



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113201084 A

(43) 申请公布日 2021.08.03

(21) 申请号 202110385158.5

C08F 4/64 (2006.01)

(22) 申请日 2014.06.26

(30) 优先权数据

61/840,624 2013.06.28 US

(62) 分案原申请数据

201480033642.X 2014.06.26

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 J·克洛西 R·菲格罗阿

R·D·弗勒泽

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 封新琴

(51) Int.Cl.

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

使用卤化双苯基苯氧基催化剂控制聚烯烃
的分子量

(57) 摘要

一种用于制备烯烃均聚物或共聚物的方法包括使乙烯、 α -烯烃或组合与催化量的具有特定化学式的金属-配位体络合物催化剂接触,所述催化剂需要至少一个卤素原子在桥接部分的邻位。所述卤素原子的关键位置确保产物的分子量可预测地并且显著地低于使用在所述指定点缺乏卤素原子并且其它方面相同的金属-配位体络合物催化剂制造的共聚物。

1. 一种用于制备烯烃均聚物或共聚物的方法,所述方法包括使乙烯、 α -烯烃或其组合与催化量的具有下式的金属-配位络合物催化剂在一定条件下接触



其中M是钛、锆或钪,其各自独立地处于+2、+3或+4的形式氧化态;

n是0到3的整数,其中当n是0时,X不存在;

X各自独立地是中性、单阴离子性或双阴离子性单齿配体;或两个X连在一起形成中性、单阴离子性或双阴离子性双齿配位体;

X和n经选择以使得所述金属-配位络合物呈中性;

Z部分各自独立地是O、S、N (C_1 - C_{40}) 烃基或P (C_1 - C_{40}) 烃基;

L是 (C_1 - C_{40}) 亚烃基或 (C_1 - C_{40}) 亚杂烃基,条件是其具有包含连接所述Z部分的2到8个碳原子的连接基主链的部分,所述2到8个原子的连接基的每个原子独立地是碳原子或杂原子,其中每个杂原子独立地是O、S、S(O)、S(O)₂、Si(R^C)₂、Ge(R^C)₂、P(R^P)或N(RN);

R^{1a}、R^{1b}或两者是卤素原子;

并且R^{2a}、R^{3a}、R^{4a}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{6c}、R^{7c}、R^{8c}、R^{6d}、R^{7d}及R^{8d}独立地是氢原子; (C_1 - C_{40}) 烃基; (C_1 - C_{40}) 杂烃基; Si(R^C)₃、Ge(R^C)₃、P(R^P)₂、N(RN)₂、OR^C、SR^C、NO₂、CN、F₃C、F₃CO、RCS(O)-、RCS(O)₂-、(RC)₂C=N-、RCC(O)O-、RCOC(O)-、RCC(O)N(R)-、(RC)₂NC(O)-或卤素原子; R^{5c}和R^{5d}各自独立地是 (C_6 - C_{40}) 芳基或 (C_1 - C_{40}) 杂芳基; 并且所述芳基、杂芳基、烃基、杂烃基、亚烃基及亚杂烃基各自独立地未被取代或被一个或多个取代基R^S取代; 并且R^S各自独立地是卤素原子、多氟取代、全氟取代、未被取代的 (C_1 - C_{18}) 烷基、F₃C-、FCH₂O-、F₂HCO-、F₃CO-、R₃Si-、R₃Ge-、RO-、RS-、RS(O)-、RS(O)₂-、R₂P-、R₂N-、R₂C=N-、NC-、RC(O)O-、ROC(O)-、RC(O)N(R)-或R₂NC(O)-,或所述R^S中的两个连在一起形成未被取代的 (C_1 - C_{18}) 亚烷基,其中R各自独立地是未被取代的 (C_1 - C_{18}) 烷基;

由此形成乙烯均聚物、 α -烯烃均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚物,

当与在相同条件下,用其它方面相同但其中R^{1a}和R^{1b}都不是卤素原子的催化剂制备的其它方面相同的乙烯均聚物、 α -烯烃均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚物相比较时,其具有减小至少20%的重量平均分子量。

2. 如权利要求1所述的方法,其中R^{1a}、R^{1b}或两者是选自氟、氯、碘及其组合的卤素原子。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其中所述R^{5c}和R^{5d}独立地是独立地选自1,2,3,4-四氢萘基; 萘基; 1,2,3,4-四氢萘基; 1,2,3,4,5,6,7,8-八氢萘基; 菲基; 1,2,3,4,5,6,7,8-八氢菲基; 2,6-二甲基苯基; 2,6-二异丙基苯基; 3,5-二(叔丁基)苯基; 3,5-二苯基苯基; 1-萘基; 2-甲基-1-萘基; 2-萘基; 1,2,3,4-四氢萘-5-基; 1,2,3,4-四氢萘-6-基; 萘-9-基; 1,2,3,4-四氢萘-9-基; 1,2,3,4,5,6,7,8-八氢萘-9-基; 1,2,3,4,5,6,7,8-八氢菲-9-基; 吡啶基; 吡啶基; 喹啉基; 1,2,3,4-四氢喹啉基; 异喹啉基; 1,2,3,4-四氢异喹啉基; 咪唑基; 1,2,3,4-四氢咪唑基; 1,2,3,4,5,6,7,8-八氢咪唑基; 3,6-二(叔丁基)-咪唑-9-基; 3,6-二(叔辛

基)-咪唑-9-基;3,6-二苯基咪唑-9-基;3,6-双(2,4,6-三甲基苯基)-咪唑-9-基;2,7-二(叔丁基)-咪唑-9-基;2,7-二(叔辛基)-咪唑-9-基;2,7-二苯基咪唑-9-基;及2,7-双(2,4,6-三甲基苯基)-咪唑-9-基。

4.如权利要求1到3中任一项所述的方法,其中所述 α -烯烃选自由以下组成的群组:具有3到12个碳的线性 α -烯烃、具有5到16个碳的分支 α -烯烃及其组合。

5.如权利要求1到4中任一项所述的方法,其中所述重量平均分子量减小至少20%。

使用卤化双苯基苯氧基催化剂控制聚烯烃的分子量

[0001] 本发明申请是基于申请日为2014年6月26日,申请号为201480033642.X,发明名称为“使用卤化双苯基苯氧基催化剂控制聚烯烃的分子量”的专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的引用

[0003] 本申请要求2013年6月28日提交的美国临时申请61/840,624的权益,其以全文引用的方式并入本文中。

[0004] 本发明涉及聚烯烃的分子量控制。更确切地说,其涉及使用可预测地改变聚合物分子量的特定双苯基苯氧基催化剂家族制备乙烯或 α -烯烃均聚物或乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0005] 聚烯烃,如聚乙烯聚合物、聚(乙烯 α -烯烃)共聚物及这些聚烯烃的混合物或共混物,是工业中广泛使用的聚烯烃类型的实例。其是制备例如容器、导管、包装用膜和薄片,以及合成润滑剂和其它实用流体所需的。一般已知在过渡金属催化剂存在下乙烯的聚合反应以及乙烯和 α -烯烃的聚合反应产生相对较高分子量的聚合物和共聚物。这些聚合物和共聚物展现的分子量范围常常超过100,000道尔顿(Dalton, Da),并且在一些实施例中,超过500,000Da。然而,在这些分子量水平下,流变特性可能是不合需要的,因为所述产物无法视需要流动,而且往往会从溶液结晶。

[0006] 本领域的技术人员已寻求控制和/或预测分子量的方式和手段。应认识到,起始单体、催化剂及处理条件的选择可能分别影响所制备的聚合物或共聚物的重量平均分子量(Mw)。出于其它不同或相关的原因,如总体反应性特征,还可以定制催化剂选择。

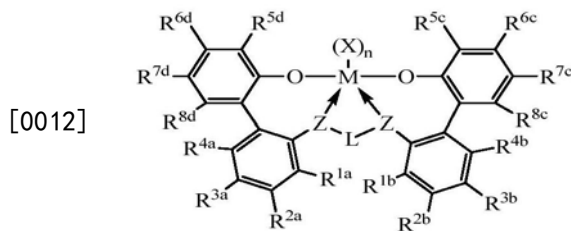
[0007] 举例来说,美国专利号(US) 6,869,904B2和US 7,060,848 B2提到了包括某些配位体、金属及具有被取代的桥接双-芳香族或桥接双-联芳族配位体的阵列的催化剂。

[0008] PCT国际专利申请公开号WO 2007/136494 A2提到一种包含多价芳氧基醚的锆络合物的催化剂组合物以及其用于乙烯、一种或多种 C_3 - C_{30} 烯烃及共轭或非共轭二烯的连续溶液聚合中以制备具有改善的处理特性的互聚物的用途。所述催化剂系统含有共价键结于活化剂的催化剂。

[0009] 美国专利公开US20110282018中描述一组特定的催化剂,其可有效使 α -烯烃和乙烯/ α -烯烃聚合。这些金属配位体络合物催化剂被描述为双-苯基苯氧基化合物,其在化学式确定的位置中可以含有或可以不含卤素,在一些可能的实施例中,所述化学式确定的位置是桥接部分的邻位。

[0010] 本领域中仍需要针对众多具体最终用途应用定制烯系产物的流变特性的便利、高效并且可控制工艺。

[0011] 在第一实施例中,本发明是一种用于制备烯烃均聚物或共聚物的方法,所述方法包括使乙烯、 α -烯烃或其组合与催化量的具有下式的金属-配位体络合物催化剂在一定条件下接触



[0013] 其中M是钛、锆或钪,其各自独立地处于+2、+3或+4的形式氧化态;n是0到3的整数,其中当n是0时,X不存在;X各自独立地是中性、单阴离子性或双阴离子性单齿配体;或两个X连在一起形成中性、单阴离子性或双阴离子性双齿配位体;X和n经选择以使得所述金属-配位体络合物呈中性;Z部分各自独立地是O、S、N(C₁-C₄₀) 烃基或P(C₁-C₄₀) 烃基;L是(C₁-C₄₀) 亚烃基或(C₁-C₄₀) 亚杂烃基,条件是其具有包含连接所述Z部分的2到8个碳原子的连接基主链的部分,所述2到8个原子的连接基的每个原子独立地是碳原子或杂原子,其中每个杂原子独立地是O、S、S(O)、S(O)₂、Si(R^C)₂、Ge(R^C)₂、P(R^P)或N(RN);R^{1a}、R^{1b}或两者是卤素原子;并且R^{2a}、R^{3a}、R^{4a}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{5c}、R^{6c}、R^{7c}、R^{8c}、R^{6d}、R^{7d}及R^{8d}独立地是氢原子;(C₁-C₄₀) 烃基;(C₁-C₄₀) 杂烃基;Si(R^C)₃、Ge(R^C)₃、P(R^P)₂、N(RN)₂、OR^C、SR^C、NO₂、CN、F₃C、F₃CO、RCS(O)⁻、RCS(O)₂⁻、(RC)₂C=N⁻、RCC(O)O⁻、RCOC(O)⁻、RCC(O)N(R)⁻、(RC)₂NC(O)⁻或卤素原子;R^{5c}和R^{5d}各自独立地是(C₆-C₄₀) 芳基或(C₁-C₄₀) 杂芳基;并且所述芳基、杂芳基、烃基、杂烃基、亚烃基及亚杂烃基各自独立地未被取代或被一个或多个取代基R^S取代;并且R^S各自独立地是卤素原子、多氟取代、全氟取代、未被取代的(C₁-C₁₈) 烷基、F₃C⁻、FCH₂O⁻、F₂HCO⁻、F₃CO⁻、R₃Si⁻、R₃Ge⁻、RO⁻、RS⁻、RS(O)⁻、RS(O)₂⁻、R₂P⁻、R₂N⁻、R₂C=N⁻、NC⁻、RC(O)O⁻、ROC(O)⁻、RC(O)N(R)⁻或R₂NC(O)⁻,或所述R^S中的两个连在一起形成未被取代的(C₁-C₁₈) 亚烷基,其中R各自独立地是未被取代的(C₁-C₁₈) 烷基;由此形成乙烯均聚物、α-烯烃均聚物或乙烯/α-烯烃共聚物,当与在相同条件下,用其它方面相同但其中R^{1a}和R^{1b}都不是卤素原子的催化剂制备的其它方面相同的乙烯均聚物、α-烯烃均聚物或乙烯/α-烯烃共聚物相比较时,其具有减小至少20%的重量平均分子量。

