[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*C07F 11/00 (2006.01)*

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822341.1

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1310929C

[22] 申请日 2002.9.10 [21] 申请号 02822341.1

[30] 优先权

[32] 2001. 9.14 [33] DE [31] 10145453.8

[86] 国际申请 PCT/EP2002/010117 2002.9.10

[87] 国际公布 WO2003/024982 德 2003.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.11

[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 S·米汉 I·尼范特埃夫

[56] 参考文献

WO 9804570A1 1998.2.5

WO 9837106A 1998.8.27

WO 0153360A 2001.7.26

WO 0112641A 2001.2.22

WO 9924446A 1999.5.20

WO 0144318A 2001.6.21

WO 0147939A 2001.7.5

WO 9822468A 1998.5.28

chiral pi complexes of tete rocycles with transition metals aversatile new family of nucleophilic catalysts ruble j c et al, journal of organic chemistry, Vol. 61 1996

donor ligand substitutedc yclopentadienylchromium iii complexes a catalyst 1 amino substituted system s doehring et al, organometalics, Vol. 19 No. 4 2000

审查员 孙 燕

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛 徐雁漪

权利要求书 5 页 说明书 36 页

[54] 发明名称

具有稠合杂环的 - 环戊二烯基配合物

[57] 摘要

本发明涉及包含环戊二烯基体系的一环戊二烯基配合物，其包含至少一个稠合的杂环和至少一个中性的给体并涉及含有至少一种所述一环戊二烯基配合物的催化剂体系。 本发明还涉及该催化剂体系用于烯烃聚合或共聚的用途，在该催化剂体系存在下通过烯烃聚合或共聚制备聚烯烃的方法和由此得到的聚合物。

1．一环戊二烯基配合物，其包含通式$(HCp)Y_nM$的结构特征，其中的变量具有下述含义：

HCp为具有至少一个稠合的杂环的环戊二烯基体系，

Y为与HCp连接的取代基并包含至少一个中性给体，该给体包含周期表第15或16族的原子，其中Y是通式$-Z_m-A$的取代基，其中的变量具有下述含义：

Z表示A和HCp之间的二价桥，

A表示$NR^4R^5$、$PR^4R^5$、$OR^4$、$SR^4$或未被取代的、被取代的或稠合的杂芳环体系，其中所述杂芳环体系上的取代基为：$C_1-C_{10}$-烷基、$C_6-C_{10}$-芳基、在烷基具有1至10个碳原子和在芳基中具有6至10个碳原子的烷基芳基、三烷基甲硅烷基或卤素；

$R^4-R^5$相互独立表示氢、$C_1-C_{20}$-烷基、$C_2-C_{20}$-烯基、$C_6-C_{20}$-芳基、在烷基中具有1至10个碳原子和在芳基中具有6至20个碳原子的烷基芳基、$SiR^6_3$，其中有机基团$R^4-R^5$也可被卤素取代并且每两个基团$R^4-R^5$也可连接形成五-或六元环，

$R^6$相互独立表示氢、$C_1-C_{20}$-烷基、$C_2-C_{20}$-烯基、$C_6-C_{20}$-芳基、在烷基中具有1至10个碳原子和在芳基中具有6至20个碳原子的烷基芳基，并且每两个$R^6$也可连接形成五-或六元环，和

m为1，或当A是未被取代的、被取代的或稠合的杂环体系时，也可以是0，

M为周期表第3、4、5或6族的金属，和

n为1、2或3。

2．按照权利要求1的一环戊二烯基配合物，其中Y中的给体与M分子内结合。

3．按照权利要求1的一环戊二烯基配合物，其具有通式$(HCp)YMX_k$，其中的变量具有下述含义：

HCp为具有至少一个稠合的杂环的环戊二烯基体系，

Y为与HCp连接的取代基并包含至少一个中性给体，该给体包含周期表第15或16族的原子，其中Y是通式$-Z_m-A$的取代基，其中的变量具有下述含义：

Z表示A和HCp之间的二价桥，

A 表示 $NR^4R^5$、$PR^4R^5$、$OR^4$、$SR^4$ 或未被取代的、被取代的或稠合的杂芳环体系，其中所述杂芳环体系上的取代基为：$C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_6$-$C_{10}$-芳基、在烷基具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 10 个碳原子的烷基芳基、三烷基甲硅烷基或卤素；

$R^4$-$R^5$ 相互独立表示氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$SiR^6_3$，其中有机基团 $R^4$-$R^5$ 也可被卤素取代并且每两个基团 $R^4$-$R^5$ 也可连接形成五-或六元环，

$R^6$ 相互独立表示氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基，并且每两个 $R^6$ 也可连接形成五-或六元环，和

m 为 1，或当 A 是未被取代的、被取代的或稠合的杂环体系时，也可以是 0，

M 为周期表第 3、4、5 或 6 族的金属，

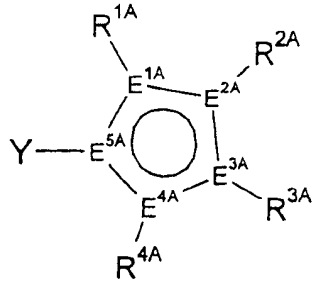
X 相互独立为氟、氯、溴、碘、氢、$C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_2$-$C_{10}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$NR^1R^2$、$OR^1$、$SR^1$、$SO_3R^1$、$OC(O)R^1$、CN、SCN、β-二酮合配体、CO、$BF_4^-$、$PF_6^-$或位阻大的非配位阴离子，

$R^1$-$R^2$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$SiR^3_3$，其中有机基团 $R^1$-$R^2$ 也可被卤素取代并且每两个基团 $R^1$-$R^2$ 也可连接形成五-或六元环，

$R^3$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基，并且每两个基团 $R^3$ 也可连接形成五-或六元环，和

k 为 1、2 或 3。

4. 按照权利要求 1 或 2 的一环戊二烯基配合物，其中 HCp 和 Y 形成式 II 的配体(HCp-Y)：



(II)

其中的变量具有下述含义:

$E^{1A}$-$E^{5A}$为碳或最多 $E^{1A}$ 至 $E^{5A}$ 之一为磷或氮,

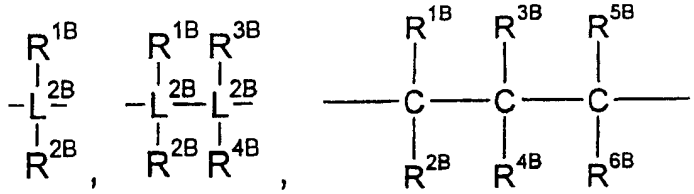
$R^{1A}$-$R^{4A}$相互独立表示氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$SiR^{6A}_3$,其中有机基团 $R^{1A}$ - $R^{4A}$ 也可被卤素取代并且每两个邻位的基团 $R^{1A}$ - $R^{4A}$ 也可连接形成五-或六元环,条件是,至少两个邻位基团 $R^{1A}$ - $R^{4A}$ 连接形成含有至少一个周期表第 15 或 16 族的原子的杂环。

5. 按照权利要求 1 或 2 的一环戊二烯基配合物,其中

m 为 1,

A 是 $NR^4R^5$、$PR^4R^5$、$OR^4$ 或 $SR^4$,和

Z 是选自下述基团的二价桥



其中 $L^{2B}$ 相互独立为碳或硅,

$R^{1B}$-$R^{6B}$相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基或 $SiR^{7B}_3$,其中有机基团 $R^{1B}$-$R^{6B}$ 也可被卤素取代并且每两个成对或邻位的基团 $R^{1B}$-$R^{6B}$ 也可连接形成五-或六元环,和

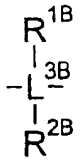
$R^{7B}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基或在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基并且每两个基团 $R^{7B}$ 也可连接形成五-或六元环。

6. 按照权利要求 1 的一环戊二烯基配合物,其中

A 是未被取代的、被取代的或稠合的杂芳环体系,其中所述杂芳环体系

上的取代基为：$C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_6$-$C_{10}$-芳基、在烷基具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 10 个碳原子的烷基芳基、三烷基甲硅烷基或卤素；和

Z 表示



其中

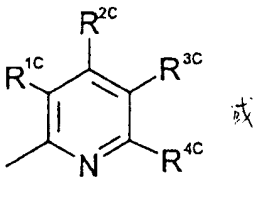
$L^{3B}$ 相互独立为碳或硅，

$R^{1B}$-$R^{2B}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基或 $SiR^{7B}_3$，其中有机基团 $R^{1B}$-$R^{2B}$ 也可被卤素取代并且每两个基团 $R^{1B}$-$R^{2B}$ 也可连接形成五-或六元环，和

$R^{7B}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基或在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基并且每两个基团 $R^{7B}$ 也可连接形成五-或六元环，和

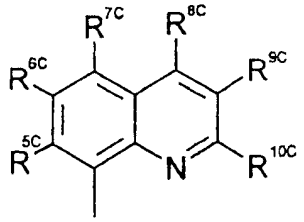
m 为 0 或 1。

7. 按照权利要求 1 或 2 的一环戊二烯基配合物，其中 A 是



2-吡啶基

或



8-喹啉基

其中

$R^{1C}$-$R^{10C}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基或 $SiR^{11C}_3$，其中有机基团 $R^{1C}$-$R^{10C}$ 也可被卤素取代并且每两个邻位的基团 $R^{1C}$-$R^{10C}$ 也可连接形成五-或六元环，和

$R^{11C}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基或在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基

并且每两个基团 $R^{11c}$ 也可连接形成五-或六元环。

8. 按照权利要求 1 或 3 或 6 的一环戊二烯基配合物，其中 A 是 5-环或 6-环杂芳基，其被 $C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_6$-$C_{10}$-芳基、在烷基具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 10 个碳原子的烷基芳基、三烷基甲硅烷基或卤素所取代。

9. 按照权利要求 8 的一环戊二烯基配合物，其中所述卤素选自 F、Cl 和 Br。

10. 用于烯烃聚合的催化剂体系，包含

A) 至少一种按照权利要求 1 - 9 任一项的一环戊二烯基配合物，

B) 任选一种有机或无机载体，

C) 任选一种或多种形成阳离子的化合物，

D) 任选其它适合烯烃聚合的催化剂，和

E) 任选一种或多种周期表第 1、2 或 13 族的金属化合物。

11. 预聚合的催化剂体系，含有按照权利要求 10 的催化剂体系和在其上聚合的一种或多种直链 $C_2$-$C_{10}$-1-烯烃，其重量比为 1:0.1 至 1:1000，基于催化剂体系计。

12. 在权利要求 10 或 11 的催化剂体系存在下，通过烯烃聚合或共聚制备聚烯烃的方法。

# 具有稠合杂环的一环戊二烯基配合物

本发明涉及一环戊二烯基配合物，其中该环戊二烯基体系含有至少一个稠合的杂环和至少一个中性的给体并且涉及含有至少一种所述一环戊二烯基配合物的催化剂体系。

此外，本发明涉及所述催化剂体系用于烯烃聚合或共聚的应用以及通过烯烃在该催化剂体系存在下聚合或共聚制备聚烯烃的方法和由此得到的聚合物。

有机过渡金属化合物如金属茂配合物作为用于烯烃聚合的催化剂引起人们很大兴趣，因为用它们可以合成用常规 Ziegler-Natta-催化剂不能得到的聚烯烃。例如这类单位点催化剂导致聚合物具有窄的分子量分布和均一的共聚单体连接。除了二(环戊二烯基)化合物外，也应用所谓的“ 几何受限(constrained geometry )”催化剂。这常常是以 4 价氧化态形式的只具有一个环戊二烯基体系的钛配合物，其中它是通过一个桥与阴离子氨化物连接，该氨化物同样连接在钛中心上。

WO 98/22486 公开了二(环戊二烯基)配合物，其中一个或两个环戊二烯基体系含有一个或多个稠合的杂环。

WO 98/37106 公开了含有过渡金属配合物的催化剂体系，该配合物具有至少一个环戊二烯基配体，该配体含有稠合的杂环和另一个环戊二烯基配体或者阴离子给体。

Fu 等在 J. Org. Chem. 1996, 61, 7230-7231 描述了二茂铁配合物，其中一个环戊二烯基环含有稠合的吡啶环。

本发明的目的是发现适于烯烃聚合的基于环戊二烯基配体的过渡金属配合物，该配体含有稠合的杂环。

因此，本发明的发明人发现了一环戊二烯基配合物，其含有通式 $(HCp)Y_nM$ 的下述特征，其中的可变部分具有下述含义：

HCp 表示具有至少一个稠合的杂环的环戊二烯基-体系，

Y 是与 HCp 连接的取代基，包含至少一个含有周期表第 15 或 16 族的原子的中性的给体，

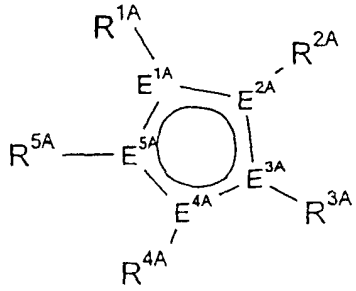
M 表示周期表第 3、4、5、6、7、8、9 或 10 族的金属，和

n 表示 1、2 或 3。

此外，发现含有一环戊二烯基配合物的本发明催化剂体系，该催化剂体系用于烯烃聚合或共聚的应用和在该催化剂体系存在下通过烯烃聚合或共聚制备聚烯烃的方法以及由此得到的聚合物。

