

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 3 月 28 日 (28.03.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/061002 A1

(51) 国际专利分类号:
C08F 4/6592 (2006.01) *C08F 232/08* (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01) *C07F 17/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/117339

(22) 国际申请日: 2023 年 9 月 6 日 (06.09.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211154151.3 2022年9月21日 (21.09.2022) CN

(71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN];
中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人: 高玉李 (GAO, Yuli); 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。义建军 (YI, Jianjun); 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。祖凤华 (ZU, Fenghua); 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。张明革 (ZHANG, Mingge); 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。雷珺宇 (LEI, Junyu); 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。洪柳婷 (HONG, Liuting); 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。王莉 (WANG, Li); 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。卫传志 (WEI, Chuanzhi); 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。孟子逸 (MENG, Ziyi); 中国北京市东城区东直门北大街 9 号, Beijing 100007 (CN)。崔

(54) **Title:** N-HETEROCYCLIC BORYLOXY METAL COMPLEX AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF, AND COPOLYMERIZATION REACTION OF ETHYLENE AND NORBORNENE

(54) 发明名称: 氮杂环硼氧基金属配合物及其制备方法和应用、乙烯和降冰片烯的共聚反应

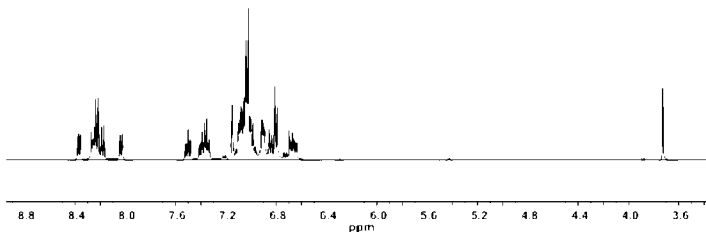


图 1



(I)

(57) **Abstract:** A N-heterocyclic boryloxy metal complex and a preparation method therefor and use thereof, and a copolymerization reaction of ethylene and norbornene. The N-heterocyclic boryloxy metal complex has a structure represented by formula (I), wherein R^1 is selected from hydrogen, substituted or unsubstituted C_1-C_{10} alkyl, and substituted or unsubstituted C_6-C_{12} aryl; Cp' is selected from substituted or unsubstituted cyclopentadienyl and derivatives thereof; M is selected from group IVB metal elements; R^2 and R^3 are each independently selected from halogen, substituted or unsubstituted C_1-C_{10} alkyl, substituted or unsubstituted C_1-C_{10} alkoxy, and substituted or unsubstituted benzyl. The N-heterocyclic boryloxy metal complex has relatively high structural

春明(CUI, Chunming); 中国北京市东城区东直门北大街9号, Beijing 100007 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司(RUNPING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路9号银谷大厦515室, Beijing 100190 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

stability and catalytic activity.

(57) 摘要: 一种氮杂环硼氧基金属配合物及其制备方法和应用、一种乙烯和降冰片烯的共聚反应。所述氮杂环硼氧基金属配合物具有式(I)所示的结构, 其中, R^1 选自氢、取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳香基; Cp' 选自取代或未取代的环戊二烯基及其衍生物; M 选自第IVB族金属元素; R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷氧基、取代或未取代的苄基。该氮杂环硼氧基金属配合物具有较高的结构稳定性和催化活性。

氮杂环硼氧基金属配合物及其制备方法和应用、乙烯和降冰片烯的共聚反应

相关申请的交叉引用

本申请要求 2022 年 09 月 21 日提交的中国专利申请 202211154151.3 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及茂金属配合物技术领域，具体涉及一种氮杂环硼氧基金属配合物及其制备方法和应用、一种乙烯和降冰片烯的共聚反应。

背景技术

在我们的日常生活中聚烯烃产品扮演者越来越重要的角色，各种高性能聚合物产品已广泛应用于我们的日常生活，这其中某些环烯烃共聚物（COC）材料高透明度以及湿度、耐热性和高玻璃化转变温度(Tg)等优异的性能，得到了越来越广泛的关注。通常COC的实际生产有三个过程，例如：(1)开环，多环烯烃的复分解聚合和随后的加氢；(2)乙烯与环烯烃的配位共聚；(3)环烯烃的均聚。特别是共聚，其可以控制聚合物比例以及微观结构的特点使聚合物材料性能可控且多变，因此，多种配合物应用于催化乙烯与NBE共聚，例如茂金属、连接的半茂钛（所谓的受限几何类型）、非桥连的半茂钛和其他所谓的非茂金属。这些COC材料通过使用茂金属催化剂进行商业化（如TOPASVR）作为超纯（适用于高级制药包装和食品接触薄膜）、晶莹剔透（玻璃透明和无定形）和高阻隔性（耐湿、耐酒精和耐酸）材料。然而，有效合成具有高NBE含量（>50mol%）的无规、高分子量共聚物的成功例子仍然有限。COC材料在先进光学、医疗器材、容器以及包装等领域已经得到了市场化应用并且拥有广阔的发展前景，近年来得到迅速发展并表现出强劲动力。

单茂金属催化剂由于其出色的催化性能以及多样的配体结构近年来在科学研究以及工业生产中得到了许多研究与应用，其中，含芳氧基配体的单茂催化剂（ $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OAr})\text{Cl}_2$ ）不仅在乙烯、苯乙烯以及非共轭二烯聚合中有良好的活性，而且对于环烯烃， α -烯烃与乙烯的共聚中也表现出优异的共聚能力。

Nomura报道了一种芳基上含有吸电子基团的芳基氧给电子体配合物，其在催化乙烯与降冰片烯共聚时表现出优异的催化性能（*Organometallics* 2016, 35, 1895-1905），这类含有吸电子取代基的芳基氧单茂钛配合物却表现出比其给电子取代基类似物更高效的催化行为，但其聚合活性低，热稳定性差。

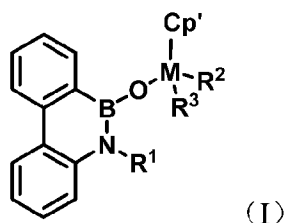
Kretschmer和Hessen报道了一种咪唑啉啉-亚胺基给电子体配合物（*Chemical Communications*, 2002, 114(6): 608-609）作为催化烯烃聚合的催化剂前体，在 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作为助催化剂的条件下，该配合

物在催化乙烯均聚时表现出很高的催化活性，甚至高于其酰基酮亚胺给电子类似物以及磷亚胺基给电子体类似物，但其配体由于存在异构化现象使得其在催化烯烃聚合时聚合不稳定，容易产生多活性中心。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有用于催化不饱和烯烃聚合的金属配合物时存在活性低、热稳定差，以及聚合时聚合不稳定、易产生多活性中心等问题，提供一种新的氮杂环硼氧基金属配合物及其制备方法和应用、一种乙烯和降冰片烯的共聚反应，该氮杂环硼氧基金属配合物通过对配体结构进行优化，使其在催化乙烯和降冰片烯共聚时具有良好的活性、热稳定性和控制性。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种氮杂环硼氧基金属配合物，所述氮杂环硼氧基金属配合物具有式 (I) 所示的结构：

