

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07F 19/00
C08F 4/62
C08F 10/00
C07F 7/00
C07F 5/00
C07F 11/00
C07F 13/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01821866.0

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1206235C

[22] 申请日 2001. 11. 26 [21] 申请号 01821866.0
[30] 优先权
[32] 2000. 12. 18 [33] US [31] 09/739,176
[86] 国际申请 PCT/US2001/044357 2001. 11. 26
[87] 国际公布 WO2002/050088 英 2002. 6. 27
[85] 进入国家阶段日期 2003. 7. 9
[71] 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司
地址 美国得克萨斯州
[72] 发明人 D·H·麦克康维尔 J·谢尔
审查员 陈 真

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 邓 毅
C07F 15/00 C07F 15/02 C07F 15/04
C07F 15/06 C07C209/10

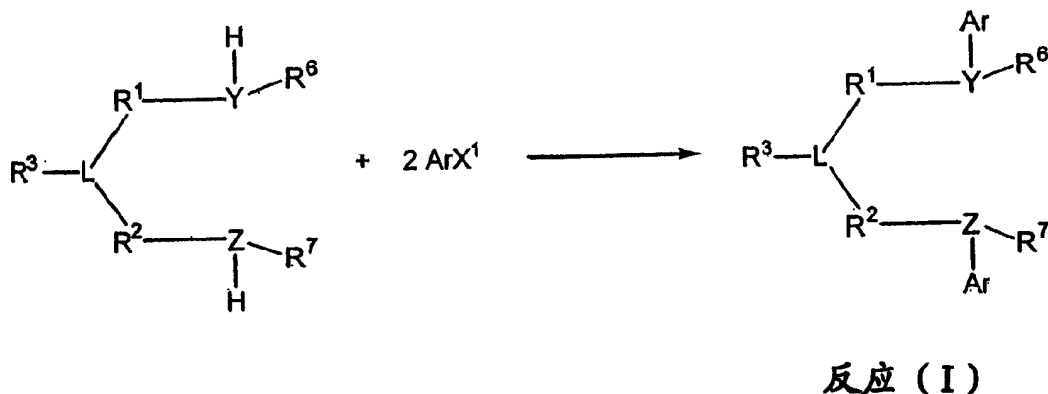
权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 聚合催化剂的制备
[57] 摘要

公开一种含第 15 族元素的金属聚合催化剂的合成方法。 所述方法包括用于制备聚合催化剂和催化剂体系的含第 15 族元素的配体，尤其是芳基胺配体的一种有效的高温合成法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种含第 15 族元素的金属聚合催化剂化合物的制备方法, 包括:
- a) 按在高于 120℃ 的温度下在过渡金属催化剂和碱存在下进行的反应 (I) 制备配体

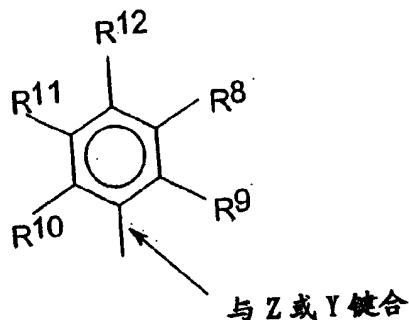


其中:

- L 为第 15 或 16 族元素;
- Y 为第 15 族元素;
- Z 为第 15 族元素;
- R¹ 和 R² 独立地为 C₁-C₂₀ 烷基、有最多 20 个碳原子的含杂原子的基团、硅、锗、锡、铅、或磷;
- 每个 R³ 为氢、烷基、卤素、或含杂原子的基团;
- R⁶ 和 R⁷ 独立地为氢、烷基、卤素、杂原子或烷基;
- Ar 为芳基; 和
- 每个 X¹ 为离去基团; 和
- b) 使步骤 a) 中制备的配体与式 MⁿX_n 所示化合物化合, 其中 M 为第 3 至 14 族金属, n 为 M 的氧化态, 每个 X 为阴离子基团。
2. 权利要求 1 的方法, 其中步骤 a) 在高于 130℃ 的温度下进行。
3. 权利要求 1 的方法, 其中 L、Y 和 Z 为第 15 族元素。
4. 权利要求 1 的方法, 其中 R¹ 和 R² 独立地为线型、支化或环状的 C₂-C₂₀ 烷基。

5. 权利要求 1 的方法, 其中 L、Y 和 Z 为氮, R^1 和 R^2 为烃基, R^3 、 R^6 和 R^7 为氢。

6. 权利要求 1 的方法, 其中芳族化合物 ArX^1 的 Ar 用下式表示:



其中 R^8 至 R^{12} 独立地为氢、 C_1 - C_{40} 烷基、卤素、杂原子、最多 40 个碳原子的含杂原子的基团, 任意两个 R 基可形成环状基团和/或杂环基。

