

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/00

C08F 4/62



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02804788.5

[43] 公开日 2004 年 4 月 21 日

[11] 公开号 CN 1491237A

[22] 申请日 2002.2.6 [21] 申请号 02804788.5

[30] 优先权

[32] 2001.2.13 [33] DE [31] 10107045.4

[86] 国际申请 PCT/EP02/01191 2002.2.6

[87] 国际公布 WO02/064644 德 2002.8.22

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.11

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·O·克瑞斯特恩

B·比尔德斯廷 A·克拉耶特

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

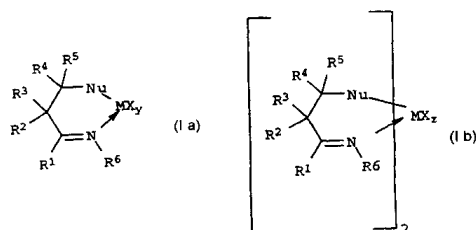
代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 3 页 说明书 38 页

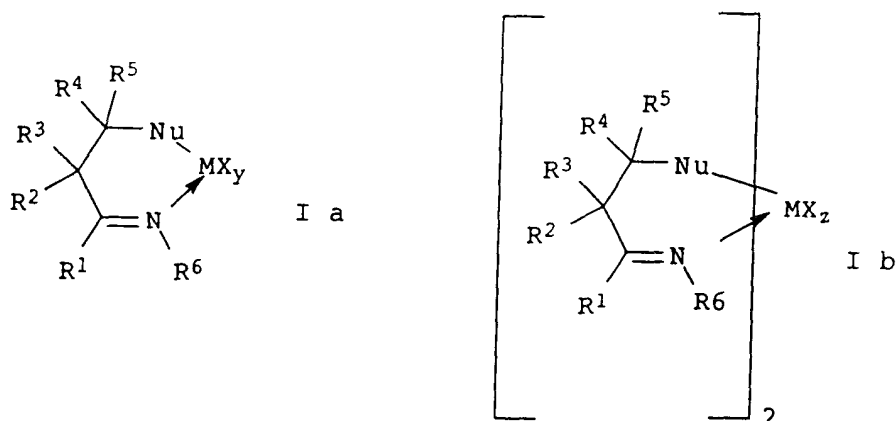
[54] 发明名称 配位化合物及其在烯烃聚合中的用途

[57] 摘要

通式 (Ia) - (Ib) 的配位化合物: 其中 M = Ti、Zr、Hf、V、Nb 或 Ta, 该金属配合物的生产方法以及由此得到的配合物在例如以悬浮聚合法、气相聚合法和本体聚合法聚合和共聚合烯烃中的用途。



1. 式 Ia 或 Ib 的配合物:



其中各变量定义如下:

Nu 选自 O、S 和 N-R⁷;

M 选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb 和 Ta;

y 对应于 M 的氧化态减 1;

z 对应于 M 的氧化态减 2;

X 相同或不同且选自卤素、C₁-C₈-烷基、C₃-C₁₂-环烷基、C₇-C₁₃-芳烷基和 C₆-C₁₄-芳基;

R¹-R⁷ 相同或不同且选自

氢,

C₁-C₁₈-烷基, 其被取代或未被取代,

C₂-C₁₈-链烯基, 其被取代或未被取代且具有 1-4 条孤立或共轭双键,

C₃-C₁₂-环烷基, 其被取代或未被取代,

C₇-C₁₃-芳烷基,

C₆-C₁₄-芳基, 其未被取代或被一个或多个选自如下的相同或不同取代基取代:

C₁-C₁₈-烷基, 其被取代或未被取代,

C₂-C₁₈-链烯基, 其被取代或未被取代,

C₃-C₁₂-环烷基,

C_7-C_{13} -芳烷基，
 C_6-C_{14} -芳基，
 卤素，
 C_1-C_6 -烷氧基，其被取代或未被取代，
 C_6-C_{14} -芳氧基，
 $SiR^8R^9R^{10}$ 和 $O-SiR^8R^9R^{10}$ ；

5-和 6-元含氮杂芳基，其未被取代或被一个或多个选自如下的相同或不同取代基取代：

C_1-C_{18} -烷基，其被取代或未被取代，
 C_2-C_{18} -链烯基，其被取代或未被取代，
 C_3-C_{12} -环烷基，
 C_7-C_{13} -芳烷基，
 C_6-C_{14} -芳基，
 卤素，
 C_1-C_6 -烷氧基，
 C_6-C_{14} -芳氧基，
 $SiR^8R^9R^{10}$ 或 $O-SiR^8R^9R^{10}$ ；

其中相邻基团 R^1-R^6 可以相互连接或与 R^7 连接形成 5-12 元环，该环又可带有选自如下的取代基：取代或未取代的 C_1-C_8 -烷基，取代或未取代且具有 1-4 条孤立或共轭双键的 C_2-C_8 -链烯基，取代或未取代的 C_3-C_{12} -环烷基， C_7-C_{13} -芳烷基和 C_6-C_{14} -芳基；

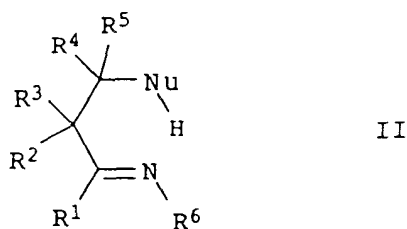
R^8-R^{10} 相同或不同且选自氢、 C_1-C_8 -烷基、 C_3-C_{12} -环烷基、 C_7-C_{13} -芳烷基和 C_6-C_{14} -芳基。

2. 如权利要求 1 所要求的配合物，其中 Nu 为氧，M 选自 Ti 和 Zr 且 X 为卤素。

3. 一种使用如权利要求 1 或 2 所要求的式 Ia 或 Ib 的配合物来聚合或共聚合烯烃的方法。

4. 一种制备如权利要求 1 或 2 所要求的配合物的方法，包括首先借助

碱使式 II 配体脱质子:



然后使所得产物与金属化合物 MX_{y+1} 反应, 其中 M 选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb 或 Ta 且 X 为卤素、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -环烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{13}$ -芳烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -芳基, 其中 MX_{y+1} 可以任选由未带电配体来稳定。

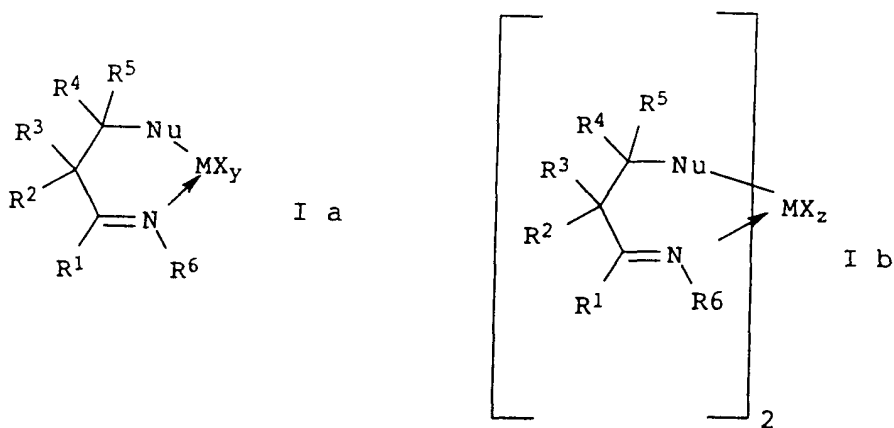
5. 一种制备用于聚合或共聚合烯烃的负载催化剂的方法, 包括将一种或多种如权利要求 1 或 2 所要求的配合物和任选一种活化剂沉积在固体载体上。

6. 一种用于聚合或共聚合烯烃的负载催化剂, 其可由权利要求 5 所要求的方法得到。

7. 一种使用如权利要求 6 所要求的负载催化剂来聚合或共聚合烯烃的方法。

配位化合物及其在烯烃聚合中的用途

本发明涉及式 I a 和 I b 的配合物，



其中各变量定义如下：

Nu 选自 O、S 和 N-R⁷；

M 选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb 和 Ta；

y 对应于 M 的氧化态减 1；

z 对应于 M 的氧化态减 2；

X 相同或不同且选自卤素、C₁-C₈-烷基、C₃-C₁₂-环烷基、C₇-C₁₃-芳烷基和 C₆-C₁₄-芳基；

R¹-R⁷ 相同或不同且选自

氢，

C₁-C₁₈-烷基，其被取代或未被取代，

C₂-C₁₈-链烯基，其被取代或未被取代且具有 1-4 条孤立或共轭双键，

C₃-C₁₂-环烷基，其被取代或未被取代，

C₇-C₁₃-芳烷基，

C₆-C₁₄-芳基，其未被取代或被一个或多个选自如下的相同或不同取代基取代：

C_1-C_{18} -烷基, 其被取代或未被取代,
 C_2-C_{18} -链烯基, 其被取代或未被取代,
 C_3-C_{12} -环烷基,
 C_7-C_{13} -芳烷基,
 C_6-C_{14} -芳基,
 卤素,
 C_1-C_6 -烷氧基, 其被取代或未被取代,
 C_6-C_{14} -芳氧基,
 $SiR^8R^9R^{10}$ 和 $O-SiR^8R^9R^{10}$;

5-和 6-元含氮杂芳基, 其未被取代或被一个或多个选自如下的相同或不同取代基取代:

C_1-C_{18} -烷基, 其被取代或未被取代,
 C_2-C_{18} -链烯基, 其被取代或未被取代,
 C_3-C_{12} -环烷基,
 C_7-C_{13} -芳烷基,
 C_6-C_{14} -芳基,
 卤素,
 C_1-C_6 -烷氧基,
 C_6-C_{14} -芳氧基,
 $SiR^8R^9R^{10}$ 和 $O-SiR^8R^9R^{10}$;

其中相邻基团 R^1-R^6 可以相互连接或与 R^7 连接形成 5-12 元环, 该环又可带有选自如下的取代基: 取代或未取代的 C_1-C_8 -烷基, 取代或未取代且具有 1-4 条孤立或共轭双键的 C_2-C_8 -链烯基, 取代或未取代的 C_3-C_{12} -环烷基, C_7-C_{13} -芳烷基和 C_6-C_{14} -芳基;

R^8-R^{10} 相同或不同且选自氢、 C_1-C_8 -烷基、 C_3-C_{12} -环烷基、 C_7-C_{13} -芳烷基和 C_6-C_{14} -芳基。

本发明还涉及一种使用式 Ia 和 Ib 的配合物聚合烯烃的方法。

烯烃的聚合物和共聚物在经济上很重要, 因为其单体可容易大量得到且聚合物可以通过改变制备方法或加工参数而在宽范围内变化。所用催化

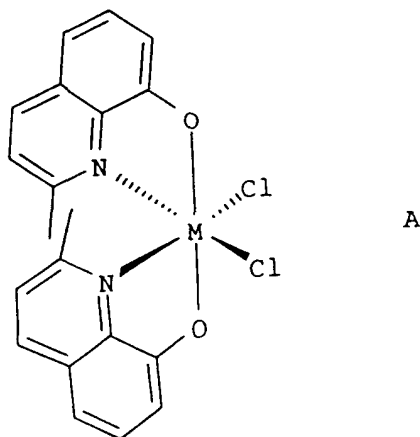
剂在制备聚合物的方法中具有特别的意义。除了 Ziegler-Natta 催化剂外，各种单点催化剂也日趋重要。在后者中，已经在一定程度上详细研究的中心原子不仅包括例如如在金属茂催化剂中的 Zr(H.-H. Brintzinger 等人, *Angew. Chem.*(应用化学)1995, 107, 1255), 而且包括 Ni 或 Pd(WO 96/23010) 或 Fe 和 Co(例如 WO 98/27124)。Ni、Pd、Fe 和 Co 的配合物也称为后过渡金属(*Später Übergangsmetalle*)的配合物。

金属茂催化剂在工业应用中具有缺点。最常用的金属茂，即二茂锆和二茂铪对水解敏感。此外，大多数金属茂对许多催化剂毒物如醇类、醚类和 CO 敏感，这使得必须小心提纯单体。

