



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101781337 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 13

(21) 申请号 201010105907. 6

(22) 申请日 2010. 02. 04

(73) 专利权人 华东理工大学

地址 200237 上海市梅陇路 130 号

(72) 发明人 黄吉玲 黄文忠 郝超 马海燕

(51) Int. Cl.

C07F 19/00(2006. 01)

B01J 31/22(2006. 01)

C08F 110/02(2006. 01)

C08F 110/06(2006. 01)

C08F 4/6592(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2009/0088543 A1, 2009. 04. 02, 说明书第 [0006]-[0215] 段.

EP 0962462 A2, 1999. 12. 08, 说明书第 [0001]-[0050] 段.

CN 1275985 A, 2000. 12. 06, 实施例 5-7, 说明书第 1 页第 3 段 - 第 4 页第 3 段.

CN 101300075 A, 2008. 11. 05, 说明书第 1 页第 4 段 - 第 36 页第 2 段.

审查员 崔永涛

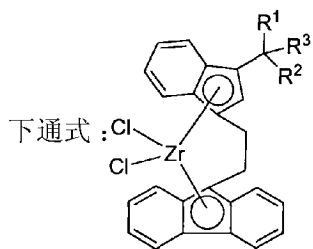
权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

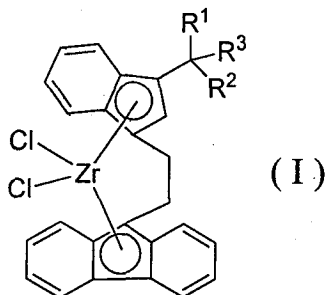
亚乙基桥联取代茚芴锆化合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种新型 C₁- 对称亚乙基桥联茚芴锆化合物及其制备方法和在 α - 烯烃聚合、齐聚中的应用。本发明所阐述的 C₁- 对称锆化合物具有如下特征：茚 3- 位取代基 R¹、R²、R³中至少有一个取代基为芳基。该化合物是一种高效催化剂，用于催化乙烯聚合，具有中等程度催化活性，所得的聚乙烯具有较高分子量及较宽的分子量分布；用于催化丙烯聚合，专一性得到丙烯二聚产物，并高选择性地得到 2- 甲基 -2- 戊烯。其结构具有以

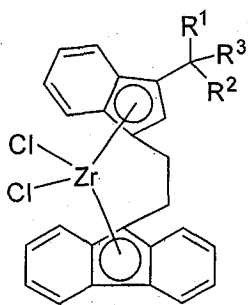


1. 一种亚乙基桥联茚芴锆化合物,其特征具有以下通式:



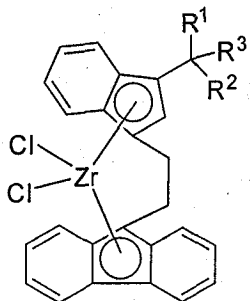
式 (I) 中, R^1 、 R^2 分别代表 $C_1 \sim C_8$ 直链、支链或环状结构的烷基; R^3 代表 $C_6 \sim C_{18}$ 的芳基。

2. 一种亚乙基桥联茚芴锆化合物,其特征具有以下通式:



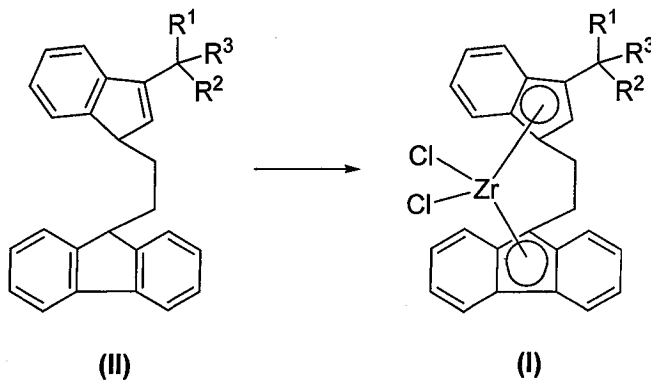
其中, R^1 、 R^2 分别为 $C_1 \sim C_4$ 直链、支链结构的烷基; R^1 和 R^2 相连成环构成 $C_4 \sim C_8$ 的环状烷基; R^3 为 $C_6 \sim C_{18}$ 的含烷基、烷氧基、烷基胺基单或多取代的芳基。

3. 一种亚乙基桥联茚芴锆化合物,其特征具有以下通式:



其中, R^1 、 R^2 分别为 $C_1 \sim C_4$ 直链、支链结构的烷基, R^1 和 R^2 相连成环构成 $C_5 \sim C_7$ 的环状烷基; R^3 为苯基, 萘基, 蒽基。

4. 权利要求 1 ~ 3 任一项所述亚乙基桥联茚芴锆化合物的制备方法,包括如下步骤:



(1) 将式 II 所示的亚乙基桥联茛苳配体化合物与烷基碱金属化合物在有机介质中反应,生成亚乙基桥联茛苳配体的二碱金属盐,反应温度为 $-78 \sim 25^{\circ}\text{C}$,反应时间为 2 ~ 24 小时;

(2) 将步骤 (1) 的亚乙基桥联茛苳配体的二碱金属盐在有机介质中与 ZrCl_4 反应,反应温度为 $-78 \sim 25^{\circ}\text{C}$,反应时间为 2 ~ 24 小时,然后从反应产物中收集目标化合物。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于:

亚乙基桥联茛苳配体化合物与烷基碱金属化合物的摩尔比为:1 : 2 ~ 2.5;

亚乙基桥联茛苳配体的二碱金属盐与 ZrCl_4 的摩尔比为:1 : 1 ~ 1.2;

所述的烷基碱金属化合物选自 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的烷基碱金属化合物;溶剂选自四氢呋喃、乙醚、甲苯、苯、氯仿、二氯甲烷和石油醚中的一种或几种。

6. 权利要求 1 ~ 3 任一项所述的亚乙基桥联茛苳类锆化合物的应用,其特征在于,用于丙烯的二聚。

7. 根据权利要求 6 所述的应用,其特征在于,以权利要求 1 ~ 3 任一项所述的亚乙基桥联茛苳化合物为主催化剂,以烷基铝氧烷为助催化剂,使丙烯在 $0 \sim 110^{\circ}\text{C}$, $0.1 \sim 1.5\text{MPa}$ 下二聚,助催化剂与主催化剂的金属摩尔比 Al/Zr 为 500 ~ 15000 : 1。

8. 根据权利要求 6 所述的应用,其特征在于,以权利要求 1 ~ 3 任一项所述的亚乙基桥联茛苳化合物为主催化剂,以烷基铝氧烷为助催化剂,使液态丙烯在 $0 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 下聚合,聚合时助催化剂与主催化剂的金属摩尔比 Al/Zr 为 500 ~ 15000 : 1。

亚乙基桥联取代茚芴锆化合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一类茂金属化合物及其制备方法,尤其涉及桥联茂金属络合物的制备及其在烯烃均聚中的应用。

背景技术

[0002] 上世纪 50 年代初,Ziegler-Natta 催化剂 (J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 2975) 应用于烯烃聚合的成功,使得金属有机化合物化学得到迅猛的发展。80 年代初, Sinn (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1980, 92, 396) 和 Kaminsky (Macromol. Chem., Rapid Commun., 1983, 4, 417) 等人发现了茂金属络合物和 MAO 组成的均相催化烯烃聚合体系,与传统的 Ziegler-Natta 催化剂相比,茂金属催化剂活性中心的电负性和空间环境可以有较大的变化,这就使生成的高分子链的组成和结构高度可控。即使是茂金属络合物结构上的微小变化,都可能产生性能完全不同的聚合物。

[0003] 上世纪九十年代中期, Rieger (Organometallics, 1994, 13, 647) 和 Chien (J. Organomet. Chem., 1995, 497, 1) 等课题组报道了一系列含不同桥基的茚芴锆金属络合物: $X(\text{Ind})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ ($X = \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{Me}_2\text{Si}, \text{PhCHCH}_2, \text{etc.}$), 用于催化丙烯聚合,具有较高的催化活性和中等的等规选择性。此后, Alt 课题组 (欧洲公开专利, 1998, EP 0853086) 和 Siedle 等人 (J. Mol. Catal. A: Chem., 2003, 191, 167) 也对这类桥联型茚芴金属络合物进行了一些研究,在茚 3- 位引入各种烷基取代基,用于催化丙烯聚合,以得到具有较高等规立构规整度的等规聚丙烯;或用于催化乙烯聚合,得到较高分子量的聚乙烯。但关于这类 C_1 - 对称桥联型茚芴金属络合物的研究,含芳基取代的络合物很少,带芳基的大位阻 3- 取代茚乙基芴锆金属络合物的合成和应用未见报道。

[0004] 使用茂金属络合物不仅可以催化烯烃聚合得到高分子量的聚烯烃,也可以催化 α - 烯烃齐聚,得到更高级的烯烃,丙烯二聚就是其中一种。由于丙烯二聚得到的各种六碳烯烃产物具有作为清洁剂、人造油和可塑剂的前体等方面的用途,而被广泛研究。

[0005] 过渡金属催化的丙烯二聚催化剂,常用的是镍金属络合物,如日本住友公司合成的环烷酸镍体系,2,3- 二甲基丁烯的选择性为 80% (Bull. Chem. Soc. Jpn., 1993, 66, 3069),但其活性不高;大连化物所的 (β - 酮亚胺) 镍或钴络合物,二聚得到六碳烯烃的选择性为 70-90%,二聚产物中甲基戊烯的含量为 80% (发明专利申请公开说明书, 2003, CN 1449867);而 Eisen 报道的二齿酰亚胺镍络合物 /MMAO 催化体系催化丙烯聚合表现出较高的催化活性,产物为各种己烯的混合物 (Organometallics, 2005, 24, 2645)。

[0006] 陶氏化学公司则用取代的二茂铀化合物催化丙烯二聚,得到 4- 甲基 -1 戊烯的选择性可以高达 98% (美国公开专利, 1989, US 4855523),但铀催化剂在使用过程中和使用后的处理上都存在安全方面的问题。此外,日本三井化学株式会社用非桥联型的二茂金属络合物用于催化丙烯二聚研究 (世界公开专利, 2006, WO 2006085531),所得产物成分复杂,主要产物为 4- 甲基 -1 戊烯,其最高含量可达 61.6%。

