

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 13/15

C07C 2/86

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96110141.5

[45] 授权公告日 2001 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1068575C

[22] 申请日 1996.6.27 [24] 颁证日 2001.4.19

[21] 申请号 96110141.5

[30] 优先权

[32] 1995.6.30 [33] DE [31] 19523595.9

[73] 专利权人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72] 发明人 F·库伯 M·里德尔

[56] 参考文献

US5030757 1991. 7. 9 C07C2/86

US5420320 1995. 5. 30 C07C13/15

审查员 陈 伟

[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 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 碳桥式双环戊二烯化合物的合成工艺

[57] 摘要

本发明涉及一种碳桥式双环戊二烯化合物的制备工艺,该工艺使用至少一种碱和一种相转移催化剂,将一种或两种环戊二烯化合物 LH 与一种碳基化合物进行反应。

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

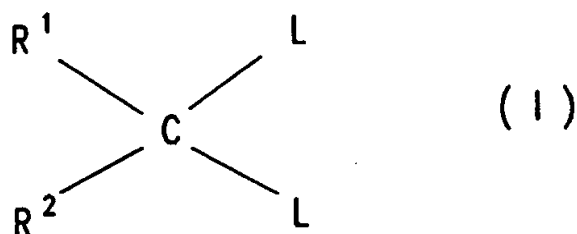
# 权 利 要 求 书

1. 一种碳桥式双环戊二烯化合物的制备工艺，在至少一种碱和至少一种相转移催化剂的存在下，由一种或两种环戊二烯化合物与羰基化合物反应，其中至少一种是取代了的环戊二烯化合物，碱是一种元素周期表第 Ia, IIa 或 IIIa 族的元素的氢氧化物，和相转移催化剂是一种季胺盐，季磷盐或冠状化合物。

2. 根据权利要求 1 的工艺，其中该工艺过程是在一个多相体系中进行。

3. 根据权利要求 1 或 2 的工艺，其中工艺过程在一个两相体系中进行，该体系是由一种有机溶剂和水构成的。

4. 根据权利要求 1 或 2 的工艺，其中碳桥式双环戊二烯化合物具有式 I 的结构：



其中 L 相互独立，是相同或不同的环戊二烯基团，并且至少有一个基团 L 是取代的环戊二烯基， $R^1$  和  $R^2$  是相同或不同的氢原子或  $C_1 - C_{30}$  烃基。

5. 根据权利要求 1 或 2 的工艺，其中式 I 中的一个或两个环

戊二烯基团 L 是取代的基团。

6. 制备碳桥式环戊二烯基金属茂的工艺，包括以下步骤：

a) 根据权利要求 1-5 任一项的工艺制备一种碳桥式双环戊二烯化合物；

b) 步骤 a) 获得的碳桥式双环戊二烯化合物与一种金属化合物  $M^1X_p$  反应，其中  $M^1$  是元素周期表中 IIIb、IVb、Vb 或 XIb 族的元素，X 是  $C_1 - C_{40}$  基，卤素或假卤素，p 是 0-4 之间的整数，反应所处的条件是使步骤 a) 得到的碳桥式的双环戊二烯化合物络合成碳桥式双环戊二烯基金属茂。

# 说明书

## 碳桥式双环戊二烯化合物的合成工艺

本发明涉及一种碳桥式双环戊二烯化合物的制备工艺和该工艺在一种碳桥式双环戊二烯基—金属茂合成中作为工艺步骤的应用。这种金属茂是例如生产聚烯烃用的催化剂组分。

由文献可知,目前聚烯烃的生产使用金属茂结合铝噁烷或其它类助催化剂,后者的路易斯酸性使中性的金属茂变为阳离子而稳定起来。

金属茂和半夹层络合物不仅对烯烃的低聚或聚合具有重要意义,而且还作为加氢、环氧化、异构化、C—C 偶合催化剂使用(Chem. Rev. 1992. 92. 965—994)。

碳桥式金属茂在文献中有述(US 4, 892, 851; EP416566)。这种金属茂的合成包括碳桥式双环戊二烯配位体系的合成步骤,这个合成步骤需多步进行而且收率很低。

由 EP456455 可得知,环戊二烯的烷基化使用季胺化合物。

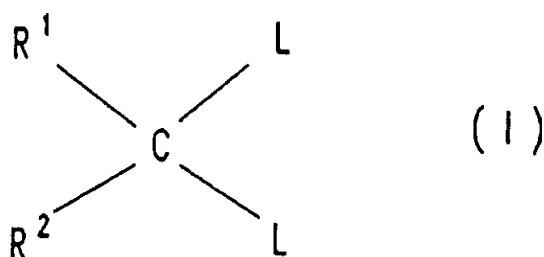
由“有机金属化合物”1991 年 10 期,第 3739—3745 页可知,在双环戊二烯基二甲基甲烷的合成中使用三乙基苄基氯化胺。

由文献得知,环戊二烯与环酮在碱的存在下,能直接转化为桥式双环戊二烯配位体(J. Chem. Research (s), 1992, 162)。这一过程的收率很低并且需要紧接着的繁琐的色层提纯过程。

