

[19]中华人民共和国国家知识产权局

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

C07F 5/02

C07F 5/06 C08F 10/00

C08F 4/603

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01801063.6

[43] 公开日 2002 年 8 月 28 日

[11] 公开号 CN 1366528A

[22] 申请日 2001.2.12 [21] 申请号 01801063.6

[30] 优先权

[32]2000.2.24 [33]EP [31]00200649.2

[86] 国际申请 PCT/EP01/01467 2001.2.12

[87] 国际公布 WO01/62764 英 2001.8.30

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.24

[71] 申请人 巴塞尔技术有限公司

地址 荷兰胡夫多普

[72] 发明人 L·雷斯科尼

S·圭多蒂

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

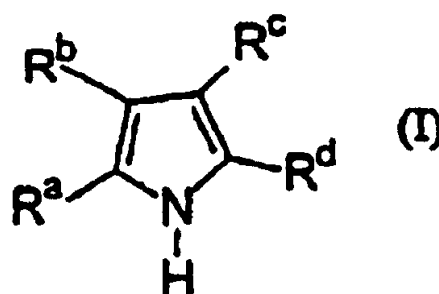
代理人 钟守期

权利要求书 8 页 说明书 42 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 可用作烯烃聚合的助催化剂的有机金属化合物

[57] 摘要

可由 a) 与 b) 之间的反应获得的有机金属化合物, 其中 a) 为具有右式(I)的化合物, 其中 R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup> 和 R<sup>d</sup> 为彼此相同或不同的烃基, b) 为具有式(II): MtR<sup>1</sup><sub>3</sub> 的路易斯酸, 其中: Mt 属于元素周期表(IUPAC) 第 13 族的金属; 各 R<sup>1</sup> 相互之间相同或不同, 选自卤素、卤代 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基和卤代 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷芳基; 两个 R<sup>1</sup> 基团也可与所述金属 Mt 形成一个稠合环。这些化合物可用作烯烃聚合的助催化剂。

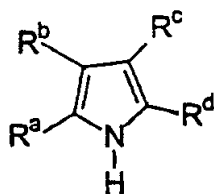


ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种可通过使以下的 a) 与 b) 接触获得的有机金属化合物:

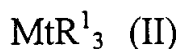
a) 具有下式(I)的化合物:



(I)

5 式中  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  和  $R^d$  彼此相同或不同, 选自氢、卤素、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1$ - $C_{10}$  的烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  的芳基烷基以及  $C_7$ - $C_{20}$  的烷基芳基, 任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻取代基  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  和  $R^d$  形成了一个或多个可带有取代基的  $C_4$ - $C_7$  环, 任选包含 O、S、N、P 或 Si 原子; 和

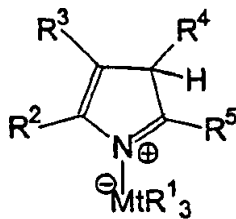
10 b) 具有式(II)的路易斯酸



式中 Mt 为元素周期表(IUPAC)的第 13 族的金属;  $R^1$  彼此相同或不同, 选自卤素、卤代  $C_6$ - $C_{20}$  的芳基以及卤代  $C_7$ - $C_{20}$  的烷基芳基; 两个  $R^1$  基团也可与金属 Mt 形成一个稠合环。

15 2. 权利要求 1 的有机金属化合物, 其中 Mt 为 B 或 Al; 所述取代基  $R^1$  选自氟基、 $C_6F_5$ 、 $C_6F_4H$ 、 $C_6F_3H_2$ 、 $C_6H_3(CF_3)_2$ 、全氟代联苯基、七氟代萘基、六氟代萘基以及五氟代萘基。

3. 权利要求 1 或 2 的有机金属化合物, 所述有机金属化合物具有式(III):



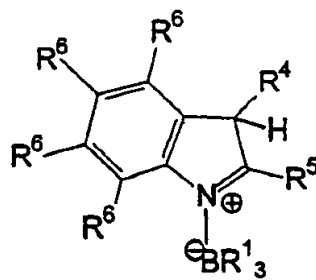
(III)

式中 Mt 属于元素周期表(IUPAC)的第 13 族的金属;  $R^1$  彼此相同或不同, 选自卤素、卤代  $C_6-C_{20}$  的芳基以及卤代  $C_7-C_{20}$  的烷基芳基; 两个  $R^1$  基团也可与金属 Mt 形成一个稠合环;

5 取代基  $R^5$ 、 $R^4$ 、 $R^3$  和  $R^2$  彼此相同或不同, 选自氢、卤素、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{10}$  的烷基、 $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的芳基烷基以及  $C_7-C_{20}$  的烷基芳基, 任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻取代基  $R^2-R^5$  形成了一个或多个  $C_4-C_7$  的环, 任选包含 O、S、N、P 或 Si, 条件是  $R^5$ 、 $R^4$ 、 $R^3$  和  $R^2$  中的至少一个不是氢。

10 4. 权利要求 3 的有机金属化合物, 其中 Mt 为 B 或 Al; 所述取代基  $R^1$  彼此相同或不同, 选自氟基、 $C_6F_5$ 、 $C_6F_4H$ 、 $C_6F_3H_2$ 、 $C_6H_3(CF_3)_2$ 、全氟代联苯基、七氟代萘基、六氟代萘基以及五氟代萘基; 至少一个取代基  $R^5$  和  $R^4$  为  $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的芳基烷基以及  $C_7-C_{20}$  的烷基芳基, 任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者它们可一起形成可带有取代基的  $C_5-C_7$  的芳环, 任选包含 O、S、N 或 P 原子。

15 5. 权利要求 3 或 4 的有机金属化合物, 所述有机金属化合物具有式(V):



(V)

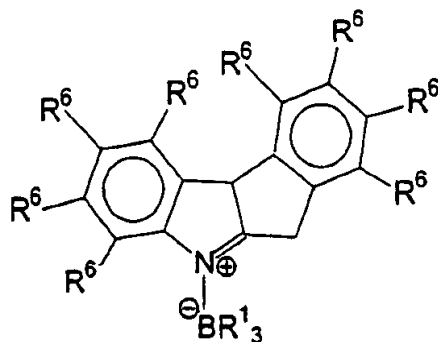
式中

B 为硼原子;

20 取代基  $R^1$ 、 $R^3$  和  $R^2$  具有权利要求 3 或 4 中定义的含义并且取代基  $R^6$  彼此相同或不同, 选自氢、卤素、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{10}$  的烷基、 $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的芳基烷基以及  $C_7-C_{20}$  的烷基芳基, 任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻取

代基  $R^6$  形成了一个或多个可带有取代基的  $C_4-C_7$  环, 任选包含 O、S、N、P 或 Si 原子。

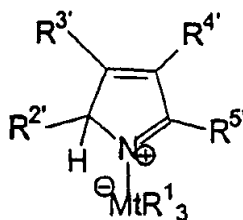
6. 权利要求 3 或 4 的有机金属化合物, 所述有机金属化合物具有式(VI):



(VI)

5 式中的取代基  $R^1$  和  $R^6$  具有权利要求 5 中定义的含义。

7. 权利要求 1 或 2 的有机金属化合物, 所述有机金属化合物具有式(IV):



(IV)

式中

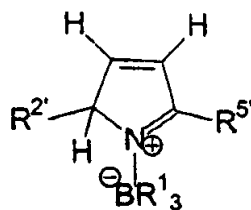
Mt 和  $R^1$  如权利要求 1 或 2 中的定义;

10 取代基  $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$  和  $R^{5'}$  彼此相同或不同, 选自氢、卤素、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{10}$  的烷基、 $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的芳基烷基以及  $C_7-C_{20}$  的烷基芳基, 任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻取代基  $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$  和  $R^{5'}$  形成了一个或多个可带有取代基的  $C_4-C_7$  的环, 任选包含 O、S、N、P 或 Si 原子; 所述环可为脂族的或者任选可包含双键, 条件是所述环为非芳族环。

8. 权利要求 7 的有机金属化合物, 其中所述取代基  $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$  和  $R^{5'}$  彼此相同或不同, 选自氢、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{10}$

的烷基，任选包含 O、S、N、P 或 Si 原子，或者两个或多个相邻取代基  $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$  和  $R^{5'}$  形成了一个或多个可带有取代基的  $C_4-C_7$  的环，任选包含 O、S、N、P 或 Si 原子；所述环可为脂族环或者任选可包含双键，条件是所述环为非芳族环。

- 5 9. 权利要求 8 或 9 的有机金属化合物，所述有机金属化合物具有式(VIII)：



(VII)

式中

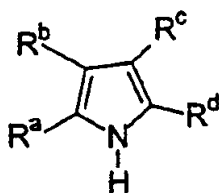
取代基  $R^1$  具有权利要求 1 或 2 中描述的定义并且所述取代基  $R^{2'}$  和  $R^{5'}$  彼此相同或不同，为  $C_1-C_{20}$  的烷基。

- 10 10. 一种用于烯烃聚合的催化剂体系，所述催化剂体系包含可通过使以下(A)、(B)和(C)接触获得的产物：

(A)至少一种过渡金属的有机金属化合物，不包括甲基-pyrrolydil-二( $\eta$ -环戊二烯基)合锆，和

(B)通过使以下 a)与 b)接触获得的有机金属化合物：

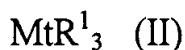
- 15 a)具有下式(I)的路易斯碱：



(I)

- 式中  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  和  $R^d$  彼此相同或不同，选自氢、卤素、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{10}$  的烷基、 $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的芳基烷基以及  $C_7-C_{20}$  的烷基芳基，任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子，或者两个或多个相邻取代基  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  和  $R^d$  形成一个或多个可带有取代基的  $C_4-C_7$  的环，任选包含 O、S、N、P 或 Si 原子；和
- 20

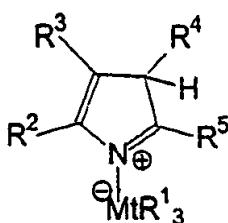
b)具有式(II)的路易斯酸



式中 Mt 为元素周期表(IUPAC)的第 13 族的金属;  $\text{R}^1$  彼此相同或不同, 选自卤素、卤代  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  的芳基以及卤代  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  的烷基芳基; 两个  $\text{R}^1$  基团也可与金属 Mt 形成一个稠合环; 以及

(C)任意的烷基化试剂。

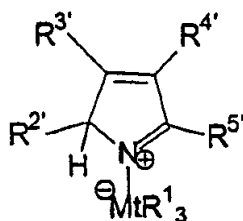
11. 权利要求 10 的催化剂体系, 其中所述有机金属化合物(B)具有式(III):



(III)

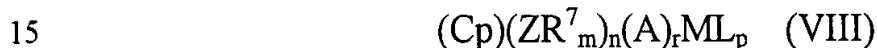
式中 Mt、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^3$  和  $\text{R}^2$  如权利要求 3 中的描述。

10 12. 权利要求 10 的催化剂体系, 其中所述有机金属化合物(B)具有式(IV):



式中 Mt、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$  和  $\text{R}^{5'}$  如权利要求 7 中的描述。

13. 权利要求 10-12 中任一项的催化剂体系, 其中所述过渡金属的有机金属催化剂化合物具有下式(VIII):



15 式中  $(\text{ZR}^7_m)_n$  为桥接 Cp 和 A 的二价桥键; Z 为 C、Si、Ge、N 或 P, 并且  $\text{R}^7$  彼此相同或不同, 为氢或直链或支链、饱和或不饱和的  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  的烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  的环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$  的芳基、 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  的烷基芳基或  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$  的芳基烷基或者两个  $\text{R}^7$  可形成脂族或芳族的  $\text{C}_4\text{-C}_7$  的环;

20 Cp 为取代或未取代的环戊二烯基, 任选被缩合成一个或多个取代

或未取代、饱和或不饱和的芳环，包含4到6个碳原子，任选包含一个或多个杂原子；

A为O、S、NR<sup>8</sup>、PR<sup>8</sup>，其中R<sup>8</sup>为氢、直链或支链、饱和或不饱和的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>的烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>的烷基芳基或C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>的芳基烷基，或者A的定义与Cp相同；

M为属于元素周期表(IUPAC版)的第3、4、5、6族或镧系或锕系的过渡金属；

取代基L彼此相同或不同，为单阴离子σ配体，选自氢、卤素、R<sup>9</sup>、OR<sup>9</sup>、OCOR<sup>9</sup>、SR<sup>9</sup>、NR<sub>2</sub><sup>9</sup>和PR<sub>2</sub><sup>9</sup>，其中R<sup>9</sup>为直链或支链、饱和或不饱和的C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>的烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>的烷基芳基或C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>的芳基烷基，任选包含一个或多个Si或Ge原子；优选所述取代基L为相同的基团；

m为1或2，更具体地说，当Z为N或P时其为1，以及当Z为C、Si或Ge时其为2；

n为0到4的整数；

r为0、1或2；当r为0时n为0；

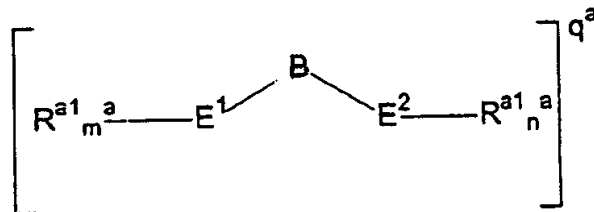
p为金属M的氧化态减去(r+1)的整数。

14. 权利要求10-12中任一项的催化剂体系，其中所述过渡金属的有机金属催化剂化合物具有下式(IX)或(X)：



其中M<sup>a</sup>为属于元素周期表(新的IUPAC标记)的第8、9、10或11族的金属；

L<sup>a</sup>为式(XI)的二齿或三齿配体：



(XI)

式中:

B 为连接  $E^1$  和  $E^2$  的  $C_1-C_{50}$  的桥键, 任选包含一个或多个属于周期表第 13-17 族的原子;

5  $E^1$  和  $E^2$  彼此相同或不同, 为属于周期表第 15 或 16 族的元素并且与所述金属  $M^a$  键合;

10 取代基  $R^{a1}$  彼此相同或不同, 选自氢、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{20}$  的烷基、 $C_3-C_{20}$  的环烷基、 $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的烷基芳基以及  $C_7-C_{20}$  的芳基烷基, 任选包含一个或多个属于周期表的第 13-17 族的原子(例如 B、Al、Si、Ge、N、P、O、S、F 和 Cl 原子); 或者两个  $R^{a1}$  取代基连接到相同的原子  $E^1$  或  $E^2$  上形成了饱和、不饱和或芳族  $C_4-C_7$  的环, 并具有 4 到 20 个碳原子;

