 毫升水处理。分离白色沉淀物,用醚洗涤并干燥,得到 1.7 克(收率 60%)的目标产物的外消旋/内消旋混合物(5:1)。

¹H NMR (CDCl₃): 7.9-6.8 (m, 16H); 4.02 (s, 外消旋-), 3.62 (s, 内消旋-) 总共 2H; 3.63 (s, 内消旋-), 3.43 (s, 外消旋-) 总共 6H; 0.06 (s, 内消旋-), -0.38 (s, 外消旋-), -0.42 (s, 内消旋-) 总共 6H。

实施例 19

15 相应于式(IV)[Cp=实施例 5, A=茚基并且所述桥连二价基团是 Si(CH₃)₂]的 6-[1,1-二甲基-1-(茚基)甲硅烷基]N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚的合成



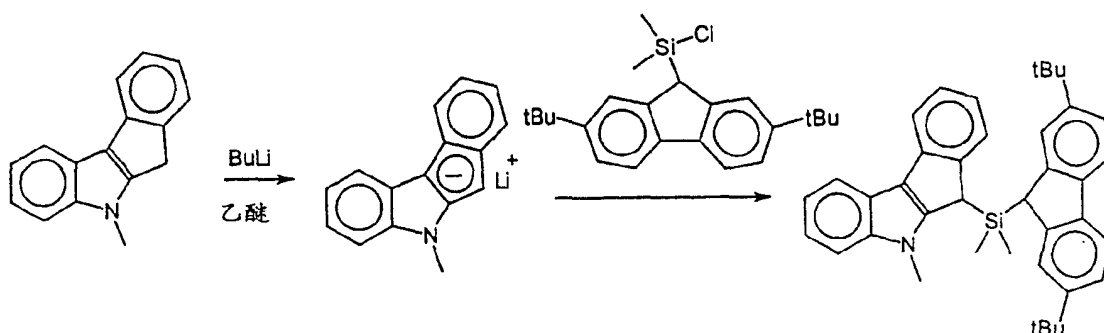
20 向 2.19 克(10 毫摩尔)实施例 5 制备的 N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚在 30 毫升乙醚中的悬浮液中滴加 6.25 毫升 1.6N BuLi(10 毫摩尔)在己烷中的溶液处理。将得到的深黄色溶液冷却到 -20℃ 后用 2.6 克(10 毫摩尔)茚基-二甲基氯代硅烷(按 K. Patsidis 等, J. Organomet. Chem. 509(1): 63-71, 1996 所述制备)在 20 毫升乙醚中的溶液处理。将所获

得的混合物加热至室温、搅拌 1 小时并加入水。将这样获得的沉淀物过滤、用水和乙醇洗涤并最后干燥, 得到 2.6 克目标产物(收率为 59 %).

^1H NMR (CDCl_3): 8.0-7.1 (一组多重峰, 16H); 4.19(s, 1H); 3.98(s, 1H); 3.58(s, 3H); -0.35(s, 3H); -0.41(s, 3H).

实施例 20

相应于式(IV)[Cp=实施例 5, A=2,7-二叔丁基芴基并且所述桥连二价基团是 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]的 6-[1,1-二甲基-1-(2,7-二叔丁基芴基)甲硅烷基]N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶的合成



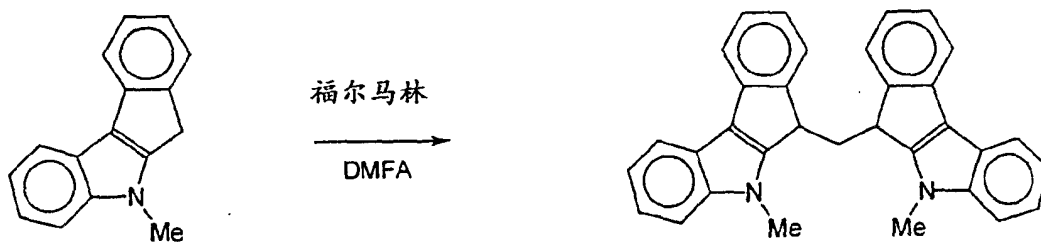
向 0.65 克(3 毫摩尔)实施例 5 制备的 N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶在 15 毫升乙醚中的悬浮液中滴加 1.9 毫升 1.6N BuLi(3 毫摩尔)在己烷中的溶液处理。将得到的深黄色溶液冷却到 -20°C 后用 1.1 克(3 毫摩尔)2,7-二叔丁基芴基-二甲基氯硅烷(按 K. Patsidis 等, J. Organomet. Chem. 509(1): 63-71, 1996 的所述制备)在 10 毫升乙醚中的溶液处理。将所获得的混合物加热到室温、搅拌 1 小时并加入水。将沉淀物过滤, 用水和乙醇洗涤并最后干燥, 得到 0.85 克目标产物(收率为 51 %).

^1H NMR (CDCl_3): 7.8-6.8 (一组多重峰, 14H); 4.01(s, 1H); 3.55(s, 1H); 3.40(s, 3H); 1.36(s, 9H); 1.25(s, 9H); -0.29(s, 3H); -0.45(s, 3H).

实施例 21

相应于式(IV)[Cp=A=实施例 5 并且所述桥连二价基团是 CH_2]的 6-[(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲基]-N-甲基-5,6-二氢茚并

[2,1-b]吲哚的合成

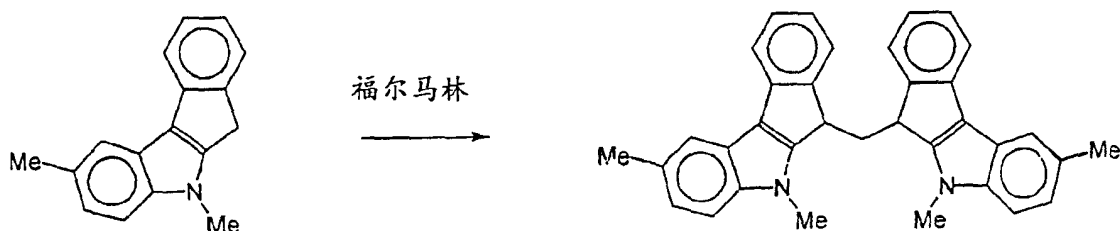


将 21.9 克(0.1 摩尔) 实施例 5 制备的 N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚和 200 毫升 DMFA 置于一个球形管中并将这种混合物搅拌下加
 5 热到 50℃。将 3.4 克(0.05 摩尔)NaOEt 加入到混合物中并将该溶液搅
 拌 10 分钟, 然后用 3.8 毫升 37% 福尔马林处理。将得到的混合物在
 75℃ 搅拌 2 小时; 然后冷却到室温并用 5.3 克 NH₄Cl 处理。过滤沉淀
 物, 用 DMFA(30 毫升)和乙醚洗涤两次, 最终干燥后得到 20 克所述
 配位体 6-[(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚-6-基)甲基]-N-甲基-5,6-二
 10 氢茚并[2,1-b]吲哚(收率为 90%)。

