



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687776 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 200880022637. 3

(22) 申请日 2008. 06. 27

(30) 优先权数据

176026/2007 2007. 07. 04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 12. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2008/061740 2008. 06. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/005003 JA 2009. 01. 08

(73) 专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 铃木靖彦 木下晋介 柴原敦

吉村成利 原烈 滨田哲也

河村宪守 鹤来交 齐藤靖典

石井圣一 中山康 松川直人

村田进

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

C07C 251/24(2006. 01)

B01J 31/22(2006. 01)

C07C 2/34(2006. 01)

C07C 11/107(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-268030 A, 2003. 09. 25, 权利要求 1-3.

Yu-Mei Shen, et al.. Chemical

Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes. 《J. Org. Chem. 》. 2003, 第 68 卷 (第 4 期), 1559-1562.

审查员 张瑶

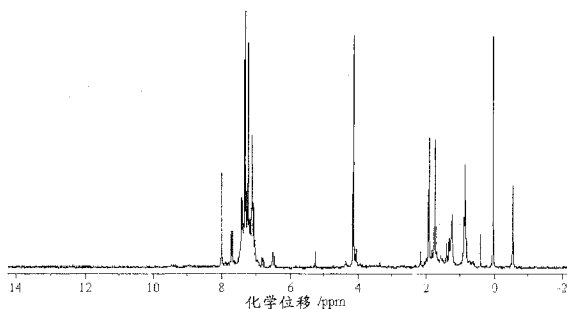
权利要求书3页 说明书59页 附图5页

(54) 发明名称

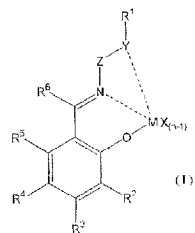
过渡金属配位化合物、含有该化合物的烯炔聚合用催化剂以及在该催化剂存在下进行的烯炔聚合物的制造方法

(57) 摘要

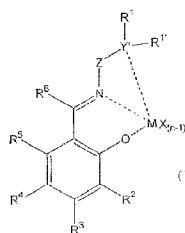
本发明的目的在于提供一种过渡金属配位化合物以及含有该化合物的、具有优异的活性的烯炔聚合用催化剂,并提供在该烯炔聚合用催化剂存在下进行的烯炔聚合物的制造方法。本发明的 [A] 过渡金属配位化合物由下述通式 (I) 或 (I') 表示。本发明的烯炔聚合用催化剂含有 [A] 过渡金属配位化合物,本发明的烯炔聚合物的制造方法的特征在于,在该催化剂的存在下进行烯炔的



聚合。

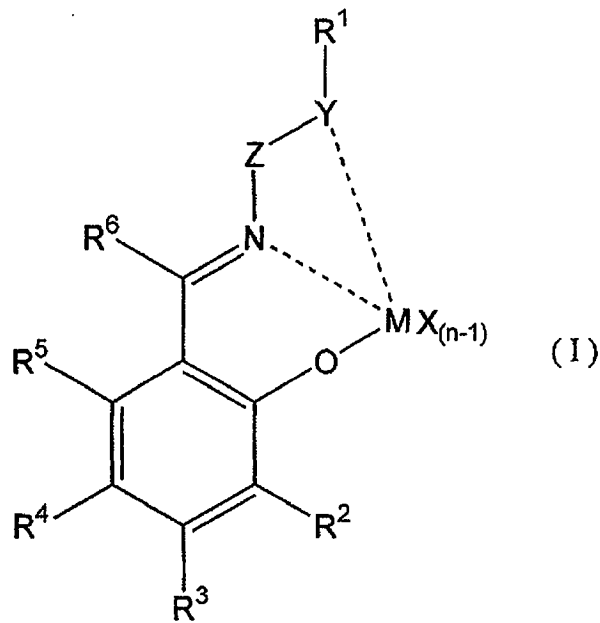


(I)



(I')

1. 一种过渡金属配位化合物, 其为 [A] 由下述通式 (I) 表示的过渡金属配位化合物,



通式 (I) 中,  $R^1$  表示甲基、异丙基、乙基或苯基,  $R^2$  表示金刚烷基、叔丁基、枯基或苯基,  $R^4$  表示氢原子、甲基、甲氧基、叔丁基、金刚烷基或环己基,  $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  表示氢原子,

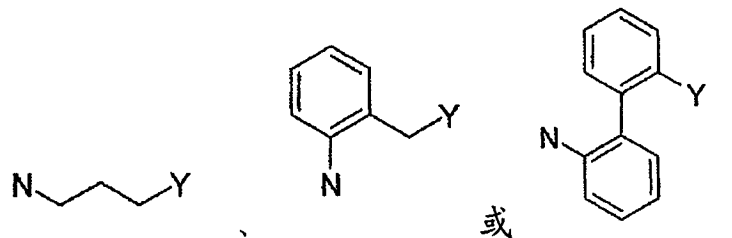
M 表示元素周期表第 IVB 族的过渡金属原子,

n 是 4,

X 表示卤素原子, X 表示的卤素原子彼此相同或互不相同,

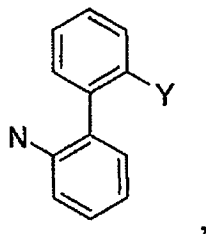
Y 表示氧原子或硫原子,

Y、N 和 Z 所形成的结构为:



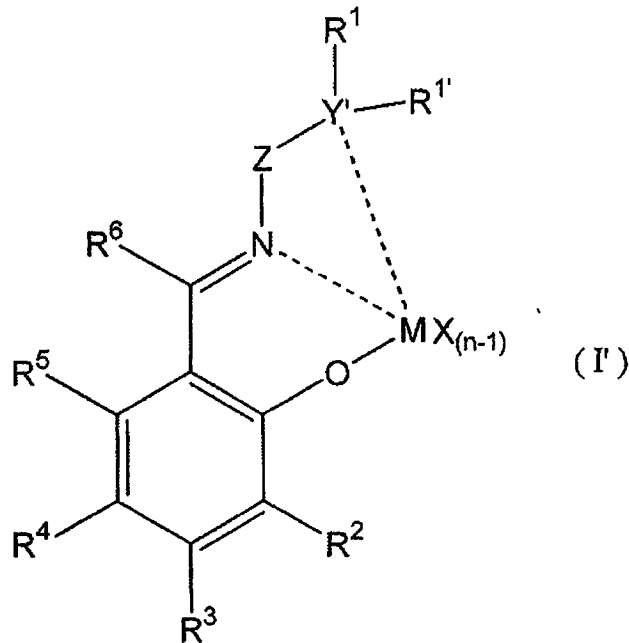
上述结构中, 氢原子被甲基取代或未被取代, 另外, 式中, 虚线表示配位键。

2. 根据权利要求 1 所记载的过渡金属配位化合物, 其中, [A] 通式 (I) 表示的过渡金属配位化合物的 Y、N 和 Z 所形成的结构是:

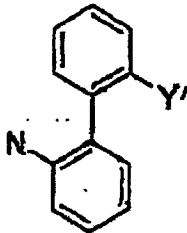


上述结构中, 氢原子被甲基取代或未被取代。

3. 一种过渡金属配位化合物, 其为 [A] 由下述通式 (I') 表示的过渡金属配位化合物,



通式 (I') 中,  $R^1$ 、 $R^4$  以及  $R^{1'}$  表示甲基,  $R^2$  表示枯基,  $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  表示氢原子,  $M$  表示元素周期表第 IVB 族的过渡金属原子,  $n$  是 4,  $X$  表示卤素原子,  $X$  表示的卤素原子彼此相同或互不相同,  $Y'$  表示氮原子或磷原子,  $Y'$ 、 $N$  和  $Z$  所形成的结构为:



另外, 式中, 虚线表示配位键。

4. 一种烯烃聚合用催化剂, 其含有权利要求 1 ~ 3 中的任一项所记载的 [A] 过渡金属配位化合物。

5. 根据权利要求 4 所记载的烯烃聚合用催化剂, 其特征在于, 除了所述 [A] 过渡金属配位化合物以外, 还包含 [B] 从由 (b-1) 有机金属化合物、(b-2) 有机铝氧化合物以及 (b-3) 与 [A] 过渡金属配位化合物进行反应而形成离子对的化合物组成的组中选择的至少 1 种化合物。

6. 根据权利要求 4 所记载的烯烃聚合用催化剂, 其特征在于, 除了所述 [A] 过渡金属配位化合物以外, 还包含 [B] 从由 (b-1) 有机金属化合物、(b-2) 有机铝氧化合物以及 (b-3) 与 [A] 过渡金属配位化合物进行反应而形成离子对的化合物组成的组中选择的至少 1 种化合物, 以及 [C] 用于负载从由 [A] 和 [B] 组成的组中选择的至少一种化合物的载体。