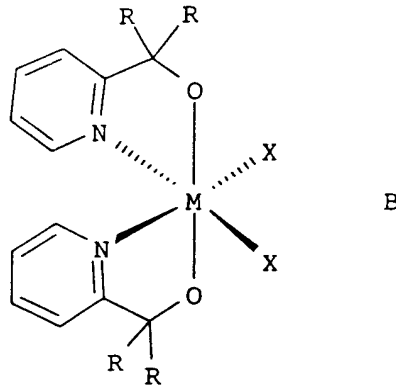
尽管 Ni 和 Pd 配合物(WO 96/23010)催化没有多少经济价值的高度支化聚合物的形成，但使用 Fe 或 Co 配合物导致形成含有非常低比例的共聚单体的高度线性聚乙烯。

EP-A 0 874 005 公开了其它聚合活性配合物。这些配合物优选为具有水杨醛亚胺配体的 Ti 配合物。这些配合物在醛亚胺氮上还带有苯基取代基或取代的苯基取代基(第 18-23 页)或该醛亚胺氮引入 6 元环中(第 31-32 页)。然而，它们通常产生不是非常适合用作材料的低分子量聚乙烯。此外，EP-A 0 874 005 中公开的所有配体都含有作为酚体系的一部分的氧原子，这限制了易得原料的选择。

如 G. J. P. Britovsek 等人在 *Angew. Chem.* 1999, 111, 448 和 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1999, 38, 428 中所示，对用途非常广泛的聚合活性配合物的研究因聚烯烃的重大经济重要性而一直很重要。特别关注的是前过渡金属(*frühen Übergangsmetalle*)与二齿配体的配合物，如式 A 配合物：



这些配合物已经由 X. Bei 等人在 *Organometallics*(有机金属学)1997, 16, 3282 中进行了研究。然而, 其中 $M=Ti$ 或 Zr 的配合物在乙烯聚合中的活性太低, 因而这些配合物不具有经济价值。T. Tsukahara 等人在 *Organometallics* 1997, 16, 3303 中以及 I. Kim 等人在 *Organometallics* 1997, 16, 3314 中已经研究了式 B 的 β -羟基吡啶基配合物:



及其在乙烯聚合中的活性。如果例如 R 各自选自 CH_3 和 CF_3 且 X 为苄基或新戊基, 则当该配合物用三-五氟苯基硼烷活化时仅对乙烯观察到极低的聚合活性(如果有的话)。另一方面, 若 R=对叔丁基苯基且 X=苄基, 则观察到低活性, 但这对工业目的而言太低。此外, 以此方式制备的聚合物具有的分子量 M_n 为 6200g, 这对材料而言太低。

因此, 本发明的目的是

- 提供适于聚合烯烃得到高分子量聚合物的新配合物;
- 提供一种制备本发明的配合物的方法;
- 提供一种使用本发明的配合物聚合或共聚合烯烃的方法;
- 提供用于聚合烯烃的负载催化剂以及一种使用本发明的配合物制备本发明的负载催化剂的方法; 和
- 使用本发明的负载催化剂聚合和共聚合烯烃。

我们发现该目的通过开头所定义的具有式 I a 和 I b 结构的配合物实现。

在式 I 中, 各变量定义如下:

Nu 选自 O、S 和 $N-R^7$, 优选氧;

M选自氧化态为+3至+5的Ti、Zr、Hf、V、Nb和Ta；优选Ti或Zr；特别优选Zr；

y对应于M的氧化态减1；

z对应于M的氧化态减2，其中M可以为处于最高氧化态但不必一定呈最高氧化态的金属；

X相同或不同且选自：

- 卤素，如氟、氯、溴和碘；优选氯或溴；特别优选氯；

- C₁-C₈-烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基和正辛基；优选C₁-C₆-烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基；特别优选C₁-C₄-烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基；

- C₃-C₁₂-环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基；优选环戊基、环己基和环庚基；

- C₇-C₁₃-芳烷基，优选C₇-C₁₂-苯基烷基，如苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基丙基、2-苯基丙基、3-苯基丙基、新苯基(1-甲基-1-苯基乙基)、1-苯基丁基、2-苯基丁基、3-苯基丁基和4-苯基丁基；特别优选苄基；以及

- C₆-C₁₄-芳基，例如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基和9-菲基；优选苯基、1-萘基和2-萘基；特别优选苯基。

X优选为卤素。

R¹-R⁷相同或不同且选自

- 氢，

- C₁-C₁₈-烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、

仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、正癸基、正十二烷基和正十八烷基；优选 C_1 - C_{12} -烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基和正癸基；特别优选 C_1 - C_4 -烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基；

- 取代的 C_1 - C_{18} -烷基的实例是：单卤代或多卤代 C_1 - C_8 -烷基，如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、溴甲基、二溴甲基、三溴甲基、五氟乙基、全氟丙基和全氟丁基；特别优选氟甲基、二氟甲基、三氟甲基和全氟丁基；

- 具有 1-4 条孤立或共轭双键的 C_2 - C_{18} -链烯基，例如乙烯基、1-烯丙基、3-烯丙基、 ω -丁烯基、 ω -戊烯基、 ω -己烯基、1-顺式-丁-1,3-二烯基和 1-顺式-己-1,5-二烯基；

- 取代的 C_2 - C_{18} -链烯基的实例是：异丙烯基、1-异戊二烯基、 α -苯乙炔基、 β -苯乙炔基、1-顺式-1,2-苯基乙烯基和 1-反式-1,2-苯基乙烯基；

- C_3 - C_{12} -环烷基，如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基；优选环戊基、环己基和环庚基；

- 取代的环烷基的实例是：2-甲基环戊基、3-甲基环戊基、顺式-2,4-二甲基环戊基、反式-2,4-二甲基环戊基、顺式-2,5-二甲基环戊基、反式-2,5-二甲基环戊基、2,2,5,5-四甲基环戊基、2-甲基环己基、3-甲基环己基、4-甲基环己基、顺式-2,6-二甲基环己基、反式-2,6-二甲基环己基、顺式-2,6-二异丙基环己基、反式-2,6-二异丙基环己基、2,2,6,6-四甲基环己基、2-甲氧基环戊基、2-甲氧基环己基、3-甲氧基环戊基、3-甲氧基环己基、2-氯环戊基、3-氯环戊基、2,4-二氯环戊基、2,2,4,4-四氯环戊基、2-氯环己基、3-氯环己基、4-氯环己基、2,5-二氯环己基、2,2,6,6-四氯环己基、2-硫甲基环戊基、2-硫甲基环己基、3-硫甲基环戊基、3-硫甲基环己基和其它衍生物；

- C₇-C₁₃-芳烷基, 优选 C₇-C₁₂-苯基烷基如苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基丙基、2-苯基丙基、3-苯基丙基、新苯基(1-甲基-1-苯基乙基)、1-苯基丁基、2-苯基丁基、3-苯基丁基和 4-苯基丁基; 特别优选苄基;

- C₆-C₁₄-芳基, 例如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基和 9-菲基, 优选苯基、1-萘基和 2-萘基; 特别优选苯基;

- C₆-C₁₄-芳基, 如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基和 9-菲基, 其被一个或多个选自如下的相同或不同取代基取代:

- C₁-C₁₈-烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、正癸基、正十二烷基和正十八烷基; 优选 C₁-C₁₂-烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基和正癸基; 特别优选 C₁-C₄-烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基;

- 取代的 C₁-C₈-烷基的实例是: 单卤代或多卤代 C₁-C₈-烷基, 如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、溴甲基、二溴甲基、三溴甲基、五氟乙基、全氟丙基和全氟丁基; 特别优选氟甲基、二氟甲基、三氟甲基和全氟丁基;

- 具有 1-4 条孤立或共轭双键的 C₂-C₁₈-链烯基, 例如乙烯基、1-烯丙基、3-烯丙基、 ω -丁烯基、 ω -戊烯基、 ω -己烯基、1-顺式-丁-1,3-二烯基和 1-顺式-己-1,5-二烯基;

- 取代的 C₂-C₁₈-链烯基的实例是: 异丙烯基、1-异戊二烯基、 α -苯乙烯基、 β -苯乙烯基、1-顺式-1,2-苯基乙烯基和 1-反式-1,2-苯基乙烯基;

- C₃-C₁₂-环烷基, 如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基; 优选环戊基、环

己基和环庚基；

- C₇-C₁₃-芳烷基，优选 C₇-C₁₂-苯基烷基，如苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基丙基、2-苯基丙基、3-苯基丙基、新苯基(1-甲基-1-苯基乙基)、1-苯基丁基、2-苯基丁基、3-苯基丁基和 4-苯基丁基；特别优选苄基；

- C₆-C₁₄-芳基，例如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基和 9-菲基；优选苯基、1-萘基和 2-萘基；特别优选苯基；

- 卤素，例如氟、氯、溴和碘；特别优选氟和氯；

- C₁-C₆-烷氧基，如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基和异己氧基；特别优选甲氧基、乙氧基、正丙氧基和正丁氧基；

- C₆-C₁₄-芳氧基，如苯氧基、邻甲苯氧基、间甲苯氧基、对甲苯氧基、 α -萘氧基、 β -萘氧基和 9-蒽氧基；

- 甲硅烷基 SiR⁸R⁹R¹⁰，其中 R⁸-R¹⁰ 独立地选自氢、C₁-C₈-烷基、苄基和 C₆-C₁₄-芳基；优选三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基、二甲基己基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基、三苄基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基和三对二甲苯基甲硅烷基；特别优选三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基；

- 甲硅烷氧基 OSiR⁸R⁹R¹⁰，其中 R⁸-R¹⁰ 独立地选自氢、C₁-C₈-烷基、苄基和 C₆-C₁₄-芳基；优选三甲基甲硅烷氧基、三乙基甲硅烷氧基、三异丙基甲硅烷氧基、二乙基异丙基甲硅烷氧基、二甲基己基甲硅烷氧基、叔丁基二甲基甲硅烷氧基、叔丁基二苯基甲硅烷氧基、三苄基甲硅烷氧基、三苯基甲硅烷氧基和三对二甲苯基甲硅烷氧基；特别优选三甲基甲硅烷氧基和叔丁基二甲基甲硅烷氧基；

- 5-和 6-元含氮杂芳基，如 N-吡咯基、吡咯-2-基、吡咯-3-基、N-咪唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、1,2,4-三唑-3-基、1,2,4-三唑-4-基、2-吡啶基、3-

吡啶基、4-吡啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、N-吡啶基和 N-吡嗪基；

- 5-和 6-元含氮杂芳基，如 N-吡咯基、吡咯-2-基、吡咯-3-基、N-咪唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、1,2,4-三唑-3-基、1,2,4-三唑-4-基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、3-哒嗪基、4-哒嗪基、2-嘧啶基、4-嘧啶基、5-嘧啶基、N-吡啶基和 N-吡嗪基，它们被一个或多个选自如下的相同或不同取代基取代：

- C_1 - C_{18} -烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、正癸基、正十二烷基和正十八烷基；优选 C_1 - C_{12} -烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基和正癸基；特别优选 C_1 - C_4 -烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基；

- 取代的 C_1 - C_8 -烷基的实例是：单卤代或多卤代 C_1 - C_8 -烷基，如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、溴甲基、二溴甲基、三溴甲基、五氟乙基、全氟丙基和全氟丁基；特别优选氟甲基、二氟甲基、三氟甲基和全氟丁基；

- 具有 1-4 条孤立或共轭双键的 C_2 - C_{18} -链烯基，例如乙烯基、1-烯丙基、3-烯丙基、 ω -丁烯基、 ω -戊烯基、 ω -己烯基、1-顺式-丁-1,3-二烯基和 1-顺式-己-1,5-二烯基；

- 取代的 C_2 - C_{18} -链烯基的实例是：异丙烯基、1-异戊二烯基、 α -苯乙烯基、 β -苯乙烯基、1-顺式-1,2-苯基乙烯基和 1-反式-1,2-苯基乙烯基；

