



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119978024 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202510283036.3

C08F 4/6592 (2006.01)

(22) 申请日 2025.03.11

(71) 申请人 浙江大学

地址 310058 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号

(72) 发明人 阳永荣 武丹 程晓恺 历伟
王靖岱

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务所有限公
司 33200

专利代理师 郑海峰

(51) Int. Cl.

C07F 7/28 (2006.01)

C07F 7/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

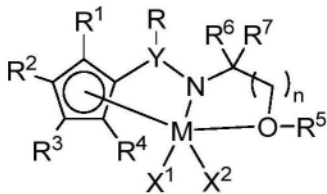
权利要求书3页 说明书13页

(54) 发明名称

一种氮氧螯合过渡金属配合物催化剂及其
制备方法和应用

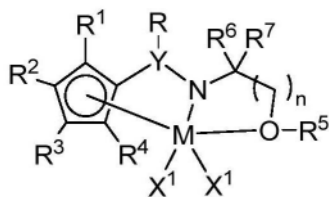
(57) 摘要

本发明公开了一种氮氧螯合过渡金属配合物催化剂及其制备方法和应用,属于烯烃聚合催化剂领域。所述氮氧螯合过渡金属配合物催化剂配合物具有式(I)结构,M选自第IVB族过渡金属原子,Y选自硅,碳,磷等原子,该催化剂的配体中额外引入含氧官能团与中心原子钛配位,形成螯合的过渡金属配合物。在烯烃聚合中,Ti活性中心阳离子与氧配位稳定,可有效减缓活性中心失活,活性维持时间可达1小时以上。可用于乙烯与C8以上 α -烯烃的共聚反应。



式(I)

1. 一种氮氧螯合过渡金属配合物催化剂,其特征在于,其具有式(I)所示结构:



式(I)

其中:

R^1, R^2, R^3, R^4 选自氢、 C_1-C_{18} 烷基或芳基,其中, R^1, R^2, R^3, R^4 基团中彼此间可以相同,也可以不同,相邻基团间还可以彼此成键或成环;

R^5 选自氢、 C_1-C_{18} 烷基或芳基、 C_1-C_{18} 烷基或芳基取代的硅基、 C_1-C_{18} 烷基或芳基取代的膦基;

R^6, R^7 选自氢、 C_1-C_{18} 烷基或芳基,彼此间可以相同,也可以不同,还可以彼此成键或成环;

R 选自氢、 C_1-C_{18} 烷基或芳基,数目由Y的价态决定,彼此间可以相同,也可以不同,相邻基团间还可以彼此成键或成环;

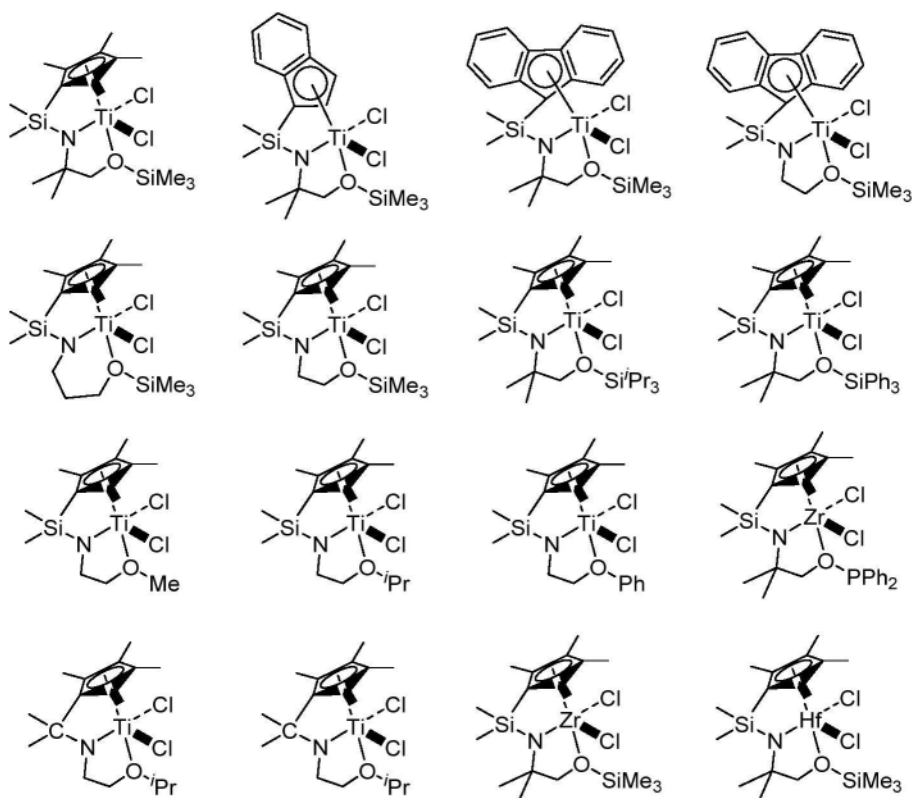
M选自第IVB族过渡金属原子;

X^1, X^2 是选自卤原子、氢原子、 C_1-C_5 的烃基及烷氧基、羧酸酯基、脂肪胺基、芳香胺基、脂肪膦基、芳香膦基、烷硫基、硼烷、硼酸酯、烷基铝、硅烷取代的 C_1-C_5 烃基;

Y选自硅、碳或磷原子;

$n=0, 1, 2, 3, 4, 5$ 。

2. 根据权利要求1所述的氮氧螯合过渡金属配合物催化剂,其特征在于,所述过渡金属配合物催化剂选自以下结构之一:

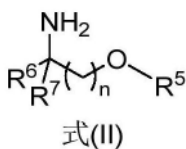


其中,各结构式中的ⁱPr表示异丙基,Ph表示苯基。

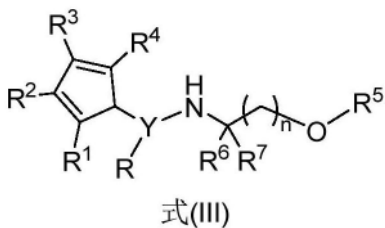
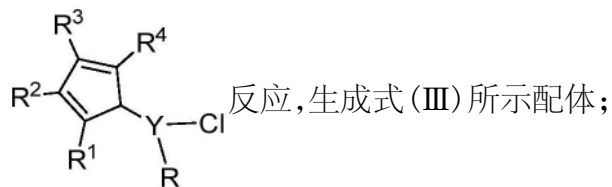
3.一种权利要求1所述氮氧螯合过渡金属配合物催化剂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤1:1,w-胺基醇 $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{R}^6 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{R}^7 \\ | \\ \text{R}^7 \end{array}$ 与卤代烃、卤代硅烷或卤代磷在碱存在下反应得到式

(II)所示中间体;

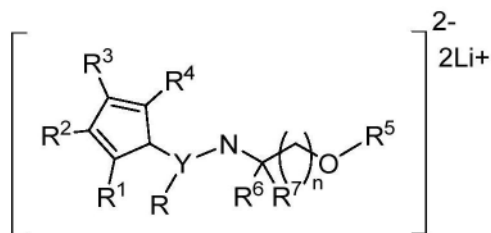


步骤2:在惰性气体氛围下,式(II)所示中间体与含有茂环和桥连杂原子的氯化物



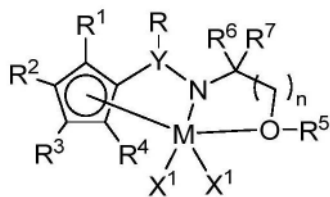
步骤3:在惰性气体氛围下,式(III)所示配体低温下与有机锂试剂混合,然后升至室温

反应,制备式(IV)所示有机锂中间体;



式(IV)

步骤4:在惰性气体氛围下,式(IV)所示有机锂中间体与IV B族金属卤化物的四氢呋喃络合物MX_m¹•yTHF反应,生成式(I)所示氮氧螯合过渡金属配合物催化剂,M代表第IVB族过渡金属原子,X¹选自卤原子,m=3、4,y=0、1、2;



式(I)