7. 一种烯烃聚合物的制造方法, 其为, 在权利要求 4 ~ 6 中的任一项所记载的烯烃聚合用催化剂的存在下, 进行烯烃的聚合反应。

8. 一种烯烃聚合物的制造方法, 其为, 在权利要求 4 ~ 6 中的任一项所记载的烯烃聚合

用催化剂的存在下,溶剂采用碳原子数 5 ~ 7 的直链饱和烃,进行烯烃的聚合反应。

9. 一种烯烃聚合物的制造方法,其为,在权利要求 4 ~ 6 中的任一项所记载的烯烃聚合用催化剂和氢的存在下,进行烯烃的聚合反应。

10. 一种烯烃聚合物的制造方法,其为,在权利要求 4 ~ 6 中的任一项所记载的烯烃聚合用催化剂和抗静电剂的存在下,进行烯烃的聚合反应。

11. 根据权利要求 7 ~ 10 中的任一项所记载的烯烃聚合物的制造方法,其中,所述烯烃为乙烯。

12. 根据权利要求 7 ~ 10 中的任一项所记载的烯烃聚合物的制造方法,其中,所述烯烃是乙烯,烯烃聚合物是 1-己烯。

## 过渡金属配位化合物、含有该化合物的烯烃聚合用催化剂 以及在该催化剂存在下进行的烯烃聚合物的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及过渡金属配位化合物、含有该化合物的烯烃聚合用催化剂以及在该催化剂存在下进行的烯烃聚合物的制造方法。

### 背景技术

[0002] 工业化的烯烃聚合的大部分是以有机铝或过渡金属化合物作为催化剂来实施的，特别是在乙烯的聚合中得到  $\alpha$ -烯烃类的混合物。1-己烯在  $\alpha$ -烯烃类之中，作为聚烯烃原料，其需求特别大，因而期待着 1-己烯选择性高的制造方法，但是，作为这样的选择性的制造方法，仅有使用铬化合物的乙烯三聚化方法实现了工业化（例如，参照专利文献 1）。这种情况下，在 100 巴的乙烯压力条件下，每 1 小时 · 1 毫摩的铬原子得到约 8kg 的 1-己烯，但为了降低与制造相关的压力、催化剂的费用，优选在更低压力下活性高的方法。另外，通过使用铬化合物以外的过渡金属化合物的乙烯三聚化来制造 1-己烯的技术的例子非常少（例如，参照专利文献 2、3，非专利文献 1、2）。

[0003] 专利文献 1：美国专利第 5856257 号说明书

[0004] 专利文献 2：日本特表 2004-524959 号公报

[0005] 专利文献 3：国际公开第 01/68572 号小册子

[0006] 非专利文献 1：Journal of American Chemical Society（美国化学学会杂志）杂志 2001 年 123 卷 7423-7424 页

[0007] 非专利文献 2：Journal of Organometallic chemistry（有机金属化学杂志）杂志 2004 年 689 卷 3641-3668 页

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 本发明是鉴于所述以往的技术所具有的技术问题而做的发明，其目的在于，提供一种新型的过渡金属配位化合物，以及含有该化合物的、具有优异活性的烯烃聚合用催化剂，本发明还提供在该烯烃聚合用催化剂存在下进行的烯烃聚合物的制造方法。

[0010] 解决问题的手段

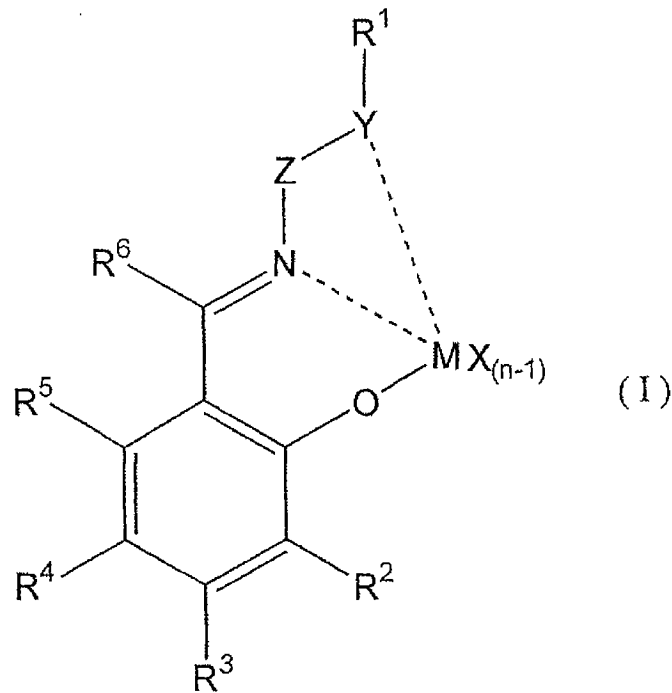
[0011] 本发明人等为了解决上述技术问题进行了深入研究，结果发现，含有具有特定结构的过渡金属配位化合物的烯烃聚合用催化剂具有优异的活性，在该催化剂的存在下，烯烃的聚合反应可以适宜地进行，特别是使用乙烯作为烯烃的情况下，可以以高选择率获得作为乙烯的三聚物的 1-己烯，从而完成了本发明。

[0012] 即，本发明涉及以下的 [1] ~ [17]。

[0013] 一种过渡金属配位化合物，其为 [A] 由下述通式 (I) 表示的过渡金属配位化合物。

[0014] [化学式 1]

[0015]



[0016] (通式(I)中,  $R^1 \sim R^6$ 可以彼此相同也可以互不相同,表示氢原子、卤素原子、烷基、杂环化合物残基、含氧基团、含氮基团、含硼基团、含铝基团、含硫基团、含磷基团、含硅基团、含锗基团或者含锡基团,这些之中的两个以上可以互相连结。另外, $R^1$ 可以与Z连结。

[0017] M表示元素周期表第IIIB~VIII B族的过渡金属原子。

[0018] n表示M的原子价。

[0019] X表示氢原子、卤素原子、烷基、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含卤素基团、杂环化合物残基、含硅基团、含锗基团或者含锡基团,X表示的原子或基团可以彼此相同也可以互不相同,另外,X表示的基团可以互相结合形成环。

[0020] Y表示氧原子、氮原子、磷原子或硫原子。

[0021] Z表示可以具有取代基的烷基或杂环化合物残基,连接Y和N的最少键数是4~6。

[0022] 式中,连接Y和Z的键可以是双键或者三键,连接Y和 $R^1$ 的键可以是双键或者三键。

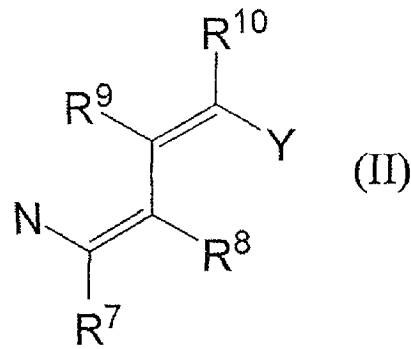
[0023] 另外,式中虚线表示配位键。)

[0024] 根据[1]所记载的过渡金属配位化合物,其中,连接[A]通式(I)表示的过渡金属配位化合物的Y和N的最少键数为5或6。

[0025] 根据[1]所记载的过渡金属配位化合物,其中,[A]通式(I)表示的过渡金属配位化合物的Y、N和Z形成通式(II)表示的结构。

[0026] [化学式2]

[0027]



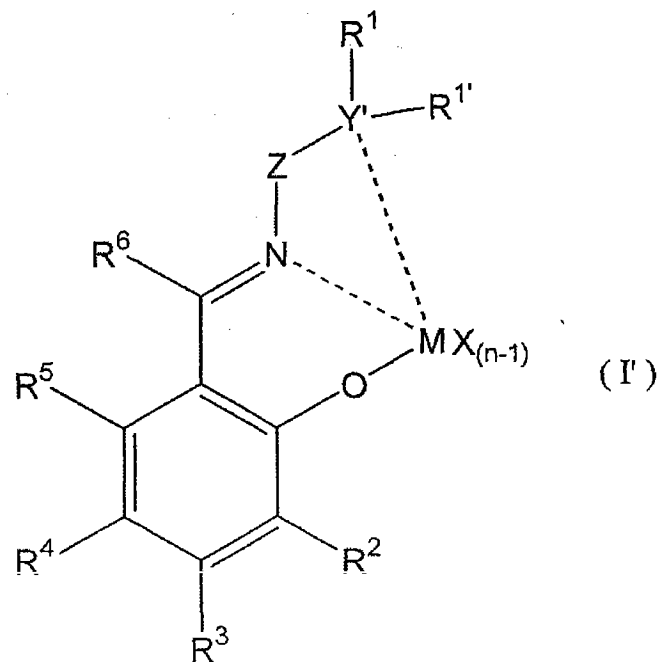
[0028] (通式 (II) 中, Y 表示氧原子、氮原子、磷原子或硫原子。R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup> 可以彼此相同也可以互不相同, 表示氢原子、卤素原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基团、含氮基团、含硼基团、含铝基团、含硫基团、含磷基团、含硅基团、含锗基团或者含锡基团, 这些之中的 R<sup>7</sup>~R<sup>10</sup> 为烃基的情况下, R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 可以相互连结形成环, R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 可以相互连结形成环。)

[0029] 根据 [1] ~ [3] 中的任一项所记载的过渡金属配位化合物, 其中, [A] 通式 (I) 表示的过渡金属配位化合物的 M 是元素周期表第 IVB 族的过渡金属原子, n 是 4。

[0030] 一种过渡金属配位化合物, 其为 [A] 由下述通式 (I') 表示的过渡金属配位化合物。

[0031] [化学式 3]

[0032]



[0033] (通式 (I') 中, R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup> 以及 R<sup>1'</sup> 可以彼此相同或者互不相同, 表示氢原子、卤素原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基团、含氮基团、含硼基团、含铝基团、含硫基团、含磷基团、含硅基团、含锗基团或者含锡基团, 这些之中的 2 个以上可以相互连结。另外, R<sup>1</sup> 可以与 Z 连结。