[0007] 目前对丙烯二聚的研究,选择性较好的主要还是一些非茂金属络合物,但所得产

物都是各种齐聚的混合物。而茂金属络合物的二聚选择性也不是太好,也尚未见桥联型茂金属络合物用于丙烯二聚的报道。

发明内容

[0008] 本发明目的之一在于公开一类亚乙基桥联取代茚芴锆金属化合物。

[0009] 本发明目的之二在于公开含亚乙基桥联取代茚芴锆金属化合物的制备方法。

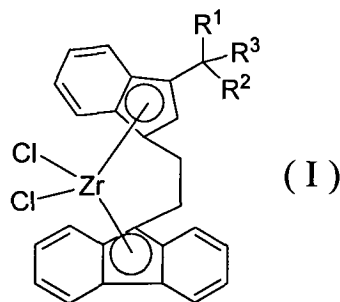
[0010] 本发明目的之三在于公开亚乙基桥联取代茚芴锆金属化合物作为催化剂在丙烯二聚和乙烯聚合中的应用。

[0011] 本发明的技术构思：

[0012] 曾有报道在茂环中引入芳基等结构的取代基后形成的第四族单茂金属络合物具有了较好的催化烯烃齐聚的性能,为此,本发明在配体茚的 3- 位引入含芳基的各种大位阻取代基,希望通过调节电子和空间效应提高催化烯烃聚合、齐聚的催化活性及催化选择性。

[0013] 本发明提供的亚乙基桥联茚芴锆化合物,具有以下通式：

[0014]



[0015] 式 (I) 中：

[0016] R^1 、 R^2 分别代表 $C_1 \sim C_8$ 直链、支链或环状结构的烷基, R^1 和 R^2 也可相连构成环状结构; R^3 代表 $C_6 \sim C_{18}$ 的芳基或取代芳基；

[0017] R^1 、 R^2 分别为氢, $C_1 \sim C_4$ 直链、支链结构的烷基; R^1 和 R^2 不同时为氢; R^1 和 R^2 也可相连成环构成 $C_4 \sim C_8$ 的环状烷基; R^3 为 $C_6 \sim C_{18}$ 的含烷基、烷氧基、烷基胺基单或多取代的芳基；

[0018] R^1 、 R^2 分别为 $C_1 \sim C_4$ 直链、支链结构的烷基, R^1 和 R^2 也可相连成环构成 $C_5 \sim C_7$ 的环状烷基; R^3 为苯基,萘基,蒽基,含 $C_1 \sim C_4$ 直链、支链结构烷基取代的芳基, $C_1 \sim C_4$ 烷氧基取代的芳基, $C_1 \sim C_4$ 烷基胺基取代的芳基。

[0019] 本发明的亚乙基桥联茚芴锆化合物制备方法包括如下步骤：

[0020] (1) 将式 II 所示的亚乙基桥联茚芴配体化合物与烷基碱金属化合物在有机介质中反应,生成亚乙基桥联茚芴配体的二碱金属盐。

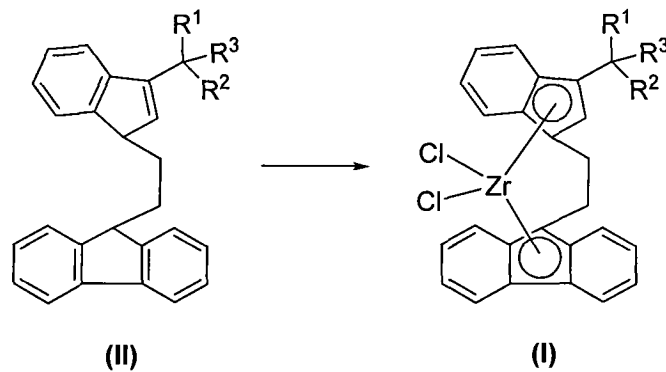
[0021] 所述的烷基碱金属化合物选自 $C_1 \sim C_4$ 的烷基锂,更优选丁基锂;所述的溶剂选自四氢呋喃、乙醚、甲苯、苯、氯仿、二氯甲烷和石油醚中的一种或几种。

[0022] 反应温度为 $-78 \sim 25^\circ\text{C}$,反应时间为 2 ~ 24 小时,式 II 中所示的亚乙基桥联茚芴配体化合物与烷基碱金属化合物的摩尔比例为 :1 : 2 ~ 2.5。

[0023] (2) 将步骤 (1) 的亚乙基桥联茚芴配体的二碱金属盐在有机介质中与 ZrCl_4 反应,反应温度为 $-78 \sim 25^\circ\text{C}$,反应时间为 2 ~ 24 小时,然后从反应产物中收集目标化合物;亚乙基桥联茚芴类配体的碱金属盐与 ZrCl_4 的摩尔比例为 :1 : 1 ~ 1.2。

[0024] 反应式如下所示：

[0025]



[0026] 本发明所述的亚乙基桥联茚芴锆化合物是一种高效的烯烃聚合催化剂,可用于催化乙烯聚合反应。

[0027] 聚合方法是以本发明催化剂为主催化剂,以烷基铝氧烷为助催化剂,优选甲基铝氧烷(MAO),使乙烯在 $0 \sim 110^{\circ}\text{C}$, $0.1 \sim 1.5\text{MPa}$ 条件下聚合。聚合时助催化剂中与主催化剂中的金属摩尔比为 $1000 \sim 8000 : 1$ 。改变聚合条件,催化剂的聚合活性有不同程度的改变。最优聚合条件为:Al/Zr为 $2000 : 1$;聚合温度优选 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$;催化剂浓度为 $0.5 \times 10^{-4}\text{mol/L} \sim 3 \times 10^{-4}\text{mol/L}$;聚合时间为 $15 \sim 120\text{min}$,优选为 30min 。

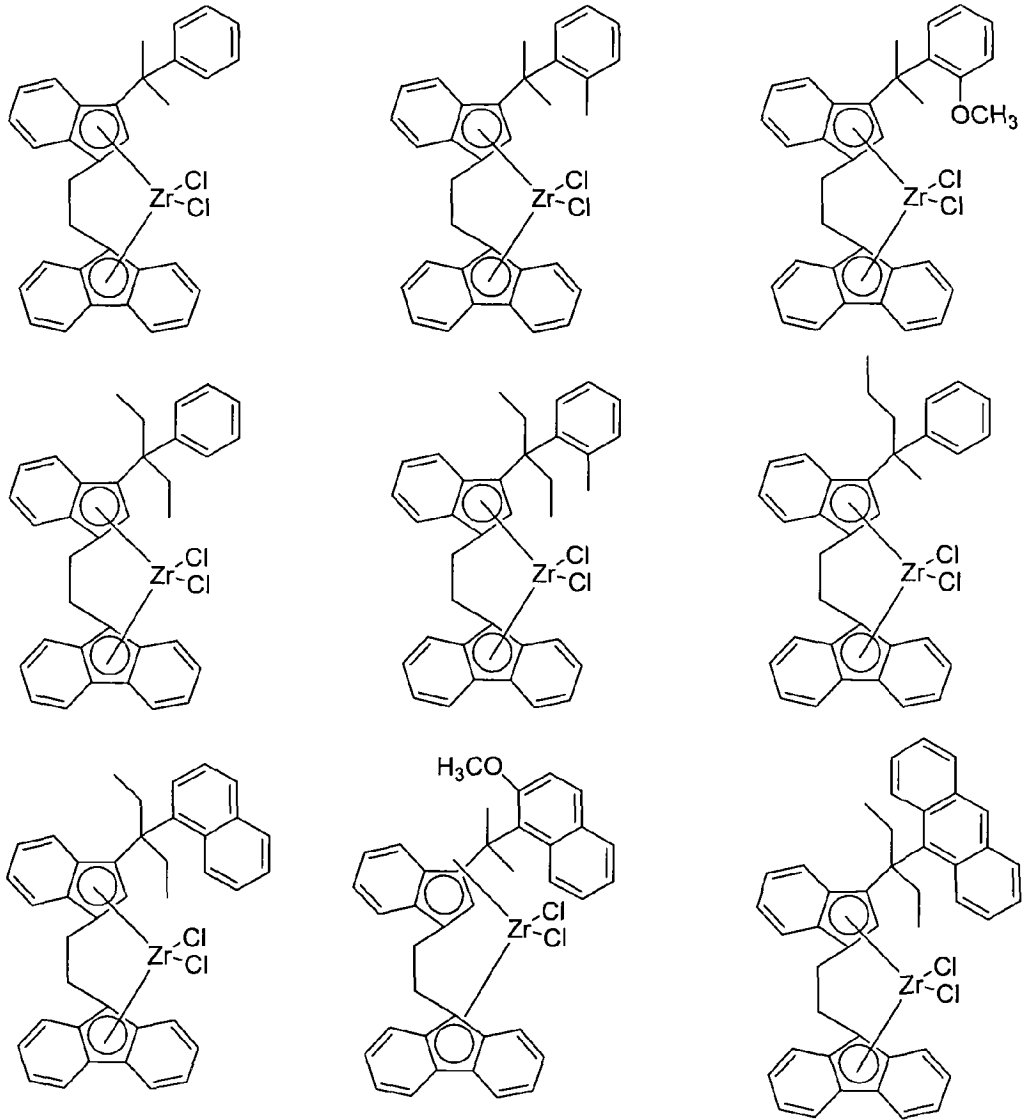
[0028] 本发明所述的亚乙基桥联茚芴锆化合物也是一种高效的丙烯二聚催化剂,具有较高的催化活性,高选择性得到2-甲基-1-戊烯。

[0029] 方法是以本发明催化剂为主催化剂,以烷基铝氧烷为助催化剂,优选甲基铝氧烷(MAO),使丙烯在 $0 \sim 110^{\circ}\text{C}$, $0.1 \sim 1.5\text{MPa}$ 条件下聚合。聚合时助催化剂中与主催化剂中的金属摩尔比为 $500 \sim 15000 : 1$ 。改变反应条件,催化剂的二聚活性有不同程度的改变。最优条件为:Al/Zr为 $4000 : 1$;聚合温度优选 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$;催化剂浓度为 $0.5 \times 10^{-4}\text{mol/L} \sim 3 \times 10^{-4}\text{mol/L}$;聚合时间为 $15 \sim 120\text{min}$,优选为 30min 。