¹H NMR (CDCl₃): 7.9-7.1 (m, 16H); 4.47 (dd, 2H); 3.61 (s, 6H); 2.23 (dd, 2H)。

实施例 21-2

相应于式(IV)[Cp=A=实施例 9-2 并且所述桥连二价基团是 CH₂]
 15 的 6-[(N-甲基-2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚-6-基)甲基]-N-甲基-2-
 甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚的合成



将 9.32 克(0.04 摩尔) 实施例 9-2 制备的 N-甲基-2-甲基-5,6-二氢

茚并[2,1-b]吡啶和 80 毫升 DMFA 置于一个球形管中并将这种混合物搅拌下加热到 50℃。然后将 1.36 克(0.02 摩尔)NaOEt 加入到混合物中并将该溶液搅拌 10 分钟,然后用 1.52 毫升 37% 福尔马林处理。将得到的混合物在 75℃ 搅拌 2 小时;然后冷却到室温并用 5 克 NH₄Cl 处理。过滤获得的沉淀物,用 DMFA(15 毫升)、乙醇和乙醚洗涤两次,最终干燥后得到 9.5 克 6-[(N-甲基-2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲基]-N-甲基-2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶(收率为 99%)。

¹H NMR (CDCl₃): 7.86(d, 2H); 7.66(d, 2H); 7.63(s, 2H); 7.40(t, 2H); 7.13(m, 4H); 7.02(d, 2H); 4.50(m, 2H); 3.59(s, 6H); 2.52(s, 6H); 2.23(m, 2H)。

实施例 22

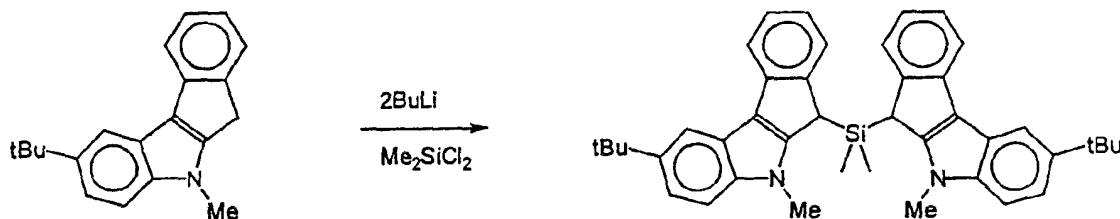
相应于式(IV)[Cp=A=实施例 7 并且所述桥连二价基团是 Si(CH₃)₂]的 6-[1,1-二甲基-1-(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲硅烷基]N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶的合成

在一个 250 毫升球形管中加入 6.45 克(24 毫摩尔)实施例 5 制备的 N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶和 100 毫升乙醚。将该混合物冷却到 0℃ 并用 15 毫升(24 毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理。让得到的溶液升至室温后冷却到 0℃ 并最后用 1.4 毫升(12 毫摩尔)Me₂SiCl₂ 在 20 毫升乙醚中的溶液处理。将这样获得的混合物回流搅拌 1 小时;将得到的悬浮液冷却到室温并用 20 毫升水处理。分离白色沉淀物,用乙醚洗涤并干燥,得到 5.0 克(收率 70%)纯的外消旋形式的配位体 6-[1,1-二甲基-1-(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲硅烷基]N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶(内消旋形式在母液中发现)。

¹H NMR (CDCl₃): 7.90-7.00(m, 26H); 3.60 (s, 2H); -1.03 (s, 6H)。

实施例 23

相应于式(IV)[Cp=A=实施例 9 并且所述桥连二价基团是 Si(CH₃)₂]的 6-[1,1-二甲基-1-(N-甲基-2-叔丁基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲硅烷基]-N-甲基-2-叔丁基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶的合成

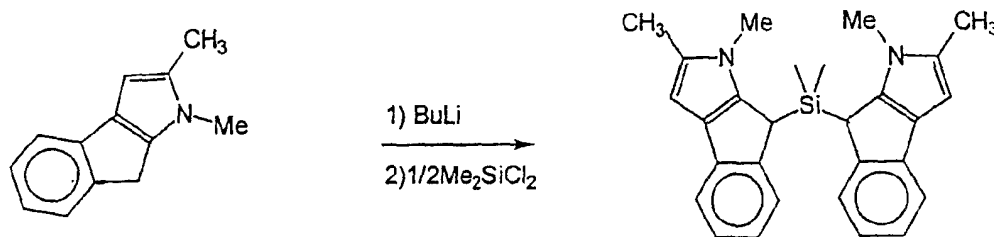


向 5.5 克(20 毫摩尔)实施例 9 制备的 N-甲基-2-叔丁基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡咯在 50 毫升乙醚中的悬浮液中滴加 12.5 毫升 1.6N BuLi(20 毫摩尔)在己烷中的溶液处理。将得到的深黄色溶液冷却到 -20 °C 后用 1.3 克(10 毫摩尔)Me₂SiCl₂ 在 10 毫升乙醚中的溶液处理。将所获得的混合物加热到室温并回流 1 小时。用 100 毫升水处理所述混合物；收集有机层，用水洗涤并蒸发掉溶剂。得到的油用 10 毫升己烷处理。几分钟后开始形成白色沉淀物。将沉淀物过滤，用己烷洗涤并最后干燥，得到纯的外消旋形式的目标产物(2.1 克；收率为 30 %).

¹H NMR (CDCl₃): 7.84(d, 2H); 7.75 (d, 2H); 7.66 (d, 2H); 7.37 (t, 2H); 7.28 (dd, 2H); 7.19 (d, 2H); 7.15 (td, 2H); 4.12 (s, 2H); 3.48 (s, 6H); 1.42 (s, 18H); -0.5 (s, 6H).