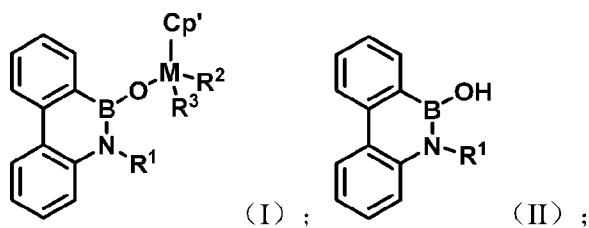


其中， R^1 选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{12} 芳香基； Cp' 选自取代或未取代的环戊二烯基及其衍生物； M 选自第 IVB 族金属元素； R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、取代或未取代的苄基。

本发明第二方面提供一种氮杂环硼氧基金属配合物的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

(1) 在惰性气体和第一溶剂存在下，将式 (II) 所示的化合物和氢化钠进行第一反应，再加入通式为 $Cp'MX_3$ 的金属配体进行第二反应，经第一减压除去所述第一溶剂，得到的中间产物作为氮杂环硼氧基金属配合物；

(2) 可选地，在惰性气体和第二溶剂存在下，将所述中间产物和烷基格氏试剂进行第三反应，得到氮杂环硼氧基金属配合物；



其中，所述氮杂环硼氧基金属配合物具有式 (I) 所示的结构，其中， R^1 选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{12} 芳香基； Cp' 选自取代或未取代的环戊二烯基及其衍生物； M 选自第 IVB 族金属元素； R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未

取代的 C_1-C_{10} 烷氧基、取代或未取代的苄基。

本发明第三方面提供一种第一方面提供的氮杂环硼氧基金属配合物，或者，第二方面提供的制备方法制得的氮杂环硼氧基金属配合物在催化不饱和烯烃聚合中的应用。

本发明第四方面提供一种乙烯和降冰片烯的共聚反应，在催化剂、助催化剂和聚合溶剂存在下，将乙烯和降冰片烯接触并进行共聚反应，得到乙烯-降冰片烯共聚物；

其中，所述催化剂选自第一方面提供的氮杂环硼氧基金属配合物，或者，第二方面提供的制备方法制得的氮杂环硼氧基金属配合物。

相比现有技术，本发明具有以下优势：

(1) 本发明提供一种结构新颖的氮杂环硼氧基金属配合物（即，硼氮菲氧基单茂第 IVB 族金属配合物），通过对配体结构进行优化，易于调控硼氧给电子体配位非桥联单茂第 IVB 族金属配合物，该硼氧基配体相较于芳基氧配体具有更强的 π 给电子能力，同时具有合适的空间位阻，使得氮杂环硼氧基金属配合物具有较高的结构稳定性和催化活性；

(2) 本发明提供的氮杂环硼氧基金属配合物的制备方法简单，原料简单易得，成本低廉，性质稳定，便于工业化生产；

(3) 本发明提供的氮杂环硼氧基金属配合物拓宽了 COC 聚合物催化剂体系，同时，将其催化不饱和烯烃聚合，尤其是催化乙烯和降冰片烯的共聚，该氮杂环硼氧基金属配合物的催化活性中心具有很好的稳定性，尤其是可通过调整催化剂的种类，进而调控共聚物的重均分子量以及共聚物中降冰片烯含量。

附图说明

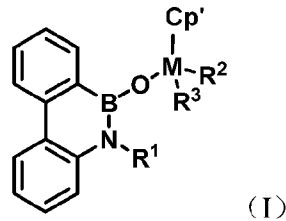
图 1 是制备例 2 制得的氮杂环硼氧基金属配合物 S2 的核磁共振氢谱图；

图 2 是制备例 4 制得的氮杂环硼氧基金属配合物 S4 的核磁共振氢谱图。

具体实施方式

在本发明中，没有特殊情况说明下，“第一”、“第二”、“第三”和“第四”既不表示先后次序，也不表示对各个物料或步骤起限定作用，仅是用于区分或表示这不是同一物料或步骤。例如，“第一溶剂”、“第二溶剂”、“第三溶剂”和“第四溶剂”中“第一”、“第二”、“第三”和“第四”仅用于表示这不是同一溶剂；同理，“第一反应”、“第二反应”和“第三反应”中的“第一”、“第二”和“第三”仅用于表示这不是同一反应。

本发明第一方面提供一种氮杂环硼氧基金属配合物，所述氮杂环硼氧基金属配合物具有式(I)所示的结构：



其中, R^1 选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{12} 芳香基; Cp' 选自取代或未取代的环戊二烯基及其衍生物; M 选自第 IVB 族金属元素; R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、取代或未取代的苄基。

在本发明中, 没有特殊情况说明下, 所述取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基选自取代的 C_1 - C_{10} 烷基、未取代的 C_1 - C_{10} 烷基, 其中, 取代的 C_1 - C_{10} 烷基中取代基团包括并不局限于 N、O、S、卤素、烃基等, 优选为烃基, 未取代的 C_1 - C_{10} 烷基仅含有 C、H; 同理, 取代的 C_6 - C_{12} 芳香基、取代的环戊二烯基及其衍生物、取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基和取代的苄基中的取代基团各自独立地包括并不局限于 N、O、S、卤素、烃基等, 优选为烃基。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 式 (I) 中, R^1 选自氢、烃基取代或未取代的 C_1 - C_5 烷基、烃基取代或未取代的 C_6 - C_{12} 芳香基; 进一步优选地, R^1 选自氢、 C_1 - C_5 烷基、苄基、烃基取代的苄基。

在本发明的一些优选实施方式中, 优选地, 式 (I) 中, R^1 选自氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苄基、2,6-二甲基苄基、2,6-二异丙基苄基、2,4,6-三甲基苄基。采用优选的条件, 将式 (I) 所示的氮杂环硼氧基金属配合物在催化聚合时具有更高的催化活性。

在本发明的一些优选的实施方式中, 优选地, 式 (I) 中, R^1 中烃基取代选自 C_1 - C_5 烷基, 优选选自甲基、异丙基。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 式 (I) 中, Cp' 选自烃基取代或未取代的环戊二烯基、烃基取代或未取代的五甲基环戊二烯基、烃基取代或未取代的叔丁基环戊二烯基、烃基取代或未取代的茚基、烃基取代或未取代的芴基。

在本发明的一些实施方式中, 进一步优选地, Cp' 选自烃基取代或未取代的环戊二烯基、烃基取代或未取代的五甲基环戊二烯基、烃基取代或未取代的茚基、烃基取代或未取代的芴基。

在本发明的一些实施方式中, 更优选地, Cp' 选自烃基取代或未取代的环戊二烯基、烃基取代或未取代的五甲基环戊二烯基。采用优选的条件, 更有利于提高具有式 (I) 所示的氮杂环硼氧基金属配合物的活性中心的稳定性, 进而提高氮杂环硼氧基金属配合物的催化活性。