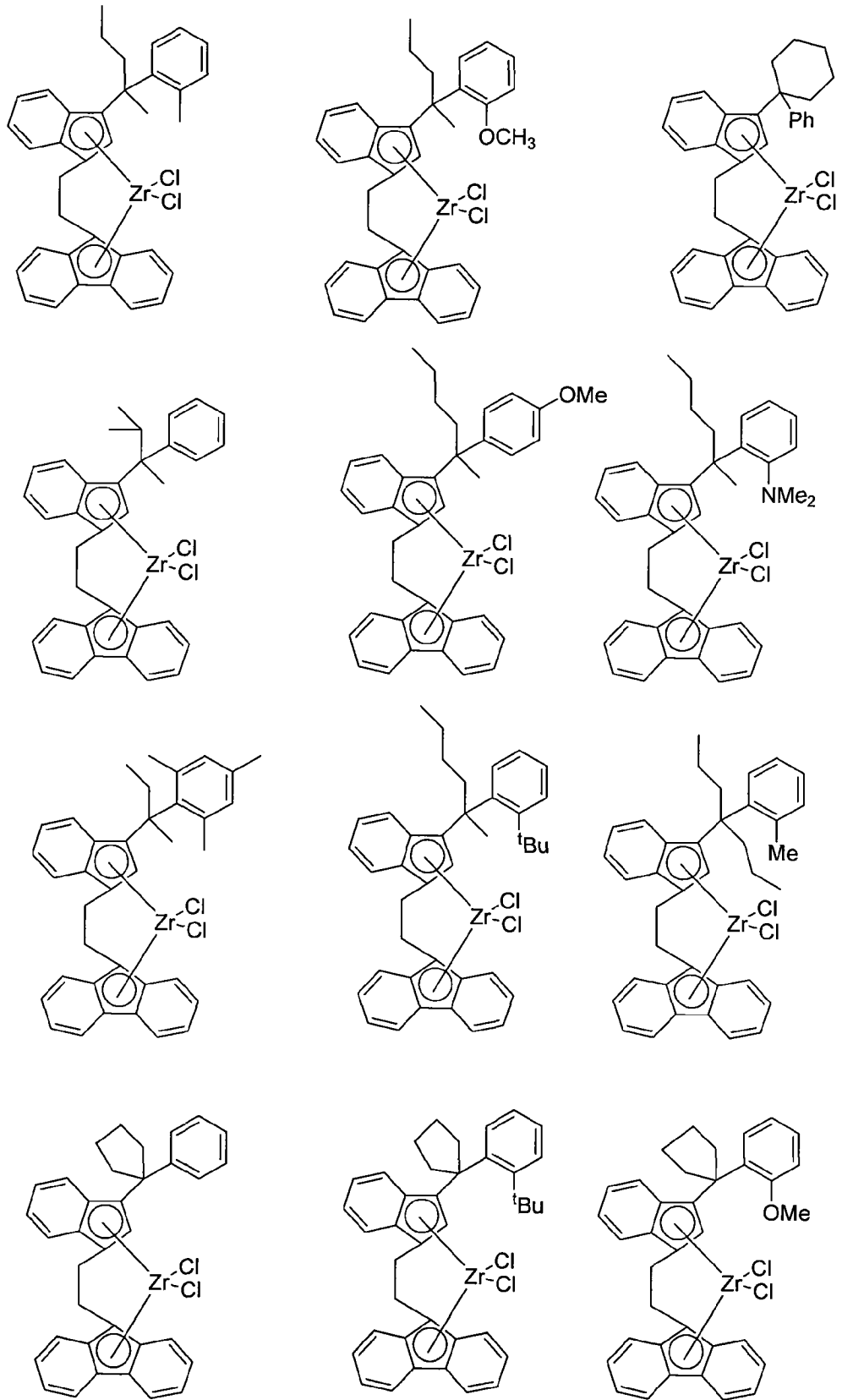
[0030] 本发明提供的催化剂原料易得,制备方便,性质稳定,同时具有较高的催化活性,高选择性获得高分子量聚乙烯及丙烯二聚产物。能够满足工业部门的需要,有着广泛的应用前景。下面通过实例进一步说明本发明,但本发明不限于此。

[0031] 本发明部分络合物结构举例如下：

[0032]



[0033]

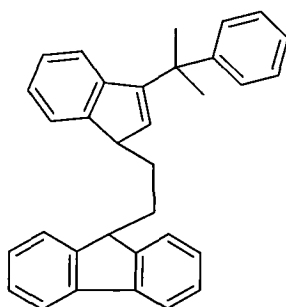


具体实施方式

[0034] 实施例 1

[0035] 合成配体化合物 L1

[0036]



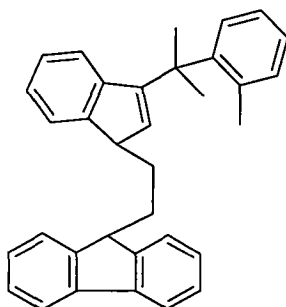
[0037] 将 3.46g 3-(1-甲基-1-苯基-乙基)茚加入反应瓶中,加入 30mL 石油醚后,滴加 7.0mL(2.15mol/L) 正丁基锂溶液,滴毕,搅拌 2h,得灰白色粉状固体,加入 30mL 乙醚溶解。滴加 3.46g 9-(2-溴-乙基)-芴及 20mL 乙醚的混合溶液,搅拌 4h 后加入 40mL 饱和氯化铵水溶液中止反应,再用 100mL 乙醚萃取,所得黄色液用无水硫酸镁干燥。过滤、重结晶,得黄色固体 L14.40g,产率 81.6%。

[0038] ^1H NMR(400MHz, 298K, CDCl_3): δ 7.72(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H, Flu-H), 7.48(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.41(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.33(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.30-7.26(m, 4H, Ar-H), 7.23-7.18(m, 3H, Ar-H), 7.13(d, $J = 6.8\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.00(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.92(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.61(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.33(d, $J = 2.0\text{Hz}$, 1H, 2-Ind-CH), 3.96(t, $J = 5.4\text{Hz}$, 1H, 9-Flu-CH), 3.35(t, $J = 5.6\text{Hz}$, 1H, 1-Ind- CH_2), 2.19-2.10(m, 1H, CH_2CH_2), 1.99-1.90(m, 1H, CH_2CH_2), 1.78-1.69(m, 1H, CH_2CH_2), 1.63(s, 3H, CH_3), 1.62(s, 3H, CH_3), 1.45-1.36(m, 1H, CH_2CH_2). ^{13}C NMR(100MHz, 298K, CDCl_3): δ 151.5, 148.7, 147.9, 147.0, 146.9, 143.3, 141.22, 141.20, 132.1, 128.2, 126.9, 126.8, 126.1, 125.73, 125.66, 124.3, 124.1, 122.7, 122.3, 119.81, 119.77, (Ar-21/26C); 48.0(1-Ind- CH_2), 47.4(9-Flu-CH), 40.3($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30.0($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.3(CH_2CH_2), 29.2($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.9(CH_2CH_2).

[0039] 实施例 2

[0040] 合成配体化合物 L2

[0041]



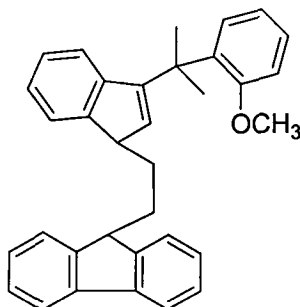
[0042] 将 3.25g 3-[1-甲基-1-(2-甲基-苯基)-乙基]茚加入反应瓶中,加入 30mL 石油醚,滴加 7.0mL(2.15mol/L) 正丁基锂溶液,滴毕,搅拌 2h,粉状固体用 30mL 乙醚溶解。滴加 3.00g 9-(2-溴-乙基)-芴及 20mL 乙醚的混合溶液,搅拌 4h 后加入 40mL 饱和氯化铵水溶液中止反应,再用 100mL 乙醚萃取,所得黄色液用无水硫酸镁干燥。过滤、重结晶,得黄色固体 L23.04g,产率 62.8%。

[0043] ^1H NMR(400MHz, 298K, CDCl_3) : δ 7.77(dd, $J = 7.6, 3.6\text{Hz}$, 2H, Flu-H), 7.60(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.54(d, $J = 7.2\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.45(d, $J = 7.2\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.41-7.32(m, 5H, Ar-H), 7.21(d, $J = 7.2\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.15(t, $J = 7.2\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.04(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.97(d, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.91(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.48(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.34(d, $J = 1.6\text{Hz}$, 1H, 2-Ind-CH), 4.02(t, $J = 5.4\text{Hz}$, 1H, 9-Flu-CH), 3.34(t, $J = 5.9\text{Hz}$, 1H, 1-Ind- CH_2), 2.42-2.33(m, 1H, CH_2CH_2), 2.28-2.17(m, 1H, CH_2CH_2), 2.04(s, 3H, PhCH_3), 1.80-1.70(m, 1H, CH_2CH_2), 1.73(s, 3H, CH_3), 1.70(s, 3H, CH_3), 1.39-1.29(m, 1H, CH_2CH_2). ^{13}C NMR(100MHz, 298K, CDCl_3) : δ 152.2, 148.6, 146.94, 146.89, 144.9, 143.5, 141.23, 141.20, 137.2, 132.2, 130.6, 126.9, 126.8, 126.3, 126.0, 125.9, 125.8, 124.23, 124.17, 122.6, 121.3, 119.82, 119.77, (Ar-23/26C); 48.1(1-Ind- CH_2), 47.4(9-Flu-CH), 40.6(C(CH_3) $_2$), 29.8(CH_2CH_2), 29.4(2C, C(CH_3) $_2$), 26.7(CH_2CH_2), 21.4(PhCH_3).