实施例 24

相应于式(IV)[Cp=A=实施例 10 并且所述桥连二价基团是 Si(CH₃)₂]的 8-[1,1-二甲基-1-(N-甲基-2-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)甲硅烷基]-N-甲基-2-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯的合成



将 1 克(5.5 毫摩尔)实施例 10 制备的 N-甲基-2-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯在 10 毫升乙醚中的悬浮液冷却到 -20 °C 并用 3.4 毫升 1.6N

BuLi 在己烷中的溶液处理。将所获得的混合物加热到室温;然后将混合物冷却到-50℃并用 0.33 毫升(2.7 毫摩尔)Me₂SiCl₂ 处理。让形成的悬浮液升至室温并用 10% NH₄Cl 水溶液(50 毫升)处理。将沉淀物过滤,用乙醚洗涤并最后干燥,得到 0.9 克 8-[1,1-二甲基-1-(N-甲基-2-甲基-1,8-二氢茚并[1,2-b]吡咯-9-基)甲硅烷基]-N-甲基-2-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯的 1:1 外消旋:内消旋混合物(收率为 77%)。

¹H NMR (CDCl₃): 7.55(d, 1H); 7.42 (d, 1H); 7.36 (d, 1H); 7.26 (t, 1H); 7.18 (t, 1H); 7.07 (t, 1H); 6.94 (t, 1H); 6.82(d, 1H); 6.16 (s,1H); 6.11 (s, 1H); 3.70 (s, 1H); 3.38 (s, 3H); 3.32 (s, 1H); 3.25(s, 3H); 2.33(s,3H); 2.26 (s, 3H); 0.1 (s, 1.5H); -0.42(s, 3H); -0.46 (s, 1.5H)。

式(I)的金属茂的制备

实施例 25

亚异丙基(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡咯-10-基)(环戊二烯基)锆二氯化物的合成

在一个 70 毫升球形管中加入 3.25 克(10 毫摩尔)实施例 11 制备的配位体 10-[1-甲基-1-(环戊二烯基)乙基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡咯和 40 毫升乙醚。将该混合物冷却到-50℃并用 14 毫升(22 毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理。两小时后,观察到橙色结晶的沉淀,将其分离,用冷乙醚洗涤并干燥而得到原料配位体二阴离子的锂盐 2.36g(收率 70%)。

将 1.63 克(7 毫摩尔)ZrCl₄ 悬浮在 30 毫升冷 CH₂Cl₂ 中并且将这种混合物用 2.36 克上述锂盐处理。剧烈搅拌后, ZrCl₄ 溶解并且该溶液变成紫色。蒸发掉溶剂后,将获得的配合物从甲苯中重结晶,得到 2.2 克亚异丙基(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡咯-10-基)(环戊二烯基)锆二氯化物(收率为 60%)。

¹H NMR (THF-d₈): 8.20 (d, 2H); 8.06 (d, H); 7.85 (d, H); 7.50 (d, H); 7.40 (t, H); 7.28 (dd, H); 7.16 (t, H); 6.94 (dd, H); 6.24 (m, 1H); 6.10 (m, 1H); 5.97 (m, 1H); 5.51 (m, 1H); 4.19 (s, 3H); 2.50 (s, 3H); 2.38 (s, 3H)。

实施例 26

亚异丙基(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚-10-基)(3-叔丁基环戊二烯基)锆二氯化物的合成

5 在一个 70 毫升球形管中加入 1.9 克(5 毫摩尔)实施例 12 制备的配位体 10-[1-甲基-1-(3-叔丁基环戊二烯基)乙基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚和 20 毫升甲苯。将所得的混合物冷却至-50℃并用 6.25ml (10mmol) 1.6N 的 BuLi 己烷液处理。让获得的溶液在 1 小时内升至室温后, 将其用 1.16 克(5 毫摩尔) $ZrCl_4$ 处理。蒸发掉溶剂后, 将残渣从乙醚中重结晶, 得到 0.13 克亚异丙基(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚-10-基)(3-叔丁基环戊二烯基)锆二氯化物(收率为 5%)的约 1:1 内消旋/外消旋两种异构体的混合物。

1H NMR (CD_2Cl_2): 8.20-7.00 (m, 8H); 6.16 (m), 6.00 (m), 5.80 (m), 5.47 (m), 5.39 (m) 总共 3H; 4.16 (s), 4.15 (s) 总共 3H; 2.50 (s), 2.49 (s), 2.35 (s), 2.34 (s) 总共 6H; 1.17 (s), 1.00 (s) 总共 9H。

实施例 27

15 亚异丙基(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚-10-基)[3-(1-金刚烷基)-环戊二烯基]锆二氯化物的合成

20 在一个 70 毫升球形管中加入 2.3 克(5 毫摩尔)实施例 13 制备的配位体 10-[1-甲基-1-(3-金刚烷基环戊二烯基)乙基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚和 20 毫升甲苯。将获得的混合物冷却到-50℃并用 6.25 毫升(10 毫摩尔) 1.6N BuLi 己烷液溶液处理。让得到的溶液在 1 小时内升至室温后用 1.16 克(5 毫摩尔) $ZrCl_4$ 处理。蒸发掉溶剂后, 将残渣从乙醚中重结晶, 得到 0.21 克亚异丙基(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚-10-基)[3-(1-金刚烷基)-环戊二烯基]锆二氯化物(收率为 7%)。

实施例 28

25 亚异丙基(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚-10-基)(环戊二烯基)锆二氯化物的合成

在一个 70 毫升球形管中加入 2.26 克(6 毫摩尔)实施例 16 制备的配位体 10-[1-甲基-1-(环戊二烯基)乙基]-N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]

吡啶和 20 毫升甲苯。将该混合物冷却到 -50°C 并用 7.5 毫升(12 毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理。让得到的溶液在 1 小时内升至室温后用 1.4 克(6 毫摩尔) ZrCl_4 处理。蒸发掉溶剂后, 将残渣从乙醚中重结晶, 得到 0.55 克亚异丙基(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)(环戊二烯基)锆二氯化物(收率为 17%)。

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): 8.25-7.00 (m, 13H); 6.36 (m, 1H); 6.29 (m, 1H); 5.88 (m, 1H); 5.56 (m, 1H); 2.57 (s, 3H); 2.41 (s, 3H)。

实施例 29

二甲基硅烷二基-双(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)锆二氯化物的合成

在一个 70 毫升球形管中加入 4.75 克(8 毫摩尔)实施例 17 制备的 10-[1,1-二甲基-1-(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲硅烷基]-N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶和 40 毫升乙醚。将该混合物冷却到 -50°C 并用 12.5 毫升(2 毫摩尔)1.6N BuLi 己烷液处理, 两小时内, 观察到黄色结晶的沉淀, 将其分离, 用冷乙醚洗涤并干燥而得到 2.9 克(60%)配位体二阴离子的锂盐。