由此提出了这样的任务:提出一种碳桥式双环戊二烯化合物的合成工艺以避免出现现有技术上的缺点。

本发明涉及一种生产碳桥式双环戊二烯化合物的工艺：在至少有一种碱和一种相转变催化剂的存在下，由一个或两个环戊二烯化合物 LH 与一个羰基化合物反应生成碳桥式双环戊二烯化合物，其中至少一个环戊二烯化合物是取代的。

碳桥式双环戊二烯化合物优选具有式 I：



其中 L 是相互独立的相同或不同的环戊二烯基团，至少有一个基团 L 是取代的环戊二烯基团， $R^1$  和  $R^2$  是相同或不同的氢原子或  $C_1-C_{30}$  的烃基团。

结构式 I 中的环戊二烯基团可以是取代的或未取代的，相同的或不同的，最好是相同的。

取代的环戊二烯基团 L 有：

四甲基环戊二烯，3-甲基环戊二烯，3-叔丁基环戊二烯，甲基-叔丁基环戊二烯，异丙基环戊二烯，二甲基环戊二烯，三甲基环戊二烯，三甲基乙基环戊二烯，3-苯基环戊二烯，二苯基环戊二烯，茚，2-甲基茚，2-乙基茚，3-甲基茚，3-叔丁基茚，3-三甲基甲硅烷基茚，2-甲基-4-苯基茚，2-乙基-4-苯基茚，2-甲基-4-萘

基茛, 2—甲基—4—异丙基茛, 苯并茛, 2—甲基—4, 5—苯并茛, 2—甲基— $\alpha$ —茛, 2—甲基—4, 6—二异丙基茛, 茛, 2—甲基茛或 2, 7—二—叔丁基茛。

一个或两个环戊二烯基团 L 是一种取代的环戊二烯基团, 尤其是茛的衍生物如茛, 2—甲基茛, 2—乙基茛, 3—甲基茛, 3—叔丁基茛, 3—三甲基甲硅烷基茛, 2—甲基—4—苯基茛, 2—乙基—4—苯基茛, 2—甲基—4—萘基茛, 2—甲基—4—异丙基茛, 苯并茛, 2—甲基—4, 5—苯并茛, 2—甲基— $\alpha$ —茛, 2—甲基—4, 6—二异丙基茛, 或茛衍生物如茛, 2—甲基茛或 2, 7—二叔丁基茛。

$R^1$  和  $R^2$  基团是相同的或不同的, 优选相同的, 表示  $C_1$ — $C_{30}$  烃基如  $C_1$ — $C_{10}$  烷基或  $C_6$ — $C_{14}$  芳基。 $R^1$  和  $R^2$  基团还可以与所结合的原子共同形成环, 这种环优选含 4—40, 特别优选 5—15 个碳原子。

结构式 I 的碳桥式双环戊二烯化合物举例如下:

2, 2—(双茛)丙烷, 2, 2—(双茛)丁烷, 2, 2—(双茛)甲烷, 2, 2—(双茛)环戊烷, 2, 2—(双茛)环己烷, 1, 1—(双茛)—1—苯基—乙烷, 1, 1—(双茛)乙烷, 1, 1—(双茛)丙烷, 2, 2—(双(2'—甲基—4'—苯基茛))丙烷, 2, 2—(双(2'—乙基—4'—苯基茛))丙烷, 2, 2—(双(2'—甲基—4'—萘基茛))丙烷, 2, 2—(双(2'—甲基—4', 5'—苯并茛))丙烷, 1, 1—(双(2'—甲基—4'—苯基茛))—1—苯基—乙烷, 1, 1—(双(2'—乙基—4'—苯基茛))—1—苯基—乙烷, 1, 1—(双(2'—甲基—4'—萘基—茛))—1—苯基—乙烷, 2, 2—(双环戊二烯)丁烷, 2, 2—(双(甲基环戊二烯))丙烷, (2—环戊二烯—2—茛)丙烷, (2—(3'—甲基环戊二烯)—2—茛)丙烷, (2—茛—2—茛)丙烷, (2—环戊二烯—2—茛)丙烷, (1—环戊二烯—1—茛)—1—苯基乙烷, (1—茛—1—

茚)-1-苯基-乙烷, (2-(3'-叔丁基环戊二烯基)-2-茚)丙烷, (1-环戊二烯-1-茚)-1-苯基-乙烷。

为生产结构式 I 的双环戊二烯化合物, 对环戊二烯基团 L 相同者使用一种环戊二烯化合物 LH; 对环戊二烯基 L 不同者使用两种不同的环戊二烯化合物。

本发明的工艺中使用的环戊二烯化合物 LH 可以是取代的或未取代的, 但至少有一个是取代的环戊二烯化合物。

取代的环戊二烯化合物 LH 举例如下: 四甲基环戊二烯, 甲基环戊二烯, 叔丁基环戊二烯, 甲基-叔丁基环戊二烯, 异丙基环戊二烯, 二甲基环戊二烯, 三甲基环戊二烯, 三甲基乙基环戊二烯, 苯基环戊二烯, 二苯基环戊二烯, 茚, 2-甲基茚, 2-乙基茚, 3-甲基茚, 3-叔丁基茚, 3-三甲基甲硅烷基茚, 2-甲基-4-苯基茚, 2-乙基-4-苯基茚, 2-甲基-4-萘基茚, 2-甲基-4-异丙基茚, 苯并茚, 2-甲基-4,5-苯并茚, 2-甲基- $\alpha$ -萘茚, 2-甲基-4,6-二异丙基茚, 茚, 2-甲基茚, 或 2,7-二-叔丁基茚。