本发明的一环戊二烯基配合物含有 $(HCp)Y_nM$ 作为结构单元，其中的可变基团具有上述含义。因此，金属原子 M 还可与其它配体连接。其它配体的数目例如取决于金属原子的氧化态。其它可能的配体不包括环戊二烯基-体系。合适的单-和二阴离子配体例如对 X 所述。此外，路易斯碱如胺、醚、酮、醛、酯、硫化物或膦也可与金属中心 M 连接。

HCp 是具有至少一个稠合的杂环的环戊二烯基-体系。在下文中，环戊二烯基是具有 6π电子的 $C_5$-环体系，其中一个碳原子也可被氮或磷，优选磷替代。优选应用不被杂原子替代的 $C_5$-环体系。至少一个杂环与环戊二烯基-骨架稠合，该杂环含有至少一个周期表第 15 或 16 族的原子。在本文中，稠合表示该杂环与环戊二烯基骨架共用两个原子，优选碳原子。优选式(F-I) 的环戊二烯基体系 HCp




(F-I)

其中可变部分具有下述含义:

$E^{1A}$-$E^{5A}$ 各为碳或至多 $E^{1A}$-$E^{5A}$ 中一个是磷或氮，优选为磷，

$R^{1A}$-$R^{5A}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$SiR^{6A}_3$，其中有机基团 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 也可被卤素取代并且每两个邻位的 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 也可连接形成五-或六元环，条件是，至少两个邻位的基团 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 连接形成杂环，该杂环含有至少一个周期表第 15 或 16 族的原子，并且 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 之一可以是 Y，和

$R^{6A}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳

基，并且每两个成对的基团 $R^{6A}$ 也可连接形成五-或六元环。

在优选的环戊二烯基体系 HCp 中，$R^{1A}$-$R^{5A}$ 都是碳。

至少两个邻位基团 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 形成杂环，其含有至少一个周期表第 15 或 16 族的原子，优选氮、磷、氧和/或硫，特别优选氮和/或硫。优选环大小为具有 5 或 6 个环原子的杂环。除了碳原子外，可含有 1 至 4 个氮原子和/或一个硫-或氧原子的 5-元环的实例是呋喃、噻吩、吡咯、异噁唑、3-异噻唑、吡唑、噁唑、噻唑、咪唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-三唑或 1,2,4-三唑。可含有 1 至 4 个氮原子和/或一个磷原子的 6-元杂芳基的实例是吡啶、磷杂苯(Phosphabenzol)、哒嗪、嘧啶、吡嗪、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪或 1,2,3-三嗪。所述 5-元和 6-元杂环也可被 $C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_6$-$C_{10}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6-10 个碳原子的烷基芳基、三烷基甲硅烷基或卤素，如氟、氯或溴取代或与一个或多个芳基或杂芳基稠合。苯并稠合的 5-元杂芳基的实例是吲哚、吲唑、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并噻唑、苯并噁唑或苯并咪唑。苯并稠合的 6-元杂芳基的实例是苯并二氢吡喃、苯并吡喃、喹啉、异喹啉、1,2-二氮杂萘、2,3-二氮杂萘、喹唑啉、喹喔啉、1,10-菲咯啉或喹噻。杂环的命名和编号取自 Lettau, Chemie der Heterocyclen, 第 1 版, VEB, Weinheim 1979。所述杂环优选通过杂环的 C-C 双键与环戊二烯基骨架稠合。含有杂原子的杂环优选 2,3-或 b-稠合。

通过不形成杂环的取代基 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 的变化同样可以影响本发明一环戊二烯基配合物的聚合行为和溶解性。通过取代基的数目和种类可以影响要发生聚合的烯烃与金属原子 M 的接近。由此可以改进催化剂对各种单体，尤其是位阻大的单体的活性和选择性。由于取代基也可影响增长的聚合物链终止反应的速度，由此，也可改变生成的聚合物的分子量。因此，取代基 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 的化学结构可在较宽的范围内变化，以达到希望的效果并得到特定的催化剂体系。作为 C-有机取代基 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 可能的实例是：$C_1$-$C_{20}$-烷基，其中该烷基可以是直链的或支链的，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基；5-至 7-元环烷基，其本身可带有一个 $C_6$-$C_{10}$-芳基作为取代基，如环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷或环十二烷；$C_2$-$C_{20}$-

烯基，其中该烯基可以是直链的、环状的或支链的并且其双键可以是内双键或端双键，如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基；$C_6$-$C_{20}$-芳基，其中该芳基可被其它烷基取代，如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对-甲基苯基、2,3-、2,4-、2,5-或 2,6-二甲基苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-或 3,4,5-三甲基苯基；或芳基烷基，其中芳基烷基可被其它烷基取代，如苄基、邻-、间-、对-甲基苄基、1-或 2-乙基苯基，其中两个 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 也可任选连接形成 5-或 6-元环并且有机基团 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 也可被卤素，如氟、氯或溴取代。可能的 Si-有机取代基 $SiR^{6A}_3$ 可带有基团 $R^{6A}$，它与上述对 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 的描述相同，其中两个 $R^{6A}$ 也可任选连接形成 5-或 6-元环，如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。优选的基团 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、邻二烷基-或邻二氯取代的苯基、三烷基-或三氯取代的苯基、萘基、联苯基和蒽基。 作为 Si-有机取代基特别是在烷基中具有 1 至 10 个碳原子的三烷基甲硅烷基，特别是三甲基甲硅烷基。此外，也优选这样的化合物，其中两个邻位的基团 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 形成一个环状稠合的环体系，即与 $E^{1A}$-$E^{5A}$，优选 $C_5$-环戊二烯基骨架例如形成未被取代的或被取代的茚基-、苯并茚基-或四氢茚基体系。

具有稠合的杂环的环戊二烯基系 HCp 的实例例如是硫杂并环戊二烯(Thiapentalen)、2-甲基硫杂并环戊二烯、2-乙基硫杂并环戊二烯、2-异丙基硫杂并环戊二烯、2-正丁基硫杂并环戊二烯、2-叔丁基硫杂并环戊二烯、2-三甲基甲硅烷基硫杂并环戊二烯、2-苯基硫杂并环戊二烯、2-萘基硫杂并环戊二烯、3-甲基硫代并环戊二烯(Thiopentalen)、4-苯基-2,6-二甲基-1-硫代并环戊二烯、4-苯基-2,6-二乙基-1-硫代并环戊二烯、4-苯基-2,6-二异丙基-1-硫代并环戊二烯、4-苯基-2,6-二-正丁基-1-硫代并环戊二烯、4-苯基-2,6-二-三甲基甲硅烷基-1-硫代并环戊二烯、氮杂并环戊二烯、2-甲基氮杂并环戊二烯、2-乙基氮杂并环戊二烯、2-异丙基氮杂并环戊二烯、2-正丁基氮杂并环戊二烯、2-三甲基甲硅烷基氮杂并环戊二烯、2-苯基

氮杂并环戊二烯、2-萘基氮杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二甲基-1-氮杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二乙基-1-氮杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二-正丁基-1-氮杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二-叔丁基-1-氮杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二-三甲基甲硅烷基-1-氮杂并环戊二烯、1-叔丁基-2,5-二甲基-1-氮杂并环戊二烯、氧杂并环戊二烯、磷杂并环戊二烯（Phosphapentalen）、1-苯基-2,5-二甲基-1-磷杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二乙基-1-磷杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二-正丁基-1-磷杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二-叔丁基-1-磷杂并环戊二烯、1-苯基-2,5-二-三甲基甲硅烷基-1-磷杂并环戊二烯、1-甲基-2,5-二甲基-1-磷杂并环戊二烯、1-叔丁基-2,5-二甲基-1-磷杂并环戊二烯、7-环戊二烯并[1,2]噻吩[3,4]环戊二烯或 7-环戊二烯并[1,2]吡咯[3,4]环戊二烯。

在另一优选的环戊二烯基系 HCp 中，基团 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 中的四个，即两对邻位基团一起形成两个杂环。该杂环体系与上述详细描述的相同。具有两个稠合的杂环的环戊二烯基系 HCp 例如是 7-环戊二烯并二噻吩、7-环戊二烯并二吡咯或 7-环戊二烯并二 phosphol。

这种环戊二烯基系 HCp 的合成例如描述于开始提到的 WO 98/22486 中。 在 Ewen 等的“metalorganic catalysts for synthesis and Polymerisation”，Springer 出版社，1999，第 150 页起进一步描述了环戊二烯基系 HCp 的合成。

如在金属茂中那样，本发明的一环戊二烯基配合物是手性的。因此，环戊二烯基-基本骨架的取代基 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 之一可具有一个或多个手性中心，或该环戊二烯基体系 HCp 本身是对映异构的，从而只有其结合到过渡金属 M 上才产生手性(环戊二烯基化合物中手性的形式参见 R. Halterman, Chem. Rev. 92, (1992), 965-994)。

Y 是连接在 HCp 上的取代基，其包含至少一个中性给体，该给体含有元素周期表第 15 或 16 族的原子。取代基 Y 可以连接在环戊二烯基-基本骨架或连接在杂环上。优选 Y 连接在环戊二烯基-基本骨架上并替代取代基 $R^{1A}$-$R^{5A}$ 之一，十分特别优选 Y 连接在邻近稠合的杂环处的环戊二烯基的基本骨架上。因此，如果杂环与环戊二烯基本骨架的 2,3-位稠合，那么 Y 优选在环戊二烯基本骨架的 1-或 4-位。Y 中的给体可以通过分子间或分子内结合在金属 M 上。优选 Y 中的给体分子内结合

在 M 上。给体可以是中性官能团，其含有元素周期表第 15 或 16 族的原子，例如胺、亚胺、酰胺、羧酸酯、酮(氧代)、醚、硫酮、膦、亚磷酸酯、氧化膦、磺酰基、磺酰胺或未被取代的、被取代的或稠合的杂环体系。Y 与给体的连接例如可以类似于 M. Enders 等在 Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 或 P. Jutzi 和 U. Siemeling 在 J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 描述的方法进行。

M 是周期表第 3、4、5、6、7、8、9 或 10 族的金属，优选周期表第 3、4、5 或 6 族的金属，如钪、镱、钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、钼或钨。十分特别优选 M 是钛或铬。金属配合物，特别是铬配合物，可通过简单方式得到，例如通过相应的金属盐如金属氯化物与配体阴离子反应得到(例如类似于 DE 197 10615 的实施例的方法)。

在本发明的一环戊二烯基配合物中，优选通式 $(HCp)YMX_k$ 这样的一环戊二烯基配合物，其中可变部分具有下述含义:

HCp 是具有至少一个稠合的杂环的环戊二烯基-体系，

Y 是连接在 HCp 上的取代基，其包含至少一个含有周期表第 14 或 15 族的原子的中性给体，

M 是周期表第 3、4、5 或 6 族的金属，

X 相互独立为氟、氯、溴、碘、氢、$C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_2$-$C_{10}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基部分具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$NR^1R^2$、$OR^1$、$SR^1$、$SO_3R^1$、$OC(O)R^1$、CN、SCN、β-二酮合配体(Diketonat)、CO、$BF_4^-$、$PF_6^-$或位阻大的非配位阴离子，

$R^1$-$R^2$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基部分具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$SiR^3_3$，其中有机基团 $R^1$-$R^2$ 也可被卤素取代并且每两个基团 $R^1$-$R^2$ 也可连接形成五-或六元环，

$R^3$ 相互独立氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基部分具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基，并且两个基团 $R^3$ 也可连接形成五-或六元环，和

k 为 1、2 或 3。

上述对 HCp 和 Y 列出的方案和优选方案也适合于那些优选的一环戊二烯基配合物。

M是周期表第3、4、5或6族的金属，优选是周期表第4、5或6族的金属，如钛、锆、铪、钒、钼、钽、铬、钼或钨。十分特别优选M是氧化态为3的钛或铬，特别是氧化态是3或4的铬。

