

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03816206.7

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01)

C08F 4/645 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100532400C

[22] 申请日 2003.7.9 [21] 申请号 03816206.7

[30] 优先权

[32] 2002.7.9 [33] US [31] 60/394,614

[86] 国际申请 PCT/EP2003/007485 2003.7.9

[87] 国际公布 WO2004/005360 英 2004.1.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.7

[73] 专利权人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司

地址 德国韦塞尔宁

[72] 发明人 L·雷斯科尼 F·福坎特

I·卡穆拉蒂 S·吉多蒂

[56] 参考文献

CN1034548A 1989.8.9

WO0162764A1 2001.8.30

JP43-29756B 1968.12.20

CN88103902A 1988.12.14

审查员 黄 姗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张轶东 赵苏林

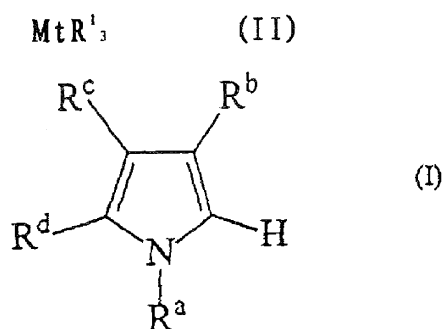
权利要求书 8 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

用于烯烃聚合的催化剂体系

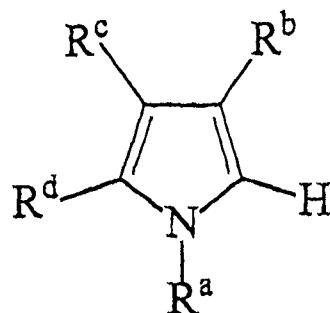
[57] 摘要

一种有机金属化合物，其可以通过具有下式(I)的化合物，其中 R^a 是烷基； R^b 、 R^c 和 R^d 是氢原子，卤素原子或烷基；与式(II)的路易斯酸接触而获得： MtR_3^I (II)；式中 Mt 是属于元素周期表的第 13 族金属； R^I 选自卤素原子、卤代的 $C_6 - C_{20}$ 芳基和卤代的 $C_7 - C_{20}$ 烷基芳基。



1. 一种通过使以下的 a) 和 b) 接触而获得的有机金属化合物:

a) 具有下式 (I) 的化合物:



(I)

式中:

R^a 是直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 芳基烷基或 C_7-C_{20} 烷基芳基, 含有或不含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子; 或者 R^a 与 R^d 连接形成 C_4-C_7 环;

R^b 、 R^c 和 R^d 彼此相同或不同, 为氢原子、卤素原子、直链或支链、饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 芳基烷基或 C_7-C_{20} 烷基芳基, 含有或不含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻的取代基 R^b 、 R^c 和 R^d 形成一个或多个带有取代基并含有或不含有 O、S、N、P 或 Si 原子的 C_4-C_7 环; 和

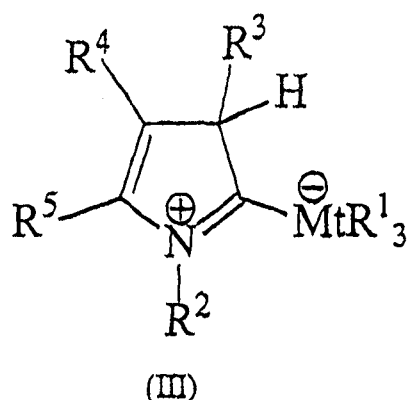
b) 式 (II) 的路易斯酸:



式中 Mt 为元素周期表的第 13 族金属; R^1 彼此相同或不同, 为卤素原子、卤代的 C_6-C_{20} 芳基和卤代的 C_7-C_{20} 烷基芳基; 两个 R^1 基还与金属 Mt 形成一个稠合环。

2. 根据权利要求 1 的有机金属化合物, 其中 Mt 是 B 或 Al; 取代基 R^1 是 C_6F_5 、 C_6F_4H 、 $C_6F_3H_2$ 、 $C_6H_3(CF_3)_2$ 、全氟代联苯基、七氟代萘基、六氟代萘基或五氟代萘基。

3. 根据权利要求 1 的有机金属化合物, 它具有结构式 (III):



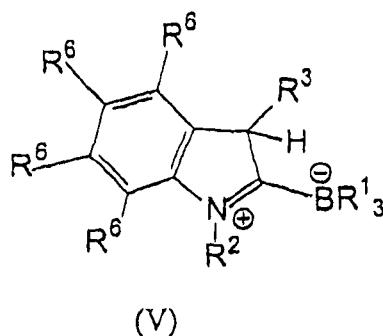
式中：

Mt 为元素周期表 (IUPAC) 的第 13 族金属； R^1 彼此相同或不同，为卤素原子、卤代的 C_6-C_{20} 芳基和卤代的 C_7-C_{20} 烷基芳基；取代基 R^5 、 R^4 和 R^3 彼此相同或不同，为氢原子、卤素原子、直链或支链的，饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 芳基烷基或 C_7-C_{20} 烷基芳基，含有或不含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子，或者两个或多个相邻的取代基 R^3 、 R^4 和 R^5 形成一个或多个含有或不含有 O、S、N、P 或 Si 的 C_4-C_7 环；

R^2 是直链或支链的，饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 芳基烷基或 C_7-C_{20} 烷基芳基，含有或不含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子；或者 R^2 与 R^5 连接形成 C_4-C_7 环。

4. 根据权利要求 3 的有机金属化合物，其中 Mt 是 B 或 Al；取代基 R^1 彼此相同或不同，是 C_6F_5 、 C_6F_4H 、 $C_6F_3H_2$ 、 $C_6H_3(CF_3)_2$ 、全氟代联苯基、七氟代萘基、六氟代萘基或五氟代萘基； R^4 和 R^5 形成一个带有取代基并含有或不含有 O、S、N 或 P 原子的 C_5-C_6 芳香环； R^2 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_6-C_{20} 芳基；和 R^3 是氢。

5. 根据权利要求 3 或 4 的有机金属化合物，它具有结构式 (V)：

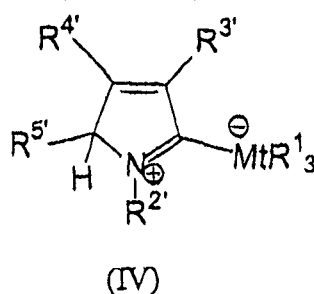


式中：

B 是硼原子;

取代基 R^1 、 R^2 和 R^3 具有权利要求 3 或 4 中所述的含义, 并且取代基 R^6 彼此相同或不同, 为氢原子、卤素原子、直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳基烷基或 C_7 - C_{20} 烷基芳基, 含有或不含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻的取代基 R^6 形成一个或多个带有取代基并含有或不含有 O、S、N、P 或 Si 原子的 C_4 - C_7 环。

6. 根据权利要求 1 的有机金属化合物, 它具有结构式 (IV):



式中:

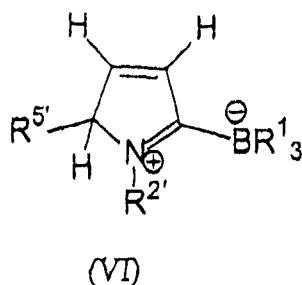
Mt 和 R^1 如权利要求 1 中所定义;

取代基 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 彼此相同或不同, 为氢原子、卤素原子、直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳基烷基或 C_7 - C_{20} 烷基芳基, 含有或不含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻的取代基 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 形成一个或多个带有取代基并含有或不含有 O、S、N、P 或 Si 原子的 C_4 - C_7 环; 所述环是脂肪族的或者含有或不含有双键; 条件是所述环不是芳族环;

$R^{2'}$ 是直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 芳基烷基或 C_7 - C_{20} 烷基芳基, 含有或不含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子; 或者 $R^{2'}$ 与 $R^{5'}$ 连接形成 C_4 - C_7 环。

7. 根据权利要求 6 的有机金属化合物, 其中 $R^{2'}$ 是 C_1 - C_{10} 烷基或 C_6 - C_{20} 芳基; 取代基 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 彼此相同或不同, 是氢原子、直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1 - C_{10} 烷基, 含有或不含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻的取代基 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 形成一个或多个带有取代基并含有或不含有 O、S、N、P 或 Si 原子的 C_4 - C_7 环; 所述环是脂肪族的或者含有或不含有双键, 条件是所述环不是芳族环。

8. 根据权利要求6的有机金属化合物,它具有结构式(VI):



式中:

取代基 R^1 和 $R^{2'}$ 具有权利要求6或7中所述的含义,并且取代基 $R^{5'}$ 是 C_1-C_{10} 烷基。

9. 通过使以下的 a)、b) 和 c) 以任何顺序接触而获得的盐:

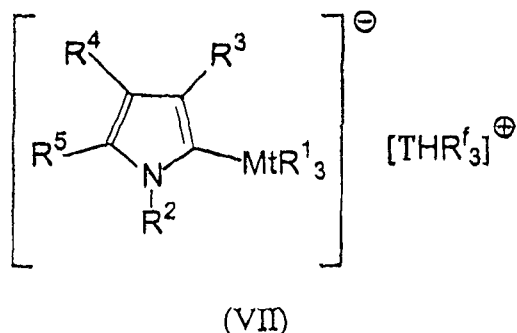
a) 具有权利要求1中所述的式(I)的化合物;

b) 具有权利要求1中所述的式(II)的路易斯酸; 和

c) 式 TR^f_3 化合物, 其中 T 是氮(N)或磷(P)原子; R^f 彼此相同或不同, 为直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1-C_{30} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 芳基烷基或 C_7-C_{20} 烷基芳基, 含有或不含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个 R^f 形成一个带有取代基并含有或不含有 O、S、N、P 或 Si 原子的 C_4-C_7 环。