一个或两个本发明工艺中使用的环戊二烯化合物 LH 是取代的环戊二烯化合物, 特别是茚衍生物如茚, 2-甲基茚, 2-乙基茚, 3-甲基茚, 3-叔丁基茚, 3-三甲基甲硅烷基茚, 2-甲基-4-苯基茚, 2-乙基-4-苯基茚, 2-甲基-4-萘基茚, 2-甲基-4-异丙基茚, 苯并茚, 2-甲基-4,5-苯并茚, 2-甲基- $\alpha$ -萘茚, 2-甲基-4,6-二异丙基茚, 或茚的衍生物如茚, 2-甲基茚或 2,7-二叔丁基茚。

本发明工艺中使用的羰基化合物主要有酮类如丙酮, 苯乙酮, 二甲甲酮, 环己酮, 环戊酮, 2-己酮, 2-丁酮, 2-甲基-3-戊酮, 或

2,2-二甲基-3-丁酮,或醛类如乙醛,苯甲醛。

用作碱的是周期表中Ⅰa,Ⅱa或Ⅲa族元素的氢氧化物如LiOH,NaOH,KOH,RbOH,Mg(OH)<sub>2</sub>,Ca(OH)<sub>2</sub>和Sr(OH)<sub>2</sub>。优选的碱是LiOH,NaOH或KOH。

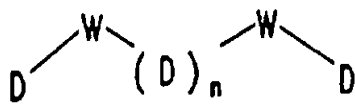
相转移催化剂采用的是季铵盐和季磷盐,具有 $[R_4^3Z]^+X^-$ 的结构,其中 $R^3$ 是相同或不同的氢原子,卤原子或含 $C_1-C_{40}$ 的烃基如 $C_1-C_{20}$ 的烷基, $C_1-C_{10}$ 的烷氧基, $C_6-C_{20}$ 的芳基, $C_2-C_{12}$ 的链烯基, $C_7-C_{40}$ 的芳烷基, $C_7-C_{40}$ 的烷芳基, $C_8-C_{40}$ 的芳链烯基,可分别带有基团 $-NR_4^1$ , $-SR_2^1$ , $-SiR_3^1$ 或 $-OSiR_3^1$ ,其中 $R^1$ 是相同或不同的卤原子, $C_1-C_{10}$ 的烷基或 $C_6-C_{10}$ 芳基。也可以是两个或多个基团 $R^3$ 与相连的原子结合成环,优选含4-40,特别优选5-15个碳原子; $Z$ 是氮或磷, $X^-$ 是卤基,氢氧基,四卤硼酸根(如四氟硼酸根),硫酸氢根,硫酸根或六卤代磷酸根(如六氟磷酸根)。

适于作相转移催化剂的化合物举例如下:

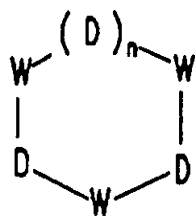
1. 苄基三甲基氯化铵,
2. 苄基三甲基氢氧化铵(优选40%水溶液)
3. 六癸基三甲基溴化铵,
4. 六癸基三甲基氯化铵(优选50%水溶液)
5. 乙基六癸基二甲基溴化铵。
6. 四乙基四氟硼酸铵
7. 四乙基溴化铵
8. 四乙基氢氧化铵(优选20%水溶液)
9. 苄基三乙基氯化铵
10. 苄基三乙基氢氧化铵

11. 四丙基溴化铵
12. 四丁基氯化铵
13. 四丁基氟化铵三水合物
14. 四丁基四氟硼酸铵
15. 四丁基硫酸氢铵
16. 四丁基氢氧化铵 (优选 12.5% 甲醇溶液)
17. 苄基三丁基溴化铵
18. 四辛基溴化铵
19. 甲基三辛基氯化铵
20. 四丁基溴磷化物
21. 四丁基氯磷化物
22. 三丁基六癸基溴磷化物
23. 乙基三辛基溴磷化物
24. 丁基三苯基氯磷化物
25. 四苯基溴磷化物

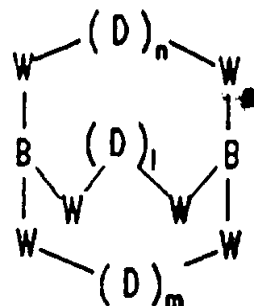
此外还有冠状化合物可作为相转移催化剂, 特别是具有下列结构 II, III 和 IV 的化合物:



(II)



(III)