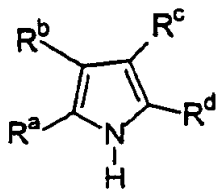
$m^a$  和  $n^a$  可独立地为 0、1 或 2, 依赖于  $E^1$  或  $E^2$  的化合价以满足  $E^1$  或  $E^2$  的化合价数;  $q^a$  是二齿或三齿配体的电荷, 因此满足了  $M^aX_p^aX_s^a$  或  $M^aA^a$  的氧化态, 并且化合物(IX)或(X)整体为中性;

15  $X^a$  彼此相同或不同, 为选自氢、卤素、 $R^a$ 、 $OR^a$ 、 $OSO_2CF_3$ 、 $OCO$   $R^a$ 、 $SR^a$ 、 $-NR^{a_2}$  和  $PR^{a_2}$  基团的单阴离子  $\sigma$  配体, 其中  $R^a$  取代基为直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{20}$  的烷基、 $C_3-C_{20}$  的环烷基、 $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的烷基芳基以及  $C_7-C_{20}$  的芳基烷基, 任选包含一个或多个属于元素周期表(新的 IUPAC 标记)的第 13-17 族的原子, 例如 B、N、  
20 P、Al、Si、Ge、O、S 和 F 原子; 或者两个  $X^a$  基团形成了包含 3 到 20 个碳原子的金属环; 优选所述取代基  $X^a$  相同;

$p^a$  为 0 到 3 的整数, 因此最终化合物(IX)或(X)整体为中性; 并且  $A^a$  为  $\pi$ -烯丙基或  $\pi$ -苄基。

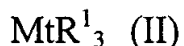
15 一种制备权利要求 2-9 中任一项的有机金属化合物的方法,  
25 所述方法包括以大致的化学计算量使具有式(I)的化合物:





(I)

式中  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  和  $R^d$  如权利要求 1 的定义  
与式(II)的路易斯酸反应的步骤:



式中 Mt 和  $R^1$  如权利要求 1 的定义。

- 5        16. 一种聚合一种或多种烯烃的方法，所述方法包括在存在如权利要求 10-14 中任一项所述的催化剂体系及聚合条件下，使一种或多种烯烃接触的步骤。

- 10        17. 权利要求 16 的方法，其中将乙烯均聚或将其与式  $\text{CH}_2=\text{CHR}'$  的共聚单体共聚，其中  $R'$  为直链、支链或环状的  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  的烷基或环烯烃。

18. 权利要求 17 的方法，其中将丙烯均聚。

19. 权利要求 17 的方法，所述方法用于制备乙烯与式  $\text{CH}_2=\text{CHR}''$  的  $\alpha$ -烯烃的弹体共聚物，其中  $R''$  为  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  的烷基，任选包含较小比例的衍生自多烯的单元。

# 说明书

可用作烯烃聚合的助催化剂的有机金属化合物

## 5 发明领域

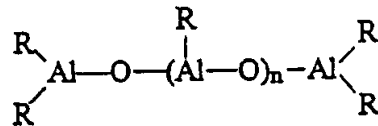
本发明涉及有机金属化合物以及用于烯烃聚合的包含这种有机金属化合物的催化剂体系。本发明也涉及在上述催化剂体系存在下实施烯烃聚合的方法。

## 10 先有技术公开

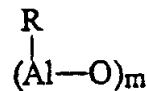
已知基于茂金属络合物的均相催化剂体系在烯烃聚合中具有活性；所述络合物必须由适合的助催化剂化合物活化。

用于均相茂金属烯烃聚合而研制的第一代助催化剂由氯化烷基铝( $\text{AlR}^s\text{Cl}$ )组成，其中优选取代基 R 为甲基或乙基；这些助催化剂显示了低的乙烯聚合活性水平以及可忽视的丙烯聚合活性。

第二代助催化剂体系包括烷基铝氧烷类型，通常由三烷基铝化合物与水按摩尔比 1:1 到 100:1 反应获得；这些铝氧烷是由下式代表的线性和/或环化合物的低聚物：



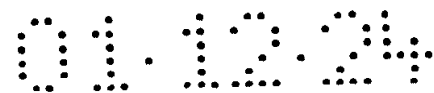
适用于线性低聚铝氧烷，以及



20

适用于环状低聚铝氧烷，其中所述取代基 R 通常为甲基、乙基或异丁基，n 的范围是 0 到 40 并且 m 的范围是 3 到 40。甲基铝氧烷(MAO)为使用最广泛的助催化剂。

因此，烷基氧化铝，特别是甲基氧化铝，尽管在基于茂金属的



5 催化剂体系中非常活泼，还是在使用中显示出几个内在的问题，例如为了产生令人满意的催化活性要求铝氧烷/茂金属的摩尔比要高，它们对杂质(水分、醇类等)的高反应性以及它们的易燃性。而且，不可能分离出可表征的使用了 MAO 的茂金属活性物种。因此，一些在这个领域的研究包括寻找可替代的助催化剂。已经研制出  $B(C_6F_5)_4^-$  型的非配位阴离子做为用于茂金属基体系的助催化剂。更具体地说，这些活化剂为包含三烷基或二烷基铵阳离子和氟代芳基硼酸盐阴离子的离子交换化合物，其中所述阳离子与茂金属发生不可逆反应，所述阴离子可稳定茂金属阳离子络合物并且在聚合过程中很容易被  
10 乙烯取代(参见 WO 91/02012)。特别是它们具有可以 1:1 的催化剂-助催化剂的比例使用的优点。因此，通常不需要从产物聚合物中除去少量的硼，这与上述的铝基助催化剂不同。优选的活化剂为四(五氟苯基)硼三(正丁基)铵和四(五氟苯基)硼 N,N-二甲基苯铵(N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)boron)。

15 这些助催化剂具有高催化活性，但是，从合成的观点来看，这些助催化剂的工业生产是相当昂贵的。

最终，通常使用这些  $B(C_6F_5)_4^-$  阴离子的相应铵盐的形式，由此导致由于活化茂金属而释放出胺类(aminic)副产物。此外它们在聚合溶剂中的溶解度较低。

20 第四代助催化剂为  $B(C_6F_5)_3$ 。从二甲基茂金属络合物中夺取  $Me^-$  之后形成的  $MeB(C_6F_5)_3^-$  阴离子，该阴离子与贫电子金属中心形成弱配位，因此导致催化活性降低并且所述催化剂体系是不稳定的。

25 B. Temme 在 Journal of Organometallic Chemistry 488(1995)177-182 中提出了另一种使用  $B(C_6F_5)_3$  的方法。用  $B(C_6F_5)_3$  处理双(环戊二烯基)·甲基·吡咯烷基·二茂锆(Bis cyclopentadienyl methyl pyrrolidyl zirconocene)形成了吡咯烷基(pyrrolydyl)硼酸根和茂金属阳离子。在这篇论文中报道了所得的盐具有催化活性并且即使具有中等活度也可聚合乙烯。

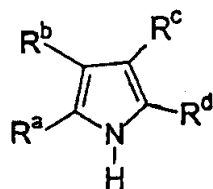
WO 99/64476 描述了由使用包含茂金属化合物、路易斯酸-碱络合物以及三-正烷基铝化合物的催化剂体系制备聚烯烃的方法。如在第 4 页中的描述以及在附图中的举例说明，路易斯碱的功能是阻止所述茂金属化合物与所述路易斯酸之间的反应。仅在加入三-正烷基铝化合物后，所述催化剂体系才变得具有活性。这个催化剂体系没有完全解决使用  $B(C_6F_5)_3$  时产生的问题，这是由于与贫电子金属中心弱配位的阴离子一般总为  $MeB(C_6F_5)_3^-$  类型，因此活性催化剂体系不可能长时间稳定。

因此，仍然需要可替代的助催化剂，要求其容易制备，可形成稳定的催化剂体系并能在烯烃聚合中发挥出良好的活性。

现在，本申请人发现了一种新型的烯烃聚合助催化剂，这种类型的助催化剂减少了使用相对于烷基铝氧烷过量的助催化剂，因而不会导致在活化所述茂金属之后释放出不需要的副产物，并且提供了稳定的催化组合物。

本发明涉及可通过使以下的 a) 与 b) 接触获得的有机金属化合物：

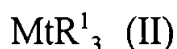
a) 具有下式(I)的化合物：



(I)

式中  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  和  $R^d$  彼此相同或不同，选自氢、卤素、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{10}$  的烷基、 $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的芳基烷基以及  $C_7-C_{20}$  的烷基芳基，任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子，或者两个或多个相邻取代基  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  和  $R^d$  形成了一个或多个可带有取代基的  $C_4-C_7$  环，任选包含 O、S、N、P 或 Si 原子；和

b) 具有式(II)的路易斯酸



式中 Mt 为元素周期表(IUPAC)的第 13 族的金属； $R^1$  彼此相同或不同，

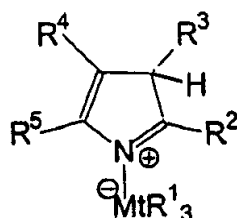
选自卤素、卤代 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基以及卤代 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基芳基；两个 R<sup>1</sup> 基团也可与金属 Mt 形成一个稠合环，例如 9-硼杂茚化合物。

5 优选 Mt 为 B 或 Al，并且更优选 B；所述取代基 R<sup>1</sup> 优选选自 C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H、C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、全氟代联苯基、七氟代萘基、六氟代萘基以及五氟代萘基；最优选 R<sup>1</sup> 取代基为 C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> 基团。

优选有机金属化合物为那些属于下面(1)和(2)两类的物质，分别具有式(III)和(IV)。

第(1)类

属于第(1)类的有机金属化合物具有下式(III)：



(III)

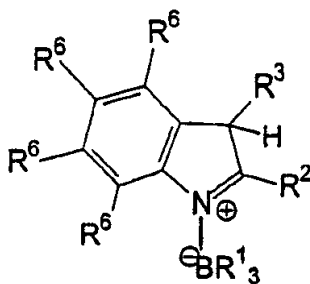
10 式中：

Mt 属于元素周期表(IUPAC)的第 13 族的金属；R<sup>1</sup> 彼此相同或不同，选自卤素、卤代 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基以及卤代 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基芳基；两个 R<sup>1</sup> 基团也可与金属 Mt 形成一个稠合环，例如 9-硼杂茚化合物；取代基 R<sup>5</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>2</sup> 彼此相同或不同，选自氢、卤素、直链或支链、饱和或不饱和的 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 的烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基烷基以及 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基芳基，任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子，或者两个或多个相邻取代基 R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup> 形成了一个或多个 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 的环，任选包含 O、S、N、P 或 Si，优选当所述取代基 R<sup>2</sup>-R<sup>5</sup> 形成了一个或多个环时，R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 形成一个可带有取代基的 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 芳环，任选包含 O、S、N 或 P 原子；R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 形成一个非芳族的 C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> 环，任选包含 O、S、N、P 或 Si 原子；条件是 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 中的至少一个不是氢。

20 在式(III)的有机金属化合物中，优选 Mt 为 B 或 Al，更优选为 B；所述取代基 R<sup>1</sup> 彼此相同或不同，优选选自 C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H、C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、全氟代联苯基、七氟代萘基、六氟代萘基以及五氟代萘

基；甚至更优选  $R^1$  为  $C_6F_5$ ；优选至少一个取代基  $R^5$  和  $R^4$  为  $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的芳基烷基以及  $C_7-C_{20}$  的烷基芳基，任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子，或者它们可一起形成可带有取代基的  $C_4-C_7$  的芳环，任选包含 O、S、N 或 P 原子。

5 式(III)的有机金属化合物的优选亚类为具有式(V)的化合物：



(V)

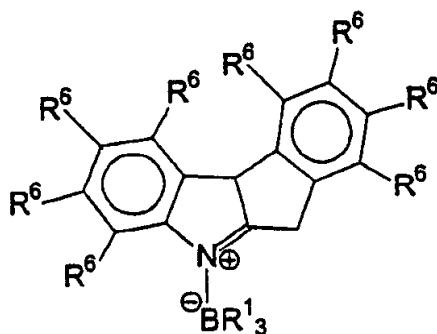
式中：

B 为硼原子；

10 取代基  $R^1$ 、 $R^3$  和  $R^2$  具有上述的含义并且取代基  $R^6$  彼此相同或不同，选自氢、卤素、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{10}$  的烷基、 $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的芳基烷基以及  $C_7-C_{20}$  的烷基芳基，任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子，或者两个或多个相邻取代基  $R^6$  形成了一个或多个可带有取代基的  $C_4-C_7$  环，任选包含 O、S、N、P 或 Si

15 原子；优选  $R^6$  选自氢、卤素、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{10}$  的烷基。优选  $R^2$  和  $R^3$  为氢。

式(III)的有机金属化合物的另一个优选亚类为具有式(VI)的化合物：

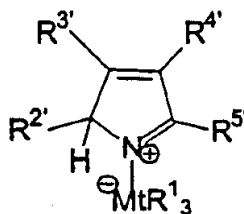


(VI)

式中的取代基  $R^1$  和  $R^6$  具有上述的含义。

### 第(2)类

属于第(2)类的有机金属化合物具有下面的式(IV):



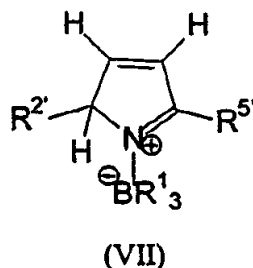
5 式中:

Mt 和  $R^1$  的定义与上文相同;

10 取代基  $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$  和  $R^{5'}$  彼此相同或不同, 选自氢、卤素、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1$ - $C_{10}$  的烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  的芳基烷基以及  $C_7$ - $C_{20}$  的烷基芳基, 任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻取代基  $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$  和  $R^{5'}$  形成了一个或多个可带有取代基的  $C_4$ - $C_7$  的环, 任选包含 O、S、N、P 或 Si 原子; 所述环可为脂族的或者任选可包含双键, 条件是所述环为非芳族环。

15 优选取代基  $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$  和  $R^{5'}$  彼此相同或不同, 选自氢、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1$ - $C_{10}$  的烷基, 任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子, 或者两个或多个相邻取代基  $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$  和  $R^{5'}$  形成了一个或多个可带有取代基的  $C_4$ - $C_7$  的环, 任选包含 O、S、N、P 或 Si 原子; 所述环可为脂族环或者任选可包含双键, 条件是所述环为非芳族环;