4. 根据权利要求3所述的氮氧螯合过渡金属配合物催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤1中卤代烃选自C₁-C₁₈的氯代、溴代或碘代烷烃或芳烃,卤代硅烷选自氯硅烷、C₁-C₁₈烷基或芳基取代的氯硅烷,卤代膦选自氯化膦、C₁-C₁₈烷基或芳基取代的氯化膦;所述步骤1中碱选自碳酸钠、碳酸钾、磷酸钾、叔丁醇钾、正丁基锂或三乙胺,1,w-胺基醇、卤代烃/卤代硅烷/卤代膦、碱的物质的量之比为1:1:2~1:1:4。

5. 根据权利要求3所述的氮氧螯合过渡金属配合物催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤2中,式(II)中间体与含有茂环和桥连杂原子的氯化物的物质的量之比为2:1~1:2。

6. 根据权利要求3所述的氮氧螯合过渡金属配合物催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤3中,有机锂试剂选自甲基锂、正丁基锂或叔丁基锂中的一种或多种;式(III)所示配体与有机锂试剂的物质的量之比为1:2~1:4;所述低温的温度为-78°C~0°C。

7. 根据权利要求3所述的氮氧螯合过渡金属配合物催化剂的制备方法,其特征在于,所述步骤4中,式(IV)所示有机锂中间体与IV B族金属卤化物的四氢呋喃络合物的物质的量之比为1.1:1~1:1。

8. 权利要求1或2所述氮氧螯合过渡金属配合物催化剂作为催化剂在烯烃聚合中的应用。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,所述烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯所组成群组中的至少一种。

10. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,所述烯烃聚合为乙烯与α-烯烃的共聚反应。

一种氮氧螯合过渡金属配合物催化剂及其制备方法和应用

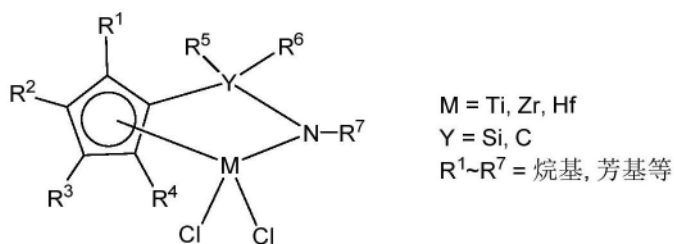
技术领域

[0001] 本发明涉及烯烃聚合催化剂领域,具体涉及一种氮氧螯合过渡金属配合物催化剂及其制备方法和应用。

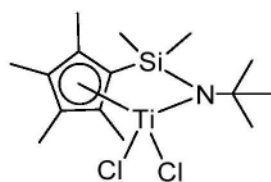
背景技术

[0002] 聚烯烃弹性体(英文名称Poly-Olefin Elastomer,简称POE)是一类由乙烯与 α -烯烃或环烯烃聚合而成的主链饱和的热塑性弹性材料,密度低、分子量分布窄,具有优异的弹性、耐磨性、力学性能和加工性能,通常采用单活性中心催化剂通过溶液聚合工艺制备。POE被广泛应用于汽车增韧材料、光伏电池、鞋材和医疗等领域。为了使这些聚烯烃材料具有优异的性能,制备这些材料所需的聚合催化剂结构的研究和开发至关重要,然而生产POE的催化剂体系研究则相对滞后。

[0003] 茂金属催化剂是生产POE最广泛的催化剂,20世纪90年代初,茂金属催化剂的工业化应用为聚烯烃弹性体的开发奠定了基础。限制几何构型茂金属催化剂结构如式1所示,将一个单茂环如环戊二烯基(Cp)通过一个桥基与另一个配体相连,并同时与金属中心进行配位,限制金属中心与茂环的相对旋转,是一种桥联单茂金属结构。1993年,陶氏化学基于高温溶液聚合工艺,使用限制几何茂金属催化剂(CGC)开发了POE产品。它具有单活性中心、共聚能力优异和合成路线简单等优点,应用十分成熟。



[0004] 式1 限制几何构型茂金属催化剂结构式



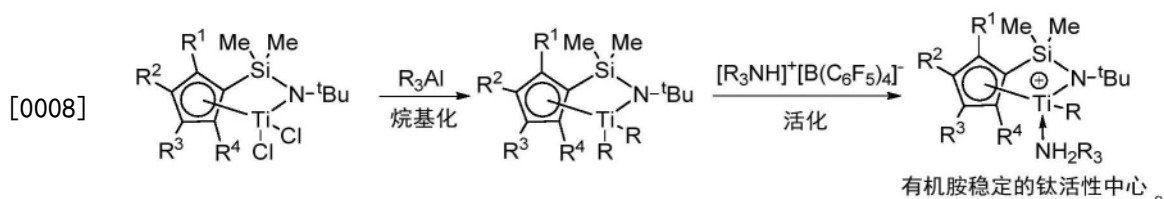
式2 陶氏化学 CGC 催化剂结构

[0005] CGC催化剂的单独使用时,不具有催化烯烃聚合活性,需用助剂(甲基铝氧烷MAO、有机硼烷或硼酸盐)活化CGC催化剂,转化为阳离子烷基钛活性中心,再通过与烯烃的配位插入催化烯烃聚合。其中,阳离子烷基钛活性中心具有较强的路易斯酸性,容易与聚合体系内弱碱性的有机硼烷、溶剂结合或活性中心间发生二聚反应,导致催化剂失活。通常,经助剂活化的CGC催化剂在高温溶液聚合反应中的活性维持时间小于10分钟。

[0006] 专利公开号为CN116284514A的催化剂利用烷基金属化合物和有机硼酸铵类助剂对CGC催化剂进行预活化。活化后的铵阳离子转化为有机胺,其与Ti活性中心阳离子进行配

位,稳定了催化剂,使活化的催化剂在室温惰性氛围下保存时间长达40天。然而,该催化剂在高温反应中,胺与Ti的配位易发生解离重新生成不稳定的低配位数活性中心。因此,催化剂在高温聚合过程中的稳定性仍未显著提升。

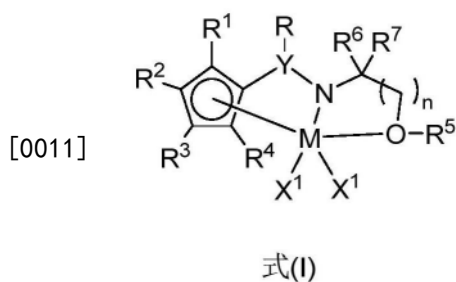
[0007] 反应机理如下:



发明内容

[0009] 本发明的目的是克服现有技术的步骤,提供了一种氮氧螯合的过渡金属配合物催化剂及其制备方法和应用。该催化剂在CGC催化剂的基础上,配体中额外引入含氧官能团与中心原子钛配位,形成螯合的过渡金属配合物。在烯烃聚合中,Ti活性中心阳离子与氧配位稳定,可有效减缓活性中心失活,活性维持时间可达1小时以上。可用于乙烯与C₈以上 α -烯烃的高温溶液共聚反应。

[0010] 本发明提供了一种氮氧螯合的过渡金属配合物,该配合物具有如下式(I)结构:



[0012] 其中:

[0013] R¹, R², R³, R⁴选自氢、C₁-C₁₈烷基或芳基,其中,R¹, R², R³, R⁴基团中彼此间可以相同,也可以不同,相邻基团间还可以彼此成键或成环;

[0014] R⁵选自氢、C₁-C₁₈烷基或芳基、C₁-C₁₈烷基或芳基取代的硅基、C₁-C₁₈烷基或芳基取代的膦基;

[0015] R⁶, R⁷选自氢、C₁-C₁₈烷基或芳基,彼此间可以相同,也可以不同,还可以彼此成键或成环;

[0016] R选自氢、C₁-C₁₈烷基或芳基,数目由Y的价态决定,彼此间可以相同,也可以不同,相邻基团间还可以彼此成键或成环;

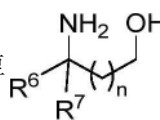
[0017] M选自第IVB族过渡金属原子;