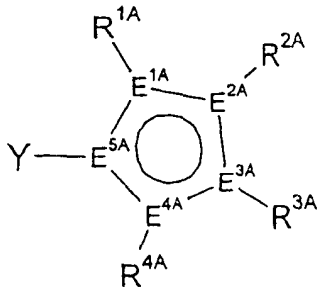
配体X例如通过选择用于合成一环戊二烯基配合物的相应的金属原料确定，但也可随后改变。可能的配体X特别是卤素如氟、氯、溴或碘，并且其中特别是氯。烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、烯丙基、苯基或苄基也是有利的配体X。其它举例但非限制性的可提及的配体X是三氟乙酸根、$BF_4^-$、$PF_6^-$以及弱的或非配位的阴离子(参见例如S. Strauss的Chem. Rev. 1993, 93, 927-942)如$B(C_6F_5)_4^-$。

氨化物(Amide)、醇盐、磺酸盐、羧酸盐以及β-二酮合配体是特别合适的配体X。通过基团$R^1$和$R^2$的变化例如可精细调节物理性能如溶解性。可能的C-有机取代基$R^1$-$R^2$是例如下列基团：$C_1$-$C_{20}$-烷基，其中该烷基可以是直链的或支链的，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基、5-至7-元环烷基，其本身可带有$C_6$-$C_{10}$-芳基作为取代基，如环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷或环十二烷、$C_2$-$C_{20}$-烯基，其中该烯基是直链的、环状的或支链的并且其双键可以是内双键或端双键，如乙烯基、1-烯丙基、2-烯丙基、3-烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或环辛二烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基，其中该芳基可被其它的烷基取代，如苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对-甲基苯基、2,3-、2,4-、2,5-或2,6-二甲基苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-或3,4,5-三甲基苯基，或芳基烷基，其中该芳基烷基可被其它的烷基取代，如苄基、邻-、间-、对-甲基苄基、1-或2-乙基苯基，其中$R^1$任选可与$R^2$连接形成5-或6-元环，并且有机基团$R^1$-$R^2$也可被卤素，如氟、氯或溴取代。有机取代基$SiR^3_3$中的$R^3$可以是相同或不同的基团，如上面对于$R^1$-$R^2$所详述，其中也任选两个$R^3$连接形成5-或6-元环，如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、丁基二甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三烯丙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基或二甲基苯基甲硅烷基。优选应用$C_1$-$C_{10}$-烷基如甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基以及乙烯基、烯丙基、苄基和苯基作为基团$R^1$和$R^2$。十分特别优选应用某些被取代的配体X，因

为它们是由便宜且容易获得的原料得到的。因此，特别优选的实施方案是 X 为二甲基氨化物、甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐、苯酚盐、萘酚盐、三氟甲磺酸盐(Triflat)、对甲苯磺酸盐、乙酸盐或乙酰基丙酮化物。

配体 X 的数目 k 取决于过渡金属 M 的氧化态。因此数字 k 一般不能给出。 催化活性的配合物中过渡金属 M 的氧化态多数是本领域技术人员已知的。铬、钼和钨特别常见的氧化态是+3。也可以应用其氧化态不相应于活性催化剂的氧化态的配合物。然后，可以通过合适的活化物对这样的配合物进行相应的氧化或还原。优选应用氧化态+3 或+4 的铬配合物和氧化态+3 或+4 的钛配合物。

在优选的一环戊二烯基配合物中，该环戊二烯基体系 HCp 和 Y 形成式 II 的配体(HCp-Y)：



(II)

其中变量 Y、$E^{1A}$－$E^{5A}$和 $R^{6A}$具有上述含义，其优选含义在这里也是优选的并且

$R^{1A}$-$R^{4A}$相互独立表示氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$SiR^{6A}_3$，其中有机基团 $R^{1A}$－$R^{4A}$也可被卤素取代并且每两个邻位的基团 $R^{1A}$－$R^{4A}$也可连接形成五-或六元环，条件是，至少两个邻位基团 $R^{1A}$－$R^{4A}$连接形成含有至少一个周期表第 15 或 16 族的原子的杂环。

上述方案和优选方案同样适合于 $R^{1A}$－$R^{4A}$。

在特别优选的一环戊二烯基配合物中，Y 表示通式-$Z_m$-A 的取代基，其中的变量具有下述含义：

Z 表示 A 和 HCp 之间的二价桥，

A 表示 $NR^4R^5$、$PR^4R^5$、$OR^4$、$SR^4$或未被取代的、被取代的或稠合的杂环环体系，

$R^4$-$R^5$ 相互独立表示氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$SiR^6_3$，其中有机基团 $R^4$-$R^5$ 也可被卤素取代并且每两个基团 $R^4$-$R^5$ 也可连接形成五-或六元环，

$R^6$ 相互独立表示氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基，并且每两个 $R^6$ 也可连接形成五-或六元环，和

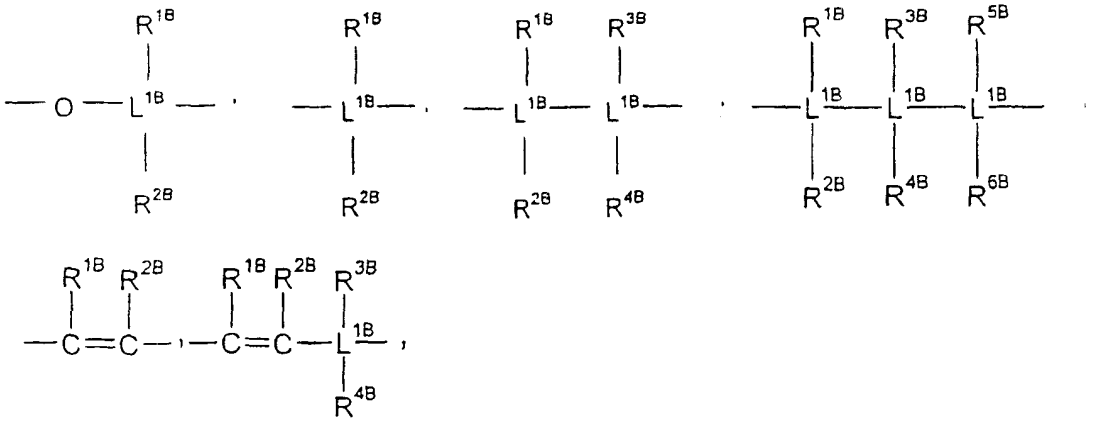
m 为 1，或当 A 是未被取代的、被取代的或稠合的杂芳环体系时，也可以是 0。

A 可以例如与桥 Z 一起形成胺、醚、硫醚或膦。A 也可表示未被取代的、被取代的或稠合的杂环，优选杂芳香环体系，其中除了碳环成员外还可含有选自氧、硫、氮和磷的杂原子。除了碳原子外，可含有 1 至 4 个氮原子或一至三个氮原子和/或一个硫-或氧原子作为环单元的 5-元环杂芳基的实例 2-呋喃基、2-噻吩基、2-吡咯基、3-异噁唑基、5-异噁唑基、3-异噻唑基、5-异噻唑基、1-吡唑基、3-吡唑基、5-吡唑基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、5-咪唑基、1,2,4-噁二唑-3-基、1,2,4-噁二唑-5-基、1,3,4-噁二唑-2-基或 1,2,4-三唑-3-基。含有 1 至 4 个氮原子和/或一个磷原子的 6-元杂芳基的实例是 2-吡啶基、2-磷杂苯基（2-Phosphabenzolyl）、3-哒嗪基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、2-吡嗪基、1,3,5-三嗪-2-基和 1,2,4-三嗪-3-基、1,2,4-三嗪-5-基或 1,2,4-三嗪-6-基。这些 5-环和 6-环杂芳基也可被 $C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_6$-$C_{10}$-芳基、在烷基具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 10 个碳原子的烷基芳基、三烷基甲硅烷基或卤素，如氟、氯或溴取代或与一个或多个芳环或杂芳环稠合。苯并稠合的 5-元杂芳基的实例是 2-吲哚基、7-吲哚基、2-苯并呋喃基、7-苯并呋喃基、2-硫茚基、7-硫茚基、3-吲唑基、7-吲唑基、2-苯并咪唑基或 7-苯并咪唑基。苯并稠合的 6-元杂芳基的实例是 2-喹啉基、8-喹啉基、3-噌啉基(Cinnolyl)、8-噌啉基、2,3-二氮杂萘-1-基、2-喹唑啉基、4-喹唑啉基、8-喹唑啉基、5-喹喔啉基、4-吖啶基、1-菲啶基或 1-吩嗪基。这些杂芳族体系中特别优选被取代的和未被取代的 2-吡啶基和 8-喹啉基。

通过合适地选择 $R^4$ 至 $R^5$ 同样可以影响催化剂的活性和生成的聚合

物的分子量。可能的取代基 $R^4$ 至 $R^5$ 与对 $R^1$-$R^2$ 描述的基团相同，其中两个邻位的基团 $R^4$ - $R^5$ 也可优选连接形成 5-或 6-元环并且也可被卤素如氟、氯或溴取代。优选的基团 $R^4$ 至 $R^5$ 是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、萘基、联苯基和蒽基。同样优选其中 $R^4$ 至 $R^5$ 与其连接的杂原子形成杂环的结构，如吡咯烷或哌啶。可能的 Si-有机取代基特别是在烷基具有 1 至 10 个碳原子的三烷基甲硅烷基，特别是三甲基甲硅烷基。

环戊二烯基体系 HCp 和官能团 A 之间的桥 Z 是有机二价基团，包含链长 1 至 5 的碳和/或硅单元。对此，Z 可以连接在环戊二烯基-基本骨架或杂环上，优选 Z 与环戊二烯基-基本骨架相连。通过改变环戊二烯基体系和杂原子给体 A 之间的连接长度可以影响催化剂的活性。优选 Z 是



$=BR^{1B}$、$=BNR^{1B}R^{2B}$、$=AlR^{1B}$、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、$=SO_2$、$=NR^{1B}$、=CO、$=PR^{1B}$ 或 $=P(O)R^{1B}$，其中

$R^{1B}$-$R^{6B}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$SiR^{7B}_3$，其中有机基团 $R^{1B}$-$R^{6B}$ 也可被卤素取代并且每两个基团 $R^{1B}$-$R^{6B}$ 也可连接形成五-或六元环，

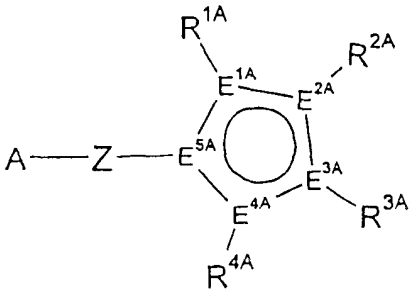
$R^{7B}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基并且每两个基团 $R^{7B}$ 也可连接形成五-或六元环，和

$L^{1B}$ 是碳、硅或锗，优选为碳或硅。

可能的取代基 $R^{1B}$ 至 $R^{6B}$ 与对于 $R^1$-$R^2$ 所述相同，其中两个成对或邻

位的基团 $R^{1B}$ - $R^{6B}$ 也可连接形成 5-或 6 元环并且也可被卤素如氟、氯或溴取代。优选的基团 $R^{1B}$ 至 $R^{6B}$ 是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基、苯基、萘基、联苯基和蒽基。可能的 Si-有机取代基特别是烷基中具有 1 至 10 个碳原子的三烷基甲硅烷基，特别是三甲基甲硅烷基。

在优选的一环戊二烯基配合物中，环戊二烯基体系 HCp 和-Z-A-形成式 III 的配体 (Cp-Z-A)：



(III)

其中变量 A、Z、$E^{1A}$ 至 $E^{5A}$ 和 $R^{6A}$ 具有上述含义并且它们优选的方案在此也是优选的，和

$R^{1A}$-$R^{4A}$ 相互独立表示氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$SiR^{6A}_3$，其中有机基团 $R^{1A}$-$R^{4A}$ 也可被卤素取代并且每两个邻位的基团 $R^{1A}$-$R^{4A}$ 也可连接形成五-或六元环，条件是，至少两个邻位基团 $R^{1A}$-$R^{4A}$ 连接形成含有至少一个周期表第 15 或 16 族的原子的杂环。