在本发明的一些优选的实施方式中, 优选地, Cp' 中烃基取代选自 C_1 - C_5 烷基, 优选选自甲基、乙基、丙基、叔丁基。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 式 (I) 中, M 选自 Ti、Zr、Hf。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 式 (I) 中, R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、烃基取代或

未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、羟基取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、羟基取代或未取代的苄基。在本发明中，没有特殊情况说明下，卤素简称为 X，选自氟、氯、溴、碘。

在本发明的一些实施方式中，进一步优选地， R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 烷氧基、羟基取代或未取代的苄基。

在本发明的一些实施方式中，更优选地， R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、 C_1 - C_5 烷基、 C_1 - C_5 烷氧基、苄基；最优选地， R^2 和 R^3 各自独立地选自氟、氯、甲基、乙基、异丙基、甲氧基、苄基。

在本发明的一些实施方式中，优选地， R^2 和 R^3 中羟基取代各自独立地选自 C_1 - C_5 烷基，优选选自甲基、乙基、丙基、叔丁基。

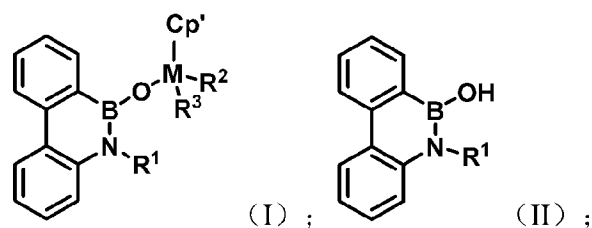
在本发明中，没有特殊情况说明下，式 (I) 中， R^2 和 R^3 可以相同，也可以不同；优选 R^2 和 R^3 相同。

在本发明提供的一种具体实施方式中，式 (I) 中， R^1 选自 2,6-二异丙基苯基， Cp' 选自环戊二烯基，M 选自 Ti， R^2 和 R^3 均选自氯；式 (I) 中， R^1 选自 2,4,6-三甲基苯基， Cp' 选自五甲基环戊二烯基，M 选自 Ti， R^2 和 R^3 均选自氯；式 (I) 中， R^1 选自 2,6-二甲基苯基， Cp' 选自环戊二烯基，M 选自 Ti， R^2 和 R^3 均选自氯；式 (I) 中， R^1 选自苯基， Cp' 选自环戊二烯基，M 选自 Zr， R^2 和 R^3 均选自氯；式 (I) 中， R^1 选自 2,6-二异丙基苯基， Cp' 选自环戊二烯基，M 选自 Ti， R^2 和 R^3 均选自甲基。

本发明第二方面提供一种氮杂环硼氧基金属配合物的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

(1) 在惰性气体和第一溶剂存在下，将式 (II) 所示的化合物和氢化钠进行第一反应，再加入通式为 $Cp'MX_3$ 的金属配体进行第二反应，经第一减压除去所述第一溶剂，得到的中间产物作为氮杂环硼氧基金属配合物；

(2) 可选地，在惰性气体和第二溶剂存在下，将所述中间产物和烷基格氏试剂进行第三反应，得到氮杂环硼氧基金属配合物；



其中，所述氮杂环硼氧基金属配合物具有式 (I) 所示的结构，其中， R^1 选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{12} 芳香基； Cp' 选自取代或未取代的环戊二烯基及其衍生物；M 选自第 IVB 族金属元素； R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、取代或未取代的苄基。

在本发明中，没有特殊情况说明下，所述惰性气体包括并不局限于氮气、氦气、氩气和氙气。

在本发明的一些实施方式中，所述式 (II) 所示的化合物为取代或未取代的硼氮菲羟基化合物，

其中, R^1 选自氢、取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳香基; 优选选自氢、烃基取代或未取代的 C_1-C_5 烷基、烃基取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳香基; 进一步优选选自氢、 C_1-C_5 烷基、苯基、烃基取代的苯基; 更优选选自氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二异丙基苯基、2,4,6-三甲基苯基。

在本发明中, 没有特殊情况说明下, 所述通式为 $Cp'MX_3$ 的金属配体中, Cp' 和 M 均依照上述式 (I) 中 Cp' 和 M 的限定, 本发明在此不作赘述, X 为卤素, 包括并不局限于氟、氯、溴等。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 步骤 (1) 中, 所述式 (II) 所示的化合物、氢化钠和金属配体的摩尔比为 1: 1-3: 0.8-1.5, 例如, 1:1:0.8、1:1:1、1:1.5:1、1:1.5:1.2、1:1.5:1.5、1:2:1、1:2:1.2、1:3:1.5、以及任意两个数值组成的范围中的任意值, 优选为 1: 1.5-2: 1-1.2。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 所述金属配体的加入温度为 -78 至 80°C , 例如, -78 、 -50 、 -25 、 0 、 20 、 30 、 40 、 50 、 60 、 80 , 以及任意两个数值组成的范围中的任意值, 优选为 $20-60^\circ\text{C}$ 。当加入温度低于 -78°C , 第二反应速度会显著降低; 当加入温度高于 80°C , 第二反应过程中会出现不可控得副反应, 使产率降低。

在本发明中, 步骤 (1) 中, 所述第一反应旨在将式 (II) 所示的化合物 (即, 取代或未取代的硼氮菲羟基化合物) 转化为取代或未取代的硼氮菲氧基; 所述第二反应旨在将取代或未取代的硼氮菲氧基和金属配体进行络合, 得到式 (I) 所示的配合物 (即, 取代或未取代的硼氮菲氧基单茂第 IVB 族金属配合物)。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 所述第一反应和第二反应的条件各自独立地包括: 温度为 $15-40^\circ\text{C}$, 优选为 $20-30^\circ\text{C}$; 时间为 10-18h, 优选为 12-16h。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第一溶剂的用量比为 1: 10-30, 例如, 1:10、1:15、1:20、1:25、1:30, 以及任意两个数值组成的范围中的任意值, 优选为 1: 15-25。即, 相对于 1mmol 的所述式 (II) 所示的化合物, 所述第一溶剂的用量为 10-30mL, 优选为 15-25mL。

在本发明中, 对所述第一溶剂的种类具有较宽的选择范围, 只要所述第一反应和第二反应在所述第一溶剂中进行即可。优选地, 所述第一溶剂选自有机醚, 优选选自乙醚和/或四氢呋喃, 更优选为乙醚。

在本发明中, 若没有步骤 (2), 将步骤 (1) 得到的中间产物作为氮杂环硼氧基金属配合物, 即式 (I) 所示的配合物中 R^2 和 R^3 均选自卤素。

在本发明中, 没有特殊情况说明下, 所述第一减压旨在除去所述第一溶剂。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 步骤 (2) 中, 所述中间产物和烷基格氏试剂的摩尔比为 0.8-1.2: 3, 例如, 0.8:3、1:3、1.1:3、1.2:3, 以及任意两个数值组成的范围中的任意值, 优选为 1-1.2: 3。采用优选的条件, 更有利于将式 (I) 所示的配合物中 R^2 和 R^3 (卤素) 完全取代为烷基