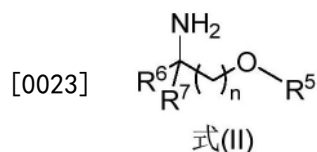
[0018] X¹, X²是选自卤原子、氢原子、C₁-C₅的烃基及烷氧基、羧酸酯基、脂肪胺基、芳香胺基、脂肪膦基、芳香膦基、烷硫基、硼烷、硼酸酯、烷基铝、硅烷取代的C₁-C₅烃基等基团。;

[0019] Y选自硅,碳,磷等原子;

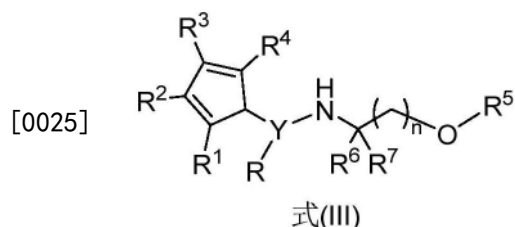
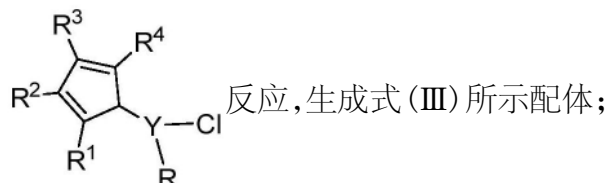
[0020] n=0, 1, 2, 3, 4, 5。

[0021] 为了达到上述目的,本发明还提供了一种氮氧螯合的过渡金属配合物的制备方法,该方法包括如下步骤:

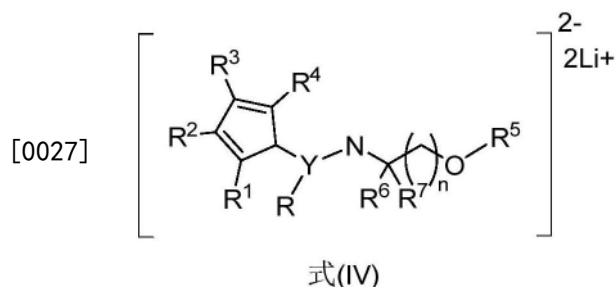
[0022] 步骤1: 1,ω-胺基醇  与卤代烃卤代硅烷或卤代膦 (R^5-X) (X 选自卤原子) 在碱存在下反应得到式 (II) 所示中间体;



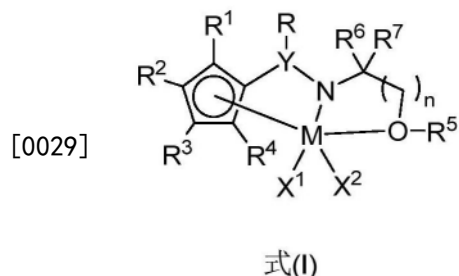
[0024] 步骤2: 在惰性气体氛围下, 式 (II) 所示中间体与含有茂环和桥连杂原子的氯化物



[0026] 步骤3: 在惰性气体氛围下, 式 (III) 所示配体低温下与有机锂试剂混合, 然后升至室温反应, 制备式 (IV) 所示有机锂中间体;



[0028] 步骤4: 在惰性气体氛围下, 式 (IV) 所示有机锂中间体与IV B族金属卤化物的四氢呋喃络合物 $MX^1_m \cdot yTHF$ 反应, 生成式 (I) 所示氮氧螯合过渡金属配合物催化剂, M 代表第IVB族过渡金属原子, X^1 选自卤原子, $m=3, 4$ (具体数目根据金属价态决定), $y=0, 1, 2$ (具体数目根据金属配位数决定);



[0030] 优选地, 上述步骤中的惰性气体氛围选自高纯氮气、高纯氩气等。

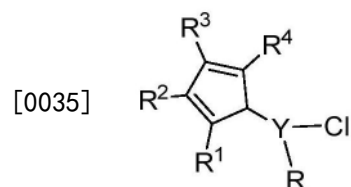
[0031] 优选地, 步骤1中, 卤代烃选自 C_1-C_{18} 的氯代、溴代或碘代烷烃或芳烃, 卤代硅烷选自氯硅烷、 C_1-C_{18} 烷基或芳基取代的氯硅烷, 卤代膦选自氯化膦、 C_1-C_{18} 烷基或芳基取代的氯

化磷。

[0032] 优选地,步骤1中,碱选自碳酸钠、碳酸钾、磷酸钾、叔丁醇钾、正丁基锂或三乙胺, 1, w-胺基醇、卤代烃/卤代硅烷/卤代磷、碱的物质的量之比为1:1:2~1:1:4。

[0033] 优选地,步骤2中,式(II)所示中间体与含有茂环和桥连杂原子的氯化物的物质的量之比为2:1~1:2;

[0034] 优选地,步骤2中,式(II)所示中间体与含有茂环和桥连杂原子的氯化物选自以下结构:



[0036] 其中, R^1, R^2, R^3, R^4 选自氢、 C_1-C_{18} 烷基或芳基,其中, R^1, R^2, R^3, R^4 基团中彼此间可以相同,也可以不同,相邻基团间还可以彼此成键或成环; R 选自氢、 C_1-C_{18} 烷基或芳基,数目由Y的价态决定,彼此间可以相同,也可以不同,相邻基团间还可以彼此成键或成环;Y选自硅,碳,磷等原子。

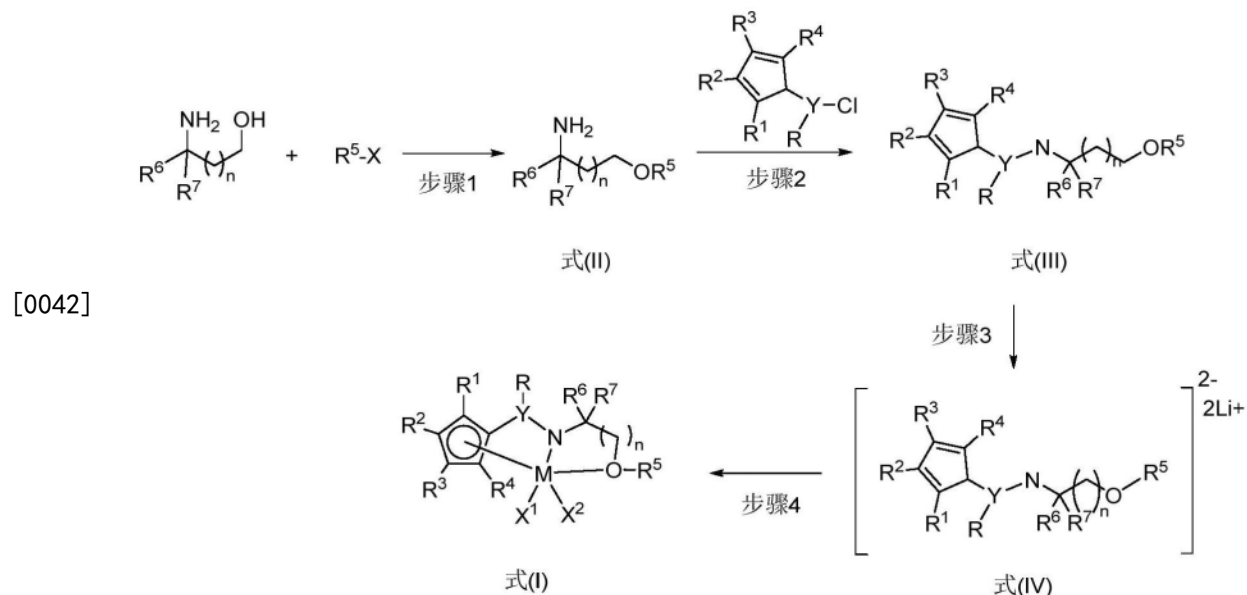
[0037] 优选地,步骤3中,有机锂试剂选自甲基锂、正丁基锂、叔丁基锂;

[0038] 优选地,步骤3中,式(III)所示配体与有机锂试剂的物质的量之比为1:2~1:4;