式(IV)的有机金属化合物的优选亚类为具有式(VII)的化合物:



式中:

5 取代基 R<sup>1</sup> 的定义与上文相同并且取代基 R<sup>2'</sup> 和 R<sup>5'</sup> 彼此相同或不同, 为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基; 优选它们为甲基或乙基。

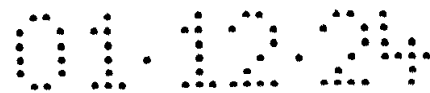
属于式(I)的化合物的非限定性例子为:

吡咯、3,5-二甲基-2-吡咯羧酸乙酯; 3,4,5-三甲基-2-吡咯羧酸叔丁酯; 3,4-二乙基-5-甲基-2-吡咯羧酸乙酯; 4-乙酰-3,5-二甲基-2-吡咯羧酸叔丁酯; 3,4-吡咯二羧酸二乙酯; 2-乙基吡咯; 2,4-二甲基吡咯;  
10 2,5-二甲基吡咯; 4,5,6,7-四氢吡咯; 1,2,5-三甲基吡咯; 2,4-二甲基-3-乙基吡咯; 3-乙酰基-2,4-二甲基吡咯; 3-乙基-2-甲基-1,5,6,7-四氢-4-H-吡咯-4-酮; 2-乙酰吡咯; 2-(三氟乙酰基)吡咯; 1,5,6,7-四氢-4h-吡咯-4-酮; 2-(三氟乙酰基)吡咯; 吡咯-2-羧基醛(carboxaldehyde);

15 吡咯; 2-甲基吡咯; 3-甲基吡咯; 4-甲基吡咯; 5-甲基吡咯; 6-甲基吡咯; 7-甲基吡咯; 2,3-二甲基吡咯; 2,5-二甲基吡咯; 5-氟吡咯; 4-氟吡咯; 5-氟吡咯; 6-氟吡咯; 5-氟-2-甲基吡咯; 5-溴吡咯; 5-甲氧基吡咯; 4-甲氧基吡咯; 5-乙酰氧基-2-甲基吡咯; 5,6-二甲氧基吡咯; 5-苄氧基吡咯; 4-硝基吡咯; 5-硝基吡咯; 3-乙酰吡咯; 3-(三氟乙酰)吡咯; 吡咯-3-羧基醛; 2-甲基吡咯-3-羧基醛; 5-甲氧基吡咯-3-羧基醛; 苯基-3,3'-二甲基-2,2'-二吡咯-甲烷; 3-吡咯基乙酸; 4-吡咯基乙酸酯; 吡咯-4-羧酸甲酯; 4-甲氧基-2-吡咯羧酸甲酯; 3-氟基吡咯; 5-氟基吡咯; 7-氮杂吡咯。

式(II)的路易斯酸的例子为:

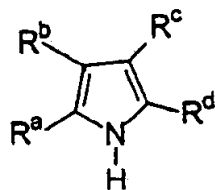




三(五氟苯基)硼烷; 三(七氟萘基)硼烷; 三(2,3,5,6,7,8-六氟萘基)硼烷; 三(2,4,5,6,7,8-六氟萘基)硼烷; 三(3,4,5,6,7,8-六氟萘基)硼烷; 三(2,3,4,6,7,8-六氟萘基)硼烷; 三(2,3,4,5,7,8-六氟萘基)硼烷; 三(2,3,5,6,7,8-六氟-4-甲基萘基)硼烷; 三(2,4,5,6,7,8-六氟-3-甲基萘基)硼烷; 三(3,4,5,6,7,8-六氟-2-甲基萘基)硼烷; 三(2,3,4,6,7,8-六氟-5-甲基萘基)硼烷; 三(2,3,4,5,7,8-六氟-6-甲基萘基)硼烷; 三(九氟联苯基)硼烷; 三(2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷; 三(3,3',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷; 三(2,2',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷; 三(2,2',3,3',4,4',6,6'-八氟联苯基)硼烷; 三(2,2',3,3',4,4',5,5'-八氟联苯基)硼烷; 三(2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷; 三(3,3',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷; 三(2,2',4,4',5,5',6,6'-八氟联苯基)硼烷; 三(2,2',3,3',4,4',6,6'-八氟-5,5'-甲基联苯基)硼烷; 三(2,2',3,3',4,4',5,5'-八氟-6,6'-甲基联苯基)硼烷; 三(2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟-4,4'-联苯基)硼烷; 三(3,3',4,4',5,5',6,6'-八氟-2,2'-联苯基)硼烷; 三(2,2',4,4',5,5',6,6'-八氟-3,3'-联苯基)硼烷; 三(2,3,4,6-四氟苯基)硼烷; 三(2,3,5,6-四氟苯基)硼烷; 三(2,3,5-三氟苯基)硼烷; 三(2,3,6-三氟苯基)硼烷; 三(1,3-二氟苯基)硼烷; 三(2,3,5,6-四氟-4-甲基苯基)硼烷; 三(2,3,4,6-四氟-5-甲基苯基)硼烷; 三(2,6-二氟-3-甲基苯基)硼烷; 三(2,4-二氟-5-甲基苯基)硼烷; 三(3,5-二氟-2-甲基苯基)硼烷; 氟代双(五氟苯基)硼烷; 氯代双(五氟苯基)硼烷; 二氟(五氟苯基)硼烷; 二氟(五氟苯基)硼烷; 9-氯-9-硼代五氟芴; 9-甲基-9-硼代五氟芴; 9-五氟苯基-9-硼代五氟芴以及9-溴-9-硼代五氟芴。

本发明另一个目的是为烯烃聚合提供含有由以下物质接触获得的产物的催化剂体系:

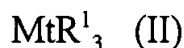
- 25 (A)至少一种过渡金属的有机金属化合物, 不包括甲基·pyrrolydil·二( $\eta$ -环戊二烯基)合锆, 和  
 (B)通过使以下 a)与 b)接触获得的有机金属化合物:  
 a)具有下式(I)的化合物:



(I)

5 式中  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  和  $R^d$  彼此相同或不同，选自氢、卤素、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1$ - $C_{10}$  的烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  的芳基烷基以及  $C_7$ - $C_{20}$  的烷基芳基，任选包含 O、S、N、P、Si 或卤素原子，或者两个或多个相邻取代基  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  和  $R^d$  形成一个或多个可带有取代基的  $C_4$ - $C_7$  的环，任选包含 O、S、N、P 或 Si 原子；和

b) 具有式(II)的路易斯酸



10 其中 Mt 为元素周期表(IUPAC)的第 13 族的金属； $R^1$  彼此相同或不同，选自卤素、卤代  $C_6$ - $C_{20}$  的芳基以及卤代  $C_7$ - $C_{20}$  的烷基芳基；两个  $R^1$  基团也可与金属 Mt 形成一个稠合环，例如 9-硼杂芴化合物；以及 (C) 任选的烷基化试剂。

优选用于烯烃聚合的催化剂体系包含通过使以下(A)、(B)和(C)接触获得的产物：

15 (A) 至少一种过渡金属的有机金属化合物，不包括甲基·pyrrolydil·二( $\eta$ -环戊二烯基)合锆；

(B) 属于上述第(1)类(式(III)、(V)和(VI)的化合物)或第(2)类(式(IV)和(VII)的化合物)的有机金属化合物；以及

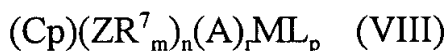
(C) 任选的烷基化试剂。

20 用于本发明的催化剂体系中的过渡金属有机金属化合物适合用作通过配位或插入聚合作用的烯烃聚合催化剂化合物。该类化合物包括已知的可用于传统的齐格勒-纳塔配位聚合的过渡金属化合物、类似的茂金属化合物以及已知的可用于配位聚合的后过渡金属化合物。这些一般包括第 4-10 族的过渡金属化合物，其中至少一个金属配体可被所述催化剂的活化剂夺取。通常，当所述配体为氢或包含 1

至 20 个碳原子并且任选包含硅原子的烷基时，可直接使用所述过渡金属的有机金属催化剂化合物，否则为了烷基化所述催化剂，不得不使用烷基化试剂。可在单独的步骤中或原位实施烷基化。所述烷基化试剂为能够与过渡金属的有机金属催化剂化合物反应并用烷基置换可被夺取的配体的化合物。优选所述烷基化试剂选自  $R^{10}Li$ 、 $R^{10}Na$ 、 $R^{10}K$ 、 $R^{10}MgU$  或  $AlR^{10}_{3-z}W_z$  或铝氧烷，其中  $R^{10}$  可为任选包含一个或多个 Si 或 Ge 原子的  $C_1-C_{10}$  的烷基、链烯基或烷基芳基， $z$  为 0、1 或 2 或在 0 到 2 范围内的非整数；U 为氯、溴或碘并且 W 为氢或氯、溴或碘原子； $R^{10}$  的非限定性例子为甲基、乙基、丁基和苜基； $AlR^{10}_{3-z}W_z$  的非限定性例子为三甲基铝(TMA)、三(2,4,4-三甲基-戊基)铝(TIOA)、三(2-甲基-丙基)铝(TIBA)、三(2,3,3-三甲基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-己基)铝、三(2,3-二甲基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-戊基)铝、三(2,3-二甲基-庚基)铝、三(2-甲基-3-以及-戊基)铝和三(2-乙基-3,3-二甲基-丁基)。铝氧烷的非限定性例子为：甲基铝氧烷(MAO)、四-(异丁基)铝氧烷(TIBAO)、四-(2,4,4-三甲基-戊基)铝氧烷(TIOAO)、四-(2,3-二甲基丁基)铝氧烷(TDMBAO)和四-(2,3,3-三甲基丁基)铝氧烷(TTMBAO)。

与 WO 99/64476 中公开的催化剂体系不同，本发明的催化剂体系是稳定并且可分离的。

过渡金属的有机金属化合物的优选类别为属于下式(VIII)的茂金属化合物：



式中  $(ZR^7_m)_n$  为桥接 Cp 和 A 的二价桥键；Z 为 C、Si、Ge、N 或 P，并且  $R^7$  彼此相同或不同，为氢或直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{20}$  的烷基、 $C_3-C_{20}$  的环烷基、 $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的烷基芳基或  $C_7-C_{20}$  的芳基烷基或者两个  $R^7$  可形成脂族或芳族的  $C_4-C_7$  的环；

Cp 为取代或未取代的环戊二烯基，任选被缩合成一个或多个取代或未取代、饱和或不饱和的芳环，包含 4 到 6 个碳原子，任选包

含一个或多个杂原子；

A 为 O、S、NR<sup>8</sup>、PR<sup>8</sup>，其中 R<sup>8</sup> 为氢、直链或支链、饱和或不饱和的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基烷基，或者 A 的定义与 Cp 相同；

5 M 为属于元素周期表(IUPAC 版)的第 4、5 族或镧系或锕系的过渡金属；

取代基 L 彼此相同或不同，为单阴离子 σ 配体，选自氢、卤素、R<sup>9</sup>、OR<sup>9</sup>、OCOR<sup>9</sup>、SR<sup>9</sup>、NR<sub>2</sub><sup>9</sup> 和 PR<sub>2</sub><sup>9</sup>，其中 R<sup>9</sup> 为直链或支链、饱和或不饱和的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基烷基，任选包含一个或多个 Si 或 Ge 原子；  
10 优选所述取代基 L 为相同的基团；

m 为 1 或 2，更具体地说，当 Z 为 N 或 P 时其为 1，以及当 Z 为 C、Si 或 Ge 时其为 2；

n 为 0 到 4 的整数；

15 r 为 0、1 或 2；优选 0 或 1；当 r 为 0 时 n 为 0；

p 为金属 M 的氧化态减去(r+1)的整数；即，当 r=2 时减去 3，当 r=1 时减去 2，当 r=0 时减去 1，并且在 1 到 4 的范围内。

在式(VIII)的茂金属化合物中，二价桥键(ZR<sup>7</sup>)<sub>m</sub> 优选选自 CR<sub>2</sub><sup>7</sup>、(CR<sub>2</sub><sup>7</sup>)<sub>2</sub>、(CR<sub>2</sub><sup>7</sup>)<sub>3</sub>、SiR<sub>2</sub><sup>7</sup>、GeR<sub>2</sub><sup>7</sup>、NR<sup>7</sup> 和 PR<sup>7</sup>，R<sup>7</sup> 的定义与上述的相同；  
20 更具体地说，所述二价桥键为 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SiPh<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 或 C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。

优选变量 m 为 1 或 2；优选变量 n 的范围为 0 到 4，当 n>1 时，所述原子 Z 彼此之间可以相同或不同，如在二价桥键 CH<sub>2</sub>-O、CH<sub>2</sub>-S 和 CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中的情况。

25 优选与所述金属 M 通过 π 键键合的配体 Cp 选自环戊二烯基；单-、双-、三-和四-甲基环戊二烯基；4-叔丁基-环戊二烯基；4-金刚烷基-环戊二烯基；茚基；单-、双-、三-和四-甲基茚基；2-甲基茚基，3-叔丁基-茚基，4-苯基茚基，4,5-苯并茚基；3-三甲基甲硅烷基-茚基；

4,5,6,7-四氢茛基; 茛基; 5,10-二氢茛并[1,2-b]吡啶-10-基; N-甲基-  
 或 N-苯基-5,10-二氢茛并[1,2-b]吡啶-10-基; 5,6-二氢茛并[2,1-b]吡啶-  
 6-基; N-甲基-或 N-苯基-5,6-二氢茛并[2,1-b]吡啶-6-基; 氮杂并环戊  
 二烯-4-基; 硫杂并环戊二烯-4-基; 氮杂并环戊二烯-6-基; 硫杂并环  
 5 戊二烯-6-基; 单-、双-和三-甲基氮杂并环戊二烯-4-基, 2,5-二甲基-  
 环戊二烯并[1,2-b:4,3-b']-二噻吩。

基团 A 为 O、S、N(R<sup>8</sup>), 其中 R<sup>8</sup> 为氢、直链或支链、饱和或不  
 饱和的 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 的烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 的环烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基、C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的烷  
 基芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> 的芳基烷基, 优选 R<sup>8</sup> 为甲基、乙基、正丙基、异丙  
 10 基、正丁基、叔丁基、苯基、对-正丁基-苯基、苄基、环己基和环十  
 二烷基; 更优选 R<sup>8</sup> 为叔丁基; 或者 A 与 Cp 的定义相同。

