

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C07F 7/00

C07F 19/00

C08F 4/76



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03819838.X

[43] 公开日 2005 年 9 月 28 日

[11] 公开号 CN 1675226A

[22] 申请日 2003.8.19 [21] 申请号 03819838.X

[30] 优先权

[32] 2002.8.19 [33] US [31] 60/404,452

[86] 国际申请 PCT/CN2003/000688 2003.8.19

[87] 国际公布 WO2004/016627 英 2004.2.26

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.21

[71] 申请人 香港大学

地址 中国香港

[72] 发明人 陈志宏 居智辉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

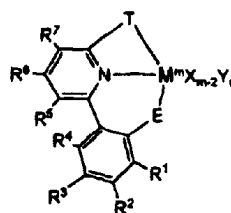
代理人 温宏艳 庞立志

权利要求书 4 页 说明书 27 页 附图 7 页

[54] 发明名称 使用非共价相互作用的聚烯烃催化  
剂组分

[57] 摘要

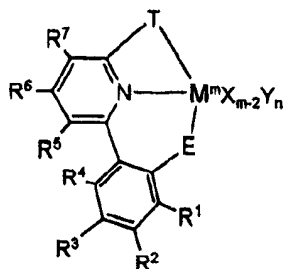
式(I)化合物：(其中 R<sup>1</sup> - R<sup>7</sup>、M、T、X、Y、m 和 n 在本文中定义)。当与适宜的活化剂合并时，该化合物对烯烃聚合具有活性。对于 R<sup>1</sup> - R<sup>7</sup> 和 T 基团的具体结合，这些催化剂与聚合物链能够产生弱的非共价相互吸力。



(I)

ISSN 1008-4274

1. 下式所示催化剂:



其中:

- 5  $R^1 - R^7$  分别独立地为  $-H$ 、 $-$ 卤素、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-(C_1-C_{30})$  烷基、 $-O(C_1-C_{30})$  烷基、 $-N((C_1-C_{30})$  烷基) $_2$ 、 $-Si((C_1-C_{30})$  烷基) $_3$ 、 $-(C_1-C_{30})$  杂烷基、 $-$ 芳基或 $-$ 杂芳基, 所述每一基团可以是未取代的或者被一个或多个 $-R^8$  基团取代; 或者两个 $R^1 - R^7$  可接合形成环状基团;
- $R^8$  是 $-$ 卤素、 $-(C_1-C_{30})$  烷基、 $-O(C_1-C_{30})$  烷基、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-Si((C_1-C_{30})$  10 烷基) $_3$ 、 $-N((C_1-C_{30})$  烷基) $_2$ 、 $-(C_1-C_{30})$  杂烷基、 $-$ 芳基或 $-$ 杂芳基;
- $T$  是 $-CR^9R^{10}-$ , 其中 $R^9$  和 $R^{10}$  的定义与上文 $R^1$  的定义相同;
- $E$  是第 16 族元素;
- $M$  是选自第 3 族 - 第 10 族元素和镧系元素的金属;
- $m$  是  $M$  的氧化态;
- 15  $X$  是 $R^1$ , 但不是 $-H$ , 其中  $X$  键合到  $M$  上;
- $Y$  是配价键合到  $M$  上的中性配位体; 且
- $n$  是  $0 - 5$  的整数。
2. 权利要求 1 的催化剂, 其中  $M$  是钛、锆或铪。
3. 权利要求 2 的催化剂, 其中  $X$  是卤素、未被取代的 $-(C_1-C_{30})$  烃 20 基或被取代的 $-(C_1-C_{30})$  烃基。
4. 权利要求 3 的催化剂, 其中  $X$  是苄基。
5. 权利要求 2 的催化剂, 其中  $E$  是 $-O-$ 。
6. 由权利要求 1 的催化剂和活化剂制备的烯烃聚合催化剂系统。
7. 权利要求 6 的烯烃聚合催化剂, 其中所述活化剂选自三甲基 25 铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、铝噁烷类、四(五氟苯基)硼酸

盐、四(五氟苯基)硼酸二甲基苯基铵、四(五氟苯基)硼酸三苯甲基酯、三(五氟苯基)硼、三(五溴苯基)硼及其混合物。

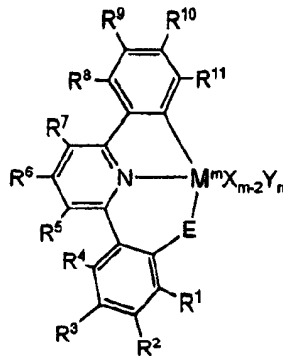
8. 烯烃聚合方法，包括将烯烃与权利要求7的烯烃聚合催化剂系统接触。

5 9. 权利要求8的方法，其中所述烯烃是乙烯、丙烯、1-丁烯、2-戊烯、1-己烯、1-辛烯、苯乙烯、1,3-丁二烯、降冰片烯或其混合物，所述烯烃分别可以是取代或未取代的。

10. 权利要求9的方法，其中所述烯烃是乙烯或1-己烯。

11. 权利要求8的方法，其中至少一个  $R^1 - R^7$  和  $R^9 - R^{10}$  选自  $-C(\text{卤素})_3$ 、 $CH(\text{卤素})_2$  和  $-CH_2(\text{卤素})$ 。

12. 下式所示催化剂：



其中：

15  $R^1 - R^{11}$  分别独立地为  $-H$ 、 $-$ 卤素、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-(C_1-C_{30})$  烷基、 $-O(C_1-C_{30})$  烷基、 $-N((C_1-C_{30})$  烷基) $_2$ 、 $-Si((C_1-C_{30})$  烷基) $_3$ 、 $-(C_1-C_{30})$  杂烷基、 $-$ 芳基、 $-$ 杂芳基，所述每一基团可以是未取代的或者被一个或多个  $-R^{12}$  基团取代；或者两个  $R^1 - R^7$  可接合以形成环状基团；

20 每一  $R^{12}$  独立地为  $-$ 卤素、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-(C_1-C_{30})$  烷基、 $-O(C_1-C_{30})$  烷基、 $-N((C_1-C_{30})$  烷基) $_2$ 、 $-Si((C_1-C_{30})$  烷基) $_3$ 、 $-(C_1-C_{30})$  杂烷基、 $-$ 芳基或  $-$ 杂芳基；

E 是第 16 族元素；

M 是选自第 3 族 - 第 10 族元素和镧系元素的金属；

m 是 M 的氧化态；

X 是  $R^1$ ，但不是  $-H$ ，其中 X 键合到 M 上；

25 Y 是配价键合到 M 上的中性配位体；且

- n 是 0-5 的整数。
13. 权利要求 12 的催化剂, 其中 M 是钛、锆或铪。
14. 权利要求 13 的催化剂, 其中 M 是 Ti 或 Zr; E 是 -O-; m 是 4; n 是 0 或 1; 并且 X 是卤素、-(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基或苄基。
- 5 15. 权利要求 13 的催化剂, 其中 R<sup>11</sup> 是 -CF<sub>3</sub>。
16. 权利要求 14 的催化剂, 其中 M 是 Zr; R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 是 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> 和 R<sup>4</sup>-R<sup>11</sup> 是 -H; X 是 -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 且 n 是 0。
17. 权利要求 14 的催化剂, 其中 M 是 Zr; R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 是 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> 和 R<sup>4</sup>-R<sup>11</sup> 是 -H; X 是 -Cl; n 是 1; 且 Y 是 -四氢吡喃。
- 10 18. 权利要求 14 的催化剂, 其中 M 是 Zr; R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 是 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; R<sup>9</sup> 和 R<sup>11</sup>-CF<sub>3</sub>; R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>-R<sup>8</sup> 和 R<sup>10</sup> 是 -H; X 是 -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 且 n 是 0。
19. 权利要求 14 的催化剂, 其中 M 是 Ti; R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 是 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; R<sup>9</sup> 和 R<sup>11</sup> 是 -CF<sub>3</sub>; R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>-R<sup>8</sup> 是 -H; X 是 -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 且 n 是 0。
20. 权利要求 14 的催化剂, 其中 M 是 Zr; R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 是 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; R<sup>9</sup> 是 -CF<sub>3</sub>; R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>-R<sup>8</sup> 和 R<sup>10</sup>-R<sup>11</sup> 是 -H; X 是 -CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 且 n 是 0。
- 15 21. 权利要求 14 的催化剂, 其中 M 是 Zr; R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 是 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, R<sup>9</sup> 是 -CF<sub>3</sub>; R<sup>11</sup> 是 -F; R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>-R<sup>8</sup> 和 R<sup>10</sup> 是 -H; X 是 -Cl; n 是 1; 且 Y 是四氢吡喃。
22. 由权利要求 12 的催化剂和活化剂制备的烯烃聚合催化剂系统。
- 20 23. 权利要求 22 的烯烃聚合催化剂, 其中所述活化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、铝噁烷类、四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸二甲基苯基铵、四(五氟苯基)硼酸三苯甲基酯、
- 25 三(五氟苯基)硼、三(五溴苯基)硼及其混合物。
24. 烯烃聚合方法, 包括将烯烃与权利要求 23 的烯烃聚合催化剂系统接触。
25. 权利要求 24 的方法, 其中所述烯烃是乙烯、丙烯、1-丁烯、2-戊烯、1-己烯、1-辛烯、苯乙烯、1,3-丁二烯、降冰片烯或其混合物, 所述烯烃分别可以是取代或未取代的。
- 30 26. 权利要求 25 的方法, 其中所述烯烃是乙烯或 1-己烯。

---

27. 权利要求 24 的方法，其中至少一个  $R^1 - R^{11}$  选自  $-C(\text{卤素})_3$ 、 $CH(\text{卤素})_2$  和  $-CH_2(\text{卤素})$ 。

## 使用非共价相互作用的聚烯烃催化剂组分

本申请要求 2002 年 8 月 19 日提交的 U. S. 临时申请 60/404, 452 的优先权，其全部公开的内容此中引用作为参考。

## 发明领域

本发明涉及包含金属络合物和适宜活化剂的非金属茂催化剂系统，所述催化剂系统在烯烃聚合过程中具有高活性。

## 发明背景

人们一直主要使用传统的齐格勒催化剂系统来制造聚烯烃，但是近年来，已经开始用基于金属茂的系统来代替齐格勒催化剂。一般是将金属茂催化剂与作为活化剂的铝噁烷类(aluminoxanes)一起使用来获得非常高的活性，其中所述金属茂催化剂是携带一个或多个环戊二烯基("Cp")环形配位体的过渡金属化合物。在很多情况下，该过渡金属是钛或锆。金属茂聚烯烃催化剂解决了齐格勒催化剂所遇到的很多问题(例如低活性、由于残留催化剂而产生的着色和不稳定、宽的分子分布和无效的共聚单体引入)的方法，并且在本领域里是众所周知的。

用于烯烃聚合反应的金属茂催化剂的商业化在非金属茂均相催化剂的设计中引起了很大关注。新一代催化剂可显示出提高的活性并给已知的聚烯烃提供了优良的途径，还可以产生超出金属茂催化剂能力之外的方法和产品。另外，非环戊二烯基配位体和化合物的取代的类似物可更易于合成，因此非金属茂催化剂具有更好的成本效益。

具有至少一个酚盐基团的非金属茂聚烯烃催化剂在本领域是众所周知的(见授予 Coleman, III 等人的 U. S. 专利 4, 452, 914 和授予 Canich 的 U. S. 专利 5, 079, 205)。授予 Katayama 等人的 U. S. 专利 5, 840, 646 和授予 Shell International Research 的 EP 0 606125 B1 公开了用于烯烃合成的二齿二苯酚钛和锆催化剂。

作为用于非金属茂聚烯烃催化剂的配位体，多齿阴离子基于氧和氮的基团已经引起了人们的注意。关于二齿配位体，吡啶氧基和喹啉氧基配位体已被报道(见例如授予 Nagy 等人的 U. S. 专利 5, 637, 660; 授予 Reichle 等人的 U. S. 专利 5, 852, 146; 授予 Liu 的 U. S. 专利 6, 020, 493; Bei 等人, Organometallics 17: 3282(1997); 和

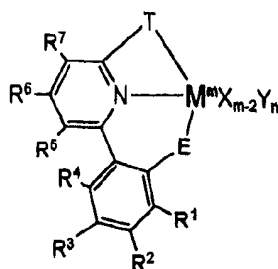
Tsukahara 等人, *Organometallics* 16: 3303 (1997))。包含胺-双(酚盐)基团(酚盐是芳族羟基基团)的四齿阴离子配位体最近被 Kol、Goldschmidt 和 coworkers 应用于聚烯烃催化剂中(见授予 Kol 等人的 U. S. 专利 6, 333, 423; Tshuva 等人, *Chem. Commun.* 379 (2000) 和 *Chem. Commun.* 2120 (2001))。Shao 等人在 *Organometallics* 19: 509 (2000) 中描述了作为聚烯烃催化剂的三齿螯合胺-双(醇盐)(醇盐是脂族羟基基团)配位体的铈络合物, 但是所观察到的活性非常低。Bouwkamp 等人, *Organometallics* 17: 3645 (1998) 描述了作为聚烯烃催化剂的具有对称三齿胺-双( $\square$ -芳基)双阴离子配位体的铈络合物, 但是所观察到的活性仅为中等。