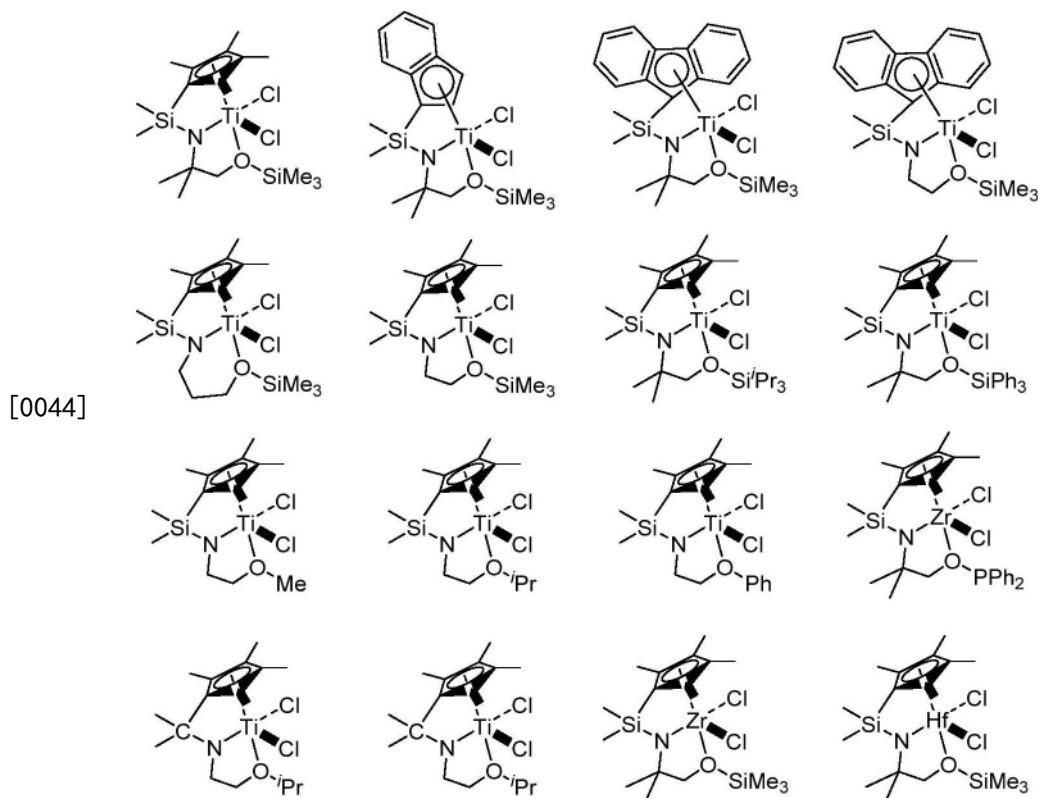
[0039] 优选地,步骤3中,所述低温的温度为 $-78^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$;

[0040] 优选地,步骤4中,式(IV)所示有机锂与IV B族金属卤化物的四氢呋喃络合物的物质的量之比为1.1:1~1:1。

[0041] 所述催化剂的制备方法的反应路线示意如下:

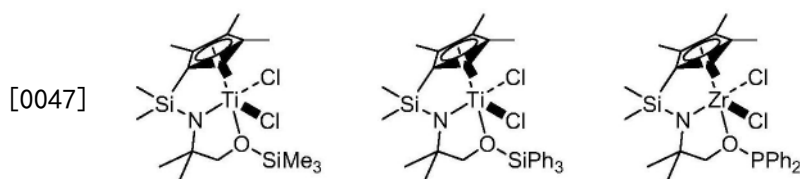


[0043] 进一步的,本发明所述的氮氧螯合的过渡金属配合物选自以下结构之一:



[0045] 其中,各结构式中的ⁱPr表示异丙基,Ph表示苯基。

[0046] 更进一步的,氮氧螯合过渡金属配合物催化剂优选为如下所示结构之一:



[0048] 本发明还提供了上述氮氧螯合的过渡金属配合物作为催化剂在烯烃聚合中的应用。

[0049] 进一步的,所述应用以本发明所述过渡金属配合物为主催化剂,在助催化剂甲基铝氧烷和硼烷作用下,催化烯烃聚合。

[0050] 进一步的,所用聚合烯烃单体为乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯等中的一种或多种。

[0051] 进一步的,所述烯烃聚合为乙烯与 α -烯烃的共聚反应。

[0052] 进一步的,聚合反应在正己烷溶剂中,在甲基铝氧烷和硼烷的共同作用下进行,甲基铝氧烷与主催化剂的中心金属物质的量之比为100~1000:1,硼烷与主催化剂的中心金属物质的量之比为2~8:1聚合温度为115-135℃,聚合压力为3~4MPa。

[0053] 与现有技术相比,本发明催化剂中将氧原子及其所连基团引入催化剂中,使得催化剂与配体螯合。Ti活性中心阳离子与氧配位稳定,延长催化剂的活性维持时间。同时,氧原子与中心金属配位使中心金属远离大基团聚集位置,使中心金属周围的烯烃插入空间变大,使催化剂更易活化,共聚插入率更大。

具体实施方式

[0054] 为了更好的理解本发明的技术方案,下面结合以下具体实施例进一步阐述本发明的内容,但本发明的内容并不局限于以下实施例,下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。

[0055] 以下实施例向本领域普通技术人员提供如何制造和评价本发明,所述实施例仅是本公开内容的示范且不圈定限制范围。尽管已经尽力确保关于数值(例如,量、温度等)的准确性,但是应当考虑一些误差和偏差。除非另外说明,否则温度是以 $^{\circ}\text{C}$ 为单位或者在环境温度下,且压力是在大气压下或附近。

[0056] 本实施例中所叙述的用于本发明所描述的公开化合物的制备方法是众多方法中的一种,本发明申请公开化合物的制备方法尚有很多其他方法,本申请不圈定限制范围。因此,本公开内容所属领域的技术人员可容易地修改所叙述的方法或者利用不同的方法来制备所公开的化合物的一种或多种。下列方法仅是示例性的,温度、催化剂、浓度、反应物组成、以及其它工艺条件可改变,并且对于期望的化合物,本公开内容所属领域的技术人员可以容易的选择合适的反应物和条件进行制备。

[0057] 本发明实施例具体采用如下典型而非限定的制备流程实施发明内容部分的氮氧螯合的过渡金属配合物的制备方法:

[0058] 步骤1为:惰性气体保护下,在Schlenk反应瓶中将1,w-胺基醇、碳酸钾加入二氯甲烷溶剂中混合,再缓慢滴加 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷烃或芳烃的卤化物、硅烷烃或硅芳烃的卤化物或磷烷烃或磷芳烃的卤化物,升温至 40°C ,继续搅拌2小时,反应完成后,加入水,分离水相和有机相,水相用二氯甲烷萃取3次,将有机相旋干,水泵减压蒸馏,得到式(II)所示物质。1,w-胺基醇,碳酸钾, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷烃或芳烃的卤化物、硅烷烃或硅芳烃的卤化物或磷烷烃或磷芳烃的卤化物的物质的量之比为1:2-5:1,优选的1,w-胺基醇、碳酸钾、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷烃或芳烃的卤化物、硅烷烃或硅芳烃的卤化物或磷烷烃或磷芳烃的卤化物的物质的量之比为1:2:1。

[0059] 步骤2为:惰性气体保护下,在Schlenk反应瓶中将式(II)物质溶于正己烷中,然后在 0°C 下缓慢滴加含有茂环和桥连杂原子的氯化物,滴加完成后,继续搅拌12-24小时,反应完成后,过滤抽干,用正己烷洗涤固体,所得液体抽干得到式(III)所示含茂环、桥连杂原子和氧原子的桥联配体。其中,式(II)物质与含有茂环和桥连杂原子的氯化物的物质的量之比为1:1~3。

[0060] 步骤3为:惰性气体保护下,在Schlenk反应瓶中加入式(III)所示含茂环、桥连杂原子和氧原子的桥联配体,然后在 -78°C 下缓慢滴加正丁基锂的正己烷溶液,恢复至室温,继续搅拌12-24小时,真空干燥,过滤,将固体真空干燥,得到式(IV)所示配体的锂盐。