(即, 取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、取代或未取代的苄基)。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 所述烷基格氏试剂包括并不局限于甲基溴化镁、甲基氯化镁。

在本发明中, 所述第三反应旨在将中间产物中卤素基团转变为烷基基团。优选地, 所述第三反应的条件包括: 温度为 $15-40^{\circ}\text{C}$, 优选为 $20-30^{\circ}\text{C}$; 时间为 $10-18\text{h}$, 优选为 $12-16\text{h}$ 。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第二溶剂的用量比为 $1: 10-30$, 例如, $1:10$ 、 $1:15$ 、 $1:20$ 、 $1:25$ 、 $1:30$, 以及任意两个数值组成的范围中的任意值, 优选为 $1: 15-25$ 。即, 相对于 1mmol 的所述式 (II) 所示的化合物, 所述第二溶剂的用量为 $10-30\text{mL}$, 优选为 $15-25\text{mL}$ 。

在本发明中, 对所述第二溶剂的种类具有较宽的选择范围, 只要所述第三反应在第二溶剂中进行即可。优选地, 所述第二溶剂选自苯、甲苯、二甲苯、正己烷、正戊烷、正庚烷、环己烷和四氢呋喃中的至少一种, 优选为甲苯。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 所述制备方法还包括: 将所述第一减压的产物和第三溶剂进行第一萃取, 得到的第一萃取液经第二减压, 得到所述中间产物。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 所述制备方法还包括: 将所述第三反应的产物和第四溶剂进行第二萃取, 得到的第二萃取液经第三减压, 得到所述氮杂环硼氧基金属配合物。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第三溶剂的用量比为 $1: 10-30$, 例如, $1:10$ 、 $1:15$ 、 $1:20$ 、 $1:25$ 、 $1:30$, 以及任意两个数值组成的范围中的任意值, 优选为 $1: 15-25$ 。即, 相对于 1mmol 的所述式 (II) 所示的化合物, 所述第三溶剂的用量为 $10-30\text{mL}$, 优选为 $15-25\text{mL}$ 。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第四溶剂的用量比为 $1: 10-30$, 例如, $1:10$ 、 $1:15$ 、 $1:20$ 、 $1:25$ 、 $1:30$, 以及任意两个数值组成的范围中的任意值, 优选为 $1: 15-25$ 。即, 相对于 1mmol 的所述式 (II) 所示的化合物, 所述第四溶剂的用量为 $10-30\text{mL}$, 优选为 $15-25\text{mL}$ 。

在本发明中, 对所述第三溶剂和第四溶剂的种类具有较宽的选择范围, 只要所述第一萃取和第二萃取分别在所述第三溶剂和第四溶剂中进行即可。优选地, 所述第三溶剂和第四溶剂各自独立地选自正己烷、正戊烷、正庚烷和环己烷中的至少一种, 优选为正己烷。

本发明第三方面提供一种第一方面提供的氮杂环硼氧基金属配合物, 或者, 第二方面提供的制备方法制得的氮杂环硼氧基金属配合物在催化不饱和烯烃聚合中的应用。

本发明提供的氮杂环硼氧基金属配合物具有硼氧给电子体结构以及大的取代基位阻使催化活性中心具有很好的稳定性, 进而有效提高氮杂环硼氧基金属配合物的催化活性。

在本发明的一些实施方式中, 优选地, 本发明提供的氮杂环硼氧基金属配合物在催化乙烯、丙

烯、1-辛烯、环丁烯、环戊烯、降冰片烯、1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘(DMON)的聚合中的应用。

在本发明的一些优选实施方式中,本发明提供的氮杂环硼氧基金属配合物在催化乙烯和降冰片烯共聚中的应用。

本发明第四方面提供一种乙烯和降冰片烯的共聚反应,在催化剂、助催化剂和聚合溶剂存在下,将乙烯和降冰片烯接触并进行共聚反应,得到乙烯-降冰片烯共聚物;

其中,所述催化剂选自第一方面提供的氮杂环硼氧基金属配合物,或者,第二方面提供的制备方法制得的氮杂环硼氧基金属配合物。

在本发明的一些实施方式中,优选地,所述催化剂和降冰片烯的摩尔比为 1: 50-15000,例如, 1:50、1:100、1:500、1: 1500、1:2000、1:3000、1:4000、1:5000、1:8000、1:10000、1:15000,以及任意两个数值组成的范围中的任意值,优选为 1: 1500-5000。

在本发明的一些实施方式中,优选地,所述乙烯和降冰片烯的摩尔比为 1: 1-10,例如, 1:1、1:2、1:3.5、1:4、1:4.5、1:5、1:10,以及任意两个数值组成的范围中的任意值,优选为 1: 3.5-4.5,更优选为 1:4。

在本发明的一些实施方式中,优选地,所述催化剂和助催化剂的摩尔比为 1: 50-2000,例如, 1:50、1:100、1:200、1:400、1:600、1:800、1:1000、1:1200、1:1500、1:2000,以及任意两个数值组成的范围中的任意值,优选为 1: 400-1200。当助催化剂与催化剂的比例过低时,催化剂得催化活性显著降低甚至不发生聚合反应;当助催化剂与催化剂比例过高时,会造成聚合活性以及聚合物分子量的降低。

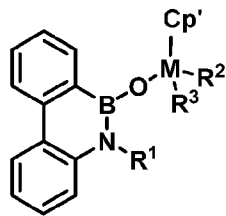
在本发明的一些实施方式中,优选地,所述共聚反应的条件包括:温度为 0-100℃,优选为 60-80℃;压力为 1-10MPa,优选为 0.3-0.5MPa;时间为 1-20min,优选为 1-5min。其中,所述压力指表压。

在本发明的一些实施方式中,优选地,所述助催化剂选自甲基铝氧烷(简称 MAO)、改性甲基铝氧烷和三五氟苯基硼中的至少一种。

在本发明中,对所述共聚溶剂的种类具有较宽的选择范围,只要所述共聚反应在所述共聚溶剂中进行即可。优选地,所述共聚溶剂选自苯、甲苯、正己烷、四氢呋喃和二氯甲烷中的至少一种,优选为甲苯。

在本发明的一些实施方式中,以 mmol 计的所述催化剂和以 mL 计的所述共聚溶剂的用量比为 1: 10-30,例如, 1:10、1:15、1:20、1:25、1:30,以及任意两个数值组成的范围中的任意值,优选为 1: 15-25。即,相对于 1mmol 的所述催化剂,所述共聚溶剂的用量为 10-30mL,优选为 15-25mL。

根据本发明一种特别优选的实施方式,一种用于催化不饱和烯烃聚合的氮杂环硼氧基金属配合物,所述氮杂环硼氧基金属配合物具有式(I)所示的结构:



(I)

其中, R^1 选自氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二异丙基苯基、2,4,6-三甲基苯基; Cp' 选自烃基取代或未取代的环戊二烯基、烃基取代或未取代的五甲基环戊二烯基; M 选自 Ti、Zr、Hf; R^2 和 R^3 各自独立地选自氟、氯、甲基、乙基、异丙基、甲氧基、苄基。