因此, 在本领域中需要新的烯烃聚合催化剂, 特别是含有吡啶-酚盐类型的多齿配位体的催化剂。在本领域里还需要发现和优化包含非对称性或手性配位体的非金属茂聚烯烃催化剂, 因为这可以导致 1-烯烃( $\alpha$ -烯烃)的立体有择聚合并产生具有不同形态和特性的聚烯烃。金属茂催化剂, 特别是手性和/或低对称性的金属茂催化剂被用于生产有规立构聚烯烃(见例如 G. W. Coates, *Chem. Rev.* 100: 1223 (2000), 和其中引用的参考文献)。这些催化剂依靠简单位阻效应来控制立体选择性。

应用弱的非共价相互吸力来达到立体选择性在本领域还没有建立。在烯烃的聚合中使用弱的非共价相互吸力来稳定反应性中间体在本领域还没有建立。

#### 发明概述

本发明涉及聚烯烃催化剂系统, 所述催化剂系统包括含有第 3-10 族金属原子或镧系金属的环金属化催化剂和适宜的活化剂。本发明还涉及下面式 I 所示环金属化催化剂:



(I)

其中：

$R^1 - R^7$  分别独立地为 -H、-卤素、-NO<sub>2</sub>、-CN、-(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基、-O(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基、-N((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基)<sub>2</sub>、-Si((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基)<sub>3</sub>、-(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 杂烷基、-芳基或-杂芳基，所述每一基团可以是未取代的或者被一个或多个 -R<sup>8</sup> 基团取代；或者两个 R<sup>1</sup> - R<sup>7</sup> 可接合形成环状基团；

R<sup>8</sup> 是 -卤素、-(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基、-O(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基、-NO<sub>2</sub>、-CN、-Si((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基)<sub>3</sub>、-N((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基)<sub>2</sub>、-(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 杂烷基、-芳基或-杂芳基；

T 是 -CR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>-，其中 R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 的定义与上文 R<sup>1</sup> 的定义相同；

E 是第 16 族元素；

M 是选自第 3 族 - 第 10 族元素和镧系元素的金属；

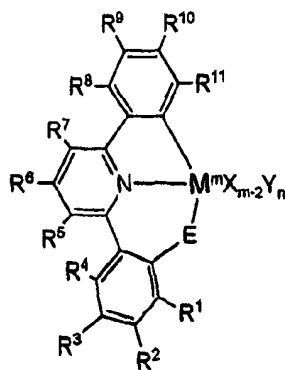
m 是 M 的氧化态；

X 的定义与上文 R<sup>1</sup> 的定义相同，但不是 -H，其中 X 键合到 M 上；

Y 是配价键合到 M 上的中性配位体；且

n 是 0 - 5 的整数。

本发明还涉及下面式 II 所示环金属化催化剂：



(II)

其中：

$R^1 - R^{11}$  分别独立地为 -H、-卤素、-NO<sub>2</sub>、-CN、-(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基、-O(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基、-N((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基)<sub>2</sub>、-Si((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基)<sub>3</sub>、-(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 杂烷基、-芳基、-杂芳基，所述每一基团可以是未取代的或者被一个或多个 -R<sup>12</sup> 基团取代；或者两个 R<sup>1</sup> - R<sup>7</sup> 可接合以形成环状基团；

每一 R<sup>12</sup> 独立地为 -卤素、-NO<sub>2</sub>、-CN、-(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基、-O(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基、-N((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基)<sub>2</sub>、-Si((C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基)<sub>3</sub>、-(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 杂烷基、-芳基或-杂芳基；



E 是第 16 族元素;

M 是选自第 3 族 - 第 10 族元素和镧系元素的金属;

m 是 M 的氧化态;

X 是 R<sup>1</sup>, 但不是 -H, 其中 X 键合到 M 上;

5 Y 是配价键合到 M 上的中性配位体; 且

n 是 0 - 5 的整数。

在一个实施方案中, 式 (I) 和/或式 (II) 的环金属化催化剂与适宜的活化剂组合形成烯烃聚合催化剂。

10 在一个实施方案中, 式 (I) 和/或式 (II) 的环金属化催化剂与适宜的活化剂组合形成用于 1-烯烃的立构有择聚合的催化剂。

在一个实施方案中, 式 (I) 中的 R<sup>1</sup>-R<sup>7</sup> 和 T 基团以及式 (II) 中的 R<sup>1</sup>-R<sup>11</sup> 基团显示出与聚合物链的弱的非共价相互吸力。

15 本发明还涉及包括式 (I) 和/或式 (II) 的环金属化催化剂的烯烃聚合方法。这样的聚合方法包括但不限于气相、高压液相、淤浆相、本体、溶液相或悬浮液相技术及其组合。

#### 附图简述

图 1 显示催化剂 3 的 <sup>1</sup>H NMR 光谱 (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K), 其表明了 <sup>19</sup>F-去耦合以及溶剂极性对非对映亚甲基氢的影响 (\* = C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, += 残留甲苯)。

20 图 2 显示催化剂 3 的 <sup>19</sup>F [<sup>1</sup>H] (前面) 和 <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} (后面; 为了清晰而位移的水平标度) NMR 光谱 (376 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K)。符号 “[ ]” 意指 NMR 光谱以耦合的方式运转 (即 <sup>19</sup>F 与 <sup>1</sup>H 耦合的 NMR), 而符号 “{ }” 意指 NMR 光谱以去耦合的方式运转。

25 图 3 显示催化剂 4 的 <sup>1</sup>H NMR 光谱 (400 MHz, 300 K), 其说明 <sup>19</sup>F 去耦合与溶剂极性对非对映亚甲基氢的影响 (\* = 氘代溶剂, + = 残留甲苯)。

图 4 显示催化剂 1 的 X-射线晶体结构。

图 5 显示催化剂 2 的 X-射线晶体结构。

图 6 显示催化剂 3 的 X-射线晶体结构。

30 图 7 显示催化剂 5 的 X-射线晶体结构。

图 8 显示由催化剂 3 与 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 的反应而衍生的 □<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>Ph 阳离子的 <sup>1</sup>H (400 MHz) 和 <sup>19</sup>F (376 MHz, CF<sub>3</sub> 区域, 为了清晰而位移的 ppm

轴) NMR 光谱( $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + d_8\text{-THF}$ , 300 K), 分别表明了  $^{19}\text{F}$ -和  $^1\text{H}$ -去偶合的影响(\* = 氘代溶剂)。

#### 发明详述

5 本文所用术语“(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基”是指含有 1 - 30 个碳原子的烷基。  
- (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基的非限制性实例包括 - (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷烃、- (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烯烃、- (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 炔烃。

本文所用术语“(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 杂烷基”是指其中一个或多个碳原子被不是碳或氢的原子, 即杂原子例如 N、P、Si、Ge、O 和 S 替换的 - (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基。

10 本文所用术语“杂芳基”是指在芳环中含有一个除了碳原子以外的原子的芳基。杂芳基的非限制性实例包括吡咯、吡啶等。

本文所用短语“烷基铝化合物”是指在有机基团和铝金属之间含有键的化合物。

15 本文所用短语“均聚反应过程”意指仅用一类单体形成聚烯烃的过程。所得聚合物称作均聚物。

本文所用短语“共聚反应过程”意指其中两种或多种不同烯烃单体被引入同一聚合物以形成“共聚物”的聚合反应过程。

20 本文所用短语“环金属化催化剂”意指这样的化合物, 其中第 3 - 第 10 族金属或镧系元素是含有 4 - 8 个原子的配位体-金属环系的一部分, 其中配位体-金属环系包含金属-碳 [M-C] 键。该环系由于螯合效应而稳定, 即配位体通过至少两个键与金属配位。

25 本文所用短语“中性配位体”是指可在配位原子与金属原子之间形成配位键的单齿或二齿分子的不带电荷的分子。中性配位体的非限制性实例包括 N-供电子配位体例如胺、四氢吡咯、吡咯、哌嗪和吡啶; P-供电子基团例如膦、tetrahydrophosphole、和 and phosphole; O-供电子基团包括例如醚, 包括二甲醚、乙醚、二丙醚、二丁醚、二戊醚、四氢呋喃和二氧杂环己烷; 以及甘醇二甲醚例如二甲氧基乙烷。

本文所用短语“非亲核阴离子”是指活化剂盐的阴离子部分, 而所述盐的阴离子是弱的路易斯碱。

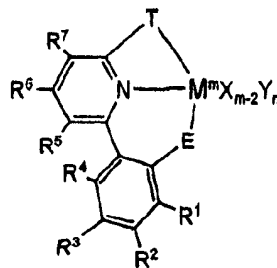
30 本文所用术语“烯烃”是指含有至少一个碳-碳双键的烃分子例如乙烯。该烯烃可以是未取代或取代的, 条件是取代基不妨碍烯烃的聚合。

本文所用短语“第 16 族元素”是指氧、硫、硒和碲。

本文所用术语“卤素”是指氟、氯、溴和碘。

本发明涉及包含环金属化催化剂和适宜活化剂的聚烯烃催化剂，其中金属是第 3 - 第 10 族金属或镧系金属。[环金属化催化剂包含因螯合效应而稳定的作为 [X-M-C] 环系一部分的金属-碳 [M-C] 键，其中 X 可以是能够与金属键合的任何元素或基团。] 优选所述金属为 Ti、Zr 或 Hf。

本发明还涉及式 I 所示环金属化催化剂：



(I)

其中：

$R^1 - R^7$  分别独立地为 -H、-卤素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$  烷基、 $-\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_{30})$  烷基、 $-\text{N}((\text{C}_1-\text{C}_{30}) \text{ 烷基})_2$ 、 $-\text{Si}((\text{C}_1-\text{C}_{30}) \text{ 烷基})_3$ 、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$  杂烷基、-芳基或-杂芳基，所述每一基团可以是未取代的或者被一个或多个  $-\text{R}^8$  基团取代；或者两个  $R^1 - R^7$  可接合形成环状基团；

$R^8$  是 -卤素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$  烷基、 $-\text{O}(\text{C}_1-\text{C}_{30})$  烷基、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{Si}((\text{C}_1-\text{C}_{30}) \text{ 烷基})_3$ 、 $-\text{N}((\text{C}_1-\text{C}_{30}) \text{ 烷基})_2$ 、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{30})$  杂烷基、-芳基或-杂芳基；

T 是  $-\text{CR}^9\text{R}^{10}-$ ，其中  $R^9$  和  $R^{10}$  的定义与上文  $R^1$  的定义相同；

E 是第 16 族元素；

M 是选自第 3 族 - 第 10 族元素和镧系元素的金属；

m 是 M 的氧化态；

X 的定义与上文  $R^1$  的定义相同，但不是 -H，其中 X 键合到 M 上；

Y 是配价键合到 M 上的中性配位体；且

n 是 0 - 5 的整数。

在一个实施方案中，本发明涉及式 I 的催化剂，其中 M 是钛、锆或铪。

在一个实施方案中，本发明涉及式 I 的催化剂，其中 E 是 -O-，以便三齿酚盐-吡啶-碳负离子配位体与 M 配位。

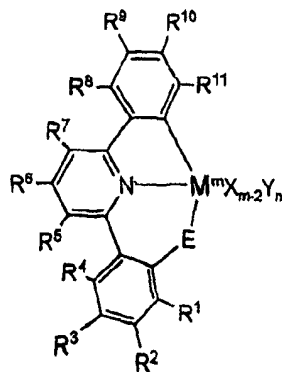
在一个实施方案中，本发明涉及式 I 的催化剂，其中 X 是 -CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、苄基、-卤素。X 优选为 -苄基或 -氯。

5 在一个实施方案中，本发明涉及式 I 的催化剂，其中 Y 不存在。

在一个实施方案中，本发明涉及式 I 的催化剂，其中 Y 是 N-供电子配位体、P-供电子配位体、As-供电子配位体、O-供电子配位体或 S-供电子配位体。中性配位体的非限制性实例包括 N-供电子配位体例如胺、四氢吡咯、吡咯、哌嗪和吡啶；P-供电子基团例如三烷基膦、二烷基芳基膦、烷基二芳基膦和三芳基膦，其中一个或多个烷基可以被烷氧基或芳氧基置换以形成亚磷酸酯；As-供电子基团，包括例如三烷基胂、二烷基芳基胂、烷基二芳基胂和三芳基胂，其中一个或多个烷基可以被烷氧基或芳氧基置换以形成次胂酸酯(arsite)；O-供电子基团例如醚包括二甲醚、乙醚、二丙醚、二丁醚、二戊醚、四氢呋喃、二氧杂环己烷；以及甘醇二甲醚例如二甲氧基乙烷。在一个优选的实施方案中，Y 是四氢呋喃或乙醚。Y 更优选是四氢呋喃。