[0061] 步骤4为:惰性气体保护下,在Schlenk反应瓶中加入金属卤化物的四氢呋喃络合物 $\text{MX}_n \cdot y\text{THF}$ (M代表第IVB族过渡金属原子,X是选自卤原子, $n=0,1,2\cdots$, $y=0,1,2\cdots$)的四氢呋喃溶液,在 -78°C 下缓慢滴加式(IV)所示配体的锂盐的四氢呋喃溶液,继续搅拌30分钟后,加入二氯化铅,继续搅拌2-4小时,产物过滤,真空干燥,正己烷洗涤,在 -20°C 下重结晶,得到式(I)所示氮氧螯合的过渡金属配合物。

[0062] 本发明提供的氮氧螯合的过渡金属配合物催化剂的制备方法,整个反应过程中一直在惰性气体保护下进行,所述的惰性气体为氮气、氩气中的一种。

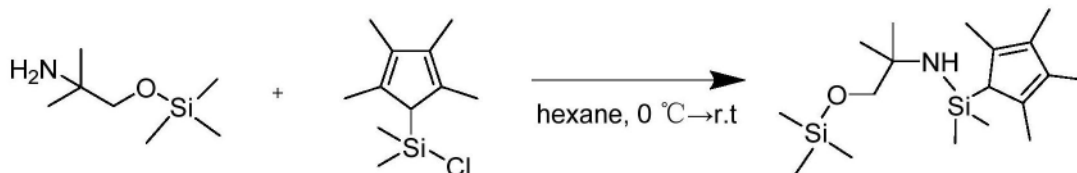
[0063] 以下将通过具体实施例对本发明技术方案进行进一步说明。

[0064] 实施例1

[0065] 配体L1的合成



[0066]



[0067] 在氮气保护下,向干燥的100mL Schlenk反应瓶中加入2-氨基-2-甲基-1-丙醇(7.12g,80mmol)、碳酸钾(0.69g,5mmol)加入二氯甲烷溶剂(300ml)中混合,再缓慢滴加三甲基氯硅烷(8.72g,80mmol),升温至40℃,继续搅拌2小时,反应完成后,加入水(200ml),萃取,分离水相和有机相,水相用二氯甲烷萃取3次,将有机相旋干,水泵减压蒸馏,得到2-氨基-2-甲基-1-三甲基硅甲基醚(8.35g,52mmol),产率65%。

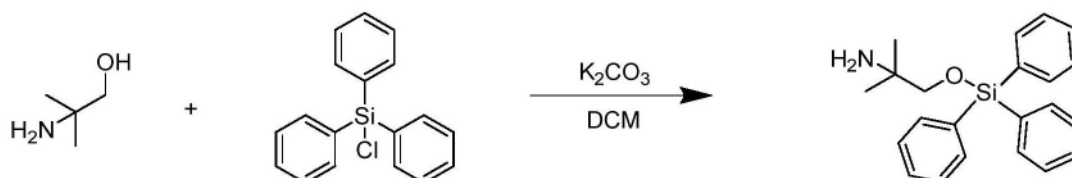
[0068] 在氮气保护下,向干燥的100mL Schlenk反应瓶中加入2-氨基-2-甲基-1-三甲基硅甲基醚(3.22g,20mmol),加入正己烷溶剂(200ml),0℃下缓慢滴加四甲基环戊二烯氯硅烷(2.15g,10mmol),恢复至室温,继续搅拌12-24小时,反应完成后,过滤抽干,用正己烷洗涤固体,所得液体抽干得到配体L1(4.81g,14mmol),产率70%。

[0069] 核磁共振氢谱:¹H NMR (300MHz,CDCl₃) δ3.95 (s,2H),2.63 (s,1H),2.11 (s,6H),1.76 (s,6H),1.20 (s,6H),0.22 (s,9H),0.08 (s,6H)。

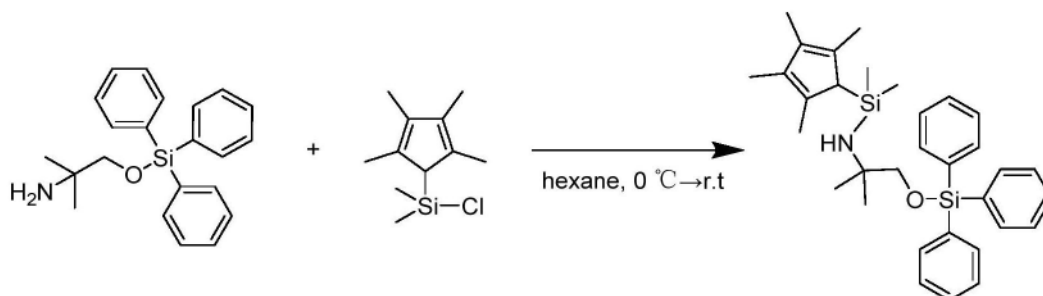
[0070] 核磁共振碳谱:¹³C NMR (101MHz,CDCl₃) δ135.5,127.5,82.7,56.7,41.3,27.5,20.6,11.1,3.7,2.2。

[0071] 实施例2

[0072] 配体L2的合成



[0073]



[0074] 在氮气保护下,向干燥的100mL Schlenk反应瓶中加入2-氨基-2-甲基-1-丙醇(0.712g,8mmol)、碳酸钾(2.208g,16mmol)加入二氯甲烷溶剂(300ml)中混合,再缓慢滴加三苯基氯硅烷(2.360g,8mmol),升温至40℃,继续搅拌2小时,反应完成后,加入水(200ml),萃取,分离水相和有机相,水相用二氯甲烷萃取3次,将有机相旋干,减压蒸馏去除溶剂后获

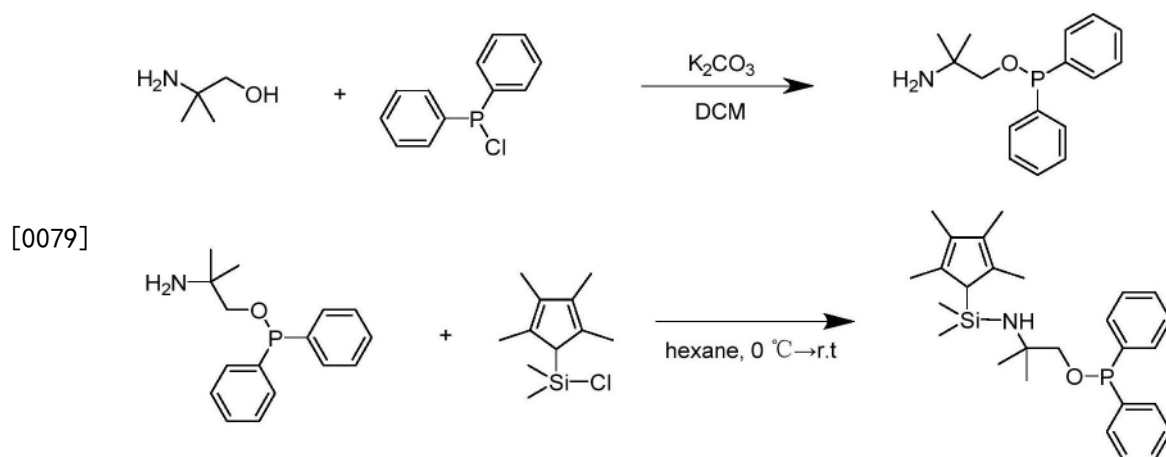
得2-氨基-2-甲基-1-三苯基硅甲基醚粗产品,粗产品经柱层析分离得到2-氨基-2-甲基-1-三苯基硅甲基醚(1.743g,5mmol),产率62.5%。

[0075] 在氮气保护下,向干燥的100mL Schlenk反应瓶中加入2-氨基-2-甲基-1-三苯基硅甲基醚(0.696g,2mmol),加入正己烷溶剂(30ml),0℃下缓慢滴加四甲基环戊二烯氯硅烷(0.215g,1mmol),恢复至室温,继续搅拌12-24小时,反应完成后,过滤抽干,用正己烷洗涤固体,所得液体抽干得到配体L2(0.842g,1.6mmol)产率80%。

[0076] 核磁共振氢谱: ^1H NMR(300MHz, CDCl_3) δ 7.45-7.35(m, 15H), 3.91(s, 2H), 2.67(s, 1H), 2.14(s, 6H), 1.76(s, 6H), 1.21(s, 6H), 0.06(s, 6H)。