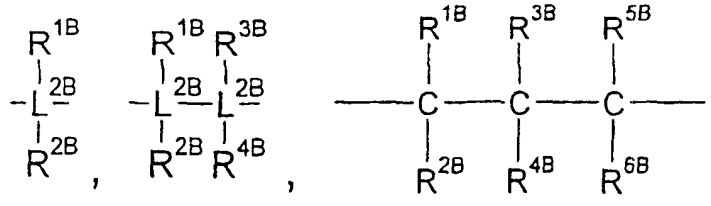
上述方案和优选方案同样适合于 $R^{1A}$-$R^{4A}$。

在这些一环戊二烯基配合物中，特别优选这样一些，其中

m 是 1，和

A 是 $NR^4R^5$、$PR^4R^5$、$OR^4$ 或 $SR^4$，优选是 $NR^4R^5$ 或 $PR^4R^5$，和

Z 是选自下述基团的二价桥



其中 $L^{2B}$ 相互独立为碳或硅，

$R^{1B}$-$R^{6B}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基

中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基或 $SiR^{7B}_3$，其中有机基团 $R^{1B}$-$R^{6B}$ 也可被卤素取代并且每两个成对或邻位的基团 $R^{1B}$-$R^{6B}$ 也可连接形成五-或六元环，和

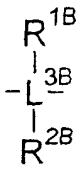
$R^{7B}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基或在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基并且每两个基团 $R^{7B}$ 也可连接形成五-或六元环。

上述对于 $R^{1B}$ - $R^{7B}$ 提到的方案和优选方案也适合于这些优选的一环戊二烯基配合物。由于易于制备的原因，优选 Z = $CH_2$、$SiMe_2$、CH=CH 或 1,2-亚苯基与 A = $NR^4R^5$ 或 $PR^4R^5$ 的组合。

进一步优选的是一环戊二烯基配合物，其中

A 表示未被取代的、被取代的或稠合的杂芳香环体系，和

Z 是



其中

$L^{3B}$ 相互独立为碳或硅，

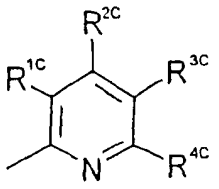
$R^{1B}$-$R^{2B}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基或 $SiR^{7B}_3$，其中有机基团 $R^{1B}$-$R^{2B}$ 也可被卤素取代并且每两个基团 $R^{1B}$-$R^{2B}$ 也可连接形成五-或六元环，和

$R^{7B}$ 相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基或在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基并且每两个基团 $R^{7B}$ 也可连接形成五-或六元环，和

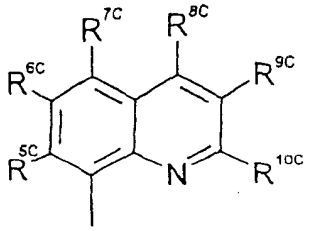
m 为 0 或 1。

上述对于 $R^{1B}$ - $R^{2B}$ 和 $R^{7B}$ 提到的方案和优选方案也适合于这些优选的一环戊二烯基配合物。

在这些优选的方案中，A 是未被取代的、被取代的或稠合的杂芳香环体系。其中优选容易得到并且便宜的体系，选自：



2-吡啶基



8-喹啉基

$R^{1C}$-$R^{10C}$相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有1至10个碳原子和在芳基中具有6至20个碳原子的烷基芳基或$SiR^{11C}_3$，其中有机基团$R^{1C}$-$R^{10C}$也可被卤素取代并且每两个邻位的基团$R^{1C}$-$R^{10C}$也可连接形成五-或六元环，和

$R^{11C}$相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基或在烷基中具有1至10个碳原子和在芳基中具有6至20个碳原子的烷基芳基并且每两个基团$R^{11C}$也可连接形成五-或六元环。

可能的取代基$R^{1C}$至$R^{10C}$是与对于$R^1$-$R^2$所述的相同的基团，其中两个邻位基团$R^{1C}$至$R^{10C}$也任选连接形成5-或6-元环并且也可被卤素如氟、氯或溴取代。优选的基团$R^{1C}$至$R^{10C}$是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、苄基、苯基、萘基、联苯基和蒽基。可能的Si-有机取代基特别是在烷基中具有1至10个碳原子的三烷基甲硅烷基，特别是三甲基甲硅烷基。

优选的Z和A的组合是A表示未被取代的或被取代的2-吡啶基，m等于1和Z等于$CH_2$、$CMe_2$或$SiMe_2$。

十分特别容易得到并因此是优选的一环戊二烯基配合物还有没有桥Z的那些，其中m等于0和A是未被取代的或被取代的8-喹啉基。在这些配合物中，$R^{5C}$-$R^{10C}$优选等于氢、或$R^{5C}$-$R^{9C}$为氢和$R^{10C}$为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、苄基、苯基、萘基、联苯基或蒽基。这些制备简单同时提供很好活性。

本发明的一环戊二烯基配合物可以单独或者与其它组分一起作为催化剂体系用于烯烃聚合。此外，已发现用于烯烃聚合的催化剂体系，其中包含

A) 至少一种本发明的一环戊二烯基配合物

B) 任选的有机或无机载体，

C) 任选一种或多种形成阳离子的化合物，

D) 任选一种或多种适合于烯烃聚合的催化剂，和

E) 任选一种或多种周期表第 1、2 或 13 族的金属化合物。

因此，可将多于一种本发明的一环戊二烯基配合物同时与一种或多种要聚合的烯烃接触。这样的优点是可以制备宽范围的聚合物。利用这种方法例如合成双峰产物。

为了使本发明的一环戊二烯基配合物在气相或悬浮聚合中应用，常常有利的是以固体形式应用金属茂，即将其负载于固体载体 B)上。此外，负载的一环戊二烯基配合物表现出高产率。因此，也可任选将本发明的一环戊二烯基配合物固定化在有机或无机载体 B)上并以负载的形式用于聚合。这是避免在反应器中沉积并能控制聚合物形态的常规方法。作为载体材料优选应用硅胶、氯化镁、氧化铝、中孔性的材料、硅铝酸盐、水滑石和有机聚合物如聚乙烯、聚丙烯或聚苯乙烯。

作为用于烯烃聚合的催化剂的固体载体材料 B)优选应用硅胶，因为由这种材料可以生产出适合于烯烃聚合的大小和结构的载体颗粒。已发现，通过喷雾干燥由小颗粒，即一次颗粒形成的球形附聚体特别有用。这种硅胶可在应用前干燥和/或煅烧。

同样优选的载体 B)是水滑石和煅烧的水滑石。在矿物学中，水滑石是一种天然的矿物，其理想分子式为

$$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \bullet 4H_2O$$

其结构衍生于水镁石 $Mg(OH)_2$。水镁石以层状结构结晶，其中金属离子位于两层紧密排列的氢氧根离子的八面体孔中，其中只有八面体孔的每个第二层被占据。在水滑石中，一些镁离子被铝离子置换，由此该层状包带有正电荷。该电荷被于层状之间与结晶水一起存在的阴离子补偿。

相应的层状结构不仅在镁-铝-氢氧化物中，而且常常存在于具有层状结构的下述通式的混合金属氢氧化物中

$$M(II)_{2x}^{2+}M(III)_2^{3+}(OH)_{4x+4} \cdot A_{2/n}^{n-} \cdot z\,H_2O$$

其中 M(II)是二价金属如 Mg、Zn、Cu、Ni、Co、Mn、Ca 和/或 Fe 和 M(III)是三价金属如 Al、Fe、Co、Mn、La、Ce 和/或 Cr，x 表示 0.5 至 10 的数字，变化间隔 0.5，A 表示填隙阴离子和 n 表示填隙阴离子

的电荷，可以是1至8，通常为1至4，和z为1至6的整数，特别是2至4的整数。可能的填隙阴离子是有机阴离子如醇盐阴离子、烷基醚硫酸根、芳基醚硫酸根或乙二醇醚硫酸根，无机阴离子如特别是碳酸根、碳酸氢根、硝酸根、氯化物、硫酸根或$B(OH)_4^-$或多氧金属阴离子如$Mo_7O_{24}^{6-}$或$V_{10}O_{28}^{6-}$。然而，也可以是多种这些阴离子的混合物。

因此，在本发明范围内应将所有这类层状结构的混合金属氧化物理解为水滑石。

通过煅烧，即加热可由水滑石制备煅烧所谓的水滑石，由此可特别地调节至希望的羟基含量。此外，也改变了晶体结构。本发明应用的煅烧的水滑石的制备通常在高于180℃进行。优选在250℃至1000℃并且特别是在400℃至700℃煅烧3至24小时。同时通入空气或惰性气体或者施加真空均可。

加热过程中，天然或合成的水滑石首先释放出水，即进行干燥。在进一步加热，即真正的煅烧过程中金属氢氧化物消去羟基和填隙阴离子转化成金属氧化物，其中在煅烧的水滑石中还可存在OH-基或填隙阴离子如碳酸根。其量度是烧失量。这是样品经历的重量损失，在两步中加热进行的，第一步是在干燥箱中于200℃加热30分钟，然后在Muffe炉中于950℃加热1小时。

因此，作为组分B)应用的煅烧的水滑石是二价-和三价金属M(II)和M(III)的混合氧化物，其中M(II)与M(III)的摩尔比一般为0.5至10，优选0.75至8并且特别是1至4。此外，还可存在通常水平的杂质，如Si、Fe、Na、Ca或Ti和氯化物和硫酸盐。

优选的煅烧的水滑石B)是其中M(II)为镁和M(III)为铝的混合氧化物。相应的铝-镁-混合氧化物可从Condea Chemie GmbH公司，Hamburg以商品名Puralox Mg得到。

此外优选其中的结构转变完全或几乎完全的煅烧的水滑石。煅烧，即结构转化可例如通过X-射线衍射谱确定。

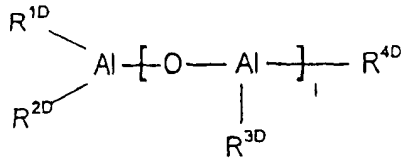
所用的水滑石、煅烧的水滑石或硅胶一般作为细分散的粉末形式应用，其平均粒径$d_{50}$为5至200μm，优选10至150μm，特别优选15至100 μm并且特别是20至70μm，并且通常具有0.1至10$cm^3/g$，优选0.2至5$cm^3/g$的孔体积，以及30至1000$m^2/g$，优选50至800$m^2/g$并且特别是100至600 $m^2/g$的比表面。本发明的一环戊二烯基配合物

优选的用量是使一环戊二烯基配合物在成品催化剂体系中的浓度为每克载体 B) 10 至 200μmol，优选 20 至 100μmol 并且特别优选 25 至 70μmol。

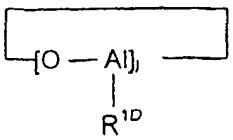
一些本发明的一环戊二烯基配合物仅有低的聚合活性，因此为了发挥良好的聚合活性将其与活化剂组分 C)接触。因此，该催化剂体系任选含有作为组分 C)的一种或多种形成阳离子的化合物，优选至少一种形成阳离子的化合物 C)。

能够与一环戊二烯基配合物 A)反应将其转化为阳离子化合物的合适的形成阳离子的化合物 C 例如是铝氧烷(Aluminoxans)类化合物、强的中性路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物或具有布朗斯台德酸阳离子的离子化合物。

可应用的铝氧烷例如是公开于 WO 00/31090 中的化合物。特别合适的是通式(F X)或(F XI)的开链或环状的铝氧烷化合物



(F X)



(F XI)

其中 $R^{1D}$-$R^{4D}$相互独立为 $C_1$-$C_6$-烷基，优选甲基、乙基、丁基或异丁基，和

l 表示 1 至 30 的整数，优选 5 至 25 的整数。

特别合适的铝氧烷化合物是甲基铝氧烷。

这些低聚铝氧烷化合物的制备一般通过三烷基铝溶液与水控制性反应。一般情况下，由此得到的低聚铝氧烷化合物为不同链长的混合物，这些分子可以是直链的或者环状的，所以 l 为平均值。铝氧烷化合物也可与其它金属烷基化物，通常与烷基铝混合存在。作为组分 C)合适的铝氧烷制品是可商购的。

此外，代替通式(F X)或(F XI)的铝氧烷化合物，也可应用修饰的铝氧烷作为组分 C)，其中部分烃基被氢原子、烷氧基、芳基氧基、甲硅烷氧基或酰胺基代替。

已经证明一环戊二烯基配合物 A)和铝氧烷化合物以下述量应用是有利的：铝氧烷化合物中的铝，包括任何仍以烷基铝形式存在的，与一环戊二烯基配合物 A)中的过渡金属的原子比例为 10 ： 1 至 1000 ： 1，优选 20 ： 1 至 500： 1 和特别是 30 ： 1 至 400 ： 1。

