

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07F 17/00
C08F 10/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98809112.7

[43]公开日 2000 年 10 月 18 日

[11]公开号 CN 1270596A

[22]申请日 1998.8.28 [21]申请号 98809112.7

[30]优先权

[32]1997.9.15 [33]US [31]60/060,712

[32]1998.7.10 [33]US [31]60/092,294

[86]国际申请 PCT/US98/17860 1998.8.28

[87]国际公布 WO99/14222 英 1999.3.25

[85]进入国家阶段日期 2000.3.15

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72]发明人 J·T·帕顿 T·J·马克思
李力挺

[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 刘金辉

权利要求书 5 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 双金属配合物和从其获得的聚合催化剂

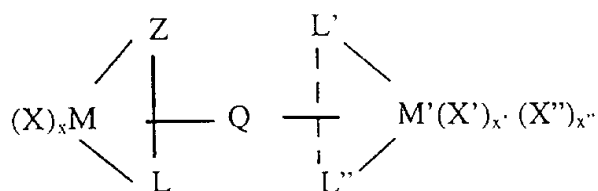
[57]摘要

公开了具有两个金属中心的 3—6 族或镧系金属配合物, 由其与强路易斯酸, 布朗斯台德酸盐, 含有阳离子型氧化剂的盐相结合或在相容性、惰性非配位阴离子存在下进行本体电解所形成的催化剂, 该催化剂聚合烯烃、二烯烃和/或 炔属不饱和单体的用途。

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

权 利 要 求 书

1、一种对应于下式的双金属配合物:



其中:

M 和 M' 独立地是 3, 4, 5, 6 族或镧系金属;

L 是具有至多 50 个非氢原子和含有芳族 π -体系的二价基团(或如果键接于 Q 则为三价基团), 该基团通过该体系键接于 M, 该 L 也键接于 Z; L' 是具有至多 50 个非氢原子和含有芳族 π -体系的一价基团或二价基团(如果键接于 L'' 或 Q), 或三价基团(如果同时键接于 L'' 和 Q), 这些基团通过芳族 π -体系键接于 M';

L'' 是具有至多 50 个非氢原子和含有芳族 π -体系的一价基团或二价基团(如果键接于 L' 或 Q), 或三价基团(如果同时键接于 L' 和 Q), 这些基团通过芳族 π -体系键接于 M'; 或 L'' 是包括硼或元素周期表第 14 族元素以及可选地还包括氮、磷、硫或氧的结构部分, 该 L'' 具有至多 20 个非氢原子;

Z 是包括硼或元素周期表第 14 族元素以及可选地也包括氮、磷、硫或氧的结构部分, 该 Z 具有至多 20 个非氢原子;

X 和 X' 各自独立地是排除了含有芳族 π -体系的一类配位体的那些具有至多 40 个原子的阴离子配位体基团, 该基团通过该芳族 π -体系键接于 M 或 M', 或任选地两个 X 基团或两个 X' 基团一起形成可任选被一个或多个烷基、甲硅烷基、卤化碳基或卤代烷基取代的 $\text{C}_4\text{-C}_{40}$ 共轭或非共轭二烯;

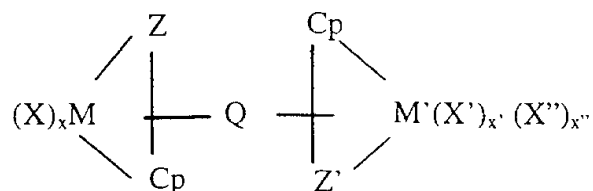
X'' 各自独立地是具有至多 20 个原子的中性配位化合物;

Q 是一端键接于 Z 或 L 和另一端键接于 L' 或 L'' 的二价阴离子配位体基团, 该 Q 具有至多 20 个非氢原子;

x 和 x' 独立地是 0-3 的整数, 经选择后提供电荷平衡; 和

x'' 是 0-3 的数。

2、一种对应于下式的根据权利要求 1 的双金属配合物:



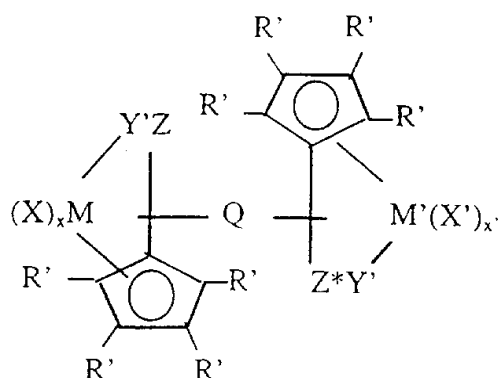
其中 Z, M, M', X, X', x 和 x' 如前面权利要求 1 所定义;

Z' 是包括硼或元素周期表第 14 族元素以及可选地也包括氮、磷、硫或氧的结构部分, 该 Z' 具有至多 20 个非氢原子;

Cp 和 Cp' 是由离域 π -电子分别键接于 Z 或 Z' 和分别键接于 M 或 M' 的环状 $C_5R'_4$ 基团, 其中 R' 各自独立地是氢, 烃基, 甲硅烷基, 卤素, 氟代烃基, 烃氧基, 烃基甲硅烷氧基, N, N-二(烃基甲硅烷基)氨基, N-烃基-N-甲硅烷基氨基, N, N-二(烃基)氨基, 亚烃基氨基, 二(烃基)膦基, 烃基硫基; 或烃氧基取代的烃基, 该 R' 具有至多 20 个非氢原子, 和可选地, 两个 R' 取代基可连接在一起, 从而使 Cp 或 Cp' 具有稠合的环结构, 或另外可选地, Cp 或 Cp' 各自独立地是也键接于 Q 的上述 $C_5R'_4$ 基团的三价衍生物及在 Cp 或 Cp' 中每一个上的一个 R' 是连接于 Q 的共价键;

Q 是线性或环状亚烃基, 或硅烷基团或其氮, 氧或卤素取代的衍生物, 该 Q 具有至多 20 个非氢原子。

3、一种对应于下式的根据权利要求 2 的双金属配合物:



其中:

M' 是 Ti, Zr, Hf, Sc, 钇或 La;

R' 各自独立地是氢, 烃基, 甲硅烷基, 甲锗烷基, 卤素, 氰基, 卤代烃基, 烃氧基, 烃基甲硅烷氧基, 二(烃基甲硅烷基)氨基, 烃基甲硅烷基氨基, 二(烃基)氨基, 亚烃基氨基, 二(烃基)膦基, 烃基硫基; 或烃氧基取代的烃基, 该 R' 具有至多 20 个非氢原子, 和可选地, 两个 R' 基团一起形成其二价衍生物, 后者连接于环戊二烯基环的邻位从而形成稠合的环结构, 或每个环戊二烯基体系上的一个 R' 是连接于 Q 的共价键;

Z 和 Z' 各自独立地是 $-Z^*Y'-$, 其中:

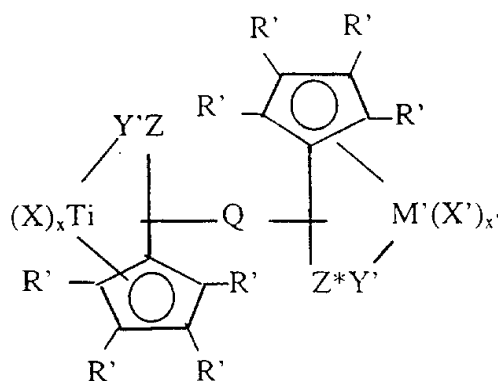
Y' 是 $-O-$, $-S-$, $-NR''-$, $-PR''-$, $-OR''$ 或 $-NR''_2$ (和对于 $-OR''$ 和 $-NR''_2$, 一根键是通过可用电子对的配价键),

其中 R'' 是氢, 烃基, 甲硅烷基, 或具有至多 12 个非氢原子的甲硅烷基烃基, 或 R'' 是连接于 Q 的共价键, 和

Z* 是 SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, 或 GeR^*_2 ;

其中 R* 各自独立地是氢, 烃基, 甲硅烷基, 卤代烷基, 或卤代芳基, 该 R* 具有至多 12 个非氢原子。

4、一种对应于下式的根据权利要求 3 的双金属配合物:



其中 Q 是线性或环状亚烃基, 硅烷基团或其含氮或氧的取代基,

R' 如前面权利要求 3 所定义;

X 和 X' 是 C_1-C_{10} 烃基; 和

Y' Z* 是: $-NR''-(ER''')_n-$

其中:

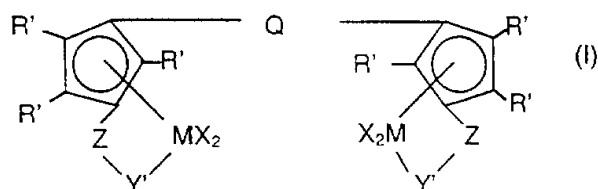
E 各自独立地是硅或碳;

R'' 是 C_1-C_{10} 烃基或连接于 Q 的共价键;

R''' 是 C_1-C_4 烷基；和

m 是 1-10 的整数。

5、一种对应于下式的根据权利要求 1 的双金属配合物：



其中 M 各自独立地是钛或锆；

R' 各自是氢，烃基，甲硅烷基，甲锗烷基，卤素，氰基，卤代烃基，烃氧基，烃基甲硅烷氧基，二(烃基甲硅烷基)氨基，烃基甲硅烷基氨基，二(烃基)氨基，亚烃基氨基，二(烃基)膦基，烃基硫基；或烃氧基取代的烃基，该 R' 具有至多 20 个非氢原子，和可选地，两个 R' 基团一起形成其二价衍生物，后者连接于环戊二烯基环的邻位从而形成稠合环结构；

Z 各自独立地是 SiR^*_2 ， CR^*_2 ， $SiR^*_2SiR^*_2$ ， $CR^*_2CR^*_2$ ， $CR^*=CR^*$ ， $CR^*_2SiR^*_2$ ，或 GeR^*_2 ；其中 R^* 各自独立地是氢，烃基，甲硅烷基，卤代烷基，或卤代芳基，该 R^* 具有至多 12 个非氢原子；

Y' 是 $-O-$ ， $-S-$ ， $-NR''-$ ，或 $-PR$ ，其中 R'' 是氢，烃基，甲硅烷基，或具有至多 12 个非氢原子的甲硅烷基烃基；和

X 各自独立地是排除了含有芳族 π -体系的一类配位体的那些具有至多 40 个原子的阴离子配位体基团，该基团通过该芳族 π -体系键接于 M ，或任选地两个 X 基团一起形成可任选被一个或多个烃基、甲硅烷基、卤化碳基或卤代烃基取代的 C_4-C_{40} 共轭或非共轭二烯；和

Q 是具有至多 20 个非氢原子的二价阴离子配位体基团。

6、根据权利要求 5 的双金属配合物，其中：

Q 是除氢以外的具有至多 20 个原子的线性或环状亚烃基或硅烷基团；

R' 是氢， C_1-C_{20} 烃基，或两个相邻 R' 基团连接在一起形成稠合环体系的一部分；

X 是氯, NR''_2 , 或 R'' ; 其中 R'' 是 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烃基; 和