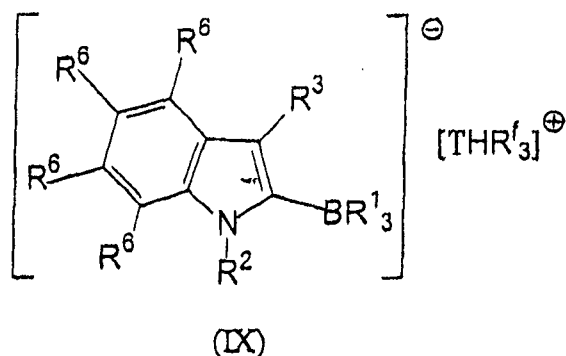
10. 根据权利要求9的盐, 其中 T 是氮; 并且 R^f 选自直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1-C_{30} 烷基。

11. 根据权利要求9的盐, 它具有式(VII):



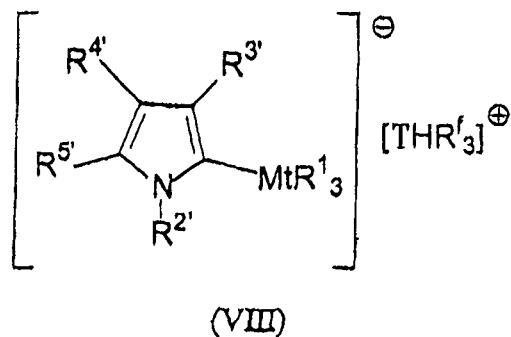
式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 如权利要求3中所述; 而 Mt、T 和 R^f 如权利要求9中所述。

12. 根据权利要求9的盐, 它具有式(IX):



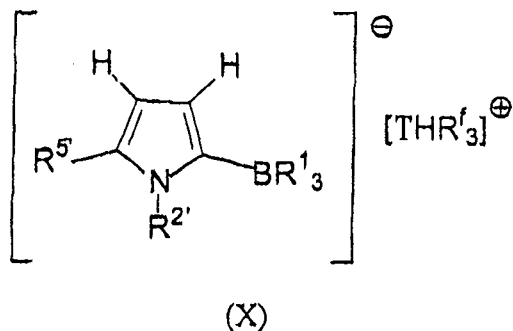
式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 B 、 T 和 R^f 具有权利要求 11 中所述的含义。

13. 根据权利要求 9 的盐，它具有式 (VIII)：



式中 R^1 、 $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{5'}$ 如权利要求 6 中所述；而 Mt 、 T 和 R^f 如权利要求 9 中所述。

14. 根据权利要求 9 的盐，它具有式 (X)：



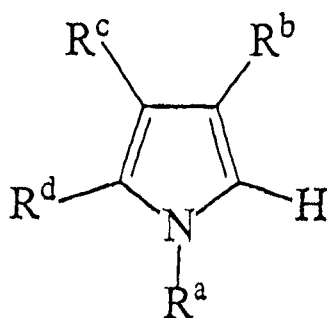
式中 R^1 、 $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^{5'}$ 、 Mt 、 T 和 R^f 具有权利要求 13 中所述的含义。

15. 用于烯烃聚合的催化剂体系，其包含通过使下列 (A) 和 (B) 接触而得到的产物：

(A) 至少一种过渡金属的有机金属化合物，和

(B) 通过使以下 a)、b) 和 c) 接触而获得的有机金属化合物：

a) 具有下式 (I) 的化合物：



(I)

式中 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 如权利要求 9 中所述；

b) 式 (II) 的路易斯酸



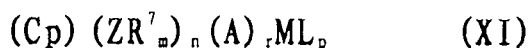
式中 Mt 和 R^1 如权利要求 9 中所述；以及

c) 含有或不含有式 TR^f_3 化合物，其中 T 和 R^f 如权利要求 9 中所述。

16. 根据权利要求 15 的催化剂体系，它还包含烷基化剂。

17. 根据权利要求 15 或 16 的催化剂体系，其中有机金属化合物 B) 是式 (III)、(V)、(IV)、(VI)、(VII)、(IX)、(VIII) 或 (X) 的化合物，其中这些化合物如权利要求 2-16 中所定义。

18. 根据权利要求 15 或 16 的催化剂体系，其中过渡金属的有机金属化合物是属于下式 (XI) 的茂金属：



式中 $(ZR^7_m)_n$ 是桥接 Cp 和 A 的二价基团； Z 是 C、Si、Ge、N 或 P，并且 R^7 彼此相同或不同，为氢或直链或支链的，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} 烷基芳基或 C_7-C_{20} 芳基烷基，或者两个 R^7 形成脂肪族的或芳香族的 C_4-C_7 环；

Cp 是取代的或未取代的环戊二烯基，与或不与一个或多个取代的或未取代的、饱和的、不饱和的或芳香的环稠合，该环含有 4-6 个碳原子并含有或不含有一个或多个杂原子；

A 是 O、S、 NR^8 、 PR^8 ，其中 R^8 是氢、直链或支链的，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} 烷基芳基或 C_7-C_{20} 芳基烷基，或者 A 具有与 Cp 相同的含义；

M 是属于元素周期表 (IUPAC 版) 的第 4、5 族或镧系或铜系的过

渡金属;

取代基 L 彼此相同或不同, 为单阴离子 σ 配体, 选自氢、卤素、 R^9 、 OR^9 、 $OCOR^9$ 、 SR^9 、 NR^9_2 和 PR^9_2 , 其中 R^9 是直链或支链的, 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} 烷基芳基或 C_7-C_{20} 芳基烷基, 含有或不含有一个或多个 Si 或 Ge 原子;

m 是 1 或 2;

n 是 0-4 的整数;

r 是 0、1 或 2; 当 r 是 0 时, n 为 0;

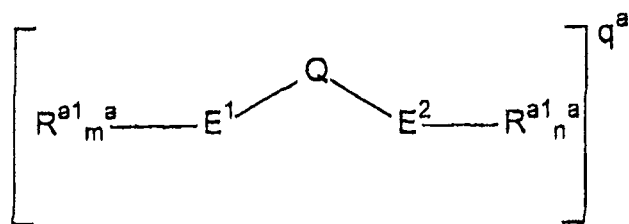
p 为金属 M 的氧化态减去 r+1 所得的整数。

19. 根据权利要求 15 或 16 的催化剂体系, 其中过渡金属的有机金属化合物是式 (XII) 或 (XIII) 的位置靠后的过渡金属配合物



其中 M^a 是属于元素周期表的第 8、9、10 或 11 族的金属;

L^a 是具有式 (XIV) 的二齿或三齿配体:



(XIV)

式中:

Q 是连接 E^1 和 E^2 的 C_1-C_{50} 桥接基团, 含有或不含有一个或多个属于周期表第 13-17 族的原子;

E^1 和 E^2 彼此相同或不同, 是属于周期表第 15 或 16 族的元素, 并且与所述的金属 M^a 键合;

取代基 R^{a1} 彼此相同或不同, 其具有 4-20 个碳原子, 选自氢、直链或支链的, 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} 烷基芳基或 C_7-C_{20} 芳基烷基, 含有或不含有一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的原子; 或者两个 R^{a1} 取代基与同一个原子 E^1 或 E^2 相连接形成饱和、不饱和的或芳香的 C_4-C_7 环;

m^a 和 n^a 独立地为 0、1 或 2, 这取决于 E^1 和 E^2 的化合价以满足 E^1 和 E^2 的化合价数; q^a 是二齿或三齿配体所带的电荷, 从而满足 $M^a X^a_p X^a$ 。

或 $M^a A^a$ 的氧化态, 并且化合物 (XII) 或 (XIII) 整体为中性;

X^a 彼此相同或不同, 为单阴离子 σ 配体, 选自氢、卤素、 R^a 、 OR^a 、 OSO_2CF_3 、 $OCOR^a$ 、 SR^a 、 $-NR^a_2$ 和 PR^a_2 , 其中 R^a 是直链或支链的, 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} 烷基芳基或 C_7-C_{20} 芳基烷基, 含有或不含有一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的原子; 或者两个 X^a 基形成含有 3-20 个碳原子的金属环;

p^a 是 0-3 的整数, 使得最终化合物 (XII) 或 (XIII) 整体为中性;
和

A^a 是 π -烯丙基或 π -苄基。

20. 根据权利要求 18 的催化剤体系, 其中当 Z 是 N 或 P 时, m 为 1, 而当 Z 是 C、Si 或 Ge 时, m 为 2。

21. 聚合一种或多种烯烃的方法, 其包括在聚合条件下在权利要求 15 所述的催化剤体系存在下使一种或多种烯烃接触。

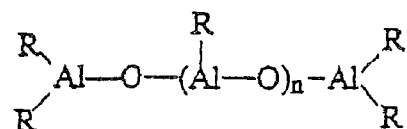
用于烯烃聚合的催化剂体系

本发明涉及有机金属化合物、用于烯烃聚合的包含该有机金属化合物的催化剂体系以及在上述催化剂体系存在下实施烯烃聚合的方法。

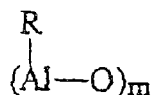
已知基于茂金属配合物的均相催化体系在烯烃聚合中是活泼的；所述配合物必须通过适宜的助催化剂活化。

为均相茂金属烯烃聚合而研发的第一代助催化剂由烷基氯化铝 (AlR_2Cl) 组成，其中取代基 R 优选为甲基或乙基；这些助催化剂表现出低的乙烯聚合活性水平以及可忽视的丙烯聚合活性。

第二代助催化剂包括烷基铝氧烷类 (alkylaluminumoxanes)，其通常由三烷基铝化合物与水按摩尔比 1:1-100:1 反应获得；这些铝氧烷是由下式表示的低聚的线性和/或环状的化合物：