7. 权利要求 6 的方法, 其中 R^8 至 R^{12} 独立地为 C_1 - C_{20} 线型或支化的烷基。

8. 权利要求 7 的方法, 其中 R^8 至 R^{12} 独立地为甲基、乙基、丙基或丁基。

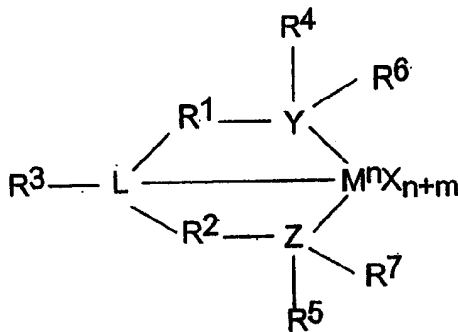
9. 权利要求 6 的方法, 其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 独立地为甲基、乙基、丙基或丁基。

10. 权利要求 6 的方法, 其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 为甲基, R^8 和 R^{11} 为氢。

11. 权利要求 1 的方法, 其中每个 X 独立地选自氢、烷基、杂原子、卤素、及其组合。

12. 权利要求 1 的方法, 其中 M 为第 4、5 或 6 族金属。

13. 权利要求 1 的方法, 其中所述含第 15 族元素的金属催化剂化合物用下式表示:



其中 M 为第 4、5 或 6 族金属；

每个 X 独立地为离去基团；

n 为 M 的氧化态；

m 为 YLZ 或 YL'Z 配体的形式电荷；

L 为第 15 或 16 族元素；

Y 为第 15 族元素；

Z 为第 15 族元素；

R¹ 和 R² 独立地为 C₁-C₂₀ 烷基、有最多 20 个碳原子的含杂原子的基团、硅、锗、锡、铅、或磷；

R³ 不存在或为烷基、氢、卤素、含杂原子的基团；

R⁴ 和 R⁵ 独立地为烷基、芳基、取代芳基、环烷基、取代的环烷基、环状芳烷基、取代的环状芳烷基或多环体系；

R¹ 和 R² 可彼此互连，和/或 R⁴ 和 R⁵ 可彼此互连；

R⁶ 和 R⁷ 独立地不存在或为氢、烷基、卤素、杂原子或烷基。

14. 权利要求 13 的方法，其中 L、Y 和 Z 为氮，R¹ 和 R² 为烷基，R³ 为氢，R⁶ 和 R⁷ 不存在。

15. 权利要求 13 的方法，其中 L 和 Z 独立地为氮，R⁶ 和 R⁷ 不存在。

16. 权利要求 1 的方法，其中所述过渡金属催化剂是钨络合物。

17. 权利要求 13 的方法，还包括使所述含第 15 族元素的金属催化剂化合物与活化剂化合物组合。

18. 权利要求 13 的方法，还包括使所述含第 15 族元素的金属催化剂化合物与载体材料组合。

聚合催化剂的制备

发明领域

本发明涉及一种含第 15 族元素的金属聚合催化剂化合物的合成方法。更具体地, 本发明涉及用于制备含第 15 族元素的金属聚合催化剂化合物的含第 15 族元素的配体尤其是芳基胺配体的合成方法。

发明背景

茂金属聚烯烃催化剂(茂金属是基于环戊二烯基的过渡金属催化剂化合物)的商业化已在设计和制备其它催化剂和催化剂体系特别是用于经济的气相和淤浆相法的催化剂体系方面引起广泛关注。

在聚烯烃催化作用中阴离子多齿杂原子配体受到关注。值得注意的形成活性聚合催化剂的双齿阴离子配体类包括 N-N⁻和 N-O⁻配体组。这些类型催化剂的例子包括氨基吡啶(Kempe, R., “氨基吡啶配体 - 新的趋势和限制 (Aminopyridinato Ligands - New Directions and Limitations)”, 80th Canadian Society for Chemistry Meeting, Windsor, Ontario, Canada, 1997 年 6 月 1-4 日; Kempe, R. 等, Inorg. Chem. 1996 vol 35 6742.)。同样地, 最近 Jordan 等的报告公开了基于羟基喹啉的聚烯烃催化剂(Bei, X.; Swenson, D.C.; Jordan, R.F., Organometallics 1997, 16, 3282)。

US5 576 460(Buchwald 等)公开了两种制备芳基胺化合物的合成路线。第一路线包括使包含选自锡、硼、锌、镁、铟和硅的金属的金属氧化物与包含活性取代基的芳族化合物在过渡金属催化剂存在下反应形成芳基胺。第二路线使用胺而非金属氧化物。该专利教导此反应在低于约 120℃ 的温度下进行, 规划所述芳基胺的用途是在制药和农业应用中作为中间体。

US5 929 281(Nishiyama 等)公开在包含钨化合物和叔膦的催化剂体系存在下制备杂环芳族胺和在包含钨化合物和三烷基膦的催化剂体

系存在下制备芳基胺。

US3 914 311(Coulson)公开一种通过胺与有可置换的活性取代基的芳族化合物在低至 25℃ 的温度下在镍催化剂和碱存在下反应制备芳基胺的低温法。

Boger 等在 “Palladium(0) Mediated β -Carboline Synthesis: Preparation of the CDE Ring System of Lavendamycin” 25 Tetrahedron Letters, No. 30, pp.3175-78(1984) 中公开了通过胺与含有活性取代基的芳族化合物在 80℃ 或 100℃ 下在钯催化剂和碱存在下反应制备芳基胺的低温法。