[0034] M 表示元素周期表第 IIIB ~ VIIIB 族的过渡金属原子。

[0035] n 表示 M 的原子价。

[0036] X 表示氢原子、卤素原子、烃基、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含卤素基团、杂环化合物残基、含硅基团、含锗基团或者含锡基团, X 表示的原

子或基团可以彼此相同也可以互不相同,另外, X 表示的基团可以相互结合而形成环。

[0037] Y' 表示氮原子或磷原子。

[0038] Z 表示可以具有取代基的烃基或杂环化合物残基,连接 Y' 和 N 的最少键数是 4 ~ 6。

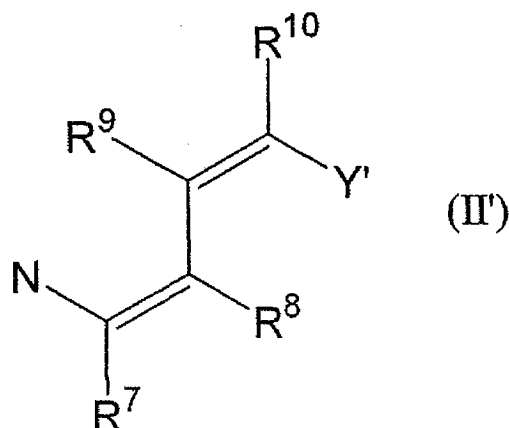
[0039] 另外,式中,虚线表示配位键。)

[0040] 根据 [5] 所记载的过渡金属配位化合物,其中,连接 [A] 通式 (I') 表示的过渡金属配位化合物的 Y' 和 N 的最少键数是 5 或 6。

[0041] 根据 [5] 所记载的过渡金属配位化合物,其中, [A] 通式 (I') 表示的过渡金属配位化合物的 Y'、N 以及 Z 形成通式 (II') 表示的结构。

[0042] [化学式 4]

[0043]



[0044] (通式 (II') 中, Y' 表示氮原子或磷原子。R<sup>7</sup> ~ R<sup>10</sup> 可以彼此相同也可以互不相同,表示氢原子、卤素原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基团、含氮基团、含硼基团、含铝基团、含硫基团、含磷基团、含硅基团、含锆基团或者含锡基团,这些之中的 R<sup>7</sup> ~ R<sup>10</sup> 为烃基的情况下, R<sup>7</sup> 和 R<sup>8</sup> 可以相互连结形成环, R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 可以相互连结形成环。)

[0045] 根据 [5] ~ [7] 中的任一项所记载的过渡金属配位化合物,其中, [A] 通式 (I, ) 表示的过渡金属配位化合物的 M 是元素周期表第 IVB 族的过渡金属原子, n 是 4。

[0046] 一种烯烃聚合用催化剂,其含有 [1] ~ [8] 中的任一项所记载的 [A] 过渡金属配位化合物。

[0047] 根据 [9] 所记载的烯烃聚合用催化剂,其特征在于,除了所述 [A] 过渡金属配位化合物以外,还包含 [B] 从由 (b-1) 有机金属化合物、(b-2) 有机铝氧化合物以及 (b-3) 与 [A] 过渡金属配位化合物进行反应而形成离子对的化合物组成的组中选择的至少 1 种化合物。

[0048] 根据 [9] 所记载的烯烃聚合用催化剂,其特征在于,除了所述 [A] 过渡金属配位化合物以外,还包含 [B] 从由 (b-1) 有机金属化合物、(b-2) 有机铝氧化合物以及 (b-3) 与 [A] 过渡金属配位化合物进行反应而形成离子对的化合物组成的组中选择的至少 1 种化合物,以及 [C] 用于负载从由 [A] 和 [B] 组成的组中选择的至少一种化合物的载体。

[0049] [12] 一种烯烃聚合物的制造方法,其为,在 [9] ~ [11] 中的任一项所记载的烯烃聚合用催化剂的存在下,进行烯烃的聚合反应。

[0050] [13] 一种烯烃聚合物的制造方法,其为,在 [9] ~ [11] 中的任一项所记载的烯烃聚合用催化剂的存在下,溶剂采用碳原子数 5 ~ 7 的直链饱和烃,进行烯烃的聚合反应。



[0051] [14] 一种烯烃聚合物的制造方法,其为,在 [9] ~ [11] 中的任一项所记载的烯烃聚合用催化剂和氢的存在下,进行烯烃的聚合反应。

[0052] [15] 一种烯烃聚合物的制造方法,其为,在 [9] ~ [11] 中的任一项所记载的烯烃聚合用催化剂和抗静电剂的存在下,进行烯烃的聚合反应。

[0053] [16] 根据 [12] ~ [15] 中的任一项所记载的烯烃聚合物的制造方法,其中,所述烯烃为乙烯。

[0054] [17] 根据 [12] ~ [15] 中的任一项所记载的烯烃聚合物的制造方法,其中,所述烯烃是乙烯,烯烃聚合物是 1-己烯。

[0055] 发明效果

[0056] 通过本发明,可以提供特定的过渡金属配位化合物和含有该化合物的、具有高活性的烯烃聚合用催化剂。此外,可以提供使用该烯烃聚合用催化剂的、烯烃聚合物的制造方法。通过该制造方法,在进行乙烯的聚合反应时,可以高活性和选择性地制造 1-己烯,因此极具工业价值。

## 附图说明

[0057] 图 1 是表示化合物 2 的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果的图;

[0058] 图 2 是表示化合物 5 的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果的图;

[0059] 图 3 是表示化合物 7 的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果的图;

[0060] 图 4 是表示化合物 22 的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果的图;

[0061] 图 5 是表示化合物 30 的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果的图;

[0062] 图 6 是表示化合物 31 的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果的图;

[0063] 图 7 是表示化合物 33 的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果的图;

[0064] 图 8 是表示化合物 34 的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果的图;

[0065] 图 9 是表示化合物 36 的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果的图;

[0066] 以下,对本发明的过渡金属配位化合物、烯烃聚合用催化剂以及使用该烯烃聚合用催化剂的烯烃聚合物的制造方法进行具体的说明。

[0067] 这里,本发明中,所谓烯烃的聚合,是指将烯烃制成 2 ~ 10 聚物。

## 具体实施方式

[0068] 本发明的烯烃聚合用催化剂含有后述的 [A] 过渡金属配位化合物。另外,烯烃聚合用催化剂通常除了 [A] 过渡金属配位化合物以外,还含有 [B] 从由 (b-1) 有机金属化合物、(b-2) 有机铝氧化合物以及 (b-3) 与 [A] 过渡金属配位化合物进行反应而形成离子对的化合物组成的组中选择的至少一种化合物。这里,(b-3) 与 [A] 过渡金属配位化合物反应而形成离子对的化合物也被记作“离子化离子性化合物”。

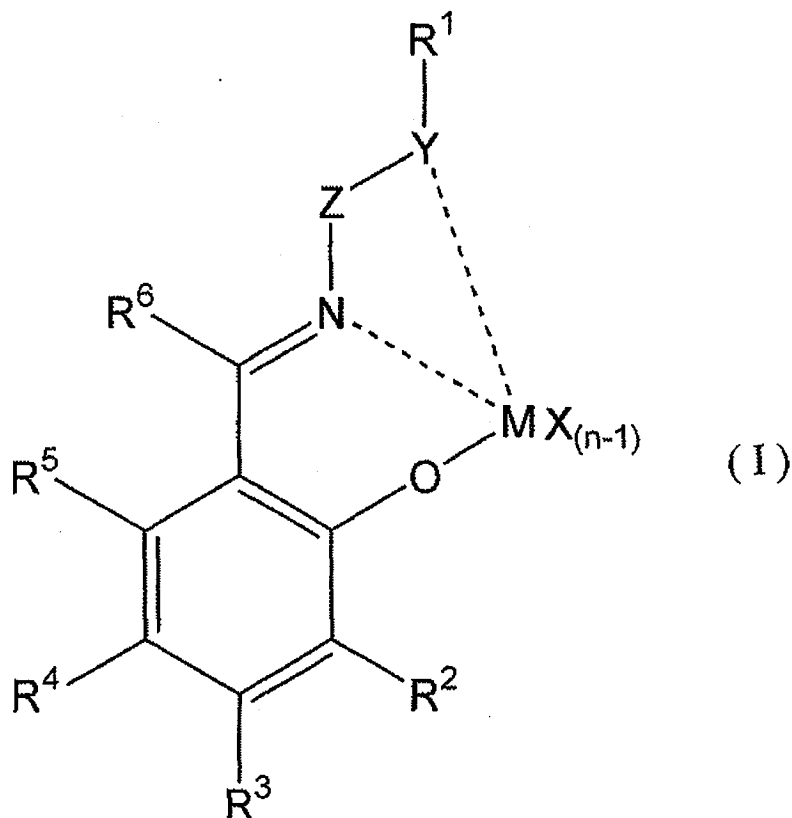
[0069] 另外,本发明的烯烃聚合用催化剂也可以包含 [C] 用于负载从由 [A] 和 [B] 组成的组中选择的至少一种化合物的载体。

[0070] [[A] 过渡金属配位化合物]