以下将通过制备例对本发明进行详细描述。

制备例 1-7 制得的具有式 (I) 所示的氮杂环硼氧基金属配合物 (S1-S7) 的结构参数均列于表 1。

制备例 1

在氩气气氛和 20mL 无水乙醚存在下, 将 2,6-二异丙基苯基取代的硼氮菲羟基化合物(0.335g, 1mmol) 和氢化钠 (0.48g, 2mmol) 在 25℃ 反应 18h;

在温度为-78℃条件下, 加入金属配体 $Cp'TiCl_3$ (0.218g, 1mmol; Cp' 选自环戊二烯基) 在 25℃ 反应 12h, 经减压除去乙醚, 加入 15mL 正己烷进行萃取, 得到的萃取液经减压除去正己烷, 得到中间产物 (黄色固体, 0.338g, 0.63mmol) 作为氮杂环硼氧基金属配合物 S1;

其中, 氮杂环硼氧基金属配合物 S1 的产率为 63%; 1H NMR (C_6D_6): δ 9.19-9.15 (m, 1 H, Ar-H), 8.28-8.26 (dd, 1 H, Ar-H), 8.25-8.22 (m, 1 H, Ar-H), 7.49-7.47 (m, 2 H, Ar-H), 7.30-7.21 (m, 3 H, Ar-H), 7.06-6.97 (m, 2 H, Ar-H), 6.70-6.68 (dd, 1 H, Ar-H), 6.02 (s, 5 H, Ti-CH), 2.71 (m, 4 H, $J = 6.7$ Hz, CH_3 -CH), 1.10 (d, 12 H, $J = 6.6$ Hz, CH- CH_3), 0.87 (d, 12 H, $J = 6.8$ Hz, CH- CH_3)。

制备例 2

按照制备例 1 的方法, 不同的是, 将硼氮菲羟基化合物的取代基替换为 2,4,6-三甲基苯基; 将金属配体替换为金属配体 $Cp'TiCl_3$ (1mmol; Cp' 选自五甲基环戊二烯基), 其余条件相同, 得到中间产物 (黑色固体, 0.277g, 0.49mmol) 作为氮杂环硼氧基金属配合物 S2;

其中, 氮杂环硼氧基金属配合物 S2 的产率为 49%; 氮杂环硼氧基金属配合物 S2 的核磁共振氢谱图如图 1 所示, 由图 1 可知, 1H NMR (C_6D_6): δ 8.55-8.52 (m, 1 H, Ar-H), 8.32-8.28 (m, 2 H, Ar-H), 7.56-7.47 (m, 2 H, Ar-H), 7.09-7.06 (m, 2 H, Ar-H), 6.92 (s, 2 H, Ar-H), 6.80-6.78 (m, 1 H, Ar-H), 2.24 (s, 3 H, Ar- CH_3), 2.04 (s, 6 H, Ar- CH_3), 1.89 (s, 15 H, CH_3 -CH)。

制备例 3

按照制备例 1 的方法,不同的是,将硼氮菲羟基化合物的取代基替换为 2,6-二甲基苯基,其余条件相同,得到中间产物(0.327g, 0.68mmol)作为氮杂环硼氧基金属配合物 S3;

其中,氮杂环硼氧基金属配合物 S3 的产率为 68%; $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): δ 8.96-8.94 (m, 1 H, Ar-H), 8.29-8.23 (m, 2 H, Ar-H), 7.53-7.45 (m, 2 H, Ar-H), 7.07-7.03 (m, 5 H, Ar-H), 6.67-6.65 (m, 1 H, Ar-H), 5.93 (s, 5 H, Ar-H), 1.92 (s, 6 H, Ar-CH₃)。

制备例 4

按照制备例 1 的方法,不同的是,将硼氮菲羟基化合物的取代基替换为苯基,其余条件相同,得到中间产物(0.34g, 0.75mmol)作为氮杂环硼氧基金属配合物 S4;

其中,氮杂环硼氧基金属配合物 S4 的产率为 75%; 氮杂环硼氧基金属配合物 S4 的核磁共振氢谱图如图 2 所示,由图 2 可知, $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): δ 8.39-8.36 (m, 1 H, Ar-H), 8.28-8.22 (m, 3 H, Ar-H), 8.05-8.04 (m, 1 H, Ar-H), 7.42-7.34 (m, 4 H, Ar-H), 6.93-6.90 (m, 2 H, Ar-H), 6.71-6.65 (m, 2 H, Ar-H), 3.74 (s, 5 H, Ar-H)。

制备例 5

在氩气气氛和 20mL 甲苯存在下,将制备例 1 制得的氮杂环硼氧基金属配合物(0.537g, 1mmol)和甲基溴化镁(1mL, 3mmol)在 25℃ 反应 18h,经减压除去甲苯,再加入 15mL 正己烷进行萃取,得到的萃取液经减压除去正己烷,得到氮杂环硼氧基金属配合物 S5(黄色固体, 0.316g, 0.64mmol);

其中,氮杂环硼氧基金属配合物 S5 的产率为 64%; $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): δ 9.22-9.18 (m, 1 H, Ar-H), 8.27-8.25 (dd, 1 H, Ar-H), 8.20-8.17 (m, 1 H, Ar-H), 7.54-7.52 (m, 2 H, Ar-H), 7.18-7.13 (m, 3 H, Ar-H), 7.01-6.92 (m, 2 H, Ar-H), 6.71-6.69 (dd, 1 H, Ar-H), 5.86 (s, 5 H, Ti-CH), 2.62 (m, 4 H, $J = 6.7$ Hz, CH₃-CH), 1.29 (s, 6 H, Ti-CH), 1.04 (d, 12 H, $J = 6.6$ Hz, CH-CH₃), 0.77 (d, 12 H, $J = 6.8$ Hz, CH-CH₃)。

制备例 6

按照制备例 1 的方法,不同的是,将氢化钠的用量替换为 1mmol,将金属配体的用量替换为 0.8mmol,其余条件相同,得到氮杂环硼氧基金属配合物 S6; 其中,氮杂环硼氧基金属配合物 S6 的产率为 20%。

制备例 7

按照制备例 5 的方法,不同的是,将甲基溴化镁替换为 1mmol,其余条件相同,得到氮杂环硼氧基金属配合物 S7; 其中,氮杂环硼氧基金属配合物 S7 的产率为 23%。

表 1

	R ¹	Cp'	M	R ²	R ³	产率, %
制备例 1	2,6-二异丙基苯基	环戊二烯基	Ti	氯	氯	63
制备例 2	2,4,6-三甲基苯基	五甲基环戊二烯基	Ti	氯	氯	49
制备例 3	2,6-二甲基苯基	环戊二烯基	Ti	氯	氯	68
制备例 4	苯基	环戊二烯基	Ti	氯	氯	75
制备例 5	2,6-二异丙基苯基	环戊二烯基	Ti	甲基	甲基	64
制备例 6	2,6-二异丙基苯基	环戊二烯基	Ti	氯	氯	20
制备例 7	2,6-二异丙基苯基	环戊二烯基	Ti	甲基	甲基	23