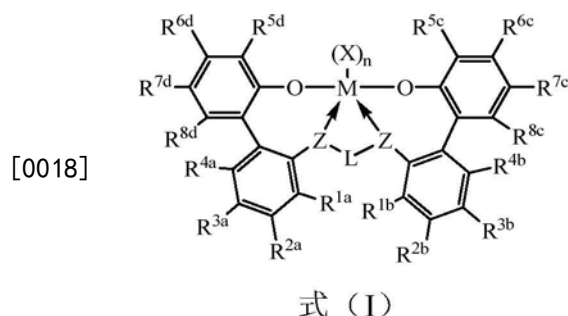
[0014] 本发明的方法意外地提供大幅减小给定乙烯或α-烯烃均聚物或乙烯/α-烯烃共聚物的分子量,同时不会另外显著改变均聚合或共聚的性质的优势。这一分子量减小又可以使流动行为显著增加,由此可以相应地增加使用这些产物的应用的数量和类型。

[0015] 所述优势是通过使用US20110282018中描述的一小组特定双-苯基苯氧基化合物作为催化剂获得的。这些催化剂称为金属-配位体络合物催化剂,所述催化剂组合了过渡金属中心与符合式(I)的多种含双-苯基苯氧基的配位体中的任一种,条件是,满足以下限制。第一,Z部分之间的桥接基团L是2个原子到8个原子长度。第二,Z部分可以独立地选自氧、硫、磷(C₁-C₄₀) 烃基及氮(C₁-C₄₀) 烃基。第三,所述配位体有一个卤素原子位于式(I)的苯环上R^{1a}和/或R^{1b}位置中的至少一个位置,即,在一个位置或多个位置处,也就是说,在桥接Z部分的邻位。术语“卤素原子”是指氟原子基团(F)、氯原子基团(Cl)、溴原子基团(Br)或碘原子基团(I)。优选卤素原子各自独立地是Br、F或Cl基团,并且更优选是F或Cl基团。第四,金属M优选是选自锆(Zr)、钪(Hf)及钛(Ti)并且更优选是Zr或Hf。

[0016] 定义为可用于减小均聚物或共聚物重量平均分子量(M_w)的催化剂家族的成员一般有利于制备并且可以在较宽的热操作范围内高效地操作,在一些非限制性实施例中可承受超过200℃的温度。此类催化剂本身可以具有有效地任何M_w,但在某些非限制性实施例

中,优选在200道尔顿(Da)到5,000Da范围内。在非限制性实施例中,制备可以包括构造适合的配位体结构,随后使其与实现所希望的金属-配位体络合的所希望的过渡金属的盐反应。另外的并且非常详细的制备信息可以见于下文所包括的实例中,以及以下专利文献中:例如先前引用的US20110282018;2012年11月28日提交的美国系列号PCT/US2012/0667700,其要求2011年12月29日提交的美国临时申请61/581,418(代理人案号71731)的优先权;及2011年5月11日提交的美国系列号13/105,018,公开号20110282018,其要求2011年3月25日提交的美国临时申请61/487,627(代理人案号69,428)的优先权。本领域的技术人员将认识到,可以使用相似和类似的工艺制备在所给一般定义范围内的其它有用的双-苯基苯氧基化合物。

[0017] 在更具体但非限制性实施例中,此类适合的催化剂一般可以包括具有式(I)的金属-配位体络合物

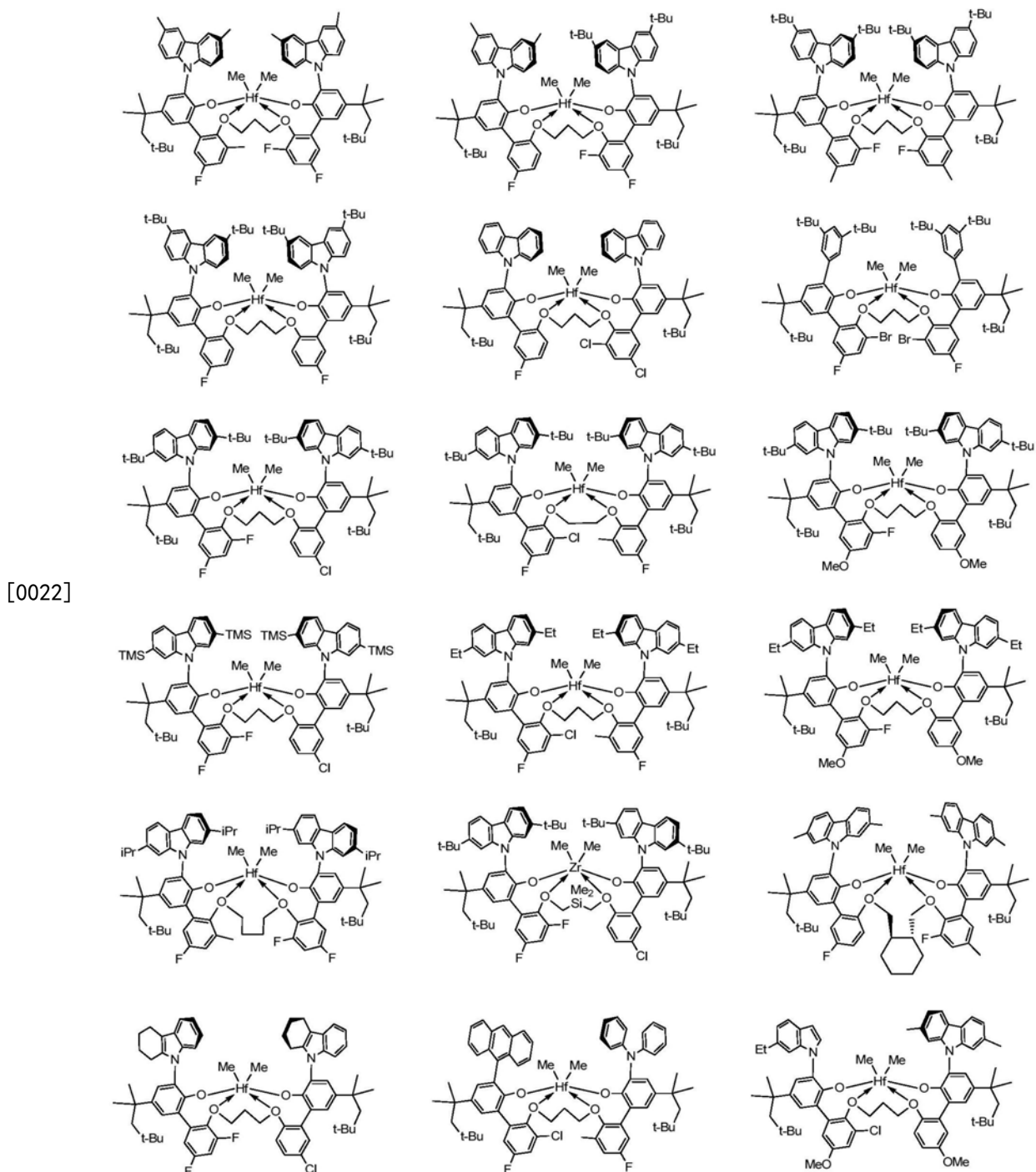


[0019] 其中M是钛、锆或钪,其各自独立地处于+2、+3或+4的形式氧化态;n是0到3的整数,其中当n是0时,X不存在;X各自独立地是中性、单阴离子性或双阴离子性单齿配体;或两个X连在一起形成中性、单阴离子性或双阴离子性双齿配位体;X和n经选择以使得所述金属-配位体络合物总体上呈中性;Z各自独立地是O、S、N(C₁-C₄₀) 烃基或P(C₁-C₄₀) 烃基;L是(C₁-C₄₀) 亚烃基或(C₁-C₄₀) 亚杂烃基,其中所述(C₁-C₄₀) 亚烃基具有包含连接Z部分的2到8个原子的连接基主链的部分并且所述(C₁-C₄₀) 亚杂烃基具有包含连接Z部分的2到8个原子的连接基主链的部分,其中所述(C₁-C₄₀) 亚杂烃基的2到8个原子的连接基中每个原子独立地是碳原子或杂原子,其中每个杂原子独立地是O、S、S(O)、S(O)₂、Si(R^C)₂、Ge(R^C)₂、P(R^P)或N(R^N),其中R^C各自独立地是未被取代的(C₁-C₁₈) 烃基或两个R^C连在一起形成(C₂-C₁₉) 亚烷基,每个R^P是未被取代的(C₁-C₁₈) 烃基;并且每个R^N是未被取代的(C₁-C₁₈) 烃基、氢原子或不存在;R^{1a}、R^{1b}或两者是卤素原子;并且R^{2a}、R^{3a}、R^{4a}、R^{2b}、R^{3b}、R^{4b}、R^{6c}、R^{7c}、R^{8c}、R^{6d}、R^{7d}及R^{8d}独立地是氢原子;(C₁-C₄₀) 烃基;(C₁-C₄₀) 杂烃基;Si(R^C)₃、Ge(R^C)₃、P(R^P)₂、N(R^N)₂、OR^C、SR^C、NO₂、CN、F₃C、F₃CO、RCS(O)-、RCS(O)₂-、(RC)₂C=N-、RCC(O)O-、RCOC(O)-、RCC(O)N(R)-、(RC)2NC(O)-或卤素原子;R^{5c}和R^{5d}各自独立地是(C₆-C₄₀) 芳基或(C₁-C₄₀) 杂芳基;并且芳基、杂芳基、烃基、杂烃基、亚烃基及亚杂烃基各自独立地未被取代或被一个或多个取代基R^S取代;并且R^S各自独立地是卤素原子、多氟取代、全氟取代、未被取代的(C₁-C₁₈) 烷基、F₃C-、FCH₂O-、F₂HCO-、F₃CO-、R₃Si-、R₃Ge-、RO-、RS-、RS(O)-、RS(O)₂-、R₂P-、R₂N-、R₂C=N-、NC-、RC(O)O-、ROC(O)-、RC(O)N(R)-或R₂NC(O)-,或两个R^S连在一起形成未被取代的(C₁-C₁₈) 亚烷基,其中R各自独立地是未被取代的(C₁-C₁₈) 烷基。