20 在一个实施方案中，本发明涉及式 I 的催化剂，其中 R<sup>1</sup>-R<sup>7</sup> 和 T 基团表现出与聚合物链的弱的非共价相互吸力。不束缚于理论，据信弱的非共价相互吸力必定避免否则会破坏聚合反应过程和/或者转换率的相互作用。对于本文所述的非金属茂聚烯烃催化剂，已经获得了分子内弱的非共价相互吸力的证据。

本发明还涉及式 II 所示非金属茂催化剂：



(II)

其中:

$R^1 - R^{11}$  分别独立地为 -H、-卤素、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-(C_1-C_{30})$  烃基、 $-O(C_1-C_{30})$  烃基、 $-N((C_1-C_{30})$  烃基) $_2$ 、 $-Si((C_1-C_{30})$  烃基) $_3$ 、 $-(C_1-C_{30})$  杂烃基、-芳基、-杂芳基, 所述每一基团可以是未取代的或者被一个或多个  $-R^{12}$  基团取代; 或者两个  $R^1 - R^7$  可接合以形成环状基团;

每一  $R^{12}$  独立地为 -卤素、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-(C_1-C_{30})$  烃基、 $-O(C_1-C_{30})$  烃基、 $-N((C_1-C_{30})$  烃基) $_2$ 、 $-Si((C_1-C_{30})$  烃基) $_3$ 、 $-(C_1-C_{30})$  杂烃基、-芳基或-杂芳基;

E 是第 16 族元素;

M 是选自第 3 族 - 第 10 族元素和镧系元素的金属;

m 是 M 的氧化态;

X 是  $R^1$ , 但不是 -H, 其中 X 键合到 M 上;

Y 是配价键合到 M 上的中性配位体; 且

n 是 0 - 5 的整数。

在一个实施方案中, 本发明涉及式 II 的催化剂, 其中 M 是钛、锆或铪。

在一个实施方案中, 本发明涉及式 II 的催化剂, 其中 E 是 -O-, 以便三齿酚盐-吡啶-碳负粒子配位体与 M 配位。

在一个实施方案中, 本发明涉及式 II 的催化剂, 其中 X 是  $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、-苄基或-卤素。X 优选是苄基或氯。

在一个实施方案中, 本发明涉及式 II 的催化剂, 其中 Y 不存在。

在一个实施方案中, 本发明涉及式 II 的催化剂, 其中 Y 如上文关于式 I 催化剂所定义。在优选的实施方案中, Y 是四氢吡喃。

在一个实施方案中, 本发明涉及式 II 的催化剂, 其中 M 是 Zr;  $R^1$  和  $R^3$  是  $-C(CH_3)_3$ ;  $R^2$  和  $R^4 - R^{11}$  是 -H; E 是 -O-; m 是 4; X 是  $-CH_2(C_6H_5)$ ; 且 n 是 0。

在一个实施方案中, 本发明涉及式 II 的催化剂, 其中 M 是 Zr;  $R^1$  和  $R^3$  是  $-C(CH_3)_3$ ;  $R^2$  和  $R^4 - R^{11}$  是 -H; E 是 -O-; m 是 4; X 是 -Cl; n 是 1; 且 Y 是 -四氢吡喃。

在一个实施方案中, 本发明涉及式 II 的催化剂, 其中 M 是 Zr;  $R^1$  和  $R^3$  是  $-C(CH_3)_3$ ;  $R^9$  和  $R^{11}$  是  $-CF_3$ ;  $R^2$ 、 $R^4 - R^8$  和  $R^{10}$  是 -H; E 是 -O-; m 是 4; X 是  $-CH_2(C_6H_5)$ ; 且 n 是 0。

在一个实施方案中，本发明涉及式 II 的催化剂，其中 M 是 Ti； $R^1$  和  $R^3$  是  $-C(CH_3)_3$ ； $R^9$  和  $R^{11}$  是  $-CF_3$ ； $R^2$ 、 $R^4 - R^8$  和  $R^{10}$  是  $-H$ ；E 是  $-O-$ ；m 是 4；X 是  $-CH_2(C_6H_5)$ ；并且 n 是 0。

5 在一个实施方案中，本发明涉及式 II 的催化剂，其中 M 是 Zr； $R^1$  和  $R^3$  是  $-C(CH_3)_3$ ； $R^9$  是  $-CF_3$ ； $R^2$ 、 $R^4 - R^8$  和  $R^{10} - R^{11}$  是  $-H$ ；E 是  $-O-$ ；m 是 4；X 是  $-CH_2(C_6H_5)$ ；并且 n 是 0。

在一个实施方案中，本发明涉及式 II 的催化剂，其中 M 是 Zr； $R^1$  和  $R^3$  是  $-C(CH_3)_3$ ； $R^9$  是  $-CF_3$ ； $R^{11}$  是  $-F$ ； $R^2$ 、 $R^4 - R^8$  和  $R^{10}$  是  $-H$ ；E 是  $-O-$ ；m 是 4；X 是  $-Cl$ ；n 是 1；并且 Y 是四氢吡喃。

10 在一个实施方案中，本发明涉及式 II 的催化剂，其中式 II 中的  $R^1 - R^{11}$  基团表现出与聚合物链的弱的非共价相互吸力。不束缚于理论，据信弱的非共价相互吸力必定避免否则会破坏聚合反应过程和/或者转换率的相互作用。对于本文所述的非金属茂聚烯烃催化剂，已经获得了分子内弱的非共价相互吸力的证据。

15 在一个实施方案中，本发明涉及式 II 的催化剂（在实施例 6 中被描述为催化剂 3），其中 M 是 Zr；E 是  $-O-$ ；X 是  $-苄基$ ； $R^9$  和  $R^{11}$  是  $-CF_3$ ； $R^1$  和  $R^3$  是  $-叔丁基$ ； $R^2$ 、 $R^4 - R^8$ 、 $R^{10}$  是  $-H$ ；并且 Y 不存在。在该实施方案中，在一个苄基  $-CH_2-$  质子与  $R^{11}$  上的  $-CF_3$  基团之间观察到了 3.3 Hz 的  $^1H J(H \cdots F)$  偶合 ( $^1H$  NMR, 见附图 1) 和 5.9 Hz 的  $^2HJ(C \cdots F)$  偶合 ( $^{13}C$  NMR)。随后  $^1H$  NMR 光谱的  $^{19}F$ -去偶合证实了这一偶合。类似地，虽然  $^{19}F$  [1H] NMR 光谱中的偶合没有清楚地分辨，但是对于仅在  $R^{11}$  上的  $-CF_3$  基团的在 -58.09 ppm 的低场共振， $^{19}F$  {1H} 光谱显著变窄。这些观察由此证实了存在经由弱的非共价吸引力  $[C-H \cdots F-C]$  氢键相互作用的分子内 ‘经由空间’ 偶合。已经探查了溶剂极性对该偶合的影响，并且获得了  
25 分别在  $C_6D_6$  和  $CD_2Cl_2$  中的 3.3 和 3.1 Hz 的  $^1H J(H \cdots F)$  值，而在 d8-THF 中，所述偶合是未分辨的，但仍然明显存在的（附图 1）。当使用其中催化剂 3 的 Zr 被 Ti 代替的式 II 催化剂（在实施例 7 中作为催化剂 4 描述）时，获得了基本相同的分子内  $[CH \cdots FC]$  相互作用，这是通过类似的 NMR 实验证实的（附图 3），虽然经由空间的偶合稍微弱一些（在  $C_6D_6$  中：  
30  $^1J_{HF}$  大约 2 Hz， $^2J_{CF}$  = 5.3 Hz）。在烯烃聚合反应过程中可以将该模型应用于活性中间体，其中在官能化配位体与聚合物链之间可以设想分子内弱的相互吸力（例如  $C-H \cdots F-C$ ）。使用所述弱的非共价相互作用来

修正或控制催化反应性和聚合物的特性，在本领域还没有被确立。在烯烃聚合反应中，使用所述弱非共价相互作用来稳定反应性中间体或达到立体选择性，在本领域还没有被确立。例如，在聚合反应过程中，这些类型的分子内弱非共价相互吸力能够抑制 H-转移和链终止过程，并且还可以产生高立体选择性聚合物。

所需配位体的制备是通用的，并且可以通过对有关文献中描述的方法加以修改来达到（见例如 Silva 等人，Tetrahedron 53:11645(1997)；和 Dietrich-Buchecker 等人，Tetrahedron 46:503(1990)）。

含有酸性质子的取代的 2-(苯酚)-6-芳基吡啶底物的金属化，可以通过与碱性金属试剂例如四苄基钛(IV)， $Ti(CH_2Ph)_4$ ；四苄基锆(IV)， $Zr(CH_2Ph)_4$ ；二苄基二氯化锆(IV)， $Zr(CH_2Ph)_2Cl_2$  和四苄基铪(IV)， $Hf(CH_2Ph)_4$  进行反应来实现，该反应伴随着消除甲苯和环金属化，即在金属与芳基之间形成金属-碳键易于在室温进行。所得金属络合物含有以三齿子午线方式整合的酚盐-吡啶-碳负离子配位体。将中性 O-供电子溶剂例如四氢呋喃或乙醚加到该反应混合物中，以促进络合物的分离，在某些情况下以其溶剂化形式分离。如通过  $^1H$  NMR 光谱学并且在某些情况下通过 X-射线晶体学所确定的，两个剩余卤素或烷基配位体是顺式构型，而这种构型对于将这些络合物用作聚烯烃催化剂来说是非常重要的。

本发明涉及包含本发明的环金属化催化剂和活性剂的催化剂系统。通常该活性剂将环金属化催化剂转化为阳离子活性类型。适宜的活化剂为本领域众所周知的，包括但不限于三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEA)、三异丁基铝(TIBA)、三正辛基铝、甲基二氯化铝、乙基二氯化铝、二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、铝噁烷类等。铝噁烷类在本领域通常被称作低聚化合物，其可通过将水有控制地加到烷基铝化合物例如三甲基铝中来制得。铝噁烷类化合物的实例包括甲基铝噁烷(MAO)、改性的甲基铝噁烷(MMAO)、乙基铝噁烷和二异丁基铝噁烷。在本发明中，烷基铝噁烷类例如甲基铝噁烷(MAO)是优选的。在本文中应当指出，如本说明所用的术语“烷基铝噁烷类”包括可含有一定比例，通常大约 10%重量，但任选最高达 50%重量的相应的三烷基铝的市售烷基铝噁烷类；例如，市售 MAO 通常含有大约 10%重量的三乙基铝(TMA)，而

市售 MMAO 既含有 TMA 又含有 TIBA。本文所提及的烷基铝噻烷的量包括这样的三烷基铝杂质，因此，除了任何引入烷基铝噻烷类内的  $AlR_3$  化合物（当存在时）以外，本文所提及的三烷基铝化合物的量还被认为包括式  $AlR_3$  的化合物。

5 适宜的活化剂还包括含有非亲核性阴离子的酸式盐。这些化合物通常包括由连接在硼或铝上的庞大配位体组成。适宜的活化剂的非限制性实例包括四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸二甲基苯基铵、四(五氟苯基)硼酸三苯甲基酯等。适宜的活化剂还包括三烷基或  
10 三芳基硼化合物例如三(五氟苯基)硼、三(五溴苯基)硼等。其它适宜的活化剂描述于例如授予 Turner 的 U.S. 专利 5,064,802 和 5,599,761 中。

在一个实施方案中，活化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、铝噻烷类、四(五氟苯基)硼酸盐、四(五氟苯基)硼酸二  
15 甲基苯基铵、四(五氟苯基)硼酸三苯甲基酯、三(五氟苯基)硼、三(五溴苯基)硼及其混合物。

在制备本发明催化剂的过程中，活化剂的使用量通过常规实验来确定。发现使用量为每摩尔环金属化化合物 0.1 - 20,000，优选 1 - 2000 摩尔铝(或硼)。

20 在优选的实施方案中，将式 I 和/或式 II 的聚烯烃催化剂与一种或多种上述活化剂或其混合物合并，以形成对于烯烃聚合过程具有活性的环金属化催化剂系统。

本发明还涉及使用环金属化催化剂系统来聚合烯烃的方法。这样的聚合方法包括但不限于气相、高压液相、淤浆相、本体、溶液相或  
25 悬浮液相技术及其组合。这样的方法可以用来进行烯烃的均聚和/或共聚。