属于式(VIII)的化合物的非限定性的例子为下面化合物的外消旋  
 或内消旋形式(当存在时):

- 二甲基·双(环戊二烯基)合锆;  
 15 二甲基·双(茛基)合锆;  
 二甲基·双(四氢茛基)合锆;  
 二甲基·双(茛基)合锆;  
 二甲基·(环戊二烯基)·(茛基)合锆;  
 二甲基·(环戊二烯基)·(茛基)合锆;  
 20 二甲基·(环戊二烯基)·(四氢茛基)合锆;  
 二甲基·(茛基)·(茛基)合锆;  
 二甲基·二甲基硅烷二基·双(茛基)合锆、  
 二甲基·二甲基硅烷二基·双(2-甲基-4-苯基茛基)合锆、  
 二甲基·二甲基硅烷二基·双(4-萘基茛基)合锆、  
 25 二甲基·二甲基硅烷二基·双(2-甲基茛基)合锆、  
 二甲基·二甲基硅烷二基·双(2-甲基-4-叔丁基茛基)合锆、  
 二甲基·二甲基硅烷二基·双(2-甲基-4-异丙基茛基)合锆、  
 二甲基·二甲基硅烷二基·双(2,4-二甲基茛基)合锆、

- 二甲基·二甲基硅烷二基·双(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆、  
 二甲基·二甲基硅烷二基·双(2,4,7-三甲基茚基)合锆、  
 二甲基·二甲基硅烷二基·双(2,4,6-三甲基茚基)合锆、  
 二甲基·二甲基硅烷二基·双(2,5,6-三甲基茚基)合锆、  
 5 二甲基·甲基(苯基)硅烷二基·双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)合锆、  
 二甲基·甲基(苯基)硅烷二基·双(2-甲基-4-异丙基茚基)合锆、  
 二甲基·1,2-亚乙基·双(茚基)合锆、  
 二甲基·1,2-亚乙基·双(4,7-二甲基茚基)合锆、  
 二甲基·1,2-亚乙基·双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆、  
 10 二甲基·1,4-丁二基·双(2-甲基-4-苯基茚基)合锆、  
 二甲基·1,2-亚乙基·双(2-甲基-4,6-二异丙基茚基)合锆、  
 二甲基·1,4-丁二基·双(2-甲基-4-异丙基茚基)合锆、  
 二甲基·1,4-丁二基·双(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆、  
 二甲基·1,2-亚乙基·双(2-甲基-4,5-苯并茚基)合锆、  
 15 [4-( $\eta^5$ -环戊二烯基)-4,6,6-三甲基( $\eta^5$ -4,5-四氢并环戊二烯)]·二甲基  
 合锆、  
 [4-( $\eta^5$ -3'-三甲基甲硅烷基环戊二烯基)-4,6,6-三甲基( $\eta^5$ -4,5-四氢  
 并环戊二烯)]·二甲基合锆、  
 (叔丁基酰氨基)·(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-1,2-乙烷-二甲基合钛、  
 20 (甲基酰氨基)·(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)·二甲基甲硅烷基·二甲基合  
 钛、  
 (甲基酰氨基)·(四甲基- $\eta^5$ -环戊二烯基)-1,2-乙烷二基-二甲基合  
 钛、  
 (叔丁基酰氨基)·(2,4-二甲基-2,4-戊二烯-1-基)·二甲基甲硅烷基·二  
 25 甲基合钛、  
 二甲基·双(1,3-二甲基环戊二烯基)合锆、  
 二甲基·亚甲基·(3-甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-  
 [1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆、

二甲基和二甲基·亚甲基·(3-异丙基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

二甲基和二甲基·亚甲基·(2,4-二甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

5 二甲基和二甲基·亚甲基·(2,3,5-三甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

二甲基和二甲基·亚甲基-1-(茚基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

10 二甲基和二甲基·亚甲基-1-(茚基)-7-(2,5-二(三甲基甲硅烷基)环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

二甲基和二甲基·亚甲基-1-(3-异丙基-茚基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

二甲基和二甲基·亚甲基-1-(2-甲基-茚基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

15 二甲基和二甲基·亚甲基-1-(四氢茚基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

二甲基和二甲基·亚甲基·(2,4-二甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二唑)合锆;

20 二甲基和二甲基·亚甲基·(2,3,5-三甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二唑)合锆;

二甲基和二甲基·亚甲基-1-(茚基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二唑)合锆;

二甲基和二甲基·异亚丙基·(3-甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

25 二甲基和二甲基·异亚丙基·(2,4-二甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

二甲基和二甲基·异亚丙基·(2,4-二乙基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

二甲基和二甲基·异亚丙基·(2,3,5-三甲基-环戊二烯基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

二甲基和二甲基·异亚丙基-1-(茛基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

5 二甲基和二甲基·异亚丙基-1-(2-甲基-茛基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

二甲基和二甲基·二甲基硅烷二基-1-(2-甲基-茛基)-7-(2,5-二甲基环戊二烯基-[1,2-b:4,3-b']二噻吩)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·(3-叔丁基-环戊二烯基)·(9-茛基)合锆;

10 二甲基·二甲基硅烷二基·(3-异丙基-环戊二烯基)·(9-茛基)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·(3-甲基-环戊二烯基)·(9-茛基)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·(3-乙基-环戊二烯基)·(9-茛基)合锆;

二甲基·1,2-乙烷·(3-叔丁基-环戊二烯基)·(9-茛基)合锆;

二甲基·1,2-乙烷·(3-异丙基-环戊二烯基)·(9-茛基)合锆;

15 二甲基·1,2-乙烷·(3-甲基-环戊二烯基)·(9-茛基)合锆;

二甲基·1,2-乙烷·(3-乙基-环戊二烯基)·(9-茛基)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6-(3-甲基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)

合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6-(4-甲基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)

20 合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6-(4-异丙基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)

合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6-(4-叔丁基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)

合锆;

25 二甲基·二甲基硅烷二基·双-6-(3-异丙基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)

合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6-(3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)

合锆;



二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- (2,5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-  
[1,2-b]-噻吩)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- [2,5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二  
烯基-[1,2-b]-噻吩]合锆;

5 二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- [2,5-二甲基-3-(2,4,6-三甲基苯基)  
环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩]合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- [2,5-二甲基-3-(1,3,5-三甲基苯基)  
环戊二烯基-[1,2-b]-噻吩]合锆;

10 二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- (2,4,5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-  
[1,2-b]-噻吩)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- (2,5-二乙基-3-苯基环戊二烯基-  
[1,2-b]-噻吩)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- (2,5-二异丙基-3-苯基环戊二烯基-  
[1,2-b]-噻吩)合锆;

15 二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- (2,5-二叔丁基-3-苯基环戊二烯基-  
[1,2-b]-噻吩)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- (2,5-二(三甲基甲硅烷基)-3-苯基环  
戊二烯基-[1,2-b]-噻吩)合锆;

20 二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- (3-甲基环戊二烯基-[1,2-b]-silole)  
合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- (3-异丙基环戊二烯基-[1,2-b]-silole)  
合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- (3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-silole)  
合锆;

25 二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- (2,5-二甲基-3-苯基环戊二烯基-  
[1,2-b]-silole)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6- (2,5-二甲基-3-(2-甲基苯基)环戊二  
烯基-[1,2-b]-silole)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6-(2,5-二甲基-3-(2,4,6-三甲基苯基)环戊二烯基-[1,2-b]-silole)合锆;

二甲基·二甲基硅烷二基·双-6-(2,5-二甲基-3-(1,3,5-三甲基苯基)环戊二烯基-[1,2-b]-silole)合锆;

5 二甲基·二甲基硅烷二基·双-6-(2,4,5-三甲基-3-苯基环戊二烯基-[1,2-b]-silole)合锆;

二甲基·[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)]·[(N-甲基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基)]合钛;

10 二甲基·[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)]·[(6-甲基-N-甲基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基)]合钛;

二甲基·[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)]·[(6-甲氧基-N-甲基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基)]合钛;

二甲基·[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)]·[(N-乙基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基)]合钛;

15 二甲基·[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)]·[(N-苯基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基)]合钛;

二甲基·[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)]·[(6-甲基-N-苯基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基)]合钛;

20 二甲基·[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)]·[(6-甲氧基-N-苯基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基)]合钛;

二甲基·[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)]·[(N-甲基-3,4-二甲基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基)]合钛;

二甲基·[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)]·[(N-乙基-3,4-二甲基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基)]合钛;

25 二甲基·[二甲基甲硅烷基(叔丁基酰氨基)]·[(N-苯基-3,4-二甲基-1,2-二氢环戊二烯并[2,1-b]吡啶-2-基)]合钛;

以及相应的二氯、氢氯和二氢化合物与相应的  $\eta^4$ -丁二烯化合物。

当 A 为  $N(R^8)$  时, 用于本发明的催化剂络合物中的茂金属络合

物(A)的适合类型包括已知的可限形状的催化剂, 如在 EP-A-0 416 815、EP-A-0 420 436、EP-A-0 671 404、EP-A-0 643 066 和 WO-A-91/04257 中的描述。

5 根据本发明的优选实施方案, 基团 A 与 Cp 的含义相同, 并且优选为饱和或不饱和的环戊二烯基、茚基、四氢茚基(2,5-二甲基-环戊二烯并[1,2-b:4,3-b']-二噻吩)。

在 WO 98/22486、WO 99/58539、WO 99/24446、USP 5,556,928、WO 96/22995、EP-485822、EP-485820、USP 5,324,800 和 EP-A-0 129 368 中描述了可用于本发明的催化剂体系中的适合的茂金属络合物。

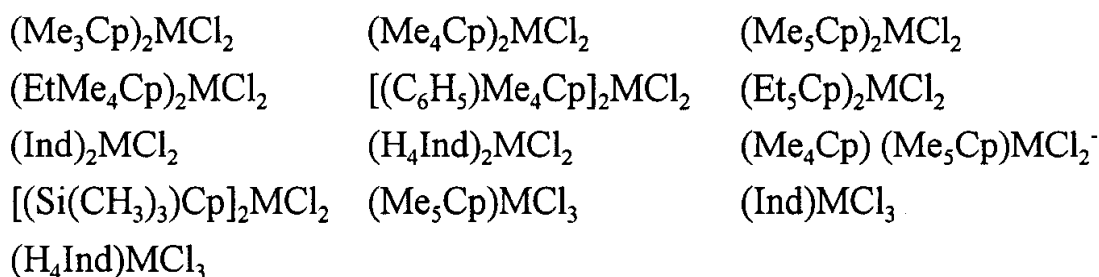
10 所述金属 M 优选为 Ti、Zr 和 Hf, 并且更优选为 Zr。

所述取代基 L 优选是相同的并且选自卤素、R<sup>9</sup>、OR<sup>9</sup> 和 NR<sup>9</sup><sub>2</sub>; 其中 R<sup>9</sup> 为任选包含一个或多个 Si 或 Ge 原子的 C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub> 的烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> 的芳基或 C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> 的芳基烷基; 更优选所述取代基 L 选自 -Cl、-Br、-Me、-Et、-n-Bu、-sec-Bu、-Ph、-Bz、-CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>、-OEt、-OPr、-OBu 和 -NMe<sub>2</sub>, 甚至更优选 L 为甲基。

整数 n 在 0 到 4 的范围, 并且优选为 1 或 2。

当 n=0 并且 r=1 时, A 可只有 Cp 的含义; 优选 Cp 和 A 为五甲基环戊二烯基、茚基或 4,5,6,7-四氢茚基。

这些茂金属络合物的非限定性例子为:

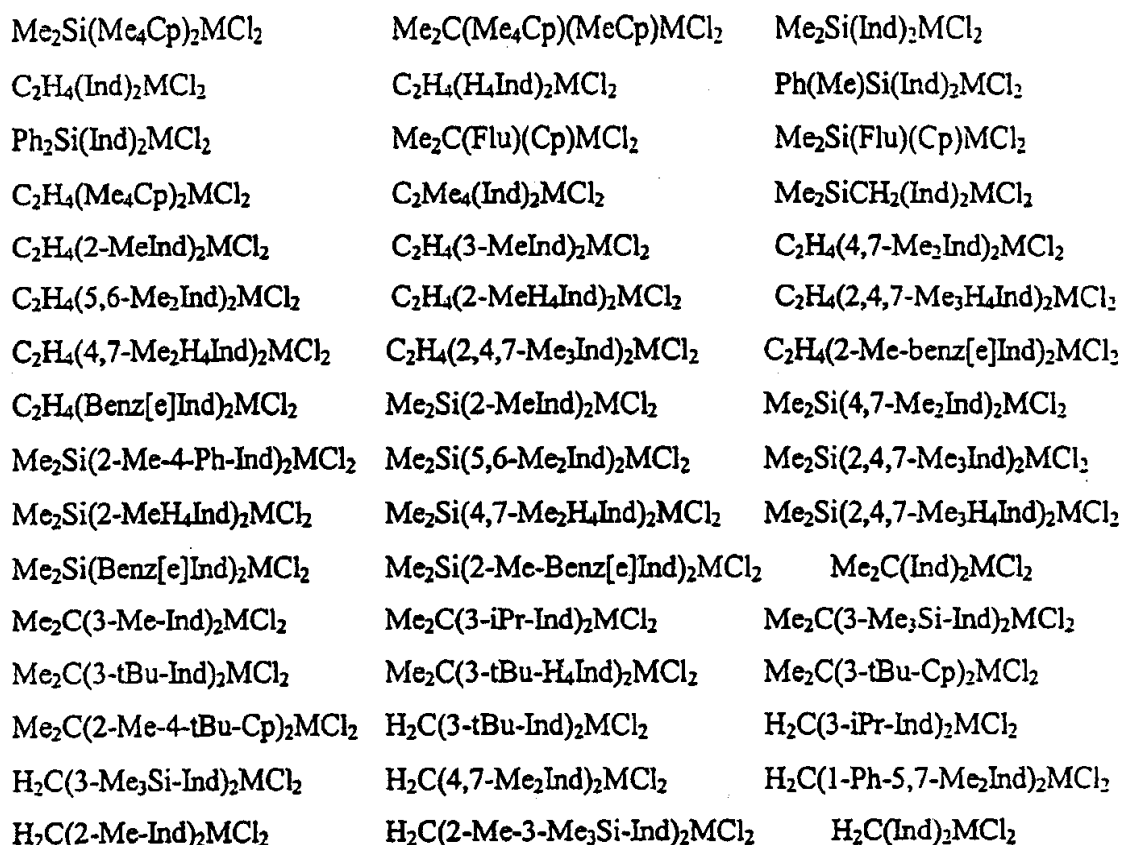


20 以及相应的 -MMe<sub>2</sub>、-M(OMe)<sub>2</sub>、-MH<sub>2</sub>、-MHCl、-MMeOMe、-MmeOEt、-MMeOCH<sub>2</sub>Ph、-M(OEt)<sub>2</sub>、-MCl(OMe)、-MCl(OEt)、-MPh<sub>2</sub>、-MBz<sub>2</sub>、-MMeCl、-MPhCl、-M(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 和 -M(NMe<sub>2</sub>)OMe 的衍生物, 其中 Me=甲基、Et=乙基、Cp=环戊二烯基、Ind=茚基、H<sub>4</sub>Ind=4,5,6,7-四氢茚基、Ph=苯基、Bz=苄基并且 M 优选为 Zr。