$\text{Y}'\text{Z}$ 是: $-\text{NR}''-(\text{ER}''')_{\text{m}}-$;

其中 E 各自独立地是硅或碳;

R'' 是 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烃基;

R''' 是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基; 和

m 是 1-10 的整数。

7、根据权利要求 6 的双金属配合物, 其中:

M 在两种情况下都为钛或锆;

Q 是 1,2-亚乙基;

不饱和环体系是环戊二烯基或茚基;

X 是氯, N,N-二甲基氨基或甲基; 和

$\text{Y}'\text{Z}$ 是: 二甲基(叔丁基氨基)硅烷。

8、根据权利要求 1 的双金属配合物, 它是二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(2,2'-(1,5-亚戊基)合双钛, 双(三甲基甲硅烷基甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(2,2'-(1,5-亚戊基)合双钛, 二(N,N-二甲基氨基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双锆, 二甲基(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双锆, 二(N,N-二甲基氨基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双钛或二甲基(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双钛。

9、可聚合单体的配位聚合方法, 改进之处在于催化剂包括根据权利要求 1-8 中任何一项的双金属配合物和活化用助催化剂。

说明书

双金属配合物和从其获得的聚合催化剂

发明背景

本发明涉及具有两个金属中心的某些 3、4 族或镧系金属配合物以及从其获得的聚合催化剂。在一种形式中，本发明涉及金属配合物本身。在所要求保护的发明的另一实施方案中，该配合物经活化形成可用于烯烃聚合的催化剂。本发明也包括制备该配合物的方法和在加聚反应中使用该催化剂的方法。

其中金属处于+4, +3 或+2 表观(formal)氧化态的双环戊二烯基 4 族过渡金属配合物，以及由其与活化剂(例如铝氧烷或硼酸铵)结合所形成的烯烃聚合催化剂是现有技术中众所周知的。因此，美国专利 3,242,099 描述了由双环戊二烯基金属二卤化物与铝氧烷相结合来形成烯烃聚合催化剂。美国专利 5,198,401 公开了四价双环戊二烯基 4 族金属配合物和通过将该配合物与非配位性阴离子相结合而转化成阳离子形式所获得的烯烃聚合催化剂。特别优选的催化剂是由硼酸铵盐与双环戊二烯基钛、锆或铪配合物相结合所获得的。所公开的许多合适的配合物是其中过渡金属处于其最高表观氧化态且含有以 σ -键连接于过渡金属的二烯配位体的一类双(环戊二烯基)锆配合物。R. Mülhaupt 等人，有机金属化学杂志(J. Organomet. Chem.)，460, 191(1993)报道了二环戊二烯基-1,4-苯的某些双核二茂锆衍生物作为丙烯聚合用催化剂的用途。

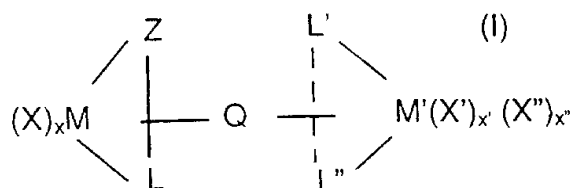
几何受限金属配合物(包括钛配合物)和制备它们的方法公开于美国申请序列号 545,403, 1990 年 7 月 3 日提交(EP-A-416,815); US-A-5,064,802, US-A-5,374,696, US-A-5,055,438, US-A-5,057,475, US-A-5,096,867 和 US-A-5,470,993 中。

在 USP5,055,438 中早已讲述了含有由二价阴离子配位体连接在一起的两个金属中心的几何受限型金属配合物，该二价阴离子配位体与

含有离域 π -电子的该配合物中的配位体基团相互分开且没有连接于其上，但并未给出实例。

本发明概述

本发明涉及对应于下式的双金属配合物：



其中：

M 和 M' 独立地是 3, 4, 5, 6 族或铜系金属；

L 是具有至多 50 个非氢原子和含有芳族 π -体系的二价基团(或如果键接于 Q 则为三价基团)，该基团通过该体系键接于 M，该 L 也键接于 Z；

L' 是具有至多 50 个非氢原子和含有芳族 π -体系的一价基团或二价基团(如果键接于 L'' 或 Q)，或三价基团(如果同时键接于 L'' 和 Q)，这些基团通过芳族 π -体系键接于 M'；

L'' 是具有至多 50 个非氢原子和含有芳族 π -体系的一价基团或二价基团(如果键接于 L' 或 Q)，或三价基团(如果同时键接于 L' 和 Q)，这些基团通过芳族 π -体系键接于 M'；或 L'' 是包括硼或元素周期表第 14 族元素以及可选地还包括氮、磷、硫或氧的结构部分，该 L'' 具有至多 20 个非氢原子；

Z 是包括硼或元素周期表第 14 族元素以及可选地也包括氮、磷、硫或氧的结构部分，该 Z 具有至多 20 个非氢原子；

X 和 X' 各自独立地是排除了含有芳族 π -体系的一类配位体的那些具有至多 40 个原子的阴离子配位体基团，该基团通过该芳族 π -体系键接于 M 或 M'，或任选地两个 X 基团或两个 X' 基团一起形成可任选被一个或多个烷基、甲硅烷基、卤化碳基或卤代烷基取代的 $\text{C}_4\text{-C}_{40}$ 共轭或非共轭二烯；

X'' 各自独立地是具有至多 20 个原子的中性配位化合物；

Q 是一端键接于 Z 或 L 和另一端键接于 L' 或 L'' 的二价阴离子配位体基团, 该 Q 具有至多 20 个非氢原子;

x 和 x' 独立地是 0-3 的整数, 经选择后提供电荷平衡; 和

x'' 是 0-3 的数。

另外, 根据本发明提供了可用作加聚催化剂的组合物, 它包括:

1) 至少一种前面公开的双金属配合物(I), 和

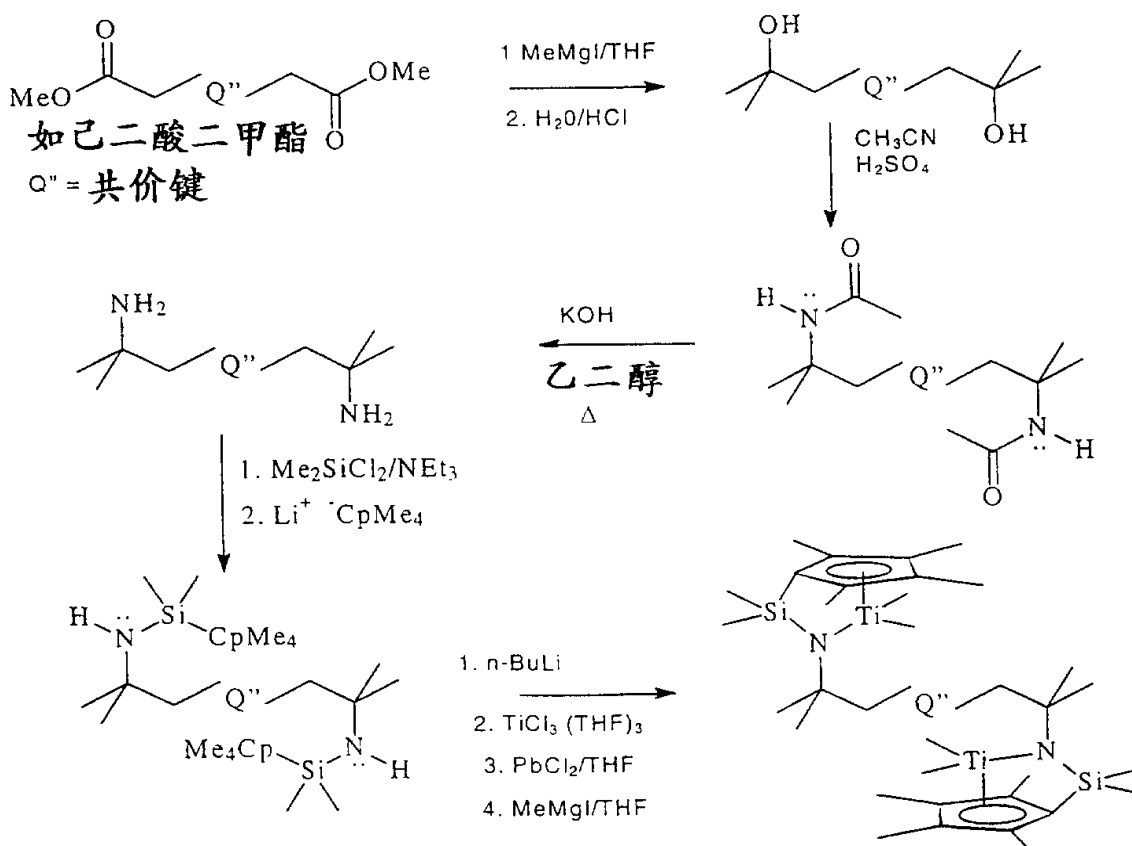
2) 一种或多种活化助催化剂,

1) 与 2) 的摩尔比是 1:10,000-100:1, 或

通过使用活化技术将 1) 转化成活性催化剂而形成的反应产物。

另外, 根据本发明还提供了聚合一种或多种可加聚单体的方法, 包括让该单体或单体混合物与包括前述组合物的催化剂进行接触。

最后, 本发明还涉及制备配合物的新型方法, 包括以下反应历程:



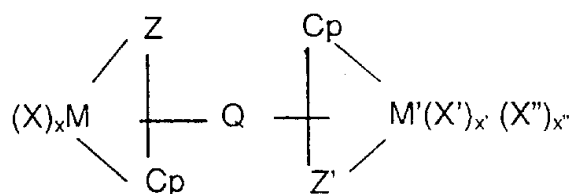
本发明的催化剂组合物使得能够从单种单体或多种单体的混合物制备聚合物的混合物, 从而直接在反应器中形成了聚合物共混物。当使用不同金属、不同金属价态或连接于两个金属中心的不同配位体基

团时，这一结果得到强化。此外，本发明使得能够在从单种单体(尤其乙烯)或单体混合物形成的聚合物中引入更多的长链分支，原因在于选择适合形成被乙烯基官能团封端的低聚产物的一个金属中心以及适合形成高分子量聚合物或适合在聚合物中引入长链 α -烯烃的第二个金属中心。

详细叙述

所有对元素周期表的参考皆是指由 CRC Press, Inc., 1989 出版和拥有版权的元素周期表。同样，任何对族或各族的参考应该指使用命名各族的 IUPAC 系统在该元素周期表中反映出的族或各族。