适宜的烯烃包括一种或多种取代或未取代的乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、苯乙烯、1,3-丁二烯、降冰片烯等，及其组合。适宜的取代基是那些不会妨碍烯烃聚合的取代基。适宜的烯烃取代基  
30 的非限制性实例包括-烷基、-芳基和- $Si(烷基)_3$ 。

在一个实施方案中，烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、2-戊烯、1-己烯、1-辛烯、苯乙烯、1,3-丁二烯、降冰片烯及其混合物。



在一个实施方案中，将选自乙烯、丙烯或其混合物的烯烃与选自1-丁烯、1-己烯和1-辛烯的烯烃聚合。

烯烃优选为乙烯或1-己烯。

在一个实施方案中，制备乙烯的均聚物。

5 在另一个实施方案中，制备1-己烯的均聚物。

本发明环金属化催化剂系统也可以包括一种或多种其它过渡金属化合物，例如常规的齐格勒催化剂、金属茂催化剂、几何受限催化剂或热激活的载体上的氧化铬(例如Phillips-类型)催化剂。

10 式(I)和式(II)环金属化催化剂和/或环金属化催化剂系统任选与无机固体或有机聚合物载体一起使用。适宜的载体包括硅石、氧化铝、氧化镁、二氧化钛、粘土、沸石，聚合载体例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、官能化聚苯乙烯等。可以将载体进行热或化学预处理以改进催化剂的生产率或产品性质。可以以任何所需方式将环金属化催化剂、活化剂或环金属化催化剂沉积在载体上。例如可以将催化剂溶解  
15 在溶剂中，与适宜的载体合并，并任选干燥。或者，可以使用初始湿润技术。此外，可以简单地将载体与催化剂分别引入反应器内。

如上所述，环金属化催化剂可以用于多种众所周知的烯烃聚合方法，包括气相、高压液相、淤浆相、本体、溶液相或悬浮液相技术及其组合。液相方法包含下列步骤：将烯烃单体与环金属化催化剂系统在适宜的聚合溶剂中接触，然后在所述环金属化催化剂系统存在下以及  
20 在足以产生聚烯烃的温度和压力下，将所述单体反应一定时间。所用压力通常为大约10 psi - 大约15,000 psi。聚合温度为大约-100°C - 大约300°C。更优选地，聚合温度为大约-80°C - 大约200°C。最优选地，聚合温度为大约-60°C - 大约100°C。

25 本发明聚合方法具有高生产性，即在聚合过程中所消耗的催化剂的量非常小。这样的高生产性方法使合乎要求的，因为在最终的聚合物中催化剂或残余物的量将会非常少，所以就不需要把残余催化剂从聚合物产物中分离或除去。

30 在一个实施方案中，本发明乙烯聚合方法的活性可大于1700 g 聚合物/mmol 催化剂/小时/大气压乙烯，这相当于 $6.1 \times 10^4$ /小时/大气压乙烯的催化剂转换频率(TOF)。

优选在无氧和无水分的条件下制备和贮存环金属化催化剂、活化剂和环金属化催化剂系统。例如，用无水溶剂以及在惰性气氛下例如在氮或氩气氛下进行制备反应。

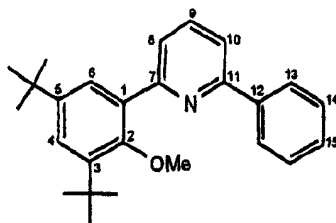
5 给出下面的实施例是为了举例说明本发明，而决不意味着限制本发明的范围。本领域的技术人员将会认识到在本发明的实质和权利要求范围内的变化。

#### 实施例

所有的试验是在氮气氛下使用标准 Schlenk 技术和/或在得自 M. Braun (Garching, Germany) 的干燥箱中进行的。<sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 光谱是在 Bruker AVANCE™ 600, 500 DRX, 400 或 300 FT-NMR 分光计(ppm) 10 上记录的。<sup>19</sup>F NMR 光谱是在 Bruker AVANCE™ 400 上记录的。质谱(EI 和 FAB)是在 Finnigan MAT™ 95 质谱仪上获得的。用 Perkin Elmer DSC7™ 测定聚合物的熔点。将催化剂活性作为聚合物的克数/毫摩尔催化剂/小时/大气压来衡量。按照授予 Turner 的 U.S. 专利 4,665,208 15 来制备甲基铝噻烷(MAO, 10-15 wt%的在甲苯中的溶液)。

#### 实施例 1

实施例 1 描述中间体 1 的合成:



中间体 1

20 下面的方法描述于 Silva 等人, Tetrahedron 53:11645 (1997) 中, 在室温于氮气氛下, 将 3,5-二叔丁基-2-甲氧基苯乙酮(2.000 g, 7.62 mmol)与叔丁醇钾(1.700 g, 15.24 mmol)在 THF (30ml)中的混合物搅拌 2 小时。向所得淡棕色悬浮液中加入 1-N,N-二甲基氨基-3-苯基-3-氧代-1-丙烯(1.330g, 7.62mmol; 由苯乙酮制得)在 THF 中的 25 溶液, 然后将所得混合物在室温搅拌 12 小时, 生成了黑红色溶液。将 2M 乙酸铵在乙酸中的溶液(30ml)加到该溶液中, 通过蒸馏 2 小时来除去 THF, 然后将所得混合物加到 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100ml)中。收集有机层, 用水洗涤以除去过量乙酸, 用饱和碳酸氢钠溶液中和, 然后用盐水洗涤。

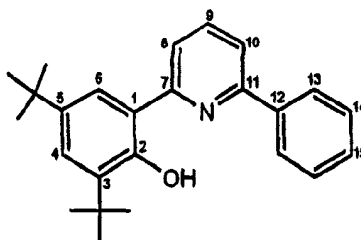
将该有机层用无水硫酸镁干燥，真空除去挥发物。用快速色谱法纯化所得红色油状物(硅胶；正己烷：乙酸乙酯(20:1)洗脱液)，然后在真空中将溶剂蒸发，生成了中间体 1，为黄色粉末。产量：1.96 g，69%。

中间体 1:

$^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.37 (s, 9H, 5-tBu), 1.45 (s, 9H, 3-tBu), 3.38 (s, 3H, OMe), 7.40–7.44 (m, 2H,  $\text{H}^6$  和  $\text{H}^{15}$ ), 7.49 (t,  $J=7.8$  Hz, 2H,  $\text{H}^{14}$ ), 7.64 (d,  $J=2.6$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.69 和 7.74 (两个 dd,  $J=1.2$  Hz,  $J=6.5$  Hz, 2H,  $\text{H}^8$  和  $\text{H}^{10}$ ), 7.78 (t,  $J=7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}^9$ ), 8.13 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H,  $\text{H}^{13}$ ).

实施例 2

实施例 2 描述了中间体 2 的合成:



中间体 2

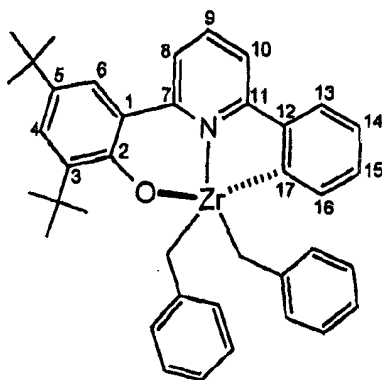
10 使用 Dietrich-Buchecker 等人在 Tetrahedron 46: 503 (1990) 中描述的方法，将中间体 1 (1.670g, 4.48mmol) 与熔化的氯化吡啶鎓(10.347g, 89.54mmol) 的混合物在  $\text{N}_2$  气氛下于  $230^\circ\text{C}$  搅拌 12 小时。将所得粗黄色固体用冷的正戊烷洗涤，获得了中间体 2，为黄色固体。产量：1.08g，67%。

15 中间体 2:

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.38 (s, 9H, 5-tBu), 1.52 (s, 9H, 3-tBu), 7.43 (d,  $J=2.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.48 (t,  $J=7.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^{15}$ ), 7.55 (t,  $J=7.5$  Hz, 2H,  $\text{H}^{14}$ ), 7.62 (dd,  $J=2.4$  Hz,  $J=3.8$  Hz, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7.71 (d,  $J=2.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.87–7.91 (m, 2H,  $\text{H}^8$  和  $\text{H}^{10}$ ), 7.97 (d,  $J=8.6$  Hz, 2H,  $\text{H}^{13}$ ), 14.75 (s, 1H, OH).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  29.62 (3-CMe<sub>3</sub>), 31.64 (5-CMe<sub>3</sub>), 34.36 和 35.35 (CMe<sub>3</sub>), 118.18 (C<sup>9</sup>), 118.26 和 138.33 (C<sup>8</sup> 和 C<sup>10</sup>), 121.01 (C<sup>4</sup>), 126.26 (C<sup>6</sup>), 126.94 (C<sup>13</sup>), 129.09 (C<sup>14</sup>), 129.43 (C<sup>15</sup>); 4° 碳: 118.03, 137.63, 138.27, 139.79, 154.41, 156.85, 159.03.  
FAB-MS (+ve, m/z): 359 [M<sup>+</sup>].

实施例 3

实施例 3 描述了催化剂 1 的合成:



催化剂 1

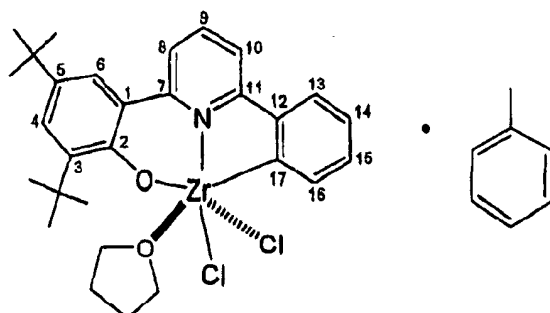
在 $-78^{\circ}\text{C}$ 将中间体 2 (0.400g, 1.11mmol)在戊烷/乙醚(5:1)中的溶液缓慢地加到  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (0.507g, 1.11mmol)在戊烷/乙醚(5:1)内的搅拌着的溶液中。将所得混合物温热至室温并搅拌 12 小时,在此期间形成了溶液。将该溶液过滤,浓缩至大约 10ml,然后在 $-15^{\circ}\text{C}$ 贮存 2-3 天,获得了橙色结晶固体。从戊烷中重结晶,获得了催化剂 1,为大的橙色晶体 1。产量: 0.53g, 76%。

催化剂 1: 催化剂 1 的 X-射线晶体结构(附图 4)表明苄基互为顺式。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.37 (s, 9H, 5- $t\text{Bu}$ ), 1.60 (s, 9H, 3- $t\text{Bu}$ ), 2.40 (d,  $J=9.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.55 (d,  $J=9.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.67 (m, 2H,  $p\text{-Ph}$ ), 6.85 (m, 8H,  $o\text{-Ph}$  和  $m\text{-Ph}$ ), 6.90 (t,  $J=8.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7.07 (d,  $J=8.1$  Hz, 1H,  $\text{H}^{10}$ ), 7.15 (与  $\text{C}_6\text{D}_6$  重合, 1H,  $\text{H}^{14}$ ), 7.18 (d,  $J=7.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^8$ ), 7.23 (t,  $J=7.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^{15}$ ), 7.37 (d,  $J=7.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^{13}$ ), 7.39 (d,  $J=2.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.63 (d,  $J=2.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.96 (d,  $J=7.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^{16}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  30.71 (3- $\text{CMe}_3$ ), 32.19 (5- $\text{CMe}_3$ ), 34.90 and 35.89 ( $\text{CMe}_3$ ), 66.36 ( $J_{\text{CH}} = 135.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 116.70 ( $\text{C}^{10}$ ), 123.46 ( $\text{C}^8$ ), 123.75 ( $p\text{-Ph}$ ), 123.82 ( $\text{C}^{15}$ ), 125.67 ( $\text{C}^6$ ), 126.85 ( $\text{C}^4$ ), 128.90 ( $\text{C}^{14}$ ), 129.20 ( $\text{C}^{15}$ ), 129.67 和 130.81 ( $o\text{-Ph}$  和  $m\text{-Ph}$ ), 135.41 ( $\text{C}^{16}$ ), 139.27 ( $i\text{-Ph}$ ), 140.10 ( $\text{C}^9$ ), 191.65 ( $\text{C}^{17}$ );  $4^{\circ}$  碳: 126.89, 136.95, 142.02, 143.99, 156.09, 159.18, 165.07. 元素分析 (%)  $\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{NOZr}$  (630.98)计算值: C, 74.24; H, 6.55; N, 2.22. 实测值: C, 65.37; H, 6.10; N, 2.47.