(IV)

其中 D 是 S, O,  $\text{NR}^5$ ,  $\text{PR}^5$ ;  $\text{R}^5$  是相同或不同的氢原子, 卤原子, 含  $\text{C}_1 - \text{C}_{40}$  的含碳基团如  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  烷基,  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  烷氧基,  $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$  芳基,  $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$  链烯基,  $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$  芳烷基,  $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$  烷芳基或  $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$  芳链烯基, 分别能带有基团  $-\text{NR}_3^6$ ,  $-\text{SR}_2^6$ ,  $-\text{SiR}_3^6$  或  $-\text{OSiR}_3^6$ , 其中  $\text{R}^6$  是相同或不同的卤原子,  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  烷基或  $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$  芳基。

W 是相同或不同的  $[\text{R}_2^7\text{C}]_n$ , 其中  $\text{R}^7$  是相同或不同的氢原子, 卤原子,  $\text{C}_1 - \text{C}_{40}$  含碳基团如  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  烷基,  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  烷氧基,  $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$  芳基,  $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$  链烯基,  $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$  芳烷基,  $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$  烷芳基, 或  $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$  芳链烯基, 分别能带有基团  $-\text{NR}_3^8$ ,  $-\text{SR}_2^8$ ,  $-\text{SiR}_3^8$  或  $-\text{OSiR}_3^8$ , 其中  $\text{R}^8$  是卤原子,  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  烷基或  $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$  芳基; 也可以是两个或多个基团  $\text{R}^7$  与相结合的原子一起形成环, 优选含 4 - 40, 特别优选 5 - 15 个原子, 特别是碳原子。

n, l 和 m 是相同或不同的 1 - 40 的整数, 优选 1 - 5 的整数; B 是相同或不同的  $\text{NR}^9$  或  $\text{PR}^9$ , 其中  $\text{R}^9$  是氢原子, 卤原子或者含  $\text{C}_1 - \text{C}_{40}$  的基团如  $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$  烷基,  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  烷氧基,  $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$  芳基,  $\text{C}_2 - \text{C}_{12}$  链烯基,  $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$  烷芳基,  $\text{C}_7 - \text{C}_{40}$  芳烷基, 或  $\text{C}_8 - \text{C}_{40}$  芳链烯基, 可带有基团  $-\text{NR}_3^{10}$ ,  $-\text{SR}_2^{10}$ ,  $-\text{SiR}_3^{10}$ ,  $-\text{OSiR}_3^{10}$ , 其中  $\text{R}^{10}$  为卤原子,  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  烷基或  $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$  芳基。

冠状化合物的举例如下:

12-冠-4; 15-冠-5; 苯并-15-冠-5; 18-冠-6; 癸基-18-冠-6; 二苯并-18-冠-6; 双环己基-18-冠-8; 二苯并-24-冠-8; (+)-18-冠-6-四羧酸; N-苯基-氮杂-15-冠-5;<sup>®</sup>

穴状化合物 21;<sup>⑧</sup>穴状化合物 22;<sup>⑨</sup>穴状化合物 22DD;<sup>⑩</sup>穴状化合物 23;三[2-(甲氧基乙氧基)-乙基]胺;<sup>⑪</sup>穴状化合物 5;<sup>⑫</sup>穴状化合物 111;<sup>⑬</sup>穴状化合物 211;<sup>⑭</sup>穴状化合物 221;<sup>⑮</sup>穴状化合物 221D;<sup>⑯</sup>穴状化合物 222;<sup>⑰</sup>穴状化合物 222B (50% 甲苯溶液);<sup>⑱</sup>穴状化合物 222BB;<sup>⑲</sup>穴状化合物 222CC (50% 甲苯溶液);<sup>⑳</sup>穴状化合物 222D (50% 甲苯溶液);<sup>㉑</sup>穴状化合物 221B(聚合物)和<sup>㉒</sup>穴状化合物 222B (聚合物)。

本发明的工艺优选使用一种相转移催化剂,其浓度为 0.1 - 100% 摩尔,基于环戊二烯化合物 LH 的用量,优选 1 - 20% 摩尔。

本发明的工艺过程将在单相或多相体系中,在至少一种碱或至少一种相转变催化剂的存在下进行。优选多相,最好是两相体系,其中一相是有机溶剂如芳香类溶剂:甲苯,二甲苯;脂肪族溶剂如四氢呋喃,己烷或二氯甲烷。另一相是水。特别优选的两相体系有甲苯/水,二氯甲烷/水和四氢呋喃/水。碱在水相中的浓度在 5 - 70% (重量),优选 25 - 60% (重量)。

合成带两个相同环戊二烯基 L 的碳桥式双环戊二烯化合物时可以投入过量的(基于羰基化合物)环戊二烯化合物 LH。基于羰基化合物(如丙酮或苯乙酮),优选使用 2 - 3 当量的环戊二烯化合物 LH。合成带两个不同的环戊二烯基 L 的碳桥式双环戊二烯化合物时,要加入两种不同的环戊二烯化合物 LH。首先一种环戊二烯化合物与羰基化合物进行反应,两种组分的比例为大约 1:1。经过 30 分钟至 100 小时的反应,优选 30 分钟至 20 小时,再加入第二种环戊二烯化合物。