- C_3 - C_{12} -环烷基如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基和环十二烷基；优选环戊基、环己基和环庚基；

- C_7 - C_{13} -芳烷基，优选 C_7 - C_{12} -苯基烷基如苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基丙基、2-苯基丙基、3-苯基丙基、新苯基(1-甲基-1-苯基

乙基)、1-苯基丁基、2-苯基丁基、3-苯基丁基和4-苯基丁基;特别优选苄基;

- C₆-C₁₄-芳基,例如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基和9-菲基;优选苯基、1-萘基和2-萘基;特别优选苯基;

- 卤素,例如氟、氯、溴和碘;特别优选氟和氯;

- C₁-C₆-烷氧基,如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基和异己氧基;特别优选甲氧基、乙氧基、正丙氧基和正丁氧基;

- C₆-C₁₄-芳氧基,如苯氧基、邻甲苯氧基、间甲苯氧基、对甲苯氧基、 α -萘氧基、 β -萘氧基和9-蒽氧基;

- 甲硅烷基 SiR⁸R⁹R¹⁰,其中 R⁸-R¹⁰独立地选自氢、C₁-C₈-烷基、苄基和 C₆-C₁₄-芳基;优选三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、二乙基异丙基甲硅烷基、二甲基己基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、叔丁基二苯基甲硅烷基、三苄基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基和三对二甲苯基甲硅烷基;特别优选三甲基甲硅烷基和叔丁基二甲基甲硅烷基;

- 甲硅烷氧基 OSiR⁸R⁹R¹⁰,其中 R⁸-R¹⁰独立地选自氢、C₁-C₈-烷基、苄基和 C₆-C₁₄-芳基;优选三甲基甲硅烷氧基、三乙基甲硅烷氧基、三异丙基甲硅烷氧基、二乙基异丙基甲硅烷氧基、二甲基己基甲硅烷氧基、叔丁基二甲基甲硅烷氧基、叔丁基二苯基甲硅烷氧基、三苄基甲硅烷氧基、三苯基甲硅烷氧基和三对二甲苯基甲硅烷氧基;特别优选三甲基甲硅烷氧基和叔丁基二甲基甲硅烷氧基。

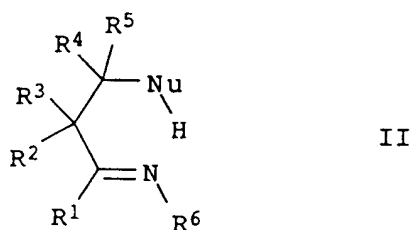
在特别优选的实施方案中, R²或 R³不为氢。

在特定的实施方案中,式 Ia 和 Ib 的配合物的相邻基团 R¹-R⁶可以相互连接或与 R⁷连接形成 5-12 元环。例如 R¹和 R²可以一起为: -(CH₂)₃- (三亚甲基)、-(CH₂)₄- (四亚甲基)、-(CH₂)₅- (五亚甲基)、-(CH₂)₆- (六亚甲基)、-CH₂-CH=CH-、-CH₂-CH=CH-CH₂-、-CH=CH-CH=CH-、-O-CH₂-O-

-O-CHMe-O-、-O-CH-(C₆H₅)-O-、-O-CH₂-CH₂-O-、-O-CMe₂-O-、
-NMe-CH₂-CH₂-NMe-、-NMe-CH₂-NMe-或-O-SiMe₂-O-，其中 Me=CH₃。
在本发明的其它实施方案中，R¹和 R⁶相互连接形成 5-12 元环。在优选的
实施方案中，R¹和 R⁶通过取代或未取代的-CH=CH-CH=CH-单元连接。

本发明方法所需的配合物可以容易地合成。

式 I a 和 I b 的新配合物的合成通常由式 II 配体开始：



其中各变量如上所定义。

式 II 配体首先借助碱脱质子并随后与式 MX_{y+1} 的金属化合物反应。

可以使用的碱是常用于有机金属化学中的烷基金属，如甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂或己基锂；Grignard 化合物，如溴化乙基镁；还有氨基锂、氨基钠、氨基钾、氢化钾或二异丙基氨基锂(“LDA”)。已经发现有用的溶剂例如是甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯或其混合物，还有无环或环状醚如 1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃或乙醚。

该脱质子化通常在几个小时后完成；合适的反应时间为 2-10 小时，优选 3-5 小时。温度条件通常并不关键，但脱质子化的优选温度为 -90°C 至 -20°C。

然后使脱质子的配体和式 MX_{y+1} 的金属化合物相互反应。

MX_{y+1} 可以任选由未带电配体来稳定。可能的未带电配体是配位化学中常见的配体，例如环状和无环醚类、胺类、二胺类、腈类、异腈类或膦类。特别优选乙醚、四氢呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、四甲基乙二胺、乙腈或三苯膦。

该反应的条件本身并不关键；通常将脱质子的配体 II 和 MX_{y+1} 在合适溶剂如苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯、氯苯、环己烷、二氯甲烷或其混合物中相互混合。温度可以为 -100°C 至 +150°C，优选 -78°C

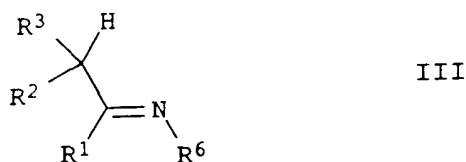
至+100°C。反应温度应不低于溶剂的熔点；可以在高压釜中达到高于所用溶剂的沸点的温度。重要的是该反应在没有氧气和水分存在下进行。

配体与 M 的摩尔比可以为 5:1 至 1:5。然而，由于式 II 配体比金属化合物更难得到，因此优选配体与 M 的摩尔比为 1:1 至 1:3。特别优选化学计量比。

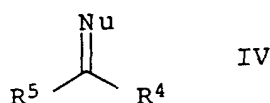
然而，若要得到式 Ib 化合物，则优选配体与 M 的摩尔比为 2:1 至 4:1。

式 Ia 和 Ib 的新配合物可以通过有机金属化学中常用的方法提纯，特别优选结晶和沉淀。通过助滤剂如 Celite[®] 过滤也是有用的。

式 II 配体通过使带有酸性 α -H 原子的式 III 亚胺脱质子：



并随后与式 IV 的亲电化合物反应而制备：



其中化合物 III 和 IV 中的各变量如上所定义。

可以使用的碱是有机金属化学中常用的烷基金属，例如甲基锂、乙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂或己基锂；Grignard 化合物，如溴化乙基镁；还有氨基锂、氨基钠、氨基钾、氢化钾或二异丙基氨基锂(“LDA”)。已经发现有用的溶剂例如是甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯或其混合物，还有无环或环状醚，如 1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃或乙醚。

该脱质子化通常在几分钟至几小时后完成；合适的反应时间为 30 分钟至 10 小时，优选 1-5 小时。温度条件通常并不关键，但优选温度为 -90°C 至 +30°C。

然后使脱质子的亚胺 III 与亲电化合物 IV 相互反应。

该反应的条件本身并不关键，通常将脱质子的亚胺 III 与亲电化合物 IV 在合适的溶剂如苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯、氯苯、环己烷、二氯甲烷或其混合物中相互混合。温度可以为 -100°C 至

+150°C, 优选-78°C 至+100°C。反应温度不应低于溶剂的熔点; 可以在高压釜中达到高于所用溶剂的沸点的温度。重要的是该反应在没有氧气和水分存在下进行。

III 与 IV 的摩尔比可以为 5:1 至 1:5。优选 III 与 IV 的摩尔比为 3:1 至 1:3, 特别优选化学计量比。

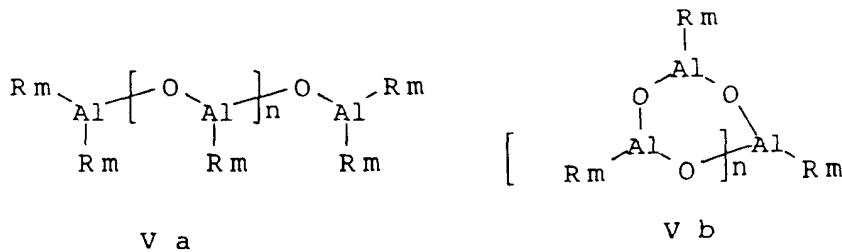
式 II 亚胺的合成可以通过本身由文献已知的各种方法进行。可以提到的实例是: B. Bildstein 等人, *Synthesis*(合成)1994, 2, 157; W. Flitsch 等人, *Chem. Ber.*(化学报告)1969, 102, 3268; A. Cobas 等人, *J. Org. Chem.*(有机化学杂志)1993, 58, 3113; M. Sato 等人, *Chem. Lett.*(化学通讯)1992, 3, 485; Reddelien, *Chem. Ber.* 1910, 43, 2478; P. Schnider 等人, *Chem. Eur. J.*(欧洲化学杂志)1997, 3, 887。

已经发现式 Ia 和 Ib 的新配合物适于聚合烯烃。它们尤其可以用于聚合和共聚合乙烯和丙烯, 以形成高分子量聚合物。式 Ib 配合物是手性的并可在丙烯的聚合中产生全同立构聚丙烯。

为了使式 Ia 和 Ib 的新配合物具有催化活性, 必须将它们进行活化。合适的活化剂选自带有吸电子基团的铝和硼化合物(例如三-五氟苯基硼烷、三-五氟苯基铝、四-五氟苯基硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四-五氟苯基硼酸三正丁基铵、四(3,5-双全氟甲基)苯基硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四(3,5-双全氟甲基)苯基硼酸三正丁基铵和四-五氟苯基硼酸三苯基碳膦盐)。优选四-五氟苯基硼酸二甲基苯胺盐、四-五氟苯基硼酸三苯基碳膦盐和三-五氟苯基硼烷。

若将硼或铝化合物用作式 Ia 和 Ib 的新配合物的活化剂, 则它们通常基于 M 以 1:10 至 10:1 的摩尔比使用; 它们优选以 1:2 至 5:1 的比例使用, 特别优选以化学计量比使用。

另一类合适的活化剂是铝氧烷。铝氧烷的结构并不准确知道。它们是通过使烷基铝小心地部分水解而得到的产物(参见 DE-A 30 07 725)。这些产物并不呈纯净化合物的形式, 而是呈 VI a 和 VI b 类型的开链和环状结构的混合物。这些混合物可能呈动态平衡。



在式 V a 和 V b 中，基团 R^m 各自独立地为：

- C_1 - C_{12} -烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基、正庚基、异庚基、正辛基、正壬基、正癸基或正十二烷基；优选 C_1 - C_6 -烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、异戊基、正己基、异己基、仲己基；特别优选甲基；

- C_3 - C_{12} -环烷基如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基或环十二烷基；优选环戊基、环己基或环庚基；

- C_7 - C_{20} -芳烷基，优选 C_7 - C_{12} -苯基烷基如苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基丙基、2-苯基丙基、3-苯基丙基、1-苯基丁基、2-苯基丁基、3-苯基丁基或 4-苯基丁基；特别优选苄基，或

- C_6 - C_{14} -芳基如苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基或 9-菲基；优选苯基、1-萘基或 2-萘基；特别优选苯基；和

n 为 0-40、优选 1-25、特别优选 2-22 的整数。

铝氧烷的笼状结构也在文献中进行了讨论(Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* 1996, 15, 2213-2226; A. R. Barron, *Macromol. Symp.*(大分子论丛)1995, 97, 15-25)。不管铝氧烷的实际结构如何，它们适于作为式 I a 和 I b 的新金属配合物的活化剂。

当聚合在链烷烃如正庚烷或异十二烷中以溶液状态进行时，各种铝氧烷的混合物是特别优选的活化剂。特别优选的混合物是可购自 Witco GmbH 的 CoMAO，其具有式 $[(CH_3)_{0.9}(异 C_4H_9)_{0.1}AlO]_n$ 。

为了借助用铝氧烷活化式 I a 和 I b 的配合物, 通常必须基于 M 使用过量铝氧烷。M:Al 的合适摩尔比为 1:10 至 1:10 000, 优选 1:50 至 1:1000, 特别优选 1:100 至 1:500。