[0077] 实施例3

[0078] 配体L3的合成



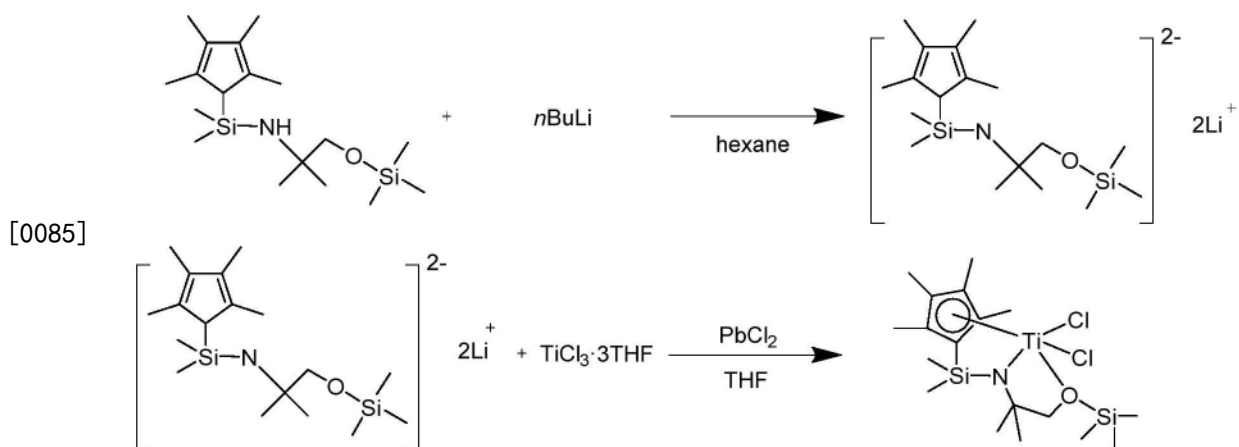
[0080] 在氮气保护下,向干燥的250mL Schlenk反应瓶中加入二苯基氯磷烷(1.105g, 5mmol),加入二氯甲烷溶剂(50ml),加入三乙胺(1M,5mL),室温下搅拌30min,在0℃下加入2-氨基-2-甲基-1-丙醇(0.445g,5mmol),恢复至室温,继续搅拌24小时,反应完成后,过滤,将滤液用水泵旋干,粗产品经柱层析分离得到2-氨基-2-甲基-1-二苯基磷甲基醚(1.1201g,4.1mmol),产率82%。

[0081] 氮气保护下,向干燥的100mL Schlenk反应瓶中加入2-氨基-2-甲基-1-二苯基磷甲基醚(0.273g,1mmol),加入正己烷溶剂(30ml),0℃下缓慢滴加四甲基环戊二烯氯硅烷(0.215g,1mmol),恢复至室温,继续搅拌12-24小时,反应完成后,过滤抽干,用正己烷洗涤固体,所得液体抽干得到配体L3(0.317g,0.7mmol),产率70%。

[0082] 核磁共振氢谱: ^1H NMR(300MHz, CDCl_3) δ 7.44(t, $J=8.0\text{Hz}$, 6H), 7.18(d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 3.9(s, 1H), 3.65(s, 2H), 2.62(s, 1H), 2.14(s, 6H), 1.77(s, 6H), 1.25(s, 6H), 0.07(s, 6H)。

[0083] 实施例4

[0084] 催化剂CAT1的合成



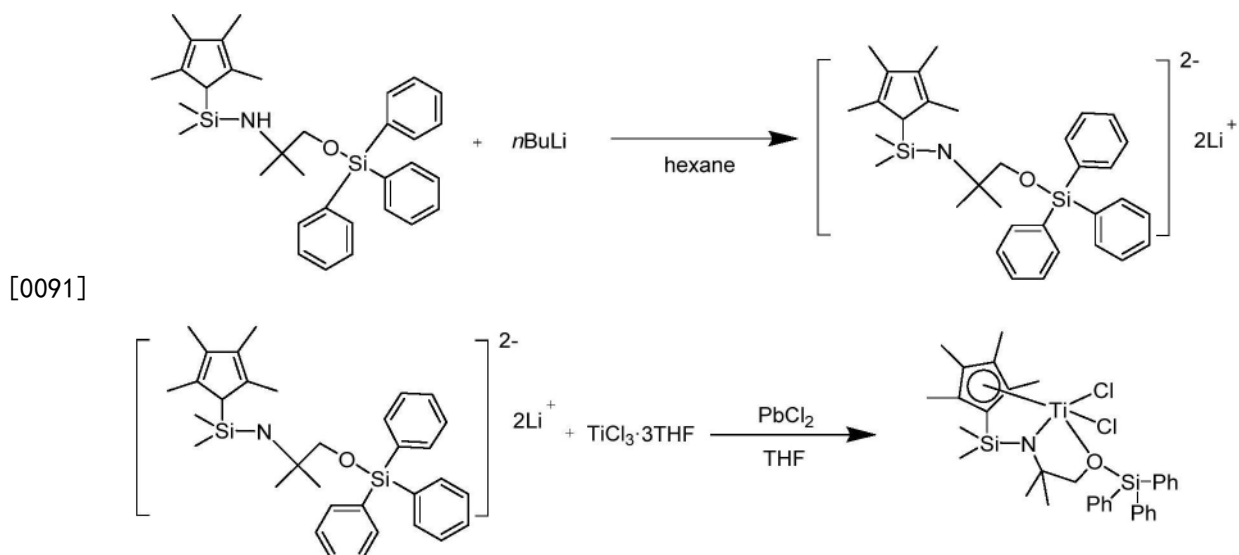
[0086] 在氮气保护下,向干燥的500mL Schlenk反应瓶中加入配体L1 (3.06g, 9mmol), 然后在 -78°C 下缓慢滴加正丁基锂的正己烷溶液 (2.4M, 18mmol), 恢复至室温, 继续搅拌12-24小时, 过滤, 正己烷洗涤三次, 将固体抽干, 得到配体L1的锂盐 (2.373g, 6.7mmol), 产率74%。

[0087] 在氮气保护下,向干燥的100mL Schlenk反应瓶中加入三氯化钛的四氢呋喃络合物 $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (1.480g, 4mmol), 再加入四氢呋喃溶剂100mL, 在 -78°C 下缓慢滴加配体L1的锂盐 (1.416g, 4mmol) 的四氢呋喃溶液 (0.5M, 4mmol), 继续搅拌30min, 加入二氯化铅 (0.556g, 2mmol), 继续搅拌2小时, 将所得混合物过滤, 将滤液真空干燥, 用正己烷洗涤直至滤液呈亮黄色, 将滤液抽去大量正己烷溶剂, 将浓缩的亮黄色溶液冷冻重结晶, 过滤得到催化剂CAT1 (1.414g, 3.1mmol), 产率76%。

[0088] 核磁共振氢谱: ^1H NMR (300MHz, C_6D_6) δ 3.95 (s, 2H), 2.14 (s, 6H), 1.75 (s, 6H), 1.24 (s, 6H), 0.23 (s, 9H), 0.06 (s, 6H)。

[0089] 实施例5

[0090] 催化剂CAT2的合成



[0092] 在氮气保护下,向干燥的500mL Schlenk反应瓶中加入配体L2 (2.63g, 5mmol), 然后在 -78°C 下缓慢滴加正丁基锂的正己烷溶液 (2.4M, 10mmol), 恢复至室温, 继续搅拌12-24小时, 过滤, 正己烷洗涤三次, 将固体抽干, 得到配体L2的锂盐 (2.061g, 3.8mmol), 产率