现有技术中需要用于聚合催化剂体系的阴离子多齿杂原子配体的新合成方法。

发明概述

本发明涉及一种含第 15 族元素的金属聚合催化剂的合成方法。另一方面, 本发明涉及用于制备聚合催化剂和催化剂体系的含第 15 族元素的配体尤其是芳基胺配体的一种有效的高温合成法。具体地, 通过胺和有适当离去基团的芳族化合物在高于 120℃、优选高于 130℃ 的温度下反应制备所述芳基胺。

发明详述

引言

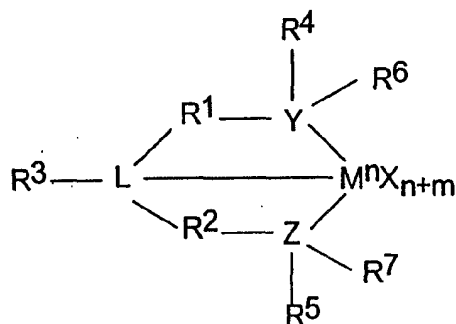
本发明提供一种如下定义的含第 15 族元素的金属聚合催化剂化合物的合成方法。一般地, 所述方法包括所述含第 15 族原子的配体的一种新的有效的高温制备法。

含第 15 族元素的金属催化剂化合物

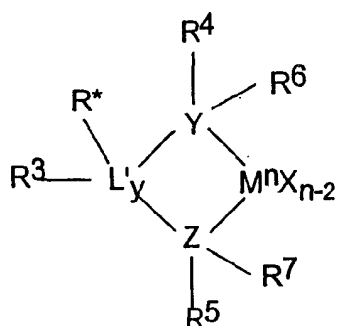
可通过本发明方法制备的含第 15 族元素的金属聚合催化剂化合物一般包括与至少一个离去基团键合还与至少两个第 15 族原子键合的第 3 至 14 族金属原子、优选第 3 至 7 族、更优选第 4 至 6 族、甚至更优选第 4 族金属原子, 所述第 15 族原子至少之一还通过另一基团与第 15 或 16 族原子键合。所述催化剂化合物的所述第 15 族原子还通过另一基团与第 15 或 16 族原子键合, 所述另一基团可以是 C₁-

C₂₀ 烃基、含杂原子的基团、硅、锗、锡、铅或磷，其中所述第 15 或 16 族原子可不与其它基团键合或与氢、含第 14 族原子的基团、卤素、或含杂原子的基团键合，其中这两个第 15 族原子都还与一个环状基团键合并可选地与氢、卤素、杂原子或烃基、或含杂原子的基团键合。

另一实施方案中，通过本发明方法制备的含第 15 族元素的金属催化剂化合物用下式表示：



式 (I) 或



式 (II)

其中

M 为第 3-12 族过渡金属或第 13 或 14 主族金属，优选第 4、5 或 6 族金属，更优选第 4 族金属，最优选锆、钛或钪；

每个 X 独立地为离去基团，优选阴离子离去基团，更优选氢、烃基、杂原子或卤素，最优选烷基；

y 为 0 或 1 (当 y 为 0 时，不存在 L' 基)；

n 为 M 的氧化态，优选 +3、+4 或 +5，更优选 +4；

m 为 YLZ 或 $YL'Z$ 配体的形式电荷, 优选 0、-1、-2 或 -3, 更优选 -2;

L 为第 15 或 16 族元素, 优选氮;

L' 为第 15 或 16 族元素或含第 14 族元素的基团, 优选碳、硅或锗;

Y 为第 15 族元素, 优选氮或磷, 更优选氮;

Z 为第 15 族元素, 优选氮或磷, 更优选氮;

R^1 和 R^2 独立地为 C_1-C_{20} 烷基、有最多 20 个碳原子的含杂原子的基团、硅、锗、锡、铅、或磷, 优选 C_2-C_{20} 烷基、芳基或芳烷基, 更优选线型、支化或环状的 C_2-C_{20} 烷基, 最优选 C_2-C_6 烷基;

R^3 不存在或为烷基、氢、卤素、含杂原子的基团, 优选线型、环状或支化的有 1 至 20 个碳原子的烷基, 更优选 R^3 不存在或为氢或烷基, 最优选为氢;

R^4 和 R^5 独立地为烷基、芳基、取代芳基、环烷基、取代的环烷基、环状芳烷基、取代的环状芳烷基或多环体系, 优选有最多 20 个碳原子、更优选在 3 和 10 个碳原子之间, 甚至更优选 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 芳基或 C_1-C_{20} 芳烷基, 或含杂原子的基团例如 PR_3 , 其中 R 为烷基;

R^1 和 R^2 可彼此互连, 和/或 R^4 和 R^5 可彼此互连;