当  $n=1$  或  $2$  并且  $r=1$  时, Cp 和 A 彼此同或不同, 优选为环戊二烯基、四甲基-环戊二烯基、茚基、4,5,6,7-四氢茚基、2-甲基-4,5,6,7-四氢茚基、4,7-二甲基-4,5,6,7-四氢茚基、2,4,7-三甲基-4,5,6,7-四氢茚基或芴基;  $(ZR^7_m)_n$  优选为  $Me_2Si$ 、 $Me_2C$ 、 $CH_2$  或  $C_2H_4$ 。

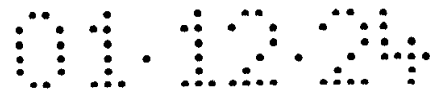
5 下面为分子式(II)的茂金属络合物的非限定性例子, 其中  $n=1$  或  $2$  并且  $r=1$ :



10 以及相应的  $-MMe_2$ 、 $-M(OMe)_2$ 、 $-M(OEt)_2$ 、 $-MCl(OMe)$ 、 $-MCl(OEt)$ 、 $-MPh_2$ 、 $-MBz_2$ 、 $-MMeCl$ 、 $-MPhCl$ 、 $-M(NMe_2)_2$  和  $-M(NMe_2)OMe$  的衍生物, 其中 Me、Et、Cp、Ind、Flu、Ph、Bz、 $H_4Ind$  和 M 与上述的含义相同。

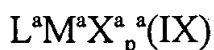
与在 USP 5,145,819 和 EP-A-0 485 823 中描述的一样, 适合的茂金属络合物(A)为通过桥键键合的双茚基茂金属。

15 适合本发明的催化剂体系的茂金属络合物还可为在 WO 98/22486

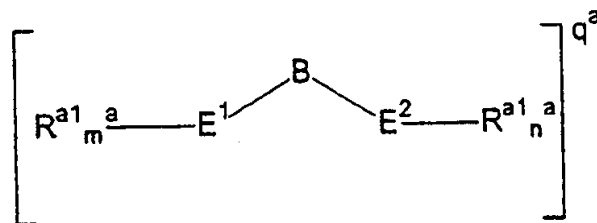


和 WO 99/24446 中描述的杂环茂金属类型。在这些茂金属中，特别优选 WO 98/22486 中第 15 页第 8 行到第 24 页第 17 行；第 25 页第 1 行到第 31 页第 9 行；以及第 58 页倒数第 2 行到第 63 页第 20 行中报道的化合物。其它优选的茂金属为 WO 99/24446 中的第 11 页第 18 行到第 14 页第 13 行列出的通过桥键键合配体而得到的化合物。

过渡金属的有机金属催化剂化合物还可优选为式(IX)或(X)的后过渡金属络合物



其中  $M^a$  为属于元素周期表(新的 IUPAC 标记)的第 8、9、10 或 11 族的金属； $L^a$  为式(XI)的二齿或三齿配体：



(XI)

式中：

$B$  为连接  $E^1$  和  $E^2$  的  $C_1$ - $C_{50}$  的桥键，任选包含一个或多个属于周期表的第 13-17 族原子；

$E^1$  和  $E^2$  彼此相同或不同，为属于周期表第 15 或 16 族的元素并且与所述金属  $M^a$  键合；

取代基  $R^{a1}$  彼此相同或不同，选自氢、直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1$ - $C_{20}$  的烷基、 $C_3$ - $C_{20}$  的环烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  的芳基、 $C_7$ - $C_{20}$  的烷基芳基以及  $C_7$ - $C_{20}$  的芳基烷基，任选包含一个或多个属于周期表的第 13-17 族的原子(例如 B、Al、Si、Ge、N、P、O、S、F 和 Cl 原子)；或者两个  $R^{a1}$  取代基连接到相同的原子  $E^1$  或  $E^2$  上形成了饱和、不饱和或芳族  $C_4$ - $C_7$  的环，并具有 4 到 20 个碳原子；

$m^a$  和  $n^a$  可独立地为 0、1 或 2，依赖于  $E^1$  或  $E^2$  的化合价以满足

$E^1$  或  $E^2$  的化合价数;  $q^a$  是二齿或三齿配体的电荷, 因此满足了  $M^a X_p^a X_s^a$  或  $M^a A^a$  的氧化态, 并且化合物(IX)或(X)整体为中性;

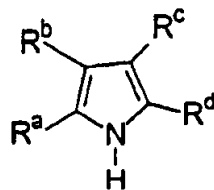
$X^a$  彼此相同或不同, 为选自氢、卤素、 $R^a$ 、 $OR^a$ 、 $OSO_2CF_3$ 、 $OCO$ 、 $R^a$ 、 $SR^a$ 、 $-NR^a_2$  和  $PR^a_2$  基团的单阴离子  $\sigma$  配体, 其中  $R^a$  取代基为直链或支链、饱和或不饱和的  $C_1-C_{20}$  的烷基、 $C_3-C_{20}$  的环烷基、 $C_6-C_{20}$  的芳基、 $C_7-C_{20}$  的烷基芳基以及  $C_7-C_{20}$  的芳基烷基, 任选包含一个或多个属于元素周期表(新的 IUPAC 标记)的第 13-17 族的原子(例如 B、N、P、Al、Si、Ge、O、S 和 F 原子); 或者两个  $X^a$  基团形成了包含 3 到 20 个碳原子的金属环; 优选所述取代基  $X^a$  相同;  $p^a$  为 0 到 3 的整数, 因此最终化合物(IX)或(X)整体为中性; 并且  $A^a$  为  $\pi$ -烯丙基或  $\pi$ -苄基。

后过渡金属络合物的非限定性的例子为在 WO 96/23010、WO 97/02298、WO 98/40374 和 Brookhart 等在 1998 年的 *J·Am·Chem·Soc.* 120:4049-4050、1995 年的 *J·Am·Chem·Soc.* 的 117 期第 6414 页和 Brookhart 等在 1996 年的 *J·Am·Chem·Soc.* 的 118 期第 267 页、Brookhart 等在 1998 年的 *J·Am·Chem·Soc.* 的 120 期第 4049 页、Gibson 等在 1998 年的 *Chem·Commun.* 的第 849 页、WO 96/27439 以及 *Chem·Ber./Recl.*(1997)、130(3)第 399-403 页中描述的那些化合物。

本发明另一个目的是提供在如上所述的催化剂体系存在下聚合一种或多种烯烃的方法。

本发明的有机金属化合物在烯烃聚合过程中用做助催化剂发挥出良好的活性; 而且, 它们易于制备并且在活化茂金属后不会导致释放出不符合需要的副产物。另外它们是稳定的并且在聚合条件下制备出稳定的催化剂组合物。

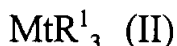
本发明的有机金属化合物易于以大致的化学计算量由具有式(I)的化合物:



(I)

式中  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  和  $R^d$  如上所述

与式(II)的路易斯酸之间的反应来制备:



式中 Mt 和  $R^1$  如上所述。

5 优选所述路易斯酸与式(I)的化合物之间的反应在室温下在非质子溶剂中发生, 甚至更优选在极性非质子溶剂(例如甲苯、乙醚或二氯甲烷)中发生, 所述反应也可在微量水存在时发生, 优选等于或小于一摩尔当量的路易斯酸。所述路易斯酸的酸度必须足够高以诱导氢从 N 原子迁移至位于吡咯环的  $\alpha$  或  $\beta$  位的 C 原子上。

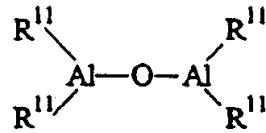
10 优选所述有机金属化合物(B)与过渡金属的有机金属催化剂化合物(A)的摩尔比在 10:1 到 1:10 的范围, 更优选 2:1 到 1:2, 甚至更优选为大约 1:1, 其中所述摩尔比是以所述路易斯酸的金属 Mt 与过渡金属的有机金属催化剂化合物的金属之间的摩尔比来计算。

15 根据本发明, 组分(B)可适当地包含两种或多种本发明的有机金属化合物。而且, 组分(B)可与本领域已知的其它可相容的助催化剂, 例如铝氧烷化合物组合使用。

20 本发明的催化剂体系也可包含一种或多种用做清除剂的式  $\text{AlR}^{10}_{3-z}\text{W}_z$  的铝化合物, 其中  $R^{10}$  可为  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  的烷基、链烯基或烷基芳基, 任选包含一个或多个 Si 或 Ge 原子, z 为 0、1 或 2 或 0 到 2 的非整数; U 为氯、溴或碘原子并且 W 为氢、氯、溴或碘; 铝化合物的非限定性的例子为三甲基铝(TMA)、三(2,4,4-三甲基-戊基)铝(TIOA)、三(2-甲基-丙基)铝(TIBA)、三(2,3,3-三甲基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-己基)铝、三(2,3-二甲基-丁基)铝、三(2,3-二甲基-戊基)铝、三(2,3-二甲基-庚基)铝、三(2-甲基-3-乙基-戊基)铝和三(2-乙基-3,3-二甲

基-丁基)。

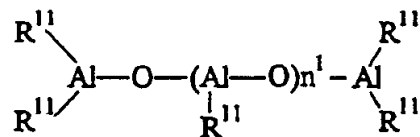
另一种可作为清除剂的化合物的例子为包含至少一个属于下面类型的基团的铝氧烷化合物:



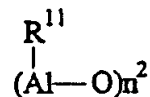
5

其中  $R^{11}$  取代基如上所述, 可以相同或不同。

具体地说, 具有下式的铝氧烷:



10 可用于线性化合物的情况, 其中  $n^1$  为 0 或 1 到 40 的整数并且所述  $R^{15}$  取代基的定义与上文相同, 或者下式的铝氧烷:



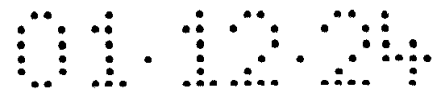
15 可用于环状化合物的情况, 其中  $n^2$  为 2 到 40 的整数并且  $R^{11}$  取代基的定义与上文相同。

根据本发明适合用作清除剂的铝氧烷的例子为甲基铝氧烷(MAO)、四-(异丁基)铝氧烷(TIBAO)、四-(2,4,4-三甲基-戊基)铝氧烷(TIOAO)、四-(2,3-二甲基丁基)(TDMBAO)和四-(2,3,3-三甲基丁基)铝氧烷(TTMBAO)。

20 特别有意义的铝氧烷是 WO 99/21899 中公开的那些。

本发明的催化剂体系可通过上述组分(A)、(B)及任选的(C)之间的接触, 在将其引入聚合反应器之前形成或在所述反应器中原位形





成。

根据本发明的实施方案，首先使组分(A)、(B)及任选的(C)接触，然后再将其引入反应器中，其中将铝化合物  $\text{AlR}^{10}_{3-z}\text{W}_z$  或铝氧烷单独引入。或者，组分(A)、(B)和任选的(C)以及所述铝化合物  $\text{AlR}^{10}_{3-z}\text{W}_z$  或所述铝氧烷可在被引入反应器之前一起接触。

本发明的催化剂可在惰性载体上使用。这可通过将所述过渡金属的有机金属催化剂化合物(A)、或其与有机金属化合物(B)以及任选与烷基化试剂(C)反应的产物沉积在惰性载体上而获得，或先将所述有机金属化合物沉积，并随后将任选采用所述烷基化试剂处理之前或之后的过渡金属的有机金属化合物沉积在惰性载体上而获得，其中所述惰性载体如二氧化硅、氧化铝、苯乙烯/二乙烯基苯共聚物、聚乙烯或聚丙烯。

如此得到的固体化合物可适用于气相聚合。

本发明的催化剂可用于烯烃的聚合反应。

因此，本发明的另一个目的提供了在存在上述催化剂体系的聚合条件下使一种或多种烯烃接触而聚合一种或多种烯烃的方法。

可用本发明的方法聚合的烯烃的例子为式  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  的  $\alpha$ -烯烃，其中 R 为氢或  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  的烷基。

根据本发明的催化剂可方便地用于乙烯的均聚(特别是制备 HDPE)以及乙烯的共聚(特别是制备 LLDPE)中。在乙烯的共聚物中，适合的共聚单体为式  $\text{CH}_2=\text{CHR}'$  的  $\alpha$ -烯烃，其中 R' 为直链、支链或环状的  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  的烷基或环烯烃。这种烯烃的例子为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、烯丙基-环己烷、环戊烯、环己烯、降冰片烯和 4,6-二甲基-1-庚烯。

在所述共聚物中，适合的共聚单体还可为多烯，具体指共轭或非共轭、线性或环状的二烯，例如 1,4-己二烯、异戊二烯、1,3-丁二烯、1,5-己二烯和 1,6-庚二烯。

当将本发明的目标有机金属化合物用做乙烯共聚的助催化剂

时，采用铝氧烷，特别是甲基铝氧烷通常可制得具有较高分子量的聚合物。

本发明的催化剂可适用于丙烯均聚，特别可用于制备全同立构的聚丙烯。

5 此外，本发明的催化剂可适用于制备乙烯和式  $\text{CH}_2=\text{CHR}''$  的  $\alpha$ -烯烃的弹体共聚物，其中  $\text{R}''$  为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  的烷基，例如丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯和 1-辛烯；所述共聚物可任选包含较小比例的衍生自多烯的单元。