反应温度应在 0℃ - 100℃ 之间,优选 0℃ - 30℃。反应时间通

常在 30 分钟至 100 小时, 优选 30 分钟至 20 小时。

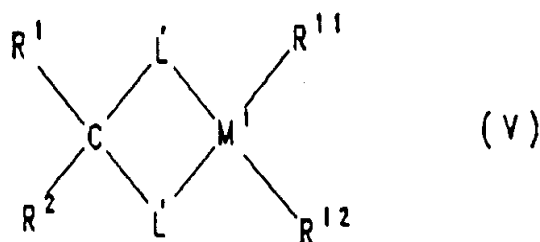
有机相与水相(如甲苯/水, 二氯甲烷/水或四氢呋喃/水)的体积比为 10000:1-1:50, 优选 100:1-1:10, 特别优选 10:1 和 1:1。

优选将环戊二烯化合物 LH 与羰基化合物混入有机溶剂, 然后将既含碱又含相转移催化剂的水相计量加入。也可以反向进行该反应程序。此外也可向这个含环戊二烯化合物 LH, 碱和相转移催化剂的两相体系(如甲苯/水, 二氯甲烷/水, 四氢呋喃/水)中滴加羰基化合物, 滴加时间为 1 分-100 小时, 优选 15 分-4 小时。

由本发明的工艺获得的碳桥式双环戊二烯化合物可以是双键异构体。

本发明的工艺突出表现在, 在一个简单的, 一步合成中可以得到高收率的碳桥式双环戊二烯化合物。桥键( $R^1R^2C$ )以及环戊二烯基 L 的取代模式可以在大范围中变化。

本发明的另一主体是本发明工艺可用作碳桥式环戊二烯基金属茂, 尤其是下式 V 的金属茂的合成工艺的一部分。



其中  $M^1$  是元素周期表中 IIIb, Vb 或 VIb 族元素, 特别是 IVb 族

元素。L'是相互独立的相同或不同的环戊二烯基,至少有一个L'是取代的环戊二烯基;R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>是相同或不同的氢,C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烃基团如C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基或C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>芳基;R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>与结合的原子形成环状结构,优选含4-40,特别优选5-15个碳原子;R<sup>11</sup>和R<sup>12</sup>是相同或不同的氢,卤原子,或C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>烃基团如C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基,C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>芳基,C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>芳氧基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>链烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷芳基,C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳链烯基,羟基,NR<sup>5</sup>,其中R<sup>5</sup>是C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷氧基,C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>芳基,C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>芳氧基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>链烯基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>芳烷基,C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>烷芳基,或C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>芳链烯基。

结构式V中的环戊二烯基L'可以是取代的或未取代的,相同的或不同的,优选相同的。

取代的环戊二烯基L'举例如下:

四甲基环戊二烯基,3-甲基环戊二烯基,3-叔丁基环戊二烯基,甲基-叔丁基环戊二烯基,异丙基环戊二烯基,二甲基环戊二烯基,三甲基环戊二烯基,三甲基乙基环戊二烯基,3-苯基环戊二烯基,二苯基环戊二烯基,茚基,2-甲基茚基,2-乙基茚基,3-甲基茚基,3-叔丁基茚基,3-三甲基甲硅烷基茚基,2-甲基-4-苯基茚基,2-乙基-4-苯基茚基,2-甲基-4-萘基茚基,2-甲基-4-异丙基茚基,苯并茚基,2-甲基-4,5-苯并茚基,2-甲基- $\alpha$ -茚基,2-甲基-4,6-二异丙基茚基,芴基,2-甲基芴基,或2,7-二-叔丁基芴基。

一个或两个环戊二烯基L'是一种取代的环戊二烯基,尤其是茚基衍生物如茚基,2-甲基茚基,2-乙基茚基,3-甲基茚基,3-叔丁基茚基,3-三甲基甲硅烷基茚基,2-甲基-4-苯基茚基,2-乙基

-4-苯基茚基,2-甲基-4-萘基茚基,2-甲基-4-异丙基茚基,苯并茚基,2-甲基-4,5-苯并茚基,2-甲基- $\alpha$ -茚茚基,2-甲基-4,6-二异丙基茚基,或茚的衍生物如茚基,2-甲基茚基或2,7-二叔丁基茚基。

基团  $R^1$  和  $R^2$  是相同的或不同的,优选相同的,为  $C_1-C_{30}$  的烃基如  $C_1-C_{10}$  烷基或  $C_6-C_{14}$  芳基。基团  $R^1$  和  $R^2$  还可以与相结合的原子构成环,含4-40个碳原子,优选5-15个碳原子。

$M^1$  优选元素周期表中第IV族元素如钛、锆、或铪,特别是锆, $R^1$  和  $R^2$  是相同或不同的,优选相同的,且为氢、 $C_1-C_{10}$  烷基或  $C_6-C_{14}$  芳基,特别是  $C_1-C_5$  烷基;基团  $R^{11}$  和  $R^{12}$  优选相同的且为  $C_1-C_4$  烷基如甲基或卤原子如氟。