通过表 1 的结果可知，相比制备例 6，制备例 1 通过调控式 (II) 所示化合物、氢化钠和金属配体的摩尔比，更有利于提高氮杂环硼氧基金属配合物的产率；相比制备例 7，制备例 5 通过调控中间产物和烷基格氏试剂的摩尔比，更有利于提高氮杂环硼氧基金属配合物的产率。

实施例 1

Schlenk 瓶中，无水无氧条件下，加入降冰片烯(2.82g, 30mmol)，加入 MAO(87mg, 0.5mmol)，加入 22mL 无水甲苯，通入乙烯气体，保持压力为 0.1MPa，控制温度在 60℃，0.5μmol 氮杂环硼氧基金属配合物 S1 溶于 3mL 无水甲苯中，用注射器加入到 Schlenk 瓶中催化聚合，调整乙烯气体压力至 0.4MPa，乙烯浓度为 0.34mmol/mL，反应 5min，倒入乙醇和盐酸的混合液中使聚合物沉淀析出，过滤后真空干燥 12h，得到乙烯-降冰片烯共聚物 P1，测试结果均列于表 2。

其中，乙烯-降冰片烯共聚物 P1 的重均分子量为 27300g/mol，分子量分布为 3.42；基于乙烯-降冰片烯共聚物 P1 的总重量，降冰片烯含量为 36wt%。

实施例 2-7

按照实施例 1 的方法，不同的是，将 0.5μmol 氮杂环硼氧基金属配合物 S1 分别替换为 0.5μmol 氮杂环硼氧基金属配合物 S2-S7，其余条件相同，分别得到乙烯-降冰片烯共聚物 P2-P7，测试结果均列于表 2。

其中，乙烯-降冰片烯共聚物 P3 的重均分子量为 43000g/mol，分子量分布为 3.0。

实施例 8

按照实施例 3 的方法，不同的是，将氮杂环硼氧基金属配合物 S3 的用量替换为 0.1μmol，其余条件相同，得到乙烯-降冰片烯共聚物 P8，测试结果列于表 2。

实施例 9

按照实施例 3 的方法，不同的是，将共聚反应的时间替换为 10min，其余条件相同，得到乙烯-降冰片烯共聚物 P9，测试结果列于表 2。

实施例 10

按照实施例 3 的方法，不同的是，将共聚反应的温度替换为 50℃，其余条件相同，得到乙烯-降冰片烯共聚物 P10，测试结果列于表 2。

对比例 1

CpTi(O-Dipp)Cl₂ 和 MAO 催化乙烯-降冰片烯共聚（Chemical Communications, 2006(25): 2659-2661）Schlenk 瓶中，无水无氧条件下，加入 2.82g 降冰片烯，加入 232mg MAO，加入 22mL 无水甲苯，通入乙烯气体，保持压力为 0.1MPa，控制温度在 60℃，0.1μmol 配合物 Flu-CGC(0.047mg) 溶于 3mL 无水甲苯中，用注射器加入到 Schlenk 瓶中催化聚合，反应 10min，倒入乙醇和盐酸的混合液中使聚合物沉淀析出，过滤后真空干燥 12h，得到乙烯-降冰片烯共聚物 DP1，测试结果列于表 2。

表 2

	催化剂，μmol		共聚反应		活性，kg (poly) mol ⁻¹ (Ti) h ⁻¹
			时间，min	温度，℃	
实施例 1	S1	0.5	5	60	6811
实施例 2	S2	0.5	5	60	11036
实施例 3	S3	0.5	5	60	20432
实施例 4	S4	0.5	5	60	15788
实施例 5	S5	0.5	5	60	8966
实施例 6	S6	0.5	5	60	3363
实施例 7	S7	0.5	5	60	3855
实施例 8	S3	0.1	5	60	5830
实施例 9	S3	0.5	10	60	17366
实施例 10	S3	0.5	5	50	10078
对比例 1	CpTi(O-Dipp)Cl ₂	0.1	10	60	2540

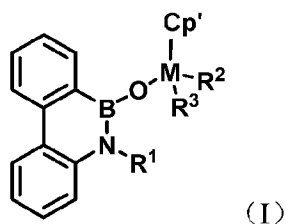
通过表 2 数据可知，相比对比例 1，本发明提供的氮杂环硼氧基金属配合物用于催化乙烯-降冰片烯共聚中，具有较高的催化活性。

同时，相比实施例 8，实施例 3 通过调控催化剂的用量，使得催化剂和助催化剂的摩尔比在优选保护范围内的方案，更有利于提高催化剂活性；相比实施例 9，实施例 3 通过调控共聚反应的时间在优选保护范围内的方案，更有利于提高催化剂活性；相比实施例 10，实施例 3 通过调控共聚反应的温度在优选保护范围内的方案，更有利于提高催化活性。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种氮杂环硼氧基金属配合物，其特征在于，所述氮杂环硼氧基金属配合物具有式 (I) 所示的结构：



其中， R^1 选自氢、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{12} 芳香基； Cp' 选自取代或未取代的环戊二烯基及其衍生物； M 选自第 IVB 族金属元素； R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、取代或未取代的苄基。

2、根据权利要求 1 所述的氮杂环硼氧基金属配合物，其中，式 (I) 中， R^1 选自氢、烃基取代或未取代的 C_1 - C_5 烷基、烃基取代或未取代的 C_6 - C_{12} 芳香基；

和/或， Cp' 选自烃基取代或未取代的环戊二烯基、烃基取代或未取代的五甲基环戊二烯基、烃基取代或未取代的叔丁基环戊二烯基、烃基取代或未取代的茚基、烃基取代或未取代的茆基；

和/或， M 选自 Ti、Zr、Hf；

和/或， R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、烃基取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、烃基取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、烃基取代或未取代的苄基。

3、根据权利要求 2 所述的氮杂环硼氧基金属配合物，其中，式 (I) 中， R^1 中烃基取代选自 C_1 - C_5 烷基；

和/或， Cp' 中烃基取代选自 C_1 - C_5 烷基；

和/或， R^2 和 R^3 中烃基取代各自独立地选自 C_1 - C_5 烷基。

4、根据权利要求 3 所述的氮杂环硼氧基金属配合物，其中，式 (I) 中， R^1 中烃基取代选自甲基、异丙基；

和/或， Cp' 中烃基取代选自甲基、乙基、丙基、叔丁基；

和/或， R^2 和 R^3 中烃基取代各自独立地选自甲基、乙基、丙基、叔丁基。

5、根据权利要求 2 所述的氮杂环硼氧基金属配合物，其中，式 (I) 中， R^1 选自氢、 C_1 - C_5 烷基、苯基、烃基取代的苯基；

和/或, Cp' 选自烃基取代或未取代的环戊二烯基、烃基取代或未取代的五甲基环戊二烯基、烃基取代或未取代的茚基、烃基取代或未取代的茚基;