10 根据其它的实施方案，本发明的催化剂可用于制备环烯烃聚合物。单环和多环烯烃单体可以进行均聚或者共聚，也可与线性烯烃单体进行共聚。

本发明的聚合方法可在液相(任选存在惰性烃类溶剂)或气相中实施。所述烃类溶剂可为芳族烃(例如甲苯)或为脂族烃(例如丙烷、己烷、庚烷、异丁烷、环己烷和 2,2,4-三甲基戊烷)。

15 优选聚合温度在  $0^\circ\text{C}$  到  $250^\circ\text{C}$  的范围；在制备 HDPE 和 LLDPE 时，优选温度在  $20^\circ\text{C}$  到  $150^\circ\text{C}$  之间并且，更优选在  $40^\circ\text{C}$  到  $90^\circ\text{C}$  之间；在制备弹体共聚物时，优选温度在  $0^\circ\text{C}$  到  $200^\circ\text{C}$  之间，并且更优选在  $20^\circ\text{C}$  到  $100^\circ\text{C}$  之间。可简单地通过改变聚合温度、催化剂组分的类型或浓度、或通过使用分子量调节剂，例如氢来改变聚合物的分子量。

20 可通过使用不同茂金属络合物的混合物或通过几个聚合温度和/或分子量调节剂的浓度不同的阶段实施聚合来改变分子量的分布。

聚合产率取决于催化剂中过渡金属的有机金属催化剂化合物(A)的纯度，因此，所述化合物可直接使用或可在使用前经受纯化处理。

25 下面给出的实施例是用于举例说明而不是出于限定的目的。

### 通用方法和表征

所有操作在氮气下通过使用常规的 Schlenk-line 技术来实施。溶

剂通过使用  $N_2$  脱气并且将其通过活化的(8 小时、氮气保护、300  
℃)  $Al_2O_3$  来纯化, 并在氮气下保存。吡啶(Aldrich, 纯度 98%或 Fluka,  
纯度 99%)、2-甲基吡啶(Aldrich, 纯度 98%)、3-甲基吡啶(Aldrich,  
纯度 98%)、吡咯(Aldrich, 纯度 98%)、2,4-二甲基吡咯(Aldrich, 纯  
5 度 97%)、2,5-二甲基吡咯(Aldrich, 纯度 98%)、2-乙基吡咯(Aldrich,  
纯度 90%)、4,5,6,7-四氢吡啶(Aldrich, 纯度 98%)、 $BCl_3$ (Aldrich, 1.0M  
的庚烷溶液)和  $B(C_6F_5)_3$ (Boulder Scientific Company)均直接使用, 不  
经处理。按照专利 WO 99/24446 中描述的方法在我们的实验室中合  
成 2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吡啶。所述化合物的熔点用毛细管电热  
10 装置测定。

#### $^1H$ -NMR 和 $^{13}C$ -NMR

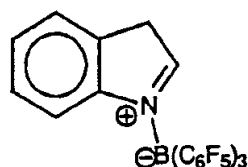
在室温下, 使用运用傅利叶变换模式的 Bruker DPX 200 分光计  
分别在 200.13MHz 和 50.33MHz 得到化合物的质子谱和碳谱。将样  
15 品溶解于  $CDCl_3$ 、 $CD_2Cl_2$  或  $C_6D_6$ 。在  $^1H$  谱中使用  $CHCl_3$  或  $CHDCl_2$   
或  $C_6HD_5$  的残余峰(residual peak)为参比(分别为 7.25ppm、5.35ppm  
和 7.15ppm)并且在  $^{13}C$  谱中使用其溶剂峰为参比( $CD_2Cl_2$  为 53.80ppm  
和  $C_6D_6$  为 128.00ppm)。使用  $15^\circ$  的脉冲以及每次脉冲之间 2 秒的延  
迟来获得质子谱; 每张谱图储存了 32 个瞬变。使用  $45^\circ$  的脉冲以及  
20 每次脉冲之间 6 秒的延迟来获得碳谱; 每张谱图储存了大约 512 个  
瞬变。 $CD_2Cl_2$ (Aldrich, 纯度 99.8%(以原子 D 计))直接使用, 未经处  
理, 而  $CDCl_3$ (Aldrich, 纯度 99.8%(以原子 D 计))和  $C_6D_6$ (Aldrich, 纯  
度 99%(以原子 D 计))在使用前用活化的 4A° 分子筛干燥。在氮气中  
使用标准惰性气氛技术进行制备样品。

25

#### 有机金属硼化合物的合成

##### 实施例 1

N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]3H-吡啶(A-2)



## 方法 a)

将咪唑(99%、1.07g、MW=117.15、9.0mmol)溶解于 10ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中并在氮气气氛中装入 50mL 的 Schlenk 中。在室温和搅拌下，加入 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(4.61g、MW=511.99、9.0mmol)在 25mLCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中的溶液。在  
5 添加过程中，所述溶液的颜色立即从淡黄色转变为琥珀色；没有观察到放热。在室温下搅拌所述反应混合物 1h，然后在真空中除去所述溶剂以得到白色固体产物(5.32g)。产率=94.4%。

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, ppm): 4.30(AB 体系、2H、H3、H3); 7.39-7.72(m、4H、Ar); 8.83(d、1H、J<sub>HF</sub>=5.0Hz、H2)。

10 <sup>13</sup>C NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, ppm): 42.18(C3); 118.26(CH); 125.35(CH); 129.16(CH); 129.20(CH); 133.07(C); 147.97(C); 175.43(C2)(由 DEPT 试验确定峰)。

m.p.=203.9°C ÷ 206.7°C。

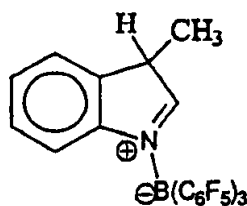
## 15 方法 b)

将咪唑(99%、0.72g、MW=117.15、6.05mmol)的 5ml Et<sub>2</sub>O 溶液在 20°C 和氮气气氛中加到装在 50mL 的 Schlenk 烧瓶中的 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(99.4%、3.13g、MW=511.99、6.07mmol)的 20mL 乙醚悬浮液中。在添加的过程中，所述悬浮液的颜色从白色转变为黄色。然后，将所述反应混合物加热至室温并且搅拌 2h，最终形成了黄色溶液。  
20 <sup>1</sup>H NMR 分析显示所述反应在室温下搅拌 1h 后已经完全。真空除去所述溶剂以得到淡黄色的固体产物(产率 100%)。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 4.22(广义的 AB 体系、2H、H3、H3'); 7.34-7.66(m、4H、Ar); 8.77(d、1H、J<sub>HF</sub>=5.0Hz、H2)。

25

## 实施例 2



### N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]3-甲基-3H-吲哚(A-4)的合成

在氮气气氛中和室温下，将 3-甲基吲哚(98%、0.92g、  
 MW=131.18、6.87mmol)在 10mL 二氯甲烷中的溶液加入装在 50mL  
 5 Schlenk 烧瓶中的  $B(C_6F_5)_3$ (BSC-382-4-0128、99.4%、3.53g、  
 MW=511.99、6.85mmol)的 15mL 二氯甲烷的溶液中。没有观察到放  
 热。在添加的过程中，所述溶液的颜色立即从淡黄色转变为黄色。  
 在室温下搅拌 30min 后， $^1H$  NMR 分析显示存在痕量未反应的 3-甲基  
 吲哚。然后，加入 0.23g(0.45mmol)的三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷以完  
 10 成反应。经过过夜搅拌，真空除去所述溶剂以得到白色粉末产物(产  
 率 100%)。

$^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$ 、 $\delta$ 、ppm): 1.61(bs, 3H,  $CH_3$ ); 4.31(bs, 1H,  $H_3$ );  
 7.35-7.67(m, 4H, Ar); 8.69(d, 1H,  $J_{HF}=5.3Hz$ ,  $H_2$ ).

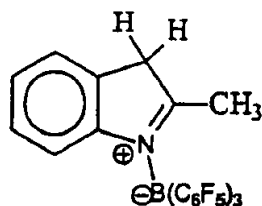
$^1H$  NMR( $C_6D_6$ 、 $\delta$ 、ppm): 0.65(bs, 3H,  $CH_3$ ); 2.74(bs, 1H,  $H_3$ );  
 15 6.62-6.84(m, 3H, Ar); 7.53-7.62(m, 1H, Ar); 7.91(bs, 1H,  $H_2$ 、  
 第一非对映异构体); 7.97(bs, 1H,  $H_2$ 、第二非对映异构体); .

$^{13}C$  NMR( $C_6D_6$ 、 $\delta$ 、ppm): 11.72( $CH_3$ ); 46.97( $C_3$ ); 111.18(CH);  
 117.99( $C_7$ ); 123.76(CH); 128.97(CH); 138.32( $C_{3a}$ ); 146.52( $C_{7a}$ );  
 179.29( $C_2$ ).

20 在  $10^\circ C$ ，3-甲基-3H-吲哚. $B(C_6F_5)_3$  络合物在  $CD_2Cl_2$  中显示有两  
 个非对映异构体。在  $10^\circ C$ ，在  $CD_2Cl_2$  中的两个非对映异构体之间的  
 比例为 55:45。

### 实施例 3

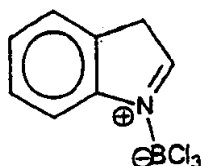
## N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]2-甲基-3H-吲哚(A-3)的合成



- 在氮气气氛中和室温下，将 2-甲基吲哚(98%、0.67g、  
 5 MW=131.18、5.01mmol)在 10mL 二氯甲烷中的溶液加入装在 50mL  
 Schlenk 烧瓶中的  $B(C_6F_5)_3$ (99.4%、2.60g、MW=511.99、5.05mmol)的  
 15mL 二氯甲烷的溶液中。没有观察到放热。在添加的过程中，所述  
 溶液的颜色立即从浅橙色转变为橙色。在  $CD_2Cl_2$  中的  $^1H$  NMR 分析  
 显示了在室温下搅拌 1h 后初始 2-甲基吲哚的转化量。在室温下搅拌  
 10 4h 后，所述反应混合物变成浅粉红色的悬浮液。搅拌过夜，然后将  
 所述悬浮液在 G3 玻璃料上过滤。在玻璃料上的残留物为白色固体，  
 并且在  $C_6D_6$  中由  $^1H$  NMR 分析表明为所需要的产物(2.16g、产率  
 67.0%)。最终的络合物不能完全溶于  $CD_2Cl_2$ ，但可完全溶于  $C_6D_6$ 。  
 $^1H$  NMR( $C_6D_6$ 、 $\delta$ 、ppm): 1.70(m, 3H,  $CH_3$ ); 2.46(AB 体系、2H,  
 15  $J=25.63Hz$ 、 $H^3$ ); 6.64-6.83(m, 3H, Ar); 7.61-7.69(m, 1H, Ar).  
 $^{13}C$  NMR( $C_6D_6$ 、 $\delta$ 、ppm): 18.77 (dd,  $J_{CF}=9.20Hz$ 、 $J_{CF}=2.50Hz$ 、 $CH_3$ );  
 46.88(C3); 117.74(dd,  $J_{CF}=7.66Hz$ 、 $J_{CF}=1.84Hz$ 、C7); 123.83(Ar);  
 127.75(Ar); 128.15(Ar); 130.79(C3a); 150.44(d,  $J_{CF}=3.98Hz$ 、C7a);  
 189.36(C2).  
 20 m.p.=204.3°C ÷ 204.5°C.

## 实施例 4

## N-(三氟硼烷)3H-吲哚(A-20)的合成

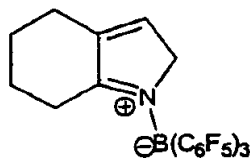


在氮气气氛中和 $-20^{\circ}\text{C}$ 下, 在5min内将吲哚(99%、1.79g、  
 MW=117.15、15.13mmol)的20mL二氯甲烷的溶液加入装在100mL  
 Schlenk烧瓶中的 $\text{BCl}_3$ (1M的庚烷溶液、15mL、15.0mmol)的15mL  
 二氯甲烷的溶液中。在添加结束后形成了黄色的悬浮液。将所述反  
 5 应混合物在 $-20^{\circ}\text{C}$ 下保持15min, 然后允许加热升温至室温。所述悬  
 浮液的颜色缓慢地从黄色转变为粉红色。 $^1\text{H}$  NMR分析显示在室温下  
 搅拌1h后反应已经完成。在室温下搅拌4h后, 将所述悬浮液在G4  
 玻璃料上过滤并且将残留物干燥以得到粉红色粉末, 所述粉末在  
 $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 中由 $^1\text{H}$  NMR分析表明为所需要的产物(2.79g、产率79.4%)。  
 10  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , ppm): 4.27(bs, 2H,  $H_3$ ,  $H_3'$ ); 7.42-7.81(m,  
 3H, Ar); 8.37-8.41(m, 1H, Ar); 9.44-9.48(m, 1H,  $H_2$ ).  
 $^1\text{H}$  NMR( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , ppm): 4.19(bs, 2H,  $H_3$ ,  $H_3'$ ); 7.29-7.72(m,  
 3H, Ar); 8.35-8.41(m, 1H, Ar); 9.38-9.48(m, 1H,  $H_2$ ).  
 m.p.= $184.8^{\circ}\text{C} \div 185.6^{\circ}\text{C}$ .

15 也可通过使用与上述相同的条件合成N-(三氯硼烷)3-氢吲哚, 不  
 同之处在于将三氯化硼在eptane中的溶液加到吲哚的二氯甲烷溶液  
 中, 可得到相同的结果。

### 实施例 5

N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]-2H-4,5,6,7-四氢吲哚(A-13)的合成



在氮气气氛中和室温下，将 4,5,6,7-四氢吲哚(98%、0.65g、  
 5 MW=121.18、5.25mmol)在 3mL 二氯甲烷中的溶液加入装在 25mL  
 Schlenk 烧瓶中的  $B(C_6F_5)_3$  (99.4%、2.69g、MW=511.99、5.25mmol)  
 的 15mL 二氯甲烷的溶液中。观察到轻微的放热。在室温下搅拌所  
 述反应混合物 30min，然后真空除去所述溶剂得到白色粉末产物(产  
 率 100%)。

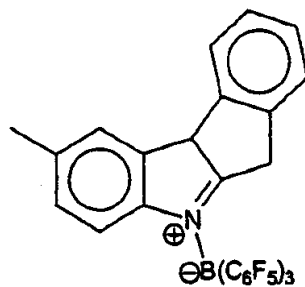
10  $^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ , ppm): 7.34(bm, 1H,  $H_3$ ); 4.85(广义的 AB 体  
 系, 2H,  $H_2$ ,  $H_2'$ ); 3.42-1.02(bs, 8H,  $H_4$ ,  $H_4'$ ,  $H_5$ ,  $H_5'$ ,  $H_6$ ,  
 $H_6'$ ,  $H_7$ ,  $H_7'$ ).