根据本发明的金属茂生产工艺所得的碳桥式双环戊二烯基金属茂有:

1. 异丙亚基—双(2,3,4,5—四甲基环戊二烯基)二氯化锆;
2. 甲基萘基亚甲基—双(2,3,4,—三甲基环戊二烯基)二氯化锆;
3. 二苯基亚甲基—双(2,3,4,5—四甲基环戊二烯基)二甲基锆;
4. 亚甲基—双(1—茚基)二氯化锆;
5. 异丙亚基—双(1—茚基)二氯化锆;
6. 甲基苯基亚甲基—双(1—茚基)二氯化锆;
7. 二苯基亚甲基—双(1—茚基)二氯化锆;
8. 亚甲基—双(1-(4-苯基茚基))二氯化锆;
9. 异丙亚基—双(1-(4-苯基茚基))二氯化锆;
10. 异丙亚基—双—(1-(4-萘基茚基))二氯化锆;
11. 甲基苯基亚甲基—双(1-(4-苯基茚基))二氯化锆;

12. 二苯基亚甲基—双(1-(4-苯基茚基))二氯化锆;
13. 亚甲基—双(1-(4-异丙基茚基))二氯化锆;
14. 异丙亚基—双(1-(4-异丙基茚基))二氯化锆;
15. 甲基苯基亚甲基—双(1-(4-异丙基茚基))二甲基化锆;
16. 二苯基亚甲基—双(1-(4-异丙基茚基))二氯化锆;
17. 亚甲基—双(1-(4,5-苯并茚基))二氯化锆;
18. 异丙亚基—双(1-(4,5-苯并茚基))二氯化锆;
19. 甲基苯基亚甲基—双(1-(4,5-苯并茚基))二氯化锆;
20. 二苯基亚甲基—双(1-(4,5-苯并茚基))二氯化锆;
21. 异丙亚基—(1-茚基)—环戊二烯基—二氯化锆;
22. 异丙亚基—(1-茚基)—(3-甲基环戊二烯基)—二氯化锆;
23. 甲基苯基亚甲基—(1-茚基)—环戊二烯基—二氯化锆;
24. 二苯基亚甲基—(1-茚基)—环戊二烯基—二氯化锆;
25. 二苯基亚甲基—(1-(4-异丙基)茚基)—环戊二烯基—二氯化锆;
26. 异丙亚基—(1-茚基)—环戊二烯基—二氯化钛;
27. 异丙亚基—(1-茚基)—3-甲基环戊二烯基—二氯化钛;
28. 甲基苯基亚甲基—(1-茚基)环戊二烯基—二氯化钛;
29. 二苯基亚甲基—(1-茚基)—环戊二烯基—二氯化钛;
30. 异丙亚基—(1-茚基)—(9-芴基)二氯化锆;
31. 异丙亚基—(9-芴基)—(3-甲基环戊二烯基)二氯化锆;
32. 异丙亚基—(9-芴基)—(3-叔丁基环戊二烯基)二氯化锆;
33. 甲基苯基亚甲基—(9-芴基)—环戊二烯基—二氯化锆;
34. 二苯基亚甲基—(9-芴基)—环戊二烯基—二氯化锆;

35. 二苯基亚甲基—(9-苄基)—(3-苯基环戊二烯基)二氯化锆;
36. 二苯基亚甲基—(1-(4-异丙基)茚基)—(9-苄基)二氯化锆;
37. 异丙亚基—(9-苄基)-环戊二烯基—二氯化锆;
38. 甲基苯基亚甲基—(9-苄基)-环戊二烯基—二氯化钛;
39. 二苯基亚甲基—(9-苄基)-环戊二烯基—二甲基钛;
40. 二苯基亚甲基—(9-(2,7-二叔丁基)苄基)-环戊二烯基—二氯化锆;
41. 异丙亚基—(9-(2,7-二叔丁基)苄基)-环戊二烯基—二氯化锆;

本发明还涉及制备碳桥式双环戊二烯基金属茂的工艺,包括下列步骤;

a). 一个或两个环戊二烯化合物 LH (其中至少有一个是取代的环戊二烯化合物) 与羰基化合物在至少一种碱和至少一种相转移催化剂的存在下反应生成碳桥式双环戊二烯化合物;

b). 步骤 a) 的产物碳桥式双环戊二烯化合物与一种金属化合物  $M^1X_p$  反应, 其中  $M^1$  是元素周期表第 III b, IV b, V b 或 VI b 族的元素, X 是  $C_1 - C_{40}$  含碳基团如  $C_1 - C_{10}$  烷基或  $NR_2^{13}$ ,  $R^{13}$  是  $C_1 - C_{20}$  烃基如  $C_1 - C_{10}$  烷基或  $C_6 - C_{16}$  芳基, 卤素或假卤素; p 是 0-4 的整数; 在相应的条件下络合生成碳桥式双环戊二烯基金属茂。