强的中性路易斯酸优选是通式(F XII)的化合物

$$M^{2D}X^{1D}X^{2D}X^{3D} \qquad (F\ XII)$$

其中

$M^{2D}$是周期表第 13 族的元素，特别是 B、Al 或 Ga，优选 B，

$X^{1D}$、$X^{2D}$和 $X^{3D}$表示氢、$C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_6$-$C_{15}$-芳基、在烷基中各具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中各具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、芳基烷基、卤代烷基或卤代芳基或氟、氯、溴或碘，特别是卤代芳基，优选表示五氟苯基。

其它强的中性路易斯酸的实例公开于 WO 00/31090 中。

特别适合作为组分 C)的是甲硼烷和环硼氧烷，如三烷基甲硼烷、三芳基甲硼烷或三甲基环硼氧烷。特别优选应用带有至少两个全氟代芳基的甲硼烷。特别优选通式(F XII)化合物，其中 $X^{1D}$、$X^{2D}$和 $X^{3D}$相同，优选三(五氟苯基) 甲硼烷。

适合作为形成阳离子的化合物 C)的强的中性路易斯酸还包括硼酸与两当量三烷基铝的反应产物或三烷基铝与两当量酸性氟代的，特别是全氟代的碳化合物如五氟苯酚或双-(五氟苯基)-硼酸(borinsäure)的反应产物。

具有路易斯酸阳离子的离子化合物合适的是通式(F XIII)的阳离子的盐类化合物

$$[((M^{3D})^{a+})Q_1Q_2...Q_z]^{d+} \qquad (F\ XIII)$$

其中

$M^{3D}$表示元素周期表第 1 至 16 族的元素，

$Q_1$至 $Q_z$表示带负电的简单基团，如 $C_1$-$C_{28}$-烷基、$C_6$-$C_{15}$-芳基、在芳基中各具有 6 至 20 个碳原子和在烷基中各具有 1 至 28 个碳原子的烷基芳基、芳基烷基、卤代烷基、卤代芳基、$C_3$-$C_{10}$-环烷基，其可任选被 $C_1$-$C_{10}$-烷基取代、卤素、$C_1$-$C_{28}$-烷氧基、$C_6$-$C_{15}$-芳基氧基、甲硅烷基或巯基，

a 表示 1 至 6 的整数，和

z 表示 0 至 5 的整数，

d 表示 a-z 之差，但是 d 大于或等于 1。

特别合适的阳离子是碳鎓阳离子、氧鎓阳离子和锍阳离子以及阳离子过渡金属配合物。特别可提及三苯基甲基阳离子、银阳离子和 1,1′-二甲基二茂铁基阳离子。优选的是它们具有非配位的反离子，特别是硼化合物如在 WO 91/09882 中提及的，优选四(五氟苯基)硼酸根。

具有非配位阴离子的盐也可通过混合硼化合物或铝化合物，例如烷基铝，和通过与硼化合物或铝化合物反应连接两个或多个硼-或铝原子的第二化合物，例如水，和与硼-或铝化合物形成离子化的离子化合物的第三化合物，例如三苯基氯甲烷制备。此外可加入同样与硼-或铝化合物反应的第四化合物，例如五氟苯酚。

具有布朗斯台德酸作为阳离子的离子化合物同样优选具有非配位的反离子。作为布朗斯台德酸特别优选质子化的胺-或苯胺衍生物。优选的阳离子是 N,N-二甲基苯铵、N,N-二甲基环己基铵和 N,N-二甲基苄基铵以及后两者的衍生物。

具有阴离子性硼杂环的化合物，如 WO 9736937 公开的也适合于作为组分 C)，特别是二甲基苯铵 boratabenzole 或三苯甲游基 boratabenzole。

优选的离子化合物 C)包含具有至少两个全氟代芳基的硼酸盐。特别优选 N,N-二甲基苯铵四-(五氟苯基)硼酸盐和特别是 N,N-二甲基-环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苄基铵四(五氟苯基)硼酸盐或三苯甲游基四(五氟苯基)硼酸盐。

两个或多个硼酸根阴离子也可相互连接，如在二阴离子 $[(C_6F_5)_2B-C_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$ 中或硼酸根阴离子可通过一个含有合适官能团的桥连接在载体表面上。

其它合适的形成阳离子的化合物 C)列于 WO 00/31090 中。

强的中性路易斯酸、具有路易斯酸阳离子的离子化合物或者具有布朗斯台德-酸作为阳离子的离子化合物的用量优选 0.1 至 20 当量，优选 1 至 10 当量，基于一环戊二烯基配合物 A)计。

合适的形成阳离子的化合物 C)还有硼-铝-化合物，如二[双(五氟苯基硼氧基)]甲基铝烷。相应的硼-铝-化合物例如公开于 WO 99/06414 中。

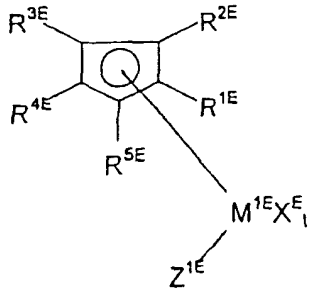
也可应用上述形成阳离子的化合物 C)的混合物。优选的混合物包含铝氧烷，特别是甲基铝氧烷，和离子化合物，特别是含有四(五氟苯基)硼酸盐-阴离子的化合物和/或强中性路易斯酸，特别是三(五氟苯基)甲硼烷。

优选一环戊二烯基配合物 A)和形成阳离子的化合物 C)都在溶剂中应用，其中优选具有 6 至 20 个碳原子的芳香烃，特别是二甲苯、甲苯、戊烷、己烷、庚烷或它们的混合物。

同样宽的产品特性(pektrum)可以通过应用本发明的一环戊二烯基配合物 A)与至少一种另外的适合于烯烃聚合的催化剂 D)联合达到。因此，在催化剂体系中可以应用一种或多种适合于烯烃聚合的催化剂作为任选组分 D)。可能的催化剂 D)特别是基于钛的经典的 Ziegler-Natta 催化剂和基于铬氧化物的经典的 Philips 催化剂。

可能的组分 D)原则上是所有含有有机基团的周期表第 3 至 12 族的过渡金属或镧系化合物，优选在 A)和任选的 B)和/或 E)存在下与组分 C)反应后形成对于烯烃聚合活性的催化剂。一般地，它们是其中至少一个单齿或多齿配体经 Sigma-或 Pi-键结合在中心原子上的化合物。合适的配体包括含有环戊二烯基的那些和不含环戊二烯基的那些。在 Chem. Rev. 2000, Vol. 100, Nr. 4 描述了许多适合于烯烃聚合的化合物 B)。此外，多环环戊二烯基配合物也适合于烯烃聚合。

特别合适的组分 D)还有含有至少一个环戊二烯基型-配体的那些，其一般被称为金属茂配合物。对此，特别适合的是通式 (F XIV) 的金属茂配合物




(F XIV)

其中取代基和符号具有下述含义:

$M^{1E}$是钛、锆、铪、钒、铌、钽、铬、 钼或钨以及周期表第 3 族和镧系的元素，

$X^{E}$表示氟、氯、溴、碘、氢、$C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_2$-$C_{10}$-烯基、$C_6$-$C_{15}$-芳基、

在烷基中具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、$-OR^{6E}$或$-NR^{6E}R^{7E}$，或两个基团 $X^E$形成被取代的或未被取代的二烯配体，特别是 1,3-二烯配体，和

t 为 1、2 或 3，并且 t 相应于 $M^{1E}$的价键取值，使通式(F XIV)的金属茂配合物不带电荷，

其中

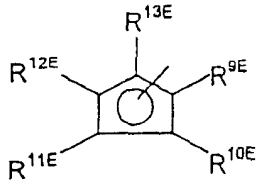
$R^{6E}$和 $R^{7E}$分别表示 $C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_6$-$C_{15}$-芳基、在烷基中各具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中各具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、芳基烷基、氟代烷基或氟代芳基，和

基团 $X^E$相同或不同并可任选相互连接，

$R^{1E}$至 $R^{5E}$表示氢、$C_1$-$C_{22}$-烷基、5-至 7-元环烷基或环烯基，其本身可被 $C_1$-$C_{10}$-烷基取代、$C_2$-$C_{22}$-烯基、$C_6$-$C_{22}$-芳基、烷基芳基或芳基烷基，其中两个邻位的基团也可一起表示 4 至 44 个碳原子的饱和或不饱和的环状基团，或 $Si(R^{8E})_3$，其中

$R^{8E}$可相同或不同，表示 $C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_3$-$C_{10}$-环烷基、$C_6$-$C_{15}$-芳基、$C_1$-$C_4$-烷氧基或 $C_6$-$C_{10}$-芳基氧基，和

$Z_{1E}$表示 $X^E$或



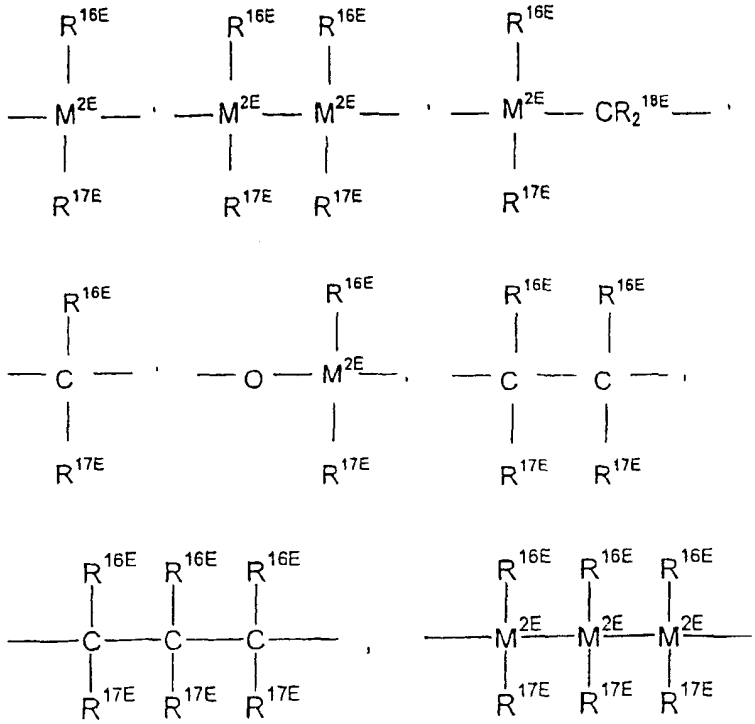

其中基团

$R^{9E}$至 $R^{13E}$分别表示氢、$C_1$-$C_{22}$-烷基、5-至 7-元环烷基或环烯基，其本身可被 $C_1$-$C_{10}$-烷基取代、$C_2$-$C_{22}$-烯基、$C_6$-$C_{22}$-芳基、烷基芳基或芳基烷基，其中两个邻位的基团也可一起形成含有 4 至 44 个碳原子的饱和或不饱和的环状基团，或 $Si(R^{14E})_3$，其中

$R^{14E}$相同或不同，分别表示 $C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_3$-$C_{10}$-环烷基、$C_6$-$C_{15}$-芳基、$C_1$-$C_4$-烷氧基或 $C_6$-$C_{10}$-芳基氧基，

或其中基团 $R^{4E}$和 $Z^{1E}$一起形成基团$-R^{15E}_v-A^{1E}-$，其中

$R^{15E}$ 表示

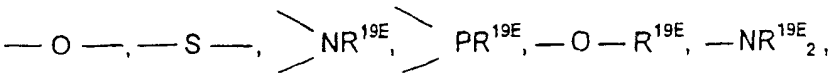


$=BR^{16E}$、$=BNR^{16E}R^{17E}$、$=AlR^{16E}$、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、$=SO_2$、$=NR^{16E}$、$=CO$、$=PR^{16E}$或$=P(O)R^{16E}$，其中

$R^{16E}$、$R^{17E}$和$R^{18E}$相同或不同并且各自表示氢原子、卤素原子、三甲基甲硅烷基、$C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_1$-$C_{10}$-氟代烷基、$C_6$-$C_{10}$-氟代芳基、$C_6$-$C_{10}$-芳基、$C_1$-$C_{10}$-烷氧基、$C_7$-$C_{15}$-烷基芳基氧基、$C_2$-$C_{10}$-烯基、$C_7$-$C_{40}$-芳基烷基、$C_8$-$C_{40}$-芳基烯基或 $C_7$-$C_{40}$-烷基芳基，或其中各两个邻位的基团与它们连接的原子一起形成具有 4 至 15 个碳原子的饱和或不饱和环，和

$M^{2E}$表示硅、锗或锡，优选硅，

$A^{1E}$表示



$-PR^{19E}_2$或未被取代的、被取代的或稠合的杂环环体系，其中

$R^{19E}$相互独立分别表示 $C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_6$-$C_{15}$-芳基、$C_3$-$C_{10}$-环烷基、$C_7$-$C_{18}$-烷基芳基或 $Si(R^{20E})_3$，