[0071] 本发明的 [A] 过渡金属配位化合物有两种形态。第一种形态是由下述通式 (I) 表示的过渡金属配位化合物。

[0072] [化学式 5]

[0073]



[0074] 上述通式 (I) 中,  $R^1 \sim R^6$  可以彼此相同也可以互不相同, 表示氢原子、卤素原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基团、含氮基团、含硼基团、含铝基团、含硫基团、含磷基团、含硅基团、含锆基团或者含锡基团, 这些之中的两个以上可以互相连结。另外,  $R^1$  可以与 Z 连结。

[0075] 更具体来讲,  $R^1 \sim R^6$  优选为氢原子、卤素原子、烃基、杂环化合物残基、烃基取代甲硅烷基、烃基取代甲硅烷氧基、烷氧基、烷硫基、芳氧基、芳硫基、酰基、酯基、硫酯基、酰胺基、酰亚胺基、氨基、亚氨基、磺酸酯基、磺酰胺基、氰基、硝基、羧基、磺基、巯基、含铝基团或羟基。

[0076] 这里, 作为卤素原子, 可以举出氟、氯、溴、碘。

[0077] 作为烃基, 具体来说可以列举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基、正己基等碳原子数为 1 ~ 30、优选 1 ~ 20、进一步优选 1 ~ 10 的直链状或支链状的烷基; 乙烯基、烯丙基 (allyl)、异丙烯基等碳原子数为 2 ~ 30、优选 2 ~ 20 的直链状或支链状的烯基; 乙炔基、炔丙基等碳原子数为 2 ~ 30、优选 2 ~ 20 的直链状或支链状的炔基; 环丙基、环丁基、环戊基、环己基、金刚烷基等碳原子数为 3 ~ 30、优选 3 ~ 20 的环状饱和烃基; 环戊二烯基、茛基、苈基等碳原子数为 5 ~ 30 的环状不饱和烃基; 苯基、萘基、联苯基、三联苯基、菲基、蒽基等碳原子数为 6 ~ 30、优选 6 ~ 20 的芳基 (aryl); 甲苯基、异丙基苯基、叔丁基苯基、二甲基苯基、二叔丁基苯基等烷基取代芳基; 苯亚甲基、亚甲基、亚乙基等碳原子数为 1 ~ 30、优选 5 ~ 10 的亚烷基等。

[0078] 上述烃基的氢原子可以被卤素原子取代, 例如, 可以列举出三氟甲基、五氟苯基、氯苯基等碳原子数 1 ~ 30、优选 1 ~ 20 的卤化烃基。

[0079] 另外,上述烃基的氢原子也可以被其他烃基取代,例如,可以列举出苜基、枯基、二苯基乙基、三苯甲基等芳基取代的烷基等。

[0080] 进一步,上述烃基也可以具有杂环化合物残基;烷氧基、芳氧基、酯基、醚基、酰基、羧基、碳酸酯基、羟基、过氧基、羧酸酐基团等含氧基团;氨基、亚氨基、酰胺基、酰亚胺基、胍基、亚胍基、硝基、亚硝基、氰基、异氰基、氰酸酯基、脒基、重氮基、氨基成为铵盐的基团等含氮基团;硼烷二基(boranediyI)、硼烷三基(boranetriyl)、二硼烷基(diboranyl)等含硼基团;巯基、硫酯基、二硫代酯基、烷硫基、芳硫基、硫酰基、硫醚基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、磺酸酯基、磺酰胺基、硫代羧基、二硫代羧基、磺基、磺酰基、亚磺酰基、硫基(sulfenyl)等含硫基团;磷化物基团、磷酰基、硫代磷酰基、磷酸酯基等含磷基团;含硅基团、含锗基团或含锡基团。

[0081] 这其中,尤其优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基、正己基、金刚烷基等碳原子数1~30、优选1~20、进一步优选1~10、更优选2~10的直链状或支链状的烷基;苯基、萘基、联苯基、三联苯基(terphenyl)、菲基、蒽基等碳原子数6~30、优选6~20的芳基;这些芳基上由卤素原子、碳原子数1~30、优选1~20的烷基或烷氧基、碳原子数6~30、优选6~20的芳基或芳氧基等取代基进行了1~5个取代的取代芳基等。

[0082] 作为杂环化合物残基,可以列举吡咯、吡啶、嘧啶、喹啉、三嗪等含氮化合物;呋喃、吡喃等含氧化合物;噻吩等含硫化合物等的残基;以及这些杂环化合物残基上由碳原子数为1~30、优选1~20的烷基、烷氧基等取代基进一步进行了取代的基团等。

[0083] 作为含氧基团、含氮基团、含硫基团、含磷基团,可以举出与作为在上述烃基中含有的取代基所列举的基团相同的基团。

[0084] 作为含硼基团,除了与作为上述烃基中可以含有的取代基而列举的基团相同的基团以外,还可以列举烷基取代的硼、芳基取代的硼、卤化硼、烷基取代的卤化硼等基团。作为烷基取代的硼,可以列举(Et)<sub>2</sub>B-、(iPr)<sub>2</sub>B-、(iBu)<sub>2</sub>B-、(Et)<sub>3</sub>B、(iPr)<sub>3</sub>B、(iBu)<sub>3</sub>B;作为芳基取代的硼,可以列举(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B-、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B、(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B、(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B;作为卤化硼,可以列举BCl<sub>2</sub>-、BCl<sub>3</sub>;作为烷基取代的卤化硼,可以列举(Et)BCl-、(iBu)BCl-、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BCl等。其中,三取代的硼有时是配位结合的状态。这里,Et表示乙基,iPr表示异丙基,iBu表示异丁基。

[0085] 作为含铝基团,可以列举烷基取代的铝、芳基取代的铝、卤化铝、烷基取代的卤化铝等基团。作为烷基取代的铝,可以列举(Et)<sub>2</sub>Al-、(iPr)<sub>2</sub>Al-、(iBu)<sub>2</sub>Al-、(Et)<sub>3</sub>Al、(iPr)<sub>3</sub>Al、(iBu)<sub>3</sub>Al;作为芳基取代的铝,可以列举(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Al-;作为卤化铝,可以列举AlCl<sub>2</sub>-、AlCl<sub>3</sub>;作为烷基取代的卤化铝,可以列举(Et)AlCl-、(iBu)AlCl-等。其中,三取代的铝有时是配位结合的状态。这里,Et表示乙基,iPr表示异丙基,iBu表示异丁基。

[0086] 作为含硅基团,可以列举甲硅烷基、甲硅烷氧基、烃基取代甲硅烷基、烃基取代甲硅烷氧基等。其中,作为烃基取代甲硅烷基,具体可以列举出甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二苯基甲基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、二甲基叔丁基甲硅烷基、二甲基(五氟苯基)甲硅烷基等。其中,优选甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、乙基甲硅烷基、二乙基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基等。特别优选三甲

基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基。作为烃基取代甲硅烷氧基,具体可以列举出三甲基甲硅烷氧基等。

[0087] 作为含锆基团和含锡基团,可以列举将所述含硅基团的硅替换为锆和锡的基团。

[0088] 含氮基团中,作为酰胺基,优选列举出乙酰胺基、N-甲基乙酰胺基、N-甲基苯甲酰胺基等;作为氨基,优选列举出二甲氨基、乙基甲基氨基、二苯基氨基等;作为酰亚胺基,优选列举出乙酰亚胺基、苯甲酰亚胺基等;作为亚氨基,优选列举出甲基亚氨基、乙基亚氨基、丙基亚氨基、丁基亚氨基、苯基亚氨基等。

[0089] 含硫基团中,作为烷硫基,优选列举出甲硫基、乙硫基等;作为芳硫基,优选列举出苯硫基、甲苯硫基、萘硫基等;作为硫酯基,优选列举出乙酰硫基、苯甲酰硫基、甲基硫代羰基、苯基硫代羰基等;作为磺酸酯基,优选列举出磺酸甲酯基、磺酸乙酯基、磺酸苯酯基等;作为磺酰胺基,优选列举出苯磺酰胺基、N-甲基磺酰胺基、N-甲基对甲苯磺酰胺基等。

[0090] 就  $R^1 \sim R^6$  而言,这些中的 2 个以上基团可以相互连结。优选相邻的基团可以相互连结而形成脂肪环、芳香环或含有氮原子等杂原子的烃环,这些环还可以有取代基。

[0091] 另外, $R^1$ 可以与 Z 连结。 $R^1$ 与 Z 连结的情况下,通过  $R^1$ 与 Z 的连结,可以形成芳香环、脂肪环、含有氮原子等杂原子的烃环,这些环还可以具有取代基。

[0092] 作为  $R^1$ ,优选甲基、乙基、异丙基,特别优选甲基。

[0093] 作为  $R^2$ ,优选苯基、 $\alpha$ -枯基、叔丁基、1-金刚烷基,特别优选 1-金刚烷基。

[0094] 作为  $R^4$ ,优选甲基、环己基、叔丁基、1-金刚烷基,特别优选甲基。

[0095] 就所述通式 (I) 而言,M 表示元素周期表第 IIIB ~ VIIB 族的过渡金属原子,n 表示 M 的原子价。作为 M,优选出钇、铈、镧、铈、钍、铀、钒、钼、铬、钴、铁、镍、铜。作为 M,更优选为钍、铀、钒等元素周期表第 IVB 族的过渡金属原子,特别优选钍。作为 n,对于钇、铈、镧特别优选为 3,对于钍特别优选为 2,对于钍、铀、钒等元素周期表第 IVB 族的过渡金属原子特别优选为 4,对于钒和钼特别优选为 3 ~ 5,对于铬特别优选为 3,对于钴、铁、镍、铜特别优选为 2。