[0044] 实施例 3

[0045] 合成配体化合物 L3

[0046]



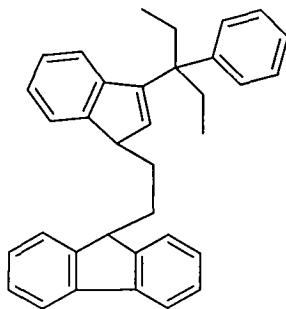
[0047] 将 1.70g 3-[1-甲基-1-(2-甲氧基-苯基)-乙基]茛加入反应瓶中,加入 30mL 石油醚,滴加 3.5mL(2.15mol/L) 正丁基锂溶液,滴毕,搅拌 2h,过滤,粉状固体用 30mL 乙醚溶解。滴加 1.75g 9-(2-溴-乙基)-茛及 20mL 乙醚的混合溶液,搅拌 4h 后加入 40mL 饱和氯化铵水溶液中止反应,再用 100mL 乙醚萃取,所得黄色液用无水硫酸镁干燥。过滤、重结晶,得黄色固体 L31.24g,产率 42.1%。

[0048] ^1H NMR(400MHz, 298K, CDCl_3) : δ 7.78(d, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H, Flu-H), 7.54(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.49(d, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.43-7.37(m, 3H, Ar-H), 7.33(dt, $J = 7.4, 1.2\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.24-7.20(m, 2H, Ar-H), 7.03(dt, $J = 7.4, 0.9\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.98-6.93(m, 2H, Ar-H), 6.76(dd, $J = 8.2, 1.0\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.62(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.27(d, $J = 2.1\text{Hz}$, 1H, 2-Ind-CH), 4.03(t, $J = 5.5\text{Hz}$, 1H, 9-Flu-CH), 3.37(s, 3H, PhOCH_3), 3.36-3.32(m, 1H, 1-Ind- CH_2), 2.29-2.20(m, 1H, CH_2CH_2), 2.09-2.01(m, 1H, CH_2CH_2), 1.80-1.68(m, 1H, CH_2CH_2), 1.72(s, 3H, C(CH_3) $_2$), 1.71(s, 3H, C(CH_3) $_2$), 1.43-1.35(m, 1H, CH_2CH_2).

[0049] 实施例 4

[0050] 合成配体化合物 L4

[0051]



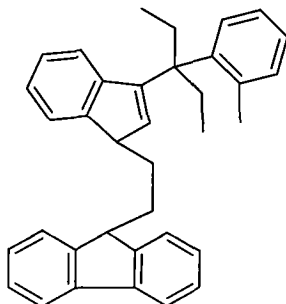
[0052] 将 1.74g 3-(1-甲基-1-苯基-乙基)茛加入反应瓶中,加入 30mL 石油醚,滴加 3.5mL(2.15mol/L)正丁基锂溶液,滴毕,搅拌 2h,过滤,粉状固体用 30mL 乙醚溶解。滴加 1.46g 9-(2-溴-乙基)-茛及 20mL 乙醚的混合溶液,搅拌 4h 后加入 40mL 饱和氯化铵水溶液中中止反应,再用 100mL 乙醚萃取,所得黄色液用无水硫酸镁干燥。过滤、重结晶,得黄色固体 L41.90g,产率 79.3%。

[0053] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, 298K, CDCl_3) : δ 7.77(d, $J = 7.0\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.77(d, $J = 7.0\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.54(d, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.44(d, $J = 7.2\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.40-7.29(m, 4H, Ar-H), 7.28-7.21(m, 4H, Ar-H), 7.19(d, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.15(tt, $J = 6.6$, 1.8Hz, 1H, Ar-H), 7.01(dt, $J = 7.4, 0.7\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.89(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.53(d, $J = 7.7\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.42(d, $J = 1.9\text{Hz}$, 1H, 2-Ind-CH), 4.02(t, $J = 5.4\text{Hz}$, 1H, 9-Flu-CH), 3.43-3.39(m, 1H, 1-Ind- CH_2), 2.26-2.11(m, 3H, CH_2CH_3 , CH_2CH_2), 2.09-1.94(m, 3H, CH_2CH_3 , CH_2CH_2), 1.82-1.73(m, 1H, CH_2CH_2), 1.44-1.34(m, 1H, CH_2CH_2), 0.68(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 3H, CH_2CH_3), 0.65(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 3H, CH_2CH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (100MHz, 298K, CDCl_3) : δ 148.7, 147.5, 147.0, 146.9, 145.9, 143.5, 141.24, 141.21, 134.6, 127.9, 127.4, 126.93, 126.92, 126.8, 125.7, 125.5, 124.2, 124.0, 122.5, 122.2, 119.83, 119.77, (Ar-22/26C) ; 48.1(1-Ind- CH_2), 47.3(9-Flu-CH), 47.1(C(C_2H_5)), 29.3(CH_2CH_2), 27.4(CH_2CH_3), 27.1(CH_2CH_3), 26.9(CH_2CH_2), 8.4(CH_2CH_3), 8.2(CH_2CH_3).

[0054] 实施例 5

[0055] 合成配体化合物 L5

[0056]



[0057] 将 1.97g 3-[1-乙基-1-(2-甲基-苯基)-丙基]茛加入反应瓶中,加入 30mL 石油醚,滴加 3.8mL(2.15mol/L)正丁基锂溶液,滴毕,搅拌 2h,过滤,粉状固体用 30mL 乙醚溶解。滴加 1.55g 9-(2-溴-乙基)-茛及 20mL 乙醚的混合溶液,搅拌 4h 后加入 40mL 饱和氯化铵水溶液中中止反应,再用 100mL 乙醚萃取,所得黄色液用无水硫酸镁干燥。过滤、重结晶,得黄色固体 L51.80g,产率 67.7%。

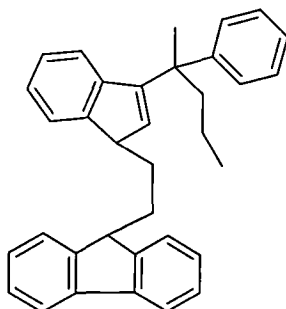
[0058] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, 298K, CDCl_3) : δ 7.77(d, $J = 7.0\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.75(d, $J =$

6.4Hz, 1H, Flu-H), 7.58(d, J = 7.8Hz, 1H, Flu-H), 7.54(d, J = 7.3Hz, 1H, Flu-H), 7.44(d, J = 7.3Hz, 1H, Flu-H), 7.41-7.29(m, 4H, Ar-H), 7.24(dt, J = 7.9, 0.9Hz, 1H, Ar-H), 7.17(d, J = 7.4Hz, 1H, Ar-H), 7.12(dt, J = 7.4, 0.8Hz, 1H, Ar-H), 7.00(dt, J = 7.4, 0.7Hz, 1H, Ar-H), 6.93(d, J = 6.9Hz, 1H, Ar-H), 6.84(t, J = 7.4Hz, 1H, Ar-H), 6.40(d, J = 7.7Hz, 1H, Ar-H), 6.35(d, J = 2.0Hz, 1H, 2-Ind-CH), 4.04(t, J = 5.4Hz, 1H, 9-Flu-CH), 3.36-3.34(m, 1H, 1-Ind-CH₂), 2.33-2.16(m, 3H, CH₂CH₃, CH₂CH₂), 2.13-2.03(m, 3H, CH₂CH₃, CH₂CH₂), 1.99(s, 3H, PhCH₃), 1.80-1.71(m, 1H, CH₂CH₂), 1.32-1.25(m, 1H, CH₂CH₂), 0.66(t, J = 7.3Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.63(t, J = 7.3Hz, 3H, CH₂CH₃). ¹³C NMR(100MHz, 298K, CDCl₃): δ 148.8, 148.5, 146.93, 146.86, 143.7, 142.9, 141.25, 141.21, 137.6, 133.4, 132.4, 127.7, 126.94, 126.93, 126.8, 126.0, 125.6, 125.3, 124.20, 124.16, 124.09, 122.5, 121.4, 119.84, 119.77, (Ar-25/26C); 48.2(1-Ind-CH₂), 47.4(9-Flu-CH), 47.0(C(C₂H₅)), 30.1(CH₂CH₂), 26.8(CH₂CH₂), 25.51(CH₂CH₃), 25.47(CH₂CH₃), 21.7(PhCH₃), 8.55(CH₂CH₃), 8.41(CH₂CH₃).

[0059] 实施例 6

[0060] 合成配体化合物 L6

[0061]



[0062] 将 2.10g 3-(1-甲基-1-苯基-丁基)茛加入反应瓶中,加入 30mL 石油醚,滴加 4.0mL(2.15 mol/L)正丁基锂溶液,滴毕,搅拌 2h,过滤,粉状固体用 30mL 乙醚溶解。滴加 2.17g 9-(2-溴-乙基)-茛及 20mL 乙醚的混合溶液,搅拌 4h 后加入 40mL 饱和氯化铵水溶液中止反应,再用 100mL 乙醚萃取,所得黄色液用无水硫酸镁干燥。过滤、重结晶,得黄色固体 L6 1.35g,产率 37.1%。

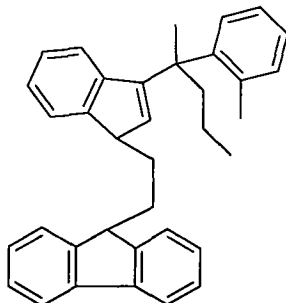
[0063] ¹H NMR(400MHz, 298K, CDCl₃): δ 7.78(d, J = 7.6Hz, 2H, Ar-H), 7.54(d, J = 7.3Hz, 1H, Ar-H), 7.45(d, J = 7.4Hz, 1H, Ar-H), 7.41-7.30(m, 4H, Ar-H), 7.29-7.20(m, 5H, Ar-H), 7.16(tt, J = 7.0, 1.4Hz, 1H, Ar-H), 7.04(dt, J = 7.4, 0.7Hz, 0.7H, Ar-H), 7.02(dt, J = 7.4, 0.7Hz, 0.3H, Ar-H), 6.94(t, J = 7.4Hz, 0.7H, Ar-H), 6.93(t, J = 7.4Hz, 0.3H, Ar-H), 6.61(d, J = 7.6Hz, 0.7H, Ar-H), 6.59(d, J = 7.6Hz, 0.3H, Ar-H), 6.38(d, J = 1.9Hz, 0.3H, 2-Ind-CH), 6.36(d, J = 1.9Hz, 0.7H, 2-Ind-CH), 4.01(t, J = 5.4Hz, 1H, 9-Flu-CH), 3.42-3.38(m, 1H, 1-Ind-CH₂), 2.23-2.09(m, 2H, IndCH₂CH₂Flu, CH₂CH₂CH₃), 2.02-1.92(m, 2H, IndCH₂CH₂Flu, CH₂CH₂CH₃), 1.84-1.73(m, 1H, IndCH₂CH₂Flu), 1.61(s, 2.1H, CCH₃), 1.55(s, 0.9H, CCH₃), 1.48-1.39(m, 1H, IndCH₂CH₂Flu), 1.18-1.04(m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 0.89-0.84(m, 3H, CH₂CH₂CH₃). ¹³C NMR(100MHz, 298K, CDCl₃): δ 150.3, 148.6, 147.4, 147.01, 146.95, 143.5, 141.23, 141.20, 133.20, 133.17, 128.1, 127.0, 126.8, 126.6, 125.7, 125.6, 124.30, 124.27, 124.0, 122.6, 122.2, 119.83, 119.79, (Ar-23/26C);

48.0 (1-Ind-CH₂), 47.4 (9-Flu-CH), 43.6 (CH₂CCH₃), 42.5 (CH₂CH₂CH₃), 29.2 (ArCH₂CH₂), 26.9 (ArCH₂CH₂), 26.8 (CCH₃), 17.7 (CH₂CH₂CH₃), 14.8 (CH₂CH₂CH₃).