#### 实施例 4

实施例 4 描述了催化剂 2 的合成:



### 催化剂 2

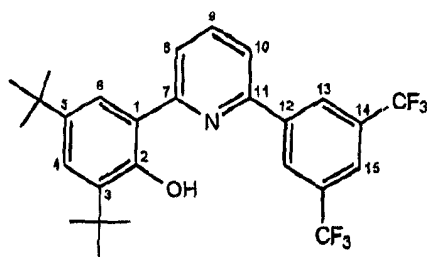
在 $-78^{\circ}\text{C}$ ，将中间体 2 (0.270g, 0.75mmol) 在甲苯/THF (5:1) 中的溶液缓慢地加到  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)(\text{二氧杂环己烷})_{0.5}]$  (0.350g, 0.75 mmol) 在甲苯/THF (5:1) 内的搅拌着的溶液中。将该反应混合物温热至室温并搅拌 12 小时，在此期间形成了黄色溶液。将该溶液过滤，浓缩至大约 10ml，然后在 $-78^{\circ}\text{C}$  贮存 2-3 天。将所得黄色固体从甲苯中分离出来，重结晶，分离并真空干燥，获得了具有 1 当量甲苯的催化剂 2，为亮黄色晶体。产量：0.36g, 70%。

10 催化剂 2: 催化剂 2 的 X-射线晶体结构(附图 5) 表明氯基团互为顺式。

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.36 (s, 9H, 5-'Bu), 1.51 (s, 9H, 3-'Bu), 1.66 (br, 4H, thf), 2.35 (s, 3H, PhMe), 3.75 (br, 4H, thf), 7.14-7.24 (m, 5H, PhMe), 7.27-7.32 (m, 2H,  $\text{H}^{14}$  和  $\text{H}^{15}$ ), 7.50 (d,  $J=2.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.54 (d,  $J=2.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.71 (d,  $J=7.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^{16}$ ), 7.80-7.82 (两个 d,  $J=7.8$  和 8.2 Hz, 2H,  $\text{H}^8$  和  $\text{H}^{10}$ ), 7.96 (t,  $J=8.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^9$ ), 8.25 (d,  $J=6.6$  Hz, 1H,  $\text{H}^{13}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.48 (PhMe), 25.20 (thf), 30.16 (3-CMe<sub>3</sub>), 31.62 (5-CMe<sub>3</sub>), 34.59 和 35.33 (CMe<sub>3</sub>), 73.76 (thf), 116.80 和 122.98 (C<sup>8</sup> 和 C<sup>10</sup>), 123.06 (C<sup>13</sup>), 124.42 (C<sup>4</sup>), 125.32, 128.25, 129.06 和 137.92 (PhMe), 127.16 (C<sup>6</sup>), 128.85 (C<sup>14</sup>), 129.67 (C<sup>15</sup>), 137.04 (C<sup>16</sup>), 140.73 (C<sup>9</sup>), 187.75 (C<sup>17</sup>); 4° 碳: 124.48, 137.44, 142.69, 142.88, 155.21, 158.01, 164.05. 元素分析 (%) C<sub>36</sub>H<sub>43</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>Zr (683.87) 计算值: C, 63.23; H, 6.34; N, 2.05. 实测值: C, 63.31; H, 6.22; N, 2.08.

### 实施例 5

实施例 5 描述了中间体 3 的合成:



### 中间体 3

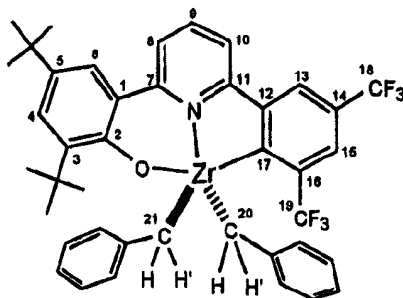
按照上述制备中间体 1 的方法，将 3,5-二叔丁基-2-甲氧基苯乙酮 (1.687g, 6.43mmol) 与叔丁醇钾 (1.460g, 13.00mmol) 在 THF (30ml) 中的混合物在氮气气氛下于室温搅拌 2 小时，然后加入 1-N,N-二甲基氨基-3-(3,5-二(三氟甲基苯基))-3-氧代-1-丙烯 (2.000g, 6.43mmol) 在 THF 中的溶液。将所得混合物在室温搅拌 12 小时，在此期间形成黑红色的溶液。将 2M 乙酸铵在乙酸中的溶液 (30ml) 加到该溶液中，蒸馏 2 小时以除去 THF，然后将所得混合物加到 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100ml) 中。收集有机层，用水洗涤以除去过量乙酸，用饱和碳酸氢钠溶液中和，然后用盐水洗涤。将该有机层用无水硫酸镁干燥，然后真空除去挥发物。如上面实施例 1 所述，在 N<sub>2</sub> 气氛下于 230°C 下将所得红色油状物 (1.211g) 与熔化的氯化吡啶鎓 (4.125g, 35.70mmol) 反应 12 小时，生成了粗黄色固体。然后将该粗固体用冷的正戊烷洗涤，获得了中间体 3，为黄色固体。产量：0.89g, 70%。

#### 中间体 3:

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.38 (s, 9H, 5-'Bu), 1.50 (s, 9H, 3-'Bu), 7.46 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, H<sup>6</sup>), 7.67–7.69 (m, 2H, H<sup>8</sup> 和 H<sup>9</sup>), 7.95–8.00 (m, 3H, H<sup>8</sup>, H<sup>10</sup> 和 H<sup>15</sup>), 8.39 (s, 2H, H<sup>13</sup>), 13.92 (s, 1H, OH). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 29.58 (3-CMe<sub>3</sub>), 31.61 (5-CMe<sub>3</sub>), 31.74 和 34.41 (CMe<sub>3</sub>), 118.49 (C<sup>9</sup>), 120.17 和 138.89 (C<sup>8</sup> 和 C<sup>10</sup>), 121.26 (C<sup>4</sup>), 122.94 (m, C<sup>15</sup>), 126.86 (C<sup>6</sup>), 127.06 (m, C<sup>13</sup>), 132.58 (q, *J*<sub>CF</sub> = 33.6 Hz, CF<sub>3</sub>); 4° 碳: 117.93, 137.94, 140.41, 140.52, 151.55, 156.38, 159.88. <sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ -63.39. EI-MS (+ve, *m/z*): 495 [M<sup>+</sup>].

#### 实施例 6

实施例 6 描述了催化剂 3 的合成:



### 催化剂 3

在 $-78^{\circ}\text{C}$ 将中间体 3 (0.200g, 0.40mmol) 在戊烷/乙醚(5:1)中的溶液缓慢地加到  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (0.184g, 0.40mmol) 在戊烷/乙醚(5:1) 5 内的搅拌着的溶液中。将该反应混合物温热至室温, 搅拌 12 小时, 在此期间形成了溶液。将该溶液过滤, 浓缩至大约 10ml, 然后在 $-15^{\circ}\text{C}$  贮存 2-3 天, 形成了红色结晶固体。从戊烷中重结晶, 生成了催化剂 3, 为大的红色晶体。产量: 0.23g, 75%。

10 催化剂 3: 催化剂 3 的 X-射线晶体结构(附图 6)表明苺基互为顺式。

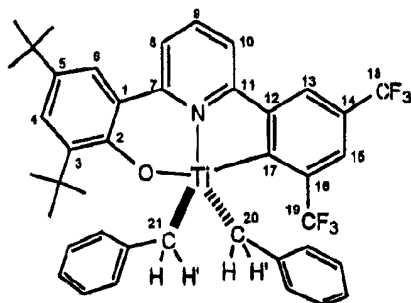
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.36 (s, 9H, 5-Bu), 1.72 (s, 9H, 3-Bu), 3.09 (dq,  $J = 9.6$  Hz,  $^1J_{\text{HF}} = 3.3$  Hz, 2H,  $\text{H}^{20}$  和  $\text{H}^{21}$ ), 3.26 (d,  $J = 9.4$  Hz, 2H,  $\text{H}^{20}$  和  $\text{H}^{21}$ ), 6.18 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, *p*-Ph), 6.25 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4H, *m*-Ph), 6.54 (d,  $J = 7.4$  Hz, 4H, *o*-Ph), 6.57 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^{10}$ ), 6.77 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7.25 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^8$ ), 7.40 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.60 (s, 1H,  $\text{H}^{13}$ ), 7.69 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.81 (s, 1H,  $\text{H}^{15}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  31.28 (3-CMe<sub>3</sub>), 32.12 (5-CMe<sub>3</sub>), 34.97 和 36.06 (CMe<sub>3</sub>), 70.50 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 5.9$  Hz ( $J_{\text{CH}} = 133.3$  Hz),  $\text{C}^{20}$  和  $\text{C}^{21}$ ), 118.10 ( $\text{C}^{10}$ ), 127.64 ( $\text{C}^4$ ), 122.08 (br,  $\text{C}^{15}$ ), 123.18 (br,  $\text{C}^{13}$ ), 123.81 (*p*-Ph), 124.44 ( $\text{C}^8$ ), 125.35 ( $\text{C}^6$ ), 129.10 (*o*-Ph), 129.94 (*m*-Ph), 130.78 和 138.49 (q,  $J_{\text{CF}} = 31.1$  Hz,  $\text{C}^{18}$  和  $\text{C}^{19}$ ), 136.92 (*i*-Ph), 139.25 ( $\text{C}^9$ ), 189.87 ( $\text{C}^{17}$ );  $^4\text{C}$  碳: 126.68, 138.08, 142.78, 145.09, 155.26, 159.33, 161.55.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -58.09 ( $\text{F}^{19}$ ), -62.56 ( $\text{F}^{18}$ ). EI-MS (+ve, *m/z*): 765 [ $\text{M}^+$ ]. 元素分析 (%)  $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{NOZr}$  (766.98) 计算值 : C, 64.21; H, 5.13; N, 1.83. 实测值: C, 63.99; H, 5.57; N, 1.89.]

15 NMR 数据表明了 $-\text{CF}_3$ 基团( $\text{R}^{11}$ )与苺基之间的  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{F}-\text{C}$  相互作用。NMR 结果表明, 在聚合过程中,  $-\text{CF}_3$ 基团与聚合物链之间也发生了弱的分子内相互吸力(例如  $\text{C}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}$ )。这样的弱的非共价相互作用可以有利地用来影响催化剂的反应性, 稳定反应性中间体和控制聚合物性质(例如立体选择性)。例如, 这些类型分子内弱的非共价相互吸力

在聚合过程中能够抑制 H-传递和链终止过程，并且还可以获得高立体选择性的聚合物。

### 实施例 7

实施例 7 描述了催化剂 4 的合成：



5

### 催化剂 4

在  $-78^{\circ}\text{C}$ ，将中间体 3 (0.214g, 0.43mmol) 在戊烷/乙醚 (5:1) 中的溶液缓慢地加到  $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (0.178g, 0.43mmol) 在戊烷/乙醚 (5:1) 内的搅拌着的溶液中。将所得混合物温热至室温，搅拌 12 小时，期间形成了溶液。将该溶液过滤，真空除去挥发性物质。将所得粗黑红色结晶固体从戊烷中重结晶，获得了催化剂 4，为黑红色晶体。产量：0.18g, 57%。

### 催化剂 4:

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.34 (s, 9H, 5-Bu), 1.77 (s, 9H, 3-Bu), 4.00 (dq,  $J = 8.4$  Hz,  $^1\text{H}_{\text{HF}} = 1.2$  Hz, 2H,  $\text{H}^{20}$  和  $\text{H}^{21}$ ), 4.04 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H,  $\text{H}^{20}$  和  $\text{H}^{21}$ ), 6.25 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H, *p*-Ph), 6.32 (t,  $J = 7.1$  Hz, 4H, *m*-Ph), 6.42 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^{10}$ ), 6.44 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H, *o*-Ph), 6.66 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7.21 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^8$ ), 7.40 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.60 (s, 1H,  $\text{H}^{13}$ ), 7.70 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ), 8.12 (s, 1H,  $\text{H}^{15}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  31.08 (3- $\text{CMe}_3$ ), 31.73 (5- $\text{CMe}_3$ ), 34.70 和 35.71 ( $\text{CMe}_3$ ), 96.19 (q,  $^2\text{H}_{\text{CF}} = 5.3$  Hz ( $J_{\text{CH}} = 138.9$  Hz),  $\text{C}^{20}$  和  $\text{C}^{21}$ ), 116.58 ( $\text{C}^{10}$ ), 122.84 (br,  $\text{C}^{13}$ ), 123.19 (br,  $\text{C}^{15}$ ), 123.40 ( $\text{C}^6$ ), 124.07 (*p*-Ph), 124.38 ( $\text{C}^6$ ), 127.48 ( $\text{C}^4$ ), 127.57 (*m*-Ph), 131.13 和 137.23 (q,  $J_{\text{CF}} = 32.5$  和 30.2 Hz,  $\text{C}^{18}$  和  $\text{C}^{19}$ ), 130.51 (*o*-Ph), 137.57 (*i*-Ph), 139.28 ( $\text{C}^9$ ), 193.37 ( $\text{C}^{17}$ );  $^4\text{F}$  碳: 127.29, 136.99, 143.08, 144.85, 156.83, 156.89, 161.35.  $^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -56.45 ( $\text{F}^{19}$ ), -62.60 ( $\text{F}^{18}$ ). 元素分析 (%)  $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{NOTi}$  (723.66) 计算值: C, 68.05; H, 5.43; N, 1.93. 实测值: C, 68.08; H, 5.58; N, 2.09.]