适用于线性的低聚铝氧烷，以及



适用于环状的低聚铝氧烷，其中所述取代基 R 通常为甲基、乙基或异丁基，n 为 0-40，而 m 为 3-40。甲基铝氧烷 (MAO) 为最常用的助催化剂。

然而，烷基铝氧烷，尤其是甲基铝氧烷，虽然在基于茂金属的催化剂体系中非常活泼，但是在使用中也表现出一些内在的问题，比如为了获得令人满意的催化活性需要高的铝氧烷/茂金属摩尔比，它们对于杂质（湿气、醇等）的高反应性及其易燃性。而且，不可能分离出可表征的使用了 MAO 的茂金属活性物质。因此，该领域的一些研究包括研制可替代的助催化剂。

已经研制出 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 型非配位阴离子作为基于茂金属的体系的助催化剂。更具体地说，这些活化剂是包含三烷基或二烷基铵阳离子和

氟代芳基硼酸盐阴离子的离子交换化合物，其中所述阳离子与茂金属发生不可逆反应，所述阴离子能稳定茂金属阳离子配合物并且在聚合过程中很容易被乙烯置换（例如参见 WO 91/02012）。特别是它们具有可以以 1:1 的催化剂-助催化剂比例使用的优点。因而，与上述基于铝的助催化剂不同，通常不需要从最终聚合物中除去少量的硼。优选的活化剂是四(五氟苯基)硼三(正丁基)铵和四(五氟苯基)硼 N,N-二甲基苯铵。

这些助催化剂表现出很高的活性，但是从合成的观点考虑，这些助催化剂的工业生产是相当昂贵的。

最后，通常使用这些 $B(C_6F_5)_4^-$ 阴离子的相应铵盐的形式，由此导致由于活化茂金属而释放出胺类(aminic)副产物。此外，它们在聚合溶剂中的溶解度较低。

第四代助催化剂是 $B(C_6F_5)_3$ 。从二甲基茂金属配合物中夺取 Me^- 之后形成 $MeB(C_6F_5)_3^-$ 阴离子，该阴离子与贫电子金属中心微弱地配位，由此导致催化活性降低以及所述的催化剂体系不稳定。

B. Temme 在有机金属化学杂志，488 (1995)，177-182 中提出了另一种使用 $B(C_6F_5)_3$ 的方法。用 $B(C_6F_5)_3$ 处理二环戊二烯基-甲基-吡咯烷基锆茂，形成了吡咯烷基硼酸根和茂金属阳离子。在该篇文章中报道了所得盐具有催化活性并且甚至即使具有中等活性也可聚合乙烯。

WO 99/64476 描述了通过使用包含茂金属化合物、路易斯酸-碱配合物和三-正烷基铝化合物的催化剂体系制备聚烯烃的方法。如在第 4 页中的描述以及附图中的举例说明，路易斯碱的功能是抑制所述茂金属化合物和所述路易斯酸之间的反应。仅在加入了三-正烷基铝化合物后，所述催化剂体系才变得具有活性。该催化剂体系没有完全解决使用 $B(C_6F_5)_3$ 时产生的问题，这是由于与贫电子金属中心微弱配位的阴离子一般总是 $MeB(C_6F_5)_3^-$ 型，因此活性的催化剂体系不可能长时间稳定。

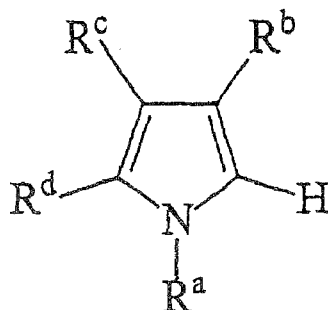
近来公布的 WO 01/62764 描述了一种新型的助催化剂，它可以通过 N-H 吡咯衍生物与路易斯酸接触而获得。可以分离鉴定包含上述助催化剂和茂金属化合物催化剂体系。

然而，仍需要寻找一种新型的助催化剂，这种助催化剂减少了相对于烷基铝氧烷的助催化剂过量使用，因而不会导致在活化茂金属之

后释放出不期望的副产物，并且提供了稳定的催化剂组合物。

本发明涉及可通过使以下的 a) 和 b) 接触获得的有机金属化合物：

a) 具有下式 (I) 的化合物：



(I)

其中：

R^a 是直链或支链的，饱和或不饱和的 C₁-C₁₀ 烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 芳基烷基或 C₇-C₂₀ 烷基芳基，任选地含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子；或者 R^a 可以与 R^d 连接形成 C₄-C₇ 环；优选地 R^a 是 C₁-C₁₀ 烷基或 C₆-C₂₀ 芳基；更优选地 R^a 是甲基、乙基、丙基、苯基或萘基。

R^b、R^c 和 R^d 彼此相同或不同，为氢原子、卤素原子、直链或支链的，饱和或不饱和的 C₁-C₁₀ 烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 芳基烷基或 C₇-C₂₀ 烷基芳基，任选地含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子，或者两个或多个相邻的取代基 R^b、R^c 和 R^d 形成一个或多个可带有取代基并任选地含有 O、S、N、P 或 Si 原子的 C₄-C₇ 环；和

b) 式 (II) 的路易斯酸



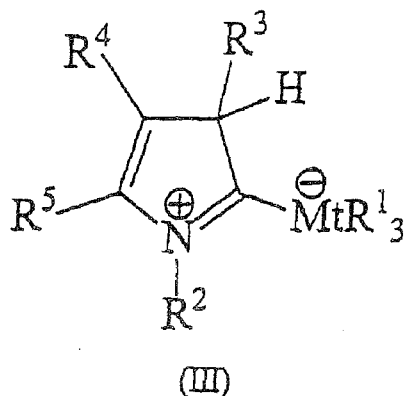
其中 Mt 为元素周期表 (IUPAC) 的第 13 族金属；R¹ 彼此相同或不同，为卤素原子、卤代的 C₆-C₂₀ 芳基和卤代的 C₇-C₂₀ 烷基芳基；两个 R¹ 基团还可以与金属 Mt 形成一个稠合环，比如 9-硼杂蒽化合物。

优选地，Mt 是 B 或 Al，并更优选是 B；所述取代基 R¹ 是 C₆F₅、C₆F₄H、C₆F₃H₂、C₆H₃(CF₃)₂、全氟代联苯基、七氟代萘基、六氟代萘基和五氟代萘基；最优的 R¹ 取代基是 C₆F₅ 基。

优选的有机金属化合物是那些属于下述 (1) 和 (2) 两类的物质，分别具有式 (III) 和 (IV)。

类型 (1)

属于类型 (1) 的有机金属化合物具有下式 (III)



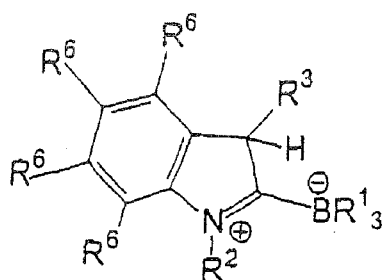
其中:

Mt 是属于元素周期表 (IUPAC) 的第 13 族金属; R^1 彼此相同或不同, 为卤素原子、卤代的 C_6-C_{20} 芳基或卤代的 C_7-C_{20} 烷基芳基; 或者两个 R^1 基可以与金属 Mt 形成一个稠合环, 比如 9-硼杂茛化合物; 取代基 R^5 、 R^4 和 R^3 彼此相同或不同, 为氢原子、卤素原子、直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 芳基烷基或 C_7-C_{20} 烷基芳基, 任选地含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻的取代基 R^3 、 R^4 和 R^5 形成一个或多个任选地含有 O、S、N、P 或 Si 原子的 C_4-C_7 环, 优选地, R^4 和 R^5 形成一个可带有取代基并任选地含有 O、S、N 或 P 原子的稠合 C_5-C_6 芳香环, 上述原子替代了芳香环上一个或多个碳原子; 优选 R^3 是氢;

R^2 是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 芳基烷基或 C_7-C_{20} 烷基芳基, 任选地含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子; 或者 R^2 可以与 R^5 连接形成 C_4-C_7 环; 优选地 R^2 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_6-C_{20} 芳基; 更优选地 R^2 是甲基、乙基、丙基、苯基或萘基。

优选地, 在式 (III) 的有机金属化合物中 Mt 是 B 或 Al, 并更优选是 B; 所述取代基 R^1 彼此相同或不同, 是 C_6F_5 、 C_6F_4H 、 $C_6F_3H_2$ 、 $C_6H_3(CF_3)_2$ 、全氟代联苯基、七氟代萘基、六氟代萘基和五氟代萘基; 甚至更优选地, R^1 是 C_6F_5 。

优选的式 (III) 有机金属化合物的小类是具有式 (V) 的化合物:



(V)

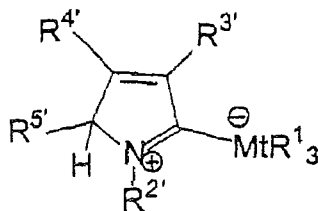
式中:

B 是硼原子;

取代基 R^1 、 R^2 和 R^3 具有上述含义并且取代基 R^6 彼此相同或不同, 为氢原子、卤素原子、直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 芳基烷基或 C_7-C_{20} 烷基芳基, 任选地含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻的取代基 R^6 形成一个或多个任选地含有可以具有取代基的 O、S、N、P 或 Si 原子的 C_4-C_7 环; 优选地, R^6 选自氢原子、卤素原子和直链或支链、饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基。

类型 (2)

属于类型 (2) 的有机金属化合物具有下式 (IV):



(IV)

式中:

Mt 和 R^1 如上述所定义;

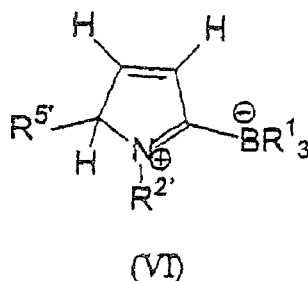
取代基 R^3' 、 R^4' 和 R^5' 彼此相同或不同, 为氢原子、卤素原子、直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 芳基烷基或 C_7-C_{20} 烷基芳基, 任选地含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻的取代基 R^3' 、 R^4' 和 R^5' 形成一个或多个可带有取代基并任选地含有 O、S、N、P 或 Si 原子的 C_4-C_7 环; 所述环可以是脂肪族的或者任选地可以含有双键;