$R^{20E}$表示氢、$C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_6$-$C_{15}$-芳基，其本身可被 $C_1$-$C_4$-烷基取代或 $C_3$-$C_{10}$-环烷基，

v 表示 1 或在 $A^{1E}$表示未被取代的、被取代的或稠合的杂环环体系时，

也可为 0，

或者其中基团 $R^{4E}$ 和 $R^{12E}$ 一起形成基团-$R^{15E}$-。

优选通式(F XIV)中的基团 $X^E$ 相同并且优选为氟、氯、溴、$C_1$-$C_7$-烷基或芳烷基，特别是氯、甲基或苄基。

这类配合物的合成可以按照本身已知的方法进行，优选相应的取代的环烃阴离子与钛、锆、铪或铬的卤化物反应。

特别合适的化合物 D)的实例尤其是：二氯·二(环戊二烯基)合锆、二氯·二(五甲基环戊二烯基)合锆、二氯·二(甲基环戊二烯基)合锆、二氯二(乙基环戊二烯基)合锆、二氯·二(正丁基环戊二烯基)合锆、二氯·二(1-正丁基-3-甲基环戊二烯基)-合锆、二氯·二(茚基)合锆、二氯·二(四氢茚基)合锆和二氯·二(三甲基甲硅烷基环戊二烯基)合锆以及相应的二甲基合锆化合物。

此外，优选以外消旋或者假外消旋形式的桥接的双-茚基-配合物作为组分 D)，其中假外消旋形式是指这样的配合物，其中当不考虑配合物的其它所有取代基时，两个茚基-配体相互之间以外消旋排列。

特别合适的催化剂 D)的其它实例特别是二氯·二甲基硅烷二基二(环戊二烯基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(茚基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(四氢茚基)合锆、二氯·亚乙基二(环戊二烯基)合锆、二氯·亚乙基二(茚基)合锆、二氯·亚乙基二(四氢茚基)合锆、二氯·四甲基亚乙基-9-芴基环戊二烯基合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(3-叔丁基-5-乙基环戊二烯基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(2-甲基茚基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(3-甲基-5-甲基环戊二烯基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(3-乙基-5-异丙基环戊二烯基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(2-乙基茚基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(2-乙基-4,5-苯并茚基)合锆、二氯·甲基苯基硅烷二基二(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆、二氯·甲基苯基硅烷二基二(2-乙基-4,5-苯并茚基)合锆、二氯·二苯基硅烷二基二(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(2-甲基-4-苯基-茚基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(2-乙基-4-苯基-茚基)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(2-甲基-4-(1-萘基)-茚基)-合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(2-乙基-4-(1-萘基)-茚基)合锆、二

氯·二甲基硅烷二基二(2-丙基-4-(1-萘基)茚基)合锆和二氯·二甲基硅烷二基二(2-异丁基-4-(1-萘基)-茚基)合锆，其中这些配合物优选以外消旋形式应用。

相应的制备方法特别是描述于 Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 中。

此外，优选的组分D)是其中的基团$R^{4B}$和$Z^{1B}$一起形成基团$-R^{15B}-A^{1B}-$的那些。

在$A^{1B}$表示-O-、-S-、$-NR^{19B}-$和$-PR^{19B}-$时，$M^{1B}$优选是钛，特别优选其中氧化态为+4 的钛。对此，特别合适的配合物 D)是二氯·二甲基硅烷二基-(四甲基环戊二烯基)(苄基氨基)合钛、二氯·二甲基硅烷二基(四甲基-环戊二烯基)(叔丁基-氨基)合钛、二氯·二甲基硅烷二基-(四甲基环戊二烯基)-(金刚烷基)合钛或二氯·二甲基硅烷二基(茚基)(叔丁基-氨基)合钛。

当$A^{1B}$为$-O-R^{19B}$、$-NR^{19B}_2$、$-PR^{19B}_2$或未被取代、被取代或稠合的杂环或杂芳环体系时，$M^{1B}$优选钛或铬，其中特别优选氧化态+3 或+4 的钛和优选氧化态+3 的铬。

在优选的实施方案中，$A^{1B}$为未被取代的、被取代的或稠合的杂芳香环体系和$M^{1B}$为铬。十分特别优选$A^{1B}$为未被取代的或被取代的，例如被烷基取代的，特别是在 8-位连接的喹啉基，例如 8-喹啉基、8-(2-甲基喹啉基)、8-(2,3,4-三甲基喹啉基)、8-(2,3,4,5,6,7-六甲基喹啉基，v 为 0 和$M^{1B}$为铬。优选的这类催化剂 D)是二氯·1-(8-喹啉基)-2-甲基-4-甲基环戊二烯基合铬(III)、二氯·1-(8-喹啉基)-3-异丙基-5-甲基环戊二烯基合铬(III)、二氯·1-(8-喹啉基基)-3-叔丁基-5-甲基环戊二烯基合铬(III)、二氯·1-(8-喹啉基)-2,3,4,5-四甲基环戊二烯基合铬(III)、二氯·1-(8-喹啉基)四氢茚基合铬(III)、二氯·1-(8-喹啉基)茚基合铬(III)、二氯·1-(8-喹啉基)-2-甲基茚基合铬(III)、二氯·1-(8-喹啉基)-2-异丙基茚基合铬(III)、二氯·1-(8-喹啉基)-2-乙基茚基合铬(III)、二氯·1-(8-喹啉基)-2-叔丁基茚基合铬(III)、二氯·1-(8-喹啉基)苯并茚基合铬(III)、二氯·1-(8-喹啉基)-2-甲基苯并茚基合铬(III)、二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-甲基-4-甲基环戊二烯基合铬(III)、二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-2,3,4,5-四甲基环戊二烯基合铬(III)、二氯·1-(8-(2-

甲基-喹啉基))四氢茚基合铬(III)、二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))茚基合铬(III)、二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-甲基茚基合铬(III)、二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-异丙基-茚基合铬(III)、二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-2-乙基茚基合铬(III)、二氯·1-(8-(甲基喹啉基))-2-叔丁基茚基合铬(III)、二氯·1-(8-(2-甲基喹啉基))-苯并茚基-合铬(III)或二氯·1-(8- (2-甲基喹啉基))-2-甲基苯并茚基合铬(III)。

这类官能的环戊二烯基-配体的制备是很久以来已知的。这些配体的各种合成路线例如描述于 M. Enders 等的 Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 或 P. Jutzi 和 U. Siemeling 的 J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 中。

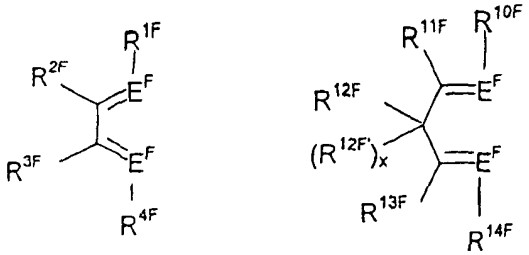
所述金属配合物，特别是铬配合物可通过简单方式由相应的金属盐如金属氯化物与配体阴离子反应制备(例如类似于 DE-A-19710615 的实施例)。

此外，合适的催化剂 D)是具有至少一个配体的金属茂，所述配体由环戊二烯基或具有稠合的杂环的杂环戊二烯基形成，其中杂环优选是芳香性的并含有氮和/或硫。这类化合物例如描述于 WO 98/22486 中。它们尤其是二氯·二甲基硅烷二基-(2-甲基-4-苯基-茚基)-(2,5-二甲基-N-苯基-4-氮杂-并环戊二烯)合锆、二氯·二甲基硅烷二基二(2-甲基-4-苯基-4-氢薁基(hydroazulenyl))合锆或二氯·二甲基硅烷二基二(2-乙基-4-苯基-4-氢薁基)合锆。

此外，合适的催化剂 D)是亚氨基铬化合物，其中作为结构特征，铬带有至少一个亚氨基。这些化合物和其制备例如描述于 WO 01/09148 中。

其它合适的组分 D)是过渡金属配合物，其具有三齿大环配体，特别是被取代的和未被取代的 1,3,5-三氮杂环己烷类和 1,4,7-三氮杂环壬烷类。在这种类型的催化剂中，优选的同样是铬配合物。优选的这类催化剂是三氯·[1,3,5-三(甲基)-1,3,5-三氮杂环己烷]合铬、三氯·[1,3,5-三(乙基)-1,3,5-三氮杂环己烷]合铬、三氯·[1,3,5-三(辛基)-1,3,5-三氮杂环己烷]合铬、三氯·[1,3,5-三(十二烷基)-1,3,5-三氮杂环己烷]-合铬和三氯·[1,3,5-三(苄基)-1,3,5-三氮杂环己烷]合铬。

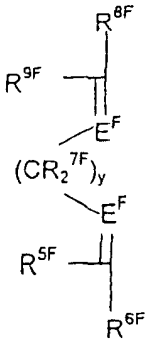
此外，合适的催化剂 D)例如是具有至少一个通式 F XV 至 F XIX 的配体的过渡金属配合物



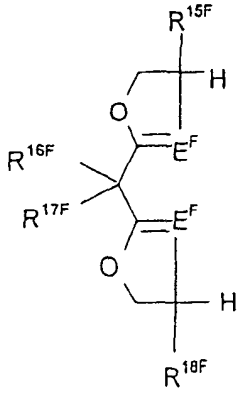
F-XV



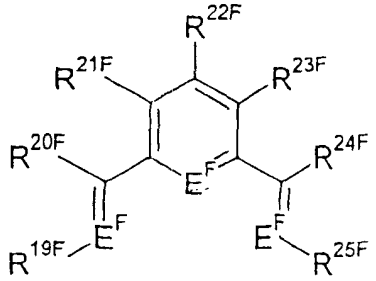
F-XVI



F-XVII



F-XVIII



F-XIX

其中过渡金属选自 Ti、Zr、Hf、Sc、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Pd、Pt 或稀土金属元素。优选具有镍、铁、钴和钯作为中心金属的化合物。

$E^F$是元素周期表第 15 族的化合物，优选 N 或 P，其中特别优选 N。分子中的两个或三个原子 $E^F$可以相同或不同。

基团 $R^{1F}$至 $R^{25F}$，它们在配体体系 F-XV 至 F-XIX 中可以相同或不同，并且是下述基团：

$R^{1F}$和 $R^{4F}$相互独立表示烃基或被取代的烃基，优选其中与元素 $E^F$邻位的碳原子至少与两个碳原子相连的烃基，

$R^{2F}$和 $R^{3F}$相互独立表示氢、烃基或被取代的烃基，其中 $R^{2F}$和 $R^{3F}$也可一起形成环体系，其中也可存在一个或多个杂原子，

$R^{6F}$和 $R^{8F}$相互独立表示烃基或被取代的烃基，

$R^{5F}$和 $R^{9F}$相互独立表示氢、烃基或被取代的烃基，

其中 $R^{6F}$和 $R^{5F}$或 $R^{8F}$和 $R^{9F}$也可一起形成环体系，

$R^{7F}$相互独立表示氢、烃基或被取代的烃基，其中两个 $R^{7F}$也可一起形成

环体系，

$R^{10F}$和$R^{14F}$相互独立表示烃基或被取代的烃基，

$R^{11F}$、$R^{12F}$、$R^{12F'}$和$R^{13F}$相互独立表示氢、烃基或被取代的烃基，其中两个或多对成对或邻位的基团$R^{11A}$、$R^{12A}$、$R^{12A'}$和$R^{13A}$也可一起形成环体系，

$R^{15F}$和$R^{18F}$相互独立表示氢、烃基或被取代的烃基，

$R^{16F}$和$R^{17F}$相互独立表示氢、烃基或被取代的烃基，

$R^{19F}$和$R^{25F}$相互独立表示$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有1至10个碳原子和在芳基中具有6至20个碳原子的烷基芳基，其中有机基团$R^{19F}$和$R^{25F}$也可被卤素取代，

$R^{20F}$-$R^{24F}$相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基、在烷基中具有1至10个碳原子和在芳基中具有6至20个碳原子的烷基芳基、或$SiR^{26F}_3$，其中有机基团$R^{20F}$-$R^{24F}$也可被卤素取代并且每两个邻位的基团$R^{20F}$-$R^{24F}$也可连接形成五-或六元环，和