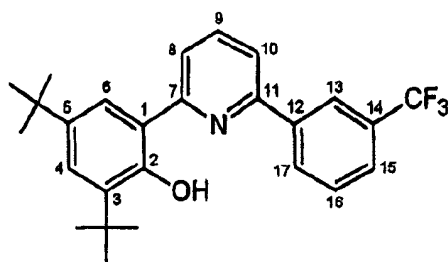
15 NMR 数据表明了  $-\text{CF}_3$  基团 ( $\text{R}^{11}$ ) 与苺基之间的  $\text{C}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}$  相互作用。NMR 结果表明，在聚合过程中， $-\text{CF}_3$  基团与聚合物链之间也发生了



弱的分子内相互吸力(例如 C-F...H-C)。这样的弱的非共价相互作用可以有利地用来影响催化剂的反应性, 稳定反应性中间体和控制聚合物性质(例如立体选择性)。例如, 这些类型分子内弱的非共价相互吸力在聚合过程中能够抑制 H-传递和链终止过程, 并且还可以获得高立体选择性的聚合物。

#### 5 实施例 8

实施例 8 描述了中间体 4 的合成:



中间体 4

10 按照上述制备中 FE (30ml) 中的混合物搅拌 2 小时, 然后加入 1-N, N-二甲基氨基-3-(3'-三氟甲基苯基)-3-氧代-1-丙烯 (2.315g, 9.53mmol) 在 THF (30ml) 中的溶液。将所得混合物搅拌 12 小时, 在此期间形成了黑红色溶液。将 2M 乙酸铵在乙酸中的溶液 (30ml) 加到该溶液中, 通过蒸馏 2 小时来除去 THF, 将所得混合物加到 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100ml)

15 中。收集有机层, 用水洗涤以除去过量乙酸, 用饱和碳酸氢钠溶液中中和, 然后用盐水洗涤。将该有机层用无水硫酸镁干燥, 真空除去挥发物。然后如上面实施例 1 所述, 在 N<sub>2</sub> 气氛下于 230°C, 将所得红色油状物 (2.993g) 与熔化的氯化吡啶鎓 (11.760g, 102mmol) 反应 12 小时。将所得粗黄色固体用冷的正戊烷洗涤, 获得了中间体 4, 为黄色固体。

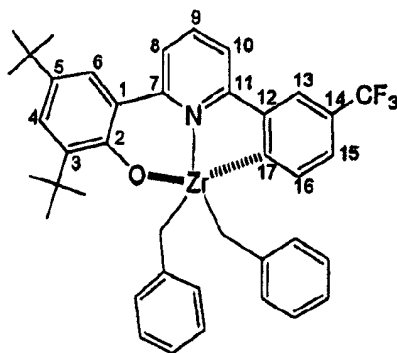
20 产量: 2.35g, 81%。

## 中间体 4:

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.38 (s, 9H, 5-'Bu), 1.50 (s, 9H, 3-'Bu), 7.44 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.64 (dd,  $J = 2.5$  Hz,  $J = 3.7$  Hz, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7.67–7.69 (m, 2H,  $\text{H}^4$  和  $\text{H}^{16}$ ), 7.73 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{H}^{15}$ ), 7.91–7.95 (m, 2H,  $\text{H}^8$  和  $\text{H}^{10}$ ), 8.16–8.18 (s 和 d, 2H,  $\text{H}^{13}$  和  $\text{H}^{17}$ ), 14.36 (s, 1H, OH).  $^{13}\text{C NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  29.62 (3- $\text{CMe}_3$ ), 31.62 (5- $\text{CMe}_3$ ), 34.39 和 35.37 ( $\text{CMe}_3$ ), 118.32 ( $\text{C}^9$ ), 119.18 和 138.61 ( $\text{C}^8$  和  $\text{C}^{10}$ ), 121.14 ( $\text{C}^4$ ), 123.79 和 126.02 (m,  $\text{C}^{13}$  和  $\text{C}^{15}$ ), 126.55 ( $\text{C}^6$ ), 129.76 和 130.33 ( $\text{C}^{16}$  和  $\text{C}^{17}$ ), 131.47 (q,  $J_{\text{CF}} = 32.3$  Hz,  $\text{CF}_3$ );  $4^\circ$  碳: 117.97, 137.76, 139.15, 140.10, 153.01, 156.63, 159.42.  $^{19}\text{F NMR}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -63.15. EI-MS (+ve, m/z): 427 [ $\text{M}^+$ ].

## 实施例 9

实施例 9 描述了催化剂 5 的合成:



5

## 催化剂 5

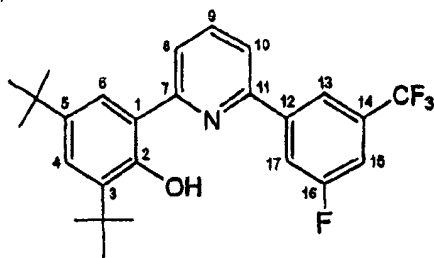
在  $-78^\circ\text{C}$ , 将中间体 4 (0.251g, 0.59mmol) 在戊烷/乙醚 (5:1) 中的溶液缓慢地加到  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  (0.270g, 0.59mmol) 在戊烷/乙醚 (5:1) 内的搅拌着的溶液中。将该反应混合物温热至室温, 搅拌 12 小时, 在此期间形成溶液。把该溶液过滤, 浓缩至大约 10ml, 然后在  $-15^\circ\text{C}$  贮存 2-3 天, 生成粗橙红色结晶固体。从戊烷中重结晶, 生成了催化剂 5, 为大的橙红色晶体。产率: 0.23g, 60%。

催化剂 5: 催化剂 5 的 X-射线晶体结构 (附图 7) 表明苄基互为顺式

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.36 (s, 9H, 5-Bu), 1.58 (s, 9H, 3-Bu), 2.27 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.49 (d,  $J = 9.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.64 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H,  $p\text{-Ph}$ ), 6.71 (d,  $J = 7.2$ , 4H,  $o\text{-Ph}$ ), 6.80 (m, 5H,  $m\text{-Ph}$  和  $\text{H}^{10}$ ), 6.86 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7.20 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^8$ ), 7.39 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.41 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^{15}$ ), 7.63 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.70 (s, 1H,  $\text{H}^{13}$ ), 7.79 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^{16}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  30.64 (3- $\text{CMe}_3$ ), 32.13 (5- $\text{CMe}_3$ ), 34.93 和 35.85 ( $\text{CMe}_3$ ), 66.33 ( $J_{\text{CH}} = 135.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 117.22 ( $\text{C}^{10}$ ), 120.04 (m,  $\text{C}^{13}$ ), 124.10 ( $p\text{-Ph}$  和  $\text{C}^8$ ), 124.93 (m,  $\text{C}^{15}$ ), 125.71 ( $\text{C}^6$ ), 127.12 ( $\text{C}^4$ ), 129.55 ( $o\text{-Ph}$ ), 130.04 (q,  $J_{\text{CF}} = 31.7$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 131.13 ( $m\text{-Ph}$ ), 136.11 ( $\text{C}^{16}$ ), 140.35 ( $\text{C}^9$ ), 138.61 ( $i\text{-Ph}$ ), 194.65 ( $\text{C}^{17}$ );  $4^\circ$  碳: 126.89, 137.01, 142.47, 144.42, 155.75, 159.25, 163.53.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -62.27. 元素分析(%)  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{NOZr}$  (698.98) 计算值: C, 68.73; H, 5.77; N, 2.00. 实测值: C, 68.21; H, 5.68; N, 2.02.

### 实施例 10

实施例 10 描述中间体 5 的合成:



5

### 中间体 5

按照上述制备中间体 1 的方法, 在室温于氮气气氛下, 将 3, 5-二叔丁基-2-甲氧基苯乙酮 (2.99g, 11.40mmol) 与叔丁醇钾 (2.56g, 22.80mmol) 在 THF 中的混合物搅拌 2 小时, 然后加入 1-N, N-二甲基氨基-3-(3'-三氟甲基苯基)-3-氧代-1-丙烯 (2.94g, 11.30mmol) 在 THF (30ml) 中的溶液。在室温, 将所得混合物搅拌 12 小时, 在此期间形成了黑红色溶液。将 2M 乙酸铵在乙酸中的溶液 (30ml) 加到该溶液中, 通过蒸馏 2 小时来除去 THF, 然后将所得混合物加到  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100ml) 中。收集有机层, 用水洗涤以除去过量乙酸, 用饱和碳酸氢钠溶液中和, 然后用盐水洗涤。将该有机层用无水硫酸镁干燥, 真空除去挥发物。然后如上面实施例 1 所述, 在  $\text{N}_2$  气氛下于  $230^\circ\text{C}$ , 将所得红色油状物 (2.635g) 与熔化的氯化吡啶鎓 (6.63g, 57.40mmol) 反应 12 小时。将所得粗黄色固体用冷的正戊烷洗涤, 获得了中间体 5, 为黄色固体。产量: 1.74g, 68%。

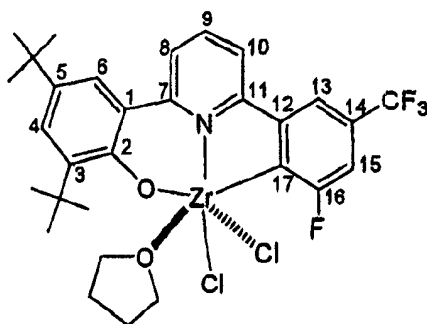
15

## 中间体 5:

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.37 (s, 9H, 5- $^t\text{Bu}$ ), 1.50 (s, 9H, 3- $^t\text{Bu}$ ), 7.43 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^{15}$ ), 7.45 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.63 (m, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7.68 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ), 7.86 (d,  $J = 9.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^{17}$ ), 7.95 (m, 2H,  $\text{H}^8$  和  $\text{H}^{10}$ ), 7.97 (s, 1H,  $\text{H}^{13}$ ), 14.06 (s, 1H, OH).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  29.76 (3- $\text{CMe}_3$ ), 31.72 (5- $\text{CMe}_3$ ), 34.55 和 35.53 ( $\text{CMe}_3$ ), 113.70 (dq,  $^2J_{\text{CF}} = 24.8$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 3.5$  Hz,  $\text{C}^{15}$ ), 117.52 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 22.7$  Hz,  $\text{C}^{17}$ ), 118.57 ( $\text{C}^9$ ), 119.71 (m,  $^3J_{\text{CF}} = 3.7$  Hz,  $\text{C}^{13}$ ), 120.05 和 138.89 ( $\text{C}^8$  和  $\text{C}^{10}$ ), 121.36 ( $\text{C}^4$ ), 126.90 ( $\text{C}^6$ ), 133.50 (m,  $\text{CF}_3$ ), 163.23 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 250.0$  Hz,  $\text{C}^{16}$ );  $^4\text{p}$  碳:  $\delta$  118.07, 138.03, 140.45, 141.90, 141.96, 151.97, 156.63, 159.83.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  -63.29 ( $\text{CF}_3$ ), -109.75 ( $\text{F}^{16}$ ). FAB-MS (+ve, m/z): 445 [ $\text{M}^+$ ].