将 1.12 克(4.8 毫摩尔) ZrCl_4 悬浮在 30 毫升冷 CH_2Cl_2 中并且将这种混合物用 2.9 克(4.8 毫摩尔)按上述获得的锂盐处理。剧烈反应后, ZrCl_4 溶解并且该溶液变成深紫色。将该溶液浓缩到 5 毫升并冷却到 -50°C 。分离结晶固体物, 用冷 CH_2Cl_2 洗涤并干燥, 得到 2.35 克二甲基硅烷二基-双(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)锆二氯化物(收率为 65%)。

实施例 30

二甲基硅烷二基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物的合成

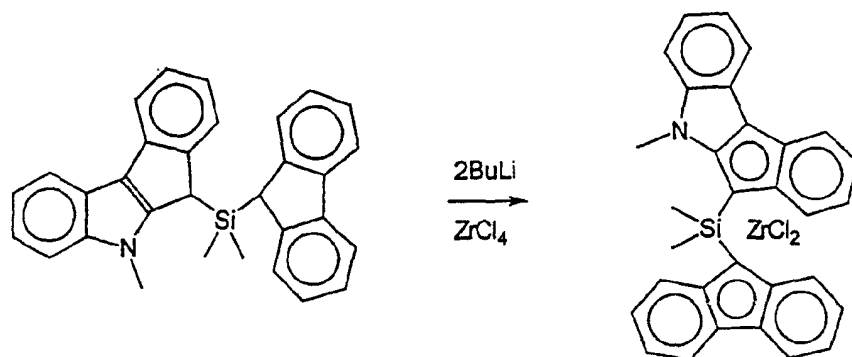
在一个 70 毫升球形管中加入 2.48 克(5 毫摩尔)实施例 18 制备的 10-[1,1-二甲基-1-(N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)甲硅烷基]-N-甲基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶和 20 毫升甲苯。将该混合物冷却到

-50℃并用 6.25 毫升(10 毫摩尔)1.6N BuLi 的己烷液处理。让得到的溶液在 1 小时内升至室温后用 1.16 克(5 毫摩尔) ZrCl_4 处理。分离得到的黄色结晶, 用甲苯洗涤并干燥, 得到 0.39 克外消旋异构体形式的二甲基硅烷二基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物(收率为 12%)。

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): 7.6-6.9 (m, 26H); 3.7 (s, 6H); 2.37 (s, 6H)。

实施例 31

二甲基硅烷二基-(苄基)(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物的合成



将 2.2 克(5 毫摩尔)实施例 19 制备的 6-[1,1-二甲基-1-(苄基)甲硅烷基]N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶在 40 毫升乙醚中的悬浮液用 6.25 毫升 1.6N BuLi(10 毫摩尔)在己烷中的溶液处理。将该溶液冷却到 -50℃并用 1.16 克(5 毫摩尔) ZrCl_4 处理。让获得的混合物升至室温并在室温下搅拌 2 小时。过滤这样获得的橙色沉淀、用 THF 和乙醚洗涤并最终干燥, 得到 2.1 克二甲基硅烷二基-(苄基)(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物(收率为 70%)。

实施例 32

亚甲基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物的合成

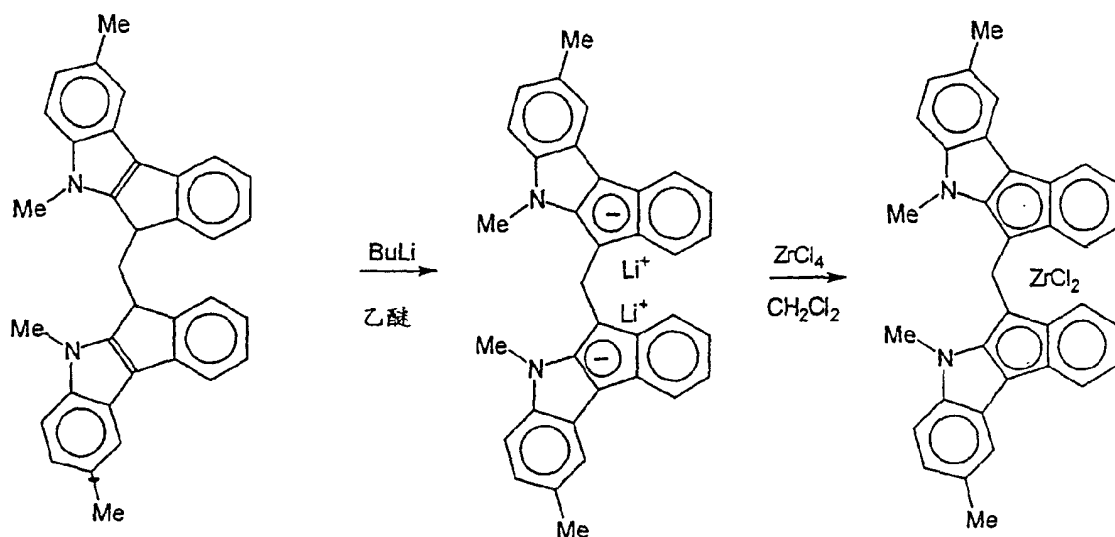
在一个 100 毫升球形管中加入 2.25 克(5 毫摩尔)实施例 21 制备的 6-[(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲基]-N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶和 40 毫升乙醚。将该混合物冷却到 -50℃并用 6.25 毫升

(10 毫摩尔)1.6N BuLi 的己烷液处理。所述原料配位体溶解并且相应的白色二锂盐开始沉淀；将其分离，用乙醚洗涤并干燥而得到 1.8 克所述二锂盐(收率 78%)。

5 将 0.9 克(3.9 毫摩尔) ZrCl_4 悬浮在 30 毫升冷 CH_2Cl_2 中并且将这种混合物用 1.8 克(3.9 毫摩尔)按上述获得的二锂盐处理。 ZrCl_4 溶解并且沉淀出红色结晶固体物；将沉淀物分离，用冷 CH_2Cl_2 洗涤并干燥，得到 0.82 克亚甲基-双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物(收率为 33%)。