根据本发明的优选金属配位配合物对应于下式：



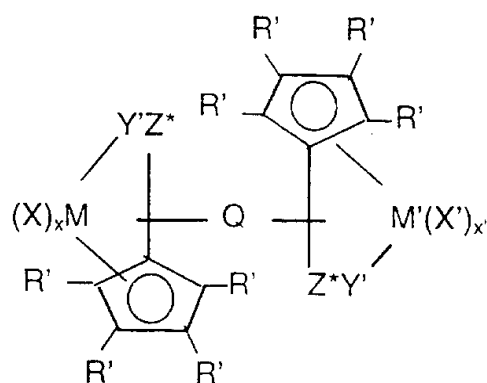
其中 Z, M, M', X, X', x 和 x' 如前面所定义；

Z' 是包括硼或元素周期表第 14 族元素以及可选地也包括氮、磷、硫或氧的结构部分，该 Z' 具有至多 20 个非氢原子；

Cp 和 Cp' 是由离域 π -电子分别键接于 Z 或 Z' 和分别键接于 M 或 M' 的环状 $\text{C}_5\text{R}'_4$ 基团，其中 R' 各自独立地是氢，烷基，甲硅烷基，卤素，氟代烷基，烷氧基，烷基甲硅烷氧基，N,N-二(烷基甲硅烷基)氨基，N-烷基-N-甲硅烷基氨基，N,N-二(烷基)氨基，亚烷基氨基，二(烷基)膦基，烷基硫基；或烷氧基取代的烷基，该 R' 具有至多 20 个非氢原子，和可选地，两个 R' 取代基可连接在一起，从而使 Cp 或 Cp' 具有稠合的环结构，或另外可选地，Cp 或 Cp' 各自独立地是也键接于 Q 的上述 $\text{C}_5\text{R}'_4$ 基团的三价衍生物及在 Cp 或 Cp' 中每一个上的一个 R' 是连接于 Q 的共价键；

Q 是线性或环状亚烷基，或硅烷基团或其氮，氧或卤素取代的衍生物，该 Q 具有至多 20 个非氢原子。

根据本发明的更优选金属配位配合物对应于下式：



其中:

R' 各自独立地是氢, 烃基, 甲硅烷基, 甲锗烷基, 卤素, 氰基, 卤代烃基, 烃氧基, 烃基甲硅烷氧基, 二(烃基甲硅烷基)氨基, 烃基甲硅烷基氨基, 二(烃基)氨基, 亚烃基氨基, 二(烃基)膦基, 烃基硫基; 或烃氧基取代的烃基, 该 R' 具有至多 20 个非氢原子, 和可选地, 两个 R' 基团一起形成其二价衍生物, 后者连接于环戊二烯基环的邻位从而形成稠合的环结构, 或每个环戊二烯基体系上的一个 R' 是连接于 Q 的共价键;

Z 和 Z' 各自独立地是 $-Z^*Y'-$, 其中:

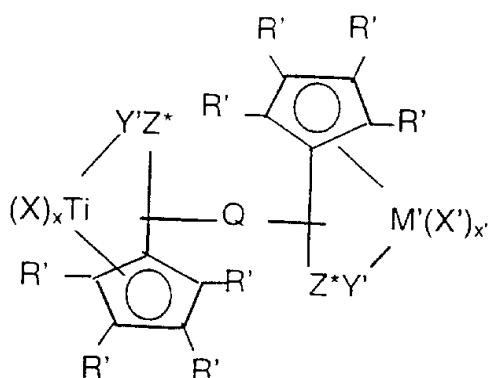
Y' 是 $-O-$, $-S-$, $-NR''-$, $-PR''-$, $-OR''$ 或 $-NR''_2$ (和对于 $-OR''$ 和 $-NR''_2$, 一根键是通过可用电子对的配价键),

其中 R'' 是氢, 烃基, 甲硅烷基, 或具有至多 12 个非氢原子的甲硅烷基烃基, 或 R'' 是连接于 Q 的共价键, 和

Z^* 是 SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$, 或 GeR^*_2 ;

其中 R^* 各自独立地是氢, 烃基, 甲硅烷基, 卤代烷基, 或卤代芳基, 该 R^* 具有至多 12 个非氢原子。

更优选的金属配位配合物是对应于下式的氨基(amido)硅烷-或氨基亚烷基-化合物:



其中 Q 是线性或环状亚烷基，硅烷基团或其含氮或氧的衍生物，

M' 是 Ti, Zr, Hf, Sc, 钇或 La;

R' 如前面所定义;

X 和 X' 是 C₁-C₁₀ 烷基; 和

Y' Z* 是: -NR''-(ER'')_m-

其中:

E 各自独立地是硅或碳;

R'' 是 C₁-C₁₀ 烷基或连接于 Q 的共价键;

R''' 是 C₁-C₄ 烷基; 和

m 是 1-10 的整数。

优选地, R' 各自独立地是氢, 烷基, 甲硅烷基, 氟代苯基, 烷氧基, N,N-二(烷基)氨基, 亚烷基氨基, 或烷氧基取代的烷基, 该 R' 具有至多 20 个非氢原子, 或两个相邻 R' 基团连接在一起形成稠合环体系的一部分。最优选地, R' 是氢, 甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, (如果合适的话, 包括所有的异构体), 环戊基, 环己基, 降冰片基, 苄基, 苯基, N,N-二(甲基)氨基, 吡咯基, 吡咯烷基, 或两个 R' 基团连接在一起, 整个 C₅R'₄ 基团因此形成茚基, 四氢茚基, 茇基, 四氢茇基, indacenyl, 或八氢茇基, 或其 C₁-C₆ 烷基取代的、N,N-二(甲基)氨基取代的或吡咯基取代的衍生物。

本发明的所有前面结构描述中的合适 X 或 X' 基团的例子包括单个原子基团, 其中包括氢化物或卤化物, 以及多个原子基团如烷基、烷氧基、二烷基氨基(包括环状亚烷基氨基)和其卤素、氨基或膦基取代的衍生物, 该多个原子基团含有至多 20 个非氢原子。特定实例包括氯化物, 甲基, 苄基, 烯丙基, N,N-二甲基氨基, pyrrolinado, pyrrolidinado, (N,N-二甲基氨基)苄基, 苯基, 甲氧基, 乙氧基, 异丙氧基和异丁氧基。最优选 X 和 X' 是氯化物, 甲基, N,N-二甲基氨基或苄基。

在其中两个 X 或其中两个 X' 一起形成二烯基团或取代二烯基团的

实施方案中，该基团可与 M 或 M' 形成 π -配合物或该二烯可与 M 或 M' 形成 σ -配合物。在该配合物中，M 和 M' 优选是 4 族金属，最优选 Ti。在其中二烯与金属作为 σ -配合物发生缔合的这类配合物中，金属处于 +4 表观氧化态以及二烯和金属一起形成金属环戊烯。在其中二烯与金属作为 π -配合物发生缔合的这类配合物中，金属处于 +2 表观氧化态，而且二烯一般呈 s-反式构型或 s-顺式构型，其中在金属和共轭二烯烃的四个碳原子之间的键长度几乎相等。其中金属处于 +2 表观氧化态的那些配合物的二烯是通过二烯双键而不是通过含有 σ -键的金属环共振形式以 π -络合方式实施配位。键的性质可容易地由 X-射线晶体学或由根据 Yasuda 等人，有机金属学 (Organometallics), 1, 388(1982), (Yasuda I); Yasuda 等人 Acc. Chem. Res., 18, 120(1985), (Yasuda I); Erker 等人高等有机金属化学 (Adv. Organomet. Chem.), 24, 1(1985) (Erker 等人 (I)); 和 US-A-5,198,401 中的技术借助 NMR 谱表征方法来确定。术语“ π -配合物”是指电子密度由配位体的给予和回收是通过配位体 π -轨道实现的。该二烯被认为是 π -键接。应该理解的是，本发明的配合物可作为 π -络合和 σ -络合的二烯化合物的混合物来形成和利用。

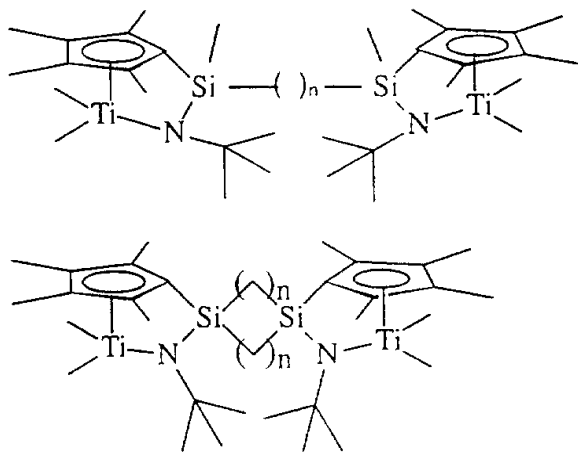
二烯配合物以 π 状态或 σ 状态的形成取决于二烯、特定金属配合物和在配合物制备中反应条件的选择。一般来说，端部取代的二烯有利于形成 π -配合物和内部取代的二烯有利于形成 σ -配合物。该配合物的尤其有用的二烯是在用于制备本发明配合物的反应条件下不会分解的化合物。在随后的聚合条件下，或在本发明配合物的催化衍生物形成中，二烯基团可以发生化学反应或被另一配位体替代。

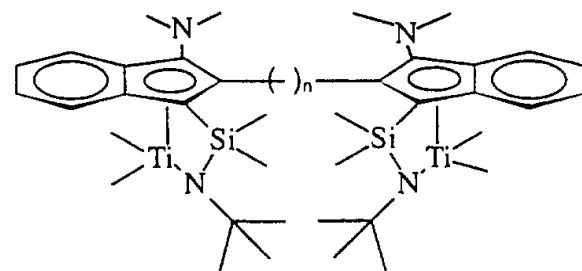
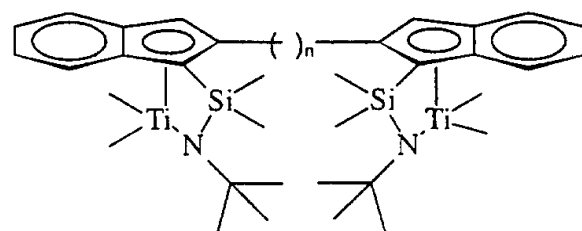
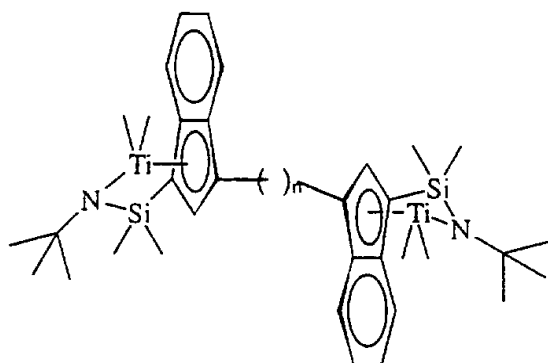
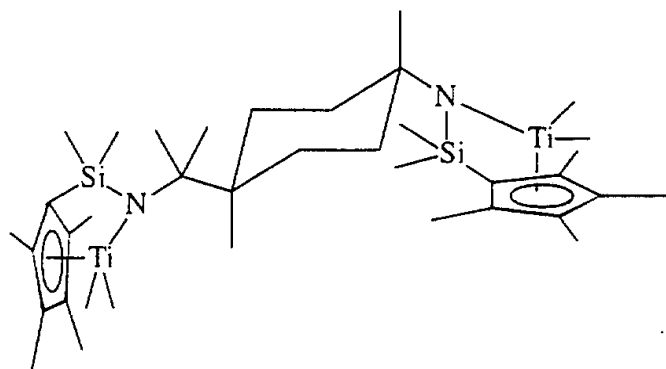
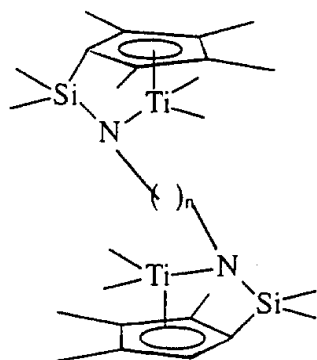
合适二烯(两个 X 或 X' 基团连在一起)的例子包括：丁二烯，1,3-戊二烯，1,3-己二烯，2,4-己二烯，1,4-二苯基-1,3-丁二烯，3-甲基-1,3-戊二烯，1,4-二苄基-1,3-丁二烯，1,4-二甲苯基-1,3-丁二烯，和 1,4-双(三甲基甲硅烷基)-1,3-丁二烯。