## 实施例 11

实施例 11 描述了催化剂 6 的合成:



5

## 催化剂 6

在  $-78^\circ\text{C}$ , 将中间体 5 (0.200g, 0.45mmol) 在甲苯/THF (5:1) 中的溶液缓慢加到  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{Cl}_2(\text{OEt}_2)]$  (二氧杂环己烷) $_{0.5}$  (0.208g, 0.45mmol) 在甲苯/THF (5:1) 内的溶液中。将该反应混合物温热至室温, 搅拌 12 小时, 在此期间形成了黄色溶液。将该溶液过滤, 浓缩至大约 10 ml, 然后在  $-78^\circ\text{C}$  贮存 2-3 天, 生成了粗黄色固体。将该固体分离, 从甲苯中重结晶, 获得了催化剂 6, 为橙色晶体。产量: 0.25g, 78%。

### 催化剂 6:

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.83 (br, 4H, thf), 1.32 (s, 9H, 5-'Bu), 1.68 (s, 9H, 3-'Bu), 3.46 (br, 4H, thf), 6.84 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H,  $\text{H}^{10}$ ), 6.99 (t,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^9$ ), 7.19 (d,  $^3J_{\text{HF}} = 4.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^{15}$ ), 7.34 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $\text{H}^8$ ), 7.48 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^6$ ), 7.56 (s, 1H,  $\text{H}^{13}$ ), 7.68 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H,  $\text{H}^4$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  25.33 (thf), 30.68 (3-CMe<sub>3</sub>), 32.02 (5-CMe<sub>3</sub>), 35.06 和 36.05 (CMe<sub>3</sub>), 73.87 (thf), 113.55 (dq,  $^2J_{\text{CF}} = 31.9$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 3.6$  Hz,  $\text{C}^{15}$ ), 117.15 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 3.3$  Hz,  $\text{C}^{13}$ ), 118.36 ( $\text{C}^{10}$ ), 124.22 ( $\text{C}^8$ ), 125.06 ( $\text{C}^6$ ), 127.98 ( $\text{C}^4$ ), 133.08 (m, CF<sub>3</sub>), 141.17 ( $\text{C}^9$ ), 147.68 (d,  $J_{\text{CF}} = 21.4$  Hz,  $\text{C}^{16}$ ); 4° 碳, 138.71, 144.07, 155.45, 158.87, 162.52, 166.33, 167.89, 170.04, 170.46.  $^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -62.37 (CF<sub>3</sub>), -84.01 ( $\text{F}^{16}$ ). 元素分析 (%) C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>F<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (679.126) 计算值: C, 53.17; H, 4.91; N, 2.07. 实测值: C, 49.43; H, 4.89; N, 2.03.

### 实施例 12

实施例 12 描述了催化剂 3 与活化剂三(五氟苯基)硼 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 的反应。

在 NMR 管内, 将催化剂 3 与 1 当量 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 在 CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和 d<sub>8</sub>-THF 中反应。如附图 8 所示, 一个亚甲基质子的宽的高场  $^1\text{H}$  双峰和邻近 CF<sub>3</sub> 基团的低场  $^{19}\text{F}$  共振分别由于  $^{19}\text{F}$  和  $^1\text{H}$  核的去耦合而部分地变尖锐。这表明 ZrCH<sub>2</sub> 基团的  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 光谱 (400 MHz) 在 76.9 ppm ( $^2J_{\text{CF}} = 4\text{Hz}$ ) 处含有稍宽但可分辨的四重峰信号。该 NMR 光谱显示形成了 <sup>2</sup>-苄基阳离子, 据推测 d<sub>8</sub>-THF 配位体稳定了 <sup>2</sup>-苄基阳离子。

### 实施例 13

实施例 13 描述了使用催化剂 1 作为催化剂和 MAO 作为活化剂的乙烯聚合的结果。

在装配有磁性搅拌棒的 100 mL 玻璃反应器内, 在甲苯中于 1 atm 的乙烯过压下进行乙烯聚合。将催化剂 1 (5.8mg, 9.193 mmol) 和甲苯 (20ml) 加到该反应器中, 并搅拌以形成溶液。将该反应器浸入 23°C 的液体浴中 30 分钟, 加入甲基铝噻烷 (MAO) (9.19mmol, 1000 当量) 的甲苯溶液。通过用乙烯气体吹扫 5 分钟来引发聚合反应, 在 23°C 将反应器在 1 个大气压 (atm.) 的乙烯气氛下保持 10 分钟。停止乙烯气体进料, 通过加入 HCl 酸化的甲醇 (40ml) 来终止聚合反应。通过过滤收集所得固体聚合物, 用酸化的甲醇洗涤, 在 60°C 真空干燥 12 小时, 获

得了 0.013 g 聚合物。熔点: 128°C。催化剂 1 的计算活性为 11.7  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 。

#### 实施例 14

如上面实施例 13 所述, 在 23°C 使用催化剂 3 (5.3mg, 6.91 $\mu\text{mol}$ )  
5 和 MAO (6.91mmol; 1000 当量) 进行乙烯聚合反应 10 分钟, 获得了  
0.130 g 聚合物。熔点: 131°C。催化剂 3 的计算活性为 113  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 。

#### 实施例 15

如上面实施例 13 所述, 在 -3°C 使用催化剂 3 (7.2mg, 9.39 $\mu\text{mol}$ )  
10 和 MAO (9.39mmol; 1000 当量) 进行乙烯聚合反应 10 分钟, 获得了  
0.403 g 聚合物。熔点: 130°C。催化剂 3 的计算活性为 285  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 。

#### 实施例 16

如上面实施例 13 所述, 在 50°C 使用催化剂 3 (5.5mg, 7.17 $\mu\text{mol}$ )  
15 和 MAO (7.17mmol; 1000 当量) 进行乙烯聚合反应 10 分钟, 获得了  
0.130 g 聚合物。熔点: 132°C。催化剂 3 的计算活性为 109  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 。

#### 实施例 17

如上面实施例 13 所述, 在 23°C 使用催化剂 3 (5.3mg, 6.91 $\mu\text{mol}$ )  
20 和 MAO (13.8mmol; 2000 当量) 进行乙烯聚合反应 10 分钟, 获得了  
0.914 g 聚合物。熔点: 131°C。催化剂 3 的计算活性为 793  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 。

#### 实施例 18

如上面实施例 13 所述, 在 23°C 使用催化剂 5 (4.7mg, 6.72 $\mu\text{mol}$ )  
25 和 MAO (6.72mmol; 1000 当量) 进行乙烯聚合反应 10 分钟, 获得了  
0.006 g 聚合物。催化剂 5 的计算活性为 4  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 。

#### 实施例 19

如上面实施例 13 所述, 在 23°C 使用催化剂 6 (7.1mg, 10.31 $\mu\text{mol}$ )  
和 MAO (10.31mmol; 1000 当量) 进行乙烯聚合反应 10 分钟, 获得了  
30 1.022 g 聚合物。熔点: 125°C。催化剂 7 的计算活性为 595  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 。

#### 实施例 20

如上面实施例 13 所述, 在 24°C 使用催化剂 3 (5.2mg, 7.18 $\mu$ mol) 和 MAO (7.18mmol; 1000 当量) 进行乙烯聚合反应 2 分钟, 获得了 0.396 g 聚合物。熔点: 134°C。催化剂 4 的计算活性为 1654  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 。

#### 实施例 21

5 如上面实施例 13 所述, 在 0°C 使用催化剂 4 (5.4mg, 7.46 $\mu$ mol) 和 MAO (7.46mmol; 1000 当量) 进行乙烯聚合反应 2 分钟, 获得了 0.434 g 聚合物。熔点: 136°C。催化剂 4 的计算活性为 1744  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 。

#### 实施例 22

10 如上面实施例 13 所述, 在 50°C 使用催化剂 4 (5.0mg, 6.91 $\mu$ mol) 和 MAO (6.91mmol; 1000 当量) 进行乙烯聚合反应 2 分钟, 获得了 0.209 g 聚合物。熔点: 133°C。催化剂 4 的计算活性为 907  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{atm}^{-1}$ 。

#### 实施例 23

实施例 23 描述了使用由催化剂 1 和 MAO 制备的催化剂进行 1-己烯聚合的结果。

15 在装配有磁性搅拌棒的 100 mL 玻璃反应器内, 在甲苯中于 1atm 压力下进行 1-己烯的聚合反应。将催化剂 1 (5.0mg, 7.92 $\mu$ mol) 和甲苯 (20ml) 加到该反应器中, 并搅拌以形成溶液。将甲基铝噁烷 (MAO) (7.92mmol; 1000 当量) 的甲苯溶液加到该反应器中并搅拌。将反应器浸入 23°C 的液体浴中 10 分钟, 将纯净的 1-己烯 (5ml) 加到反应器中,  
20 进行 5 小时聚合。然后通过加入 HCl 酸化的甲醇 (40mL) 来终止聚合反应。将所得聚合物用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取, 用甲醇沉淀, 然后真空干燥 12 小时, 获得了 0.246 g 聚合物。催化剂 1 的计算活性为 6.2  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。

#### 实施例 24

25 如上面实施例 23 所述, 使用催化剂 3 (5.5mg, 7.17 $\mu$ mol) 和 MAO (7.92mmol; 1000 当量) 在 23°C 将 1-己烯进行 5 小时的聚合反应, 获得了 0.387 g 聚合物。催化剂 3 的计算活性为 10.8  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。

#### 实施例 25

30 如上面实施例 23 所述, 使用催化剂 3 (6.7mg, 8.74  $\mu$ mol) 和 MAO (8.74mmol; 1000 当量) 在 0°C 将 1-己烯进行 5 小时的聚合反应, 获得了 0.119 g 聚合物。催化剂 3 的计算活性为 2.7  $\text{gmmol}^{-1}\text{h}^{-1}$ 。

正如从上面的一般描述和具体实施方案中明显看到的那样，尽管本发明的形式已得到说明和描述，但在不背离本发明范围和实质的前提下，可以对之进行各种各样的修改。因此，本发明并非受限于此。