[0020] 在式(I)的催化剂内所包括的至少四个苯环的所有其它碳处可以存在多种另外的取代或其可以仅仅具有氢。优选的R^{5c}和R^{5d}取代基的一些实例包括3,5-二(叔丁基)苯基;3,

5-二苯基苯基;1-萘基、2-甲基-1-萘基;2-萘基;1,2,3,4-四氢萘基;1,2,3,4-四氢-萘-5-基;1,2,3,4-四氢萘-6-基;1,2,3,4-四氢蒽基;1,2,3,4-四氢蒽-9-基;1,2,3,4,5,6,7,8-八氢蒽基;1,2,3,4,5,6,7,8-八氢蒽-9-基;菲-9-基;1,2,3,4,5,6,7,8-八氢菲-9-基;2,3-二氢-1H-茛-6-基;萘-2-基;1,2,3,4-四氢萘-6-基;1,2,3,4-四氢萘-5-基;蒽-9-基;1,2,3,4-四氢蒽-9-基;1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-蒽-9-基;2,6-二甲基苯基;2,6-二乙基苯基;2,6-双(1-甲基乙基)苯基;2,6-二苯基-苯基;3,5-二甲基苯基;3,5-双(三-氟甲基)苯基;3,5-双(1-甲基乙基)苯基;3,5-双(1,1-二甲基乙基)苯基;3,5-二苯基-苯基);2,4,6-三甲基苯基;及2,4,6-三(1-甲基乙基)苯基);1-甲基-2,3-二氢-1H-茛-6-基;1,1-二甲基-2,3-二氢-1H-茛-6-基;1-甲基-1,2,3,4-四氢-萘-5-基;1,1-二甲基-1,2,3,4-四氢萘-5-基;1,2,3,4-四氢喹啉基;异喹啉基;1,2,3,4-四氢异喹啉基;咔唑基;1,2,3,4-四氢咔唑基;1,2,3,4,5,6,7,8-八氢咔唑基;3,6-二(叔丁基)-咔唑基;3,6-二(叔辛基)-咔唑基;3,6-二苯基咔唑基;3,6-双(2,4,6-三甲基苯基)-咔唑基;3,6-二(叔丁基)-咔唑-9-基;3,6-二(叔辛基)-咔唑-9-基;3,6-二苯基咔唑-9-基;3,6-双(2,4,6-三甲基苯基)-咔唑-9-基;喹啉-4-基;喹啉-5-基;喹啉-8-基;1,2,3,4-四氢喹啉-1-基;异喹啉-1-基;异喹啉-4-基;异喹啉-5-基;异喹啉-8-基;1,2,3,4-四氢异喹啉-2-基;1H-吡啶-1-基;1H-吡啶-1-基;9H-咔唑-9-基;1,2,3,4-四氢咔唑基-9-基;1,2,3,4,5,6,7,8-八氢咔唑基-9-基;4,6-双(1,1-二甲基乙基)吡啶-2-基;4,6-二苯基吡啶-2-基;3-苯基-1H-吡啶-1-基;3-(1,1-二甲基乙基)-1H-吡啶-1-基;3,6-二苯基-9H-咔唑-9-基;3,6-双[2',4',6'-三(1,1-二甲基苯基)]-9H-咔唑-9-基;3,6-双(1,1-二甲基-乙基)-9H-咔唑-9-基。

[0021] 在本发明方法的某些更具体并且优选的实施例中,金属-配位体络合物可以选自由下式中的任一个表示的化合物。通过缩写指示的另外的部分包括Me(甲基);t-Bu(叔丁基);OMe(甲氧基);TMS(三甲基硅烷基);Et(乙基);及iPr(异丙基)。



[0023] 一旦经由购买或制备获得催化剂,就准备将其用于本发明方法中。在需要 α -烯烃均聚合或乙烯/ α -烯烃共聚合时,适合的 α -烯烃可以根据最终共聚物的希望特性选择的任何 α -烯烃。在仅非限制性实例中, α -烯烃可以选自具有3到12个碳的线性 α -烯烃,如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、十一碳烯、1-十二碳烯及其组合。优选具有3到8个碳的较小的线性 α -烯烃,因为其使最终产物低聚物具有较高的分支密度。在所述方法的进料中还可以采用分支 α -烯烃,并且在非限制性实施例中其可以包括具有5到16个碳的单一分支和多个分支的 α -烯烃单体,其中最先被取代的碳是相对于乙烯基在“3”位或更大位置处,及其组合。一般优选首个取代是在“4”位或更大位置。

[0024] 为了制备本发明的均聚物或共聚物,将乙烯和/或所选 α -烯烃单体馈送到适合分

批、半连续或连续制造的反应器中,在其中此类单体将与催化剂接触。就制备共聚物而言,应注意,任何给定催化剂的乙烯/ α -烯烃反应性比率是不同的并且提供一种测定获得目标共聚物组合物所需要的 α -烯烃的量的方法。反应性比率可以使用众所周知的理论技术确定,或由实际聚合反应数据,凭经验确定。适合理论技术公开于例如B.G.凯尔(B.G.Kyle),《化学与过程热力学》(Chemical and Process Thermodynamics),第3版,普伦蒂斯-霍尔(Prentice-Hall)(新泽西州恩格尔伍德峭壁(Englewood Cliffs,NJ)1999)及G.苏瓦韦(G.Soave),“雷德利希-邝-苏瓦韦(RKS)状态方程(Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State)”,《化学工程科学》(Chemical Engineering Science),1972,第27卷,第1197-1203页中。可以使用市售软件程序来帮助由实验获得的数据推导反应性比率。此类软件的一个实例是来自美国马萨诸塞州剑桥第十运河公园02141-2201的艾斯本公司(Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, Massachusetts 02141-2201, USA)的Aspen Plus。仅仅出于单体相对成本的原因,在许多共聚物组合物中通常优选所包括的 α -烯烃量低于乙烯的量。因此,通常(但不总是)优选共聚物中 α -烯烃的目标量的范围是1到30摩尔%(mol%);更优选是1到25mol%;并且再更优选是0到20mol%。

[0025] 通过使式(I)的金属-配位络合物与活化共催化剂接触,或将其与活化共催化剂组合,或通过使用活化技术,如本领域中已知适用于基于金属的烯烃聚合反应的活化技术,来使所述络合物呈现催化活性。适用于本文中的活化共催化剂包括烷基铝;聚合或低聚铝氧烷(alumoxane)(又称为铝氧烷(aluminoxane));中性路易斯酸(Lewis acid);及非聚合、非配位、离子形成化合物,包括但不限于,在氧化条件下使用此类化合物。一种适合的活化技术是本体电解(bulk electrolysis)。还涵盖一种或多种前述活化共催化剂和/或技术的组合。术语“烷基铝”是指单烷基铝二氢化物或单烷基铝二卤化物、二烷基铝氢化物或二烷基铝卤化物,或三烷基铝。有关进一步理解,铝氧烷和其制备描述于US 6,103,657中。优选的聚合或低聚铝氧烷的实例是甲基铝氧烷、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷及异丁基铝氧烷。其使用应使得一种或多种式(I)的金属-配位络合物的摩尔总数与活化共催化剂的摩尔总数的比率优选是1:10,000到100:1。

[0026] 根据起始物质、反应的性质(分批、半连续或连续)、设备设置、希望的产物等,可以采用多种均聚合或共聚合条件及其组合。然而,一般来说,适合的本发明的聚合物或共聚物可以在20摄氏度($^{\circ}\text{C}$)到220摄氏度,并且优选地100 $^{\circ}\text{C}$ 到200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围下,使用一种或多种指定的催化剂选择,历时优选在10分钟(min)到300分钟范围内的时间制造。其它参数,如压力,可以控制在本领域的技术人员已知的范围内并且一般认为对于本发明的实践不重要,但可以根据从业者的希望和要求而变化。通常优选使用至少一个连续搅拌槽反应器(CSTR)或其它适合容器,以连续方法进行所述方法。

[0027] 当在相同条件下并且使用相同起始物质制备比较性均聚物或共聚物时,本发明的特定优势将显而易见,其中本发明的方法使用了在所定义的Z部分的邻位具有至少一个卤素(即,作为 R^{1a} 和/或 R^{1b} 取代基)的一种规定的催化剂,而比较性方法使用了在其它方面相同但在那些位置的任一个中不具有卤素的催化剂。意外的是,已发现当与使用在其它方面相同并且其中 R^{1a} 和 R^{1b} 都不是卤素原子的催化剂制造的均聚物或共聚物相比较时,由本发明方法制造的均聚物或共聚物可以具有减小至少20%,优选至少30%,更优选至少40%并且最优选至少80%的 M_w 。

[0028] 甚至更意外的是,已进一步发现,当与通过其它方面相同但采用仅在 R^{1a} 或 R^{1b} 位置中具有一个卤素的催化剂的本发明方法制造的均聚物或共聚物相比较时,通过使用 R^{1a} 和 R^{1b} 取代基都是卤素原子的催化剂的本发明方法制造的均聚物或共聚物可以具有减小至少20%,优选至少30%,更优选至少40%并且最优选至少80%的 M_w 。

[0029] 因此,在某些实施例中,使用在邻位中包括一个位于关键位置的卤素的催化剂可以意外地制造出分子量低至使用其它方面相同但在任一邻位不具有卤素的催化剂制造的均聚物或共聚物的分子量的五分之一的均聚物或共聚物,而使用在那些邻位包括两个卤素的催化剂可以意外地制造出分子量低至使用其它方面相同但在任一邻位不具有卤素的催化剂制造的均聚物或共聚物的分子量的十分之一的均聚物或共聚物。鉴于此,本发明方法实现一种可预测地减小所制造的均聚物或共聚物的重量平均分子量(M_w)的方式,这意味着流变行为被改变并且均聚物或共聚物的可加工性和应用也可以通过所希望的方式改变。同时,所得均聚物或共聚物的大部分其它特性未受到同等地影响,不过在制备乙烯/ α -烯烃共聚物时,在一些情况下可以通过在 R^{1a} 、 R^{1b} 或两个位置处卤素原子的存在而略微减少 α -烯烃的并入量。

[0030] 实例1-6和比较实例A-D

[0031] 使用具有下文中所示的化学名称和化学式结构的一系列催化剂进行乙烯/1-辛烯共聚。

[0032] 催化剂1是(2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))双(3-(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-5'-氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)二甲基-铅。其被用于比较实例(CEx.) A。

[0033] 催化剂2是2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))-1-(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-5'-氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)-3-(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-3',5'-二氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)二甲基-铅。其被用于实例(Ex.) 1。

[0034] 催化剂3是(2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))双(3-(3,6-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-3',5'-二氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)二甲基-铅。其被用于实例2。

[0035] 催化剂4是(2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))双(3-(2,7-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-5'-氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)二甲基-铅。其被用于比较实例B。