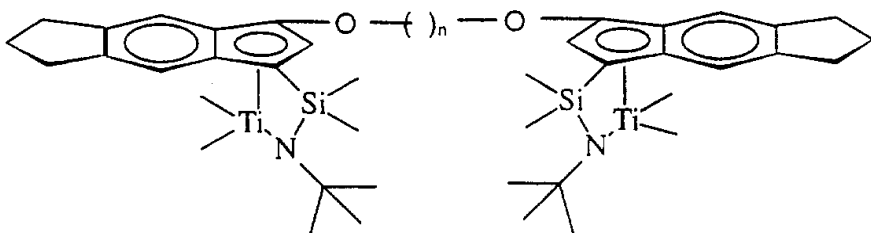
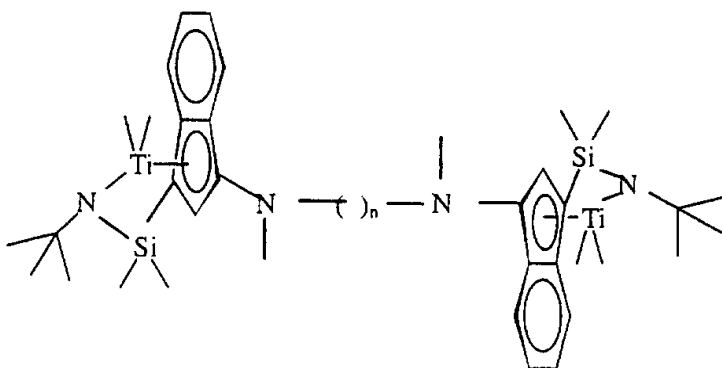
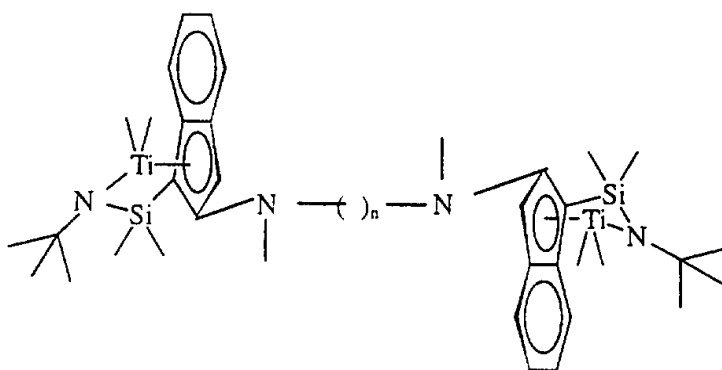
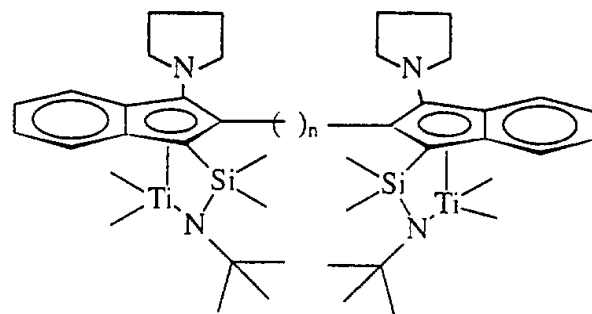
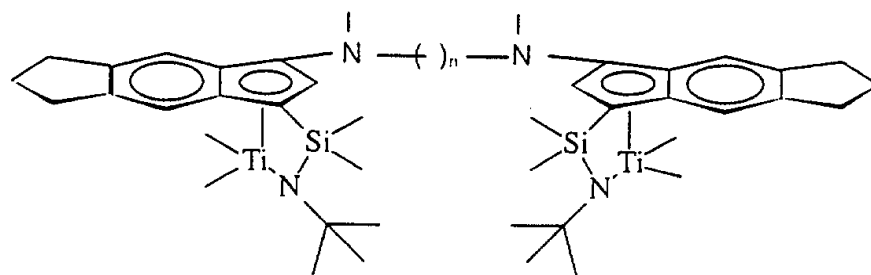
根据本发明的优选金属配合物的例子包括如下化合物：其中 R' 为甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，(如适用，包括前述基团的所

有异构体), 环十二烷基, 降冰片基, 苺基, 苯基, 或连接于 Q 的共价键; Q 是 1,2-亚乙基或硅烷, 和环状离域 π -键接基团是环戊二烯基, 四甲基环戊二烯基, 茚基, 四氢茚基, 2-甲基茚基, 2,3-二甲基茚基, 2-甲基-4-苯基茚基, 3-(N,N-二甲基氨基)茚基, 3-(吡咯基)茚-1-基, 3-(吡咯烷基)茚-1-基, 芴基, 四氢芴基, indacenyl 或八氢芴基; M 是处于+2 或+4 表观氧化态的钛; M' 是处于+3 表观氧化态的钪, 处于+2, +3 或+4 表观氧化态的钛, 或处于+4 表观氧化态的锆。

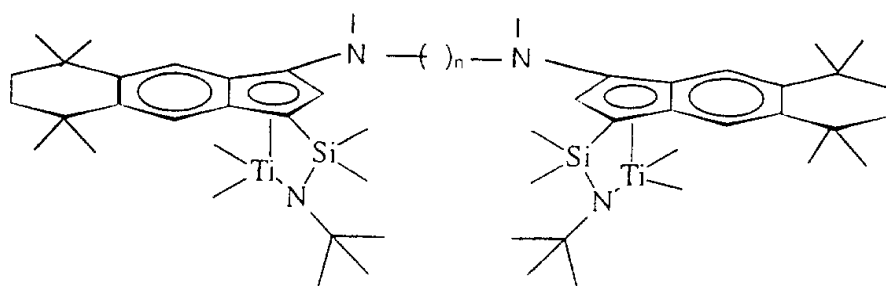
前面金属配合物的例子包括所有下面这些(其中甲基是由直线表示和 $()_n$ 表示 C_1-C_{20} 亚烷基桥接基团):



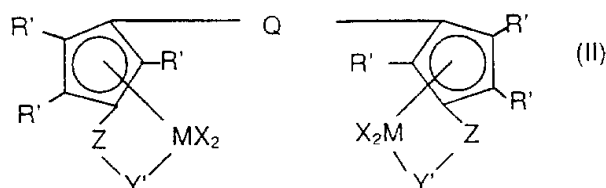




和



根据本发明更优选的是对应于下式的锆和钛双金属配合物:



其中 M 各自独立地是钛或锆;

R' 各自是氢, 烃基, 甲硅烷基, 甲锆烷基, 卤素, 氰基, 卤代烃基, 烃氧基, 烃基甲硅烷氧基, 二(烃基甲硅烷基)氨基, 烃基甲硅烷基氨基, 二(烃基)氨基, 亚烃基氨基, 二(烃基)膦基, 烃基硫基; 或烃氧基取代的烃基, 该 R' 具有至多 20 个非氢原子, 和可选地, 两个 R' 基团一起形成其二价衍生物, 后者连接于环戊二烯基环的邻位从而形成稠合环结构;

Z 各自独立地是 SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$, 或 GeR^*_2 ; 其中 R*各自独立地是氢, 烃基, 甲硅烷基, 卤代烷基, 或卤代芳基, 该 R*具有至多 12 个非氢原子;

Y' 是 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}''-$, 或 $-\text{PR}$, 其中 R''是氢, 烃基, 甲硅烷基, 或具有至多 12 个非氢原子的甲硅烷基烃基; 和

X 各自独立地是排除了含有芳族 π -体系的一类配位体的那些具有至多 40 个原子的阴离子配位体基团, 该基团通过该芳族 π -体系键接于 M, 或任选地两个 X 基团一起形成可任选被一个或多个烃基、甲硅烷基、卤化碳基或卤代烃基取代的 C_4 - C_{40} 共轭或非共轭二烯; 和

Q 是具有至多 20 个非氢原子的二价阴离子配位体基团。

尤其优选的金属配位配合物对应于前面的式 II, 其中:

Q 是除氢以外的具有至多 20 个原子的线性或环状亚烃基或硅烷基团;

R' 是氢, C_1-C_{20} 烷基, 或两个相邻 R' 基团连接在一起形成稠合环体系的一部分;

X 是氯, NR''_2 , 或 R'' ; 其中 R'' 是 C_1-C_{10} 烷基; 和

$Y'Z$ 是: $-NR'''-(ER''')_m-$

其中 E 各自独立地是硅或碳;

R'' 是 C_1-C_{10} 烷基;

R''' 是 C_1-C_4 烷基; 和

m 是 1-10 的整数。

根据本发明甚至更优选的金属配位配合物对应于前面的式 II, 其中:

M 在两种情况下都为钛或锆;

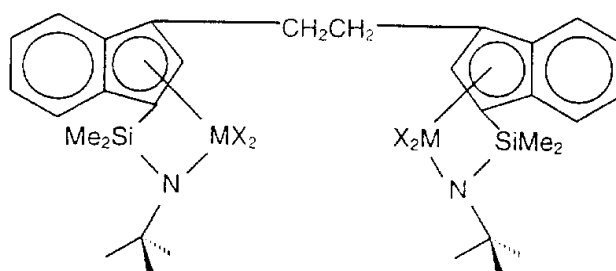
Q 是 1,2-亚乙基;

不饱和环体系是环戊二烯基或茚基;

X 是氯, N,N -二甲基氨基或甲基; 和

$Y'Z$ 是: 二甲基(叔丁基氨基)硅烷。

前述更优选的双金属配合物的例子包括: 二(N,N -二甲基氨基)(N -(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(silanaminato)(2-)- N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双锆, 二甲基(N -(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)- N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双锆, 二(N,N -二甲基氨基)(N -(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)- N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双钛, 或二甲基(N -(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)- N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双钛。此类配合物具有下式:



其中 M 是钛或锆和 X 是甲基或二甲基氨基。

一般来说, 本发明的配合物能够在 $-100^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$ 、优选 $-78 - 130^{\circ}\text{C}$ 、最优选 $-10 - 120^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下, 在合适的非干扰性溶剂中, 通过将从所得配合物中的基团 Q 衍生而来的双金属化或双格利雅 (Grignard) 化合物与前体配合物或配合物混合物混合而制备。更特别地, 该配合物能够通过将式 HCp-Q-CpH 的化合物 (如 1, 2-乙烷 (双茚-1-基)) 加以锂化, 让所获得的双金属化化合物与过量的二甲基二氯硅烷反应, 随后与 2 当量的叔丁基胺反应, 再让所得到的产物与四氯化钛或锆盐反应而制备。对应的烃基或二烯衍生物可通过在还原条件下使用烃基金属或共轭二烯的已知交换方法来制备。此外, 通过在成环条件下与四氯化钛或锆 (尤其四 (N, N-二甲基氨基) 钛或四 (N, N-二甲基氨基) 锆) 反应, 随后与过量的三烷基铝反应形成所需二烷基衍生物来直接形成所需要的双金属二烃基配合物。在不脱离本发明范围的前提下, 制备本发明其它一些化合物的前述制备程序的改进也可由本技术领域技术人员采用。

形成配合物的合适反应介质是脂族和芳族烃类和卤代烃类, 醚类和环醚类。例子包括直链和支链烃, 如异丁烷, 丁烷, 戊烷, 己烷, 庚烷, 辛烷, 及其混合物; 环状和脂环族烃类如环己烷, 环庚烷, 甲基环己烷, 甲基环庚烷, 及其混合物; 芳族或烃基取代的芳族化合物如苯, 甲苯, 二甲苯, 和 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 二烷基醚, (聚) 亚烷基二醇的 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 二烷基醚衍生物, 和四氢呋喃。前面所列的合适溶剂的混合物也是合适的。

回收操作程序包括分离出所形成的碱金属或碱土金属盐和使反应介质脱挥发分。如果需要, 可萃取到二级溶剂中。另外, 如果所需产物是不溶性沉淀物, 可使用过滤或其它分离技术。

配合物通过与活化用助催化剂相结合或通过使用活化技术来赋予催化活性。适合使用的活化用助催化剂包括聚合或低聚铝氧烷, 尤其甲基铝氧烷, 三异丁基铝改性的甲基铝氧烷, 或二异丁基铝氧烷; 强路易斯酸 (这里使用的术语 “强” 定义了不是布朗斯台德酸的路易斯

酸), 如 C_1-C_{30} 烷基取代的 13 族化合物, 尤其三(烷基)铝-或三(烷基)硼化合物和其卤代衍生物, 在每个烷基或卤代烷基中具有 1-10 个碳原子, 更特别是全氟代三(芳基)硼化合物, 和最优选三(五氟苯基)硼烷或 1,4-四氟亚苯基双{双(五氟苯基)硼烷}; 非聚合的, 离子型的, 相容性的, 非配位的, 活化化合物(包括在氧化条件下使用该化合物); 和其结合物。前面的活化用助催化剂和活化技术在下面的参考文献中早已针对不同金属配合物进行了描述: EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, US-A-5,321,106, US-A-5,721,185, US-A-5,425,872, US-A-5,350,723, W097-35893(等同于 USSN 08/818,530, 1997 年 3 月 14 日提交), 和美国临时申请 60/054586, 1997 年 9 月 15 日提交。

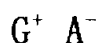
强路易斯酸的结合物, 尤其在每个烷基中有 1-4 个碳原子的三烷基铝化合物和在每个烷基中有 1-10 个碳原子的卤代三(烷基)硼化合物(尤其三(五氟苯基)硼烷)的结合物; 该强路易斯酸混合物与聚合或低聚铝氧烷的结合物; 以及单种强路易斯酸(尤其三(五氟苯基)硼烷)与聚合或低聚铝氧烷的结合物都是特别理想的活化用助催化剂。

本体电解技术包括在包括非配位性、惰性阴离子的支持电解质存在下金属配合物在电解条件下的电化学氧化。在该技术中, 溶剂、支持电解质和电解用的电解电势在使用时应使得在反应过程中基本上没有形成可导致金属配合物失去催化活性的电解副产物。更特别地, 合适的溶剂是在电解条件(温度一般为 $0-100^{\circ}\text{C}$)下呈液态、能够溶解支持电解质并表现惰性的物质。“惰性溶剂”是在用于电解的反应条件下没有还原或氧化的那些溶剂。鉴于所需的电解反应, 一般可选择不受所需电解反应所用电势影响的溶剂和支持电解质。优选的溶剂包括二氟苯(邻, 间或对-位异构体), 二甲氧基乙烷和其混合物。

电解可在含有阳极和阴极(也分别称作工作电极和反电极)的标准电解槽中进行。电解槽的合适构造材料是玻璃, 塑料, 陶瓷和玻璃涂敷过的金属。从惰性导电材料制备电极, 这是指不受反应混合物或反应条件影响的导电性材料。铂或钯是优选的惰性导电材料。通常离子

渗透膜如精细熔合玻璃料将电解槽分成单独的室：工作电极室和反电极室。工作电极被浸入包括待活化的金属配合物，溶剂，支持电解质和为调节电解或使所形成配合物稳定的任何其它材料的反应介质中。反电极被浸入到溶剂和支持电解质的混合物中。所需电压可通过理论计算确定或通过使用参比电极如浸入槽电解质中的银电极扫描该电解槽以实验方法测定。本底电解槽电流(在没有任何所需电解时流出(draw)的电流)也需要测定。当电流从所需水平下降至本底水平时结束电解操作。以这种方式，能够容易地检测到初始金属配合物的完全转化。

合适的支持电解质是包括阳离子和惰性、相容性、非配位阴离子 A^- 的盐类。优选的支持电解质是对应于下式的盐类：



其中： G^+ 是对起始和所形成的配合物没有反应活性的阳离子；和 A^- 是非配位的相容性阴离子。

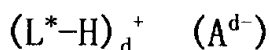
阳离子 G^+ 的例子包括具有至多 40 个非氢原子的四烷基取代铵或镧阳离子。优选的阳离子是四正丁基铵阳离子。

在由本体电解法活化本发明配合物的过程中支持电解质的阳离子进入反电极和 A^- 迁移到工作电极上变成所形成氧化产物的阴离子。溶剂或支持电解质的阳离子在反电极以与工作电极上形成的氧化金属配合物的量等摩尔的量被还原。优选的支持电解质是在每个烃基中具有 1-10 个碳原子的四(全氟芳基)硼酸的四烷基铵盐，尤其四(五氟苯基)硼酸四正丁基铵。

在本发明的一个实施方案中可用作助催化剂的合适活化化合物包括属于能够给予质子的布朗斯台德酸的阳离子和惰性的、相容性的、非配位的阴离子 A^- 。优选的阴离子是含有包括携带电荷的金属或准金属核的单配位配合物的那些，该阴离子能够平衡在将两种组分混合时所形成的活性催化剂物质(金属阳离子)的电荷。同样，该阴离子应该有足够的不稳定性，可被烯属、二烯属和炔属不饱和化合物或其它中性路易斯碱如醚或腈置换。合适的金属包括但不限于铝，金和铂。合适的准金属包括但不限于硼，磷和硅。含有那些包括带有单个金属或

准金属原子的配位配合物的阴离子类的化合物当然是众所周知的，而且许多这类化合物，尤其在阴离子部分中含有单个硼原子的此类化合物，是可通过商业途径购买的。所以，单个硼原子化合物是优选的。

优选的此类助催化剂可由下述通式表示：

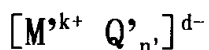


其中 L^* 是中性路易斯碱；

$(L^*-H)^+$ 是布朗斯台德酸；

A^{d-} 是具有电荷 $d-$ 的一种非配位的、相容性阴离子，和 d 是 1-3 的整数。

更优选 A^{d-} 对应于下式：



其中 k 是 1-3 的整数；

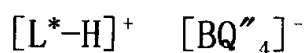
n' 是 2-6 的整数；

$n'-k=d$ ；

M' 是选自元素周期表第 13 族的元素；和

Q' 各自独立地是氢，二烷基氨基，卤素，烷氧基，芳氧基，烃基或卤素取代的烃基；该 Q' 具有至多 20 个碳原子，只是在不多于一种情况 Q' 为卤素。

在更优选的实施方案中， d 是 1，即反离子具有单个负电荷和对应于式 A^- 。特别可用于制备本发明催化剂的包含硼的活化用助催化剂可由以下通式表示：



其中 L^* 如前面所定义；

B 是价态为 3 的硼；和

Q'' 是氟代 C_1-C_{20} 烃基。

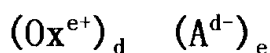
最优选地， Q'' 各自是氟代芳基，优选五氟苯基。

在本发明的改进催化剂的制备中可用作活化用助催化剂的硼化合物的举例性但非限制性例子是三取代铵盐，如：

四(五氟苯基)硼酸 三甲基铵，

四(五氟苯基)硼酸 二甲基苯胺盐,
 四(五氟苯基)硼酸 二甲基十四烷基铵,
 四(五氟苯基)硼酸 二甲基十六烷基铵,
 四(五氟苯基)硼酸 二甲基十八烷基铵,
 四(五氟苯基)硼酸 甲基双(十四烷基)铵,
 四(五氟苯基)硼酸 甲基双(十六烷基)铵,
 四(五氟苯基)硼酸 甲基双(十八烷基)铵, 及其混合物。

另一种合适的供离子形成用、活化助催化剂包括由下式表示的阳离子氧化剂和非配位、相容性阴离子的盐:



其中 Ox^{e+} 是具有电荷 $e+$ 的阳离子氧化剂;

e 是 1-3 的整数; 和

A^{d-} 和 d 如前面所定义。

阳离子氧化剂的例子包括: 二茂铁鎓, 烃基取代的二茂铁鎓, Ag^+ 或 Pb^{+2} 。 A^{d-} 的优选实例是前面针对含有布朗斯台德酸的活化用助催化剂所定义的那些阴离子, 尤其四(五氟苯基)硼酸根。

另一合适的供离子形成用的活化助催化剂包括由下式表示的属于碳鎓离子和非配位、相容性阴离子的盐的化合物:



其中 C^+ 是 C_1-C_{20} 碳鎓离子; 和

A^- 如前面所定义。优选的碳鎓离子是三苯甲基阳离子, 即三苯基碳鎓。

前面的活化技术和离子形成用助催化剂也优选与在每个烃基中具有 1-4 个碳原子的三(烷基)铝化合物, 低聚的或聚合的铝氧烷化合物, 或在每个烃基中具有 1-4 个碳原子的三(烷基)铝化合物和低聚的或聚合的铝氧烷化合物的混合物相结合使用。

所使用催化剂/助催化剂的摩尔比优选是 1:10,000 - 100:1, 更优选 1:5000 - 10:1, 最优选 1:1000 - 1:1。在本发明的特别优选的实施方案中, 助催化剂能够与 C_3-C_{30} 三烷基铝化合物, C_3-C_{30} (烃氧基