选定的式 I a 或 I b 的配合物和活化剂一起形成催化剂体系。

本发明催化剂体系的活性可以通过加入其它式 $\text{Al}(\text{R}^m)_3$ 的烷基铝或铝氧烷而增加; 式 $\text{Al}(\text{R}^m)_3$ 的烷基铝或铝氧烷也可用作摩尔质量调节剂。另一有效的摩尔质量调节剂是氢气。摩尔质量尤其可以通过反应温度和压力而有效地调节。若使用上述硼化合物, 则特别优选加入式 $\text{Al}(\text{R}^m)_3$ 的烷基铝。

聚合过程中的压力和温度条件可以在宽范围内进行选择。已经发现压力为 0.5-4000 巴是有用的; 优选 10-75 巴或 500-2500 巴的高压条件。发现合适的温度范围为 0-120°C, 优选 40-100°C, 特别优选 50-85°C。

作为单体, 可以提到下列烯烃: 乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和 1-十一碳烯; 优选丙烯和乙烯; 特别优选乙烯。

合适的共聚单体是 α -烯烃, 例如 0.1-20mol% 的 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯或 1-十一碳烯。其它合适的共聚单体是异丁烯和苯乙烯, 还有内烯烃如环戊烯、环己烯、降冰片烯和降冰片二烯。

已经发现合适的溶剂是甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯及其混合物, 以及在高压条件下的超临界乙烯。

本发明的催化剂体系使烯烃聚合得到具有非常高分子量的聚烯烃。

已经发现氢气在使用本发明的催化剂体系的聚合中是有效的链转移剂, 即可通过本发明的催化剂体系得到的聚合物的分子量可以通过加入氢气而降低。若加入足够的氢气, 则得到蜡。为此, 所需氢气浓度尤其取决于所用聚合设备的类型。

为了使本发明的催化剂体系能够用于现代聚合方法如悬浮法、本体聚合法或气相法中, 必须将它们固定于固体载体上。否则, 可能发生聚合物的相态问题(结块、在壁上沉积、在管道或热交换器中堵塞)并迫使关闭设

备。该固定的催化剂体系将称为催化剂。

可以使本发明的催化剂体系沉积在固体载体材料上。合适的载体材料例如是第 2-14 族金属的多孔金属氧化物或其混合物，还有片状硅酸盐和沸石。第 2-14 族金属氧化物的优选实例是 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 和 ZnO 。优选的片状硅酸盐是蒙脱土和膨润土；优选的沸石是 MCM-41。

特别优选的载体材料是式 $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$ 的球形硅胶和硅铝酸盐凝胶，其中 a 通常为 0-2，优选 0-0.5。该类硅胶可以市购，例如由 W. R. Grace 购得的硅胶 SG 332、Sylopol[®] 948 或 952 或 S 2101 或由 Crosfield 购得的 ES 70X。

对于载体材料的粒度，已经发现有用的平均粒径为 1-300 μm ，优选 20-80 μm ，由已知方法如筛分方法测定。这些载体的孔体积为 1.0-3.0ml/g，优选 1.6-2.2ml/g，特别优选 1.7-1.9ml/g。BET 表面积为 200-750 m^2/g ，优选 250-400 m^2/g 。

为了除去粘附于载体材料上的杂质，尤其是水分，可以将载体材料在掺杂之前进行烘烤，温度以 45-1000 $^\circ\text{C}$ 适宜。温度为 100-750 $^\circ\text{C}$ 对硅胶和其它金属氧化物特别有用。该烘烤可以进行 0.5-24 小时，优选 1-12 小时。压力条件取决于所选择的方法；烘烤可以以固定床工艺、在搅拌容器中或以流化床工艺进行。烘烤通常可以在大气压力下进行。然而，0.1-500 毫巴的减压是有利的，1-100 毫巴的范围是特别有利的，而 2-20 毫巴的范围是非常特别有利的。另一方面，在流化床工艺的情况下，使用 1.01-5 巴、优选 1.1-1.5 巴的稍微超过大气压的压力是可取的。

同样也可用烷基化合物如烷基铝、烷基锂或铝氧烷对载体材料进行化学预处理。

在悬浮聚合法的情况下，使用其中所需聚合物不溶或仅轻微溶解的悬浮介质，因为否则的话会在将产物和悬浮介质分离的设备的部件中发生产物沉积，并迫使反复关闭和进行清洁操作。合适的悬浮介质是饱和烃如丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷和环己烷，特别优选异丁烷。

聚合过程中的压力和温度条件可以在宽范围内选择。已经发现合适的压力范围为 0.5-150 巴, 优选 10-75 巴。已经发现合适的温度范围为 0-120°C, 优选 40-100°C。

作为单体, 可以提到下列烯烃: 乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和 1-十一碳烯。

合适的共聚单体是 α -烯烃, 例如 0.1-20mol% 的 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯或 1-十一碳烯。其它合适的共聚单体是异丁烯和苯乙烯, 还有内烯烃如环戊烯、环己烯、降冰片烯和降冰片二烯。

此外, 已经发现氢气在使用本发明的催化剂的聚合中是有效的链转移剂, 即可通过本发明的催化剂得到的聚合物的分子量可以通过加入氢气而降低。若加入足够的氢气, 则得到蜡。为此, 所需氢气浓度尤其取决于所用聚合设备的类型。氢气的加入增加了本发明催化剂的活性。

本发明的催化剂也可以与一种或多种其它本身已知的聚合催化剂一起使用。因此, 它们可以与如下催化剂一起使用:

- Ziegler-Natta 催化剂,
- 含有元素周期表第 4-6 族过渡金属元素的负载金属茂催化剂,
- 基于后过渡金属的催化剂(WO 96/23010),
- 如 WO 98/27124 所公开的带有吡啶基二亚胺配体的 Fe 或 Co 配合物, 或
- Phillips 型氧化铬催化剂。

若使用多种催化剂, 则可以将各种催化剂相互混合并将它们一起计量加入或使用在同一载体上的共负载配合物或在相同点或不同点将各催化剂单独计量加入聚合容器中。

下列实施例说明本发明。

通用预先说明:

除非另有说明, 所有操作都使用标准 Schlenk 技术在清除空气和水分

的条件下进行。相应地准备设备和化学品。聚合物粘度按照 ISO 1628-3 测定。

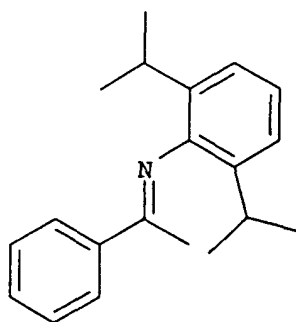
1. 配体的制备:

1.1 亚胺的制备

取决于所用原料的反应性，亚胺通过 3 种方法制备:

第 1 种方法: 将原料, 即 4.97g 乙酰苯(41.4mmol)、7.33g 2,6-二异丙基苯胺(41.4mmol)置于装有分水器的 250ml 圆底烧瓶中, 溶于 70ml 甲苯中, 并在加入 500mg 对甲苯磺酸之后回流 2 小时。将橙色溶液用 H₂O 洗涤 2 次, 然后用 10%NaHCO₃ 溶液洗涤 1 次, 以使其呈中性。有机相用 Na₂SO₄ 干燥。在经旋转蒸发器除去溶剂之后, 在 105-115°C 和高真空下除去痕量甲苯以及未反应的胺和酮。将油状亚胺结晶一夜。

使用该方法制备: 亚胺 III.1



III.1

产率: 84.6%; 经验式: C₂₀H₂₅N; 颜色: 黄色; m. p.: 68-69°C

¹H NMR(CDCl₃): 1.21(12H, m, 4 × CH₃), 2.16(3H, s, CH₃), 2.83(2H, sept., CH), 7.11-8.12(8H, m, 苯基)

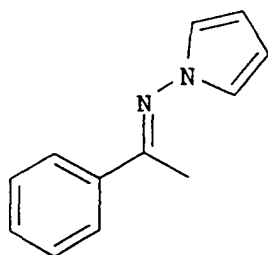
¹³C NMR(CDCl₃): 18.0, 22.9, 23.2, 28.2, 122.9, 123.3, 127.1, 128.4, 130.3, 136.0, 139.1, 146.7, 164.7(C=N)

IR(KBr, cm⁻¹): 3056(w), 2958(m), 2867(m), 1630(s), 1578(s), 1449(s), 1366(m), 1289(s), 1243(m), 1192(m), 1111(w), 1044(w), 1027(m), 969(w), 938(m), 822(m), 774(vs), 760(vs), 735(s), 693(vs)

M⁺=279,2m/e

第2种方法：将原料，即 0.19g N-氨基吡咯(2.3mmol)、0.28g 乙酰苯(2.3mmol)置于 50ml 圆底烧瓶中，溶于 1ml 乙醇中，并在加入 3 滴甲酸后在室温下搅拌 30 分钟。蒸馏除去溶剂和甲酸，得到高纯度的白黄色亚胺。

使用该方法制备：亚胺 III.2(如 W. Flitsch 等人, Chem. Ber. 1969, 102, 3268-3276 所述)。



III.2

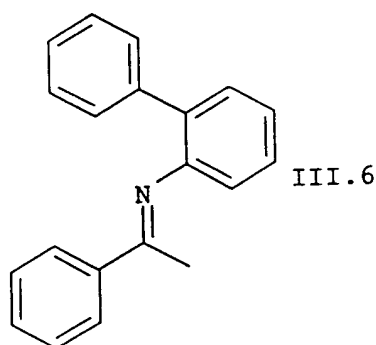
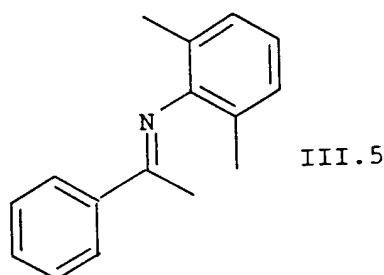
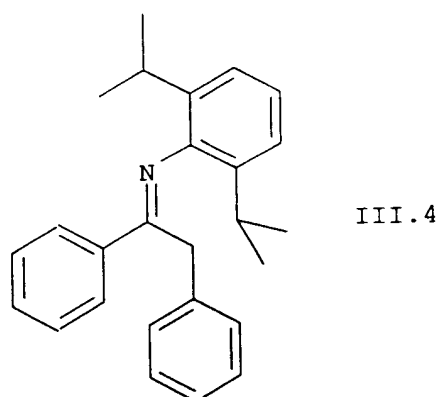
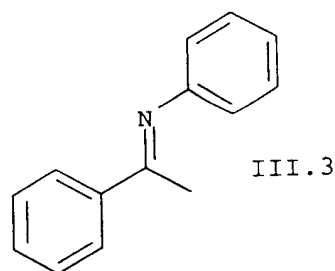
产率：89%；经验式：C₁₂H₁₂N₂；颜色：淡米色；m. p.: 61°C
¹H NMR(CDCl₃): 2.43(3H, s, CH₃); 6.25-7.95(9H, m, 苯基, 吡咯基)

¹³C NMR(CDCl₃): 16.7(CH₃), 106.8, 118.2, 127.0, 128.5, 130.7, 137.3(苯基, 吡咯基), 166.5(C=N)

IR(KBr, cm⁻¹): 3132(w), 1605(s), 1573(m), 1445(m), 1306(s), 1082(vs), 1067(s), 988(s), 924(m), 818(m), 766(s), 716(vs), 688(vs)

第3种方法(参见 B. Bildstein 等人, Synthesis(合成)1994, 2, 157-160): 将 10.6ml 2,6-二异丙基苯胺(106mmol)置于已经用氩气吹洗的已烘烤的 Schlenk 管中，溶于 50ml 无水甲苯中。在加入三甲基铝(53ml, 2.0M 甲苯溶液，基于二异丙基苯胺为 1 当量)后，将起泡的溶液在 80°C 下搅拌 90 分钟。在不再观察到甲烷逸出之后，将该溶液冷却到室温并与 6.2ml 乙酰苯(53mmol)混合(颜色立即由浅黄变成黄色)。在室温下搅拌 1/2 小时后，将该溶液冷却到 0°C 并用少量水小心水解(一次一点点)。将白色 Al(OH)₃ 用 3 份 5%KOH 洗除。然后将有机相用 H₂O 洗涤 3 次，分离并用 Na₂SO₄ 干燥。通过过滤除去干燥剂后，经旋转蒸发器蒸馏除去溶剂，将黄色油状残余物与己烷混合并置于冷冻箱(-30°C)中。将该亚胺结晶一夜。