[0036] 催化剂5是2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))-1-(2,7-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-5'-氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)-3-(2,7-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-3',5'-二氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)二甲基-铅。其被用于实例3。

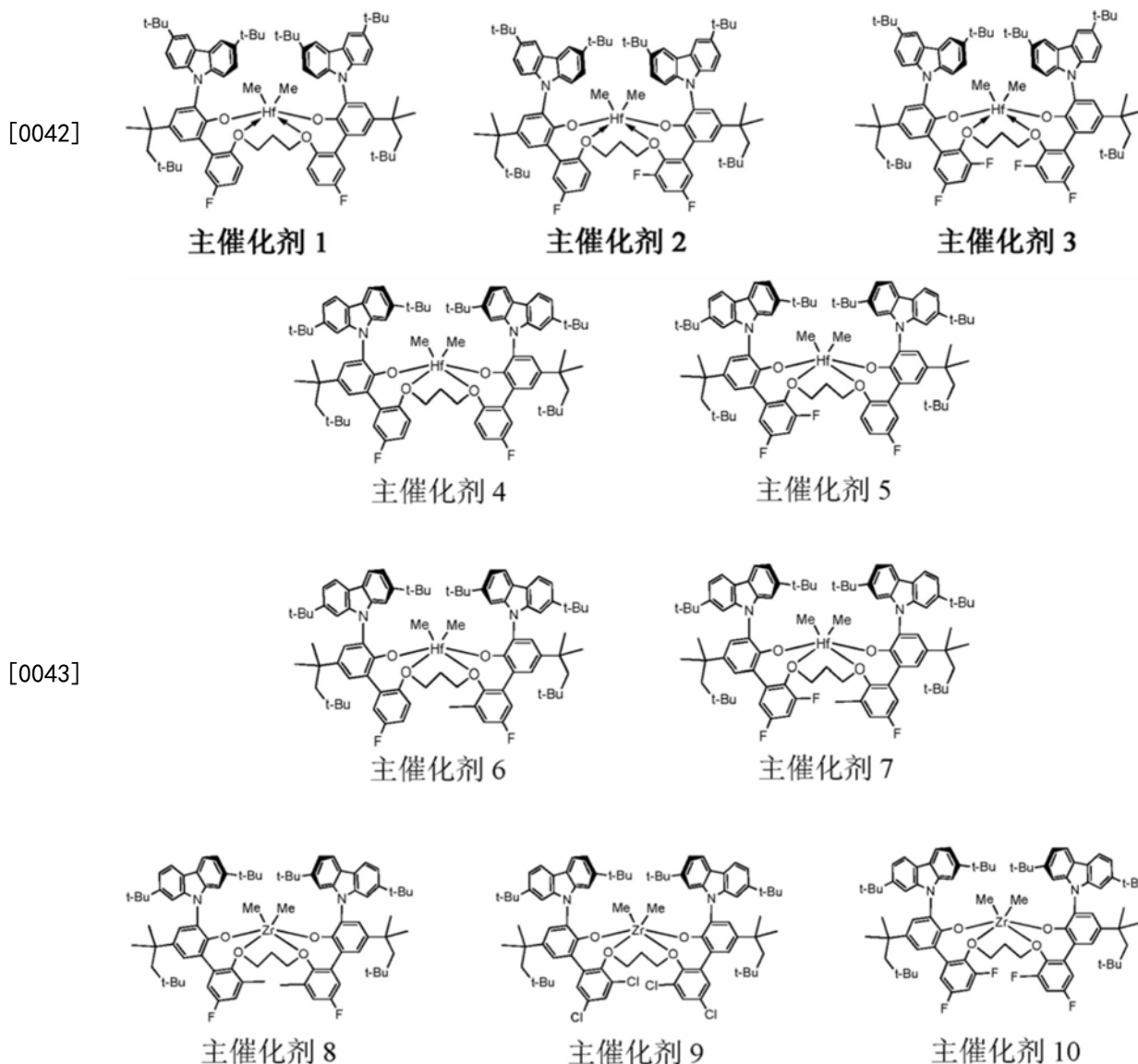
[0037] 催化剂6是2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))-1-(2,7-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-5'-氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)-3-(2,7-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-3'-甲基-5'-氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)二甲基-铅。其被用于比较实例C。

[0038] 催化剂7是2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))-1-(2,7-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-3'-5'-二氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)-3-(2,7-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-3'-甲基-5'-氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)二甲基-铅。其被用于实例4。

[0039] 催化剂8是(2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))双(3-(2,7-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-3'-甲基-5'-氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)二甲基-铅。其被用于比较实例D。

[0040] 催化剂9是(2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))双(3-(2,7-二叔丁基-9H-咔唑-9-基)-3'-5'-二氯-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)二甲基-锆。其被用于实例5。

[0041] 催化剂10是(2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))双(3-(2,7-二叔丁基-9H-咔唑-9-基)-3'-5'-二氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)联二苯-2-醇)二甲基-锆。其被用于实例6。



[0044] 分别使用所制备的催化剂,通过以下程序来制备乙烯/辛烯共聚物。在聚合反应中使用2升(L)的巴尔反应器(Parr reactor)。所有进料在引入反应器中前都通过具有氧化铝和Q-5TM催化剂(从安格化工有限公司(Engelhard Chemicals Inc.)获得)柱。在手套工作箱中处理催化剂和辅催化剂(活化剂)溶液。向搅拌的2L反应器中装入约605克(g)混合烷烃溶剂和300g的1-辛烯共聚单体。将反应器内含物加热到140℃的聚合温度并且用288磅/平方英寸量值(psia,约1.99兆帕,MPa)的乙烯使其饱和。将呈于甲苯中的稀溶液形式的催化剂和辅催化剂混合并转移到催化剂加料罐中,并注入反应器中。维持聚合反应条件10分钟(min),并且按需要添加乙烯。通过内部冷却盘管将热不断地从反应容器去除。将所得溶液从反应器中取出,用异丙醇淬灭,并且通过添加10毫升(mL)含有约67毫克(mg)受阻酚抗氧化剂(IrganoxTM1010,来自汽巴嘉基公司(Ciba Geigy Corporation))和133mg磷稳定剂

(IrgafosTM168,来自汽巴嘉基公司)的甲苯溶液使其稳定。在聚合反应操作之间,进行洗涤循环,其中将850g混合烷烃添加到反应器中并将反应器加热到150℃。接着,排空反应器中加热的溶剂,然后立即开始新的聚合反应操作。通过在最终设定点为140℃的温度逐渐上升的真空烘箱中干燥约12小时(h)来回收聚合物。

[0045] 接着进行聚合物的表征。通过差示扫描热量测定法(DSC 2910,TA仪器公司(TA Instruments,Inc.))测量聚合物的熔融温度和结晶温度。样品首先以10℃/min的升温速率从室温加热到180℃。在此温度下保持2到4分钟之后,将样品以10℃/min冷却到40℃,保持2到4分钟,并且接着加热到160℃。通过在机械辅助稀释高温凝胶渗透色谱仪(Robotic-Assisted Dilution High-Temperature Gel Permeation Chromatograph,RAD-GPC)上进行分析来确定分子量分布(Mw、Mn)信息。在封盖小瓶中,在搅拌下,在160℃下将聚合物样品以30mg/mL浓度溶解于通过300ppm(百万分率)丁基化羟基甲苯(BHT)稳定的1,2,4-三氯苯(TCB)中,保持90分钟。接着将其稀释到1mg/mL,然后立即注入400微升(μL)等分试样的样品。GPC利用了两(2)个POLYMER LABSTMPLgelTM 10μm MIXED-B柱(300毫米(mm)×10毫米),在150℃下流动速率是2.0mL/min。使用POLYMER CHARTM IR4检测器以浓缩模式进行样品检测。在此温度下,利用窄聚苯乙烯(PS)标准品进行常规校准,其中在1,2,3-三氯苯(TCB)中针对PS和PE使用已知的马克-霍温克系数(Mark-Houwink coefficients)将表观单元(apparent unit)调整成均聚乙烯(PE)。绝对Mw信息是使用多分散指数(PDI)静态低角度光散射检测器计算。为了确定辛烯的并入,将140μL的各聚合物溶液沉积于硅晶片上,在140℃下加热直到TCB蒸发,并使用配备有AUTOPROTM自动采样器的Nicolet Nexus 670傅里叶变换红外(FTIR)光谱设备,用7.1版软件进行分析。结果在表1中示出。

[0046] 表1:聚合反应结果^a

实例或比较实例	催化剂			产量(g)	效率(g 聚合物/g 金属)	Mw	Mw/Mn	辛烯 mol %
	编号	μmol	金属					
比较实例 A	1	0.055	Hf	35.3	3,595,822	554,019	2.17	29.9
实例 1	2	0.08	Hf	22.3	1,561,712	105,743	2.30	13.7
实例 2	3	0.15	Hf	50.7	1,893,664	25,607	2.52	8.7
比较实例 B	4	0.055	Hf	12	1,222,376	209,430	2.11	18.4
实例 3	5	0.02	Hf	16.2	4,538,069	148,247	2.44	5.8
比较实例 C	6	0.03	Hf	17.7	3,305,507	692,532	2.69	4.0
实例 4	7	0.02	Hf	11.9	3,333,520	339,431	2.19	1.2
比较实例 D	8	0.01	Zr	28.7	31,461,019	198,051	2.90	0.0
实例 5	9	0.02	Zr	28.8	15,785,320	42,020	3.22	2.2
实例 6	10	0.06	Zr	40.7	7,435,909	21,870	3.18	4.2

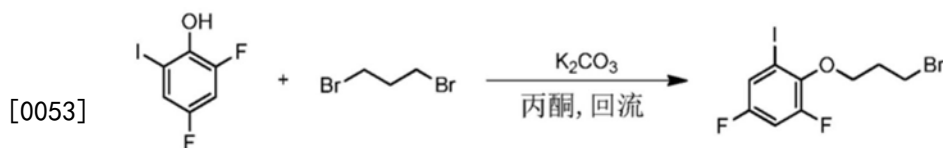
[0048] ^a聚合反应条件:2L分批反应器,605mL的IsoparTM-E;温度=140℃;300g的1-辛烯;乙烯压力=288psi;催化剂:活化剂=1:1.2;活化剂:[HNMe(C₁₈H₃₇)₂][B(C₆F₅)₄];1:10MMAO;反应时间10分钟。

[0049] 应注意,当与使用未卤化[在所述邻位]的催化剂(催化剂1、4、6及8)制备的共聚物相比较时,经由使用单卤化的催化剂(催化剂2、5及7)或双卤化的催化剂(催化剂3、9及10)[在所述邻位]减小分子量还成比例地减少并入共聚物中的辛烯。此外,在这些实例中,用氟原子进行卤化似乎比用氯原子卤化更有效。

[0050] 实例7

[0051] 此实例7说明样品催化剂的制备。本领域的技术人员应了解,可以进行相似和类似的方法来制备适合用于本发明中的其它催化剂。每种产物的确定都是通过¹H NMR和¹⁹F NMR进行。