[0096] 所述通式 (I) 中,X 表示氢原子、卤素原子、烃基、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含卤素基团、杂环化合物残基、含硅基团、含锆基团或者含锡基团。这里,X 表示的原子或基团可以彼此相同也可以互不相同,另外,X 表示的基团可以互相结合形成环。

[0097] 这里,作为卤素原子,通常为氟、氯、溴或碘。

[0098] 作为烃基,可以举出与所述通式 (I) 的  $R^1 \sim R^6$  所例示的基团同样的基团。

[0099] 具体来讲,可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、壬基、十二烷基、二十烷基等烷基;环戊基、环己基、降冰片基 (norbornyl)、金刚烷基等碳原子数为 3 ~ 30 的环烷基;乙烯基、丙烯基、环己烯基等烯基;苄基、苯乙基、苯丙基等芳烷基;苯基、甲苯基,二甲基苯基、三甲基苯基、乙基苯基、丙基苯基、联苯基、萘基、甲基萘基、蒽基、菲基等芳基等,但不限于此。另外,这些烃基中也包含卤化烃,具体是碳原子数 1 ~ 30 的烃基中至少一个氢被卤素取代的基团。其中,优选碳原子数为 1 ~ 20 的基团。

[0100] 另外,作为杂环化合物残基,可以举出与所述通式 (I) 的  $R^1 \sim R^6$  中列举的基团相同的基团。

[0101] 作为含氧基团,可以列举与所述通式 (I) 的  $R^1 \sim R^6$  中列举的基团相同的基团,具

体可以列举羟基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等烷氧基团；苯氧基、甲基苯氧基、二甲基苯氧基、萘氧基等芳氧基；苯基甲氧基、苯基乙氧基等芳基烷氧基；乙酰氧基；羰基等，但不限于这些。

[0102] 作为含硫基团，可以列举与所述通式 (I) 的  $R^1 \sim R^6$  中列举的基团相同的基团，具体可以列举甲基磺酸酯基、三氟甲烷磺酸酯基、苯基磺酸酯基、苄基磺酸酯基、对甲苯磺酸酯基、三甲基苯磺酸酯基、三异丁基苯磺酸酯基、对氯苯磺酸酯基、五氟苯磺酸酯基等磺酸酯基；甲基亚磺酸酯基、苯基亚磺酸酯基、苄基亚磺酸酯基、对甲苯亚磺酸酯基、三甲基苯亚磺酸酯基、五氟苯亚磺酸酯基等亚磺酸酯基；烷硫基；芳硫基等，但不限于这些。

[0103] 作为含氮基团，可以举出与所述通式 (I) 的  $R^1 \sim R^6$  中列举的基团相同的基团，具体可以列举氨基、甲基氨基、二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、二环己基氨基等烷基氨基；苯基氨基、二苯基氨基、二甲苯基氨基、二萘基氨基、甲基苯基氨基等芳基氨基或烷基芳基氨基等，但不限于这些。

[0104] 作为含硼基团，具体可以列举四苯基硼酸酯之外的  $BR_4$  (R 表示氢、烷基、可以有取代基的芳基、卤素原子等)。

[0105] 作为含磷基团，具体可以列举三甲基磷、三丁基磷、三环基磷等三烷基磷基；三苯基磷、三甲苯基磷等三芳基磷基；甲基亚磷酸酯基、乙基亚磷酸酯基、苯基亚磷酸酯基等亚磷酸酯基（磷化物基）；磷酸基，次磷酸基等，但并不只限于此。

[0106] 作为含硅基团，具体可以列举与所述通式 (I) 的  $R^1 \sim R^6$  中列举的基团相同的基团，具体可以列举苯基甲硅烷基、二苯基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三环己基甲硅烷基、三苯基甲硅烷基、甲基二苯基甲硅烷基、三甲苯基甲硅烷基、三萘基甲硅烷基等烃基取代甲硅烷基；三甲基硅醚等烃基取代硅醚基；三甲基甲硅烷基甲基等硅取代烷基；三甲基甲硅烷基苯基等硅取代芳基等。

[0107] 作为含锆基团，具体可以列举与所述通式 (I) 的  $R^1 \sim R^6$  中列举的基团相同的基团，具体可以是所述含硅基团的硅换作锆的基团。

[0108] 作为含锡基团，可以列举与所述通式 (I) 的  $R^1 \sim R^6$  中列举的基团相同的基团，更具体来讲，可以是所述含硅基团的硅换作锡的基团。

[0109] 作为含卤素基团，具体可以列举  $PF_6$ 、 $BF_4$  等含氟基团， $ClO_4$ 、 $SbCl_6$  等含氯基团； $IO_4$  等含碘基团，但并不限于这些。

[0110] 作为含铝基团，具体可以列举  $AlR_4$  (R 表示氢、烷基、可以有取代基的芳基、卤素原子等)，但不限于这些。

[0111] 其中，X 优选为卤素原子、烷基，进一步优选为氯、溴、甲基。

[0112] 所述通式 (I) 中，Y 表示氧原子、氮原子、磷原子或硫原子，是构成醚结构、酮结构、胺结构、亚胺结构等的原子。

[0113] 所述通式 (I) 中，Z 表示可以具有取代基的烃基或杂环化合物残基，连接 Y 和 N 的最少键数为 4 ~ 6。

[0114] 连接 Y 和 N 的最少键数为 4 ~ 6，从而，含有 [A] 过渡金属配位化合物的烯烃聚合用催化剂，在进行乙烯的聚合反应时，可以以高选择性来制造 1-己烯。这里，连接 Y 和 N 的最少键数优选为 5 或 6，因为这能够以更高的选择性来制造 1-己烯。

[0115] 连接 Y 和 N 的最少键数为 3 以下的情况下，不能确保 N 和 Y 之间有足够的距离，

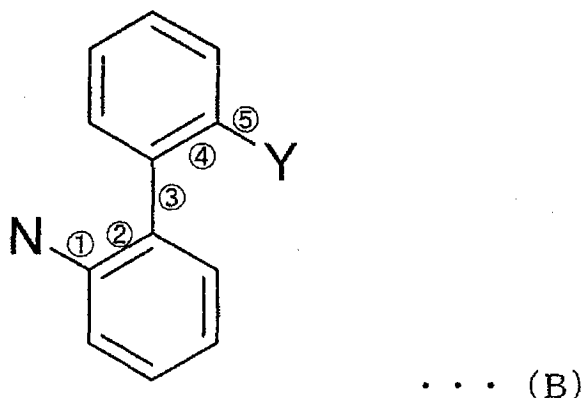
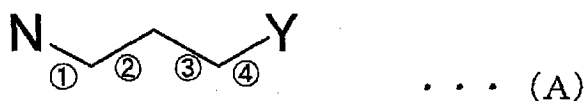
例如,如 WO/01/44324 号小册子、Organometallics(有机金属化合物)杂志 2004 年 23 卷 1684-1688 页、Organometallics(有机金属化合物)杂志 2006 年 25 卷 3259-3266 页所记载的化合物那样,成为乙烯聚合催化剂,即烯烃的聚合催化剂,难以适宜地获得 1-己烯等烯烃聚合物。

[0116] 另外,连接 Y 和 N 的最少键数为 7 以上的情况下, Y 不能配位于金属原子 M,例如,如不存在 Y 的 Dalton Transaction(道尔顿无机化学)杂志 2005 年 561-571 页所记载的化合物那样,成为乙烯聚合催化剂,即烯烃的聚合催化剂,难以适宜地获得 1-己烯等烯烃聚合物。

[0117] 这里,所谓连接 Y 和 N 的最少键数,可以像下述 (A)、(B) 那样来数出, (A) 的情况下为 4, (B) 的情况下为 5。

[0118] [化学式 6]

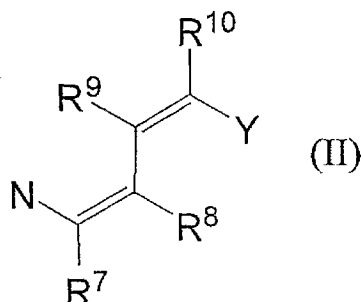
[0119]



[0120] Z 是连接 N 和所述 Y 的基团, Y、N 和 Z 优选形成通式 (II) 表示的结构。

[0121] [化学式 7]

[0122]



[0123] 通式 (II) 中, Y 表示氧原子、氮原子、磷原子或硫原子。

[0124] 另外,  $R^7 \sim R^{10}$  可以彼此相同也可以互不相同, 表示氢原子、卤素原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基团、含氮基团、含硼基团、含铝基团、含硫基团、含磷基团、含硅基团、含锆基团或者含锡基团, 其中,  $R^7 \sim R^{10}$  为烃基的情况下,  $R^7$  和  $R^8$  可以互相连结而形成环,  $R^9$  和  $R^{10}$  可以互相连结而形成环。