使用该方法制备：亚胺 III.3-III.6。



亚胺 III.3: 产率: 36%; 经验式: $C_{14}H_{13}N$; 颜色: 黄色

1H NMR($CDCl_3$): 2.24(3H, s, CH_3); 6.81-8.02(10H, m, 苯基)

^{13}C NMR($CDCl_3$): 17.3(CH_3); 115.0, 119.3, 123.1, 127.1, 128.3, 128.9, 129.2, 130.4, 139.4, 151.6(苯基); 165.4($C=N$)

IR(KBr, cm^{-1}): 1629(s), 1592(s), 1576(m), 1447(m), 1289(m), 1214(s), 1075(s), 1025(s), 909(m), 812(m), 783(s), 760(vs), 733(s), 693(vs)

数据与文献数据(A. Cobas 等人, J. Org. Chem.(有机化学杂志)1993, 58, 3113-3117; M. Sato 等人, Chem. Lett. 1992, 3, 485; Reddelien, Chem. Ber. 1910, 43, 2478)一致。

亚胺 III.4: 产率: 73%; 经验式: $C_{26}H_{29}N$; 颜色: 柠檬黄; m. p.: 82-83°C

1H NMR($CDCl_3$): 1.07(6H, d, CH_3 -苯基), 1.04(6H, d, CH_3 -苯基), 2.66(2H, sept, CH); 3.84(2H, s, CH_2); 6.80-7.92(13H, m, 苯基)

^{13}C NMR($CDCl_3$): 22.0, 23.7, 28.3, 36.8, 122.8, 123.5, 126.1, 128.1, 128.3, 128.4, 128.9, 130.1, 136.0, 136.2, 138.6, 146.0(苯基), 165.8($C=N$)

IR(KBr, cm^{-1}): 3066(m), 3035(w), 2962(m), 2931(m), 2867(m),

1626(vs), 1576(s), 1497(m), 1447(s), 1431(s), 1362(m), 1297(m), 1237(m), 1192(s), 1023(m), 826(m), 785(vs), 768(vs), 749(s), 733(vs), 698(vs)
亚胺 III.5: 产率: 42%; 经验式: $C_{16}H_{17}N$; 颜色: 黄色

1H NMR($CDCl_3$): 1.96(6H, s, $2 \times CH_3$); 1.99(3H, s, CH_3), 6.82-7.97(8H, m, 苯基)

^{13}C NMR($CDCl_3$): 17.4(CH_3), 17.9($2 \times CH_3$), 117.9, 121.5, 122.7, 125.6, 127.0, 127.7, 128.1, 128.3, 130.4, 139.0, 148.9(苯基), 165.1($C=N$)

数据与文献数据(P. Schnider 等人, Chem. Eur. J. 1997, 3, 887)一致。

亚胺 III.6: 产率: 51%; 经验式: $C_{20}H_{17}N$; 颜色: 米色; m. p.: 57-58°C

1H NMR($CDCl_3$): 2.03(3H, s, CH_3); 6.86-7.50(14H, m, 苯基)

^{13}C NMR($CDCl_3$): 18.0(CH_3), 119.9, 123.7, 126.5, 127.0, 127.9, 128.0, 128.2, 129.1, 130.2, 130.3, 131.7, 139.4, 139.9, 149.1(苯基), 165.3($C=N$)

IR(KBr, cm^{-1}): 3056(w), 3018(w), 1652(m), 1636(vs), 1596(m), 1578(m), 1472(s), 1447(s), 1432(m), 1362(s), 1291(s), 1241(s), 1113(m), 1075(m), 1025(m), 920(m), 824(m), 787(m), 776(m), 760(vs), 747(vs), 702(vs), 691(vs)

$M^+ = 271.2m/e$

1.2. 式 II 配体的合成

使用配体 II.1 作为实例的通用程序

将 0.18ml 二异丙基胺(1.3mmol)置于已经用氩气吹洗的已烘烤的 Schlenk 管中, 溶于 10ml THF(无水)中, 并在 $-80^\circ C$ 下与 n-BuLi(0.72ml, 1.1 当量, 2.0M 戊烷溶液)混合。除去冷却浴(EtOH, N_2)后, 将形成的 LDA 溶液在室温下搅拌 1/2 小时。

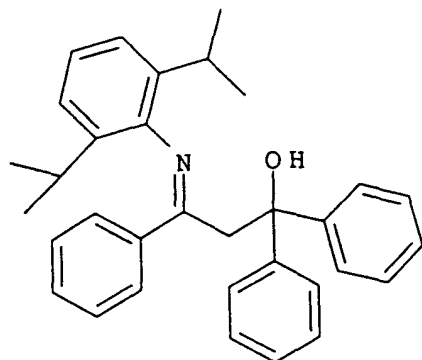
在 $-80^\circ C$ 下将亚胺 III.1(0.36g, 1.30mmol)加入新制备的 LDA 溶液中。除去冷却浴后, 将溶解的原料在室温下搅拌 2 小时, 从而脱质子(颜色由黄色变成黄绿色)。

然后在室温下加入 0.24g 二苯甲酮(1.3mmol)并搅拌一夜。

然后将黄色 THF 溶液倾入 100ml 冰水中并用乙醚萃取 3 次，每次使用 25ml 乙醚。将合并的有机相用 H₂O 洗涤，用 Na₂SO₄ 干燥并经旋转蒸发器除去有机溶剂。黄色产物在 2 小时内结晶出来。随后用乙酸乙酯/己烷重结晶，得到纯净 β-羟基亚胺。

使用该方法制备下列 β-羟基亚胺 II.1-8:

配体 II.1



II.1

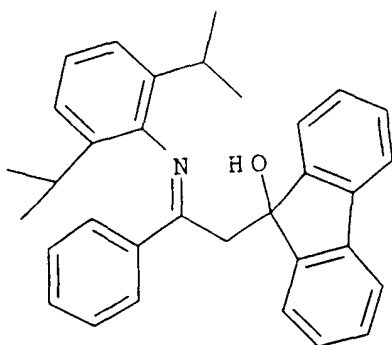
产率: 72%; 经验式: C₃₃H₃₅NO; 颜色: 白黄色; m. p.: 121-122°C
¹H NMR(CDCl₃): 0.61(6H, d, 2 × CH₃), 0.82(6H, d, 2 × CH₃), 2.19(2H, sept, CH), 3.76(2H, s, CH₂), 6.80-7.51(19H, m, 苯基, OH)

¹³C NMR(CDCl₃): 22.0, 24.5, 27.9(CH₃, CH), 48.4(CH₂), 78.5(C-OH), 122.9, 124.2, 126.0, 126.7, 127.0, 128.1, 128.2, 128.3, 129.5, 130.0, 132.4, 136.8, 137.6, 143.6, 147.4(苯基), 170.4(C=N)

IR(KBr, cm⁻¹): 3288(m, 宽), 3062(w), 2962(m), 2925(w), 2867(m), 1634(vs), 1492(m), 1453(vs), 1343(m), 1227(m), 1065(m), 1042(s), 1015(s), 942(s), 917(m), 899(s), 805(m), 749(vs), 700(vs), 637(s)

M⁺=461.3m/e

配体 II.2:



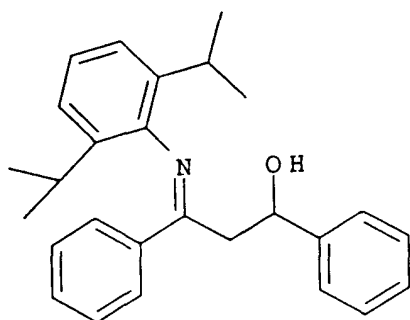
II.2

产率: 96%; 经验式: $C_{33}H_{33}NO$; 颜色: 浅黄色; m. p.: 92-94°C
 1H NMR($CDCl_3$): 0.76(3H, d, CH_3), 1.07(3H, d, CH_3), 1.09(3H, d, CH_3), 1.16(3H, s, CH_3), 2.69, 2.85(2H, 2 × sept, 2 × CH), 3.44(2H, s, CH_2), 6.85-7.98(16H, m, 苯基, 苄基)

^{13}C NMR($CDCl_3$): 22.3, 22.9, 23.2, 24.8, 28.2, 28.3(2 × CH, 4 × CH_3), 47.9(CH_2), 81.6(C-OH), 119.9, 120.2, 122.9, 123.2, 123.3, 124.2, 124.5, 124.6, 127.1, 127.7, 128.0, 128.4, 128.8, 129.0, 129.4, 130.3, 134.6, 136.0, 136.8, 139.4, 149.3(苯基, 苄基), 170.0(C=N)

IR(KBr, cm^{-1}): 3305(m, 宽), 3066(w), 3022(w), 2962(m), 2925(m), 2865(m), 1646(s), 1623(s), 1589(m), 1451(vs), 1381(m), 1360(m), 1216(m), 1069(m), 1025(vs), 1011(s), 936(m), 851(m), 793(s), 770(vs), 762(vs), 698(vs)

配体 II.3



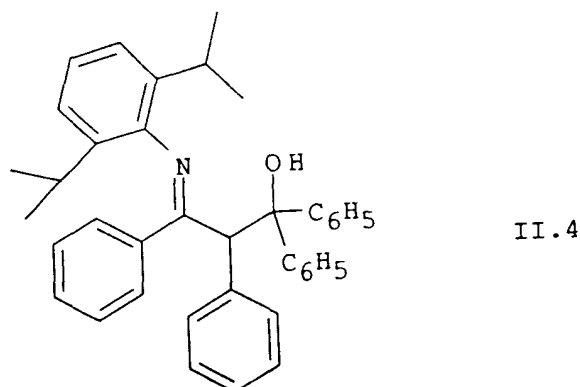
II.3

产率: 59%; 经验式: $C_{27}H_{31}NO$; 颜色: 白色; m. p.: 69-71°C
 1H NMR($CDCl_3$): 0.67-1.20(m, 4 × CH_3), 2.60, 2.88(2 × sept, CH), 6.58-7.70(m, 苯基)

IR(KBr, cm^{-1}): 3247(m, 宽, OH), 3064(w), 3033(w), 2958(s), 1632(vs), 1457(s), 1320(m), 1299(m), 1184(m), 1069(s), 1025(m), 822(s), 764(s), 700(vs)

$$M^+ = 386.2m/e$$

配体 II.4



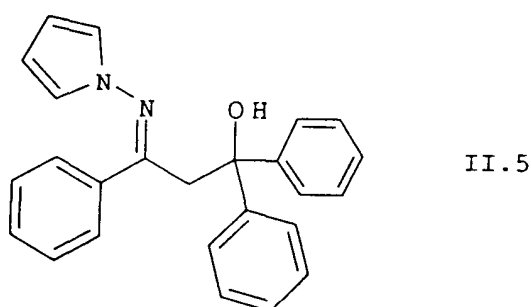
产率: 72%; 经验式: $C_{39}H_{39}NO$; 颜色: 白色; m. p.: $165^{\circ}C$

1H NMR($CDCl_3$): 0.24(3H, d, CH_3), 0.76(3H, d, CH_3), 0.93(3H, d, CH_3), 1.04(3H, d, CH_3), 1.82(1H, sept, CH), 2.48(1H, sept, CH), 5.1(1H, s, CH-苯基), 6.81-7.70(24H, m, 苯基, OH)

^{13}C NMR($CDCl_3$): 21.6, 22.1, 24.9, 25.0($4 \times CH_3$), 27.0, 27.7($2 \times CH$), 61.1(CH-苯基), 82.3(C-OH), 122.5, 123.6, 124.4, 125.9, 126.0, 126.9, 127.0, 127.1, 127.2, 127.5, 128.0, 128.1, 129.1, 131.0, 135.5, 136.1, 138.9, 139.4, 143.1, 145.1, 148.5(苯基), 173.8(C=N)