$^{13}C$  NMR( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ , ppm): 21.74( $C_5$  和  $C_6$ ); 23.87( $C_4$ ); 29.76( $C_7$ );  
 66.39(d,  $C_2$ ,  $J_{CF}=10.4$ Hz); 140.78( $C_{3a}$ ); 147.02( $C_3$ ); 186.25( $C_{7a}$ ).

15

### 实施例 6

N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]-2-甲基-6,10b-二氢茚并[2,1-b]吲哚(A-  
 21)的合成



20

将 2-甲基-5,6-二氢茚并[2,1-b]吲哚(1.77g、MW=219.29、8.1mmol)



溶解于 10ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中并在氮气气氛中装入 50mL 的 Schlenk 中。在  
 室温和搅拌下，加入 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(4.14g, MW=511.99, 8.1mmol)在 25mL  
 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中的溶液。在添加的过程中，所述溶液的颜色立即从绿色转  
 变为深棕色；没有观察到放热。在室温下搅拌所述反应混合物 1h,  
 5 然后真空除去所述溶剂以得到棕色固体产物(5.90g)。产率=100%。

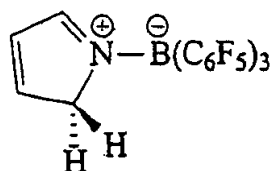
<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, ppm): 2.46(s, 3H, CH<sub>3</sub>); 3.78(d, 1H, J=20.1Hz,  
 CH<sub>2</sub>); 4.23(dd, 1H, J=20.1Hz, J=3.0Hz, CH<sub>2</sub>); 5.86(s, 1H, H<sub>10b</sub>);  
 7.16-7.69(m, 7H, Ar).

<sup>13</sup>C NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, ppm): 21.33(CH<sub>3</sub>); 35.72(d, CH<sub>2</sub>, J=10.8 Hz);  
 10 62.88(CH<sub>10b</sub>); 117.88(m); 124.04; 125.31; 125.80; 129.18; 129.48;  
 129.98; 133.20; 134.07; 139.25; 141.19; 149.24(d, J=4.2Hz); 200.03(由  
 DEPT 试验确定峰)。

m.p.=160.5°C ÷ 166.1°C。

15 实施例 7

N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]5H-吡咯(A-1)的合成



方法 a)

在室温下和氮气气氛中，将吡咯(98%、0.35g, MW=67.09、  
 20 5.11mmol)在 10mL 二氯甲烷中的黄-橙色溶液添加到装在 100mL  
 Schlenk 烧瓶中的 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(99.4%、2.64g, MW=511.99、5.12mmol)在  
 40mL 二氯甲烷中的浅黄色溶液里。没有观察到放热。在室温下搅拌  
 所得的黄色反应混合物 2h，然后真空除去所述溶剂以得到白色-浅黄  
 色粉末产物(产率 100%)。

25 <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, ppm): 4.71(bs, 2H, H<sub>5</sub>, H<sub>5'</sub>); 6.94(dq, 1H,

$J=5.48\text{Hz}$ 、 $J=1.08\text{Hz}$ 、 $H3$ );  $7.90(\text{dq}$ 、 $1\text{H}$ 、 $J=5.48\text{Hz}$ 、 $J=1.08\text{Hz}$ 、 $H4$ );  
 $8.58(\text{m}$ 、 $1\text{H}$ 、 $J=1.08\text{Hz}$ 、 $H2$ ).

$^{13}\text{C NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 、 $\delta$ 、 $\text{ppm}$ ):  $66.72(\text{m}$ 、 $\text{C5}$ );  $128.61(\text{C3})$ ;  $156.98(\text{C4})$ ;  
 $172.04(\text{C2})$ .

5 NOESY( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}=4.71/7.90(\text{H5}/\text{H4})$ 、 $7.90/6.94(\text{H4}/\text{H3})$ 、  
 $6.94/8.58(\text{H3}/\text{H2})$ .

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$ 、 $\text{ppm}$ ):  $3.70(\text{bs}$ 、 $2\text{H}$ 、 $\text{H5}$ 、 $\text{H5}'$ );  $5.62(\text{dq}$ 、 $1\text{H}$ 、 $J=6.16\text{Hz}$ 、  
 $J=1.08\text{Hz}$ 、 $H3$ );  $6.51(\text{dq}$ 、 $1\text{H}$ 、 $J=6.16\text{Hz}$ 、 $J=1.08\text{Hz}$ 、 $H4$ );  $7.51(\text{m}$ 、  
 $1\text{H}$ 、 $J=1.08\text{Hz}$ 、 $H2$ ).

10  $^{13}\text{C NMR}(\text{C}_6\text{D}_6$ 、 $\delta$ 、 $\text{ppm}$ ):  $65.76(\text{m}$ 、 $\text{C5}$ );  $127.38(\text{C3})$ ;  $155.67(\text{C4})$ ;  
 $171.38(\text{C2})$ .

NOESY( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta^1\text{H}/\delta^1\text{H}=3.70/6.51(\text{H5}/\text{H4})$ 、 $6.51/5.62(\text{H4}/\text{H3})$ 、  
 $5.62/7.51(\text{H3}/\text{H2})$ .

$\text{m.p.}=187.0^\circ\text{C}-189.6^\circ\text{C}$ .

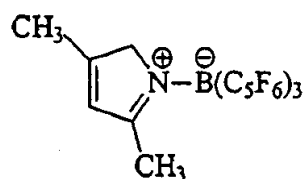
15

方法 b)

在室温下和氮气气氛中，将  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $1.182\text{g}$ 、 $\text{MW}=511.99$ 、  
 $2.31\text{mmol}$ ) 在  $8\text{mL}$  甲苯中的浅黄色溶液添加到装在  $25\text{mL}$  的 Schlenk  
 烧瓶中的吡咯 ( $98\%$ 、 $0.158\text{g}$ 、 $\text{MW}=67.09$ 、 $2.30\text{mmol}$ ) 在  $2\text{mL}$  甲苯中  
 20 的黄色溶液中。没有观察到放热。将所得的黄色反应混合物在室温  
 下搅拌  $2\text{h}$ ，然后真空除去溶剂以得到黄色的粉末产物 ( $1.255\text{g}$ 、纯度  
 $99.5\%$ 、产率  $93.8\%$ )。

实施例 8

25 N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]-2,4-二甲基-5H-吡咯(A-5)的合成



在室温下和氮气气氛中，将 2,4-二甲基吡咯(97%、0.564g、MW=95.15、5.75mmol)在 5mL 二氯甲烷中的黄-橙色溶液添加到装在 50mL Schlenk 烧瓶中的  $B(C_6F_5)_3$ (99.4%、3.267g、MW=511.99、6.34mmol)在 20mL 二氯甲烷中的浅黄色溶液中。没有观察到放热。

5 在室温下搅拌所述黄色反应混合物 20h，并且在不同时间用  $^1H$  NMR 分析。将最终的黄色溶液真空除去溶剂以得到暗黄色粉末产物(产率 100%)。

$^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ , ppm): 2.20(t, 3H,  $J=2.74Hz$ , 2 位的  $CH_3$ ); 2.29(d, 3H,  $J=1.57Hz$ , 4 位  $CH_3$ ); 4.82(广义的 AB 体系, 2H,  $H5$ ,  $H5'$ );

10 6.41(q, 1H,  $J=1.57Hz$ ,  $H3$ ).

$^1H$  NMR( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , ppm): 1.14(t, 3H,  $J=1.47Hz$ , 4 位的  $CH_3$ ); 1.41(t, 3H,  $J=2.74Hz$ , 2 位的  $CH_3$ ); 4.20(bs, 2H,  $H5$ ,  $H5'$ ); 5.06(bq, 1H,  $J=1.47Hz$ ,  $H3$ ).

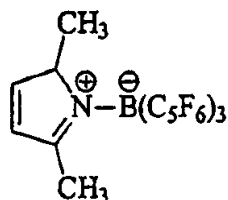
15  $^{13}C$  NMR( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ , ppm): 14.56(4 位的  $CH_3$ ); 18.40(2 位的  $CH_3$ ); 70.32( $C5$ ); 128.65( $C3$ ); 169.60( $C4$ ); 185.40( $C2$ ).

NOESY( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta^1H/\delta^1H=4.82/2.29(H5/4$  位的  $CH_3)$ ,  $2.29/6.41(4$  位的  $CH_3/H3)$ ,  $6.41/2.20(H3/2$  位的  $CH_3)$ .

m.p.=209.2°C ÷ 211.8°C.

## 20 实施例 9

N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]-2,5-二甲基-5H-吡咯(A-6)的合成



25 在室温下和氮气气氛中，将 2,5-二甲基吡咯(98%、0.313g、MW=95.15、3.22mmol)在 8mL 二氯甲烷中的粉红色溶液添加到装在

25mL Schlenk 烧瓶中的  $B(C_6F_5)_3$  (99.4%、1.659g、MW=511.99、3.22mmol) 在 15mL 二氯甲烷中的浅黄色溶液中。没有观察到放热。在室温下，搅拌所述黄色反应混合物 5h，并且在不同时间用  $^1H$  NMR 分析。将最终的淡黄色溶液真空除去溶剂以得到黄色粉末产物(1.878 g、产率 96.1%)。通过 NMR 分析得到的结果表明所述产物为 N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]-2,5-二甲基-5-氢吡咯(90%)和 N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]-2,5-二甲基-3-氢吡咯(10%)的混合物。

N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]-2,5-二甲基-5-氢吡咯:

$^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ , ppm): 1.23(bt, 3H,  $J=7.14Hz$ 、5 位的  $CH_3$ ); 2.20(d, 3H,  $J=2.84Hz$ 、2 位的  $CH_3$ ); 5.41(bs, 1H,  $H5$ ); 6.62(dd, 1H,  $J=5.48Hz$ ,  $J=1.17Hz$ ,  $H3$ ); 7.67(m, 1H,  $J=5.48Hz$ ,  $H4$ ).

$^1H$  NMR( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , ppm): 0.50(m, 3H, 5 位的  $CH_3$ ); 1.29(d, 3H,  $J=2.74Hz$ 、2 位的  $CH_3$ ); 4.70(bs, 1H,  $H5$ ); 5.27(dd, 1H,  $J=5.38Hz$ ,  $J=1.17Hz$ ,  $H3$ ); 6.21(dm, 1H,  $J=5.38Hz$ ,  $H4$ ).

$^{13}C$  NMR( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ , ppm): 15.94(d,  $J_{CF}=15.3Hz$ 、5 位的  $CH_3$ ); 19.36(bs, 2 位的  $CH_3$ ); 77.02(d,  $J_{CF}=15.3Hz$ ,  $CH5$ ); 130.31( $C3$ ); 161.43( $C4$ ); 185.86(d,  $J_{CF}=3.70Hz$ ,  $C2$ ).

NOESY( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta^1H/\delta^1H=5.41/1.23(H5/5$  位的  $CH_3$ )、 $2.20/6.62(2$  位的  $CH_3/H3)$ 、 $6.62/7.67(H3/H4)$ 、 $7.67/5.41(H4/H5)$ 。

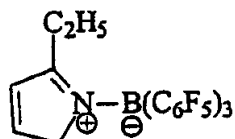
N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]-2,5-二甲基-3-氢吡咯:

$^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ , ppm): 2.03(bs, 3H,  $CH_3$ ); 2.44(m, 3H,  $J=2.05Hz$ ,  $CH_3$ ); 3.71(广义的 AB 体系、2H,  $J=26.8Hz$ ,  $H3$ ,  $H3'$ ); 6.10(bs, 1H,  $H4$ ).

$^1H$  NMR( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , ppm): 1.53(m, 3H,  $CH_3$ ); 1.61(bs, 3H,  $CH_3$ ); 2.09(广义的 AB 体系、2H,  $J=27.1Hz$ ,  $H3$ ,  $H3'$ ); 4.98(bs, 1H,  $H4$ ).

### 实施例 10

N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]-2-乙基-5H-吡咯(A-7)的合成



在室温下和氮气气氛中，将 2-乙基吡咯(90%、0.367g、  
 5 MW=95.15、3.47mmol)在 5mL 二氯甲烷中的橙色溶液添加到装在  
 25mL Schlenk 烧瓶中的  $B(C_6F_5)_3$ (99.4%、1.80g、MW=511.99、3.49mmol)  
 在 15mL 二氯甲烷中的浅黄色溶液里。在添加过程中，溶液的颜色立  
 即由橙色变为深橙色；没有观察到放热。在室温下搅拌所述反应混  
 合物过夜： $^1H$  NMR 分析显示存在大约 11% 摩尔未反应的 2-乙基吡  
 10 咯。然后加入 0.21g(0.41mmol)的三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷以完成所  
 述反应。搅拌几分钟之后，真空除去所述溶剂得到白色粉末产物(产  
 率 100%)。

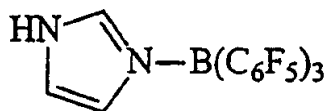
$^1H$  NMR( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ , ppm): 0.88(t, 3H,  $J=7.43Hz$ ,  $CH_3$ ); 2.67(bm, 2H,  $CH_2$ ); 4.99(广义的 AB 体系,  $J=25.24Hz$ , 2H,  $H5$ ,  $H5'$ ); 6.88(dt, 1H,  $J=5.58Hz$ ,  $J=1.27Hz$ ,  $H3$ ); 7.77(d, 1H,  $J=5.58Hz$ ,  $H4$ ).

$^1H$  NMR( $C_6D_6$ ,  $\delta$ , ppm): 0.075(t, 3H,  $J=7.43Hz$ ,  $CH_3$ ); 2.00(m, 2H,  $J=7.43Hz$ ,  $CH_2$ ); 4.14(广义的 AB 体系,  $J=25.14Hz$ , 2H,  $H5$ ,  $H5'$ ); 5.54(dt, 1H,  $J=5.48Hz$ ,  $J=1.27Hz$ ,  $H3$ ); 6.31(d, 1H,  $J=5.48Hz$ ,  $H4$ ).