[0064] 实施例 7

[0065] 合成配体化合物 L7

[0066]



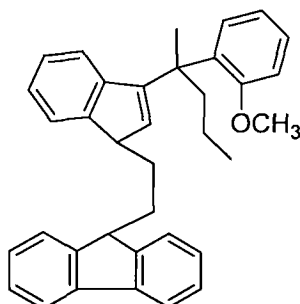
[0067] 将 2.13g 3-[1-甲基-1-(2-甲基-苯基)-丁基]茛加入反应瓶中,加入 30mL 石油醚,滴加 4.0mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液,滴毕,搅拌 2h,过滤,粉状固体用 30mL 乙醚溶解。滴加 2.10g 9-(2-溴-乙基)-茛及 20mL 乙醚的混合溶液,搅拌 4h 后加入 40mL 饱和氯化铵水溶液中止反应,再用 100mL 乙醚萃取,所得黄色液用无水硫酸镁干燥。过滤、重结晶,得黄色固体 L7 2.21g,产率 61.3%。

[0068] ¹H NMR (400MHz, 298K, CDCl₃): δ 7.79 (dd, J = 6.8, 2.4Hz, 2H, Flu-H), 7.57 (t, J = 7.0Hz, 2H, Flu-H), 7.46 (d, J = 7.1Hz, 1H, Flu-H), 7.43-7.32 (m, 4H, Ar-H), 7.27 (t, J = 7.5Hz, 1H, Ar-H), 7.22 (d, J = 7.4Hz, 1H, Ar-H), 7.15 (t, J = 7.3Hz, 1H, Ar-H), 7.05 (t, J = 7.1Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, J = 7.3Hz, 1H, Ar-H), 6.91 (t, J = 7.2Hz, 1H, Ar-H), 6.46 (d, J = 7.9Hz, 1H, Ar-H), 6.34 (s, 1H, 2-Ind-CH), 4.03 (t, J = 5.2Hz, 1H, 9-Flu-CH), 3.39-3.35 (m, 1H, 1-Ind-CH₂), 2.26-2.19 (m, 2H, IndCH₂CH₂Flu, CH₂CH₂CH₃), 2.08-2.00 (m, 2H, IndCH₂CH₂Flu, CH₂CH₂CH₃), 2.03 (s, 3H, PhCH₃), 1.82-1.73 (m, 1H, IndCH₂CH₂Flu), 1.70 (s, 3H, CCH₃), 1.42-1.30 (m, 1H, IndCH₂CH₂Flu), 1.01-0.88 (m, 5H, CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃). ¹³C NMR (100MHz, 298K, CDCl₃): δ 151.5, 148.6, 147.0, 146.9, 143.7, 141.23, 141.19, 137.4, 132.2, 131.4, 127.1, 126.9, 126.84, 126.83, 126.2, 125.7, 125.6, 124.3, 124.2, 124.1, 122.5, 121.3, 119.83, 119.78, (Ar-24/26C); 48.0 (1-Ind-CH₂), 47.4 (9-Flu-CH), 43.8 (CH₂CCH₃), 41.5 (CH₂CH₂CH₃), 29.7 (ArCH₂CH₂), 26.8 (ArCH₂CH₂), 26.7 (CCH₃), 21.5 (PhCH₃), 17.9 (CH₂CH₂CH₃), 14.8 (CH₂CH₂CH₃).

[0069] 实施例 8

[0070] 合成配体化合物 L8

[0071]



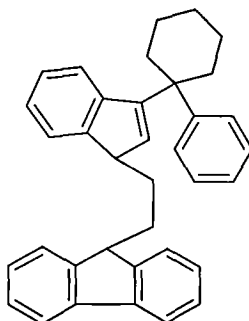
[0072] 将 1.70g 3-[1-甲基-1-(2-甲氧基-苯基)-丁基]茛加入反应瓶中,加入 30mL 石油醚,滴加 3.5mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液,滴毕,搅拌 2h,过滤,粉状固体用 30mL 乙醚溶解。滴加 1.75g 9-(2-溴-乙基)-茛及 20mL 乙醚的混合溶液,搅拌 4h 后加入 40mL 饱和氯化铵水溶液中止反应,再用 100mL 乙醚萃取,所得黄色液用无水硫酸镁干燥。过滤、重结晶,得黄色固体 L81.24g,产率 42.1%。

[0073] ^1H NMR(400MHz, 298K, CDCl_3): δ 7.76(d, $J = 7.4\text{Hz}$, 2H, Flu-H), 7.53(d, $J = 7.3\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.46(d, $J = 7.3\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.37(t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H, Ar-H), 7.31(t, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.19(t, $J = 6.7\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.00(t, $J = 7.3\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.94(t, $J = 7.7\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.94(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.73(d, $J = 8.0\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.56(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 6.22(d, $J = 1.3\text{Hz}$, 1H, 2-Ind-CH), 4.01(t, $J = 5.4\text{Hz}$, 1H, 9-Flu-CH), 3.32(m, 4H, 1-Ind-CH, PhOCH_3), 2.28-2.16(m, 2H, Ind CH_2CH_2 Flu, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.05-1.98(m, 2H, Ind CH_2CH_2 Flu, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.80-1.69(m, 1H, Ind CH_2CH_2 Flu), 1.64(s, 3H, CCH_3), 1.43-1.32(m, 1H, Ind CH_2CH_2 Flu), 1.15-1.02(m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.85(t, $J = 7.3\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). ^{13}C NMR(100MHz, 298K, CDCl_3): δ 158.6, 150.9, 148.6, 147.1, 144.3, 141.23, 141.20, 135.0, 130.8, 128.1, 127.4, 126.9, 126.84, 126.82, 125.5, 124.34, 124.30, 123.6, 122.4, 121.4, 120.3, 119.81, 119.78, 112.1, (Ar-24/26C); 55.0(PhOCH_3), 47.9(1-Ind- CH_2), 47.5(9-Flu-CH), 42.6(CH_2CCH_3), 41.1($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.7(Ar CH_2CH_2), 27.1(Ar CH_2CH_2), 25.5(CCH_3), 17.9($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.8($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

[0074] 实施例 9

[0075] 合成配体化合物 L9

[0076]



[0077] 将 1.80g 3-(1-甲基-1-苯基-丁基)茛加入反应瓶中,加入 30mL 石油醚,滴加 3.3mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液,滴毕,搅拌 2h,过滤,粉状固体用 30mL 乙醚溶解。滴加 1.79g 9-(2-溴-乙基)-茛及 20mL 乙醚的混合溶液,搅拌 4h 后加入 40mL 饱和氯化铵水溶液中止反应,再用 100mL 乙醚萃取,所得黄色液用无水硫酸镁干燥。过滤、重结晶,得黄色固体 L92.03g,产率 66.6%。

[0078] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ 0.84 ~ 0.90(m, 1H, CH_{Hex}), 1.22 ~ 1.50(m, 3H, CH_{Hex}), 1.61 ~ 1.66(m, 4H, CH_{Hex}), 1.70 ~ 1.79(m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ind}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_{\text{Flu}}$), 1.90 ~ 2.00(m, 1H, $\text{CH}_{\text{Ind}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_{\text{Flu}}$), 2.06 ~ 2.23(m, 2H, $\text{CH}_{\text{Ind}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_{\text{Flu}}$), 2.29 ~ 2.40(m, 2H, CH_{Hex}), 3.38(t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.2\text{Hz}$, CH_{Ind}), 4.00(t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 5.2\text{Hz}$, CH_{Flu}), 6.44(s, 1H, CH_{Ind}), 6.94(m, 2H, Ar-H), 7.01(m, 2H, Ar-H), 7.12(t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2\text{Hz}$, Ar-H), 7.18(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2\text{Hz}$, Ar-H), 7.23(t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0\text{Hz}$, Ar-H), 7.29 ~ 7.44(m, 7H, Ar-H), 7.52(d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6\text{Hz}$,

Ar-H), 7.77 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6\text{Hz}$, Ar-H).

[0079] 实施例 10

[0080] 合成络合物 C1

[0081] 将 1.16g 配体 L1 加入反应瓶中, 加入 30mL 无水乙醚, 滴加 2.6mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液, 滴毕, 搅拌 2h 后加入 0.67g ZrCl_4 , 继续搅拌 4h。用二氯甲烷溶解, 重结晶, 析出红色粉状固体 C10.245g, 产率 15.4%。

[0082] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, 298K, CDCl_3) : δ 8.07 (d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.92 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.88 (d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.78 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.67 (dt, $J = 7.2, 0.8\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.51 (d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.44 (dt, $J = 7.2, 0.8\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.29 (dt, $J = 7.4, 0.6\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.10-7.04 (m, 4H, Ar-H), 7.01-6.96 (m, 2H, Ar-H), 6.92-6.86 (m, 3H, Ar-H), 6.23 (s, 1H, 2-Ind-CH), 4.74-4.66 (m, 1H, CH_2CH_2), 4.27-4.181 (m, 1H, CH_2CH_2), 4.04-3.96 (m, 2H, CH_2CH_2), 1.96 (s, 3H, CH_3), 1.56 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (100MHz, 298K, CDCl_3) : δ 151.0, 128.9, 128.6, 127.8, 127.7, 127.6, 127.1, 126.7, 126.1, 125.9, 125.8, 125.7, 125.6, 125.4, 125.1, 124.9, 124.8, 124.2, 124.1, 123.9, 123.2, 123.1, 121.6, 121.3, 117.5, (Ar-25/28C); 41.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 32.2 (CH_2CH_2), 31.2 (CH_2CH_2), 30.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 25.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$). Anal. Calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Zr} \cdot 1.9\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 61.58 ; H, 4.71 ; found : C, 61.58 ; H, 4.45% .