[0125] 作为  $R^7 \sim R^{10}$  的具体例子, 可以举出与所述通式 (I) 的  $R^1 \sim R^6$  中所例示的基团同

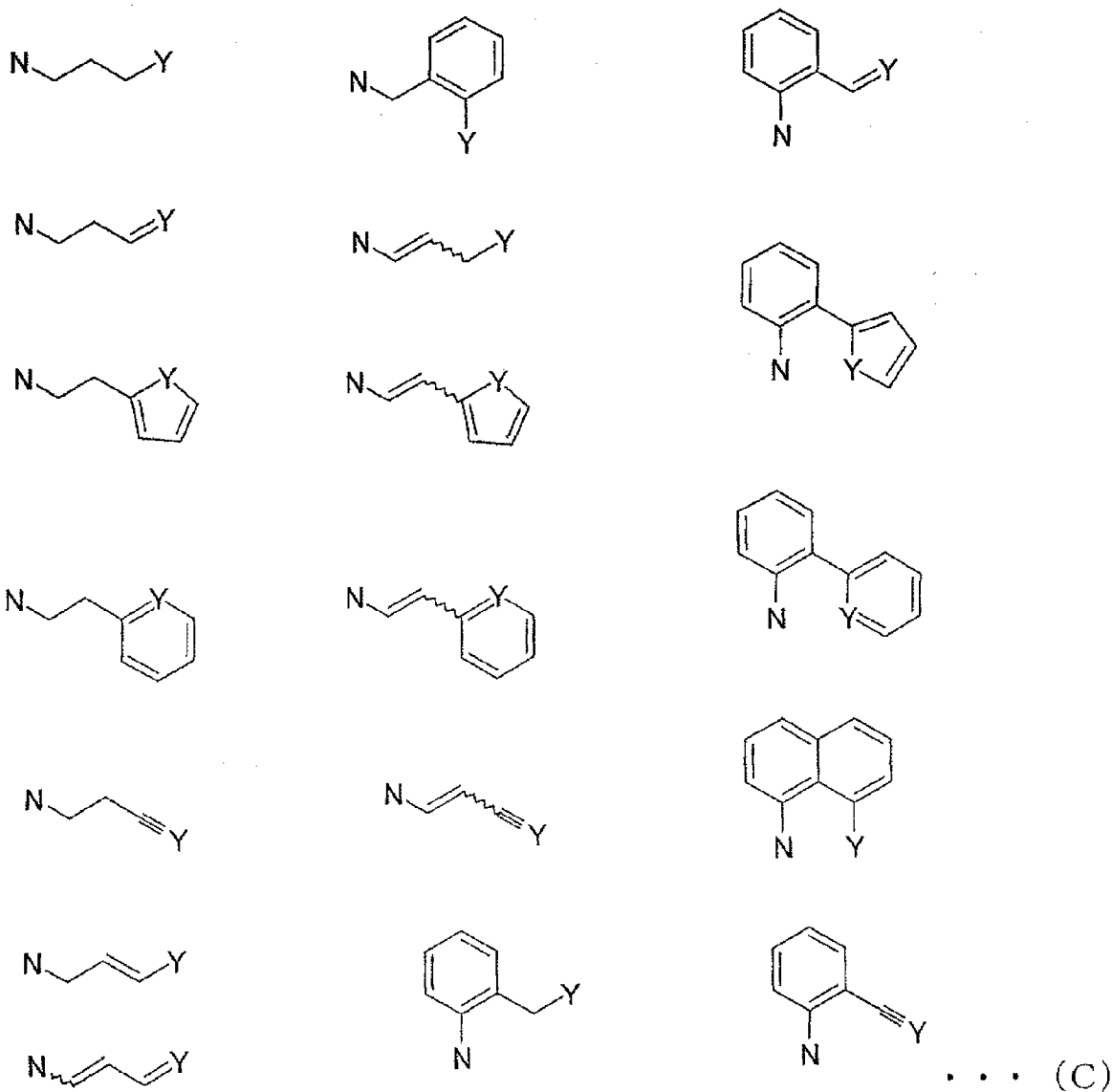
样的基团。

[0126] 作为 Y、N 和 Z 所形成的结构的具体例子,可以举出下述 (C) ~ (H) 所示的结构,但并不限于此。另外,在下述 (C) ~ (H) 的结构中,氢原子也可被  $R^1 \sim R^6$  中所例示的取代基来取代。其中,下述 (C) ~ (H) 所示的结构中,包括  $R^1$  与 Z 连结的结构。

[0127] 在下述具体例子中,与碳-碳双键相连的波浪线表示顺式体或反式体的意思。

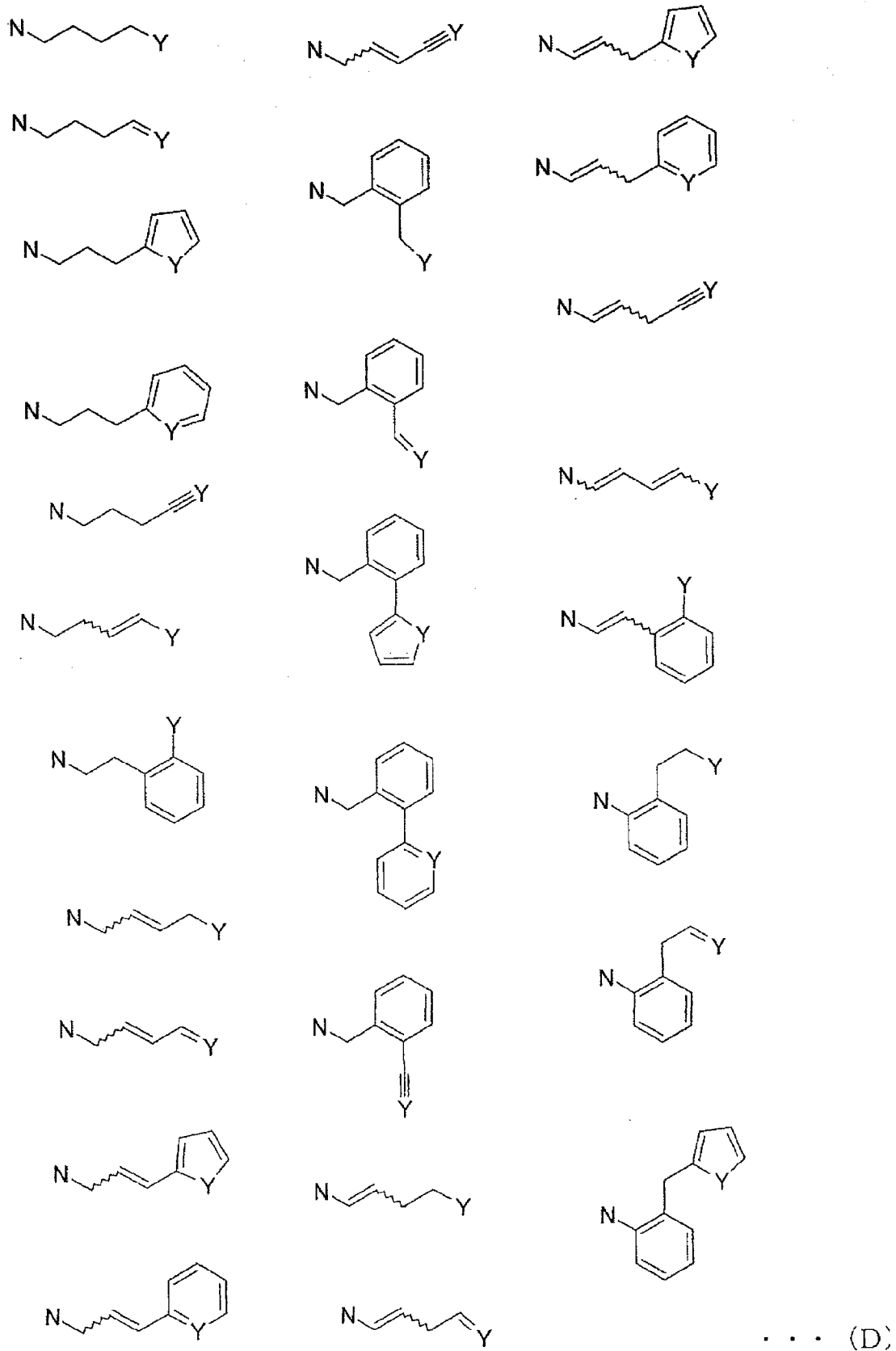
[0128] [化学式 8]

[0129]



[0130] [化学式 9]