(hydrocarbyloxy))二烷基铝化合物或低聚的或聚合的铝氧烷相结合使用。使用该铝化合物, 由于它们从聚合混合物中清除杂质如氧、水和醛的有益能力。优选的铝化合物包括 C_2-C_6 三烷基铝化合物, 尤其其中烷基是乙基, 丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 戊基, 新戊基, 或异戊基的那些化合物, 和甲基铝氧烷, 改性甲基铝氧烷和二异丁基铝氧烷。铝化合物与金属配合物的摩尔比优选是 1:10,000 至 1000:1, 更优选 1:5000 - 100:1, 最优选 1:100 - 100:1。

该催化剂可作为双金属中心配合物的阳离子衍生物形式, 作为其两性离子衍生物形式, 或以与助催化剂活化剂的尚不清楚的关系存在。

该催化剂可用于将具有 2-20 个碳原子的烯属不饱和和/或炔属不饱和单体单独或相结合进行聚合。优选的单体包括 C_2-C_{10} α -烯烃, 尤其乙烯, 丙烯, 异丁烯, 1-丁烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯及其混合物。其它优选的单体包括乙烯基环己烯, 乙烯基环己烷, 苯乙烯, C_1-C_4 烷基取代苯乙烯, 四氟乙烯, 乙烯基苯并环丁烷, 亚乙基降冰片烯和 1,4-己二烯。

一般来说, 聚合反应可在现有技术中有关 Ziegler-Natta 或 Kaminsky-Sinn 型聚合反应的众所周知的条件下进行, 即温度为 0-250 $^{\circ}C$ 和压力为常压-3000 大气压。如果需要, 可使用悬浮液, 溶液, 淤浆, 气相或高压方法, 不管以间歇或连续形式还是在其它工艺条件下使用。例如, 在气相聚合反应中冷凝的使用是利用本发明催化剂的尤其理想的模式。该众所周知的聚合方法的例子描述在 W088/02009, 美国专利 5,084,534, 5,405,922, 4,588,790, 5,032,652, 4,543,399, 4,564,647, 4,522,987 等等中, 这些教导公开了利用本发明聚合催化剂的条件。可使用载体, 尤其硅石, 氧化铝, 或聚合物(尤其聚四氟乙烯或聚烯烃), 而且当催化剂用于有或没有冷凝的气相聚合方法中时是最希望使用的。制备担载催化剂的方法公开于许多参考文献中, 其例子是美国专利 4,808,561, 4,912,075, 5,008,228, 4,914,253 和 5,086,025, 且适合制备本发明的担载催化剂。

在大多数聚合反应中, 催化剂:可聚合化合物的摩尔比是 10^{-12} :1 -

$10^{-1}:1$, 更优选 $10^{-12}:1$ 至 $10^{-5}:1$ 。

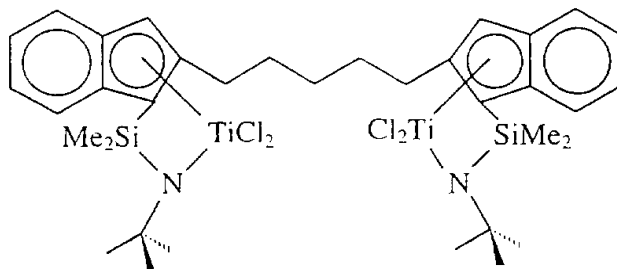
溶液、悬浮液、淤浆或高压聚合方法的合适溶剂是非配位性、惰性液体。例子包括直链和支链烃类, 如异丁烷, 丁烷, 戊烷, 己烷, 庚烷, 辛烷, 及其混合物; 环状和脂环族烃类, 如环己烷, 环庚烷, 甲基环己烷, 甲基环庚烷及其混合物; 全氟烃类, 如全氟 C_4-C_{10} 链烷烃, 和芳族和烷基取代的芳族化合物如苯, 甲苯和二甲苯。合适的溶剂也包括用作单体或共聚单体的液态烯烃, 如乙烯, 丙烯, 丁二烯, 环戊烯, 1-己烯, 3-甲基-1-戊烯, 4-甲基-1-戊烯, 1,4-己二烯, 1-辛烯, 1-癸烯, 苯乙烯, 二乙烯基苯, 烯丙基苯和乙烯基甲苯(包括所有单独异构体或混合物)。前述化合物的混合物也是合适的。

已经描述了本发明后, 下面的实施例被提供来进行进一步说明但不认为是有限定意味。除非有相反的说明, 所有的分数和百分数是以重量为基础表达。这里公开的本发明可在不存在没有特意描述的任何试剂下进行。

四氢呋喃(THF), 乙醚, 甲苯和己烷在流过填充了活化氧化铝和 Q-5® 催化剂的双柱之后再使用。化合物[1,3-双(二苯基膦基)丙烷]二氯化镍(II), $MgCH_2Si(CH_3)_3$, $n-BuLi$ 和五亚甲基双(溴化镁)全部从 Aldrich 公司购买来使用。由 2-溴茚满醇的脱水来制备 2-溴茚, 通过与文献对比来证实其特性。通过手套箱和高真空技术相结合, 在干燥氮气或氩气气氛中进行所有的合成。

实施例 1

二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基))-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N(2,2'-(1,5-亚戊基)合双钛



五亚甲基双(茚-2-基)的制备

2-溴茚 (22.26g, 114.1mmol) 和 [1,3-双(二苯基膦基)丙烷]二氯镍 (II) (0.523g, 0.965mmol) 在 -78°C 的乙醚 (150mL) 中进行搅拌, 同时慢慢加入五亚甲基双(溴化镁) (57.1mmol, 114.1mL 在四氢呋喃 (THF) 中的 0.5M 溶液)。然后移走干冰浴, 让混合物缓慢升温至约 20°C , 然后在室温下保持另外 2 小时。在反应时间过后, 混合物被倾入到冰中并用 1M HCl ($1 \times 100\text{mL}$), 1M NaHCO_3 ($1 \times 100\text{mL}$), 和 H_2O ($1 \times 100\text{mL}$) 洗涤。有机级分然后在硫酸镁上干燥, 过滤, 和除去挥发分, 导致黄色油的离析。从甲醇中重结晶使所需产物以白色结晶固体形式离析出来 (7.23g, 42.1%产率)。

五亚甲基双(1-((叔丁基氨基)二甲基甲硅烷基)茚-2-基)的制备

五亚甲基双(茚-2-基) (3.001g, 9.987mmol) 在 THF (50mL) 中进行搅拌, 同时慢慢加入 $n\text{BuLi}$ (20.0mmol, 10.00mL 在环己烷中的 2.0M 溶液)。混合物被搅拌 16 小时。然后将溶液滴加到 $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{NH}-t\text{-Bu}$ (3.501g, 21.13mmol) 在 THF (100mL) 中的溶液中。混合物然后被搅拌 16 小时。在反应时间过后, 在真空下除去挥发分, 残余物使用甲苯进行萃取和过滤。在真空下除去甲苯导致所需产物以浅黄色固体形式离析出来 (4.827g, 86.5%产率)。

五亚甲基双(1-((叔丁基氨基)二甲基甲硅烷基)茚-2-基) 四锂·4THF 的制备

五亚甲基双(1-((叔丁基氨基)二甲基甲硅烷基)茚-2-基) (3.182g, 5.69mmol) 在 THF (100mL) 中进行搅拌, 同时缓慢添加 $n\text{BuLi}$ (26.0mmol, 13.00mL 在环己烷中的 2.0M 溶液)。混合物然后搅拌一夜。在反应时间过后, 除去挥发分, 残余物用己烷充分洗涤和真空干燥。所需产物然后以褐色固体形式离析出来, 无需进一步提纯或分析就可使用 (4.749g, 97.1%产率)。

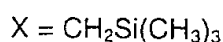
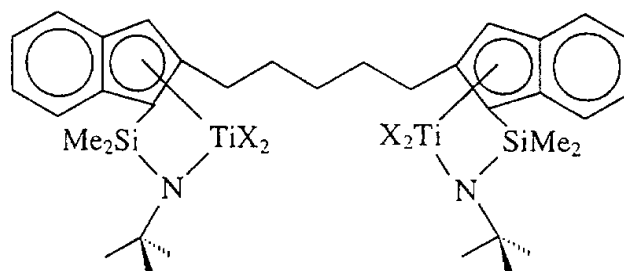
二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(2,2'-(1,5-亚戊基)合双钛的制备

五亚甲基双(1-((叔丁基氨基)二甲基甲硅烷基)茚-2-基) 四锂·4THF (2.647g, 3.081mmol) 在 THF (50mL) 中的溶液被滴加到

$\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ (2.809g, 7.580mmol) 在 THF (100mL) 中的淤浆中。混合物然后搅拌 3 小时。然后将 PbCl_2 (2.254g, 8.104mmol) 以固体形式加入, 混合物搅拌另外 1 小时。在反应时间过后, 在真空下除去挥发分, 残余物使用甲苯进行萃取和过滤。在真空下除去甲苯, 残余物在甲苯/二氯甲烷 (100mL/25mL) 中制成淤浆, 过滤并在真空下干燥, 导致所需产物以红色/棕色微晶固体形式离析出来 (1.186g, 48.6% 产率)。

实施例 2

双(三甲基甲硅烷基甲基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(2,2'-(1,5-亚戊基)合双钛



二氯(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(2,2'-(1,5-亚戊基)合双钛 (0.934g, 1.18mmol) 在乙醚 (100mL) 中进行搅拌, 同时滴加 $\text{MgCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (4.72mmol, 4.72mL 在 THF 中的 1M 溶液)。混合物被搅拌一夜。在反应时间过后, 在真空下除去挥发分, 残余物使用己烷进行萃取和过滤。在真空下除去己烷, 导致金色固体离析出来 (0.911g, 77.3% 产率)。

聚合

在 2 升反应器中加入 750g 的 Isopar E 和 120g 的辛烯-1 共聚单体。从 75ml 附加罐中由压差膨胀法从 300psig (2070Kpa) 变为 275psig (1890Kpa) 将氢气作为分子量控制剂加入其中。反应器加热至 140℃ 的聚合温度并用 500psig (3450Kpa) 的乙烯加以饱和。合适量的催化剂和助催化剂作为在甲苯中的 0.005M 溶液 (大约 4μmol) 在手套箱中预混合得到催化剂和助催化剂的 1:1 摩尔比, 转移至催化剂加料罐

中和然后注入反应器中。根据需要，用乙烯将聚合条件保持 10 分钟。所得到的溶液从反应器中排出到含有 100ml 异丙醇和 20ml 10wt%受阻酚抗氧化剂(Ciba Geigy Corporation 的 Irganox™ 1010)甲苯溶液和磷稳定剂(Irgafos 168)的氮气吹扫过的收集容器中。所形成的聚合物以 120℃ 的最高温度和 20 小时的加热循环在程序设定的真空烘箱中进行干燥。结果示于表 1 中。