[0083] 实施例 11

[0084] 合成络合物 C2

[0085] 将 1.89g 配体 L2 加入反应瓶中, 加入 30mL 无水乙醚, 滴加 4.1mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液, 滴毕, 搅拌 2h 后加入 1.03g ZrCl_4 , 继续搅拌 4h。过滤, 沉淀用二氯甲烷溶解, 重结晶, 析出红色粉状固体 C20.97g, 产率 34.4%。

[0086] $^1\text{H NMR}$ (400MHz, 298K, CDCl_3) : δ 8.13 (d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, 7-Ind-H), 7.89 (d, $J = 7.4\text{Hz}$, 2H, 1,4-Flu-H), 7.76 (d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H, 5-Flu-H), 7.68-7.64 (m, 1H, 3-Flu-H), 7.50 (d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, 8-Flu-H), 7.46-7.42 (m, 2H, 2-Flu-H, 6-Ph-H), 7.30-7.26 (m, 1H, 6-Flu-H), 7.10-7.02 (m, 2H, 7-Flu-H, 5-Ph-H), 7.00-6.94 (m, 2H, 6-Ind-H, 4-Ph-H), 6.90-6.82 (m, 2H, 4,5-Ind-H), 6.75 (dd, $J = 7.4, 0.6\text{Hz}$, 1H, 3-Ph-H), 6.28 (s, 1H, 2-Ind-H), 4.75-4.66 (m, 1H, CH_2Flu), 4.28-4.19 (m, 1H, CH_2Ind), 4.00-3.94 (m, 2H, $\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{Flu}$), 2.03 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.65 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (s, 3H, PhCH_3). $^{13}\text{C NMR}$ (100MHz, 298K, CDCl_3) : δ 147.5, 136.2, 132.6, 131.8, 129.0, 127.5, 127.3, 127.2, 126.9, 126.5, 126.1, 126.0, 125.8, 125.7, 125.6, 125.3, 125.0, 124.9, 124.5, 124.2, 124.0, 123.42, 124.40, 123.38, 122.0, 120.1, 119.4, 104.1, (Ar-28C); 41.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 32.8 (CH_2CH_2), 29.9 (CH_2CH_2), 29.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 22.2 (PhCH_3). Anal. Calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Zr} \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 66.14 ; H, 4.94 ; found : C, 66.35 ; H, 4.83% .

[0087] 实施例 12

[0088] 合成络合物 C3

[0089] 将 0.84g 配体 L3 加入反应瓶中, 加入 30mL 无水乙醚, 滴加 1.5mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液, 滴毕, 搅拌 2h 后加入 0.44g ZrCl_4 , 继续搅拌 4h。用二氯甲烷溶解, 重结晶, 析出红色粉状固体 C30.234g, 产率 20.6%。

[0090] ^1H NMR(400MHz, 298K, CDCl_3) : δ 8.07(d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, Ind-H), 7.89(t, $J = 8.4\text{Hz}$, 2H, Flu-H), 7.76(d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.66(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.50(d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.45(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.28(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.22(d, $J = 8.0\text{Hz}$, 1H, Ph-H), 7.08-7.01(m, 3H, Flu-H, Ph-H₂), 6.94(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Ind-H), 6.86(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Ind-H), 6.82(t, $J = 8.0\text{Hz}$, 1H, Ind-H), 6.55(d, $J = 8.0\text{Hz}$, 1H, Ph-H), 6.26(s, 1H, 2-Ind-H), 4.73-4.65(m, 1H, CH_2Flu), 4.27-4.19(m, 1H, CH_2Ind), 4.01-3.93(m, 2H, $\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{Flu}$), 3.21(s, 3H, PhOCH_3), 1.97(s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.68(s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR(100MHz, 298K, CDCl_3) : δ 157.8, 138.0, 131.3, 128.8, 127.5, 127.4, 127.3, 127.2, 126.6, 126.5, 126.1, 125.9, 125.5, 125.3, 125.0, 124.7, 124.2, 124.1, 124.0, 123.5, 123.20, 123.19, 121.7, 120.5, 120.2, 119.6, 112.4, 103.6, (Ar-28C); 54.8(PhOCH_3), 39.9($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 32.3(CH_2CH_2), 30.0($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.1($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.3(CH_2CH_2). Anal. Calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Zr}$:C, 66.21 ;H, 4.90 ;found :C, 66.02 ;H, 4.95% .

[0091] 实施例 13

[0092] 合成络合物 C4

[0093] 将 0.98g 配体 L4 加入反应瓶中, 加入 30mL 无水乙醚, 滴加 2.2mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液, 滴毕, 搅拌 2h 后加入 0.54g ZrCl_4 , 继续搅拌 4h。用二氯甲烷溶解, 重结晶, 析出红色粉状固体 C40.46g, 产率 30.6%。

[0094] ^1H NMR(400MHz, 298K, CDCl_3) : δ 8.02(d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, Ind-H), 7.93(d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.86(d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.79(d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.68(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.58(d, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H, Flu-H), 7.53(d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, Ph-H), 7.45(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 7.28(t, $J = 7.5\text{Hz}$, 1H, Ph-H), 7.21-7.14(m, 3H, Ph-2H, Ind-H), 7.07(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, Flu-H), 6.94(t, $J = 7.5\text{Hz}$, 1H, Ind-H), 6.81(t, $J = 7.5\text{Hz}$, 1H, Ind-H), 6.40(d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, Ph-H), 6.13(s, 1H, 2-Ind-H), 4.69-4.60(m, 1H, CH_2Flu), 4.22-4.13(m, 1H, CH_2Ind), 4.00-3.93(m, 2H, $\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{Flu}$), 2.64-2.54(m, 1H, CH_2CH_3), 2.10-1.99(m, 2H, CH_2CH_3), 1.83-1.74(m, 1H, CH_2CH_3), 0.48(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 3H, CH_2CH_3), 0.32(t, $J = 7.4\text{Hz}$, 3H, CH_2CH_3). ^{13}C NMR(100MHz, 298K, CDCl_3) : δ 144.7, 131.4, 128.9, 128.8, 128.7, 127.75, 127.71, 127.66, 126.7, 126.4, 126.0, 125.7, 125.5, 125.13, 125.09, 124.72, 124.69, 124.0, 123.9, 123.3, 123.1, 121.6, 121.1, 117.2, 103.9, (Ar-25/28C); 49.8($\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)$), 32.3(CH_2CH_2), 30.8(CH_2CH_3), 30.0(CH_2CH_2), 27.7(CH_2CH_3), 9.3(CH_2CH_3), 8.1(CH_2CH_3). Anal. Calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Zr}$:C, 68.38 ;H, 5.25 ;found :C, 68.29 ;H, 5.23% .

[0095] 实施例 14

[0096] 合成络合物 C5

[0097] 将 0.99g 配体 L5 加入反应瓶中, 加入 30mL 无水乙醚, 滴加 2.2mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液, 滴毕, 搅拌 2h 后加入 0.50g ZrCl_4 , 继续搅拌 4h。用二氯甲烷溶解, 重结晶, 析出红色粉状固体 C50.71g, 产率 53.1%。

[0098] ^1H NMR(400MHz, 298K, CDCl_3) : δ 8.06(d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, 7-Ind-H), 7.89(d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H, 4-Flu-H), 7.87(d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, 1-Flu-H), 7.76(d, $J = 8.4\text{Hz}$, 1H, 5-Flu-H), 7.66(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, 3-Flu-H), 7.54(d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, 8-Flu-H), 7.47(d, $J = 8.6\text{Hz}$, 1H, 6-Ph-H), 7.42(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 1H, 2-Flu-H), 7.29(t, $J = 7.7\text{Hz}$, 1H, 6-Flu-H), 7.10(t, J

= 5.6Hz, 1H, 7-Flu-H), 7.08(t, J = 5.6Hz, 1H, 5-Ph-H), 6.98(t, J = 7.2Hz, 1H, 4-Ph-H), 6.93(dd, J = 8.4, 4.0Hz, 1H, 4-Ph-H), 6.84(d, J = 3.6Hz, 2H, 4,5-Ind-H), 6.75(d, J = 7.4Hz, 1H, 3-Ph-H), 6.18(s, 1H, 2-Ind-H), 4.74-4.65(m, 1H, CH₂Flu), 4.26-4.17(m, 1H, CH₂Ind), 3.95(dd, J = 14.6, 7.8Hz, 2H, IndCH₂CH₂Flu), 2.69-2.60(m, 1H, CH₂CH₃), 2.58-2.48(m, 1H, CH₂CH₃), 2.39-2.30(m, 1H, CH₂CH₃), 2.21-2.12(m, 1H, CH₂CH₃), 1.30(s, 3H, PhCH₃), 1.06(t, J = 7.3Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.60(t, J = 7.4Hz, 3H, CH₂CH₃). ¹³C NMR(100MHz, 298K, CDCl₃): δ 142.2, 137.1, 132.6, 131.1, 129.1, 128.8, 127.9, 127.6, 126.8, 126.3, 126.2, 125.94, 125.91, 125.60, 125.57, 125.2, 125.04, 124.98, 124.5, 124.0, 123.9, 123.6, 123.2, 123.0, 121.7, 120.8, 118.5, 104.3, (Ar-28C); 49.0(C(C₂H₅)), 32.8(CH₂CH₂), 31.4(CH₂CH₃), 30.5(CH₂CH₃), 30.0(CH₂CH₂), 21.8(PhCH₃), 11.7(CH₂CH₃), 10.2(CH₂CH₃). Anal. Calcd. for C₃₆H₃₄Cl₂Zr • 0.5CH₂Cl₂: C, 65.31; H, 5.26; found: C, 65.40; H, 5.32%.