实施例 32-2

10 亚甲基-双(N-甲基-2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物的合成



15 将 3 克(6.67 毫摩尔)实施例 21-2 制备的 6-[(N-甲基-2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲基]-N-甲基-2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶在 60 毫升乙醚中的悬浮液在 3 小时内用 10 毫升 1.6N BuLi(16 毫摩尔)在己烷中的溶液处理并搅拌。将得到的含所述配位体的二锂盐的黄色悬浮液通过过滤分离，用乙醚洗涤两次并干燥。

在 -50℃ 将所获得的产物溶解于 50 毫升二氯甲烷中并将这种黄色

溶液用 1.5 克(6.67 毫摩尔) ZrCl_4 处理。将该混合物搅拌 3 小时并升至室温。过滤掉无机副产物并将溶液蒸发到 5 毫升。通过过滤分离红色结晶沉淀物, 用冷二氯甲烷洗涤并干燥, 获得 0.85 克目标产物(收率为 20%)。

5 实施例 33

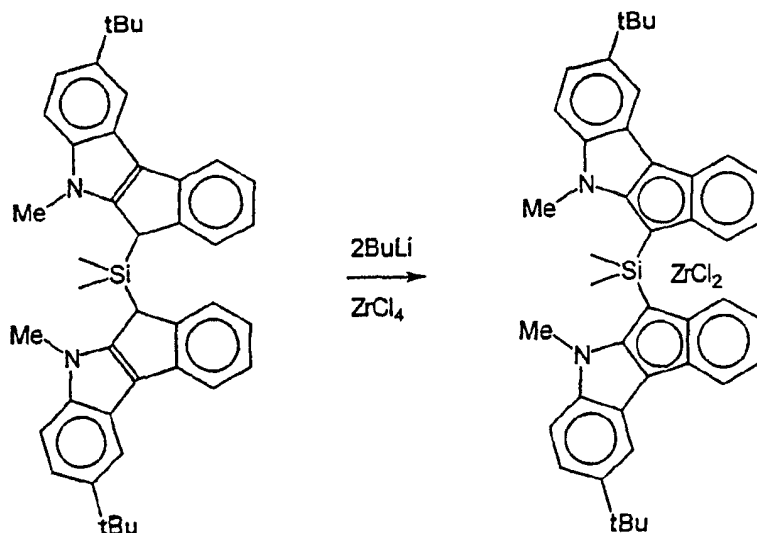
二甲基硅烷二基-双(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物的合成

10 在一个 70 毫升球形管中加入 5.94 克(10 毫摩尔)实施例 22 制备的 6-[1,1-二甲基-1-(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)甲硅烷基]N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶和 40 毫升乙醚。将该混合物冷却到 -50°C 并用 14 毫升(22 毫摩尔)1.6N BuLi 的己烷液处理。在两个小时内, 观察到白色结晶的沉淀; 将其分离, 用冷乙醚洗涤并干燥而得到 3.6 克所述配位体二阴离子的锂盐(收率为 60%)。

15 将 1.4 克(6 毫摩尔) ZrCl_4 悬浮在 30 毫升冷 CH_2Cl_2 中并且将这种混合物用 3.6 克(6 毫摩尔)上述获得的锂盐处理。剧烈反应后, ZrCl_4 溶解并且溶液变成橙色。蒸发掉溶剂并将配合物在甲苯中重结晶, 得到非常高收率的二甲基硅烷二基-双(N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物。

 实施例 34

20 二甲基硅烷二基-双(N-甲基-2-叔丁基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基)锆二氯化物的合成



将 1.36 克(2 毫摩尔)实施例 23 制备的配位体 6-[1,1-二甲基-1-(N-甲基-2-叔丁基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚-6-基)甲硅烷基]-N-甲基-2-叔丁基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚在 40 毫升乙醚中的溶液用 2.5 毫升 1.6N BuLi(4 毫摩尔)在己烷中的溶液处理。将该溶液冷却到-50℃并用 0.47 克(2 毫摩尔)ZrCl₄ 处理。让获得的混合物升至室温并在室温下搅拌 2 小时。过滤这样获得的黄色沉淀物,用乙醚洗涤并最终干燥,得到 0.83 克目标产物(收率为 50%)。

实施例 35

双(N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚-6-基)锆二氯化物的合成

在一个 100 毫升球形管中加入 2.19 克(10 毫摩尔)实施例 5 制备的 N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚和 30 毫升乙醚。将该混合物冷却到 0℃并用 6.25 毫升(10 毫摩尔)1.6N BuLi 的己烷液处理。将获得的溶液冷却到-50℃并用 1.16 克(5 毫摩尔)ZrCl₄ 处理。让获得的混合物升至室温并在在连续搅拌下维持 12 小时。分离黄色沉淀物,用乙醚洗涤并从二氯甲烷中重结晶,得到 1.0 克黄色结晶形式的 N-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚(收率为 33%)。将母液蒸发并将固体物从甲苯中重结晶,得到 1.2 克的总产量(收率为 40%)。

实施例 36

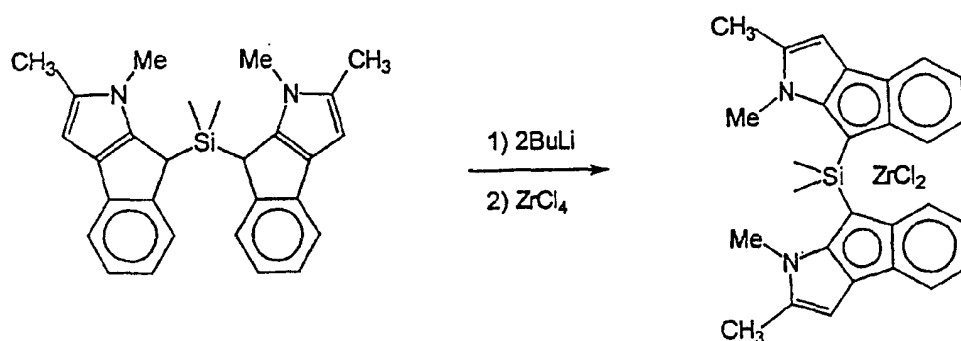
双(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吲哚-10-基)锆二氯化物的合成

5 在一个 100 毫升球形管中加入 2.81 克(10 毫摩尔)实施例 3 制备的 N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶和 30 毫升乙醚。将该混合物冷却到 0℃并用 6.25 毫升(10 毫摩尔)1.6N BuLi 的己烷液处理。将获得的溶液冷却到-50℃并用 1.16 克(5 毫摩尔)ZrCl₄ 处理。让获得的混合物升至室温并在连续搅拌下维持 2 小时。