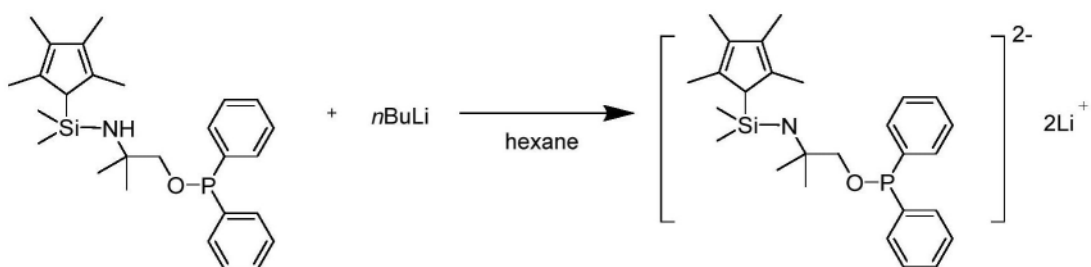
76%。

[0093] 在氮气保护下,向干燥的250mL Schlenk反应瓶中加入三氯化钛的四氢呋喃络合物 $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ (0.740g, 2mmol), 再加入四氢呋喃溶剂50mL, 在 -78°C 下缓慢滴加配体L2的锂盐(1.08g, 2mmol)的四氢呋喃溶液(0.5M, 2mmol), 继续搅拌30min, 加入二氯化铅(0.556g, 2mmol), 继续搅拌两小时, 将所得混合物过滤, 将滤液真空干燥, 用正己烷洗涤直至滤液呈亮黄色, 将滤液抽去大量正己烷溶剂, 将浓缩的亮黄色溶液冷冻重结晶, 过滤得到催化剂CAT2(1.0293g, 1.6mmol), 产率80%。

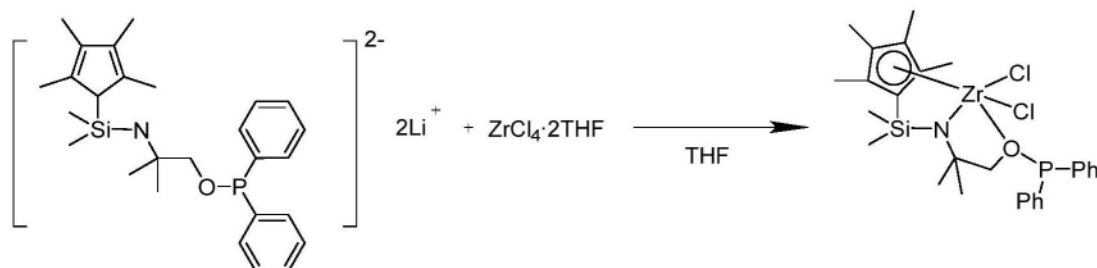
[0094] 核磁共振氢谱: ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 7.44-7.35 (m, 15H), 3.91 (s, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.76 (s, 6H), 1.23 (s, 6H), 0.07 (s, 6H)。

[0095] 实施例6

[0096] 催化剂CAT3的合成



[0097]



[0098] 在氮气保护下,向干燥的250mL Schlenk反应瓶中加入配体L3(2.260g, 5mmol), 然后在 -78°C 下缓慢滴加正丁基锂的正己烷溶液(2.4M, 10mmol), 恢复至室温, 继续搅拌12-24小时, 过滤, 正己烷洗涤三次, 将固体抽干, 得到配体L3的锂盐(1.819g, 3.9mmol), 产率78%。

[0099] 在氮气保护下,向干燥的250mL Schlenk反应瓶中加入四氯化锆的四氢呋喃络合物 $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (0.754g, 2mmol), 再加入四氢呋喃溶剂50mL, 在 -78°C 下缓慢滴加配体L3的锂盐(0.932g, 2mmol)的四氢呋喃溶液(0.5M, 2mmol), 继续搅拌2小时, 将所得混合物过滤, 将滤液真空干燥, 用正己烷洗涤直至滤液呈亮黄色, 将滤液抽去大量正己烷溶剂, 将浓缩的亮黄色溶液冷冻重结晶, 过滤得到催化剂CAT3(0.980g, 1.6mmol), 产率80%。

[0100] 核磁共振氢谱: ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 7.46 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 6H), 7.14 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 3.7 (s, 1H), 3.66 (s, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.81 (s, 6H), 1.21 (s, 6H), 0.09 (s, 6H)。

[0101] 本发明提供了一种烯烃聚合反应方法, 其在上述的氮氧螯合的过渡金属配合物催化剂的催化下进行。优选的, 上述的氮氧螯合的过渡金属配合物催化剂作为主催化剂, 在助催化剂甲基铝氧烷和硼烷的共同作用下, 对烯烃聚合反应进行催化。

[0102] 本发明氮氧螯合的过渡金属配合物催化剂可以用于催化聚合的烯烃单体包括乙

烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯中的至少一种。

[0103] 实施例7

[0104] 催化剂CAT1催化乙烯与1-辛烯共聚合

[0105] 乙烯与1-辛烯的共聚反应在100mL配备冷却回流装置和磁力搅拌的聚合反应釜中进行,在干燥的100mL聚合反应釜中依次加入35mL正己烷,1.33mL MAO (1.5M),硼烷的甲苯溶液($8\mu\text{mol/mL}$, 1mL), 9mL 1-辛烯和催化剂CAT1的甲苯溶液(0.0009g, $2\mu\text{mol}$, 1mL), 并通入35bar的乙烯单体,聚合反应开始进行,在整个聚合过程中,搅拌速率和乙烯压力保持不变,聚合温度由冷却装置维持在 115°C 。10min后,用5wt%盐酸酸化的工业酒精溶液中和反应液,得到聚合物沉淀并洗涤数次,真空烘干至恒重称量。得到1.41g聚合物,聚合活性为 $4.23 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$,辛烯转化率为25%, M_w (聚合物的重均分子量) = $2.01 \times 10^5 \text{g/mol}$, M_w/M_n (聚合物的分子量分布指数) = 1.67,辛烯插入率(由核磁共振碳谱测定并计算) = 15.0%。

[0106] 对比例1

[0107] 催化剂CGC催化乙烯与1-辛烯共聚合

[0108] 乙烯与1-辛烯的共聚反应在100mL配备冷却回流装置和磁力搅拌的聚合反应釜中进行,在干燥的100mL聚合反应釜中依次加入35mL正己烷,1.33mL MAO (1.5M),硼烷的甲苯溶液($8\mu\text{mol/mL}$, 1mL), 9mL 1-辛烯和催化剂CGC的甲苯溶液(0.0007g, $2\mu\text{mol}$, 1mL), 并通入35bar的乙烯单体,聚合反应开始进行,在整个聚合过程中,搅拌速率和乙烯压力保持不变,聚合温度由冷却装置维持在 115°C 。10min后,用5wt%盐酸酸化的工业酒精溶液中和反应液,得到聚合物沉淀并洗涤数次,真空烘干至恒重称量。得到1.30g聚合物,聚合活性为 $3.90 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$,辛烯转化率为21%, M_w (聚合物的重均分子量) = $1.74 \times 10^5 \text{g/mol}$, M_w/M_n (聚合物的分子量分布指数) = 1.56,辛烯插入率(由核磁共振碳谱测定并计算) = 14.5%。

[0109] 对比例2

[0110] 催化剂CGC催化乙烯与1-辛烯共聚合

[0111] 乙烯与1-辛烯的共聚反应在100mL配备冷却回流装置和磁力搅拌的聚合反应釜中进行,在干燥的100mL聚合反应釜中依次加入35mL正己烷,1.33mL MAO (1.5M),硼烷的甲苯溶液($8\mu\text{mol/mL}$, 1mL), 9mL 1-辛烯和催化剂CGC的甲苯溶液(0.0007g, $2\mu\text{mol}$, 1mL), 并通入35bar的乙烯单体,聚合反应开始进行,在整个聚合过程中,搅拌速率和乙烯压力保持不变,聚合温度由冷却装置维持在 115°C 。30min后,用5wt%盐酸酸化的工业酒精溶液中和反应液,得到聚合物沉淀并洗涤数次,真空烘干至恒重称量。得到2.20g聚合物,聚合活性为 $2.20 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$,辛烯转化率为20%, M_w (聚合物的重均分子量) = $1.88 \times 10^5 \text{g/mol}$, M_w/M_n (聚合物的分子量分布指数) = 1.72,辛烯插入率(由核磁共振碳谱测定并计算) = 14.3%。