[0099] 实施例 15

[0100] 合成络合物 C6

[0101] 将 1.13g 配体 L6 加入反应瓶中, 加入 30mL 无水乙醚, 滴加 2.5mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液, 滴毕, 搅拌 2h 后加入 0.67g ZrCl₄, 继续搅拌 4h。用二氯甲烷溶解, 重结晶, 析出红色粉状固体 C60.858g, 产率 56.3%。

[0102] ¹H NMR(400MHz, 298K, CDCl₃): δ 8.07(d, J = 8.4Hz, 1H, Ind-H), 7.91(dd, J = 8.4, 2.8Hz, 2H, Flu-H), 7.77(d, J = 8.4Hz, 1H, Flu-H), 7.67(t, J = 7.2Hz, 1H, Flu-H), 7.49(d, J = 8.6Hz, 1H, Ph-H), 7.46(t, J = 7.8Hz, 1H, Flu-H), 7.28(t, J = 7.2Hz, 1H, Flu-H), 7.07-7.02(m, 3H, Ar-H), 6.98-6.93(m, 3H, Ar-H), 6.88(d, J = 7.2Hz, 2H, Ind-H), 6.84(t, J = 8.0Hz, 1H, Ph-H), 6.29(s, 1H, 2-Ind-H), 4.76-4.67(m, 1H, CH₂Flu), 4.29-4.20(m, 1H, CH₂Ind), 3.95(dd, J = 14.7, 7.7Hz, 2H, IndCH₂CH₂Flu), 2.34(dt, J = 12.4, 4.9Hz, 1H, CH₂CH₂CH₃), 1.88(s, 3H, CCH₃), 1.71(dt, J = 12.4, 3.4Hz, 1H, CH₂CH₂CH₃), 1.24-1.14(m, 1H, CH₂CH₂CH₃), 0.72(t, J = 7.2Hz, 3H, CH₂CH₂CH₃), 0.66-0.55(m, 1H, CH₂CH₂CH₃). ¹³C NMR(100MHz, 298K, CDCl₃): δ 148.4, 131.5, 128.9, 128.3, 127.6, 127.5, 127.4, 126.7, 126.5, 126.10, 126.05, 125.8, 125.5, 125.2, 125.1, 124.9, 124.6, 124.04, 124.02, 123.96, 123.3, 123.2, 121.8, 121.2, 117.4, 103.7, (Ar-26/28C); 43.9(CH₃CCH₂CH₂CH₃), 43.4(CH₃CCH₂CH₂CH₃), 32.5(CH₂CH₂), 30.1(CH₂CH₂), 21.5(CCH₃), 16.6(CH₂CH₂CH₃), 14.6(CH₂CH₂CH₃). Anal. Calcd. for C₃₅H₃₂Cl₂Zr: C, 68.38; H, 5.25; found: C, 68.18; H, 5.09%.

[0103] 实施例 16

[0104] 合成络合物 C7

[0105] 将 1.16g 配体 L7 加入反应瓶中, 加入 30mL 无水乙醚后用冰水浴冷却, 滴加 2.6mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液, 滴毕, 搅拌 2h 后加入 0.67g ZrCl₄, 继续搅拌 4h。用二氯甲烷溶解, 重结晶, 析出红色粉状固体 C70.245g, 产率 15.4%。

[0106] ¹H NMR(400MHz, 298K, CDCl₃): δ 8.13(d, J = 8.7Hz, 1H, 7-Ind-H), 7.89(d, J = 8.6Hz, 2H, Flu-H), 7.76(d, J = 8.4Hz, 1H, Flu-H), 7.66(dt, J = 8.2, 1.0Hz, 1H, Flu-H), 7.51-7.44(m, 3H, Ar-H), 7.28(dt, J = 6.9, 0.8Hz, 1H, Flu-H), 7.08(dt, J = 8.0, 1.0Hz, 1H, Ar-H), 7.03(dt, J = 7.6, 1.0Hz, 1H, Ar-H), 6.98-6.93(m, 2H, Ar-H), 6.85-6.78(m,

2H, Ar-H), 6.69 (dd, $J = 7.4, 0.6$ Hz, 1H, Ph-H), 6.35 (s, 1H, 2-Ind-H), 4.75-4.66 (m, 1H, CH₂Flu), 4.28-4.19 (m, 1H, CH₂Ind), 4.00-3.93 (m, 2H, IndCH₂CH₂Flu), 2.20-2.15 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.97 (s, 3H, CCH₃), 1.41 (s, 3H, PhCH₃), 1.25-1.16 (m, 1H, CH₂CH₂CH₃), 0.75 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH₂CH₂CH₃), 0.60-0.49 (m, 1H, CH₂CH₂CH₃). ¹³C NMR (100MHz, 298K, CDCl₃): δ 144.7, 136.5, 132.5, 131.8, 128.9, 128.6, 127.8, 127.3, 127.1, 127.0, 126.9, 126.6, 126.0, 125.8, 125.41, 125.37, 125.1, 125.0, 124.8, 124.5, 124.3, 124.0, 123.5, 123.4, 122.0, 120.0, 119.1, 104.2, (Ar-28C); 44.3 (CH₃CCH₂CH₂CH₃), 39.1 (CH₃CCH₂CH₂CH₃), 33.0 (CH₂CH₂), 29.9 (CH₂CH₂), 25.5 (CCH₃), 22.1 (PhCH₃), 17.3 (CH₂CH₂CH₃), 14.7 (CH₂CH₂CH₃). EI/HRMS: [M]⁺ calcd for C₃₆H₃₄Cl₂Zr, 626.1085; found, 626.1088.

[0107] 实施例 17

[0108] 合成络合物 C8

[0109] 将 1.10g 配体 L8 加入反应瓶中, 加入 30mL 无水乙醚, 滴加 2.4mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液, 滴毕, 搅拌 2h 后加入 0.67g ZrCl₄, 继续搅拌 4h。用二氯甲烷溶解, 重结晶, 析出红色粉状固体 C80.372g, 产率 25.2%。

[0110] ¹H NMR (400MHz, 298K, CDCl₃): δ 8.08 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, Ind-H), 7.89 (t, $J = 8.8$ Hz, 2H, Flu-H), 7.75 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, Flu-H), 7.66 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, Flu-H), 7.48 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, Flu-H), 7.45 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Flu-H), 7.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, Flu-H), 7.29-7.25 (m, 1H, Ph-H), 7.04 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, Flu-H), 7.02 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, Ph-H), 6.94 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, Ind-H), 6.91 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ph-H), 6.86 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ind-H), 6.80 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ind-H), 6.48 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ph-H), 6.33 (s, 1H, 2-Ind-H), 4.75-4.66 (m, 1H, CH₂Flu), 4.30-4.21 (m, 1H, CH₂Ind), 4.00-3.90 (m, 2H, IndCH₂CH₂Flu), 3.04 (s, 3H, PhOCH₃), 2.36 (dt, $J = 12.5, 4.0$ Hz, 1H, CH₂CH₂CH₃), 2.14 (dt, $J = 12.5, 4.0$ Hz, 1H, CH₂CH₂CH₃), 1.90 (s, 3H, CCH₃), 1.23-1.13 (m, 1H, CH₂CH₂CH₃), 0.74 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH₂CH₂CH₃), 0.62-0.50 (m, 1H, CH₂CH₂CH₃). ¹³C NMR (100MHz, 298K, CDCl₃): δ 158.0, 135.7, 131.3, 128.8, 128.1, 127.4, 127.3, 127.1, 127.0, 126.7, 125.9, 125.4, 125.1, 125.0, 124.9, 124.7, 124.2, 124.1, 123.9, 123.35, 123.34, 123.2, 121.9, 120.4, 120.0, 119.5, 112.5, 103.6, (Ar-28C); 54.9 (PhOCH₃), 43.1 (CCH₃), 38.5 (CH₂CH₂CH₃), 32.5 (ArCH₂CH₂), 30.0 (ArCH₂CH₂), 23.6 (CCH₃), 17.4 (CH₂CH₂CH₃), 14.7 (CH₂CH₂CH₃). Anal. Calcd. for C₃₆H₃₄Cl₂OZr • 0.1CH₂Cl₂: C, 66.37; H, 5.28; found: C, 66.05; H, 5.28%.

[0111] 实施例 18

[0112] 合成络合物 C9

[0113] 将 0.84g 化合物 L9 加入反应瓶中, 加入 30mL 无水乙醚, 滴加 1.8mL (2.15mol/L) 正丁基锂溶液, 滴毕, 搅拌 2h 后加入 0.44g ZrCl₄, 继续搅拌 4h。用二氯甲烷溶解, 重结晶, 析出红色粉状固体 C90.234g, 产率 20.6%。

[0114] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 1.24 ~ 1.35 (m, 5H, CH_{Hex}), 1.43 ~ 1.47 (m, 1H, CH_{Hex}), 1.59 ~ 1.64 (m, 1H, CH_{Hex}), 2.26 ~ 2.30 (m, 1H, CH_{Hex}), 2.48 ~ 2.56 (m, 1H, CH_{Hex}), 2.84 ~ 2.90 (m, 1H, CH_{Hex}), 3.94 (m, 2H, CH_{Ind}CH₂CH₂CH_{Flu}), 4.14 (m, 1H, CH_{Ind}CH₂CH₂CH_{Flu}), 4.63 (m, 1H, CH_{Ind}CH₂CH₂CH_{Flu}), 6.13 (s, 1H, CH_{Ind}), 6.92 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, ⁴J_{H-H} = 3.2 Hz, Ar-H), 6.97 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, Ar-H), 7.09 (m, 3H, Ar-H), 7.22 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.6 Hz,

Ar-H), 7, 30 (m, 1H, ${}^3J_{\text{H-H}} = 6.8\text{Hz}$, Ar-H), 7.39 ~ 7.49 (m, 3H, Ar-H), 7.67 (t, 1H, ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.6\text{Hz}$, Ar-H), 7.76 (d, 1H, ${}^3J_{\text{H-H}} = 8.0\text{Hz}$, Ar-H), 7.85 (d, 1H, ${}^3J_{\text{H-H}} = 8.8\text{Hz}$, Ar-H), 7.90 (d, 1H, ${}^3J_{\text{H-H}} = 8.0\text{Hz}$, Ar-H), 7.96 (dd, 1H, ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.2\text{Hz}$, ${}^4J_{\text{H-H}} = 3.2\text{Hz}$, Ar-H).