$R^{2'}$ 是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20}

芳基烷基或 C_7-C_{20} 烷基芳基, 任选地含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子; 或者 $R^{2'}$ 可以与 $R^{5'}$ 连接形成 C_4-C_7 环; 优选地 $R^{2'}$ 是 C_1-C_{10} 烷基或 C_6-C_{20} 芳基; 更优选地 $R^{2'}$ 是甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基或萘基。

优选地, 取代基 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 是氢原子、直链或支链的, 饱和或不饱和的 C_1-C_{10} 烷基, 任选地含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻的取代基 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 和 $R^{5'}$ 形成一个或多个可带有取代基并任选地含有 O、S、N、P 或 Si 原子的 C_4-C_7 环; 所述环可以是脂肪族的或者任选地可以含有双键, 条件是所述环不是芳族环。

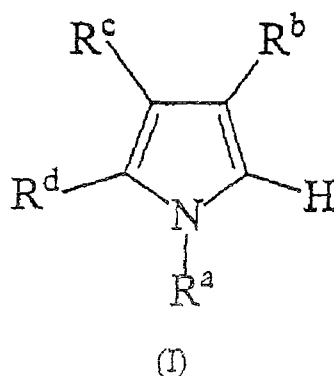
优选的式 (IV) 有机金属化合物的小类是具有式 (VI) 的化合物:



式中:

取代基 R^1 和 $R^{2'}$ 具有上述含义, 并且取代基 $R^{5'}$ 是 C_1-C_{10} 烷基; 优选 $R^{5'}$ 是甲基或乙基。

本发明的有机金属化合物易于以大致化学计算量, 由具有式 (I) 的化合物:



式中 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 和 R^e 如上所述;

与式 (II) 的路易斯酸之间的反应来制备:



式中 Mt 和 R^1 如上所述。

优选地, 所述路易斯酸与式 (I) 化合物之间的反应在室温下在非质

子溶剂中进行,更优选地在极性的非质子溶剂(比如甲苯、乙醚或 CH_2Cl_2)中进行,该反应还可以在少量水存在下进行,优选地相对于路易斯酸,水的量小于一摩尔当量。

本发明的另一个目的是通过使以下的 a)、b) 和 c) 以任何顺序接触而获得的盐:

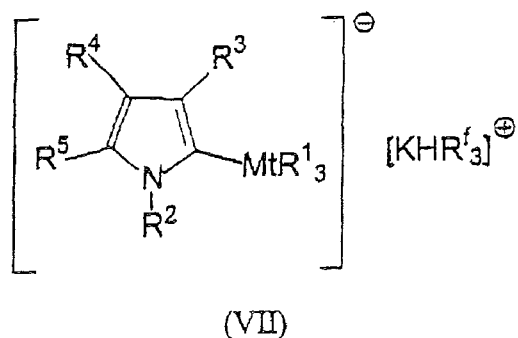
- a) 具有如上所述式(I)的化合物;
- b) 如上所述式(II)的路易斯酸; 和
- c) 式 KR^f_3 化合物, 其中 K 是氮(N)或磷(P)原子; 优选地 K 是氮; R^f 彼此相同或不同, 为直链或支链的, 饱和或不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 芳基烷基或 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 烷基芳基, 任选地含有 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个 R^f 可以形成一个可带有取代基并任选地含有 O、S、N、P 或 Si 原子的 $\text{C}_4\text{-C}_7$ 环; 优选 R^f 选自直链或支链的饱和或不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ 烷基。

该盐可用作烯烃聚合的助催化剂。

优选的盐化合物是那些属于下述(3)和(4)两类的化合物, 分别具有式(VII)和(VIII)。

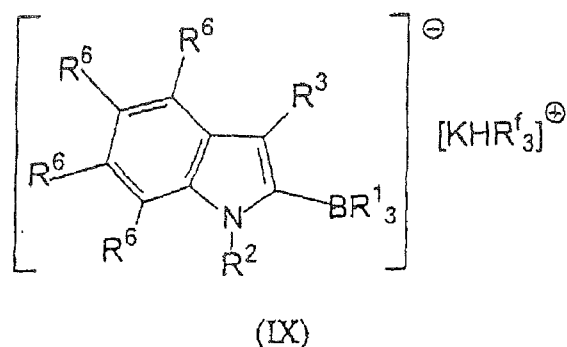
类型(3)

属于类型(3)的盐具有式(VII):



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、Mt、K 和 R^f 具有上述含义。

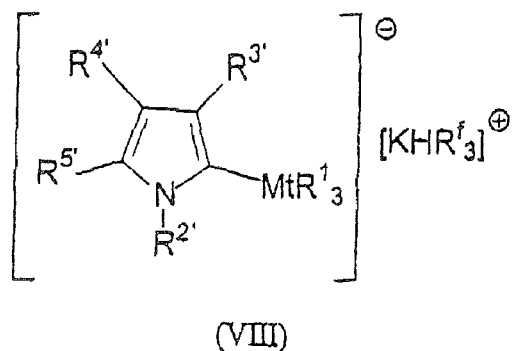
优选的式(VII)盐的小类是具有式(IX)的化合物:



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 B 、 K 和 R^f 具有上述含义。

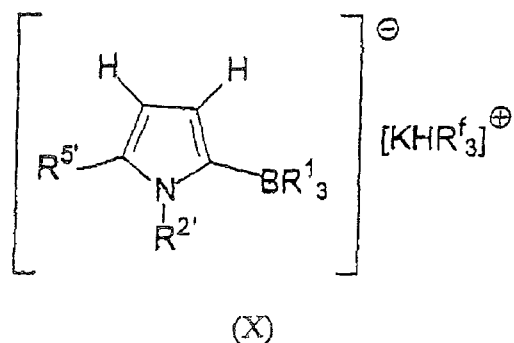
类型 (4)

属于类型 (4) 的盐具有式 (VIII)：



式中 R^1 、 $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{5'}$ 、 Mt 、 K 和 R^f 具有上述含义。

式 (VIII) 盐优选的亚类是具有式 (X) 的化合物：



式中 R^1 、 $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^{5'}$ 、 Mt 、 K 和 R^f 具有上述含义。

制备上述盐的方法包括下述步骤：

a) 使至少一当量的式 (I) 化合物与一当量的式 (II) 的路易斯酸接触，其中式 (I) 和式 (II) 化合物如上所述；和

b) 任选地分离步骤 a) 的反应产物，并随后添加至少一当量的式 KR^f_3 化合物，其中 K 和 R^f 如上所述。

上述两个步骤既可以通常经过滤或蒸发溶剂而分离出步骤 a) 形成

的中间产物，也可以不必分离中间产物，以“一锅式”进行；优选反应在室温下在非质子溶剂中进行，更优选地在极性非质子溶剂（比如甲苯、乙醚或 CH_2Cl_2 ）中进行。该反应还可以在少量水存在下进行，优选地相对于路易斯酸，水的量等于或小于一摩尔当量。一般通过过滤或蒸发溶剂来分离最终产物。

制备上述盐的另一种方法包括将式(III)、(IV)、(V)、或(VI)化合物与至少一当量的式 KR' 化合物接触的步骤，其中 K 和 R' 如上所述。

属于式(I)化合物的非限制性例子是：N-甲基-吡咯；N-甲基-2-乙基吡咯；N-甲基-2,4-二甲基吡咯；N-甲基-4,5,6,7-四氢吲哚；N-甲基-2,4-二甲基-3-乙基吡咯；N-甲基-吲哚；N-甲基-3-甲基吲哚；N-甲基-4-甲基吲哚；N-甲基-5-甲基吲哚；N-甲基-6-甲基吲哚；N-甲基-7-甲基吲哚；N-甲基-5-氟吲哚；N-甲基-4-氟吲哚；N-甲基-5-氯吲哚；N-甲基-6-氯吲哚；N-甲基-5-溴吲哚；N-甲基-5-甲氧基吲哚；N-甲基-4-甲氧基吲哚；N-甲基-5,6-二甲氧基吲哚；N-甲基-5-苄氧基吲哚；和对应的 N-乙基，N-丙基，N-苯基和 N-萘基化合物。

式(II)的路易斯酸的例子是：三(五氟苯基)硼烷；三(七氟萘基)硼烷；三(2,3,5,6,7,8-六氟萘基)硼烷；三(2,4,5,6,7,8-六氟萘基)硼烷；三(3,4,5,6,7,8-六氟萘基)硼烷；三(2,3,4,6,7,8-六氟萘基)硼烷；三(2,3,4,5,7,8-六氟萘基)硼烷；三(2,3,5,6,7,8-六氟-4-甲基萘基)硼烷；三(2,4,5,6,7,8-六氟-3-甲基萘基)硼烷；三(3,4,5,6,7,8-六氟-2-甲基萘基)硼烷；三(2,3,4,6,7,8-六氟-5-甲基萘基)硼烷；三(2,3,4,5,7,8-六氟-6-甲基萘基)硼烷；三(九氟联苯基)硼烷；三(2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷；三(3,3',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷；三(2,2',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷；三(2,2',3,3',4,4',6,6'-八氟联苯基)硼烷；三(2,2',3,3',4,4',5,5'-八氟联苯基)硼烷；三(2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷；三(3,3',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷；三(2,2',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷；三(2,2',3,3',4,4',6,6'-八氟-5,5'-甲基联苯基)硼烷；三(2,2',3,3',4,4',5,5'-八氟-6,6'-甲基联苯基)硼烷；三(2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟-4,4'-联苯基)硼烷；三(3,3',4,4',5,5',6,6'-八氟-2,2'-联苯基)硼烷；三(2,2',4,4',5,5',6,6'-八氟-3,3'-联苯基)硼烷；三(2,3,4,6-四氟苯