IR(KBr, cm^{-1}): 3305(m, 宽), 3058(w), 3027(w), 2983(m), 2956(m), 2927(w), 2867(w), 1632(vs), 1600(m), 1493(m), 1451(s), 1439(m), 1383(m), 1328(m), 1252(m), 1219(m), 1177(m), 1063(m), 1042(m), 803(m), 780(m), 768(s), 749(s), 729(s), 698(vs)

配体 II.5



与通用程序不同的是, 配体的 THF 溶液不用乙醚萃取, 而是首先倾入冰中, 然后用己烷溶解两次, 每次使用 5ml 己烷, 并回流 10 分钟。冷却后, 配体以白黄色粉末沉淀。

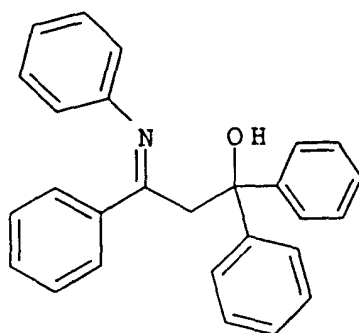
产率: 55%; 经验式: $C_{25}H_{22}N_2O$; 颜色: 白黄色; m. p.: 120-122°C
 1H NMR($CDCl_3$): 3.67(2H, s, CH_2), 5.92(2H, t, 吡咯基), 6.04(1H, s, OH), 6.24(2H, t, 吡咯基), 7.0-7.54(15H, m, 苯基)

^{13}C NMR($CDCl_3$): 49.1(CH_2), 78.0(C-OH), 106.8, 118.6, 125.9, 126.0, 126.8, 128.1, 129.0, 129.6, 136.6, 146.5, 164.6(C=N)

IR(KBr, cm^{-1}): 3388(s), 1611(m), 1493(s), 1464(s), 1449(s), 1400(s), 1261(m), 1246(s), 1232(m), 1178(m), 1072(s), 1014(m), 964(m), 939(m), 904(m), 772(s), 766(s), 754(s), 727(s), 698(s)

$M^+ = 366, 2m/e$

配体 II.6:



II.6

与通用程序不同的是, 配体的 THF 溶液不用乙醚萃取, 而是首先倾入冰中, 然后用己烷溶解两次, 每次使用 5ml 己烷, 并回流 10 分钟。冷却后, 配体以白黄色粉末沉淀。

产率: 57%; 经验式: $C_{27}H_{23}NO$; 颜色: 白黄色

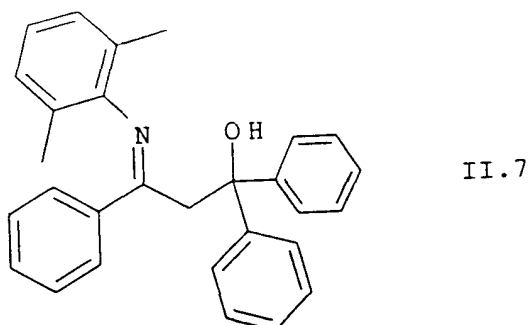
1H NMR($CDCl_3$): 3.72(2H, s, CH_2), 6.38-7.58(21H, m, 苯基, OH)

^{13}C NMR($CDCl_3$): 49.3(CH_2), 78.3(C-OH), 120.8, 123.7, 126.1, 126.6, 127.1, 128.0, 128.1, 128.2, 128.3, 128.4, 128.8, 130.0, 132.4, 137.7, 147.0, 148.6(苯基), 171.7(C=N)

IR(KBr, cm^{-1}): 3234(宽), 3083(w), 3058(w), 3031(w), 1638(s), 1591(s), 1489(s), 1453(s), 1430(m), 1337(m), 1229(s), 1189(m), 1177(m), 1079(m), 1063(s), 1023(m), 1015(s), 940(s), 909(s), 778(s), 753(s), 739(m), 700(vs), 631(s)

$M^+ = 377, 2m/e$

配体 II.7



与通用方法不同的是，配体用乙醚重结晶。

产率：88%；经验式： $C_{29}H_{27}NO$ ；颜色：白黄色；m. p.: 104-105°C(Et₂O)

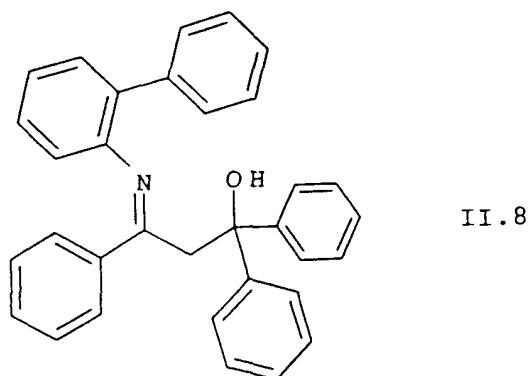
¹H NMR(CDCl₃): 1.61(6H, s, CH₃), 3.81(2H, s, CH₂), 6.79-7.61(19H, m, 苯基, OH)

¹³C NMR(CDCl₃): 17.8(CH₃), 48.6(CH₂), 78.3(C-OH), 123.4, 126.0, 126.2, 126.5, 126.6, 127.7, 128.2, 129.5, 138.2, 146.6, 147.3(苯基), 170.5(C=N)

IR(KBr, cm⁻¹): 3305(宽), 3060(w), 3027(w), 2968(w), 2943(w), 1640(vs), 1594(m), 1493(m), 1451(s), 1378(m), 1347(m), 1225(m), 1200(m), 1183(m), 1065(m), 1044(m), 1013(m), 940(m), 903(s), 776(vs), 747(s), 700(vs), 633(m)

$M^+ = 405, 54m/e$

配体 II.8



与通用方法不同的是，配体 II.8 用乙醚/己烷重结晶。

产率：61%；经验式： $C_{33}H_{27}NO$ ；棕色油。

1H NMR($CDCl_3$): 3.43(2H, s, CH_2), 6.27-7.73(25H, m, 苯基+OH)

^{13}C NMR($CDCl_3$): 48.6(CH_2), 78.1(C-OH), 121.6, 124.3, 126.0, 126.5, 127.0, 127.5, 127.8, 127.9, 128.1, 128.2, 128.6, 128.9, 129.1, 130.0, 132.4, 132.5, 137.9, 139.4, 146.3, 147.1(苯基), 171.9(C=N)

表 1: 式 II 配体总览

配体	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	Nu
II.1	Ph	H	H	Ph	Ph	$(C_3H_8)_2Ar$	O
II.2	Ph	H	H	9,9-芴基		$(C_3H_8)_2Ar$	O
II.3	Ph	H	H	H	Ph	$(C_3H_8)_2Ar$	O
II.4	Ph	Ph	H	Ph	Ph	$(C_3H_8)_2Ar$	O
II.5	Ph	H	H	Ph	Ph	N-吡咯基	O
II.6	Ph	H	H	Ph	Ph	Ph	O
II.7	Ph	H	H	Ph	Ph	Me_2Ar	O
II.8	Ph	H	H	Ph	Ph	Biphen	O

缩写：Ph=苯基， $(C_3H_8)_2Ar$ =2,6-二异丙基苯基， Me_2Ar =2,6-二甲基苯基，Biphen=邻联苯基

2. 选定的式 I a 和 I b 的配合物的合成

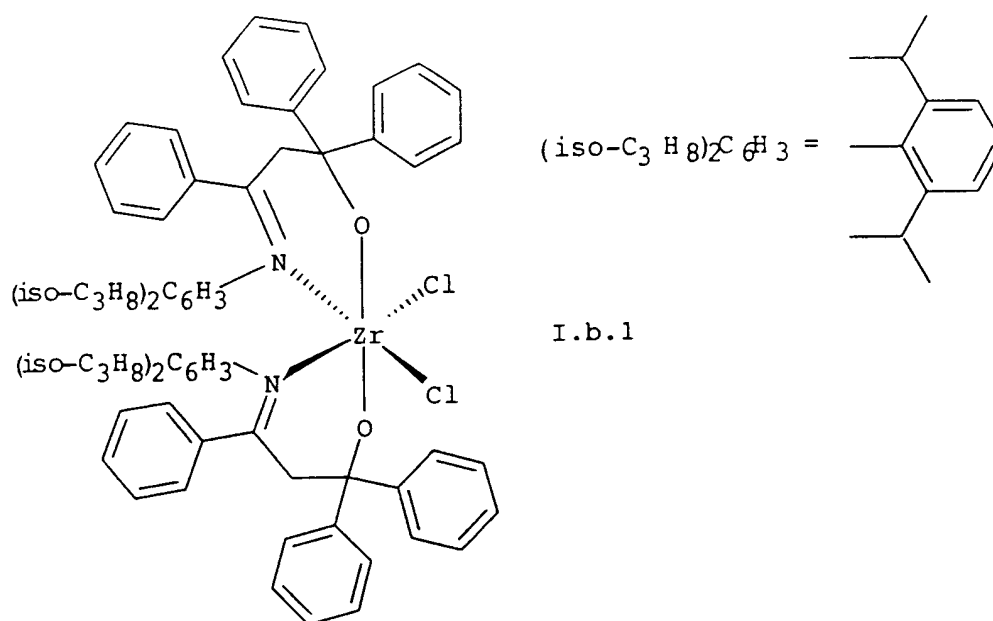
使用配合物 I.b.1 作为实例的通用程序：

将配体 II.1(1.07g, 2.32mmol)置于已经用氩气吹洗的已烘烤的 Schlenk 管中，溶于 20ml THF(无水)中，并在冷却浴(EtOH, N_2)中冷却到 $-80^\circ C$ 的同时借助 n-BuLi(1.2ml, 2.4mmol, 2.0M 戊烷溶液)脱质子。除去冷却浴后，将溶液在室温下搅拌 1 小时(颜色由黄色变为淡红色)。

在于 $-80^\circ C$ 下加入过渡金属卤化物($ZrCl_4$, 0.27g, 1.12mmol, 0.5 当量)后，将该溶液在 1 小时内温热并变成深红色。将其搅拌 18 小时。

随后在高真空下蒸馏除去 THF，并将橙-棕色残余物悬浮于 50ml 甲苯(无水)中。将反应中形成的 LiCl 通过过滤从悬浮液体除去。然后将溶液在高真空下蒸发至干，将残余物溶解，并用 10ml 己烷(无水)洗涤 3 次。吸除

溶剂并将粉状的橙色配合物 I.b.1 在高真空下干燥。



配合物 I.b.1

产率：39%；经验式： $C_{66}H_{68}Cl_2N_2O_2Zr$ ；颜色：橙色

1H NMR(d_6 -苯)：1.11, 1.29(12H, 2×d, 4×CH₃, J=6.6 Hz), 1.17, 1.26(12H, 2×d, 4×CH₃, J=7.4 Hz), 1.80(4H, s, 2×CH₂), 2.87, 3.28(4H, 2×sept, 4×CH), 6.71-8.02(36H, m, 苯基)

MS: ($LH_2^+ + LH$)-ZrCl₂=923,7m/e, ($LH_2^+ + LH - H_2O$)-ZrCl₂=905,7m/e,

L=配体

配合物 I.a.1

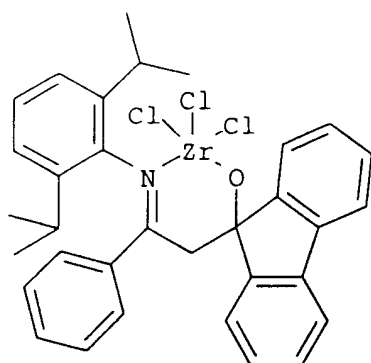
通用说明：

式 I a 的各配合物基于式 II 配体使用 1 当量 MCl₄ 来合成。

产率：49%；经验式： $C_{33}H_{34}Cl_3NOZr$ ；颜色：橙-棕色

1H NMR(d_6 -苯)：1.10(3H, d, CH₃, J=6.7 Hz), 1.18(3H, d, CH₃, J=7.1 Hz), 1.21(3H, d, CH₃, J=6.7 Hz), 1.36(3H, d, CH₃, J=6.4 Hz), 1.85, 2.10(2H, 2×s, CH₂, 2 个异构体), 2.86, 3.33(2H, 2×sept, 2×CH, 2 个异构体), 6.57-8.08(18H, m, 苯基)