本文引用了很多参考文献，其全部公开内容此中引用作为参考。

5



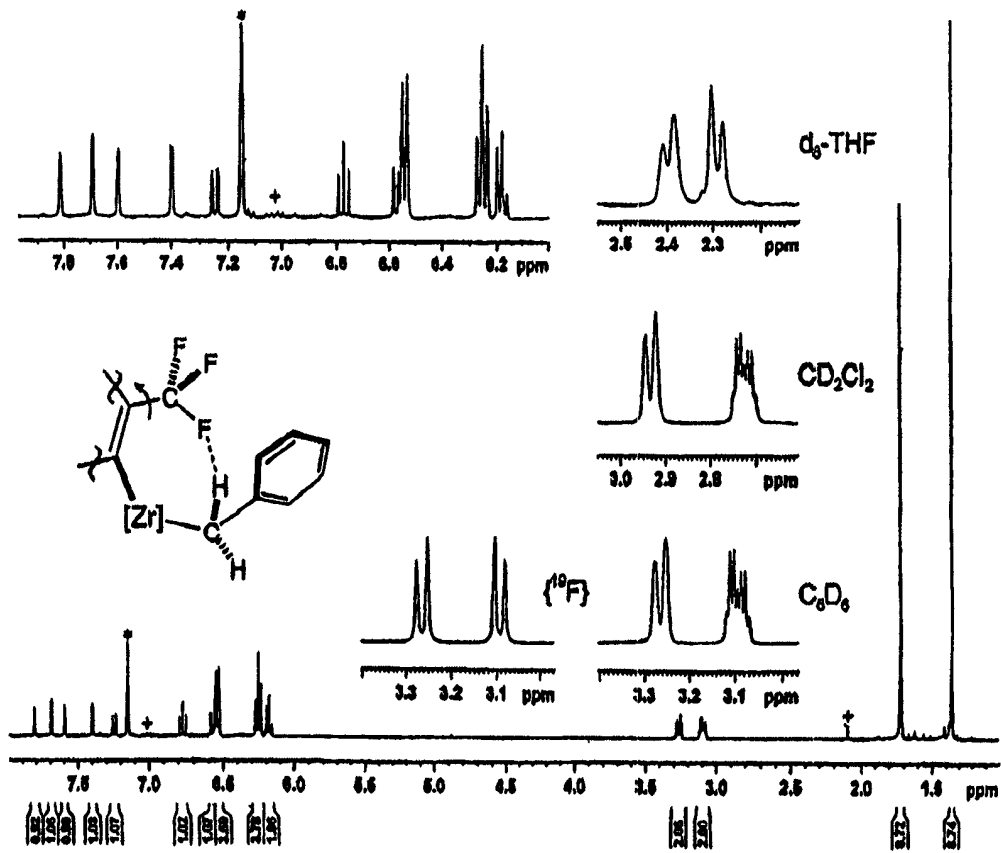


图 1

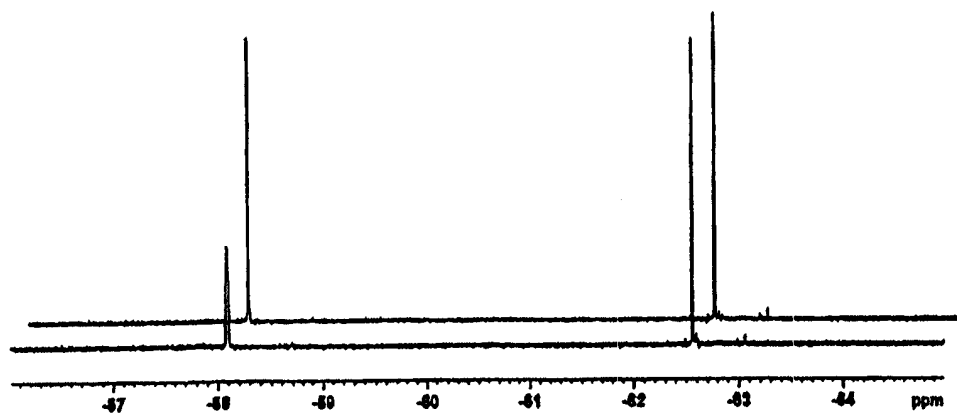


图 2

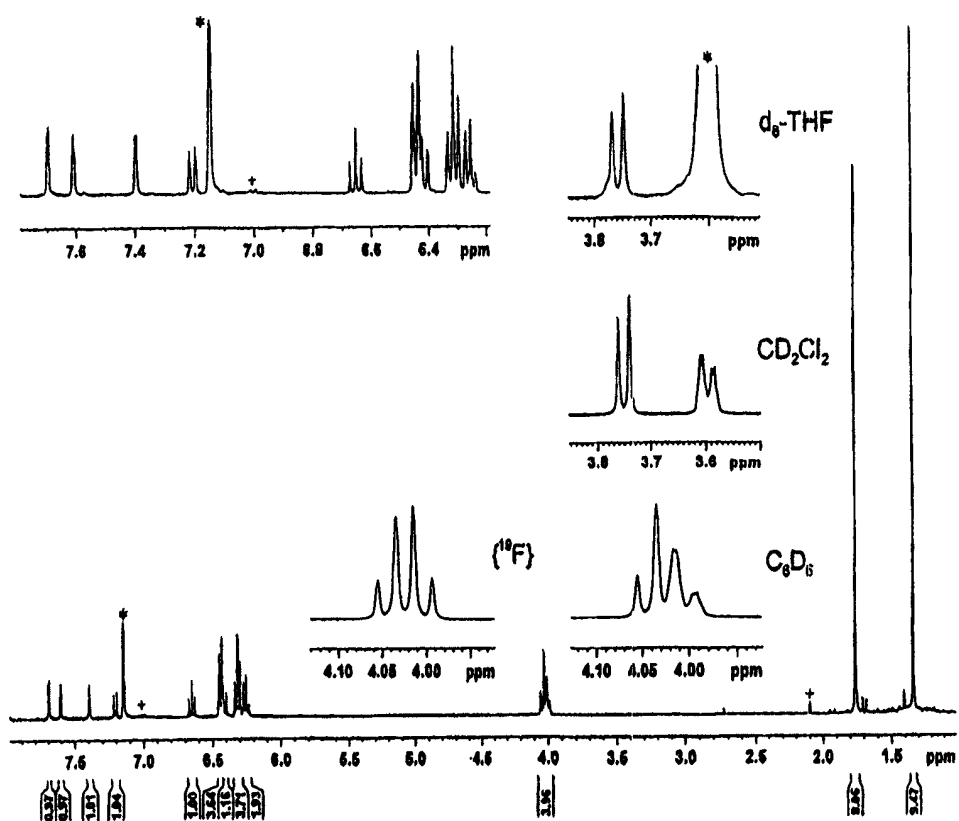


图 3

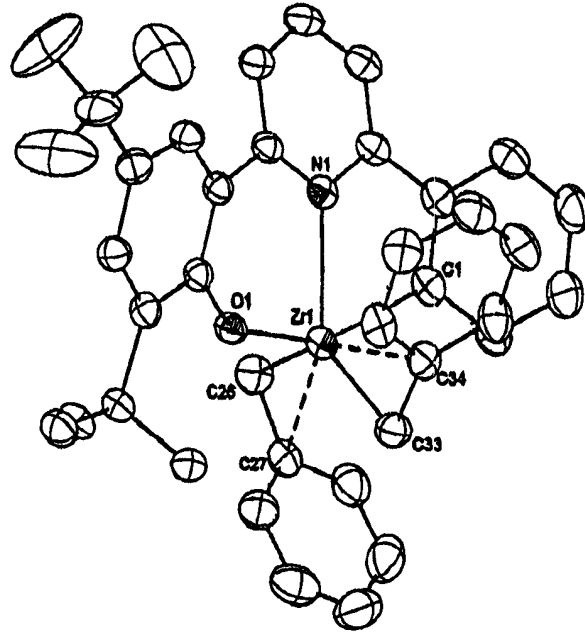


图 4

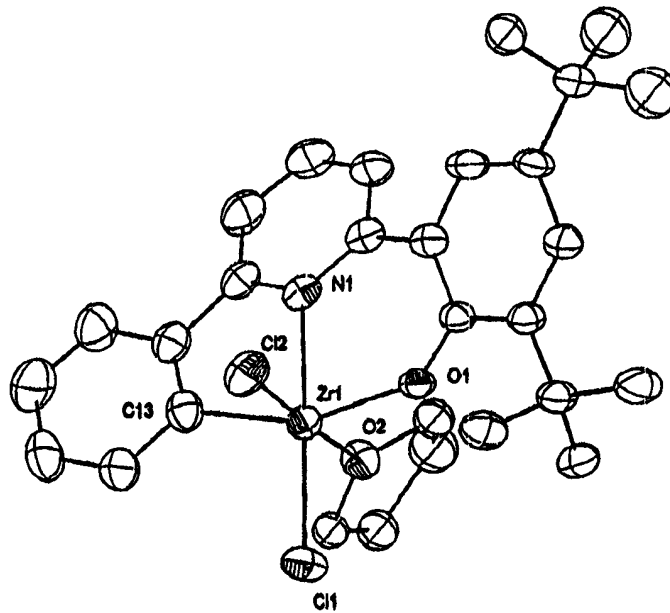


图 5

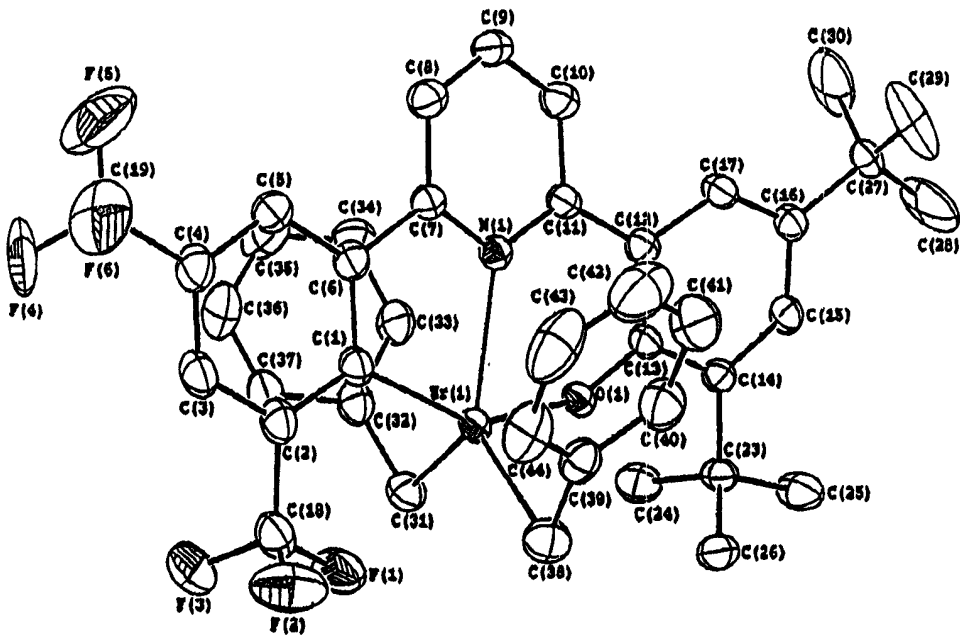


图 6

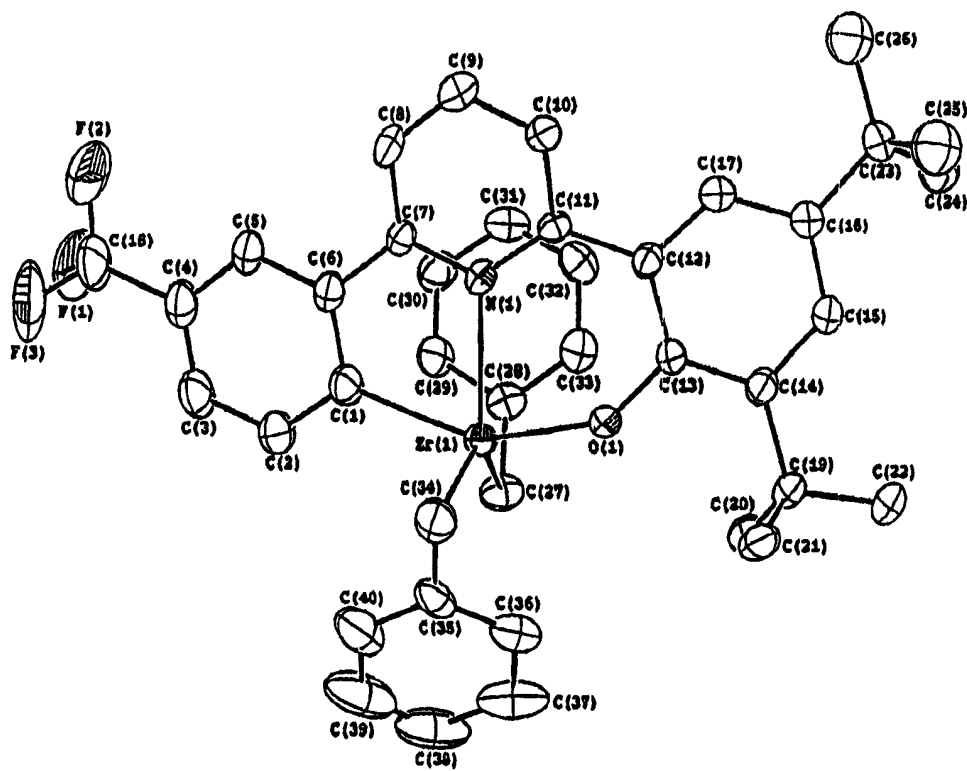


图 7

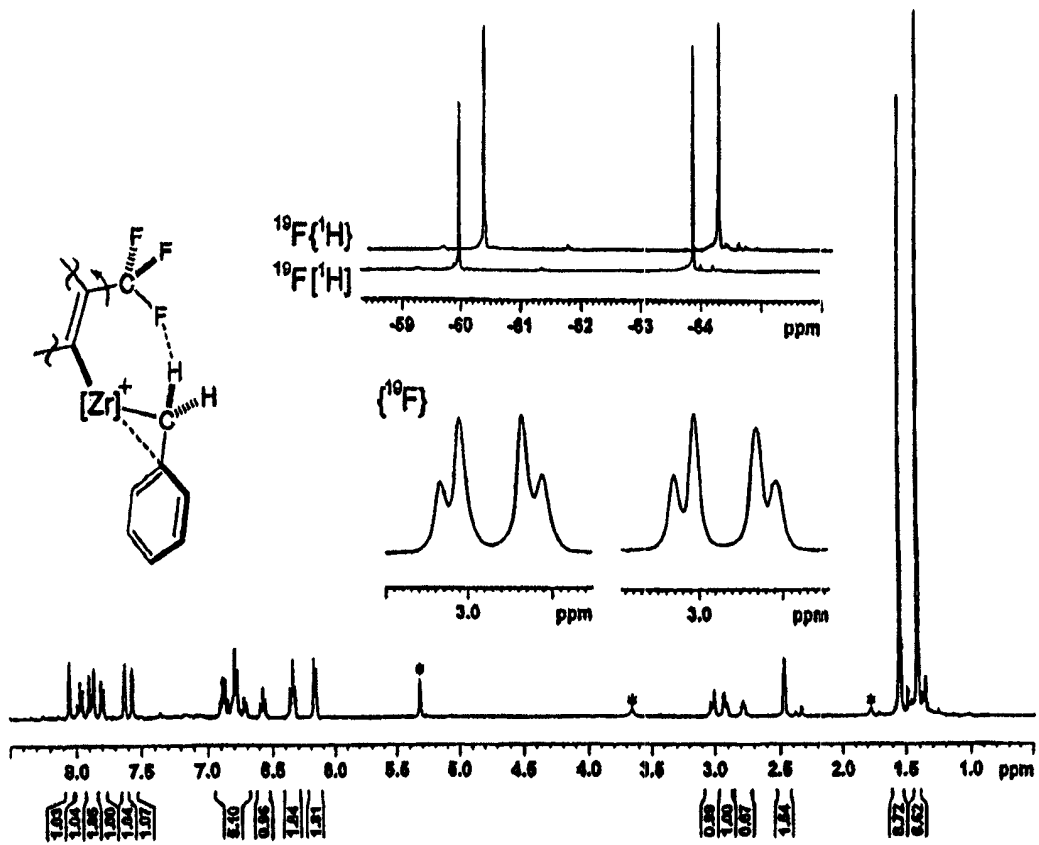


图 8