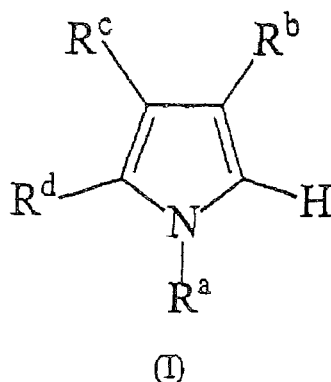
基)硼烷; 三(2, 3, 5, 6-四氟苯基)硼烷; 三(2, 3, 5-三氟苯基)硼烷; 三(2, 3, 6-三氟苯基)硼烷; 三(2, 3, 5-三氟苯基)硼烷; 三(1, 3-二氟苯基)硼烷; 三(2, 3, 5, 6-四氟-4-甲基苯基)硼烷; 三(2, 3, 4, 6-四氟-5-甲基苯基)硼烷; 三(2, 6-二氟-3-甲基苯基)硼烷; 三(2, 4-二氟-5-甲基苯基)硼烷; 三(3, 5-二氟-2-甲基苯基)硼烷; 氟代二(五氟苯基)硼烷; 氯代二(五氟苯基)硼烷; 二氯(五氟苯基)硼烷; 二氟(五氟苯基)硼烷; 9-氟-9-硼代全氟代芴; 9-甲基-9-硼代全氟代芴; 9-五氟苯基-9-硼代全氟代芴和 9-溴-9-硼代全氟代芴。

本发明的另一个目的是为烯烃聚合提供含有通过使以下物质接触获得的产物的催化剂体系:

(A) 至少一种过渡金属的有机金属化合物, 和

(B) 通过使以下 a)、b) 和 c) 接触获得的有机金属化合物:

a) 具有式(I)的化合物:



式中 R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 具有上述的含义;

b) 式(II)的路易斯酸



式中 Mt 和 R^1 具有上述的含义; 以及

c) 任选的式 KR^f 化合物, 其中 K 和 R^f 具有上述的含义。

该催化剂体系还可以任选地进一步包含烷基化剂。

优选地, 本发明的烯烃催化剂体系包含通过使 (A) 和 (B) 接触而得到的产物, 其中:

(A) 至少一种过渡金属的有机金属化合物;

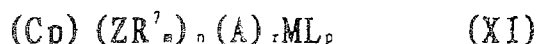
(B) 属于如上所述的类型 (1) (式(III)或(V)的化合物) 或类型 (2) (式(IV)或(VI)的化合物) 的有机金属化合物或者属于类型 (3) (式(VII)或(IX)的盐) 或类型 (4) (式(VIII)或(X)的盐) 的盐。

该催化剂体系还可以任选地进一步包含烷基化剂。

用于本发明催化剂体系的过渡金属的有机金属化合物是适合用作通过配位或插入聚合作用的烯烃聚合催化剂的化合物。该类物质包括已知的可用于传统的齐格勒-纳塔配位聚合的过渡金属化合物、茂金属化合物以及已知可用于配位聚合的过渡金属化合物。通常，它们包括第 4-10 族过渡金属化合物，其中至少一种金属配体可以被所述催化剂的活化剂夺取。通常，当所述配体是氢或含有 1-20 个碳原子并且任选地含有硅原子的烃基时，可以直接使用所述过渡金属的有机金属催化剂化合物，否则为了烷基化所述的催化剂，必须使用烷基化剂。可以在单独的步骤中或原位进行烷基化。所述烷基化剂是能与过渡金属的有机金属催化剂化合物反应并能用烷基置换可以被夺取的所述配体的化合物。优选地，所述烷基化剂选自 $R^{10}Li$ 、 $R^{10}Na$ 、 $R^{10}K$ 、 $R^{10}MgU$ 或 $AlR^{10}_{3-z}W_z$ 或铝氧烷，其中 R^{10} 可以是 C_1 - C_{10} 烷基、链烯基或烷基芳基，任选地含有一个或多个 Si 或 Ge 原子， z 是 0、1 或 2 或者 0-2 之间的非整数； U 是氯、溴或碘并且 W 是氢、氯、溴或碘原子； R^{10} 的非限制性的例子是甲基、乙基、丁基和苄基； $AlR^{10}_{3-z}W_z$ 化合物的非限制性例子是三甲基铝 (TMA)、三(2,4,4-三甲基-戊基)铝 (TIOA)、三(2-甲基-丙基)铝 (TIBA)、三(2,3,3-三甲基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-己基)铝、三(2,3-二甲基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-戊基)铝、三(2,3-二甲基-庚基)铝、三(2-甲基-3-乙基-戊基)铝和三(2-乙基-3,3-二甲基-丁基)。铝氧烷的非限制性例子是：甲基铝氧烷 (MAO)、四(异丁基)铝氧烷 (TIBAO)、四-(2,4,4-三甲基-戊基)铝氧烷 (TIOAO)、四(2,3-二甲基丁基)铝氧烷 (TDMBAO) 和四(2,3,3-三甲基丁基)铝氧烷 (TTMBAO)。

与 WO 99/64476 中公开的催化剂体系不同，本发明的催化剂体系是稳定的并且是可分离的。

优选的一类过渡金属的有机金属化合物是属于下式 (XI) 的茂金属化合物



式中 $(ZR^7)_n$ 是桥接 Cp 和 A 的二价基团；Z 是 C、Si、Ge、N 或 P，并且 R^7 彼此相同或不同，为氢或直链或支链的饱和或不饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{20} 环烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_7 - C_{20} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基，或者两

个 R^7 可以形成脂肪族的或芳香族的 C_4-C_7 环;

C_p 是取代的或未取代的环戊二烯基, 任选地与一个或多个取代的或未取代的、饱和的、不饱和的或芳香的环稠合, 该环含有 4-6 个碳原子并任选地含有一个或多个杂原子;

A 是 O 、 S 、 NR^8 、 PR^8 , 其中 R^8 是氢、直链或支链的, 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} 烷基芳基或 C_7-C_{20} 芳基烷基, 或者 A 具有与 C_p 相同的含义;

M 是属于元素周期表 (IUPAC 版) 的第 4、5 族或镧系或铜系的过渡金属;

取代基 L 彼此相同或不同, 为单阴离子 σ 配体, 选自氢、卤素、 R^9 、 OR^9 、 $OCOR^9$ 、 SR^9 、 NR^9_2 和 PR^9_2 , 其中 R^9 是直链或支链的, 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} 烷基芳基或 C_7-C_{20} 芳基烷基, 任选地含有一个或多个 Si 或 Ge 原子; 优选地, 所述的取代基 L 是相同的;

m 是 1 或 2, 并且更具体地, 当 Z 是 N 或 P 时, 其为 1, 并且当 Z 是 C 、 Si 或 Ge 时, 其为 2;

n 是 0-4 的整数;

r 是 0、1 或 2; 优选为 0 或 1; 当 r 是 0 时, n 为 0;

p 为金属 M 的氧化态减去 $r+1$ 所得的整数, 并且在 1-4 的范围内; 也就是说, 当 $r=2$ 时减去 3, 当 $r=1$ 时减去 2, 和当 $r=0$ 时减去 1。

在式 (XI) 的茂金属化合物中, 二价桥 $(ZR^7)_n$ 优选选自 CR^7_2 、 $(CR^7_2)_2$ 、 $(CR^7_2)_3$ 、 SiR^7_2 、 GeR^7_2 、 NR^7 和 PR^7 , R^7 具有上述含义; 更优选地, 所述的二价桥是 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ 或 $C(CH_3)_2$ 。

变量 m 优选为 1 或 2; 变量 n 的优选范围为 0-4, 当 $n>1$ 时, 原子 Z 彼此之间可以相同或不同, 比如在二价桥键 CH_2-O 、 CH_2-S 和 $CH_2-Si(CH_3)_2$ 中的情况。

优选与所述金属 M 通过 π -键键合的配体 C_p 选自环戊二烯基、--，二-，三-和四-甲基环戊二烯基; 4-叔丁基-环戊二烯基; 4-金刚烷基-环戊二烯基; 茚基; --，二-，三-和四-甲基茚基; 2-甲基茚基, 3-叔丁基-茚基、2-甲基-4-苯基茚基、2-甲基-4,5 苯并茚基; 3-三甲基甲硅烷基-茚基; 4,5,6,7-四氢茚基; 茚基; 5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基; N-甲基-或 N-苯基-5,10-二氢茚并[1,2-b]吡啶-10-基;

5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基; N-甲基-或 N-苯基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶-6-基; 氮杂并环戊二烯-4-基; 硫杂并环戊二烯-4-基; 氮杂并环戊二烯-6-基; 硫杂并环戊二烯-6-基; 一-, 二-和三-甲基-氮杂并环戊二烯-4-基; 2,5-二甲基-环戊二烯并[1,2-b:4,3-b']-二噻吩。

基团 A 是 O、S、N(R⁸), 其中 R⁸ 是氢、直链或支链的饱和或不饱和的 C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₂₀ 环烷基、C₆-C₂₀ 芳基、C₇-C₂₀ 烷基芳基或 C₇-C₂₀ 芳基烷基, 优选 R⁸ 是甲基、乙基, 正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、苯基、对-正丁基苯基、苄基、环己基和环十二烷基; 更优选地, R⁸ 是叔丁基; 或者 A 具有与 Cp 相同的含义。

属于式 (XI) 化合物的非限制性例子是下述化合物 (可以是它们的内消旋或外消旋异构体或其混合物):