表 1

实验	配合物	助催化剂	产量(g)	Eff. ¹	MI ²	密度 ³	Mw/Mn
1	Ex. 1	MAO ⁴	18.4	47	2.42	—	—
2	Ex. 1	MAO ⁵	13.0	68	2.73	—	—
3	Ex. 2	FAB ⁶	10.6	28	0.70	0.881	2.3
4	Ex. 2	ATPFB ⁷	9.0	23	0.45	0.879	2.1

1. 效率 Kg 聚合物/gTi

2. 熔体指数, dg/min, 由微熔体指数计测量

3. (g/cm³)

4. 甲基铝氧烷

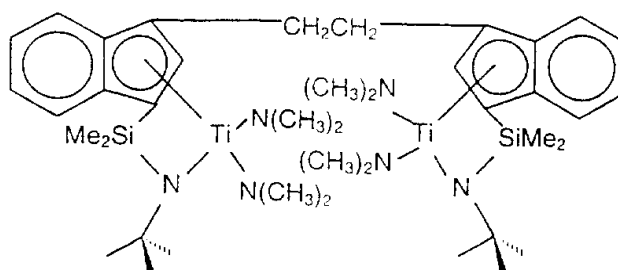
5. 在加入到反应器中之前的 15 分钟与金属配合物预混的甲基铝氧烷

6. 在加入到反应器中之前的 20 分钟与金属配合物预混的三(五氟苯基)硼烷

7. 在加入到反应器中之前的 20 分钟与金属配合物预混的四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺盐

实施例 3

二(N,N-二甲基氨基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双钛



A) 1,2-乙烷双{3,3'-(二甲基氯甲硅烷基)茚-1-基}的合成

在 250ml 烧瓶中将 1,2-双(茚基)乙烷(10g, 38.7mmol)溶于 150mL 无水 THF 中, 搅拌溶液被冷却至 -78°C 。接着由注射器滴加 52.3mL 的正丁基锂(在己烷中 1.6M, 83.7mmol)。溶液变棕色和经过一夜时间缓慢升至室温。该溶液然后缓慢加入到 Me_2SiCl_2 (25mL) 溶于 100mL THF 中的 -78°C 溶液中, 然后让所得到的混合物缓慢升温至室温。在真空下除去所有挥发分, 产物用戊烷萃取。过滤和在真空下除去戊烷后获得油状产物。产量 15g (87%)。产物是按 1:1 比例的两种异构体[(RR, SS) 对 (RS, SR)], 且无需提纯就可使用。经过一个月的时间非常缓慢地除去戊烷, 从而使得在戊烷中具有较低溶解度的一种异构体逐渐沉淀下来。光谱和分析数据如下: 异构体 I: ^1H NMR (C_6D_6 , 23°C): δ 7.544 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, Ind, C_6H_4), 7.372 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, Ind, C_6H_4), 7.248 (dd, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, Ind, C_6H_4), 7.174 (dd, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, Ind, C_6H_4), 6.273 (s, 2 H, Ind, C_5H_2), 3.482 (s, 2 H, Ind, C_5H_2), 2.920 (br, s, 4 H, CH_2CH_2), 0.041 (s, 6 H, SiMe_2), -0.017 (s, 6 H, SiMe_2). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 23°C): δ 144.967 (s, Ind), 144.003 (s, Ind), 143.897 (s, Ind), 127.887 (d, $^1J_{\text{C-H}} = 165.5$ Hz, Ind), 126.015 (dd, $^1J_{\text{C-H}} = 158.1$ Hz, $^2J_{\text{C-H}} = 6.3$ Hz, Ind), 124.897 (dd, $^1J_{\text{C-H}} = 158.1$ Hz, $^2J_{\text{C-H}} = 6.9$ Hz, Ind), 123.785 (dd, $^1J_{\text{C-H}} = 157.1$ Hz, $^2J_{\text{C-H}} = 7.4$ Hz, Ind), 119.675 (dd, $^1J_{\text{C-H}} = 157.1$ Hz, $^2J_{\text{C-H}} = 8.0$ Hz, Ind), 45.826 (dd, $^1J_{\text{C-H}} = 131.6$ Hz, $^2J_{\text{C-H}} = 8.5$ Hz, Ind), 27.043 (t, $^1J_{\text{C-H}} = 128.3$ Hz, CH_2CH_2), -0.244 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 121.6$ Hz, SiMe_2), -0.342 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 121.5$ Hz, SiMe_2). Isomer II: ^1H NMR (C_6D_6 , 23°C): δ 7.534 (d, 2 H, Ind, C_6H_4), 7.352 (d, 2 H, Ind, C_6H_4), 7.241 (dd, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, Ind, C_6H_4), 7.168 (dd, 2 H, Ind, C_6H_4), 6.31 (s, 2 H, Ind, C_5H_2), 3.49 (s, 2 H, Ind, C_5H_2), 2.91 (br, s, 4 H, CH_2CH_2), 0.064 (s, 6 H, SiMe_2), -0.014 (s, 6 H, SiMe_2). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 23°C): δ 144.975 (s, Ind), 144.060 (s, Ind), 143.920 (s, Ind), 127.944 (d, $^1J_{\text{C-H}} = 165.5$ Hz, Ind), 126.029 (dd, $^1J_{\text{C-H}} = 158.1$ Hz, $^2J_{\text{C-H}} = 6.3$ Hz, Ind), 124.903 (dd, $^1J_{\text{C-H}} = 158.1$ Hz, $^2J_{\text{C-H}} = 6.9$ Hz, Ind), 123.791 (dd, $^1J_{\text{C-H}} = 157.1$ Hz, $^2J_{\text{C-H}} = 7.4$ Hz, Ind), 119.695 (dd, $^1J_{\text{C-H}} = 157.1$ Hz, $^2J_{\text{C-H}} = 8.0$ Hz, Ind), 45.868 (dd, $^1J_{\text{C-H}} = 130.6$ Hz, $^2J_{\text{C-H}} = 8.4$ Hz, Ind), 27.119 (t, $^1J_{\text{C-H}} = 127.4$ Hz, CH_2CH_2), -0.202 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 122.1$ Hz, SiMe_2), -0.315 (q, $^1J_{\text{C-H}} = 122.1$ Hz, SiMe_2).

B) 1,2-乙烷双{3,3'-((二甲基)(叔丁基氨基)甲硅烷基)茚-1-基}

的合成

将 1,2-乙烷双{3,3'-(二甲基氯甲硅烷基)茚-1-基}(15g, 33.8mmol)用 THF(150mL)在 250mL 烧瓶中溶解, 搅拌的溶液被冷却至 0℃。然后由注射器滴加 Bu^tNH(16.3mL, 154.8mmol)。立即形成了白色沉淀物。溶液在室温下搅拌一夜。然后在真空下除去所有的挥发分, 产物用戊烷萃取。过滤和在真空下除去戊烷后获得桔黄色油状产物。产物是按 1:1 比例的两种异构体[(RR, SS)对(RS, SR)]。该产物无需进一步提纯就可用于合成双金属配合物。产量, 14.2g(91%)。混合物的光谱和分析数据如下: ¹H NMR (C₆D₆, 23 °C): δ 7.636-7.231 (m, 16 H, Ind, C₆H₄), 6.496 (s, 2 H, Ind, C₅H₂), 6.461 (s, 2 H, Ind, C₅H₂), 3.477 (s, 4 H, Ind, C₅H₂), 3.165 (br, s, 8 H, CH₂CH₂), 1.067 (s, 32H, NCM₃), 0.491 (br, 4 H, NH), 0.002 (s, 6 H, SiMe₂), -0.025 (s, 6 H, SiMe₂), -0.054 (s, 12 H, SiMe₂). ¹³C NMR (C₆D₆, 23 °C): δ 146.830 (s, Ind), 145.507 (s, Ind), 145.464 (s, Ind), 142.297 (s, Ind), 142.199 (s, Ind), 131.093 (d, ¹J_{C-H} = 164.6 Hz, Ind), 125.406 (dd, ¹J_{C-H} = 159.2 Hz, ²J_{C-H} = 7.4 Hz, Ind), 124.376 (dd, ¹J_{C-H} = 158.2 Hz, ²J_{C-H} = 7.5 Hz, Ind), 123.900 (dd, ¹J_{C-H} = 155.0 Hz, ²J_{C-H} = 6.4 Hz, Ind), 119.776 (dd, ¹J_{C-H} = 158.1 Hz, ²J_{C-H} = 7.5 Hz, Ind), 49.833 (s, NCM₃), 47.497 (dd, ¹J_{C-H} = 127.4 Hz, ²J_{C-H} = 7.5 Hz, Ind), 34.195, 34.195 (t, ¹J_{C-H} = 128.3 Hz, NCM₃), 28.114 (t, ¹J_{C-H} = 127.9 Hz, CH₂CH₂), 27.946 (t, ¹J_{C-H} = 127.9 Hz, CH₂CH₂), 0.512 (q, ¹J_{C-H} = 118.9 Hz, SiMe₂), 0.456 (q, ¹J_{C-H} = 118.9 Hz, SiMe₂), -0.248 (q, ¹J_{C-H} = 118.9 Hz, SiMe₂).

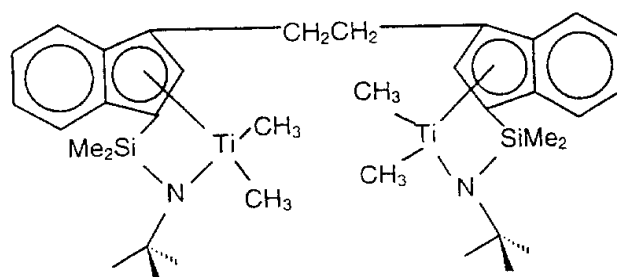
C) 二(N,N-二甲基氨基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双钛

在 250mL 烧瓶中用 35mL 戊烷将 1,2-乙烷双{3,3'-(二甲基)(叔丁基氨基)甲硅烷基)茚-1-基}(5.76g, 11.2mmol)溶解。然后添加 Ti(NMe₂)₄ (5.0g, 22.3mmol)在 100mL 甲苯中的溶液。混合物在 110℃下回流 30 小时, 通入缓慢但恒定的 N₂ 气来吹扫以除去 HNMe₂。浓缩的溶液然后缓慢冷却至 0℃, 得到红色晶体。产物通过从甲苯中重结晶得以提纯, 用戊烷洗涤。产量 4.3g(49%)。产物的光谱和分析数据如下。