R^6 和 R^7 独立不存在或为氢、烷基、卤素、杂原子或烷基, 优选线型、环状或支化的有 1 至 20 个碳原子的烷基, 更优选不存在; 和

R^* 不存在或为氢、含第 14 族原子的基团、卤素、或含杂原子的基团。

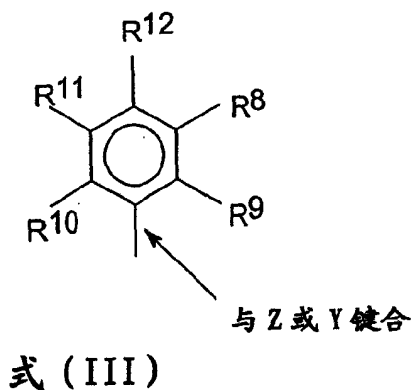
“ YLZ 或 $YL'Z$ 配体的形式电荷”意指不存在所述金属和所述离去基团 X 的整个配体的电荷。

“ R^1 和 R^2 也可互连”意指 R^1 和 R^2 可直接相互键合或者可通过其它基团相互键合。“ R^4 和 R^5 也可互连”意指 R^4 和 R^5 可直接相互键合或者可通过其它基团相互键合。

烷基(alkyl)可以是线型或支化的烷基、烯基、炔基、环烷基、芳基、酰基、芳酰基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、二烷氧基、烷氧羰基、芳氧羰基、氨基甲酰基、烷基-或二烷基-氨基甲酰基、酰氧基、酰氨基、芳酰氨基、直链、支链或环状亚烷基、或其组合。芳烷基定

义为取代的芳基。

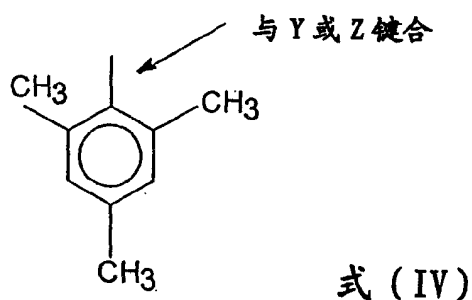
一优选实施方案中， R^4 和 R^5 独立地为以下式(III)所示基团：



其中

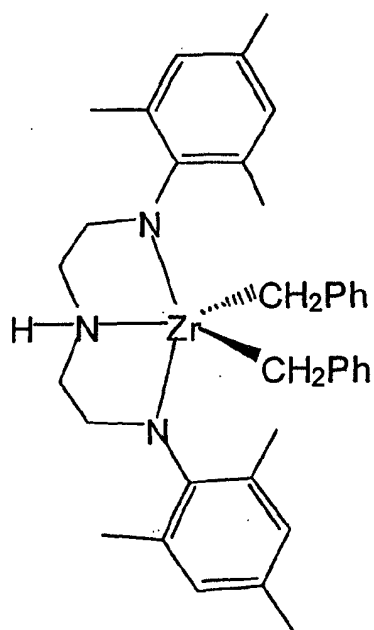
R^8 至 R^{12} 独立地为氢、 C_1 - C_{40} 烷基、卤素、杂原子、最多40个碳原子的含杂原子的基团，优选 C_1 - C_{20} 线型或支化的烷基，优选甲基、乙基、丙基或丁基，任意两个R基可形成环状基团和/或杂环基。所述环状基团可以是芳族的。一优选实施方案中， R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 独立地为甲基、乙基、丙基或丁基(包括所有异构体)，一优选实施方案中， R^9 、 R^{10} 和 R^{12} 为甲基， R^8 和 R^{11} 为氢。

一特别优选的实施方案中， R^4 和 R^5 均为以下式(IV)所示基团：



该实施方案中，M为第4族金属，优选锆、钛或铪，甚至更优选锆；L、Y和Z均为氢； R^1 和 R^2 均为 $-CH_2-CH_2-$ ； R^3 为氢； R^6 和 R^7 不存在。

一特别优选的实施方案中，所述含第15族元素的金属催化剂化合物用以下化合物(I)表示(其中Ph代表苯基)：

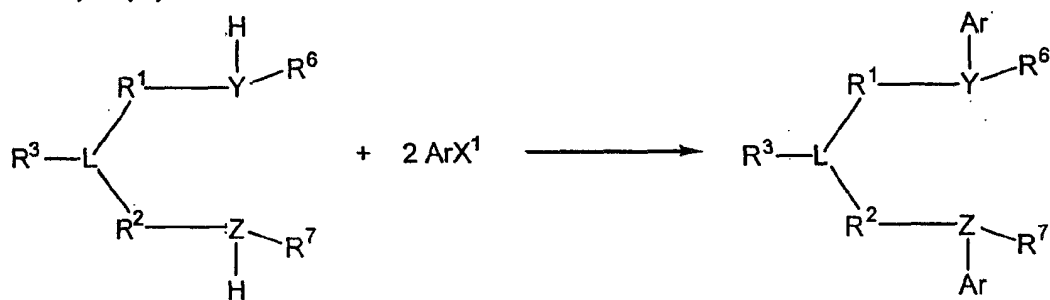


化合物 (I)