二(环戊二烯基)二甲基合锆;
 二(茚基)二甲基合锆;
 二(四氢茚基)二甲基合锆;
 二(茚基)二甲基合锆;
 (环戊二烯基)(茚基)二甲基合锆;
 (环戊二烯基)(茚基)二甲基合锆;
 (环戊二烯基)(四氢茚基)二甲基合锆;
 ((茚基)(茚基)二甲基合锆;
 二甲基亚甲硅烷基二(茚基)二甲基合锆;
 二甲基亚甲硅烷基二(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆;
 二甲基亚甲硅烷基二(4-萘基茚基)二甲基合锆;
 二甲基亚甲硅烷基二(2-甲基茚基)二甲基合锆;
 二甲基亚甲硅烷基二(2-甲基-4-叔丁基茚基)二甲基合锆;
 二甲基亚甲硅烷基二(2-甲基-4-异丙基茚基)二甲基合锆;
 二甲基亚甲硅烷基二(2,4-二甲基茚基)二甲基合锆;
 二甲基亚甲硅烷基二(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基合锆;
 二甲基亚甲硅烷基二(2,4,7-三甲基茚基)二甲基合锆;
 二甲基亚甲硅烷基二(2,4,6-三甲基茚基)二甲基合锆;
 二甲基亚甲硅烷基二(2,5,6-三甲基茚基)二甲基合锆;
 甲基(苯基)甲硅烷二基二(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基合

锆;

甲基(苯基)甲硅烷二基二(2-甲基-4-异丙基茚基)二甲基合锆;

1,2-亚乙基二(茚基)二甲基合锆;

1,2-亚乙基二(4,7-二甲基茚基)二甲基合锆;

1,2-亚乙基二(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆;

1,4-亚丁基二(2-甲基-4-苯基茚基)二甲基合锆;

1,2-亚乙基二(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)二甲基合锆;

1,4-亚丁基二(2-甲基-4-异丙基茚基)二甲基合锆;

1,4-亚丁基二(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基合锆;

1,2-亚乙基二(2-甲基-4,5-苯并茚基)二甲基合锆;

[4-(η^5 -环戊二烯基)-4,6,6-三甲基(η^5 -4,5-四氢并环戊二烯)]

二甲基合锆;

[4-(η^5 -3'-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-4,6,6-三甲基(η^5 -4,5-四氢并环戊二烯)]二甲基合锆;

(叔丁基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-乙烷-二甲基合钛;

(甲基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)二甲基甲硅烷基-二甲基合钛;

(甲基氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)1,2-亚乙基-二甲基合钛;

(叔丁基氨基)-(2,4-二甲基-2,4-戊二烯-1-基)二甲基甲硅烷基-二甲基合钛;

二(1,3-二甲基环戊二烯基)二甲基合锆;

亚甲基(3-甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b'])二噻吩)二甲基合锆;

亚甲基(3-异丙基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b'])二噻吩)二甲基合锆;

亚甲基(2,4-二甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b'])二噻吩)二甲基合锆;

亚甲基(2,3,5-三甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b'])二噻吩)二甲基合锆;

亚甲基-1-(茚基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b'])二噻吩)二甲基合锆和二甲基;

亚甲基-1-(茚基)-7-(2,5-二(三甲基甲硅烷基)环戊二烯基-

[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

亚甲基-1-(3-异丙基-茚基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

亚甲基-1-(2-甲基-茚基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

亚甲基-1-(四氢茚基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

亚甲基(2, 4-二甲基-环戊二烯基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

亚甲基(2, 3, 5-三甲基-环戊二烯基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

亚甲基-1-(茚基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆和二甲基;

亚异丙基(3-甲基-茚基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

亚异丙基(2, 4-二甲基-环戊二烯基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

亚异丙基(2, 4-二乙基-环戊二烯基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

亚异丙基(2, 3, 5-三甲基-环戊二烯基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

亚异丙基-1-(茚基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

亚异丙基-1-(2-甲基-茚基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基-1-(2-甲基-茚基)-7-(2, 5-二甲基环戊二烯基-[1, 2-b: 4, 3-b']二噻吩)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基(3-叔丁基环戊二烯基)(9-茚基)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基(3-异丙基环戊二烯基)(9-茚基)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基(3-甲基-环戊二烯基)(9-茚基)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基(3-乙基-环戊二烯基)(9-茚基)二甲基合锆;

1-2-乙烷(3-叔丁基-环戊二烯基)(9-茚基)二甲基合锆;

- 1-2-乙烷(3-异丙基-环戊二烯基)(9-苄基)二甲基合锆;
- 1-2-乙烷(3-甲基-环戊二烯基)(9-苄基)二甲基合锆;
- 1-2-乙烷(3-乙基-环戊二烯基)(9-苄基)二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(3-甲基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)二甲基;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(4-甲基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(4-异丙基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(4-叔丁基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(3-异丙基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(2,5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-[2,5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩]二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-[2,5-二甲基-3-(2,4,6-三甲基苯基)环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩]二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-[2,5-二甲基-3-均三甲苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩]二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(2,4,5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(2,5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(2,5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(2,5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)二甲基合锆;
- 二甲基亚甲硅烷基二-6-(2,5-二三甲基甲硅烷基-3-苯基环戊二

烯基-[1, 2-b]-噻吩)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基二-6-(3-甲基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂环戊二烯)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基二-6-(3-异丙基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂环戊二烯)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基二-6-(3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂环戊二烯)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基二-6-(2, 5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂环戊二烯)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基二-6-(2, 5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂环戊二烯)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基二-6-(2, 5-二甲基-3-(2, 4, 6-三甲基苯基)环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂环戊二烯)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基二-6-(2, 5-二甲基-3-均三甲基苯环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂环戊二烯)二甲基合锆;

二甲基亚甲硅烷基二-6-(2, 4, 5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1, 2-b]-硅杂环戊二烯)二甲基合锆;

[二甲基甲硅烷基(叔丁基氨基)][N-甲基-1, 2-二氢环戊二烯并[2, 1-b]吡啶-2-基]二甲基合钛;

[二甲基甲硅烷基(叔丁基氨基)][6-甲基-N-甲基-1, 2-二氢环戊二烯并[2, 1-b]吡啶-2-基]二甲基合钛;

[二甲基甲硅烷基(叔丁基氨基)][6-甲氧基-N-甲基-1, 2-二氢环戊二烯并[2, 1-b]吡啶-2-基]二甲基合钛;

[二甲基甲硅烷基(叔丁基氨基)][N-乙基-1, 2-二氢环戊二烯并[2, 1-b]吡啶-2-基]二甲基合钛;

[二甲基甲硅烷基(叔丁基氨基)][N-苯基-1, 2-二氢环戊二烯并[2, 1-b]吡啶-2-基]二甲基合钛;

[二甲基甲硅烷基(叔丁基氨基)][6-甲基-N-苯基-1, 2-二氢环戊二烯并[2, 1-b]吡啶-2-基]二甲基合钛;

[二甲基甲硅烷基(叔丁基氨基)][6-甲氧基-N-苯基-1, 2-二氢环戊二烯并[2, 1-b]吡啶-2-基]二甲基合钛;

[二甲基甲硅烷基(叔丁基氨基)][N-甲基-3, 4-二甲基-1, 2-二氢

环戊二烯并[2,1-b]呋|噻-2-基]二甲基合钛:

[二甲基甲硅烷基(叔丁基氨基)][N-乙基-3,4-二甲基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基]二甲基合钛;

[二甲基甲硅烷基(叔丁基氨基)][N-苯基-3,4-二甲基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基]二甲基合钛;

以及相应的二氯、氯氮和二氧化合物和相应的 η^4 -丁二烯化合物。

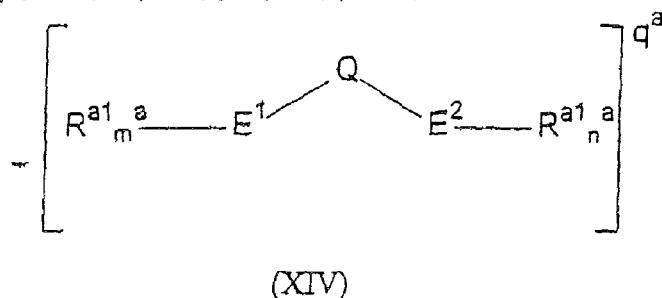
当 A 是 $N(R^8)$ 时, 适宜用于本发明的催化剂配合物的一类茂金属配合物 (A) 包括公知的受限的几何催化剂, 例如在 EP-A-0 416 815、EP-A-0 420 436、EP-A-0 671 404、EP-A-0 643 066 和 WO-A-91/04257 中描述的。

进一步优选的一类过渡金属的有机金属催化剂化合物是具有式 (XII) 或 (XIII) 的位置靠后的过渡金属配合物



其中 M^+ 是属于元素周期表 (新版 IUPAC 符号表示法) 的第 8、9、10 或 11 族的金属:

L^2 是具有式 (XIV) 的二齿或三齿配体:



式中：

Q 是连接 E^1 和 E^2 的 C_1-C_{50} 桥接基团, 任选地含有一个或多个属于周期表第 13-17 族的原子;

E^1 和 E^2 彼此相同或不同, 是属于周期表第 15 或 16 族的元素, 并且与所述的金属 M^s 键合;

取代基 R^1 彼此相同或不同，其选自氢、直链或支链的，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} 烷基芳基或 C_7 - C_{20} 芳基烷基，任选地含有一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的原子（比如 B, Al, Si, Ge, N, P, O, S, F 和 Cl 原子）；或者两个 R^1 取代基与同一个原子 E^1 或 E^2 相连接形成具有 4-20 个碳原子的饱和、

不饱和的或芳香的 C_4-C_7 环;

m^a 和 n^a 独立地为 0、1 或 2, 这取决于 E^1 和 E^2 的化合价以满足 E^1 和 E^2 的化合价数; q^a 是二齿或三齿配体所带的电荷, 从而满足 $M^aX^a; X^{a'}$ 或 M^aA^a 的氧化态, 并且化合物 (XII) 或 (XIII) 整体为中性;