分离红色沉淀物, 用乙醚洗涤并干燥; 得到的固体物用 50 毫升 CH₂Cl₂ 洗涤并将得到的溶液浓缩到至多 5 毫升。分离红色结晶, 用冷 CH₂Cl₂ 洗涤并干燥, 得到 1.3 克双(N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基)锆二氯化物(收率为 36%)。

10 实施例 37

二甲基硅烷二基-双(N-甲基-2-甲基-1,8-二氢茚并[2,1-b]吡咯-8-基)锆二氯化物的合成



15 在室温下将 0.9 克(2.1 毫摩尔)实施例 23 中制备的配位体在 20 毫升乙醚中的悬浮液用 2.7 毫升 1.6N 在己烷中的 BuLi 处理。将得到的混合物搅拌 3 小时, 然后用 0.49 克(2.1 毫摩尔)ZrCl₄ 处理。过滤所形成的红色沉淀物并从二氯甲烷中重结晶, 得到 0.3 克目标化合物(收率为 25%)。

聚合试验

20 甲基铝氧烷(MAO)

使用购置商品(由 Schering)的 10% (重量)甲苯溶液。

三-(2,4,4-三甲基戊基)铝氧烷(TIOAO)

将 3.45 毫升 TIOA 溶液(1M 己烷溶液)在室温下加入到预先脱氧和经三异丁基铝蒸馏的 5 毫升甲苯中,然后在室温下用注射器加入 0.031 毫升水,并将获得的溶液在室温下搅拌 10 分钟。

三(2,4,4-三甲基戊基)铝(TIOA)

5 将商品样品(由 Witco)用指定溶剂稀释到 1M 的溶液。

三(2-甲基丙基)铝(TIBA)

使用购自 Witco 的商品。

催化剂溶液的制备

10 在一个在 90°C 用 N₂ 处理 3 小时的玻璃烧瓶中,通过在甲苯中溶解已知量的按照本发明的金属茂制备所述催化剂溶液,然后将一份这种溶液转移到含所需量助催化剂的甲苯溶液中,在室温下搅拌 5 分钟得到一种澄清溶液,然后将其注入到单体存在下的、于聚合温度的高压釜中。

乙烯聚合(HDPE)

15 实施例 38

在约 20°C,将如表 1 报告的含本发明的金属茂催化剂的、按上述制备的催化剂溶液和作为助催化剂的甲基铝氧烷(MAO)送入到一个配有锚式搅拌器并已用 N₂ 在 90°C 处理 3 小时且内含 1.6 升己烷(对实施例 32 则 0.51 升)和 1.0 毫摩尔 TIBAL(对实施例 32 则 2.0 毫摩尔)的 4 升钢制高压釜(对实施例 32 的二茂锆则用 1 升高压釜)中。将高压釜的温度升至 80°C 并供应 10 巴的乙烯。在温度和乙烯压力恒定下聚合一小时。通过高压釜瞬时放气停止聚合并在冷却到 20°C 后排出所获得的聚合物淤浆并在一个 80°C 温度氮气气氛下的烘箱中干燥。

聚合数据以及实验参数和量报告于表 1 中。

25 实施例 39

将一个配有磁力搅拌器、温度指示器和乙烯进料管线的 200 毫升高压釜净化并在 35°C 通入乙烯。在室温下导入 90 毫升己烷,通过顺序导入表 1-2 所示的助催化剂(需要时, Al/H₂O=2.1 的相应的烷基铝

和水), 5 分钟搅拌后, 导入表 1-2 中报告的溶解于最低量甲苯中的金属茂来在 10 毫升己烷中单独制备催化体系。

5 5 分钟搅拌后, 在乙烯流下将所述溶液导入到高压釜中, 关闭反应器, 将温度升至 80℃ 并加压至 4.6 巴(表压)。通过送入乙烯将总压力保持恒定。

在达到表 1-2 报告的聚合时间后, 通过冷却、将反应器放气和导入 1 毫升甲醇停止聚合。顺序用酸化甲醇和甲醇洗涤所获得的聚合物, 然后在真空 60℃ 烘箱中干燥。

所获得聚合物的聚合条件和鉴定数据列于表 1-2 中。

10 实施例 40

温度的影响

为了评价温度对按照本发明的金属茂活性的影响, 按照实施例 38 报告的步骤, 在不同的聚合温度下使用实施例 30 制备的金属茂和以 MAO 作为助催化剂进行乙烯聚合。聚合反应数据报告于表 2 中。

15 实施例 41

氢气的影响

为了评价氢气对所获得聚合物分子量的影响, 按照实施例 38 报告的步骤(唯一不同为在反应混合物中导入了氢气), 使用实施例 30 制备的金属茂和以 MAO 作为助催化剂进行乙烯聚合。聚合反应数据报告于表 3 中。

20 所获得的结果证实按照本发明的金属茂对作为分子量调节剂的氢气敏感; 从所引用的欧洲专利申请 EP 0604908 所报告的聚合反应结果来看该事实是出乎意料的, EP 0604908 的结果是即使使用相当量的氢气也没有影响所获得聚合物的分子量。因此, 用本发明的金属茂可在维持目标特性粘度值的同时可以调节最终聚合物的分子量。

25 在用按照本发明的催化剂进行的聚合反应中氢气的使用即使是对所述方法的收率没有负面影响的低量也可以将所获得聚合物的分子量调节到高至实际的目标 T_m 值。

实施例 42

助催化剂的影响

为了测试具不同助催化剂的按照本发明的金属茂的活性，按照实施例 38 中所述的聚合步骤使用以 MAO 或 TIOAO 作为助催化剂的实
5 施例 30 中制备的金属茂进行乙烯聚合。聚合数据报告于表 4 中。

所获得的结果证实按照本发明的金属茂配以各种助催化剂均是活性非常高的。

实施例 43

Al/Zr 比率的影响

10 为了测试 Al/Zr 比率对按照本发明的金属茂活性的影响，使用以 MAO 作为助催化剂的实施例 30 制备的金属茂、按照实施例 38 中所述的聚合步骤进行乙烯聚合。聚合数据报告于表 5 中。

所获得的结果证实即使使用非常低的 Zr/Al 比率，按照本发明的金属茂也是活性非常高的。

15 乙烯共聚(LLDPE)