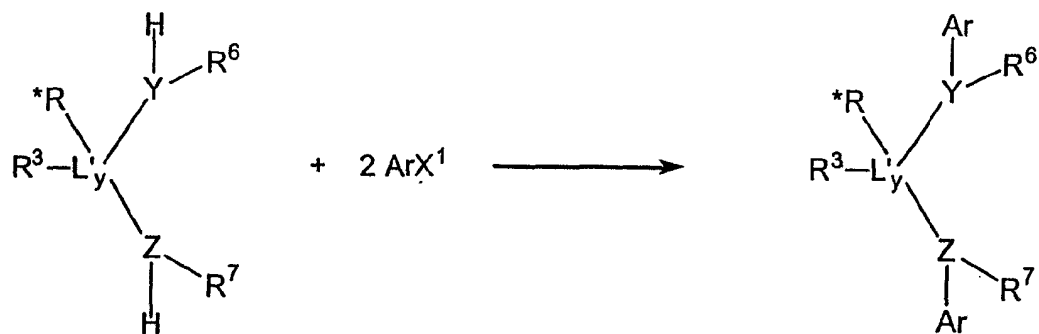
YLZ 或 YL'Z 配体的制备

本发明方法涉及以上式(I)和(II)的 YLZ 和 YL'Z 配体的制备。上式(I)的 YLZ 配体可按反应(I)制备, 式(II)的 YL'Z 配体可按反应(II)制备。

反应 (I)



反应 (II)



反应(I)和(II)中, ArX^1 是有至少一个离去基团 X^1 的芳族化合物。芳族化合物 ArX^1 包括由单芳环、或杂芳环如吡啶、喹啉、呋喃、吡咯和噻吩、和稠合的环系如萘、蒽、四氢化萘、咪唑、和吡啶衍生的那些。所述芳族化合物可以是未取代的或者有一或多个与芳环键合的取代基。取代基的非限制性实例包括烷基、芳基、酰基、杂芳基、氨基、羧酸酯、羧酸、氢基、醚、硫醚、酰胺、羧酰胺、硝基、膦酸、磺酸、卤素、拟卤素及其取代的衍生物。一优选实施方案中, 本发明方法中所用化合物 ArX^1 的每个 Ar 如前面针对 R^4 和 R^5 所述独立地表示。一种最优选的实施方案中, 本发明方法中所用化合物 ArX^1 的每个 Ar 独立地用上述式(III)或(IV)表示。

每个 X^1 独立地为适合的离去基团, 优选阴离子离去基团。优选每个 X^1 独立地为氢、烃基、杂原子、卤素、或烷基, 优选卤素。适合的离去基团 X^1 的非限制性实例包括氯、溴、碘、三氟甲磺酸根(triflate)、甲磺酸甲苯磺酸重氮、和 SR (其中 R 为芳基或烷基)。更优选每个 X^1 均为卤素。一种最优选的实施方案中, 本发明方法中所用 ArX^1 化合物的 X^1 为溴。

反应(I)和(II)中, L 为第 15 或 16 族元素, 优选第 15 族元素, 最优选氮;

L' 为第 15 或 16 族元素或含第 14 族元素的基团, 优选碳、硅或锗, y 为 0 或 1(当 y 为 0 时, L' 、 R^* 和 R^3 基不存在);

Y 为第 15 族元素, 优选氮或磷, 更优选氮;

Z 为第 15 族元素, 优选氮或磷, 更优选氮;

R^1 和 R^2 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烃基、有最多 20 个碳原子的含杂原子的基团、硅、锗、锡、铅、或磷, 优选 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷基、芳基或芳烷基, 更优选线型、支化或环状的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烷基, 最优选 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烃基;

R^3 为氢、烃基、卤素、含杂原子的基团, 优选线型、环状或支化的有 1 至 20 个碳原子的烷基, 更优选 R^3 为氢或烷基, 最优选 R^3 为氢;

如前面所述 R^1 和 R^2 可彼此互连;

R^6 和 R^7 独立为氢、烷基、卤素、杂原子或烃基, 优选氢、有 1 至 20 个碳原子的线型、环状或支化的烷基, 最优选 R^6 和 R^7 为氢;

R^* 不存在或为氢、含第 14 族原子的基团、卤素、含杂原子的基团。

反应 (I) 和 (II) 优选在适合的过渡金属催化剂和碱存在下进行。适合的过渡金属催化剂的非限制性实例包括铂、钯、铁、镍、钌和铑的络合物。催化剂络合物可包括螯合配体, 例如(仅作为例子) 膦和双膦的烷基和芳基衍生物、亚胺、肟、及其杂化物, 包括膦与胺的杂化物。此外, 含有这些元素形式的多相催化剂也是适用于本发明过渡金属催化反应的催化剂。包含钯和镍的催化剂是优选的。一种最优选的实施方案中, 本发明方法所用催化剂包括三(二亚苄基丙酮)合二钯和外消旋-2, 2'-双(二苯膦基)-1, 1'-联萘(外消旋 BINAP)。