$R^{26F}$相互独立为氢、$C_1$-$C_{20}$-烷基、$C_2$-$C_{20}$-烯基、$C_6$-$C_{20}$-芳基或在烷基中具有1至10个碳原子和在芳基中具有6至20个碳原子的烷基芳基并且每两个基团$R^{26F}$也可连接形成五-或六元环，

x表示0或1，当x表示0时，F-XVI带负电，和

y表示1-4的整数，优选2或3。

特别合适的是具有Fe、Co、Ni、Pd或Pt作为中心金属和式F-XV配体的过渡金属配合物。特别优选Ni或Pd的二亚胺配合物，例如：二氯·二(2,6-二-异丙基-苯基)-2,3-二甲基-二氮杂丁二烯-合钯、二氯·二(二-异丙基-苯基)-2,3-二甲基-二氮杂丁二烯-合镍、二甲基·二(2,6-二-异丙基-苯基)-二甲基二氮杂丁二烯--合钯、二甲基·二(2,6-二-异丙基-苯基)-2,3-二甲基-二氮杂丁二烯-合镍、二氯·二(2,6-二甲基-苯基)-2,3-二甲基-二氮杂丁二烯-合钯、二氯·二(2,6-二甲基-苯基)-2,3-二甲基-二氮杂丁二烯-合镍、二甲基·二(2,6-二甲基-苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯-合钯、二甲基·二(2,6-二甲基-苯基)-2,3-二甲基-二氮杂丁二烯-合镍、二氯·二(2-甲基-苯基)-2,3-二甲基-二氮杂丁二烯-合钯、二氯·二(2-甲基苯基)-2,3-二甲基-二氮杂丁二烯-合镍、二甲基·二(2-甲基-苯基)-2,3-二甲基二氮杂丁二烯-合钯、二甲基·二(2-甲基-苯基)-2,3-二甲基-二氮杂丁二烯-合

镍、二氯·二苯基-2,3-二甲基-二氮杂丁二烯-合钯、二氯·二苯基-2,3-二甲基二氮杂丁二烯-合镍、二甲基·二苯基-2,3-二甲基-二氮杂丁二烯-合钯、二甲基·二苯基-2,3-二甲基二氮杂丁二烯-合镍、二氯·二(2,6-二甲基-苯基)-氮杂环烷(azanaphten)合钯、二氯·二(2,6-二甲基-苯基)-氮杂环烷-合镍、二甲基·二(2,6-二甲基苯基)-氮杂环烷-合钯、二甲基·二(2,6-二甲基-苯基)-氮杂环烷-合镍、二甲基·二(2,6-二甲基-苯基)-氮杂环烷-合镍、二氯·1,1′-联吡啶基-合钯、二氯·1,1′-联吡啶基-合镍、二甲基·1,1′-联吡啶基-合钯、二甲基·1,1′-联吡啶基-合镍。

特别合适的化合物F-XIX描述于J. Am. Chem. Soc. 120, 4049页开始(1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849和WO 98/27124中的那些。在F-XIX中$R^{19F}$和$R^{25F}$优选是苯基、萘基、联苯基、蒽基、邻-、间-、对甲基苯基、2,3-、2,4-、2,5-或2,6-二甲基苯基、-二氯苯基、或-二溴苯基、2-氯-6-甲基苯基、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-或3,4,5-三甲基苯基，特别是2,3-或2,6-二甲基苯基、-二异丙基苯基、-二氯苯基、或-二溴苯基和2,4,6-三甲基苯基。同时$R^{20F}$和$R^{24F}$优选是氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、苄基或苯基，特别是氢或甲基。$R^{21F}$和$R^{23F}$优选是氢和$R^{22F}$优选是氢、甲基、乙基或苯基，特别是氢。优选配体F-XIX与过渡金属Fe、Co或Ni，特别是Fe的配合物。特别优选二氯·2,6-二乙酰基吡啶二(2,4-二甲基苯基亚胺)合铁、二氯·2,6-二乙酰基吡啶二(2,4,6-三甲基苯基亚胺)合铁、二氯·2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯-6-甲基苯基)合铁、二氯·2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯基亚胺)合铁、二氯·2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯基亚胺)合铁、二氯·2,6-吡啶二甲醛二(2,6-二异丙基苯基亚胺)合铁、二氯·2,6-二乙酰基吡啶二(2,4-二甲基苯基亚胺)合钴、二氯·2,6-二乙酰基吡啶二(2,4,6-三甲基苯基亚胺)合钴、二氯·2,6-二乙酰基吡啶二(2-氯-6-甲基苯基)合钴、二氯·2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二异丙基苯基亚胺)合钴、二氯·2,6-二乙酰基吡啶二(2,6-二氯苯基亚胺)合钴和二氯·2,6-吡啶二甲醛二(2,6-二异丙基苯基亚胺)合钴。

也可应用亚氨基酚盐-配合物作为催化剂D)，其中的配体例如由被

取代的或未被取代的水杨醛和伯胺，特别是被取代的或未被取代的芳基胺反应制备。具有 Pi-配体的过渡金属配合物也可用作催化剂 D)，其中在Pi-体系中含有一个或多个杂原子，如 boratabenzol 配体，吡咯基阴离子或 Phospholyl 阴离子。

通过这类组分 A)和 D)的组合，可以例如制备双峰产物或就地产生共聚单体。对此优选在至少一种用于烯烃聚合的常规催化剂 D)和任选一种或多种形成阳离子的化合物 C)存在下应用至少一环戊二烯基配合物 A)。取决于催化剂组合 A)和 D)，一种或多种形成阳离子的化合物是有利的。聚合催化剂 D)同样可以被负载并且可同时应用或者以任意顺序与本发明的配合物 A)一起应用。作为组分 D)也可应用各种催化剂的混合物。

此外，所述催化剂体系还可以含有通式(F-XX)的金属化合物作为附加组分 E)

$$M^{G}(R^{1G})_{rG}(R^{2G})_{sG}(R^{3G})_{tG} \qquad (F\text{-}XX)$$

其中

$M^{G}$表示 Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、硼、铝、镓、铟或铊，

$R^{1G}$表示氢、$C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_6$-$C_{15}$-芳基、在烷基中各具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中各具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基或芳基烷基，

$R^{2G}$和 $R^{3G}$表示氢、卤素、$C_1$-$C_{10}$-烷基、$C_6$-$C_{15}$-芳基、在烷基中各具有 1 至 10 个碳原子和在芳基中各具有 6 至 20 个碳原子的烷基芳基、芳基烷基或烷氧基，

$r^{G}$表示 1 至 3 的整数，和

$s^{G}$和 $t^{G}$表示 0 至 2 的整数，其中 $r^{G}+s^{G}+t^{G}$之和相应于 $M^{G}$的化合价，

其中组分 E)与组分 C)不同。也可应用各种式(F-XX)金属化合物的混合物。

通式(F-XX)金属化合物中优选这样的化合物，其中

$M^{G}$为锂、镁或铝 ，和

$R^{2G}$和 $R^{3G}$表示 $C_1$-$C_{20}$-烷基。

特别优选的式(F-XX)金属化合物是甲基锂、乙基锂、正丁基锂、氯化甲基镁、溴化甲基镁、氯化乙基镁、溴化乙基镁、氯化丁基镁、

二甲基镁、二乙基镁、二丁基镁、正丁基-正辛基镁、正丁基-正庚基-镁，特别是正丁基-正辛基镁、三-正己基-铝、三-异丁基-铝、三-正丁基铝、三乙基铝、氯化二甲基铝、氯化二甲基铝、二氯化甲基铝、倍半氯化甲基铝、氯化二乙基铝和三甲基铝和它们的混合物。也可应用烷基铝化物与醇的部分水解产物。

如果应用金属化合物 E)，其在催化剂体系中的优选用量为使来自式(F-XX)的 $M^6$ 与来自一环戊二烯基化合物 A)的过渡金属的摩尔比为 2000:1 至 0.1:1，优选 800:1 至 0.2:1 和特别优选 100:1 至 1:1。

为了制备本发明的催化剂体系，优选通过物理吸附或化学反应，即通过反应基团将组分共价结合在载体表面上，在载体 B)上固定至少一种组分 A)以及 C)。载体组分 B)、组分 A)和任选组分 C)的加入顺序是任意的。组分 A)和 C)可相互独立或者同时或者以预混物的形式加到 B)中。在各个步骤之后，可用合适的惰性溶剂如脂肪或芳香烃洗涤固体。

在优选的实施方案中，将一环戊二烯基配合物 A)在合适的溶剂中与形成阳离子的化合物 C)接触，常常得到可溶性的反应产物、加合物或混合物。然后将如此得到的制品与任选预处理的载体 B)接触并部分或全部除去溶剂。这样优选得到自由流动的粉末形式的固体。上述方法的工业应用的实例描述于 WO 96/00243、WO 98/40419 或 WO 00/05277 中。另一优选的实施方案包括首先将形成阳离子的化合物 C)负载于载体 B)上，然后将该负载的形成阳离子的化合物与一环戊二烯基配合物 A)接触。

同样可以任意的顺序将组分 D)与组分 A)和任选的 B)、C)和 E)反应。优选先将 D)与组分 C)接触，然后如上述方法与组分 A)和 B)和可能的其它的 C)接触。在另一优选的实施方案中，如上述由组分 A)、B)和 C)制备催化剂固体并在开始或者聚合前不久与组分 E)接触。优选先将 E)与待聚合的α-烯烃接触，然后加入如上述由组分 A)、B)和 C)制备的催化剂固体。

对此，可将一环戊二烯基配合物 A)在与待聚合的烯烃接触前或后与组分 C)和/或 D)接触。在与烯烃混合前用一种或多种组分 C)预活化和在该混合物与烯烃接触后再加入相同或其它的组分 C)和/或 D)都是可以的。预活化一般在 10-100℃，优选 20-80℃温度下进行。

此外，也可以首先使催化剂体系与α-烯烃，优选直链 $C_2$-$C_{10}$-1-烯烃并且特别是与乙烯或丙烯预聚合，在真正的聚合中应用得到的预聚合的催化剂固体。在预聚合中应用的催化剂固体与待聚单体的重量比一般为 1:0.1 至 1:1000，优选 1:1 至 1:200。

此外，在制备催化剂体系过程中或在制备之后，可加入少量烯烃，优选α-烯烃，例如乙烯基环己烷、苯乙烯或苯基二甲基乙烯基硅烷作为改性组分、抗静电剂或合适的惰性化合物如蜡或油作为添加剂。添加剂与过渡金属化合物 B)的摩尔比一般为 1:1000 至 1000:1，优选 1:5 至 20:1。

本发明的催化剂体系适合用于烯烃聚合并且特别是用于α-烯烃，即具有端双键的烃的聚合。合适的单体可包括官能化的烯属不饱和化合物如丙烯醛、丙烯酸或甲基丙烯酸的酯-或酰胺衍生物，例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或丙烯腈或乙烯基酯，例如乙酸乙烯酯。优选应用非极性的烯属化合物，其中可包括被芳基取代的α-烯烃。特别优选的α-烯烃是直链或支化的 $C_2$-$C_{12}$-1-烯烃，特别是直链 $C_2$-$C_{10}$-1-烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯或支化的 $C_2$-$C_{10}$-1-烯烃，如 4-甲基-1-戊烯，共轭的和非共轭的二烯烃如 1,3-丁二烯、1,5-己二烯或 1,7-辛二烯或乙烯基芳族化合物如苯乙烯或被取代的苯乙烯。也可聚合各种不同α-烯烃的混合物。优选聚合至少一种选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯和 1-癸烯的烯烃。

合适的烯烃还包括其中的双键是环结构的一部分的那些，并且含有一个或多个环体系。对此的实例是环戊烯、环己烯、降冰片烯、四环十二烯或甲基降冰片烯或二烯烃如 5-乙亚基-2 降冰片烯、降冰片二烯或乙基降冰片二烯。

也可以聚合两种或多种烯烃的混合物。与某些已知的铁-和钴配合物相反，本发明的一环戊二烯基配合物即使对较高级α-烯烃也表现出良好的聚合活性，因此特别强调其对于共聚的适用性。特别是本发明的一环戊二烯基配合物可用于乙烯或丙烯的聚合或共聚。作为乙烯聚合的共聚单体，优选应用 $C_3$-$C_8$-α-烯烃，特别是 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和/或 1-辛烯。优选应用具有至少 50mol-%乙烯单体的混合物。优选在丙烯聚合中的共聚单体是乙烯和/或丁烯。

所述聚合可按照已知方式在用于烯烃聚合的常规反应器中，在本体中、在悬浮体中、在气相中或在超临界介质中进行。可以在一个或多个步骤中分批进行或优选连续进行。在管式反应器或高压釜中的高压聚合方法、溶液方法、悬浮体方法、搅拌下的气相方法或气相硫化床方法也是可能的。