配合物 I.a.2



I.a.2

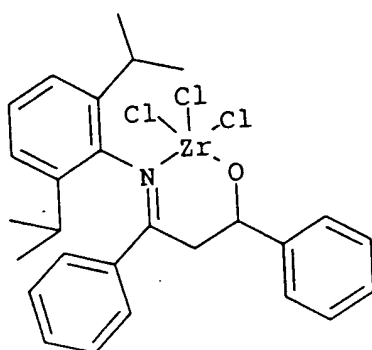
产率: 67%; 经验式: $C_{33}H_{32}Cl_3NOZr$; 颜色: 黄色

1H NMR(d_6 -苯): 0.90, 1.12(6H, 2×d, 2×CH₃, J=6.9 Hz), 1.17, 1.21(6H, 2×d, 2×CH₃, J=7.1 Hz), 1.85, 2.10(2H, 2×s, CH₂, 2个异构体, 比例为 1:2), 2.83, 3.21(2H, 2×sept, 2×CH, 2个异构体, 比例为 1:2), 6.68-8.28(16H, m, 苯基)

MS: ($L^+ - H_2O$)=442.2m/e, L: 配体

元素分析实测值(计算值): C 59.4(60.4); H 5.8(4.9); N 1.4(2.1)

配合物 I.a.3



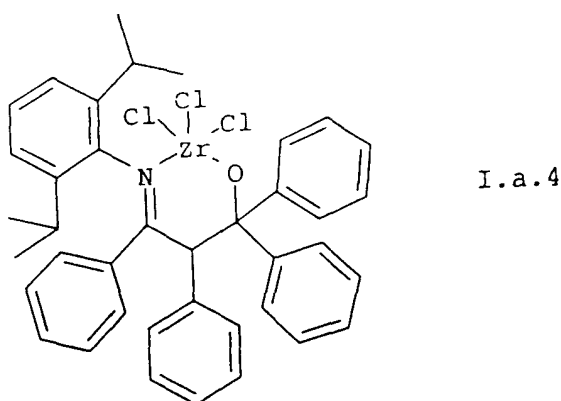
I.a.3

产率: 52%; 经验式: $C_{27}H_{30}Cl_3NOZr$; 颜色: 黄色

1H NMR(d_6 -苯): 0.88-1.42(12H, 4×d, 4×CH₃), 1.80, 2.10(2H, 2×s, CH₂, 2个异构体), 2.86-3.19(1H, m, CH-苯基), 3.56(2H, CH₂), 6.81-8.02(13H, m, 苯基)

MS: ($L^+ - H_2O$)=368,3m/e, L: 配体

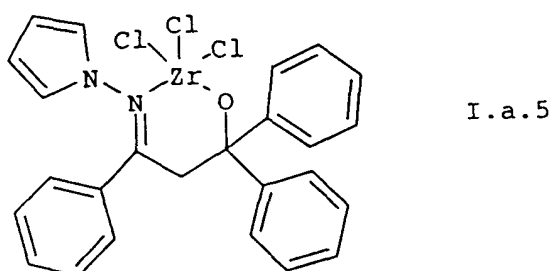
配合物 I.a.4



产率: 49%; 经验式: $C_{39}H_{38}Cl_3NOZr$; 颜色: 白黄色

1H NMR(d_6 -苯): 0.73-1.26(m), 0.27(m), 6.73-8.23(m)

配合物 I.a.5



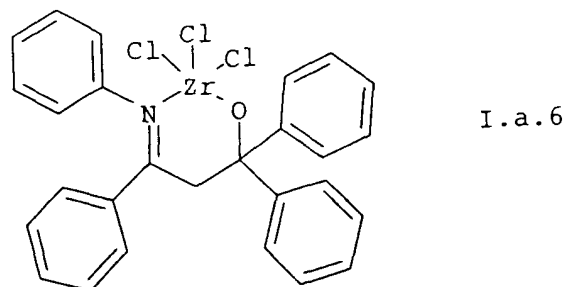
产率: 50%; 经验式: $C_{25}H_{21}Cl_3N_2OZr$; 颜色: 砖红色

1H NMR(CD_2Cl_2): 2.34, 3.58(CH_2 , 2个异构体), 5.85(吡咯), 6.19(吡咯), 7.10-7.78(m, 芳族)

MS: ($L^+ - H_2O$)=349,2m/e

元素分析实测值(计算值): C 54.6(53.3); H 4.6(3.8); N 4.1(5.0)

配合物 I.a.6

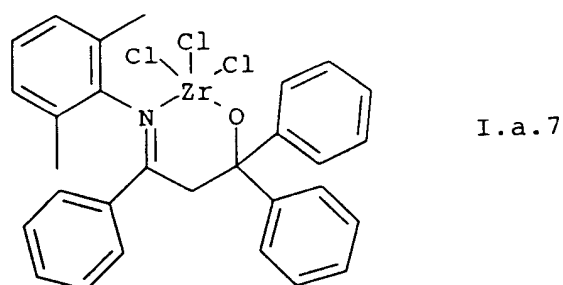


产率: 82%; 经验式: $C_{27}H_{22}Cl_3NOZr$; 颜色: 黄色

1H NMR(CD_2Cl_2): 2.29(CH_2), 6.70-8.03(m, 苯基)

MS: ($L^+ - H_2O$)=360,2m/e

配合物 I.a.7

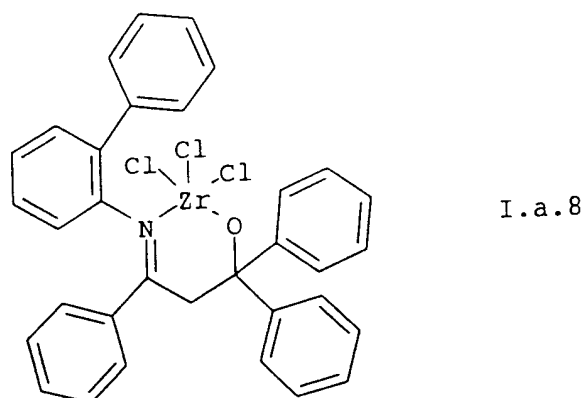


产率: 63%; 经验式: $C_{29}H_{26}Cl_3NOZr$; 颜色: 黄色

1H NMR(CD_2Cl_2): 2.08, 2.23, 2.39, 6.41, 6.99-8.14(m, 苯基)

MS: ($M^+ - ZrCl_3$)=406.3, ($L^+ - H_2O$)=388.2m/e

配合物 I.a.8

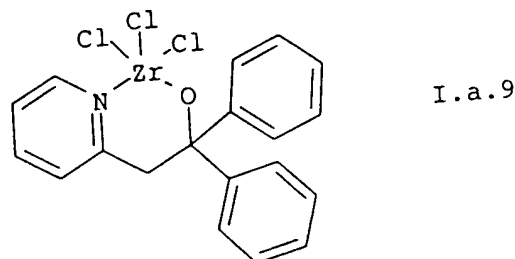


产率: 71%; 经验式: $C_{33}H_{26}Cl_3NOZr$; 颜色: 黄色

1H NMR(CD_2Cl_2): 3.67(2H, s, CH_2), 5.92-7.85(24H, m, 苯基)

MS: ($L^+ - H_2O$)=463.25m/e

配合物 I.a.9

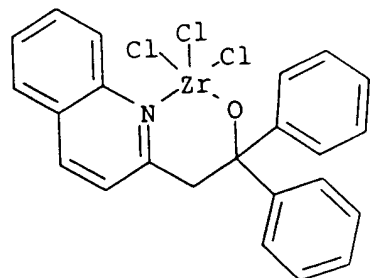


该配体通过 Tilford, J. Am. Chem. Soc.(美国化学学会杂志)1954, 76, 2431 和 J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 2436 的方法合成。

产率: 80%; 经验式: $C_{19}H_{16}Cl_3NOZr$; 颜色: 浅米色

1H NMR(CD_2Cl_2): 2.33, 6.73-7.59(m), 9.18(d), 9.40-9.46(m)

配合物 I.a.10



I.a.10

该配体通过 Tilford, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 2431 和 J. Am. Chem.Soc. 1954, 76, 2436 的方法合成。

产率: 83%; 经验式: $C_{23}H_{18}Cl_3NOZr$; 颜色: 柠檬黄

1H NMR(CD_2Cl_2): 1.88(8H, s, $4 \times CH_2$, 2个配位的 THF), 3.79(10H, s, 宽, $4 \times CH_2-O$, 2个配位的 THF, CH_2 , 配体), 6.80-8.36(m, 芳族)

表 2: 式 I a 配合物总览

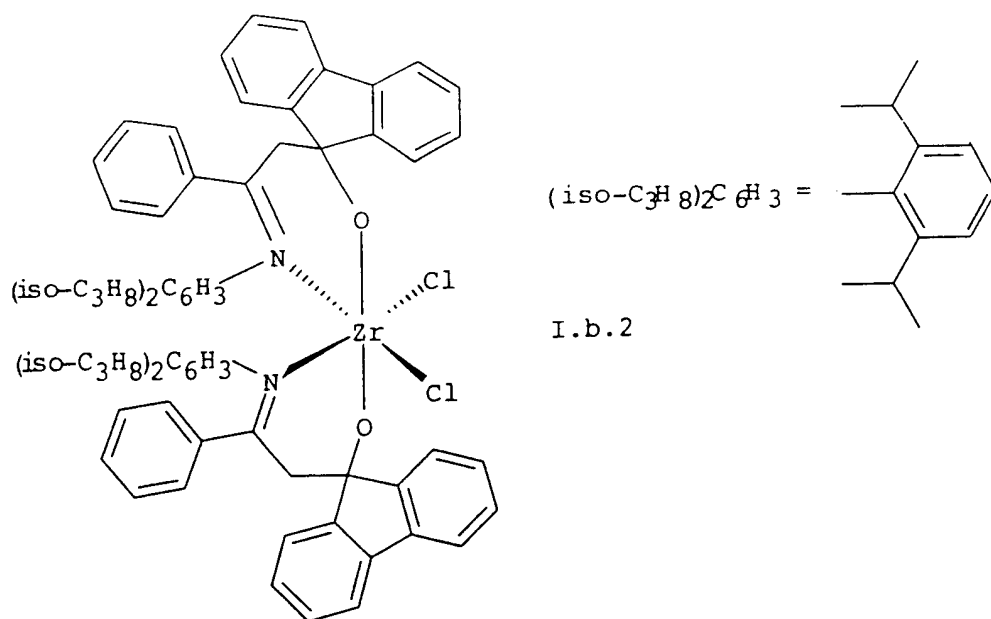
配合物	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^1	M	Nu
I.a.1	H	H	Ph	Ph	$(C_3H_8)_2Ar$	Ph	Zr	O
I.a.2	H	H	9,9-茛基		$(C_3H_8)_2Ar$	Ph	Zr	O
I.a.3	H	H	H	Ph	$(C_3H_8)_2Ar$	Ph	Zr	O
I.a.4	Ph	H	Ph	Ph	$(C_3H_8)_2Ar$	Ph	Zr	O
I.a.5	H	H	Ph	Ph	N-吡咯基	Ph	Zr	O
I.a.6	H	H	Ph	Ph	Ph	Ph	Zr	O
I.a.7	H	H	Ph	Ph	Me_2Ar	Ph	Zr	O
I.a.8	H	H	Ph	Ph	Biphen	Ph	Zr	O
I.a.9	H	H	Ph	Ph	$-CH-CH=CH-CH-$		Zr	O
I.a.10	H	H	Ph	Ph	$-CH-CH=CH-CH-$, 被 $-CH-CH=CH-CH-$ 取代		Zr	O

配合物 I.b.2:

产率: 51%; 经验式: $C_{66}H_{64}Cl_2N_2O_2Zr$; 颜色: 橙色

1H NMR(d_6 -苯): 0.96, 1.12(6H, $2 \times d$, $2 \times CH_3$, $J=6.8$ Hz), 0.99, 1.20(6H, $2 \times d$, $2 \times CH_3$), 1.80(4H, s, $2 \times CH_2$), 2.87, 3.20(4H, $2 \times sept$, $4 \times CH$), 6.68-8.28(32H, m, 苯基)

MS: $(L^+ - H_2O) = 441.2m/e$, L: 配体

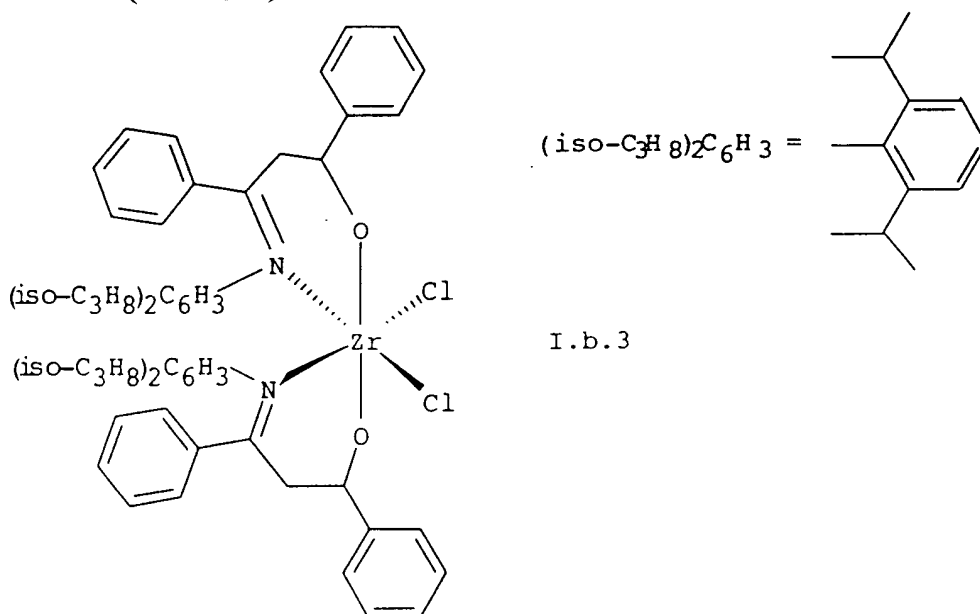


配合物 I.b.3

产率: 67%; 经验式: C₅₄H₆₀Cl₂N₂O₂Zr; 颜色: 柠檬黄

¹H NMR(d₆-苯): 1.19(d, CH₃), 1.23(d, CH₃), 3.19(sept, CH),
6.79-8.11(m, 苯基)

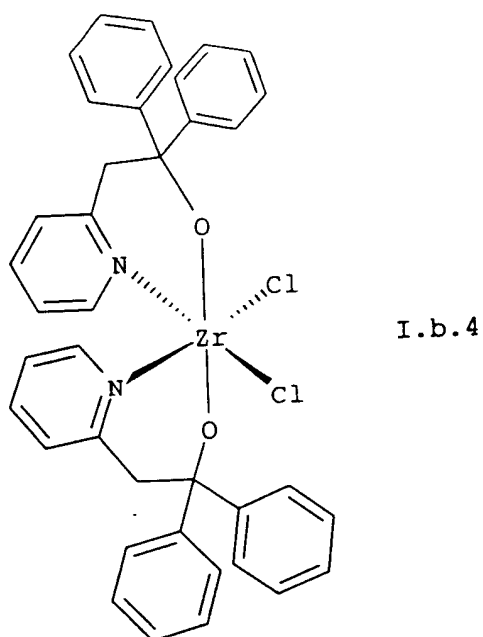
MS: (L⁺-H₂O)=368.3m/e, L: 配体



配合物 I.b.4

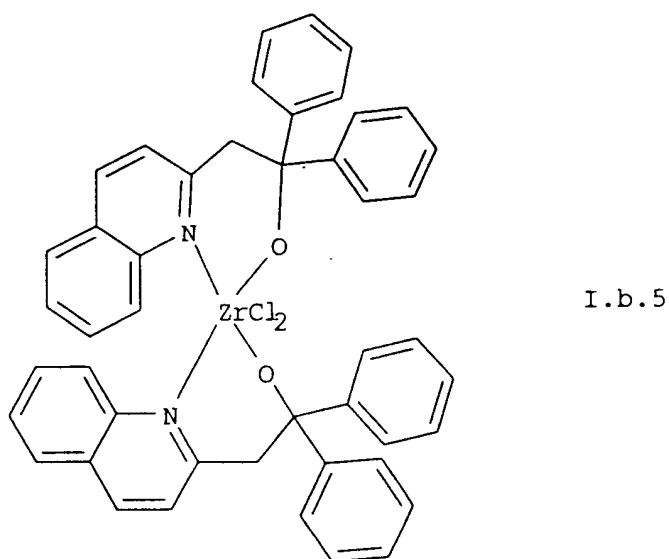
产率 86%; 经验式: C₃₈H₃₂Cl₂N₂O₂Zr; 颜色: 浅米色

¹H NMR(CD₂Cl₂): 2.36, 6.71-7.38(m), 8.54(m).



配合物 I.b.5

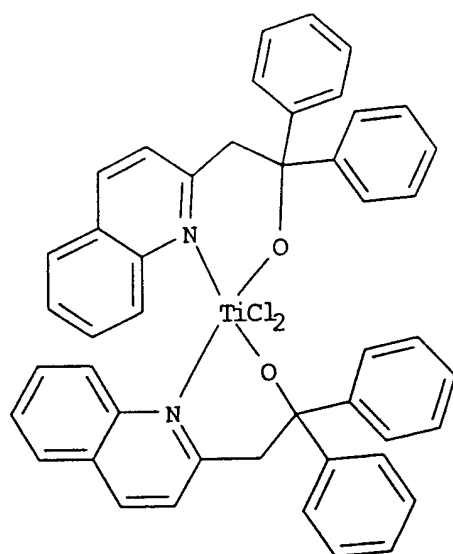
产率: 48%; 经验式: $C_{46}H_{36}Cl_2N_2O_2Zr$; 颜色: 米色



1H NMR(CD_2Cl_2): 1.81(4H, s, $2 \times CH_2$, 1个配位的 THF), 3.70(6H, s, $2 \times CH_2-O$, 1个配位的 THF, CH_2 , 配体), 6.80-8.05(m, 芳族)

配合物 I.b.6

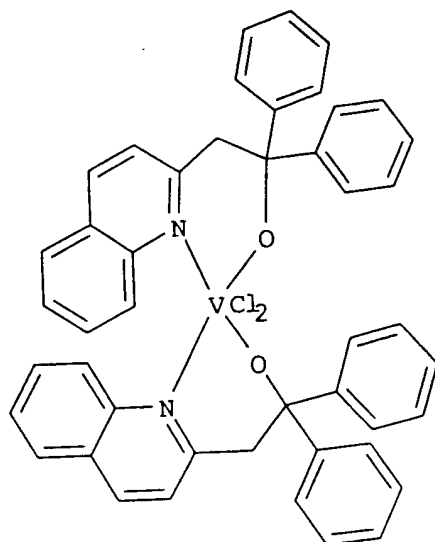
产率: 71%; 经验式: $C_{46}H_{36}Cl_2N_2O_2Ti$; 颜色: 浅绿色



I.b.6

$^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: 1.31(s), 1.87(s, 宽, THF), 3.72(s, 宽, THF),
6.59-8.09(m, 芳族)

配合物 I.b.7



I.b.7

产率: 53%; 经验式: $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{V}$; 颜色: 砖红色

$^1\text{H NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: 顺磁的, 2.0(s, 非常宽), 7.5(s, 非常宽)

表 3: 式 I b 配合物总览

配合物	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ¹	M	Nu
I.b.1	H	H	Ph	Ph	(C ₃ H ₈) ₂ Ar	Ph	Zr	O
I.b.2	H	H	9,9-芴基		(C ₃ H ₈) ₂ Ar	Ph	Zr	O
I.b.3	H	H	Ph	Ph	(C ₃ H ₈) ₂ Ar	Ph	Zr	O
I.b.4	H	H	Ph	Ph	-CH=CH-CH=CH-		Zr	O
I.b.5	H	H	Ph	Ph	-CH-CH=CH-CH, 被-CH=CH-CH=CH-取代		Zr	O
I.b.6	H	H	Ph	Ph	-CH-CH=CH-CH, 被-CH=CH-CH=CH-取代		Ti	O
I.b.7	H	H	Ph	Ph	-CH-CH=CH-CH, 被-CH=CH-CH=CH-取代		V	O

3. 聚合实验

3.1. 在大气压力下的聚合

在呈惰性的 Schlenk 管中制备由 20mg 待研究配合物、1ml MAO 的 30 重量%浓度甲苯溶液和 50ml 甲苯组成的溶液。除非另有说明，将该反应混合物在乙烯气氛和室温下搅拌 90 分钟。滤除沉淀的白色固体，用甲醇洗涤该固体并减压干燥。得到聚合物，为白色粉末。

3.2. 在高压釜中的聚合

将 20mg 待研究配合物、2ml MAO 的 30 重量%浓度甲苯溶液和 400ml 甲苯置于呈惰性的 1 升钢制高压釜中。在 70°C 下，将该高压釜用乙烯加压至压力为 40 巴。通过引入额外的乙烯在 90 分钟的实验期间将该压力保持恒定。通过排气将反应停止并通过过滤将聚合物分离出来，随后用甲醇洗涤并减压干燥。

3.3. 乙烯/己烯的共聚合

重复 3.2. 的程序，但在开始时将 20ml 1-己烯与其它试剂一起置于高压釜中。

3.4. 用氢气作为摩尔质量调节剂的聚合

重复 3.2. 的程序，但在开始时将 4 升氢气(在 STP 下)引入高压釜中。结果总结于表 4 中。

表 4: 使用式 I.a 配合物得到的聚合结果

配合物	乙烯在大气压力下的聚合		乙烯在 40 巴下的聚合		乙烯/己烯的共聚合			氢气对乙烯聚合的影响	
	产量 [g]	η 值 [dl/g]	产量 [g]	η 值 [dl/g]	产量 [g]	η 值 [dl/g]	共聚物的己烯含量 [重量 %]	产量 [g]	η 值 [dl/g]
I.a.1	1.3	40.2	11.0	42.0					
I.a.2			19.2	51.9	23.0	36.5	< 0.6	9.7	12.6
I.a.3	1.3	28.8	15.6	13.6					
I.a.4	1.5	20.4	23.6	41.1					
I.a.5	1.6	31.4	24.1	51.4					
I.a.6	2.4	27.0	30.7	20.6					
I.a.7	2.4	36.8	34.3	33.8					
I.a.8	2.8	30.8	33.3	27.5					
I.a.9	1.9	36.7	28.5	67.3	23.0	20.0	1.6	39.3	15.5
I.a.10	1.2*	65.4	31.6	24.6	30.7	22.0	< 0.8		

*聚合时间为 120 分钟

PN 031022

表 5: 使用式 I.b 配合物的聚合结果

配合物	乙烯在大气压 力下的聚合		乙烯在 40 巴下 的聚合		乙烯/己烯的共聚合			氢气对乙烯聚合 的影响	
	产量 [g]	η 值 [dl/g]	产量 [g]	η 值 [dl/g]	产量 [g]	η 值 [dl/g]	共聚物的己烯 含量[重量%]	产量[g]	η 值 [dl/g]
I.b.1			22.0						
I.b.2			0.9	24.3					
I.b.3			2.9	13.7					
I.b.4			0.1	45.6					
I.b.5	0.6	21.2	29.2	46.8	20.7	30.1	<0.6	18.1	9.4
I.b.6	0.4	19.5	24.5	38.7	15.2	41.9	1.3	2.4	16.3
I.b.7	0.3	24.6	40.0	46.1	43.4	26.6	<0.8	15.5	4.5