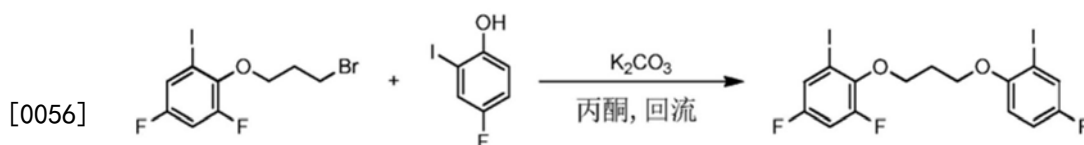
[0052] (a) 步骤1:制备2-(3-溴丙氧基)-1,5-二氟-3-碘苯



(反应程序 1)

[0054] 将2-碘-4,6-二氟苯酚(10.00g,38.28毫摩尔(mmol)) [根据W0/2012 027448制备]、1,3-二溴丙烷(155g,765mmol)、碳酸钾(10.582g,76.566mmol)及丙酮(250mL)的混合物加热到回流,保持1小时。使混合物冷却到室温并浓缩。使残余物在50/50的二氯甲烷/水混合物中分配并用二氯甲烷萃取。合并的有机相用2N NaOH(300mL)、盐水(300mL)、水(300mL)洗涤,经MgSO₄干燥,通过硅胶垫过滤并浓缩。所得油状物经由柱色谱法,使用己烷:乙酸乙酯梯度纯化,得到12.5g(86.8%)呈浅黄色油状的产物。如本文中所用,“己烷”是指可商购的己烷异构体混合物。

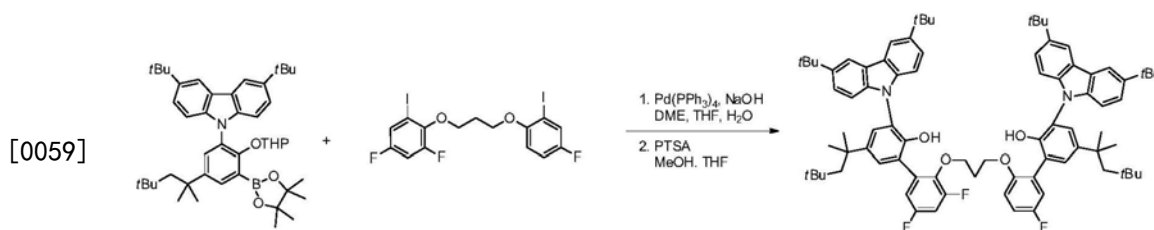
[0055] (b) 步骤2:制备1,5-二氟-2-(3-(4-氟-2-碘苯氧基)丙氧基)-3-碘苯



(反应程序 2)

[0057] 将2-(3-溴丙氧基)-1,5-二氟-3-碘苯(4.00g,10.6mmol)、2-碘-4-氟苯酚(2.525g,10.61mmol) [根据W0/2012/027448制备]、碳酸钾(3.094g,22.39mmol)及丙酮(80mL)的混合物加热到回流并使其搅拌过夜。将混合物冷却到室温并过滤。用丙酮洗涤滤饼。浓缩滤液,得到呈深棕色油状的粗品,通过柱色谱法,使用含5%乙酸乙酯的己烷纯化,得到3.69g(65.1%)呈无色油状的产物。

[0058] (c) 步骤3:制备3-(3,6-二叔丁基-9H-吡啶-9-基)-2'-(3-((3'-((3,6-二叔丁基-9H-吡啶-9-基)-5-氟-2'-羟基-5'-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联二苯]-2-基)氧基)丙氧基)-3',5'-二氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联二苯]-2-醇

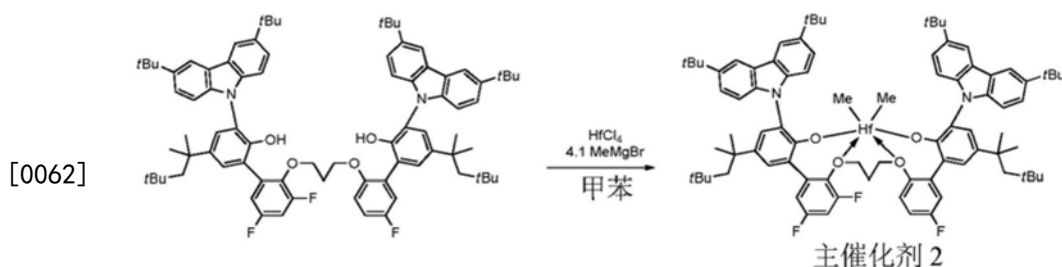


(反应程序 3)

[0060] 用氮气(N₂)净化1,2-二甲氧基乙烷(69mL)、3,6-二叔丁基-9-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊-2-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)-9H-吡啶(4.00g,5.71mmol) [根据US2011/0282018制备]、1,5-二氟-2-(3-(4-

氟-2-碘苯氧基)丙氧基)-3-碘苯(1.524g, 2.711mmol)、NaOH(0.6849g, 17.12mmol)于水(16mL)中的溶液及四氢呋喃(THF)(40mL)的混合物15分钟,接着添加Pd(PPh₃)₄(Ph=苯基, 0.1318g, 0.1142mmol)并加热到85℃过夜。使混合物冷却到室温并浓缩。将残余物溶解于二氯甲烷(200mL)中,用盐水(200mL)洗涤,经无水MgSO₄干燥,通过硅胶垫过滤并浓缩,得到受保护的配位体粗品。向粗品中添加THF(50mL)、甲醇(MeOH, 50mL)及约100mg的对甲苯磺酸单水合物(PTSA)。将溶液加热到60℃过夜,接着冷却并浓缩。向粗配位体中添加二氯甲烷(200mL),用盐水(200mL)洗涤,经无水MgSO₄干燥,通过硅胶垫过滤,并浓缩,得到棕色结晶粉末。固体通过柱色谱法,使用二氯甲烷:己烷梯度纯化,得到1.77g(52.4%)呈白色固体状的产物。

[0061] (d) 步骤4:形成金属-配位体络合物



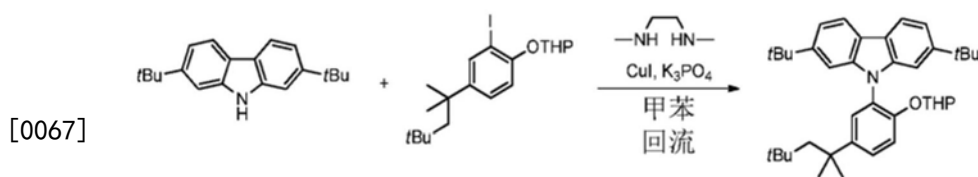
(反应程序 4)

[0063] 向悬浮于甲苯(4mL)中的HfCl₄(0.117g, 0.37mmol)和配位体(0.4573g, 0.37mmol)的混合物中添加3M MeMgBr的乙醚溶液(Me=甲基, 0.52mL, 1.56mmol)。在室温下搅拌1小时之后,添加己烷(10mL)并且过滤悬浮液,得到无色溶液。减压去除溶剂,得到0.4125g(77.4%)产物金属-配位体络合物。

[0064] 实例8

[0065] 催化剂4制备如下:

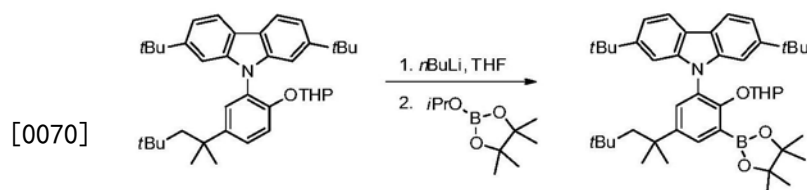
[0066] (a) 步骤1:制备2,7-二叔丁基-9-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)-9H-咔唑



(反应程序 5)

[0068] 将2-(2-碘-4-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯氧基)四氢-2H-吡喃(21.74g, 52.22mmol)[根据W0/2012/027448制备]、2,7-二叔丁基咔唑(8.03g, 28.73mmol)[根据(此处需要完全引用)《合成》(Synthesis) 1979, 49-50制备]、K₃PO₄(23.40g, 110.24mmol)、无水CuI(0.22g, 1.16mmol)、无水甲苯(85mL)及N,N'-二甲基乙二胺(0.45mL, 4.18mmol)的混合物加热到125℃。24小时之后,再添加无水CuI(0.2g, 1.05mmol)于无水甲苯(0.9mL)及N,N'-二甲基乙二胺(0.45mL, 4.18mmol)中的浆液并在125℃下再继续搅拌72小时。96小时之后,使反应物冷却到室温并通过小二氧化硅塞过滤,用THF洗涤并浓缩,得到呈深棕色油状的粗产物。粗品从热己烷(50mL)结晶,得到13.48g(90.9%)呈灰白色粉末状的产物。

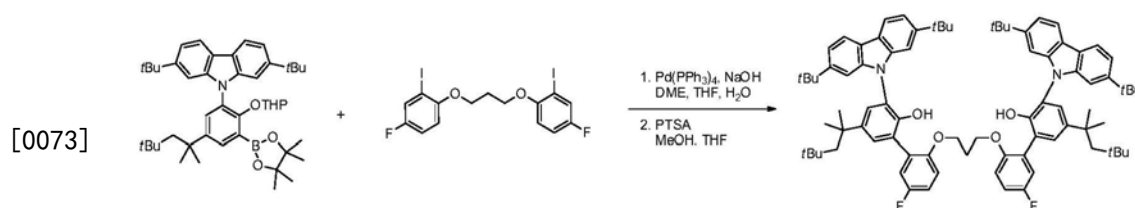
[0069] (b) 步骤2: 制备2,7-二叔丁基-9-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊-2-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)-9H-咔唑



(反应程序 6)

[0071] 在 N_2 氛围下,将2,7-二叔丁基-9-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-苯基)-9H-咔唑(7.70g, 13.56mmol)和无水THF(90mL)的溶液冷却到0-10℃(冰水浴)并缓慢添加2.5摩尔浓度(M) n-BuLi (Bu=丁基)的己烷溶液(14.0mL, 35.0mmol)。4小时之后,缓慢添加2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(7.0mL, 34.3mmol)。将混合物在0-10℃下搅拌1小时,接着使反应物升温到室温,随后再搅拌18小时。向反应混合物中添加冷的碳酸氢钠饱和水溶液(75mL)并且接着用二氯甲烷萃取混合物四次,每次50mL。合并的有机相用冷的碳酸氢钠饱和水溶液(200mL)、盐水(200mL)洗涤,经无水 $MgSO_4$ 干燥,过滤并浓缩,得到呈金色泡沫状的粗品。在乙腈(75mL)中使此粗品形成浆液并使其在室温下静置1小时。分离固体,用少量冷乙腈洗涤并在高真空下干燥,得到8.12g (86.3%)呈白色粉末状的产物。