[0115] 实施例 19

[0116] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中, 投入催化剂 C1 (1.25 μmol), 加入 2000 当量的 MAO 的甲苯溶液, 然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL, 加压至 1MPa, 30 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 30min。反应结束, 用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应, 过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}\text{C}$ 抽干 12 小时。活性: $1.20 \times 10^5\text{g PE}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, $M_n: 1.32 \times 10^5\text{g/mol}$ 。

[0117] 实施例 20

[0118] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中, 投入催化剂 C1 (2.5 μmol), 加入 2000 当量的 MAO 的甲苯溶液, 然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL, 加压至 1MPa, 50 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 30min。反应结束, 用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应, 过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}\text{C}$ 抽干 12 小时。活性: $1.82 \times 10^5\text{g PE}/\text{mol Zr} \cdot \text{h}$, $M_n: 1.78 \times 10^5\text{g/mol}$ 。

[0119] 实施例 21

[0120] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中, 投入催化剂 C2 (1.25 μmol), 加入 2000 当量的 MAO 的甲苯溶液, 然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL, 加压至 1MPa, 70 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 30min。反应结束, 用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应, 过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}\text{C}$ 抽干 12 小时。活性: $1.14 \times 10^5\text{g PE}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, $M_n: 1.58 \times 10^5\text{g/mol}$ 。

[0121] 实施例 22

[0122] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中, 投入催化剂 C2 (1.25 μmol), 加入 4000 当量的 MAO 的甲苯溶液, 然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL, 加压至 1MPa, 90 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 30min。反应结束, 用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应, 过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}\text{C}$ 抽干 12 小时。活性: $1.69 \times 10^5\text{g PE}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, $M_n: 1.18 \times 10^5\text{g/mol}$ 。

[0123] 实施例 23

[0124] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中, 投入催化剂 C2 (1.25 μmol), 加入 2000 当量的 MAO 的甲苯溶液, 然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL, 加压至 0.5MPa, 70 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 60min。反应结束, 用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应, 过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}\text{C}$ 抽干 12 小时。活性: $1.39 \times 10^5\text{g PE}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, $M_n: 2.40 \times 10^5\text{g/mol}$ 。

[0125] 实施例 24

[0126] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中, 投入催化剂 C4 (1.25 μmol), 加入 2000 当量的 MAO 的甲苯溶液, 然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL, 加压至 0.5MPa, 90 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 30min。反应结束, 用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应, 过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}\text{C}$ 抽干 12 小时。活性: $1.15 \times 10^5\text{g PE}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, $M_n: 1.06 \times 10^5\text{g/mol}$ 。

[0127] 实施例 25

[0128] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中, 投入催化剂 C4 (1.25 μmol), 加入 4000 当量的 MAO 的甲苯溶液, 然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL, 加压至 0.5MPa, 90 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应 30min。反应结束, 用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应, 过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}\text{C}$ 抽干 12 小时。活性: $2.43 \times 10^5\text{g PE}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, $M_n: 0.93 \times 10^5\text{g/mol}$ 。

[0129] 实施例 26

[0130] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C4(2.5 μ mol),加入 2000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 1MPa,70 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 2.58×10^5 g PE/(mol Zr · h), M_n : 0.87×10^5 g/mol。

[0131] 实施例 27

[0132] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C4(1.25 μ mol),加入 1000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 1MPa,50 $^{\circ}$ C 搅拌反应 60min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 2.45×10^5 g PE/(mol Zr · h), M_n : 1.10×10^5 g/mol。

[0133] 实施例 28

[0134] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C5(1.25 μ mol),加入 1000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.1MPa,50 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 1.96×10^5 g PE/(mol Zr · h), M_n : 1.41×10^5 g/mol。

[0135] 实施例 29

[0136] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C5(2.5 μ mol),加入 2000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 1MPa,70 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 2.08×10^5 g PE/(mol Zr · h), M_n : 1.25×10^5 g/mol。

[0137] 实施例 30

[0138] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C5(1.25 μ mol),加入 4000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 1MPa,50 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 3.14×10^5 g PE/(mol Zr · h), M_n : 1.06×10^5 g/mol。

[0139] 实施例 31

[0140] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C5(1.25 μ mol),加入 8000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 1MPa,70 $^{\circ}$ C 搅拌反应 120min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 6.31×10^5 g PE/(mol Zr · h), M_n : 2.18×10^5 g/mol。

[0141] 实施例 32

[0142] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C5(5.0 μ mol),加入 2000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 1MPa,50 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 1.81×10^5 g PE/(mol Zr · h), M_w : 1.99×10^5 g/mol, $M_w/M_n = 14.8$ 。

[0143] 实施例 33

[0144] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C6(1.25 μ mol),加入 2000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.5MPa,90 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 1.45×10^5 g PE/(mol Zr · h), M_n : 1.03×10^5 g/mol。

[0145] 实施例 34

[0146] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C6 (1.25 μ mol),加入 4000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.5MPa,50 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 1.84×10^5 g PE/(mol Zr \cdot h), M_n : 0.78×10^5 g/mol。

[0147] 实施例 35

[0148] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C7 (1.25 μ mol),加入 2000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 1MPa,110 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 1.07×10^5 g PE/(mol Zr \cdot h), M_n : 2.07×10^5 g/mol。

[0149] 实施例 36

[0150] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C7 (1.25 μ mol),加入 4000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 1MPa,70 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 1.14×10^5 g PE/(mol Zr \cdot h), M_n : 0.78×10^5 g/mol。

[0151] 实施例 37

[0152] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C7 (2.5 μ mol),加入 2000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 1MPa,50 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 1.18×10^5 g PE/(mol Zr \cdot h), M_n : 1.93×10^5 g/mol。

[0153] 实施例 38

[0154] 在乙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C7 (1.25 μ mol),加入 4000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.1MPa,50 $^{\circ}$ C 搅拌反应 60min。反应结束,用 3% 盐酸酸化的乙醇溶液终止反应,过滤后将聚合物在真空干燥器中 60 $^{\circ}$ C 抽干 12 小时。活性: 1.03×10^5 g PE/(mol Zr \cdot h), M_n : 2.50×10^5 g/mol。

[0155] 实施例 39

[0156] 在丙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C1 (1.25 μ mol),加入 4000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.1MPa,30 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用甲醇终止反应,过滤后将滤液送 GC 分析,得 C_6 活性: 2.1×10^4 g C_6 /(g Zr \cdot h), 2-甲基-2-戊烯选择性为 96.9%。

[0157] 实施例 40

[0158] 在丙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C1 (1.25 μ mol),加入 8000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.1MPa,110 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用甲醇终止反应,过滤后将滤液送 GC 分析,得 C_6 活性: 4.9×10^4 g C_6 /(g Zr \cdot h), 2-甲基-2-戊烯选择性为 97.7%。

[0159] 实施例 41

[0160] 在丙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C2 (1.25 μ mol),加入 4000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.3MPa,70 $^{\circ}$ C 搅拌反应 30min。反应结束,用甲醇终止反应,过滤后将滤液送 GC 分析,得 C_6 活性: 4.2×10^4 g C_6 /(g Zr \cdot h),

2-甲基-2-戊烯选择性为 97.7%。

[0161] 实施例 42

[0162] 在丙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C2(1.25 μ mol),加入 10000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.3MPa,90°C 搅拌反应 30min。反应结束,用甲醇终止反应,过滤后将滤液送 GC 分析,得 C_6 活性: 7.9×10^4 g C_6 /(g Zr · h), 2-甲基-2-戊烯选择性为 97.6%。

[0163] 实施例 43

[0164] 在丙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C4(1.25 μ mol),加入 15000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.1MPa,70°C 搅拌反应 30min。反应结束,用甲醇终止反应,过滤后将滤液送 GC 分析,得 C_6 活性: 3.9×10^4 g C_6 /(g Zr · h), 2-甲基-2-戊烯选择性为 97.9%。

[0165] 实施例 44

[0166] 在丙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C4(1.25 μ mol),加入 4000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.5MPa,50°C 搅拌反应 30min。反应结束,用甲醇终止反应,过滤后将滤液送 GC 分析,得 C_6 活性: 3.3×10^4 g C_6 /(g Zr · h), 2-甲基-2-戊烯选择性为 96.6%。

[0167] 实施例 45

[0168] 在丙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C5(1.25 μ mol),加入 8000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.1MPa,70°C 搅拌反应 30min。反应结束,用甲醇终止反应,过滤后将滤液送 GC 分析,得 C_6 活性: 5.7×10^4 g C_6 /(g Zr · h), 2-甲基-2-戊烯选择性为 97.8%。

[0169] 实施例 46

[0170] 在丙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C6(1.25 μ mol),加入 4000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.8MPa,90°C 搅拌反应 30min。反应结束,用甲醇终止反应,过滤后将滤液送 GC 分析,得 C_6 活性: 4.6×10^4 g C_6 /(g Zr · h), 2-甲基-2-戊烯选择性为 97.6%。

[0171] 实施例 47

[0172] 在丙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C6(1.25 μ mol),加入 8000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.3MPa,110°C 搅拌反应 30min。反应结束,用甲醇终止反应,过滤后将滤液送 GC 分析,得 C_6 活性: 4.8×10^4 g C_6 /(g Zr · h), 2-甲基-2-戊烯选择性为 97.7%。

[0173] 实施例 48

[0174] 在丙烯气氛下 100mL 的高压釜中,投入催化剂 C7(5.0 μ mol),加入 8000 当量的 MAO 的甲苯溶液,然后加入甲苯使聚合总体积为 25mL,加压至 0.3MPa,90°C 搅拌反应 30min。反应结束,用甲醇终止反应,过滤后将滤液送 GC 分析,得 C_6 活性: 6.8×10^4 g C_6 /(g Zr · h), 2-甲基-2-戊烯选择性为 97.1%。