任何适用的有机或无机碱或碱组合都可用于本发明方法。适用碱的非限制性实例包括 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Ti_2CO_3 、 CsCO_3 、 $\text{K}(\text{t-BuO})$ 、 $\text{Na}(\text{t-BuO})$ 、 $\text{K}(\text{OPh})$ 、 $\text{Na}(\text{OPh})$ 或其混合物, 其中 t-Bu 代表叔丁基, Ph 代表苯基。一种最优选的实施方案中, 本发明方法中所用碱是 $\text{Na}(\text{t-BuO})$ 。

反应 (I) 和/或 (II) 中, 一实施方案中, L、Y 和 Z 独立地为第 15 族原子。另一实施方案中, L、Y 和 Z 为氮。另一实施方案中, R^3 、 R^6 和 R^7 为氢, 所述过渡金属催化剂包括三(二亚苄基丙酮)合二钯和外消旋-2, 2'-双(二苯膦基)-1, 1'-联萘(外消旋 BINAP)。

反应 (I) 和 (II) 可在任何适合压力下在惰性气氛下进行。优选所述反应在常压下在氮气下进行。

反应 (I) 和 (II) 可在任何适合温度下进行, 但在高于 120°C 、优选高于 125°C 、更优选高于 130°C 、甚至更优选高于 140°C 的温度下最有效。另一实施方案中, 反应 (I) 和 (II) 在约 120 和约 200°C 之间、优选在约 125 和 180°C 之间的温度下进行。已确定较高的反应温度尤其利于形成较庞大的芳基胺化合物如反应 (I) 和 (II) 中 ArX 的 Ar 包括较大取代基和/或包含稠合的环系时衍生的那些。此外, 较高的反应

温度以更快的反应速率产生较高的产品收率。

反应(I)和(II)典型地在任何适合的溶剂中进行。优选所述溶剂对反应无不利影响且具有高于反应温度的沸点。一优选实施方案中,本发明方法所用溶剂是芳烃溶剂如对二甲苯(b. p. 137-138℃)、间二甲苯(b. p. 139℃)和邻二甲苯(b. p. 144℃)。一实施方案中,反应(I)或(II)在间二甲苯中在高于 120℃、优选高于 130℃的温度下进行。另一实施方案中,反应(I)或(II)在邻二甲苯中在高于 120℃、优选高于 135℃的温度下进行。

含第 15 族元素的金属聚合催化剂化合物的制备

所述含第 15 族元素的金属聚合催化剂化合物可如下制备:使如上所述制备的中性配体 YLZ 或 YL'Z 与式 M^nX_n 所示化合物(如本领域已知,其中 M 为第 3 至 14 族金属, n 为 M 的氧化态,每个 X 为阴离子基团如卤离子)在非配位或弱配位溶剂如醚、甲苯、二甲苯、苯、二氯甲烷和/或己烷或沸点在约 20 至约 150℃、优选 20 至 100℃的其它溶剂中反应(优选 24 小时或更长时间),然后用过量(如四或更多当量)的强碱例如二甲氨基化锂($LiN(CH_3)_2$)或烷基化剂例如在醚中的溴化甲基镁处理该混合物。过滤除去镁盐(如果存在的话)。所得金属络合物通过标准技术离析。一优选实施方案中,所述溶剂有高于 60℃的沸点,如甲苯、二甲苯、苯和/或己烷。另一实施方案中,所述溶剂包括醚和/或二氯甲烷,任一个是优选的。

催化剂化合物的活化剂和活化方法

如上制备的含第 15 族元素的金属聚合催化剂化合物典型地与活化剂化合物组合产生有将使烯烃配位、插入和聚合的空配位部位的化合物。对于本专利说明书和所附权利要求书而言,术语“活化剂”定义为可通过使中性的催化剂化合物转化成催化活性的催化剂化合物阳离子使上述催化剂化合物之任一活化的任何化合物。非限制性的活化剂包括例如铝氧烷、烷基铝、离子化活化剂(可以是中性或离子的)、和常规类型的助催化剂。

铝氧烷和烷基铝活化剂

一实施方案中，铝氧烷活化剂在本发明催化剂组合物中用作活化剂。铝氧烷一般是包含 $-Al(R)-O-$ 亚单元的低聚化合物，其中 R 为烷基。铝氧烷的例子包括甲基铝氧烷(MAO)、改性甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷。铝氧烷可通过各种三烷基铝化合物的水解作用生产。MMAO 可通过三甲基铝和较高级三烷基铝如三异丁基铝的水解作用生产。MMAO 一般更易溶于脂族溶剂而且在储存过程中更稳定。有许多铝氧烷和改性铝氧烷的制备方法，其非限制性实例描述在 US4 665 208、4 952 540、5 091 352、5 206 199、5 204 419、4 874 734、4 924 018、4 908 463、4 968 827、5 308 815、5 329 032、5 248 801、5 235 081、5 157 137、5 103 031、5 391 793、5 391 529、5 693 838、5 731 253、5 731 451、5 744 656、5 847 177、5 854 166、5 856 256 和 5 939 346 和 EP-A-0 561 476、EP-B1-0 279 586、EP-A-0 594 218 和 EP-B1-0 586 665、和 W094/10180 和 W099/15534 中，均引入本文供参考。另一种铝氧烷是 3A 型改性甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂(以商品名 Modified Methylalumoxane type 3A 购自 Akzo Chemicals, Inc., 涵盖在 US5 041 584 中)。