和/或, R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷氧基、烃基取代或未取代的苄基。

6、根据权利要求5所述的氮杂环硼氧基金属配合物, 其中, 式(I)中, R^1 选自氢、甲基、乙基、丙基、叔丁基、苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二异丙基苯基、2,4,6-三甲基苯基;

和/或, Cp' 选自烃基取代或未取代的环戊二烯基、烃基取代或未取代的五甲基环戊二烯基;

和/或, R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷氧基、苄基。

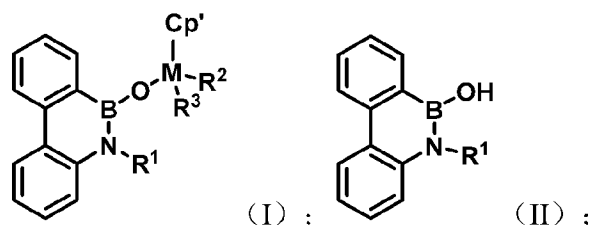
7、根据权利要求6所述的氮杂环硼氧基金属配合物, 其中, 式(I)中, Cp' 选自环戊二烯基、五甲基环戊二烯基;

和/或, R^2 和 R^3 各自独立地选自氟、氯、甲基、乙基、异丙基、甲氧基、苄基。

8、一种氮杂环硼氧基金属配合物的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法包括以下步骤:

(1) 在惰性气体和第一溶剂存在下, 将式(II)所示的化合物和氢化钠进行第一反应, 再加入通式为 $\text{Cp}'\text{MX}_3$ 的金属配体进行第二反应, 经第一减压除去所述第一溶剂, 得到的中间产物作为氮杂环硼氧基金属配合物;

(2) 可选地, 在惰性气体和第二溶剂存在下, 将所述中间产物和烷基格氏试剂进行第三反应, 得到氮杂环硼氧基金属配合物;



其中, 所述氮杂环硼氧基金属配合物具有式(I)所示的结构, 其中, R^1 选自氢、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳香基; Cp' 选自取代或未取代的环戊二烯基及其衍生物; M 选自第IVB族金属元素; R^2 和 R^3 各自独立地选自卤素、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷氧基、取代或未取代的苄基。

9、根据权利要求8所述的制备方法, 其中, 步骤(1)中, 所述式(II)所示的化合物、氢化钠和金属配体的摩尔比为1: 1-3: 0.8-1.5;

和/或, 所述金属配体的加入温度为-78至 80°C ;

和/或, 所述第一反应和第二反应的条件各自独立地包括: 温度为 $15\text{-}40^\circ\text{C}$; 时间为10-18h;

和/或，以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第一溶剂的用量比为 1: 10-30；
和/或，所述第一溶剂选自有机醚。

10、根据权利要求 9 所述的制备方法，其中，步骤 (1) 中，所述式 (II) 所示的化合物、氢化钠和金属配体的摩尔比为 1: 1.5-2: 1-1.2；

和/或，所述金属配体的加入温度为 20-60℃；

和/或，所述第一反应和第二反应的条件各自独立地包括：温度为 20-30℃；时间为 12-16h；

和/或，以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第一溶剂的用量比为 1: 15-25；

和/或，所述第一溶剂选自乙醚和/或四氢呋喃。

11、根据权利要求 8 所述的制备方法，其中，步骤 (2) 中，所述中间产物和烷基格氏试剂的摩尔比为 0.8-1.2: 3；

和/或，所述烷基格氏试剂选自甲基溴化镁和/或甲基氯化镁；

和/或，所述第三反应的条件包括：温度为 15-40℃；时间为 10-18h；

和/或，以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第二溶剂的用量比为 1: 10-30；

和/或，所述第二溶剂选自苯、甲苯、二甲苯、正己烷、正戊烷、正庚烷、环己烷和四氢呋喃中的至少一种。

12、根据权利要求 11 所述的制备方法，其中，步骤 (2) 中，所述中间产物和烷基格氏试剂的摩尔比为 1-1.2: 3；

和/或，所述第三反应的条件包括：温度为 20-30℃；时间为 12-16h；

和/或，以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第二溶剂的用量比为 1: 15-25；

和/或，所述第二溶剂选自甲苯。

13、根据权利要求 8-12 中任意一项所述的制备方法，其中，所述制备方法还包括：将所述第一减压的产物和第三溶剂进行第一萃取，得到的第一萃取液经第二减压，得到所述中间产物；

和/或，所述制备方法还包括：将所述第三反应的产物和第四溶剂进行第二萃取，得到的第二萃取液经第三减压，得到所述氮杂环硼氧基金属配合物。

14、根据权利要求 13 所述的制备方法，其中，以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第三溶剂的用量比为 1: 10-30；

和/或，以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第四溶剂的用量比为 1: 10-30；

和/或，所述第三溶剂和第四溶剂各自独立地选自正己烷、正戊烷、正庚烷和环己烷中的至少一种。

15、根据权利要求 14 所述的制备方法，其中，以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第三溶剂的用量比为 1: 15-25；

和/或，以 mmol 计的所述式 (II) 所示的化合物和以 mL 计的第四溶剂的用量比为 1: 15-25；

和/或，所述第三溶剂和第四溶剂各自独立地选自正己烷。

16、权利要求 1-7 中任意一项所述氮杂环硼氧基金属配合物，或者，权利要求 8-15 中任意一项所述的制备方法制得的氮杂环硼氧基金属配合物在催化不饱和烯烃聚合中的应用。

17、根据权利要求 16 所述的应用，其中，所述氮杂环硼氧基金属配合物在催化乙烯、丙烯、1-辛烯、环丁烯、环戊烯、降冰片烯、1,4,5,8-二甲桥-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘的聚合中的应用；

和/或，所述氮杂环硼氧基金属配合物在催化乙烯和降冰片烯共聚中的应用。

18、一种乙烯和降冰片烯的共聚反应，其特征在于，在催化剂、助催化剂和聚合溶剂存在下，将乙烯和降冰片烯接触并进行共聚反应，得到乙烯-降冰片烯共聚物；

其中，所述催化剂选自权利要求 1-7 中任意一项所述氮杂环硼氧基金属配合物，或者，权利要求 8-15 中任意一项所述的制备方法制得的氮杂环硼氧基金属配合物。

19、根据权利要求 18 所述的共聚反应，其中，所述催化剂和降冰片烯的摩尔比为 1: 50-15000；

和/或，所述乙烯和降冰片烯的摩尔比为 1: 1-10；

和/或，所述催化剂和助催化剂的摩尔比为 1: 50-2000；

和/或，所述共聚反应的条件包括：温度为 0-100℃；压力为 0-10MPa；时间为 1-20min；

和/或，所述助催化剂选自甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷和三五氟苯基硼中的至少一种；