^1H NMR (C_6D_6 , 23°C): δ 7.906 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, Ind, C_6H_4), 7.585 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, Ind, C_6H_4), 7.020 (dd, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, Ind, C_6H_4), 6.905 (dd, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, Ind, C_6H_4), 6.333 (s, 2 H, Ind, C_5H), 3.450-3.364 (m, 4 H, CH_2CH_2), 3.027 (s, 12 H, TiNMe_2), 2.350 (s, 12 H, TiNMe_2), 1.240 (s, 18 H, NCMe_3), 0.852 (s, 6 H, SiMe_2), 0.643 (s, 6 H, SiMe_2). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 23°C): δ 133.471 (Ind), 131.171 (Ind), 126.160 (Ind), 126.026 (Ind), 124.240 (Ind), 123.810 (Ind), 122.021 (Ind), 121.571 (Ind), 91.058 (Ind), 60.428 (NCMe_3), 49.526 (TiNMe_2), 47.816 (TiNMe_2), 34.204 (NCMe_3), 30.222 (CH_2CH_2), 5.155 (SiMe_2), 2.998 (SiMe_2). $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{Si}_2\text{Ti}_2$ 的分析计算值: C, 61.20; H, 8.73; N, 10.71。实测值: C, 61.41; H, 8.60; N, 10.71。

实施例 4

二甲基 (N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双钛



在 250mL 烧瓶中用 100mL 甲苯将二 (N,N-二甲基氨基) (N-(1,1-二甲基乙基)-1-((1,2,3,3a,7a- η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N)(3,3'-(1,2-亚乙基)合双钛 (来自实施例 3) (800mg, 1.02mmol) 溶解。在室温下用注射器缓慢地滴加 AlMe_3 (5.0mL, 2.0M, 在己烷中) 的溶液。在加料过程中该溶液首先变黄和然后变浑浊。溶液在室温下被搅拌 2 天。由真空除去所有的挥发分, 通过在室温下用戊烷洗涤来提纯黄色固体产物。产量, 607mg (89%)。光谱和分析数据如下。

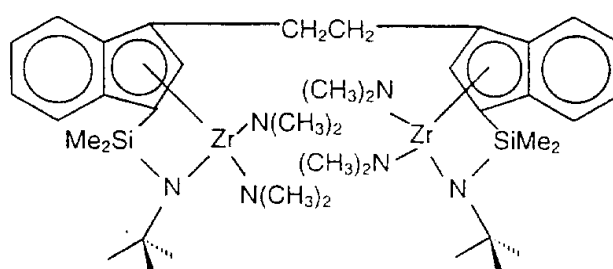
^1H NMR (C_6D_6 , 23°C): δ 7.492 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, Ind, C_6H_4), 7.463 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$ Hz, Ind, C_6H_4), 7.115-7.066 (m, 2 H, Ind, C_6H_4), 6.928 (m, 2 H, Ind, C_6H_4), 5.997 (s, 2 H, Ind, C_5H), 3.443-3.305 (m, 4 H, CH_2CH_2), 1.457 (s, 18 H, NCMe_3), 0.766 (s, 6 H, SiMe_2), 0.569 (s, 6 H, SiMe_2), 0.352 (s, 6 H, TiMe_2), -0.111 (s, 6 H, TiMe_2). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 23°C): δ 134.264 (Ind), 132.596

(Ind), 127.782 (Ind), 126.367 (Ind), 126.072 (Ind), 125.755 (Ind), 125.438 (Ind), 124.073 (Ind), 90.165 (Ind), 58.623 (NCMe₃), 56.525 (TiMe₂), 56.061 (TiMe₂), 34.462 (NCMe₃), 30.120 (CH₂CH₂), 4.010 (SiMe₂), 1.906 (SiMe₂).

C₃₆H₅₆N₂Si₂Ti₂ 的分析计算值: C, 64.65; H, 8.44; N, 4.19。实测值: C, 63.65; H, 8.38; N, 4.10。

实施例 5

二(N,N-二甲基氨基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N(3,3'-(1,2-亚乙基)合双锆



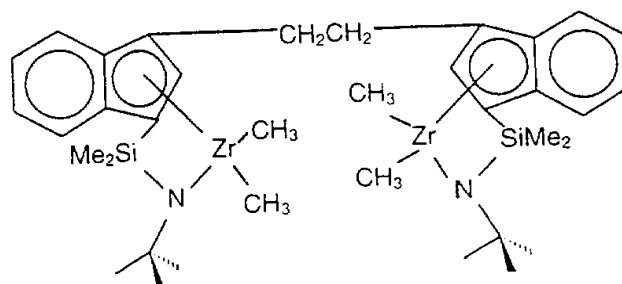
在 250mL 烧瓶中用 35mL 戊烷将 1,2-乙烷双 {3,3'-((二甲基)(叔丁基氨基)甲硅烷基)茚-1-基} (5.0g, 9.67mmol) 溶解。然后添加 Zr(NMe₂)₄ (5.2g, 19.4mmol) 在 100mL 甲苯中的溶液。混合物在 110℃ 下回流 8 小时, 通入缓慢但恒定的 N₂ 气来吹扫以除去 HNMe₂。浓缩的溶液然后缓慢冷却至 0℃, 得到浅黄色晶体。产物通过从甲苯中重结晶得以提纯, 用戊烷洗涤。产量为 5.6g (66%)。光谱和分析数据如下。

¹H NMR (C₆D₆, 23 °C): δ 7.90-7.86 (m, 2 H, Ind, C₆H₄), 7.55-7.49 (m, 2 H, Ind, C₆H₄), 7.02-6.90 (m, 4 H, Ind, C₆H₄), 6.52 (s, 2 H, Ind, C₅H), 6.50 (s, 2 H, Ind, C₅H), 3.34 (br, s, 4 H, CH₂CH₂), 2.88 (s, 6 H, ZrNMe₂), 2.87 (s, 6 H, ZrNMe₂), 2.22 (s, 6 H, ZrNMe₂), 2.21 (s, 6 H, ZrNMe₂), 1.24 (s, 9 H, NCMe₃), 1.23 (s, 9 H, NCMe₃), 0.86 (s, 6 H, SiMe₂), 0.67 (s, 6 H, SiMe₂). ¹³C NMR (C₆D₆, 23 °C): δ 133.39 (Ind), 129.46 (Ind), 125.48 (Ind), 124.05 (Ind), 123.72 (Ind), 123.70 (Ind), 121.85 (Ind), 121.79 (Ind), 121.58 (Ind), 121.43 (Ind), 90.88 (Ind), 90.80 (Ind), 56.38 (NCMe₃), 44.57 (ZrNMe₂), 44.53 (ZrNMe₂), 42.39 (ZrNMe₂), 34.58 (NCMe₃), 29.58 (CH₂CH₂), 29.43 (CH₂CH₂), 5.85 (SiMe₂), 3.51 (SiMe₂).

C₄₀H₆₈N₆Si₂Zr₂ 的分析计算值: C, 55.12; H, 7.86; N, 9.64; 实测值: C, 54.97; H, 7.91; N, 9.63。

实施例 6

二甲基 (N-(1, 1-二甲基乙基)-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-1H-茚-1-基)-1, 1-二甲基硅烷氨基(2-)-N) (3, 3'-(1, 2-亚乙基)合双锆



在 250mL 烧瓶中用 100mL 甲苯将二(N,N-二甲基氨基)(N-(1,1-二甲基乙基)-1-(1,2,3,3a,7a-η)-1H-茚-1-基)-1,1-二甲基硅烷氨基(2-)-N(3,3'-(1,2-亚乙基)合双锆(来自实施例 5)(800mg, 0.92mmol)。然后在室温下由注射器缓慢加入 AlMe_3 (5.0mL, 在己烷中, 2.0M 溶液)。在加料过程中溶液首先变黄色, 然后变浑浊。该溶液在室温下搅拌另外 4 小时。在真空下除去所有的挥发分, 在室温下通过用戊烷洗涤来提纯白色固体产物。产量, 587mg(84%)。光谱和分析数据如下。 $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6 , 23°C): δ 7.594 (d, 2 H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$,

Ind, C₆H₄), 7.362 (d, 2 H, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, Ind, C₆H₄), 7.028 (dd, 2 H, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, Ind, C₆H₄), 6.918 (dd, 2 H, ³J_{H-H} = 8.4 Hz, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, Ind, C₆H₄), 6.259 (s, 2 H, Ind, C₅H), 3.238 (br, s, 4 H, CH₂CH₂), 1.308 (s, 18 H, NCM₃), 0.621 (s, 6 H, SiMe₂), 0.406 (s, 6 H, SiMe₂), 0.181 (s, 6 H, ZrMe₂), -0.715 (s, 6 H, ZrMe₂).
¹³C NMR (C₆D₆, 23 °C): δ 133.644 (Ind), 130.069 (Ind), 126.072 (Ind), 125.410 (Ind), 125.157 (Ind), 124.875 (Ind), 123.454 (Ind), 122.961 (Ind), 86.726 (Ind), 55.403 (NCMe₃), 40.680 (ZrMe₂), 39.160 (ZrMe₂), 34.305 (NCMe₃), 29.660 (CH₂CH₂), 4.473 (SiMe₂), 2.665 (SiMe₂).

$\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{Si}_2\text{Zr}_2$ 的分析计算值: C, 57.24; H, 7.47; N, 3.71。实测值: C, 56.90; H, 7.43; N, 3.65。

乙烯聚合实验

在高真空管路(10^{-5} 托)中, 在装有磁力搅拌棒和热电偶探针的 250mL 圆底三颈烧瓶中进行乙烯聚合反应。在典型的实验中, 无水甲苯(100mL)被真空转移至烧瓶中, 在 1.0atm 的严格提纯的乙烯(使用汞

起泡器实施压力控制)下进行预饱和处置,使用内部浴在所需反应温度下进行平衡。通过在 1.5mL 甲苯中使用具有 1:2 金属茂:助催化剂摩尔比的溶液,新产生了催化活性物质。使用装有喷射针的气密性注射器将催化剂的溶液快速注入该急速搅拌的烧瓶中。在代表性聚合实验中甲苯溶液的温度通过使用热电偶(带有 HH21 型微处理器温度计的 OMEGA 型 K 热电偶)来调控。在这些聚合反应中反应放热温度升高值总是低于 5℃。在测量的时间间隔过后(短到最大程度地减少物质传输和放热效果),通过添加 15mL 2%酸化甲醇来骤冷聚合反应。然后添加另外 100mL 的甲醇,通过过滤收集聚合物,用甲醇洗涤,在高真空管路中干燥一夜至恒重。

结果示于表 2。

表 2

实验	配合物 (mM)	时间 (min)	温度℃	助催化剂	产量(g)	Eff. ¹	T _m ² (℃)
1	Ex. 4 (0.1)	60	80	TCTPB ³	23.5	2.4	—
2	Ex. 4 (0.1)	60	23	TCTPB ⁴	0.27	0.03	—
3	Ex. 2 (0.1)	4	90	BPFB ⁵	0.85	1.3	134.1
4	"	3	"	FAB ⁴	1.23	2.5	132.5
5	"	30	100	"	0.25	0.05	132.7
6	"	3	95	"	0.35	0.53	133.4

1. 效率 Kg 聚合物/[(金属配合物的摩尔数) ·atm·h]

2. 聚合物熔融转变温度

3. 四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓 ($\text{Ph}_3\text{C}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$)

4. 1,4-四氟亚苯基-双{双(五氟苯基)硼烷} ($[\text{1,4}-(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_2](\text{C}_6\text{F}_4)$)

5. 三(五氟苯基)硼烷