$^{13}C$  NMR( $CD_2Cl_2$ ,  $\delta$ , ppm): 9.80( $CH_3$ ); 25.48( $CH_2$ ); 68.36(m,  $C5$ );  
 20 130.30( $C3$ ); 154.37( $C4$ ); 189.38( $C2$ ).

5 实施例 11

N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]-咪唑(A-9)的合成



在室温下和氮气气氛中，将咪唑在 5mL 二氯甲烷中的无色溶液添加到装在 25mL Schlenk 烧瓶中的 B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (99.4%、1.80g、  
5 MW=511.99、3.49mmol) 在 15mL 二氯甲烷中的浅黄色溶液里。在添加过程中，所述溶液的颜色立刻从橙色转变为深橙色；没有观察到放热。在室温下搅拌所述反应混合物 1 小时，然后真空除去所述溶剂以得到白色粉末(2.60g)作为产物(产率-100%)。

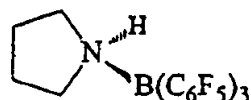
10 <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, ppm): 7.18-7.24(m, 2H, H<sub>4</sub>eH<sub>5</sub>); 8.08(s, 1H, NH); 10.05(bs, 1H, NH).

<sup>13</sup>C NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ, ppm): 117.83(C<sub>5</sub>); 126.69(C<sub>4</sub>); 136.24(C<sub>2</sub>).

m.p.=214.9°C -217.8°C.

15 实施例 12

N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]-吡咯烷(A-10)的合成



在室温下和氮气气氛中，将吡咯烷(99.5%、0.34g、MW=71.12、  
4.78mmol)在 3mL 二氯甲烷中的溶液添加到装在 25mL Schlenk 烧瓶  
20 中的三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷(BSC-382-4-0128、99.4%、2.44g、  
MW=511.99、4.77mmol)在 15mL 二氯甲烷中的溶液里。可观察到轻微的放热。在室温下搅拌所述反应混合物 30min，然后真空除去溶剂以得到白色粉末产物(产率 100%)。

$^1\text{H NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , ppm): 6.30(bs, 1H, NH); 3.44-3.54(m, 2H, H2 和 H5); 2.68-2.86(m, 2H, H2 和 H5); 1.84-2.09(m, 4H, H3 和 H4).

$^{13}\text{C NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , ppm): 50.37(C2 和 C5); 23.86(C3 和 C4).

## 5 茂金属络合物的合成

### 二甲基·双(茚基)合锆的合成

在大约 5 分钟内, 在室温下将 29.6mL 的 1.6M 的 MeLi 乙醚溶液(47.4mmol)添加到茚(23.7mmol, Aldrich, 91.8%)的 30mL 乙醚的溶液中(放热反应)。将所述混合物搅拌 30 分钟得到橙色的溶液。

10 将 2.76g  $\text{ZrCl}_4$ (11.84mmol)悬浮于 30mL 戊烷中。将  $\text{ZrCl}_4$  在戊烷中的淤浆迅速地加到 Li 盐的乙醚溶液中(放热反应)。将所得的反应混合物搅拌 2 小时, 然后在减压下将其干燥。用 100mL 戊烷萃取所得的浅棕色固体(Soxhlet, 4.5 小时), 然后减压蒸发所得滤液至干燥, 得到了 3.2g(产率 77%)的浅黄色固体, 该固体由  $^1\text{H NMR}$  表征为化学  
15 纯的  $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ 。

$^1\text{H NMR}$ ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\delta$ , ppm): -0.78(s, 6H, Zr- $\text{CH}_3$ ), 5.62(t, 4H, Cp-H(2)), 5.80(d, 4H, Cp-H(1,3)); 6.87-6.92(m, 4H, Ar), 7.19-7.23(m, 4H, Ar)。

### 二甲基·双(茚基)合钛的合成

20 在大约 10 分钟内, 在  $-80^\circ\text{C}$  下将 32.4mL 的 1.6M 的 MeLi 乙醚溶液(51.8mmol)添加到 3g 茚(Aldrich, 92%, 23.7mmol)的 30mL 乙醚的溶液中。将所述反应混合物缓慢地加热升温到室温并且将其搅拌 4 小时。在这个时间之后, 所述溶液从浅黄色变成橙色。将 1.41mL  $\text{TiCl}_4$ (Aldrich, 99%, 12.8mmol)溶于 30mL 戊烷中。将两种混合物都  
25 冷却至  $-80^\circ\text{C}$  并且将  $\text{TiCl}_4$  溶液迅速地加到所述 Li 盐溶液中。将所述反应混合物缓慢地加热升温到室温并且将其搅拌过夜, 从而最终形成深棕色的悬浮液。然后减压除去所述溶剂。在 Soxhlet 装置中用戊烷萃取所得的棕色固体。减压蒸发滤液至干燥, 得到 2.2g(产率 56%)

的深绿色粉末。

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta, \text{ppm}): -0.93(\text{s}, 6\text{H}, \text{Hf-CH}_3), 5.57(\text{t}, \text{Cp-H}(2), 2\text{H}), 5.69(\text{d}, 4\text{H}, \text{Cp-H}(1,3)), 6.87-6.92(\text{m}, 4\text{H}, \text{Ar}), 7.19-7.23(\text{m}, 4\text{H}, \text{Ar})$ 。

5

本发明的催化剂体系的制备

催化剂体系 1

按上述合成 4 描述的方法制备二甲基·双(茚基)锆(1.0g, MW=351.60, 2.84mmol), 然后在氮气气氛中将其溶于装在 100mL 的 Schlenk 中的 20mL 甲苯中。在室温和搅拌下加入按上述方法制备 1.8gN-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]3-氢吡啶(MW=629.14, 2.86mmol) 在 20mL 甲苯中的溶液。在添加过程中, 可观察到甲烷的放出和轻微的放热。在室温下搅拌所述反应混合物 1 小时及 30 分钟, 然后在真空中除去所述溶剂以得到 2.74g 橙-红色粉末。

10

15

$^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta, \text{ppm}): -0.82(\text{s}, 3\text{H}, \text{Zr-CH}_3); 4.20(\text{s}, 1\text{H}, \text{CH}); 5.05(\text{bs}, 1\text{H}, \text{CH}); 5.20(\text{t}, 1\text{H}, J=2.9\text{Hz}, \text{CH}); 5.35-5.38(\text{m}, 1\text{H}, \text{CH}); 5.52-5.55(\text{m}, 1\text{H}, \text{CH}); 5.66(\text{t}, 1\text{H}, J=2.5\text{Hz}, \text{CH}); 5.83(\text{t}, 1\text{H}, J=3.4\text{Hz}, \text{CH}); 6.37-7.14(\text{m}, 11\text{H}, \text{Ar}); 7.53(\text{bs}, 1\text{H}, \text{CH}); 7.96(\text{d}, 1\text{H}, J=8.3\text{Hz}, \text{CH})$ 。

20

$^{13}\text{C NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta, \text{ppm}): 50.48(\text{CH}_3); 79.69(\text{CH}); 100.96(\text{CH}); 101.29(\text{CH}); 103.15(\text{CH}); 106.70(\text{CH}); 115.39(\text{CH}); 117.27(\text{CH}); 118.78(\text{CH}); 122.78; 123.82; 124.82; 125.03; 125.25; 125.37; 125.79; 126.44; 126.49; 126.79; 127.01; 135.94(\text{C}); 145.62(\text{C}); 155.91(\text{CH})(\text{由 DEPT 试验确定峰})$ 。不能完全确定剩余的季碳峰的位置, 大概是因为被  $\text{C}_6\text{D}_6$  的峰所覆盖。

25

催化剂体系 2

按上述方法制备二甲基·双(茚基)合铪(0.50g, Mw=438.87,



1.14mmol), 然后在氮气气氛中将其溶于装在 15mL Schlenk 中的 3mL 甲苯中。在室温和搅拌下加入按上述方法制备的 0.72g N-[三(2,3,4,5,6-五氟苯基)硼烷]3-氢吡啶(MW=629.14、1.14mmol)在 4mL 甲苯中的溶液。在添加过程中, 可观察到甲烷的放出和轻微的放热。在室温下  
5 搅拌所述反应混合物 3 小时, 然后真空除去所述溶剂以得到红色的粉末产物(1.20g)。

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6, \delta, \text{ppm}): -0.85(\text{s}, 3\text{H}, \text{Hf-CH}_3); 3.74(\text{s}, 1\text{H}, \text{CH}); 4.99(\text{bs}, 1\text{H}, \text{CH}); 5.20(\text{bs}, 1\text{H}, \text{CH}); 5.28(\text{t}, 1\text{H}, J=2.5\text{Hz}, \text{CH}); 5.38(\text{bt}, 1\text{H}, \text{CH}); 5.60(\text{bt}, 1\text{H}, \text{CH}); 5.80(\text{t}, 1\text{H}, J=3.0\text{Hz}, \text{CH}); 6.36-7.14(\text{m}, 11\text{H}, \text{Ar}); 7.62(\text{bs}, 1\text{H}, \text{CH}); 7.95(\text{d}, 1\text{H}, J=7.9\text{Hz}, \text{CH})$ 。  
10

### 聚合作用

#### 聚合物的分析

在 120°C 时, 由 Bruker DPX-400 或者 Bruker DPX-200 分光计,  
15 使用傅利叶变换模式分别在 100.61MHz 和 50.323MHz 下操作获得碳谱。

将所述样品溶于  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  中, 溶液浓度为 8%w/v。

用 90° 脉冲和每次脉冲之间 12 秒的延迟得到所述波谱。每个波谱可储存大约 1500 或 3000 次瞬变, 其中储存次数取决于分光计。

采用  $\text{S}_{88}$  碳峰(29.9ppm)做参比。命名原则是根据 Carman, C.J.,  
20 Harrington, R. A., Wilkes, C.E.在 *Macromolecules* 1977, 10, 536 上发表的内容, 峰是根据 Randall, J.C.在 *Macromol.Chem.Phys.*1989, C29, 201 和 Tritto, I., Fan, Z., Locatelli, P., Sacchi, M., Camurati, I., Galimberti, M.在 *Macromolecules* 1995, 28, 3342 上发表的内容来确定, 并且根据  
25 Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T.在 *Macromolecules* 1982, 15, 1150 上发表的内容来测定三元分布(triad distribution)。

在 135°C 下在四氢化萘(THN)中测定特性粘度。

根据粘度值测定所述聚合物的分子量。

## 聚合实施例 1

## 乙烯聚合

在 1L 的不锈钢高压釜中实施聚合实验，用水/蒸气恒温并且在 80 °C 下由使用乙烯换气来纯化。当用乙烯换气时，将 513mL 工业己烷和 1mmol TIBA 装入所述反应器中，温度保持在 80 °C 并且将反应器排气以除去残留氮气，然后用乙烯将压力升至 9.5 巴-表压。将 3.52mg 按上述方法制备的催化剂体系 1 溶于 1.76mL 甲苯中，然后用乙烯过压的方法将所述溶液经小钢瓶注入所述反应器中，并且将乙烯的分压稳定在 9.6 巴-绝对压力，( $P_{tot}$  11 巴-绝对压力)。

10 在 80 °C 下实施聚合 1 小时，同时保持恒定的乙烯分压，然后将 CO 压入反应器中并排出未反应乙烯的方法来停止聚合。

通过过滤分离聚合物并将其在 60 °C 和减压下干燥，由此得到 36.1g 具有 4.3dL/g 的特性粘度的聚乙烯。

## 15 聚合实施例 2-20

在 30 °C，将 2L 己烷装入 4.25-L 的不锈钢搅拌反应器中，接着装入用做清除剂的 TIBA 己烷溶液(具体用量见表 1)。然后将丙烯和乙烯压入所述反应器中，得到 1.2%重量的乙烯和 22.8%重量的丙烯组合物，然后将反应器的温度升至 50 °C。

20 通过快速混合表 1 中显示的 5mg 二氯·双茛基合锆的 5mL 甲苯溶液、1 当量溶于甲苯中的助催化剂(对于 MAO 的用量为 500 当量)以及 2mL 0.5M 的三异丁基铝(TIBA)的己烷溶液(如果需要)来制备所述催化剂络合物。

25 通过将包含甲苯催化剂/助催化剂的甲苯溶液以乙烯过压的方式注射到高压釜中开始聚合，然后将温度保持在 50 °C，并且为了保持恒定的压力将乙烯持续进料至反应器中。当添加了 40g 乙烯后，将 1.5L CO 压入反应器中以停止聚合，排气并冷却反应器(60 分钟后停止钝化试验)。通过在丙酮中的沉淀作用从己烷溶液中移出乙烯/丙烯无定

形共聚物，接着在减压和 70°C 下干燥 4 小时。

表 1 中列出了所述共聚物的性能。

表 1

实施 例	助催化剂	TIBA mmol	TIBA mmol	老化 时间 (a)	时间 (d)	Kg /g <sub>cat</sub>	Kg /(g <sub>cat</sub> ×h)	乙烯	I.V.
		预混 (b)	在溶 剂中	min	min			%wt (NMR)	dL/ g
2*	MAO <sup>b)</sup>	-	2	10	15	13.0	52.0	81.3	1.7
3*	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	-	3	1	60	无	-	-	-
4*	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	-	6	1	19	12.8	40.4	77.8	2.2
5*	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	-	6	30	60	无	-	-	-
6*	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	1	5	30	60	无	-	-	-
7	A-1		3	1	60	10.8	10.8	81.0	2.9
8	A-1		6	1	14	13.0	55.7	78.4	2.2
9	A-2		3	1	21	13.8	39.4	77.5	1.9
10	A-2		6	1	11	16.4	89.5	71.8	1.7
11	A-2		6	30	13	14.6	67.4	77.7	2.1
12	A-2	1	5	30	8	13.8	103.5	71.9	1.7
13	A-2	2	2	5	8	14.2	106.5	75.0	-
14	A-3		3	1	40	11.4	17.1	79.8	2.5
15	A-4		6	1	24	13.0	32.5	75.3	2.0
16	A-4		6	30	34	12.4	21.9	78.3	2.3
17	A-5		3	1	68	11.0	9.7	80.9	2.66
18	A-6		3	1	14	15.0	64.3	78.6	2.14
19*	A-9		3	1	60	0.8	0.8	-	-
20*	A-10		6	1	60	0.9	0.9	80.5	3.2

5

(a)室温下催化剂/助催化剂混合物的老化时间

(b)购自 Witco.的 MAO(甲基铝氧烷)(c)购自 Boulder

\*对照实施例