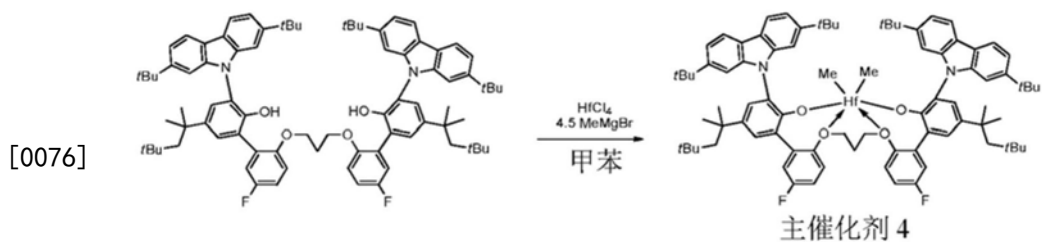
[0072] (c) 步骤3: 制备6',6''-(丙-1,3-二基双(氧基))双(3-(2,7-二叔丁基-9H-咔唑-9-基)-3'-氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联二苯]-2-醇)



(反应程序 7)

[0074] 用 N_2 净化2,7-二叔丁基-9-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊-2-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)-9H-咔唑(4.00g, 5.24mmol, 基于通过高效液相色谱HPLC测定的90.9%纯度调整)、1,2-二甲氧基乙烷(65mL)、NaOH(0.67g, 17.25mmol)于水(19mL)中的溶液、THF(22mL)及1,3-双(4-氟-2-碘苯氧基)丙烷(1.28g, 2.49mmol) [根据W0/2012/027448制备]的混合物约15分钟。接着添加Pd(PPh_3)₄(202mg, 0.18mmol)并加热到回流。48小时之后,使混合物冷却到室温。分离沉淀并且并在高真空下干燥约1小时,得到受保护的配位体粗品。将粗品溶解于THF(100mL)和MeOH(100mL)的混合物中并且接着加热到60℃。向溶液中添加PTSA,直到溶液变成酸性(经由pH试纸测量),接着在60℃下将其搅拌8小时,并且然后使其冷却。通过真空过滤分离沉淀,用冷乙腈(25mL)冲洗并且干燥,得到约1g配位体。同时,滤液产生沉淀,将其分离,并在高真空下干燥,又得到约1g配位体。使用氯仿(50mL)合并批料并浓缩,得到2.37g (77.6%)呈白色粉末状的配位体。

[0075] (d) 步骤4: 形成金属-配位体络合物

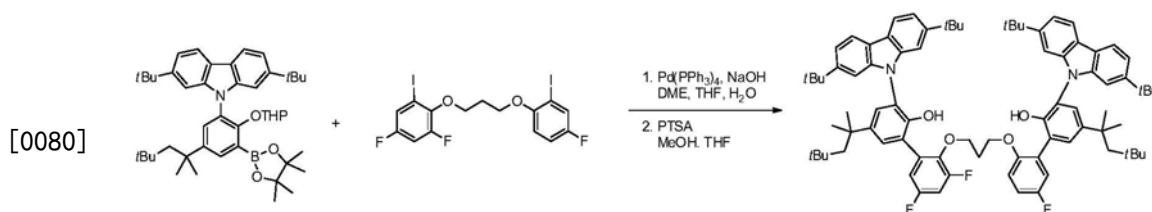


(反应程序 8)

[0077] 向配位体 (0.545g, 0.44mmol) 和 HfCl_4 (0.142g, 0.44mmol) 的冷 (-30°C) 甲苯溶液 (40mL) 中添加 3M MeMgBr 的乙醚溶液 (0.64mL, 1.92mmol)。搅拌 2 小时之后, 使用玻璃粉介质过滤黑色悬浮液, 得到无色溶液。减压去除溶剂, 得到 0.589g (92.5%) 产物。

[0078] 实例 9

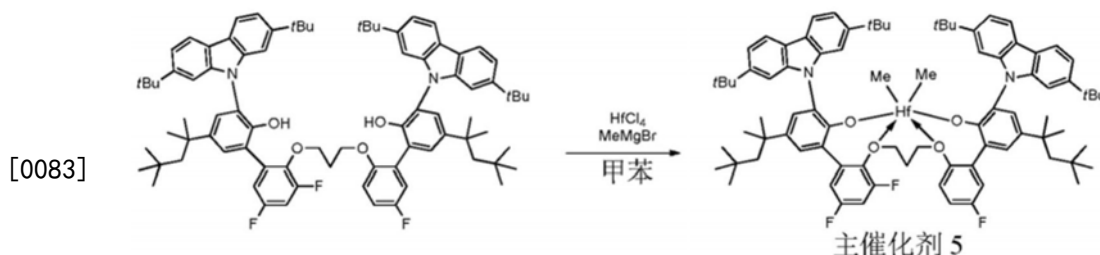
[0079] (a) 步骤 1: 制备 3-(2,7-二叔丁基-9H-吡唑-9-基)-2'-3-((3'-(2,7-二叔丁基-9H-吡唑-9-基)-5-氟-2'-羟基-5'-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联二苯]-2-基)氧基)丙氧基)-3',5'-二氟-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联二苯]-2-醇



(反应程序 9)

[0081] 用 N_2 净化 1,2-二甲氧基乙烷 (69mL)、2,7-二叔丁基-9-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊-2-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)-9H-吡唑 (4.00g, 5.708mmol)、1,5-二氟-2-(3-(4-氟-2-碘苯氧基)丙氧基)-3-碘苯 (1.524g, 2.711mmol)、 NaOH (0.6849g, 17.12mmol) 于水 (16mL) 中的溶液及 THF (40mL) 的混合物 15 分钟, 接着添加 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.1318g, 0.1142mmol) 并且加热到 85°C 过夜, 然后冷却。向残余物中添加二氯甲烷 (200mL), 接着将其用盐水 (200mL) 洗涤, 经无水 MgSO_4 干燥, 通过硅胶垫过滤, 并浓缩, 得到受保护的配位体粗品。向粗品中添加 THF (50mL)、MeOH (50mL) 及约 100mg 的 PTSA, 添加直到通过 pH 试纸测定为酸性溶液。将溶液加热到 60°C 过夜, 接着冷却并浓缩。向粗混合物中添加二氯甲烷 (200mL), 用盐水 (200mL) 洗涤, 经无水 MgSO_4 干燥, 通过硅胶垫过滤, 并浓缩, 得到棕色结晶粉末。粗品经由柱色谱法, 用二氯甲烷: 己烷梯度洗脱来纯化, 得到 2.63g (81.2%) 呈白色固体状的配位体。

[0082] (b) 步骤 2: 形成金属-配位体络合物

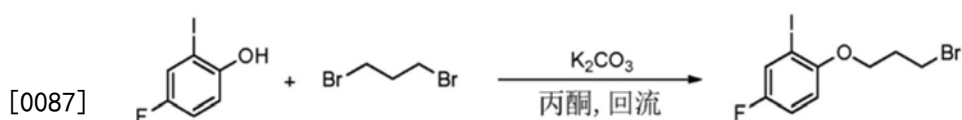


(反应程序 10)

[0084] 向 HfCl_4 (0.1038g, 0.3241mmol) 于甲苯 (20mL) 中的冷 (-25°C) 浆液中添加3.0M MeMgBr的乙醚溶液 (0.45mL, 1.35mmol) 并剧烈搅拌2分钟。向混合物中添加呈固体状的配位体 (0.4022g, 0.3229mmol), 使用甲苯 (3.0mL) 冲洗。在室温下搅拌棕色混合物2小时, 接着添加己烷 (20mL) 并过滤混合物。在高真空下浓缩呈无色溶液的滤液。向固体中添加己烷 (10mL) 并搅拌约10分钟。通过过滤收集灰白色固体并在高真空下干燥, 得到0.4112g (87.7%) 产物。

[0085] 实例10

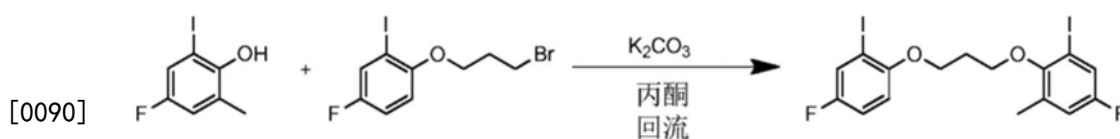
[0086] (a) 步骤1: 制备1-(3-溴丙氧基)-4-氟-2-碘苯



(反应程序 11)

[0088] 将4-氟-2-碘苯酚 (7.0020g, 29.420mmol)、碳酸钾 (8.2954g, 60.020mmol)、1,3-二溴丙烷 (59.00mL, 581.262mmol) 及丙酮 (200mL) 的混合物搅拌并回流过夜。在16.5小时之后, 使反应物冷却到室温并通过真空过滤来过滤。用丙酮 ($2 \times 20\text{mL}$) 洗涤固体并且还进行过滤。浓缩滤液并且在真空下蒸馏残留的黄色溶液以去除残留的1,3-二溴丙烷。将粗棕色油状物溶解于少量己烷中并通过柱色谱法, 使用含0-5% 乙酸乙酯的己烷梯度纯化, 得到8.99g (85.1%) 呈黄色油状的产物。

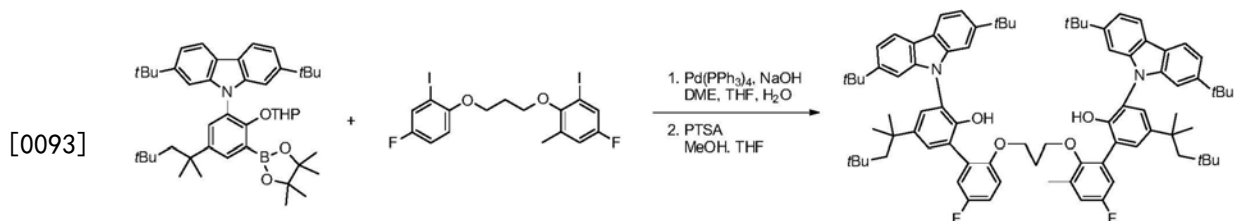
[0089] (b) 步骤2: 制备5-氟-2-(3-(4-氟-2-碘苯氧基)丙氧基)-1-碘-3-甲基苯



(反应程序 12)

[0091] 将1-(3-溴丙氧基)-4-氟-2-碘苯 (8.9856g, 25.032mmol)、4-氟-2-碘-6-甲基苯酚 (6.3096g, 25.036mmol)、碳酸钾 (7.400g, 53.542mmol) 及丙酮 (165mL) 的混合物搅拌并回流过夜。在16小时之后, 使反应物冷却到室温并通过真空过滤来过滤。用丙酮 ($2 \times 20\text{mL}$) 洗涤固体并且还进行过滤。浓缩滤液, 得到呈深棕色油状的粗产物。将油状物溶解于少量己烷中并通过柱色谱法, 使用含0-5% 乙酸乙酯的己烷梯度纯化, 得到11.55g (87.1%) 呈黄色固体状的产物。