生产碳桥式双环戊二烯基金属茂工艺的第二步(b)可按照文献所述的工艺实施(如 AU-A-31478/89; J. Organomet. Chem. 1988, 342, 21 或 EP-A 284707 等此处提到的文献)。碳桥式双环戊二烯化合物首先优选与具有结构  $R^{14}M^2$  的化合物反应, 其中  $M^2$  是周期表中 I a, II a 和 III a 族的金属元素,  $R^{14}$  是  $C_1 - C_{20}$  的烃基如  $C_1 -$

$C_{10}$ 烷基或  $C_6-C_{14}$ 芳基, 然后与金属化合物  $M^1X_p$  反应。反应优选发生在一种适当的溶液中, 例如脂肪族或芳香族溶剂如己烷或甲苯, 醚类溶剂如四氢呋喃或二乙基醚或在卤代烃中如二氯甲烷, 间二氯苯。金属化合物  $M^1X_p$  中的  $M^1$  优选周期表中 IIIb 族元素, X 为卤原子或  $NR^{13}$ , 其中  $R^{13}$  是  $C_1-C_{10}$  烷基如  $C_1-C_{10}$  烷基或  $C_6-C_{10}$  芳基。 $p$  最好是 4。碳桥式双环戊二烯化合物也可以是异构混合物。

结构式 V 的碳桥式双环戊二烯基—金属茂卤化物可以按文献已知方法例如与烷基化试剂, 如烷基铝反应衍生成相应的一元或二元烷基化合物(J. Am. Chem. Soc. 1973. 95, 6263)。

结构式 V 的碳桥式双环戊二烯金属茂可以被生成外消旋或内消旋式的混合物。异构形式的分离, 特别是内消旋物的分离原则上是较为熟悉的(Au-A-31478/89; J. Organomet Chem. 1988, 342, 213 EP-A 284 707), 并能通过用不同溶剂的萃取和重结晶实现。

本发明的工艺使得碳桥式双环戊二烯基金属茂的制备简单, 而收率高。

用本发明的金属茂制备工艺得到的碳桥式双环戊二烯金属茂与一种助催化剂一起作为高活性催化剂组分用于烯烃聚合物的生产。

被聚合的烯烃, 特别有结构  $R^a-CH=CH-R^b$  的形式,  $R^a$  和  $R^b$  是相同或不同的氢原子或含 1—20 碳原子的烷基。 $R^a$  和  $R^b$  也可以同其结合的碳原子形成环。这样的烯烃有乙烯、丙烯、1—丁烯、1—己烯、1—辛烯、4—甲基—1—戊烯、1, 3—丁二烯, 异丙烯、降冰片烯、二甲桥八氢化萘或降冰片二烯。特别地, 丙烯和乙稀可发生均聚, 乙烯和  $C_3-C_{20}$  烯和/或  $C_4-C_{20}$  二烯共聚或者乙烯和环烯烃发生共聚。

聚合可以是均聚或共聚, 可以发生在溶液、悬浮液或气相中, 可

以是连续的或间歇的,在 0—200℃下,优选在 30—100℃下一步或多步进行。

原则上,每一种具有路易斯酸性的,能将中性金属茂转变为阳离子从而变得稳定(“易变配位”)的化合物都适于作为聚合的助催化剂,此外这种助催化剂或由它生成的阴离子不应与生成的阳离子继续发生反应(EP427697)。优选的助催化剂有铝化合物和/或硼化合物。

铝噁烷作为一种优选的助催化剂(EP—A 129386), Polyhedron 1990.9, 429)。代替或与铝噁烷并列的是硼化合物,特别是以  $R_x NH_4-x BR_4^1$ ,  $R_x PH_4-x BR_4^1$ ,  $R_3 CBR_4^1$  或  $BR_3$  的结构可作为助催化剂使用。其中  $x$  是指 1—4 之间的整数,优选 3,基团  $R$  是相同或不同的,最好相同的  $C_1-C_{10}$  烷基,  $C_6-C_{18}$  芳基或由两个基团  $R$  与相连的原子结合成环,  $R'$  是相同或不同的,优选相同的  $C_6-C_{18}$  芳基或  $C_6-C_{18}$  烷基,它们可以被烷基,卤代烷基或氟取代(EP - A 277003, 277004, 426638, 427697)。

存在这种可能性:在将金属茂投入聚合反应之前用助催化剂,优选铝噁烷对金属茂预活化。从而可以明显地提高聚合反应的活性。金属茂的预活化优选在溶液中进行,例如将其溶解在铝噁烷的惰性烃类溶液中。这种惰性烃可以是脂肪烃或芳香烃。优选甲苯。

为了去除烯烃中的催化剂毒物使用铝化合物,优选烷基铝,如三甲基铝或三乙基铝进行清除较为有利。这种清除反应不仅可以在聚合反应系统内发生,也可以将投入聚合系统之前的烯烃与铝化合物接触反应,然后再分离。