X^a 彼此相同或不同, 为单阴离子 σ 配体, 选自氢、卤素、 R^a 、 OR^a 、 OSO_2CF_3 、 $OCOR^a$ 、 SR^a 、 $-NR^a_2$ 和 PR^a_2 , 其中 R^a 是直链或支链的饱和或不饱和的 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_{20} 环烷基、 C_6-C_{20} 芳基、 C_7-C_{20} 烷基芳基或 C_7-C_{20} 芳基烷基, 任选地含有一个或多个属于元素周期表第 13-17 族的原子 (新版 IUPAC 符号表示法), 比如 B、N、P、Al、Si、Ge、O、S 和 F 原子; 或者两个 X^a 基形成含有 3-20 个碳原子的金属环; 优选所述取代基 X^a 是相同的;

p^a 是 0-3 的整数, 使得最终化合物 (XII) 或 (XIII) 整体为中性; 和 A^a 是 π -烯丙基或 π -苄基。

位置靠后的过渡金属配合物的非限制性例子为在 WO 96/23010、WO 97/02298、WO 98/40374 和 Brookhart 等人在 1998 年的 J. Am. Chem. Soc. 的 120 期第 4049-4050 页、1995 年的 J. Am. Chem. Soc. 的 117 期第 6414 页和 Brookhart 等人在 1996 年的 J. Am. Chem. Soc. 的 118 期第 267 页、Brooldiart 等人在 1998 年的 J. Am. Chem. Soc. 的 120 期第 4049 页、Gibson 等人在 1998 年的 Chem. Commun. 的第 849 页、WO 96/27439 和 Chem. Ber/Rec1. (1997), 130(3) 第 399-403 页中所描述的那些。

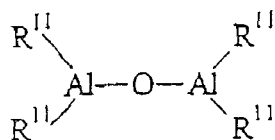
本发明的有机金属化合物及其盐在烯烃聚合方法中作为助催化剂显示出优良的活性; 并且, 它们易于制备并在活化茂金属之后不会导致释放出期望的副产物。此外, 它们是稳定的, 并且在聚合条件下可产生出稳定的催化剂组合物。

以路易斯酸的金属 Mt 和过渡金属的有机金属催化剂化合物的金属之间的摩尔比例计算, 组分 (B) 和过渡金属的有机金属化合物 (A) 之间的摩尔比例优选为 10:1-1:10, 更优选为 2:1-1:2, 甚至更优选为约 1:1。

根据本发明, 催化剂体系的组分 (B) 可适宜地包含两种或多种本发明的有机金属化合物或盐的混合物。并且, 组分 (B) 可与本领域已知的其它相容的助催化剂比如铝氧烷化合物混合使用。

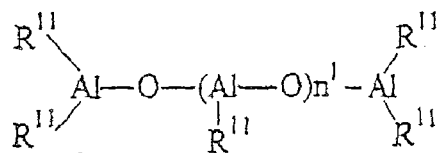
本发明的催化剂体系还可以包含一种或多种用作清除剂的具有式 $AlR^{10}_{3-z}W_z$ 的铝化合物, 其中 R^{10} 可以是 C_1-C_{10} 烷基、链烯基或烷基芳基, 任选地含有一个或多个 Si 或 Ge 原子, z 是 0、1 或 2 或者 0-2 之间的非整数; W 是氢、氟、溴或碘; 铝化合物的非限制性的例子是三甲基铝 (TMA)、三(2, 4, 4-三甲基-戊基) 铝 (TIOA)、三(2-甲基-丙基) 铝 (TIBA)、三(2, 3, 3-三甲基-丁基) 铝、三(2, 3-二甲基-己基) 铝、三(2, 3-二甲基-丁基) 铝、三(2, 3-二甲基-戊基) 铝、三(2, 3-二甲基-庚基) 铝、三(2-甲基-3-乙基-戊基) 铝和三(2-乙基-3, 3-二甲基-丁基) 铝。

可用作清除剂的化合物的另一个例子是铝氧烷化合物, 其含有至少一个下述类型的基团:

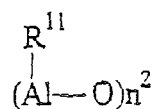


式中 R^{11} 取代基可以相同或不同, 如上所述。

特别地, 对于线性化合物的情况, 可使用下式的铝氧烷:



式中 n^1 是 0 或 1-40 的整数并且 R^{11} 取代基如上述所定义, 或者对于环状化合物的情况, 可使用下式的铝氧烷:



式中 n^2 是 2-40 的整数并且 R^{11} 取代基具有如上述所定义。

适宜作为本发明清除剂的铝氧烷的例子是甲基铝氧烷 (MAO)、四(异丁基) 铝氧烷 (TIBAO)、四-(2, 4, 4-三甲基-戊基) 铝氧烷 (TIOAO)、四(2, 3-二甲基丁基) 铝氧烷 (TDMBAO) 和四(2, 3, 3-三甲基丁基) 铝氧烷 (TTMBAO)。

特别有意义的铝氧烷是在 WO 99/21899 中公开的那些化合物。

本发明的催化剂体系可以通过让上述组分 (A)、(B) 以及任选

的烷基化剂接触，形成本发明的催化剂体系然后加入聚合反应器中或者在所述反应器中原位形成本发明的催化剂体系。

根据本发明的实施方案，首先使组分(A)、(B)以及任选的烷基化剂接触，然后将其引入反应器中，其中已经单独引入了铝化合物 $AlR^{10}_{3-z}W_z$ 或铝氧烷。另选地，在将组分(A)、(B)和任选的烷基化剂以及所述铝化合物 $AlR^{10}_{3-z}W_z$ 或所述铝氧烷加入反应器之前，让它们相互接触。

本发明的催化剂体系可以在惰性载体上使用。这可以通过将所述的过渡金属的有机金属催化剂化合物(A)，或其与组分(B)的反应产物，或组分(B)和在经所述烷基化剂任选处理之前或之后将所得的所述过渡金属的有机金属化合物沉积于惰性载体上而获得，其中所述的惰性载体比如为硅石、矾土、苯乙烯/二乙烯基苯共聚物、聚乙烯或聚丙烯。

如此得到的固体化合物可适用于气相聚合。

本发明的催化剂可用于烯烃的聚合反应。

因此，根据进一步的目的是，本发明提供了聚合一种或多种烯烃的方法，其包括在聚合条件下在上述催化剂体系存在下使一种或多种烯烃接触。

可用本发明的方法聚合的烯烃的例子为式 $CH_2=CHR$ 的 α -烯烃，其中 R 是氢或 C_1-C_{20} 烷基。

本发明的催化剂可以便利地用于乙烯均聚，特别是用于制备 HDPE 以及乙烯的共聚，特别是制备 LLDPE。乙烯共聚物中适宜的共聚单体是式 $CH_2=CHR'$ 的 α -烯烃，其中 R' 是直链、支链或环状的 C_1-C_{20} 烷基或环烯烃。上述烯烃的例子是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、烯丙基-环己烷、环戊烯、环己烯、降冰片烯和 4,6-二甲基-1-庚烯。

在所述乙烯共聚物中其它适宜的共聚单体是多烯，特别是共轭或非共轭的、线性或环状的二烯，比如 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。

本发明的催化剂可用于丙烯的均聚或共聚，特别是可用于生产等规聚丙烯。

此外，本发明的催化剂可适用于制备乙烯与式 $CH_2=CHR''$ 的 α -烯烃

的弹性共聚物,其中R''是C₁-C₁₀烷基,该 α -烯烃比如为丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和1-辛烯;所述共聚物可任选地含有较小比例的衍生自多烯的单元。

根据其它的实施方案,本发明的催化剂可用于制备环烯烃聚合物。单环或多环的烯烃单体既可以进行均聚或者共聚,也可以与线性烯烃单体进行共聚。

本发明的聚合方法可在液相中进行,任选地惰性烃类溶剂存在下或在气相中进行。所述烃类溶剂可以是芳族烃(比如甲苯)或是脂族烃(比如丙烷、己烷、庚烷、异丁烷、环己烷和2,2,4-三甲基戊烷)。

优选聚合温度为0℃-250℃;在制备HDPE和LLDPE时,优选在20℃-150℃的范围内,并更优选在40℃-90℃的范围内;在制备弹性共聚物时,优选在0℃-200℃的范围内,并更优选在20℃-100℃的范围内。可简单地通过改变聚合温度、催化剂组分的类型或浓度,或者通过使用分子量调节剂比如氢来改变聚合物的分子量。

可通过使用不同的茂金属配合物的混合物或者通过在聚合温度和/或分子量调节剂的浓度不同的几个阶段实施聚合来改变分子量的分布。

聚合产率取决于催化剂中过渡金属的有机金属催化剂化合物(A)的纯度,因此,所述化合物可以直接使用或者可以在使用前进行纯化处理。

下面给出的实施例是用于举例说明而不是出于限定的目的。

通用方法和表征

所有的操作在氮气下通过使用常规的 Schlenk-line 技术来实施。溶剂通过使用N₂脱气并且将其通过活化的(8小时,N₂保护,300℃)Al₂O₃来纯化,并在氮气下保存。吡啶(Aldrich,纯度98%或Fluka,纯度99%)、N-甲基吡啶(Aldrich,纯度97%)、N-甲基吡咯(Aldrich,纯度99%)、NEt₃(Aldrich,纯度99.5%)和B(C₆F₅)₃(Boulder Scientific Company)均直接使用,未经处理。

¹H-NMR 和 ¹³C-NMR

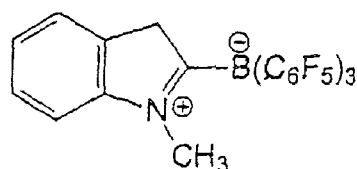
在室温下,使用运用傅里叶变换模式的 Bruker DPX 200 光谱仪,分别在200.13 MHz和50.33 MHz下得到化合物的氢谱和碳谱。将样品溶解于CD₂Cl₂或C₆D₆中。在¹H谱中使用CHDCl₂或C₆HD₅的残留峰(分