可用作活化剂的烷基铝或有机铝化合物包括三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、和三正辛基铝等。

离子化活化剂

使用离子化或化学计量的活化剂(中性或离子的)如四(五氟苯基)硼三正丁基铵、三全氟苯基硼准金属前体或三全氟萘基硼准金属前体、多卤化杂硼烷阴离子(W098/43983)、硼酸(US5 942 459)或其组合物在本发明范围内。中性或离子活化剂单独使用或与铝氧烷或改性铝氧烷活化剂组合使用也在本发明的范围内。

中性的化学计量活化剂的例子包括三取代的硼、碲、铝、镓和铟或其混合物。这三个取代基独立地选自烷基、烯基、卤素、取代烷基、芳基、芳基卤、烷氧基和卤离子。优选这三个取代基独立地选自卤素、单或多环(包括卤代的)芳基、烷基、和烯基化合物及其混合

物, 优选的是有 1 至 20 个碳原子的烯基、有 1 至 20 个碳原子的烷基、有 1 至 20 个碳原子的烷氧基和有 3 至 20 个碳原子的芳基(包括取代芳基)。更优选这三个取代基为有 1 至 4 个碳原子的烷基、苯基、萘基或其混合物。甚至更优选这三个取代基是卤代(优选氟代)芳基。最优选所述中性的化学计量活化剂是三全氟苯基硼或三全氟萘基硼。

离子的化学计量活化剂化合物可包含活性质子、或某些与所述电离化合物的剩余离子缔合但不与之配位或仅与之松配位的其它阳离子。此类化合物等描述在 EP-A-0 570 982、EP-A-0 520 732、EP-A-0 495 375、EP-B1-0 500 944、EP-A-0 277 003 和 EP-A-0 277 004、和 US5 153 157、5 198 401、5 066 741、5 206 197、5 241 025、5 384 299 和 5 502 124 和 1994 年 8 月 3 日申请的 USSN08/285 380 中, 均引入本文供参考。

一优选实施方案中, 所述化学计量活化剂包括阳离子和阴离子组分, 可用下式表示:



其中 L 为中性路易斯碱;

H 为氢;

(L-H)⁺为布朗斯台德酸;

A^{d-}为有 d-电荷的非配位阴离子;

d 为 1 至 3 的整数。

所述阳离子组分 (L-H)_d⁺可包括布朗斯台德酸如质子或质子化路易斯碱或能使所述庞大配体茂金属或含第 15 族元素的过渡金属催化剂前体质子化或从中夺取一部分如烷基或芳基而形成过渡金属阳离子的可还原路易斯酸。

所述活化阳离子 (L-H)_d⁺可以是能给所述过渡金属催化前体贡献质子形成过渡金属阳离子的布朗斯台德酸, 包括铵、氧鎓、磷、硅鎓及其混合物, 优选来自甲胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、二苯胺、三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基苯胺、甲基二苯胺、吡啶、对

溴-N,N-二甲基苯胺、对硝基-N,N-二甲基苯胺的铵, 来自三乙腓、三苯腓和二苯腓的鏻, 来自醚如二甲醚、二乙醚、四氢呋喃和二噁烷的氧鎓, 来自硫醚如二乙基硫醚和四氢噻吩的鎪及其混合物。所述活化阳离子 $(L-H)^+$ 还可以是夺取部分如银、碳鎓、革鎓、二茂铁鎓及其混合物, 优选碳鎓和二茂铁鎓。最优选 $(L-H)^+$ 为三苯基碳鎓。

所述阴离子组分 A^d 包括有下式的那些: $[M^k Q_n]^d$, 其中 k 为 1 至 3 的整数; n 为 2-6 的整数; $n-k=d$; M 为选自元素周期表第 13 族的元素, 优选硼或铝; Q 独立地为氢根、桥连或未桥连的二烷基氨基、卤根、醇根、酚根、烃基、取代烃基、卤碳基(halocarbyl)、取代的卤碳基、和卤代烃基, 所述 Q 有最多 20 个碳原子, 条件是 Q 为卤根不多于一次。优选 Q 均为有 1 至 20 个碳原子的氟代烃基, 更优选 Q 均为氟代芳基, 最优选 Q 均为五氟芳基。适合的 A^d 的例子还包括 US5 447 895 中所公开的二硼化合物, 引入本文供参考。

载体和通用负载技术

按本发明制备的含第 15 族元素的金属聚合催化剂化合物可与载体材料或载体、或与负载活化剂组合。例如, 使所述催化剂化合物沉积至载体之上、与载体接触、汽化至载体之上、与载体结合、或并入载体内、吸附或吸收至载体之内或之上。