所述聚合通常在-60 至 350℃温度和 0.5 至 4000 bar 压力下进行，平均停留时间 0.5 至 5 小时，优选 0.5 至 3 小时。实施聚合有利的压力和温度范围很大程度上取决于聚合方法。在通常压力为 1000－4000 bar，特别是 2000－3500 bar 的高压聚合方法中，一般也设置高的聚合温度。对于这种高压聚合方法有利的温度为 200－320℃，特别是 220－290℃。在低压聚合方法中，一般将温度设定为至少低于聚合物软化点数度。在这种聚合方法中，特别是将聚合温度设定为 50－180℃，优选 70－120℃。在悬浮聚合中，聚合通常在悬浮介质中进行，介质优选为惰性烃，如异丁烷或也可为单体本身。聚合温度一般为-20 至 115℃，压力一般为 1 至 100 bar。悬浮体的固体含量一般为 10 至 80 %。既可不连续进行，例如在搅拌压热釜中，也可连续进行，例如在管式反应器，优选在环管反应器(Schleifenreaktoren)中进行。特别是可按照 Phillips-PF-方法，如在 US-A 3 242 150 和 US-A 3 248 179 中所述进行。气相聚合一般在 30 至 125℃进行。

在上述聚合方法中，优选气相聚合，特别是在气相硫化床反应器中，溶液聚合以及悬浮聚合，特别是在环管反应器和搅拌釜反应器中。气相聚合也可以所谓的冷凝(condensed)或超冷凝模式进行，其中部分循环气体被冷却至露点以下并作为两相混合物返回反应器中。各种聚合方法或者同种聚合方法也可选择性相互串接并因此形成聚合级联。此外，在聚合过程中也可应用分子量调节剂，例如氢或常规添加剂如抗静电剂。

通过本发明的方法可以制备烯烃聚合物。本文所用术语聚合既包括聚合也包括低聚，即通过这些方法可以制备分子量 $M_w$ 为约 56 至 3000000 的低聚物和聚合物。

由于其良好的机械性能，应用本发明的催化剂体系制备的烯烃聚合物特别适合用于制备薄膜、纤维和模制体。

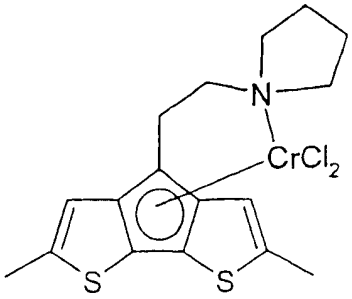
本发明的催化剂体系的特征在于它们在烯烃聚合中具有很高的产

率，在聚合后的聚合物后处理中具有优势并且在聚合物中明显少地出现与催化剂残留有关的问题。应用本发明的催化剂体系制备的聚合物优选适用于需要高纯度产品的领域。此外，本发明的催化剂体系还在铝氧烷与有机过渡金属化合物的比例相当低的情况下具有很好的活性。

实施例

实施例 1

1-吡咯烷-2-[(2,5-二甲基-噻吩并[3′,2′:3,4]环戊二烯并[1,2-b]噻吩-7-基)乙烷]二氯合铬




a) 配体体系 1-吡咯烷-2-[(2,5-二甲基-7H-噻吩并[3′,2′:4,5]环戊二烯并[b]噻吩]乙烷的制备

将 0.95 g (4.5 mmol) 2,5-二甲基-7H-噻吩并[3′,2′:3,4]环戊二烯并[1,2-b]噻吩在 50 ml 乙醚中的溶液冷却至-78℃并在该温度下与 2.8 ml (4.5mmol) 1.6M 正丁基锂的己烷溶液混合，慢慢将如此得到的悬浮体温热至室温并在室温下继续搅拌 45 分钟。然后再将反应混合物冷却至-78℃并在该温度下滴加 0.6 g (4.5mmol) 1-氯-2-(1-吡咯基)乙烷在 20 ml 乙醚中的溶液，然后慢慢将如此得到的反应混合物温热至室温并在室温下继续搅拌 12 小时。

在室温下，向如此得到的悬浮体中加入 2.8 ml 1.6 M 正丁基锂的己烷溶液 (相当于 4.5mmol 正丁基锂)，由此形成沉淀。将沉淀分离出，用己烷洗涤两次。其可直接用于与三氯化铬反应或水解得到配体。对此，将该沉淀与 30 ml 氯化铵水溶液混合，向该混合物中加入 50ml 乙醚并分出有机相。水相再各用 50 ml 乙醚萃取两次并合并有机相。用 50 ml 水洗涤合并的有机相，经硫酸镁干燥，然后经短的硅胶柱过滤。除去溶剂并在真空下干燥得到 1.14 g (收率 84%) 的配体，为红棕色油状物。

1-吡咯烷-2-[(2,5-二甲基-7H-噻吩并[3′,2′:4,5]环戊二烯并[b]噻吩]-乙烷的 NMR-数据

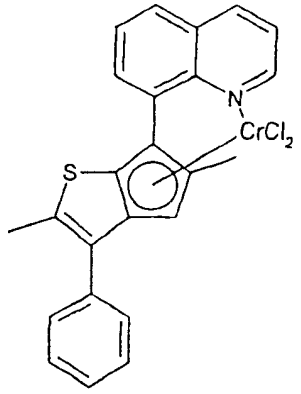
$^1$H-NMR ($CDCl_3$, 25℃, δ): 6.76 (q, 2H), 3.95 (t, 1H), 2.68 (m, 2H), 2.62 (m, 4H), 2.55 (s, 6H), 2.10 (q, 2H), 1.83 (m, 4H)。

b) 二氯·2-吡咯烷-1-[2-(2,5-二甲基-噻吩并[3′,2′:4,5]环戊二烯并[b]噻吩-7-基)乙烷]合铬制备

在-78℃下，向 1.0 g (3.3mmol) 1-吡咯烷-2-[(2,5-二甲基-7H-噻吩并[3′,2′:4,5]环戊二烯并[b]噻吩-7-基)乙烷在 50 ml 甲苯中的溶液中加入 2.1 ml 1.6 M 正丁基锂的己烷溶液。然后慢慢将如此得到的反应混合物温热至室温并在室温下继续搅拌 5 小时。再将反应混合物冷却至-78℃并滴加 1.3 g (3.3mmol) $CrCl_3x3THF$。慢慢将如此得到的反混合物温热至室温并在室温下继续搅拌 1 小时，然后在 50℃搅拌 1 小时。过滤该溶液除去不溶性成分并除去溶剂直至体积剩下 10 ml。将该浓溶液冷却至-30℃，1 天后过滤形成的沉淀，用冷的甲苯洗涤并干燥，分离出 0.61g 铬配合物。

实施例 2

二氯·6-(8-喹啉基)-2,5-二甲基-3-苯基-[环戊二烯并[b]噻吩]合铬的制备




a) 配体 6-(8-喹啉基)-2,5-二甲基-3-苯基-[4-H-环戊二烯并[b]噻吩]的制备

将 1.16 g 8-溴喹啉 (5.6mmol) 在 15 ml THF 中的溶液冷却至-80℃并与 3.5 ml 1.6 M 正丁基锂的己烷溶液 (5.6mmol) 混合，然后在-80℃继续搅拌该形成的反应混合物 20 分钟，然后加入 1.35 g

4,5-二氢-2,5-二甲基-2-苯基-(环戊二烯并[b]噻吩-6-酮)(5.6mmol)在5ml THF中的溶液。慢慢将如此得到的反应混合物温热至室温并在室温下继续搅拌10小时。将如此得到的混合物倒入冰水中，水相用30ml二氯甲烷萃取，经硫酸镁干燥，然后除去溶剂，得到1.1g棕色油状物(一种醇)。将该油状物与0.3g碘和50 ml苯混合，将如此得到的混合物加热回流0.5小时，冷却至室温后用碳酸钠溶液洗涤该混合物，经硫酸镁干燥并除去溶剂，将该产物进行硅胶柱色谱纯化，用甲苯/乙酸乙酯1/1洗脱，得到0.96 g配体(基于8-溴喹啉收率为48 %)。

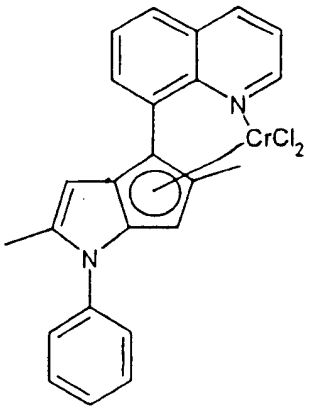
配体的$^{1}$H-NMR (CDCl$_3$)：9.03 (m, 1H)；8.26 (m, 1H)；7.98 (m, 1H)；7.81 (m, 1H)；7.65 (m, 1H)；7.50-7.30 (m, 6H)；3.48 (s, 2H)；2.50 (s, 3H)；2.17 (s, 3H)。

b) 二氯·6-(8-喹啉基)-2,5-二甲基-3-苯基-[环戊二烯并[b]噻吩]合铬的制备

在-30℃下，向0.73 g (2.1mmol) 6-(8-喹啉基)-2,5-二甲基-3-苯基-[4-H-环戊二烯并[b]噻吩]在20 ml乙醚中的溶液中加入1.4 ml 1.6 M甲基锂的乙醚溶液。然后慢慢将如此得到的反应混合物温热至室温并在室温下继续搅拌1小时。将反应混合物冷却至-70℃，加入0.86 g (2.3mmol) CrCl$_3$x3THF。慢慢将如此得到的反应混合物温热至室温并在室温下继续搅拌6小时，然后加入50 ml二氯甲烷。过滤该溶液除去不溶性成分并除去溶剂直至体积剩下3 ml。将该浓溶液冷却至-30℃，1天后过滤形成的沉淀，用冷的乙醚洗涤并干燥，分离出0.22 g铬配合物 (21%)。

实施例 3

二氯·4-(8-喹啉基)-2,5-二甲基-1-苯基-[环戊二烯并[b]吡咯]合铬的制备




a) 配体体系 4-(8-喹啉基)-2,5-二甲基-7-H-1-苯基-[环戊二烯并[b]吡咯]的制备

将 10.4 g 8-溴喹啉 (50 mmol)在 100 ml THF 中的溶液冷却至-80℃并与 20 ml 2.5 M 正丁基锂的己烷溶液 (50 mmol) 混合，然后在-80℃继续搅拌该形成的反应混合物 15 分钟，然后加入 11.3 g 5,6-二氢-2,5-二甲基-1-苯基-(环戊二烯并[b]吡咯-4-酮) (50mmol)在 30 ml THF 中的溶液。慢慢将如此得到的反应混合物温热至室温，然后加热回流 3 小时。将如此得到的混合物冷却至室温，然后与冰混合，用盐酸调节 pH 至约 1，分出有机相，水相用氨溶液调至 pH 约 9，用乙醚萃取，合并的有机相经硫酸镁干燥，然后除去溶剂。将如此得到的产物与盐酸混合至 pH 0，加热混合物回流 2 小时。中和并经后处理得到 10.9 g 配体。

b) 二氯·4-(8-喹啉基)-2,5-二甲基-1-苯基-[环戊二烯并[b]吡咯]合铬的制备

向存在于 60 ml THF 中的 0.13 g (3.1mmol) 氢化钾中加入 1.0 g (3 mmol) 4-(8-喹啉基)-2,5-二甲基-7-H-1-苯基-[环戊二烯并[b]吡咯，然后在室温下继续搅拌该混合物 1 小时，加入 1.12 g (3mmol) $CrCl_3x3THF$，继续在室温下搅拌该混合物 15 小时，然后加入 50 ml 二氯甲烷，从该溶液中除去溶剂，残余物用二氯甲烷处理并过滤从所得到的溶液中除去不溶性成分，除去溶剂后得到 0.84 g 铬配合物(61%)。

实施例 4

a)载体的预处理

将 100 g ES 70 X，一种得自 Crosfield 公司的喷雾干燥的硅胶

在130℃减压加热6小时。

b)负载

将35 mg实施例1的配合物(82.1mmol)与得自Albemarle公司的4.32 ml 4.75 M MAO的甲苯溶液混合并搅拌15分钟。在10分钟内将所得溶液加到2 g实施例4a)的载体材料ES 70 X中并继续搅拌60分钟。然后在$10^{-3}$ mbar、室温下干燥该催化剂。

实施例5

聚合

在1升用氩气惰性化的压热釜中加入400 ml异丁烷和2 ml三异戊二烯基铝的庚烷溶液(相当于75 mg三异戊二烯基铝)，然后计量加入13.8 mg实施例4 b)得到的催化剂固体。在40 bar乙烯压力和70℃聚合60分钟，通过释压终止聚合并通过底伐卸料产物，得到72 g聚乙烯。

产率：520 g PE/g催化剂固体