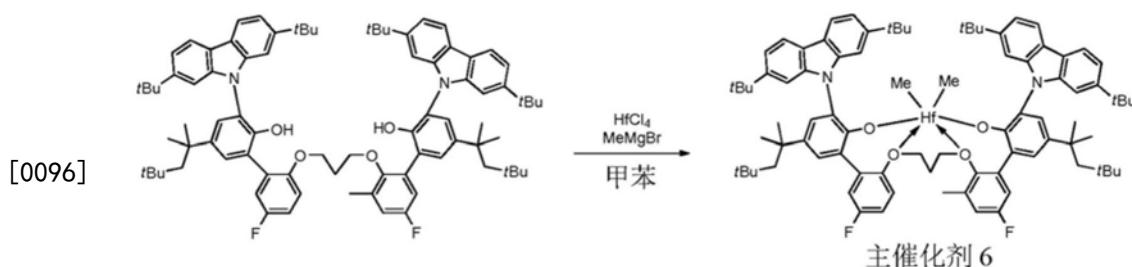
[0092] (c) 步骤3: 制备3-(2,7-二叔丁基-9H-吡唑-9-基)-2'-(3-((3'-(2,7-二叔丁基-9H-吡唑-9-基)-5-氟-2'-羟基-5'-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联二苯]-2-基)氧基)丙氧基)-5'-氟-3'-甲基-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联二苯]-2-醇



(反应程序 14)

[0094] 将2,7-二叔丁基-9-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊-2-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)-9H-咔唑(9.4182g, 13.575mmol)、1,2-DME(170mL)、NaOH(1.8145g, 45.438mmol)于水(49mL)中的溶液、THF(57mL)及5-氟-2-(3-(4-氟-2-碘苯氧基)丙氧基)-1-碘-3-甲基苯(3.4233g, 6.458mmol)的混合物搅拌并用N₂净化约15分钟,接着添加Pd(PPh₃)₄(0.5432g, 0.470mmol)。将混合物加热到回流,保持19小时并使其冷却到室温。分离各相并且有机相经无水MgSO₄干燥,过滤并浓缩,得到作为受保护的配位体粗品的泡沫状金橙色固体。将粗品溶解于THF(250mL)和MeOH(250mL)的混合物中,接着加热到60℃。向溶液中添加PTSA(3.0380g, 15.971mmol),直到溶液变成酸性。在60℃下搅拌反应过夜,接着使其冷却到室温并浓缩,得到棕色粘性固体。将粗产物溶解于氯仿中并添加硅胶。浓缩浆液,得到无水粉末状混合物,将其通过快速柱色谱法,使用含2-5%乙酸乙酯的己烷梯度纯化,得到呈淡黄色结晶固体状的产物。为了去除微量的乙酸乙酯,将固体溶解于二氯甲烷中并浓缩,得到淡黄色结晶固体(重复两次)。固体在高真空下干燥,得到6.17g(77.0%)。

[0095] (d) 步骤3:形成金属-配位体络合物

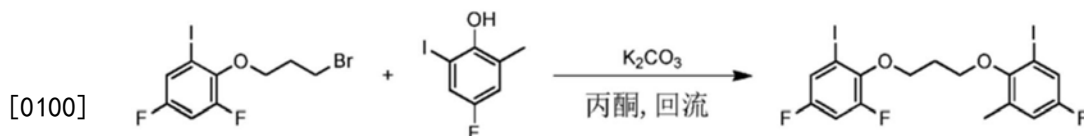


(反应程序 15)

[0097] 向HfCl₄(0.1033g, 0.3225mmol)和甲苯(20mL)的冷(-25℃)浆液中添加3.0M MeMgBr的乙醚溶液(0.45mL, 1.35mmol)并剧烈搅拌2分钟。向混合物中添加呈固体状的配位体(0.4000g, 0.3221mmol),用甲苯(2.0mL)冲洗。搅拌1.5小时之后,使用烧结的中号漏斗过滤反应混合物。用甲苯洗涤滤饼两次,每次10mL。向无色滤液中添加己烷(5mL)并真空浓缩,得到白色固体。向固体中添加甲苯(30mL)并搅拌直到几乎所有的固体都进入溶液。接着添加己烷(25mL)。过滤(针筒过滤器)混浊的淡黄色溶液并在高真空下浓缩,得到0.4317g呈茶色固体状的产物。

[0098] 实例11

[0099] (a) 步骤1:制备2-(3-(2,4-二氟-6-碘苯氧基)丙氧基)-5-氟-1-碘-3-甲基苯

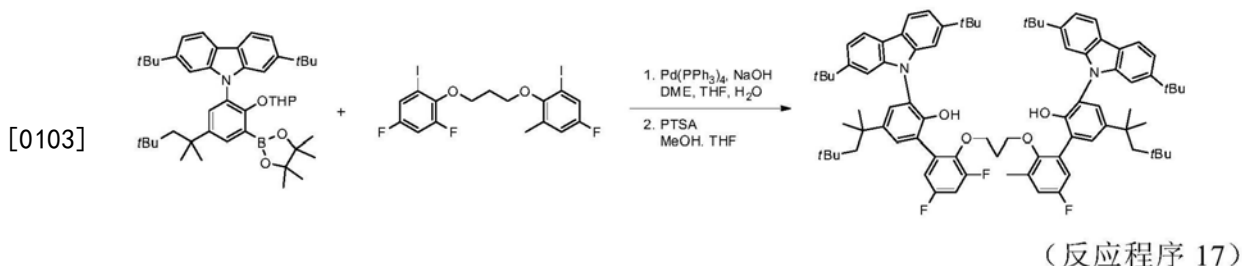


(反应程序 16)

[0101] 将2-(3-溴丙氧基)-1,5-二氟-3-碘苯(4.00g, 10.61mmol)、4-氟-2-碘-6-甲基苯酚(2.674g, 10.61mmol)[根据US2011/0282018制备]、碳酸钾(3.094g, 22.39mmol)及丙酮(80mL)的混合物加热到回流并使其搅拌过夜。将反应物冷却到室温,过滤,用丙酮洗涤固体并浓缩,得到深棕色油状物。将油状物与乙腈混合并使其在冷冻器中结晶。在过滤后,真空

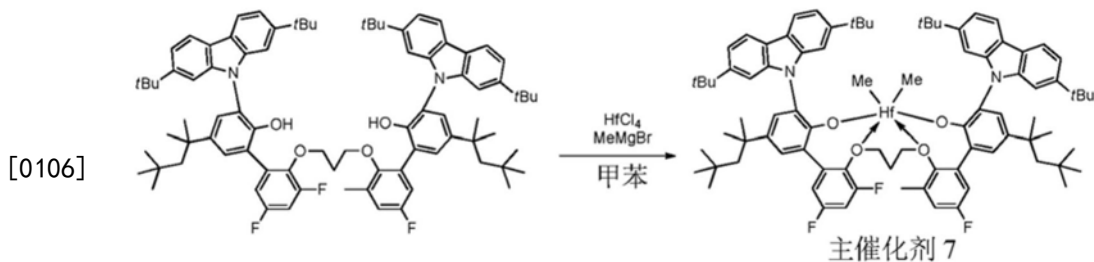
干燥棕色固体,得到4.47g (76.9%) 产物。

[0102] (b) 步骤2:制备3-(2,7-二叔丁基-9H-吡啶-9-基)-2'-((3'-(2,7-二叔丁基-9H-吡啶-9-基)-3,5-二氟-2'-羟基-5'-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联二苯]-2-基)氧基)丙氧基)-5'-氟-3'-甲基-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)-[1,1'-联二苯]-2-醇



[0104] 将1,2-二甲氧基乙烷混合物 (60mL) 添加到2,7-二叔丁基-9-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊-2-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)-9H-吡啶 (3.50g, 4.69mmol)、2-(3-(2,4-二氟-6-碘苯氧基)丙氧基)-5-氟-1-碘-3-甲基苯 (1.246g, 2.228mmol)、NaOH (0.563g, 14.08mmol) 于水 (14mL) 中的溶液及THF (35mL) 中,用N₂净化15分钟,接着添加Pd(PPh₃)₄ (0.1083g, 0.0983mmol) 并加热到85℃过夜。使混合物冷却并添加二氯甲烷 (200mL),接着用盐水 (200mL) 洗涤,经无水MgSO₄干燥,通过硅胶垫过滤并浓缩,得到受保护的配位体粗品。向粗品中添加THF (50mL)、MeOH (50mL) 及约100mg PTSA,直到pH试纸测定溶液呈酸性。将溶液加热到60℃过夜,接着冷却并浓缩。接着向粗品中添加二氯甲烷 (200mL),用盐水 (200mL) 洗涤,经无水MgSO₄干燥,通过硅胶垫过滤并浓缩,得到棕色结晶粉末。固体通过两次快速柱色谱法,对于第一柱用己烷:乙酸乙酯梯度洗脱,并且对于第二柱用二氯甲烷:己烷梯度洗脱来纯化,得到1.42g (50.6%) 呈白色结晶的配位体。

[0105] (c) 步骤3:形成金属-配位体络合物



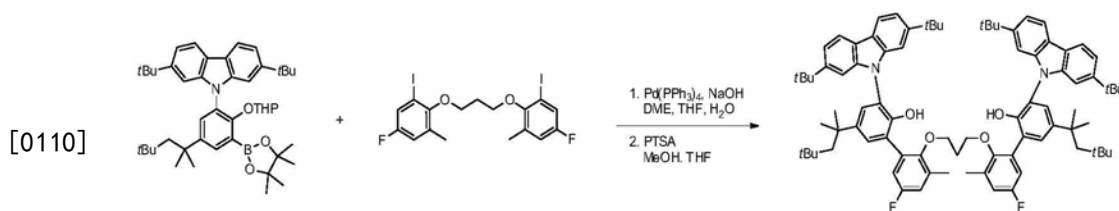
(反应程序 18)

[0107] 向HfCl₄ (0.1031g, 0.3219mmol) 和甲苯 (20mL) 的冷 (-25℃) 浆液中添加3.0M MeMgBr的乙醚溶液 (0.45mL, 1.35mmol)。将混合物剧烈搅动2分钟并且添加呈固体状的配位体 (0.4012g, 0.3185mmol), 用甲苯 (3.0mL) 冲洗。在室温下搅拌反应混合物2小时。向淡黄色混合物中添加己烷混合物 (20mL) 并过滤。在高真空下浓缩呈无色溶液的滤液。向固体中添加己烷混合物 (10mL) 并搅拌约10分钟。通过过滤收集固体并干燥,得到所希望的产物与由烷基化不足产生的微量组分的混合物。浓缩滤液并将其与固体再组合。将混合物溶解于甲苯 (15mL) 中并添加3.0M MeMgBr (0.10mL, 0.30mmol)。搅拌混合物1小时,过滤并浓缩。将棕色固体溶解于甲苯 (15mL) 中并添加己烷 (25mL)。过滤混浊溶液并浓缩,得到茶色固体。向固体中添加己烷混合物 (30mL) 并剧烈搅拌1小时。收集白色固体并在高真空下干燥,得到