实施例 44

乙烯/1-丁烯共聚

在约 20℃，将如上述制备的含实施例 30 或 33 的金属茂以及作为助催化剂的 MAO 或 TIOAO 的催化剂溶液送入到一个配有锚式搅拌器并且已在 90℃用 N₂处理 3 小时、含 1.6 升己烷和 1.0 毫摩尔 TIBAL
20 的 4 升钢高压釜中。将高压釜温度升到所需值并且在无水氮气气氛下导入表 6 所示量的乙烯、1-丁烯和氢气。在使用实施例 30 的金属茂的试验中，将 1-丁烯(g)在开始时导入到高压釜中，而在实施例 33 的金属茂的试验中，1-丁烯(%)与乙烯一起导入。在连续搅拌、保持
25 所述温度和乙烯及氢气压力恒定的条件下，将所述聚合反应进行到表 6 所报告的反应时间。

通过高压釜瞬时放气停止聚合并在冷却到 20℃后排出所获得的聚合物淤浆并在一个 80℃温度、氮气气氛下的烘箱中干燥。

聚合条件和收率报告于表 6 中。获得的共聚物的数据按照表 6 的相同顺序报告于表 7 中。

实施例 45

乙烯/1-己烯的共聚

- 5 将一个配有磁力搅拌器、温度指示器和乙烯输送管线的 200 毫升玻璃高压釜净化并在 35℃ 通入乙烯。在室温下导入 90 毫升庚烷和表 7-2 所报告量的 1-己烯。

通过顺序导入 MAO 和表 7-2 所示的溶解于尽可能低的量的甲苯中的金属茂来在 10 毫升庚烷中单独制备催化体系。

- 10 搅拌 5 分钟后，在乙烯流下将所述溶液导入到高压釜中，关闭反应器，将温度升至 70℃ 并加压至 4.6 巴(表压)。通过送入乙烯将总压力保持恒定。

- 15 在到表 7-2 报告的反应时间后，通过冷却、将反应器放气和导入 1 毫升甲醇停止聚合。顺序用酸化甲醇和甲醇洗涤所获得的聚合物，然后在真空 60℃ 烘箱中干燥。

聚合条件和收率列于表 7-2 中。所获得共聚物的数据报告于表 7-3 中。

乙烯/丙烯共聚

实施例 46

- 20 通过以恒定流量连续将所述单体混合物供应到一个配有搅拌器和温度计的 250 毫升玻璃反应器中进行所述共聚。通过将 3.45 毫升 TIOA(1M 己烷溶液)溶解于 5 毫升甲苯中，然后加入 0.031 毫升水并将溶液搅拌 10 分钟来制备助催化剂。然后将助催化剂加入到经氮气清洗的含 100 毫升甲苯的反应器中。将反应器置于一个恒温浴中并且当达到 50℃ 的反应温度时，以 80 mmHg 的总压力和 50 升/小时的流量连续供应含 60% (重量) 乙烯的乙烯和丙烯混合物。
- 25

加入 3.45 微摩尔表 8 所报告的溶解于 5 毫升甲苯中的按照本发明的金属茂开始聚合，因此其具有 1000 的 Al/Zr 比率和 2 的 Al/H₂O

比率。15 分钟后，通过加入 1 毫升甲醇停止聚合并且将共聚物在酸化的甲醇中凝结，然后过滤和真空干燥。所获得共聚物的收率和特性报告于表 8 中。

5 所获得的结果证明了本发明的金属茂在乙烯/丙烯共聚中的良好活性。

丙烯聚合

实施例 47

10 预先将一个与温度控制的恒温器相连、配有磁力驱动搅拌器和一个 35 毫升不锈钢管瓶的 1 升带夹套不锈钢高压釜用 TIBA/己烷洗涤净化并在 50℃ 下在丙烯流中干燥，然后冷却到室温，将 200 克丙烯装入该高压釜中。

15 然后将高压釜恒温在表 9 所示的聚合温度。通过将表 9 所示量的二茂锆二氯化物加入到 MAO 的甲苯溶液中制备催化剂混合物，在室温下将溶液搅拌 10 分钟并且在聚合温度下依靠通过不锈钢管瓶的氮气压力注入到所述高压釜中。

所述聚合反应在恒定温度下进行 1 小时后用一氧化碳骤停。将未反应的单体排出并且将反应器冷却到室温后，将聚合物在 60℃ 减压干燥。

20 聚合反应数据报告于表 9 中，而所获得聚合物的特征数据报告于表 10 中。

所获得的结果证明通过适当地改变分子的对称性，按照本发明的金属茂可提供具有高度全同立构规正度(mmmm 五价物含量高于 90%)的丙烯聚合物或可提供间同立构的聚丙烯(rrrr 五价物含量)。

实施例 48

25 Al/Zr 比率的影响

为了测试 Al/Zr 比率对按照本发明的金属茂活性的影响，使用以 MAO 作为助催化剂的实施例 30 制备的金属茂按照实施例 47 中所述的聚合步骤在 60℃ 的温度下进行丙烯聚合 1 小时，不同之处在于

Al_iBu₃(1 毫摩尔)在加入催化剂混合物前装入到反应器中。聚合数据报告于表 11 中。

所获得的结果证实即使使用非常低的 Zr/Al 比率, 按照本发明的金属茂也是活性非常高的。

5 实施例 49

温度的影响

为了评价温度对按照本发明的金属茂活性的影响, 按照实施例 47 描述的聚合步骤, 在不同的聚合温度下使用实施例 30 制备的金属茂和以 MAO 作为助催化剂进行丙烯聚合。Al_iBu₃(1 毫摩尔)在加入催

10 化剂混合物前装入到反应器中。聚合反应数据报告于表 12 中。

表 1

实施例	金属茂 (g)	Al/Zr (mol)	产量 (g)	金属茂活性 (kg/g _{met} ·h)	Zr 活性 (Kg/g _{Zr} ·h)	η(dl/g)
25	0.002	1900	200	100	530	1.38
26	0.002	2200	126	63	375	4.27
27	0.002	2500	118	59	402	2.88
28	0.002	2200	85	42	265	2.15
29	0.002	1600	190	95	810	4.75
29	0.002	3100	180	90	770	6.1
30	0.0003	8700	180	600	4310	2.98
32	0.0003	200	25.9	86.3	578	4.2
33	0.0005	9900	170	340	2892	4.79

表 1-2

实施例	金属茂 (mg)	助催化 剂类型	助催 化剂 (mmol)	Al/Zr (mol)	时间 (分)	产量 (g)	活性 (Kg/g _{zr} ·h)	η(dl/g)
29	0.30	TIOA/ H ₂ O	0.4	1000	3	0.2	113.9	16.1
29	0.15	MAO	0.2	1000	6	0.43	244.9	>13
32	0.13	MAO	0.22	1000	2	0.8	1236.2	n.d.
32	0.09	MAO	0.15	1000	10	2.39	1066.9	5.75
32	0.10	TIOAO /MAO 9:1	0.17	1000	2	1.68	3374.9	n.d.
32	0.05	TIOAO /MAO 9:1	0.09	1100	4	1.47	2953.0	n.d.
33	0.20	MAO	0.26	1000	2	1.11	1422.1	11.29
32*	0.10	MAO	0.179	1100	15	1.94	519.6	n.d.
32*	0.05	TIOA/ MAO 9:1	0.087	1100	15	3.15	1687	n.d.
32*	0.05	TIBA/ MAO 9:1	0.085	1100	15	4.3	2030	n.d.