别为 5.35 ppm 和 7.15 ppm) 作为参照以及在 ^{13}C 谱中使用其溶剂峰 (CD_2Cl_2 为 53.80 ppm 和 C_6D_6 为 128.00 ppm) 作为参照。使用 15° 脉冲以及每次脉冲之间 2 秒的延迟来获得氢谱; 每个谱图储存了 32 个瞬态。使用 45° 脉冲以及每次脉冲之间 6 秒的延迟来获得碳谱; 每个谱图储存了约 512 个瞬态。 CD_2Cl_2 (Aldrich, 99.8% (以原子 D 计)) 直接使用, 未经处理, 而 C_6D_6 (Aldrich, 99 % (以原子 D 计)) 在使用前要用活化的 $4\text{\AA}$ 分子筛干燥。利用标准惰性气氛技术, 在氮气下进行样品的制备。

有机金属硼化合物的合成

实施例 1

2-[三(五氟苯基)硼烷]-3H-1-甲基吲哚[A-1]的合成



在 25mL 的 Schlenk 烧瓶中装有 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (99.4%, 2.97g, MW = 511.99, 5.8 mmol) 在 10ml 二氯甲烷中的白色悬浮液, 在室温下向其中加入 1-甲基吲哚 (97%, 0.78g, MW = 131.18, 5.8mmol) 在 10ml 二氯甲烷中的黄色溶液。在室温下搅拌所得橙色溶液 10 天并在不同的时间用 ^1H NMR 进行分析。这期间溶液的颜色由橙色转变为深枣红色; NMR 分析显示了原料 1-甲基吲哚向产物的缓慢转化。真空蒸发掉溶剂, 然后将所得固体悬浮于戊烷/二氯甲烷 (9/1) 混合液中并过滤。过滤器板上的残留物是紫红色固体 (3.27g, 产率 87.8%)。

通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、DEPT (无畸变的极化转移增强法)、NOESY (核的 Overhauser 效应谱)、COSY (相关谱)、HSQC (异核单量子相关谱) 和 HMBC (异核多键相关谱) 分析完全表征了该产物。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 3.77 (s, 3H, N- CH_3); 4.59 (宽的 AB 体系, 2H, $H3, H3'$); 7.47-7.69 (m, 4H, Ar).

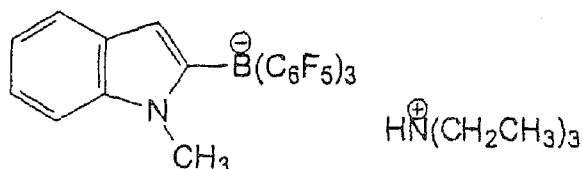
^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 2.84 (s, 3H, N- CH_3); 4.04 (宽的 AB 体系, 2H, $H3, H3'$); 6.42-6.51 (m, 1H, $H7$); 6.83-6.98 (m, 3H, Ar).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 36.55 (CH_3); 48.33 (C3); 113.59 (C7); 125.22 (C4); 128.97 (C5 or C6); 129.22 (C6 or C5); 134.18 (C3a); 147.06 (C7a); 214.34-217.43 (m, C2).

熔点: 126.7℃-127.8℃。

实施例 2

三(五氟苯基)-(1-甲基吲哚-2-基)-硼酸(1-)-三乙基铵[A-2]的合成



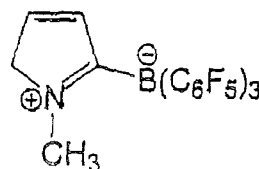
在 10mL 的 Schlenk 烧瓶中装有 2-[三(五氟苯基)硼烷]-3H-1-甲基吲哚 (1.048g, MW=643.16, 1.6mmol) 的枣红色悬浮液, 在室温下向其中加入三乙胺 (99.5%, 0.167g, MW=101.19, 1.6mmol) 的无色溶液。在室温下搅拌所得溶液 1 小时, 并且溶液的颜色由初始的橙色转变为黄色。然后真空除去溶剂, 得到黄色固体的产物 (1.11g, 产率 93.2%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 1.03 (t, 9H, $J = 7.24$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 2.60 (q, 6H, $J = 7.24$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 3.40 (bs, 1H, NH); 3.51 (s, 3H, N-CH₃); 6.19 (s, 1H, H3); 6.95-7.13 (m, 2H, H5, H6); 7.23-7.29 (m, 1H, H7); 7.41-7.48 (m, 1H, H4).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 8.56 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 31.84 (N-CH₃); 47.32 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 104.75 (C3); 109.35 (C7); 118.29 and 118.35 (C4 and C5 or C6); 119.19 (C6 or C5); 128.79 (C3a); 139.47 (C7a).

实施例 3

2-[三(五氟苯基)硼烷]-5H-1-甲基吡咯[A-3]的合成



在室温下, 向 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (99.4%, 3.18 g, MW=511.99, 6.2mmol) (二氯甲烷, 10mL) 的灰白色悬浮液中加入淡黄色的 1-甲基吡咯 (99%, 0.503g, MW=81.12, 6.1mmol) 溶液。在室温下搅拌所得橙色云状溶液 3 天, 然后减压除去溶剂。所得橙色粉末悬浮于二氯甲烷/戊烷 (1/2) 混合液中并过滤。过滤出的物质是深桃红色固体 (带有未鉴定物质的目标产物), 而过滤器板上的残留物是淡黄色粉末 (2.42g 的目标产物,

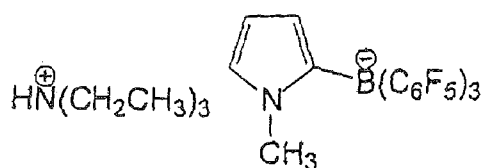
产率 66.5%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 3.55 (s, 3H, CH_3); 4.70 (bs, 2H, H_5, H_5'); 6.91 (bs, 1H, H_3); 7.42 (d, $J = 5.87$ Hz, 1H, H_4).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 38.12 (CH_3); 69.81 (C5); 108.42 (C2); 137.33 (C3); 146.06 (C4). 熔点: 116.6°C-118.2°C

实施例 4

三(五氟苯基)-(1-甲基吡咯-2-基)-硼酸(1-)-三乙基铵[A-4]的合成



在 25mL 的 Schlenk 烧瓶中装有 2-[三(五氟苯基)硼烷]-5H-1-甲基吡咯[A-3] (1.048g, MW=643.16, 1.6mmol) 的橙色溶液, 在室温下向其中加入三乙胺 (99.5%, 0.167g, MW=101.19, 1.6mmol) (二氯甲烷, 6mL) 的无色溶液。在室温下搅拌所得淡黄色溶液 1 小时。然后减压除去溶剂, 得到灰白色固体的产物 (0.892 g, 产率 97.9%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 1.22 (t, 9H, $J = 7.34$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 3.03 (q, 6H, $J = 7.34$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 3.32 (s, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$); 5.76 (bd, 1H, $J = 2.64$ Hz, H_3); 5.96 (d, 1H, $J = 3.23$ Hz, H_4); 6.10 (bs, 1H, NH); 6.64 (bs, 1H, H_5).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 8.82 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 35.94 ($\text{N}-\text{CH}_3$); 47.32 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 104.40 (C4); 111.85 (C3); 122.95 (C5), 146.20 (C2).

二(茚基)二甲基合锆的合成

在室温下, 用大约 5 分钟的时间向 3g 茚 (23.7mmol, Aldrich, 91.8%) 的 30mL Et_2O 溶液中加入 29.6mL 的 1.6M MeLi 在 Et_2O 中的溶液 (47.4mmol) (放热反应)。搅拌该混合物 30 分钟, 得到橙色溶液。

将 2.76g ZrCl_4 (11.84mmol) 悬浮于 30mL 戊烷中。将 ZrCl_4 在戊烷中的悬浮液快速加入该 Li 盐的 Et_2O 溶液中 (放热反应)。搅拌所得的反应混合物 2 小时, 然后减压干燥。用 100mL 戊烷萃取所得的淡棕色固体 (索氏抽提器, 4.5 小时), 然后减压蒸干滤液, 得到 3.2g 淡黄色固体 (产率 77%), 经 ^1H NMR 表征为纯的 $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ 。

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , δ , ppm): -0.78 (s, 6H, Zr- CH_3), 5.62 (t, 2H, Cp- $H(2)$), 5.80 (d, 4H, Cp- $H(1,3)$); 6.87-6.92 (m, 4H, Ar), 7.19-7.23 (m, 4H, Ar).

催化剂体系的制备

在氮气氛围下, 将如上所述制备的 $0.1\mu\text{mol}$ 二(茚基)二甲基合锆溶解于 10mL Schlenk 烧瓶中的 2mL 甲苯中, 然后快速加入在 2mL 甲苯中的表 1 所示的助催化剂 (Zr/助催化剂摩尔比 1:1.1)。

聚合实施例 5-8

乙烯聚合

乙烯聚合是在 260mL Büchi 玻璃高压釜中进行的, 该高压釜装备了磁力搅拌器、热电偶和单体的进料管, 用氮气净化并保持在恒温浴中。在充入乙烯时, 加入庚烷 (100mL) 和 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (0.1mmol), 温度升至 80°C 并将反应器排气以除去残留的氮气, 然后用乙烯将压力升至 0.5 巴-g。用特氟隆管将如上所述制备的催化剂体系虹吸入反应器中, 并且将乙烯分压升至 4 巴-g。在保持恒定的乙烯分压的条件下, 在 80°C 聚合 15 分钟, 然后通过反应器脱气和加入 2mL 甲醇终止聚合。用 200mL 丙酮沉淀聚合物, 过滤, 用丙酮洗涤并在 60°C 减压干燥过夜。将聚合结果记载在表 1 中。

表 1

实施例	助催化剂	产率 (g)	$\text{kg}_{\text{PE}} / (\text{mmol}_{\text{Zr}} \times \text{h})$
5	A-1	1.90	7.6
6	A-2	1.81	7.2
7	A-3	2.15	8.6
8	A-4	6.87	27.5