所述载体材料是任何常规的载体材料。优选所述载体材料是多孔载体材料, 例如滑石、无机氧化物和无机氯化物。其它载体材料包括树脂型载体材料如聚苯乙烯、官能化或交联的有机载体如聚苯乙烯二乙烯基苯聚烯烃或聚合物、沸石、粘土、或任何其它有机或无机载体材料等、或其混合物。

优选的载体材料是无机氧化物, 包括那些第 2、3、4、5、13 或 14 族金属氧化物。优选的载体包括二氧化硅、煅制二氧化硅、氧化铝(W099/60033)、二氧化硅-氧化铝及其混合物。其它适用的载体包括氧化镁、氧化钛、氧化锆、氯化镁(US5 965 477)、蒙脱石(EP-B1-0 511 665)、页硅酸盐、沸石、滑石、和粘土(US6 034 187)等。也可使用这些载体材料的组合物, 例如二氧化硅-铬、二氧化硅-氧化

铝、和二氧化硅-二氧化钛等。其它载体材料可包括 EP 0 767 184B1 中所描述的那些多孔丙烯酸类聚合物，引入本文供参考。其它载体材料包括 W099/47598 中所述纳米复合材料、W099/48605 中所述气凝胶、US5 972 510 中所述球晶和 W099/50311 中所述聚合物珠粒，均引入本文供参考。一种优选的载体是以商品名 Cabosil™ TS-610 购自 Cabot Corporation 的煅制二氧化硅。煅制二氧化硅典型地是已用二氯二甲基硅烷处理使大多数表面羟基被封端的粒度为 7 至 30nm 的二氧化硅。

优选所述载体材料(最优选无机氧化物)的表面积在约 10 至约 700m²/g 的范围内，孔体积在约 0.1 至约 4.0cc/g 的范围内，平均粒度在约 5 至约 500μm 的范围内。更优选所述载体材料的表面积在约 50 至约 500 m²/g 的范围内，孔体积在约 0.5 至约 3.5cc/g 的范围内，平均粒度在约 10 至约 200μm 的范围内。最优选所述载体材料的表面积在约 100 至约 400 m²/g 的范围内，孔体积在约 0.8 至约 3.0cc/g 的范围内，平均粒度在约 5 至约 100μm 的范围内。本发明载体的平均孔径大小典型地在 10 至 1000Å 的范围内、优选 50 至约 500Å、最优选 75 至约 350Å。

实施例

为更好地理解本发明(包括其典型优点)，提供以下实施例。

实施例 1

在 135℃ 下制备 [(2, 4, 6-Me₃C₆H₂)NHCH₂CH₂]₂NH

在干燥无氧的氮气下在 500ml 的单臂 Schlenk 烧瓶中装入磁力搅拌棒、二亚乙基三胺(1.290g, 12.50mmol)、2-溴均三甲苯(5.008g, 25.15mmol)、三(二亚苺基丙酮)合二钯(0.060g, 0.066mmol)、外消旋-2,2'-双(二苺磷基)-1,1'-联萘(外消旋 BINAP)(0.121g, 0.194mmol)、叔丁醇钠(3.722g, 38.72mmol)、和间二甲苯(400ml)。将反应混合物搅拌加热至 135℃。6 小时后，反应结束，通过质子 NMR 波谱法判断。所有剩余操作可在空气中进行。在真空下加热除去所有溶剂，残留物溶于乙醚(500ml)。所述醚用水(3 × 100ml)

洗涤，再用饱和 NaCl 水溶液(90g 在 250ml 中)洗涤，经硫酸镁(15g)干燥。在真空中脱除所述醚得到红色油，在真空下于 70℃干燥 12 小时。¹H NMR(C₆D₆) δ 6.83(s, 4), 3.39(br s, 2), 2.86(t, 4), 2.49(t, 4), 2.27(s, 12), 2.21(s, 6), 0.68(br s, 1)。

实施例 2

在 140℃下制备[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NHCH₂CH₂]₂NH

在干燥无氧的氮气下在 500ml 的单臂 Schlenk 烧瓶中装入磁力搅拌棒、二亚乙基三胺(1.290g, 12.50mmol)、2-溴均三甲苯(5.012g, 25.17mmol)、三(二亚苄基丙酮)合二钯(0.062g, 0.068mmol)、外消旋-2,2'-双(二苯膦基)-1,1'-联萘(外消旋 BINAP)(0.123g, 0.197mmol)、叔丁醇钠(3.732g, 38.82mmol)、和邻二甲苯(400ml)。将反应混合物搅拌加热至 140℃。6 小时后，反应结束，通过质子 NMR 波谱法判断。所有剩余操作可在空气中进行。在真空下加热除去所有溶剂，残留物溶于乙醚(500ml)。所述醚用水(3 × 100ml)洗涤，再用饱和 NaCl 水溶液(90g 在 250ml 中)洗涤，经硫酸镁(15g)干燥。在真空中脱除所述醚得到红色油，在真空下于 70℃干燥 12 小时。¹H NMR(C₆D₆) δ 6.83(s, 4), 3.39(br s, 2), 2.86(t, 4), 2.49(t, 4), 2.27(s, 12), 2.21(s, 6), 0.68(br s, 1)。