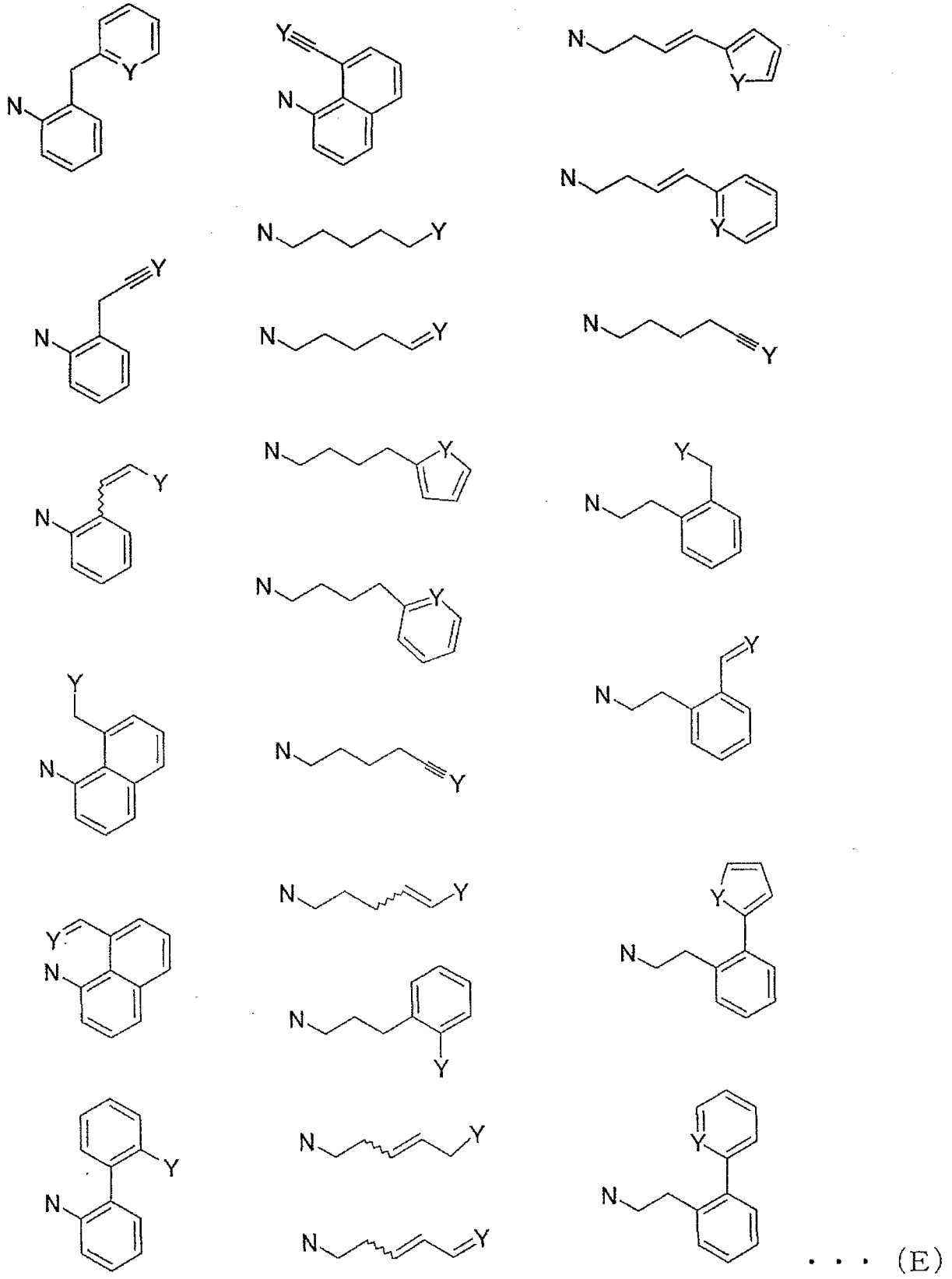
[0131]

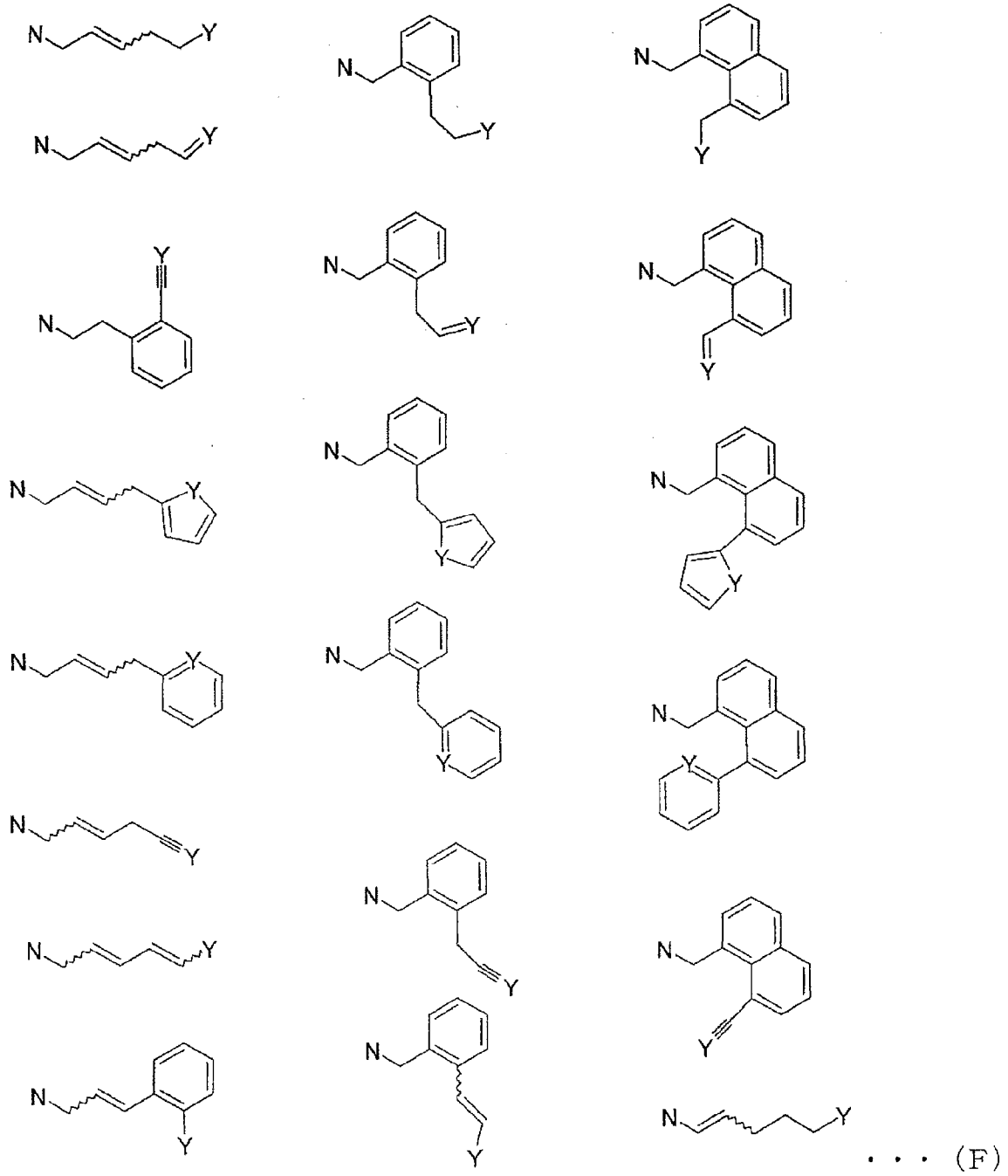


[0132] [化学式 10]

[0133]