*以 150 毫升庚烷作为溶剂在 4 巴(表压)的总压力(P_{tot})下, 按照实施例 39 中所述的方法进行, 不同之处在于使用了具机械搅拌器的 300 毫升高压釜。

表 2

金属茂(g)	Al/Zr(mol)	T(°C)	金属茂活性 (kg/g _{met} ·h)	Zr 活性 (Kg/g _{Zr} ·h)	η(dl/g)
0.0003	8700	60	740	5318	6.2
0.0003	8700	70	670	4815	4.67
0.0003	8700	80	600	4312	2.98

表 3

金属茂(g)	Al/Zr(mol)	氢气(ml)	金属茂活性 (kg/g _{met} ·h)	Zr 活性 (Kg/g _{Zr} ·h)	η(dl/g)
0.0003	8700	0	600	4312	2.98
0.0003	8700	200	400	2875	2.47
0.0003	8700	300	276	1984	2.15
0.0003	8700	450	240	1725	2.12

5

表 4

金属茂(g)	助催化剂	Al/Zr(mol)	金属茂活性 (kg/g _{met} ·h)	Zr 活性 (Kg/g _{Zr} ·h)	η(dl/g)
0.0003	MAO	8700	600	4312	2.98
0.0003	MAO	17400	533	3830	2.54
0.0003	TIOAO	18300	630	4530	4.8

表 5

金属茂(g)	Al/Zr(mol)	产量(g)	金属茂活性 (kg/g _{met} ·h)	Zr 活性 (Kg/g _{Zr} ·h)	η(dl/g)
0.0003	8700	180	600	4312	2.98
0.0009	125	190	210	1511	3.97
0.001	50	190	190	1368	3.76
0.001	15	150	150	1080	5.05

表 6

实施例	金属 茂(g)	助催 化剂	Al/Zr (mol)	时间 (小时)	T(°C)	乙烯 (巴)	丁烯	活性 (kg/g _{met} ·h)	活性 (kg/g _{Zr} ·h)
30	0.0005	TIOAO	8700	2	80	10	60g	220	1582
30	0.0002	MAO	8700	2	70	10	60g	590	4238
30	0.0005	MAO	8700	2	70	10	15g	220	1582
33	0.0005	MAO	9900	2	70	10	6%	280	2391
33	0.0005	MAO	9900	1.1	70	10.1	8%	250	2135

表 7

实施例	Tm(°C)	密度(g/ml)	1-丁烯(% w)	二甲苯不 溶物(% w)	η(dl/g)
30	120.4	0.919	7	99.8	2.75
30	106	0.904	n.d.	92.9	1.96
30	n.d.	n.d.	n.d.	98.9	3
33	n.d.	n.d.	n.d.	99.8	1.62
33	n.d.	n.d.	n.d.	99.9	1.82

5

表 7-2

实施例	金属茂 (mg)	助催化剂 (mmol)	Al/Zr (mol)	1-己烯 (ml)	时间 (min)	产量 (g)	活性 (kg/g _{Zr} ·h)
30	0.15	0.247	1100	2	10	3.28	942.0
32	0.13	0.23	1100	10	10	4.03	1245.5
32	0.08	0.139	1100	2	10	2.24	1125.0

表 7-3

实施例	1-己烯(%w)	Tm (°C)	η (dl/g)	H (J/g)
30	21.6	78.5	2.43	54.7
32	27.9	68.6	1.16	47

表 8

实施例	产量(g)	活性(kg/g _{Zr} .h)	乙烯(% w)	r ₁ ·r ₂	η(dl/g)
25	2.9	9.4	71.5	0.43	0.82
26	0.62	2.0	83.7	0.86	≈2
27	0.37	1.2	≈80	n.d.	3.14
28	3.45	10.9	69.5	0.41	0.96
30	0.8	2.5	83.9	0.29	1.13
32	5.4	16.0	n.d.	n.d.	n.d.
34	2.54	8.1	77.8	0.34	1.30
37	2.94	9.4	77.2	n.d.	1.21

表 9

实施例	金属茂 (g)	Al/Zr (mol)	T(°C)	产量 (g)	活性 (kg/g _{met} .h)	活性 (Kg/g _{Zr} .h)	η(dl/g)
25	0.001	5000	50	7	7.0	6.4	n.d.
25	0.002	3000	70	8	4.0	3.7	n.d.
26	0.002	3000	70	30.6	15.3	15.0	0.4
27	0.002	3000	50	37	18.5	18.2	0.47
28	0.002	3000	70	19	9.5	9.2	0.48
30*	0.002	2800	60	164	82.0	81.8	0.23
32	0.003	3000	60	15	5.0	33.5	0.23
37	0.002	3000	50	7.6	3.8	24.5	n.d

5

*AlIBu₃(1mmol)在催化剂混合物加入前装入反应器。

表 10

实施例	T _m (°C)	ΔH(J/g)	mmmm(%)	rrrr(%)
26	142.4	101	90.7	0
27	146.1	112	92.3	0
28	n.d.	n.d.	0	52.6

表 11

金属茂(g)	Al/Zr (mol)	产量(g)	活性 (kg/g _{Zr} .h)	η(dl/g)
0.003	300	130	43.3	0.27
0.002	500	106	53.0	n.d.
0.002	1000	140	70.0	0.25
0.002	2800	164	82.0	0.23

表 12

金属茂(g)	Al/Zr (mol)	T (°C)	产量(g)	活性(Kg/g _{Zr} .h)	η(dl/g)
0.002	1000	30	5	2.5	0.56
0.002	1000	40	160	80.0	0.4
0.002	1000	50	180	90.0	0.17