为了调整分子量和/或提高催化剂活性,可以在聚合过程中添加

氢。这样可以得到低分子量的聚烯烃,如蜡。

优选在聚合反应器之外将金属茂与助催化剂在分开的步骤中,使用一种适当的溶剂进行反应,这时进行一种载体化过程。

在本工艺中借助金属茂实现预聚合,为了预聚合优选使用聚合反应用的链烯烃(或其中一种)。

烯烃聚合用的催化剂可以是载体化的。通过载体化可以控制聚合物的颗粒形态。为此金属茂首先与载体,然后与助催化剂进行反应。也可以先将助催化剂负载化,然后与金属茂反应,也有可能将金属茂与助催化剂进行反应后的产物载体化。适合的载体物质有硅胶、铝氧化物、固体铝噁烷或其它无机载体如氯化镁。还有一种适用的载体是研细的聚烯烃粉末。制备载体化助催化剂可以按EP567952描述的方法进行。

优选将助催化剂如铝噁烷负载到载体,如硅胶、铝氧化物、固体铝噁烷或无机载体如氯化镁或研细的聚烯烃粉末上,然后与金属茂进行反应。

当聚合以悬浮液或溶液形式进行时,要使用齐格勒低压工艺中用的惰性溶剂,如脂肪烃或环烷烃:丙烷、丁烷、己烷、庚烷、异辛烷、环己烷、甲基环己烷。还可以使用汽油及氢化柴油馏份。甲苯亦在其列,特别适用于液相单体聚合。

通过使用氢或提高聚合温度可以得到低分子量聚烯烃,如蜡,其硬度或熔点可以通过共聚单体含量加以改变。通过选择聚合工艺和共聚单体种类及含量,可以制出具有弹性性能的烯烃共聚物,如乙烯/丙烯/1,4—己二烯—三元共聚物。

以下的实施例用来进一步解释本发明。

### 1) 2,2—二茛基丙烷

将 100.0 克 (0.86mol) 茛溶于 400ml 甲苯中, 然后加入一种在 86.2 毫升水中溶有 86.2 克 (2.2mol) 氢氧化钠和 19.6 克 (86mmol) 三乙基苄基氯化铵的溶液 (50% 的 NaOH 溶液), 以滴入的形式在 30 分钟内加入 25.0 克 (0.43mol) 丙酮。经过 5 小时的反应后分出水层, 用每次 100ml 二乙基醚萃取两次, 收集的有机相在  $\text{MgSO}_4$  上干燥, 在真空中除去溶剂, 粗产品在甲苯/己烷中重结晶后得到精制, 产物为收率 85% 的 2,2—二茛基丙烷的黄色粉末。

$^1\text{H-NMR}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.4—6.9 (m, 8H, arom. H), 6.42 (s, 2H, Olefin, H), 3.35 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ )。质谱: 272 $\text{M}^+$ , 合格的衰变样品。

### 2) 1,1—二茛基乙烷

100.0 克 (0.86mol) 茛溶于 400ml 甲苯, 然后加入一种在 86.2ml 水中溶有 86.2 克 (2.2mol) 氢氧化钠和 19.6 克 (86mmol) 三乙基苄基氯化铵的溶液 (50% 的 NaOH 溶液)。在 30 分钟内滴入 18.9 克 (0.43mol) 乙醛。经过 5 小时反应后除去水相, 用每次 100ml 二乙基醚萃取两次, 收集的有机相在  $\text{MgSO}_4$  上干燥。用抽真空除去溶剂, 粗产物在甲苯/己烷中重结晶精制。产物为收率 82% 的 1,1—二茛基乙烷的黄色粉末。

$^1\text{H-NMR}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.3—6.9 (m, 8H, arom. H) 6.47 (s, 2H, Olefin, H), 3.41 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) 3.10 (s, 1H, CH), 1.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )。质谱: 259 $\text{M}^+$ , 合格的衰变样品。

### 3) 异丙亚基—(双—1—茛基)—二氯化锆

10 克 (37mmol) 2,2—二茛基丙烷溶于 30ml 二乙基醚, 在室温

下和在氩气保护下与 29.6(74mmol)2.5M 丁基锂的己烷溶液混合并搅拌过液。加入 20ml 己烷后将着色的悬浮液过滤,滤渣用 20ml 戊烷洗涤。该二锂盐用真空油泵干燥,然后加入到  $-78^{\circ}\text{C}$  的 8.6g (37mmol) $\text{ZrCl}_4$  的二氯甲烷悬浮液中。混合物在室温放置一小时后在同样温度下搅拌 30 分钟。除去溶剂后将橘棕色沉淀用 50ml 甲苯萃取。除去溶液后得到 8.8g(55%)橘黄色粉末。外消旋体与内消旋体的比例为 2:1。经过用甲苯重结晶可得到 4.1 克(26%)纯净的外消旋体。

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.8 - 6.9(M, 8H, arom. H) 6.72 (m, 2H,  $\text{C}_p\text{-H}$ ), 6.17(m, 2H,  $\text{C}_p\text{-H}$ ), 2.15(S, 6H,  $\text{CH}_3$ )。质谱:  $432\text{M}^+$ , 合格的衰变样品。