和/或，所述共聚溶剂选自苯、甲苯、正己烷、四氢呋喃和二氯甲烷中的至少一种。

20、根据权利要求 19 所述的共聚反应，其中，所述催化剂和降冰片烯的摩尔比为 1: 1500-5000；

和/或，所述乙烯和降冰片烯的摩尔比为 1: 3.5-4.5；

和/或，所述催化剂和助催化剂的摩尔比为 1: 400-1200；

和/或，所述共聚反应的条件包括：温度为 60-80℃；压力为 0.3-0.5MPa；时间为 1-5min；

和/或，所述共聚溶剂选自甲苯。

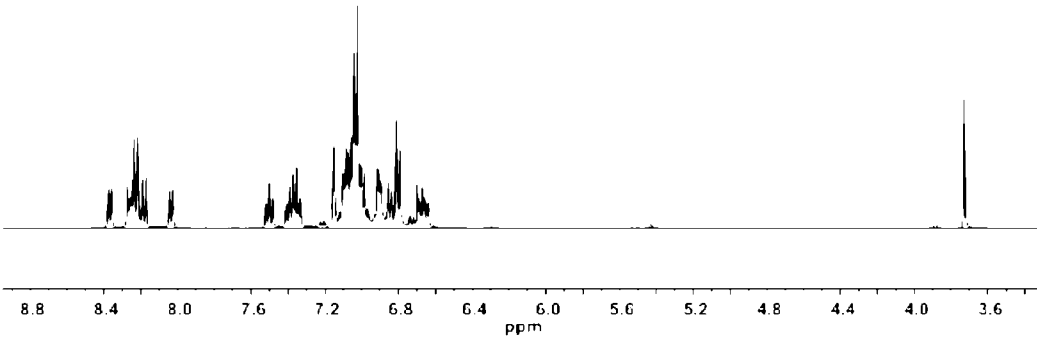


图 1

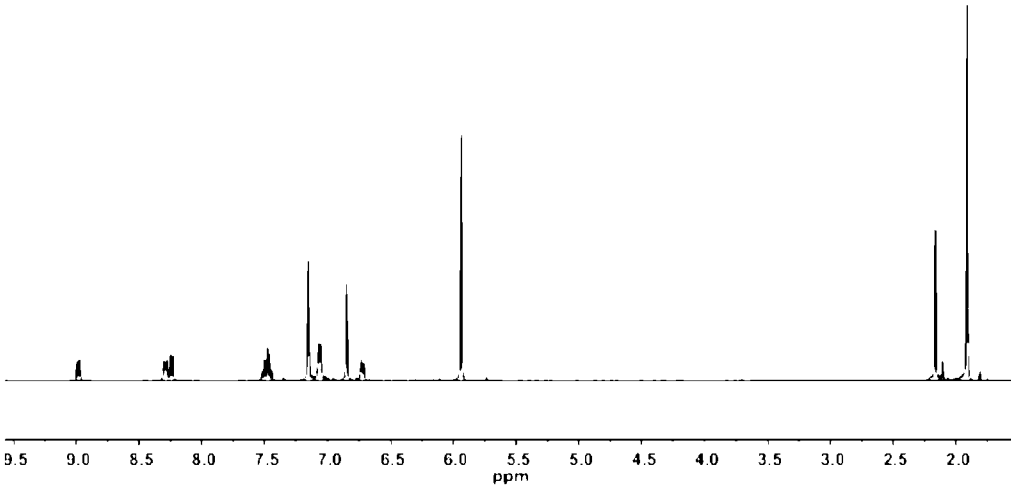


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/117339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/6592(2006.01)i; C08F210/02(2006.01)i; C08F232/08(2006.01)i; C07F17/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F4/- C08F210/- C08F232/- C07F17/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, CNTXT, CNKI, STN(REGISTRY, CAPLUS): 环戊二烯, 茂, 茚, 半夹心, 硼氧, 络合物, 配合物, 催化, 聚合, 共聚, 乙烯, 降冰片烯, 钛, 钪, 锆, cyclopentadienyl, fluorenyl, metallocene, half-sandwich, boron, complex, catalyst, copolymerization, polymerization, ethylene, norbornene, olefin, Titanium, Ti, Zr, Hf, structural formula search

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101250238 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP.) 27 August 2008 (2008-08-27) description, pages 1-6	1-20
A	CN 112661893 A (CHINA PETROCHEMICAL CO., LTD. et al.) 16 April 2021 (2021-04-16) description, paragraphs [0005]-[0077]	1-20
A	WO 2012052436 A1 (DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL- UND FASERFORSCHUNG DENKENDORF et al.) 26 April 2012 (2012-04-26) description, pages 1-22	1-20
PA	CN 116253764 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP.) 13 June 2023 (2023-06-13) description, paragraphs [0005]-[0087]	1-20
A	XU, Guangjuan et al. "Poly(ethylene)-co-Poly(norborn-2-ene) Prepared by Group IV Bisamido and Half-Sandwich Amido Complexes with Pendant Aminoborane Groups: Vinyl Insertion vs. Ring-Opening Metathesis Polymerization" <i>Macromolecular Chemistry and Physics</i> , Vol. 215, No. 9, 26 March 2014 (2014-03-26), pages 893-899	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 November 2023

Date of mailing of the international search report

15 November 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/117339

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101250238	A	27 August 2008	CN	101250238	B	02 June 2010
CN	112661893	A	16 April 2021	None			
WO	2012052436	A1	26 April 2012	DE	102010048970	A1	26 April 2012
				EP	2630172	A1	28 August 2013
CN	116253764	A	13 June 2023	None			

A. 主题的分类		
C08F4/6592(2006.01)i; C08F210/02(2006.01)i; C08F232/08(2006.01)i; C07F17/00(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C08F4/- C08F210/- C08F232/- C07F17/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
DWPI, CNTXT, CNKI, STN(REGISTRY, CAPLUS); 环戊二烯, 茂, 茆, 半夹心, 硼氧, 络合物, 配合物, 催化, 聚合, 共聚, 乙烯, 降冰片烯, 钛, 铅, 锆, cyclopentadienyl, fluorenyl, metallocene, half-sandwich, boron, complex, catalyst, copolymerization, polymerization, ethylene, norbornene, olefin, Titanium, Ti, Zr, Hf, 结构式检索		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 101250238 A (中国石油天然气股份有限公司) 2008年8月27日 (2008 - 08 - 27) 说明书第1-6页	1-20
A	CN 112661893 A (中国石油化工股份有限公司等) 2021年4月16日 (2021 - 04 - 16) 说明书第[0005]-[0077]段	1-20
A	WO 2012052436 A1 (DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL- UND FASERFORSCHUNG DENKENDORF等) 2012年4月26日 (2012 - 04 - 26) 说明书第1-22页	1-20
PA	CN 116253764 A (中国石油天然气股份有限公司) 2023年6月13日 (2023 - 06 - 13) 说明书第[0005]-[0087]段	1-20
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2023年11月2日		2023年11月15日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		吴燕
		电话号码 (+86) 010-53962139

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/117339

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101250238	A	2008年8月27日	CN	101250238	B	2010年6月2日
CN	112661893	A	2021年4月16日	无			
WO	2012052436	A1	2012年4月26日	DE	102010048970	A1	2012年4月26日
				EP	2630172	A1	2013年8月28日
CN	116253764	A	2023年6月13日	无			