0.2228g (47.7%) 产物。

[0108] 实例12

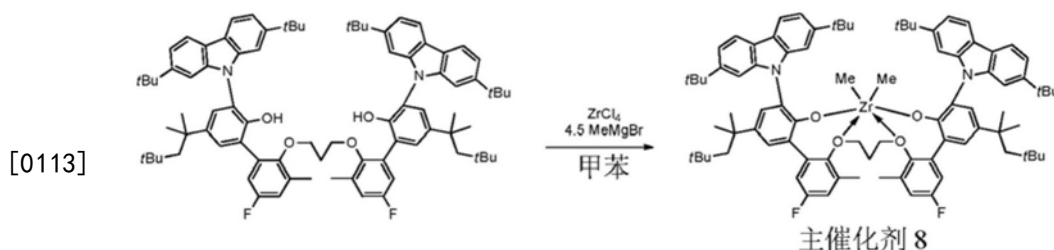
[0109] (a) 步骤1: 制备2', 2'' - (丙-1, 3-二基双(氧基)) 双(3-(2, 7-二叔丁基-9H-咪唑-9-基)-5'-氟-3'-甲基-5-(2, 4, 4-三甲基戊-2-基)-[1, 1'-联二苯]-2-醇)



(反应程序 19)

[0111] 用 N_2 净化2, 7-二叔丁基-9-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)-3-(4, 4, 5, 5-四甲基-1, 3, 2-二氧杂硼杂环戊-2-基)-5-(2, 4, 4-三甲基戊-2-基)苯基)-9H-咪唑(7.52g, 9.89mmol, 基于通过HPLC测定的91.2%纯度调整)、1, 2-二甲氧基乙烷(120mL)、NaOH(1.30g, 32.5mmol)于水(35mL)中的溶液、THF(60mL)及1, 3-双(4-氟-2-碘-6-甲基苯氧基)丙烷(2.56g, 4.70mmol) [根据US 2011/0282018制备]的混合物约15分钟并添加 $Pd(PPh_3)_4$ (303mg, 0.26mmol)。将混合物加热到回流, 保持48小时, 接着使其冷却到室温。一旦冷却, 就形成沉淀, 将其分离并在高真空下干燥1小时, 得到6.10g受保护的配位体粗品。向粗品中添加1:1的MeOH/THF混合物(200mL)及约100mg PTSA。溶液在60℃下加热8小时, 接着使其冷却并浓缩。向残余物中添加二氯甲烷(250mL), 用盐水(250mL)洗涤, 经无水 $MgSO_4$ 干燥, 通过硅胶垫过滤, 接着浓缩, 得到4.92g粗配位体。此粗品通过快速色谱法, 用含2%乙酸乙酯的己烷洗脱来纯化, 得到4.23g (71.7%) 呈白色粉末状的产物。

[0112] (b) 步骤2: 形成金属-配位体络合物

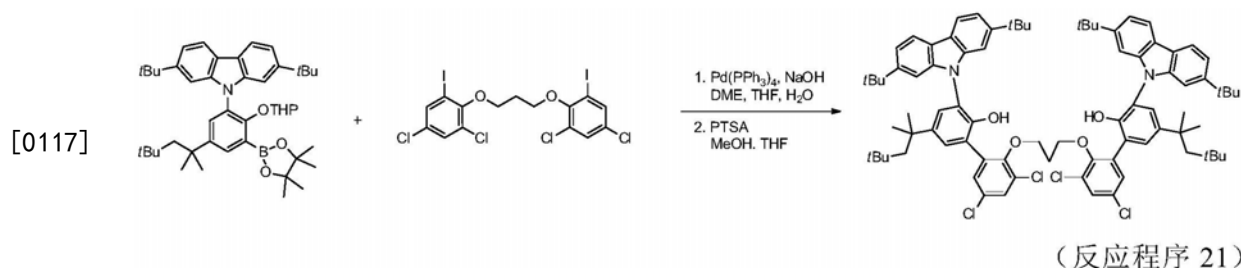


(反应程序 20)

[0114] 向配位体及 $ZrCl_4$ 的冷(-30℃)甲苯溶液(30mL)中添加3M MeMgBr的乙醚溶液(4.1mL, 12.3mmol)。搅拌过夜之后, 使用玻璃粉介质过滤黑色悬浮液, 得到无色溶液。减压去除溶剂, 得到0.456g (61.7%) 呈白色固体状的产物。

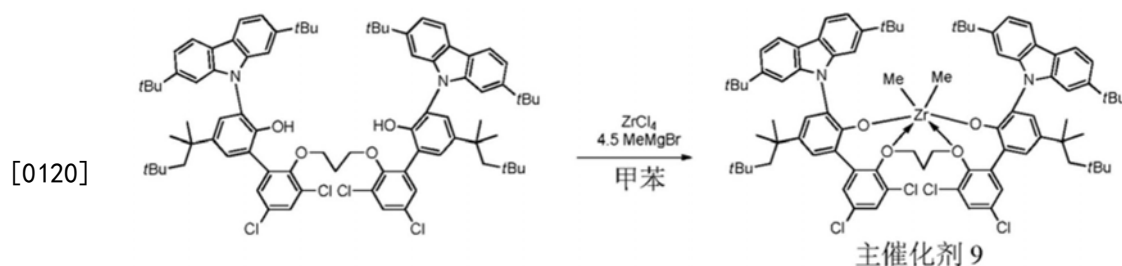
[0115] 实例13

[0116] (a) 步骤1: 制备配位体



[0118] 用 N_2 净化2,7-二叔丁基-9-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊-2-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)-9H-咔唑(3.50g, 5.16mmol)、1,2-二甲氧基乙烷(200mL)、NaOH(0.62g, 15.47mmol)于水(60mL)中的溶液、THF(60mL)及1,3-双(2,4-二氯-6-碘苯氧基)丙烷(1.51g, 2.45mmol)[根据US 2011/0282018制备]的混合物约15分钟并添加Pd(PPh_3)₄(0.12g, 0.10mmol)。将混合物加热到回流,保持48小时,接着使其冷却并浓缩。向残余物中添加二氯甲烷(200mL),用盐水(200mL)洗涤,经无水 $MgSO_4$ 干燥,通过二氧化硅垫过滤,并浓缩,得到受保护的配位体粗品。将粗品溶解于THF(100mL)和MeOH(100mL)的混合物中,加热到60℃并添加PTSA,直到溶液变成酸性(pH试纸)。混合物在60℃下搅拌8小时,接着使其冷却到室温并浓缩。向残余物中添加二氯甲烷(200mL),用盐水(200mL)洗涤,经无水 $MgSO_4$ 干燥,通过硅胶垫过滤并浓缩,得到粗配位体。粗品经由快速色谱法,用含40%二氯甲烷的己烷洗脱来纯化,得到2.57g(78.9%)呈白色粉末状的配位体。

[0119] (b) 步骤2:形成金属-配位体络合物



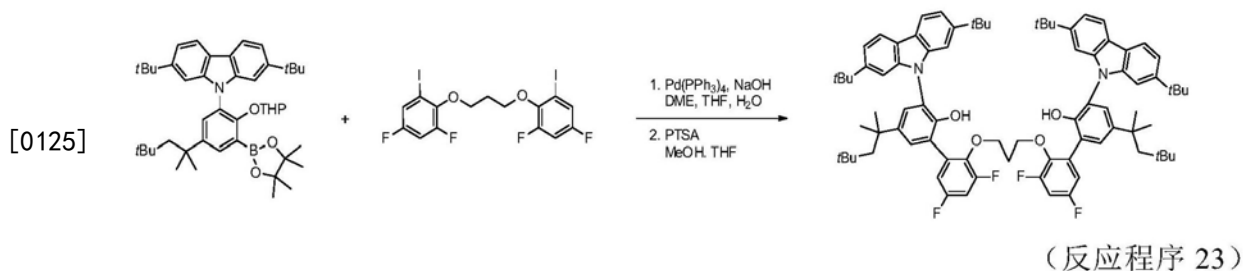
(反应程序 22)

[0121] 向含有 $ZrCl_4$ (0.105g, 0.45mmol)的冷甲苯(20mL)中添加3.0M MeMgBr的乙醚溶液(0.63mL, 1.90mmol)。搅拌3分钟之后,添加呈固体状的配位体(0.60g, 0.45mmol)。搅拌2小时之后,添加己烷(20mL)并过滤黑色悬浮液。减压去除溶剂,得到灰白色固体。向此固体中添加己烷(20mL)并搅拌10分钟。产物收集于玻璃料上,用己烷(5mL)洗涤并减压干燥,得到(0.5032g, 77%)白色固体。

[0122] 实例14

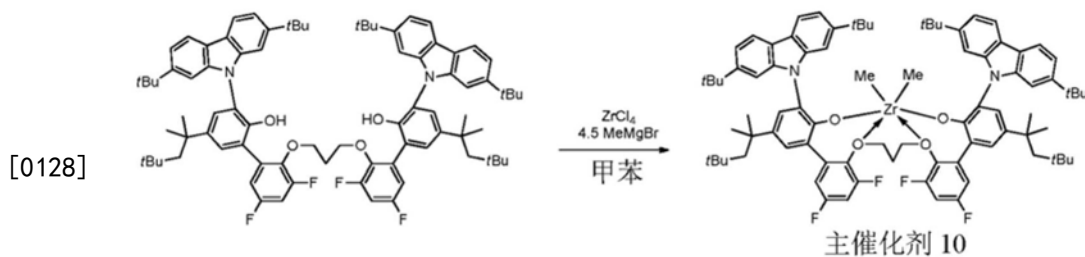
[0123] 制备催化剂9的氟代类似物:

[0124] (a) 步骤1:制备配位体



[0126] 用 N_2 净化1,2-二甲氧基乙烷(50mL)、2,7-二叔丁基-9-(2-((四氢-2H-吡喃-2-基)氧基)-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊-2-基)-5-(2,4,4-三甲基戊-2-基)苯基)-9H-吡唑(3.068g,4.17mmol)、1,3-双(2,4-二氟-6-碘苯氧基)丙烷(1.05g,1.98mmol)[根据US2011/0282018制备]、NaOH(0.56g,14.0mmol)于水(14mL)中的溶液及THF(14mL)的混合物约15分钟,接着添加 $Pd(PPh_3)_4$ (145mg,0.13mmol)。将反应混合物加热到85℃,保持36小时,接着冷却。一旦冷却,就形成沉淀,将其分离并在高真空下干燥2小时,得到受保护的配位体粗品。向粗品中添加1:1的MeOH/THF混合物(50mL)及约100mg PTSA。将溶液加热到60℃,保持8小时,接着冷却并浓缩。向残余物中添加二氯甲烷(200mL),用盐水(200mL)洗涤,经无水 $MgSO_4$ 干燥,通过硅胶垫过滤并浓缩。将残余物溶解于己烷中并通过快速柱色谱法,使用含2-5%乙酸乙酯的己烷梯度纯化,得到1.80g(72.0%)呈白色粉末状的产物。

[0127] (b) 步骤2:形成金属-配位体络合物



(反应程序 24)

[0129] 向含有 $ZrCl_4$ (0.055g,0.24mmol)的冷甲苯(30mL)中添加3.0M MeMgBr的乙醚溶液(0.33mL,1.0mmol)。搅拌5分钟之后,添加呈固体状的配位体(0.300g,0.24mmol)。搅拌1小时之后,添加一定量的己烷(15mL)并过滤黑色悬浮液。减压去除溶剂,得到0.312g(85.6%)呈白色固体状的产物。