[0112] 实施例8

[0113] 催化剂CAT2催化乙烯与1-辛烯共聚合

[0114] 乙烯与1-辛烯的共聚反应在100mL配备冷却回流装置和磁力搅拌的聚合反应釜中进行,在干燥的100mL聚合反应釜中依次加入35mL正己烷,1.33mL MAO (1.5M),硼烷的甲苯

溶液 ($8\mu\text{mol/mL}$, 1mL), 9mL 1-辛烯和催化剂CAT2的甲苯溶液 (0.0013g , $2\mu\text{mol}$, 1mL), 并通入 35bar 的乙烯单体, 聚合反应开始进行, 在整个聚合过程中, 搅拌速率和乙烯压力保持不变, 聚合温度由冷却装置维持在 115°C 。30min后, 用 $5\text{wt}\%$ 盐酸酸化的工业酒精溶液中和反应液, 得到聚合物沉淀并洗涤数次, 真空烘干至恒重称量。得到 4.79g 聚合物, 聚合活性为 $4.79 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$, 辛烯转化率为 31% , M_w (聚合物的重均分子量) $= 1.89 \times 10^5 \text{g/mol}$, M_w/M_n (聚合物的分子量分布指数) $= 1.55$, 辛烯插入率 (由核磁共振碳谱测定并计算) $= 17\%$ 。

[0115] 实施例9

[0116] 催化剂CAT3催化乙烯与1-辛烯共聚合

[0117] 乙烯与1-辛烯的共聚反应在 100mL 配备冷却回流装置和磁力搅拌的聚合反应釜中进行, 在干燥的 100mL 聚合反应釜中依次加入 35mL 正己烷, 1.33mL MAO (1.5M), 硼烷的甲苯溶液 ($8\mu\text{mol/mL}$, 1mL), 9mL 1-辛烯和催化剂CAT2的甲苯溶液 (0.0011g , $2\mu\text{mol}$, 1mL), 并通入 35bar 的乙烯单体, 聚合反应开始进行, 在整个聚合过程中, 搅拌速率和乙烯压力保持不变, 聚合温度由冷却装置维持在 115°C 。30min后, 用 $5\text{wt}\%$ 盐酸酸化的工业酒精溶液中和反应液, 得到聚合物沉淀并洗涤数次, 真空烘干至恒重称量。得到 4.61g 聚合物, 聚合活性为 $4.61 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$, 辛烯转化率为 30% , M_w (聚合物的重均分子量) $= 1.44 \times 10^5 \text{g/mol}$, M_w/M_n (聚合物的分子量分布指数) $= 1.79$, 辛烯插入率 (由核磁共振碳谱测定并计算) $= 16.2\%$ 。

[0118] 实施例10

[0119] 催化剂CAT3催化乙烯与1-庚烯共聚合

[0120] 乙烯与1-庚烯的共聚反应在 100mL 配备冷却回流装置和磁力搅拌的聚合反应釜中进行, 在干燥的 100mL 聚合反应釜中依次加入 35mL 正己烷, 1.33mL MAO (1.5M), 硼烷的甲苯溶液 ($8\mu\text{mol/mL}$, 1mL), 3mL 1-庚烯和催化剂CAT3的甲苯溶液 (0.0011g , $2\mu\text{mol}$, 1mL), 并通入 35bar 的乙烯单体, 聚合反应开始进行, 在整个聚合过程中, 搅拌速率和乙烯压力保持不变, 聚合温度由冷却装置维持在 115°C 。30min后, 用 $5\text{wt}\%$ 盐酸酸化的工业酒精溶液中和反应液, 得到聚合物沉淀并洗涤数次, 真空烘干至恒重称量。得到 4.74g 聚合物, 聚合活性为 $4.74 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$, 庚烯转化率为 32% , M_w (聚合物的重均分子量) $= 1.21 \times 10^5 \text{g/mol}$, M_w/M_n (聚合物的分子量分布指数) $= 1.81$, 庚烯插入率 (由核磁共振碳谱测定并计算) $= 16.8\%$ 。

[0121] 实施例11

[0122] 催化剂CAT3催化乙烯与1-壬烯共聚合

[0123] 乙烯与1-壬烯的共聚反应在 100mL 配备冷却回流装置和磁力搅拌的聚合反应釜中进行, 在干燥的 100mL 聚合反应釜中依次加入 35mL 正己烷, 1.33mL MAO (1.5M), 硼烷的甲苯溶液 ($8\mu\text{mol/mL}$, 1mL), 4mL 1-壬烯和催化剂CAT3的甲苯溶液 (0.0011g , $2\mu\text{mol}$, 1mL), 并通入 35bar 的乙烯单体, 聚合反应开始进行, 在整个聚合过程中, 搅拌速率和乙烯压力保持不变, 聚合温度由冷却装置维持在 115°C 。30min后, 用 $5\text{wt}\%$ 盐酸酸化的工业酒精溶液中和反应液, 得到聚合物沉淀并洗涤数次, 真空烘干至恒重称量。得到 4.82g 聚合物, 聚合活性为 $4.82 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$, 壬烯转化率为 31% , M_w (聚合物的重均分子量) $= 1.46 \times 10^5 \text{g/mol}$, M_w/M_n (聚合物的分子量分布指数) $= 1.65$, 壬烯插入率 (由核磁共振碳谱测定并计算) $=$

17.5%。

[0124] 实施例12

[0125] 催化剂CAT3催化乙烯与1-癸烯共聚合

[0126] 乙烯与1-癸烯的共聚反应在100mL配备冷却回流装置和磁力搅拌的聚合反应釜中进行,在干燥的100mL聚合反应釜中依次加入35mL正己烷,1.33mL MAO (1.5M),硼烷的甲苯溶液 ($8\mu\text{mol/mL}$, 1mL), 3mL 1-癸烯和催化剂CAT3的二氯甲烷溶液 (0.0011g, $2\mu\text{mol}$, 1mL), 并通入35bar的乙烯单体,聚合反应开始进行,在整个聚合过程中,搅拌速率和乙烯压力保持不变,聚合温度由冷却装置维持在 115°C 。30min后,用5wt%盐酸酸化的工业酒精溶液中和反应液,得到聚合物沉淀并洗涤数次,真空烘干至恒重称量。得到4.99g聚合物,聚合活性为 $4.99 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$, 癸烯转化率为32%, M_w (聚合物的重均分子量) = $1.90 \times 10^5 \text{g/mol}$, M_w/M_n (聚合物的分子量分布指数) = 1.79, 癸烯插入率 (由核磁共振碳谱测定并计算) = 18%。

[0127] 由以上实施例可知,本发明提供了氮氧螯合的过渡金属配合物,其在甲基铝氧烷和硼烷的共同作用下,可以引发配位聚合,配合物作为催化剂催化乙烯与1-辛烯以及长链 α -烯烃的共聚反应,能够高活性的得到高分子量、高共单体插入率、窄分子量分布的聚合物产品。

[0128] 实验结果表明:本发明提供的氮氧螯合的过渡金属配合物催化剂催化乙烯和1-辛烯共聚得到的聚合物的分子量最高可达 $2.01 \times 10^5 \text{g/mol}$, 1-辛烯摩尔插入率最高为17%, 分子量分布最小为1.55, 活性维持时间可达30min, 聚合活性可达 $4.79 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$; 乙烯和1-庚烯共聚得到的聚合物的分子量最高可达 $1.21 \times 10^5 \text{g/mol}$, 1-庚烯摩尔插入率最高为16.8%, 分子量分布最小为1.81, 活性维持时间可达30min, 聚合活性可达 $4.74 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$; 乙烯和1-壬烯共聚得到的聚合物的分子量最高可达 $1.46 \times 10^5 \text{g/mol}$, 1-壬烯摩尔插入率最高为17.5%, 分子量分布最小为1.65, 活性维持时间可达30min, 聚合活性可达 $4.82 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$; 乙烯和1-癸烯共聚得到的聚合物的分子量最高可达 $1.90 \times 10^5 \text{g/mol}$, 1-癸烯摩尔插入率最高为18%, 分子量分布最小为1.79, 活性维持时间可达30min, 聚合活性可达 $4.99 \times 10^6 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ 。

[0129] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。