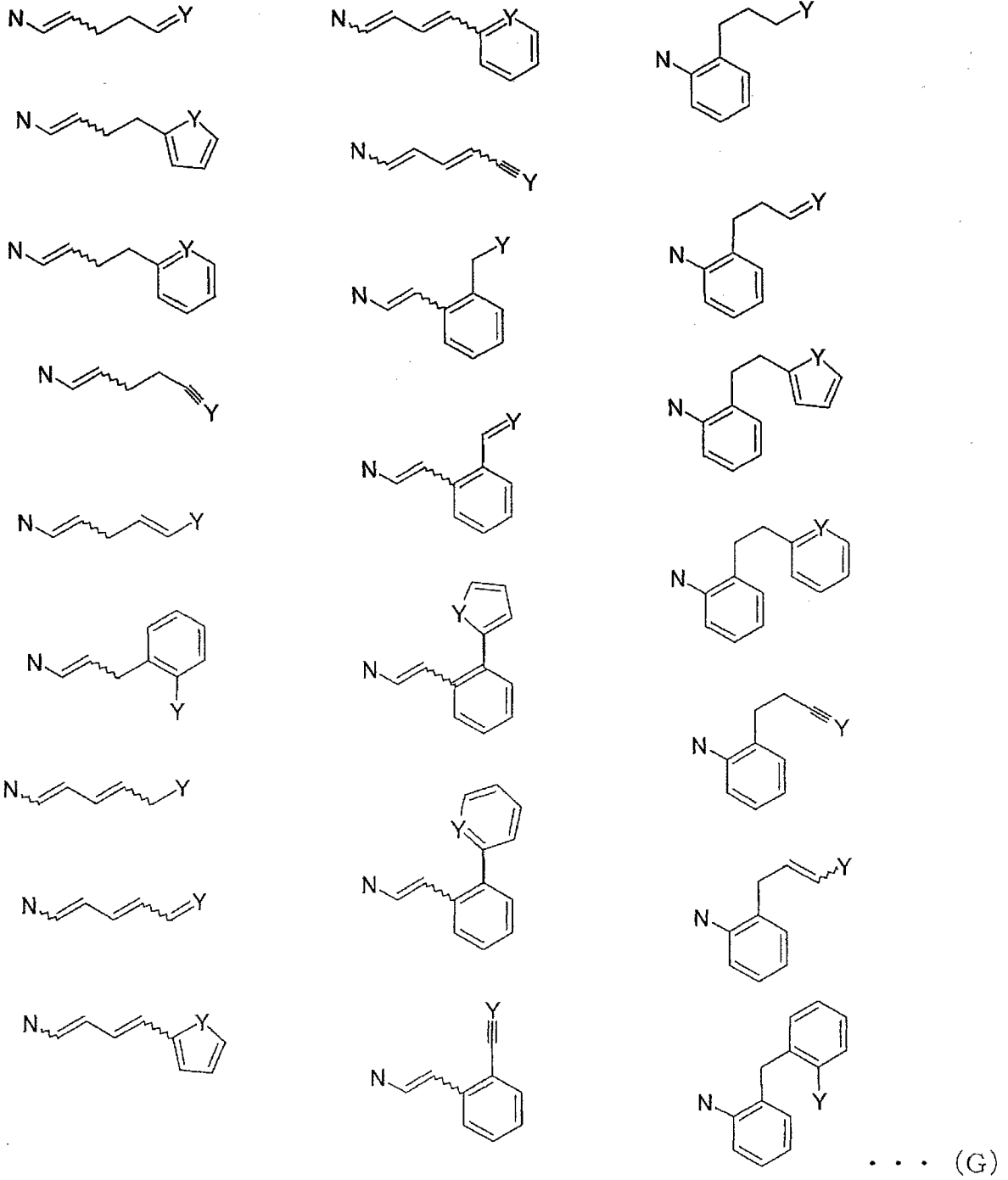






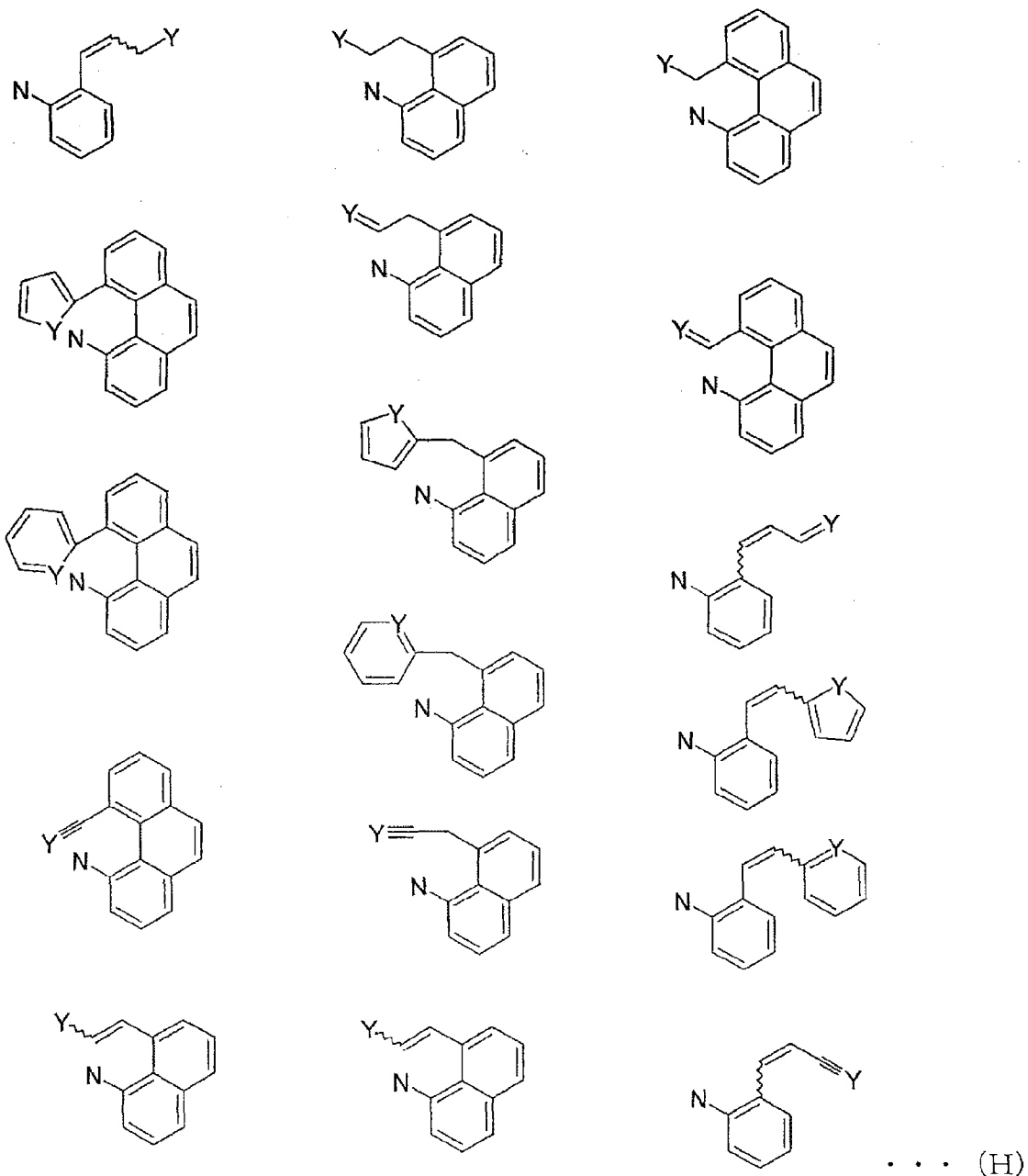
[0136] [化学式 12]

[0137]



[0138] [化学式 13]

[0139]

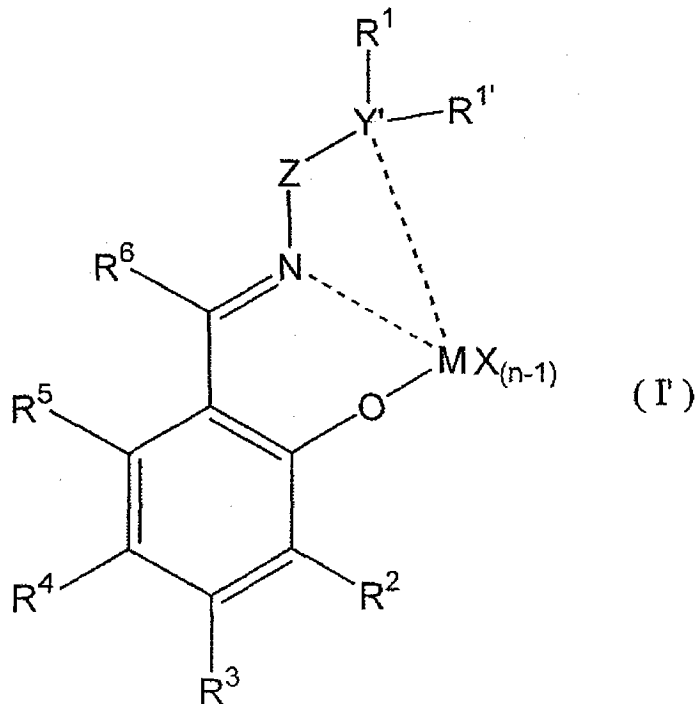


[0140] 所述通式 (I) 中, 连接 Y 和 Z 的键可以是双键或三键, 连接 Y 和 R<sup>1</sup> 的键可以是双键或三键。另外, 在通式 (I) 中, 虚线表示配位键。

[0141] 本发明的 [A] 过渡金属配位化合物的第二种形态是下述通式 (I') 表示的过渡金属配位化合物。

[0142] [化学式 14]

[0143]



[0144] 上述通式 (I') 中,  $R^1 \sim R^6$  和  $R^{1'}$  可以彼此相同也可以互不相同, 表示氢原子、卤素原子、烃基、杂环化合物残基、含氧基团、含氮基团、含硼基团、含铝基团、含硫基团、含磷基团、含硅基团、含锆基团或者含锡基团, 这些之中的两个以上可以互相连结。另外,  $R^1$  可以与 Z 连结。作为通式 (I') 中的  $R^1 \sim R^6$  和  $R^{1'}$  的具体例子, 可以举出与上述通式 (I) 的  $R^1 \sim R^6$  中所例示的原子或基团同样的原子或基团。

[0145] 上述通式 (I') 中, M 表示元素周期表第 IIIB ~ VIII B 族的过渡金属原子, n 表示 M 的原子价。作为通式 (I') 的 M 和 n 的具体例子, 可以举出与上述通式 (I) 的 M 和 n 中所例示的原子或原子价相同的原子或原子价。

[0146] 上述通式 (I') 中, X 表示氢原子、卤素原子、烃基、含氧基团、含硫基团、含氮基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含卤素基团、杂环化合物残基、含硅基团、含锆基团或者含锡基团, X 表示的原子或基团可以彼此相同也可以互不相同, 另外, X 表示的基团可以互相结合而形成环。作为通式 (I') 的 X 的具体例子, 可以举出与上述通式 (I) 的 X 中所例示的原子或基团同样的原子或基团。

[0147] 上述通式 (I') 中,  $Y'$  表示氮原子或磷原子。

[0148] 上述通式 (I') 中, Z 表示可以具有取代基的烃基或杂环化合物残基, 连接  $Y'$  和 N 的最少键数是 4 ~ 6。

[0149] 连接  $Y'$  和 N 的最少键数是 4 ~ 6, 从而, 含有 [A] 过渡金属配位化合物的烯烃聚合用催化剂, 在进行乙烯的聚合反应的情况下, 可以以高选择性来制造 1-己烯。这里, 连接  $Y'$  和 N 的最少键数优选是 5 或 6, 因为这可以以更高的选择性来制造 1-己烯。

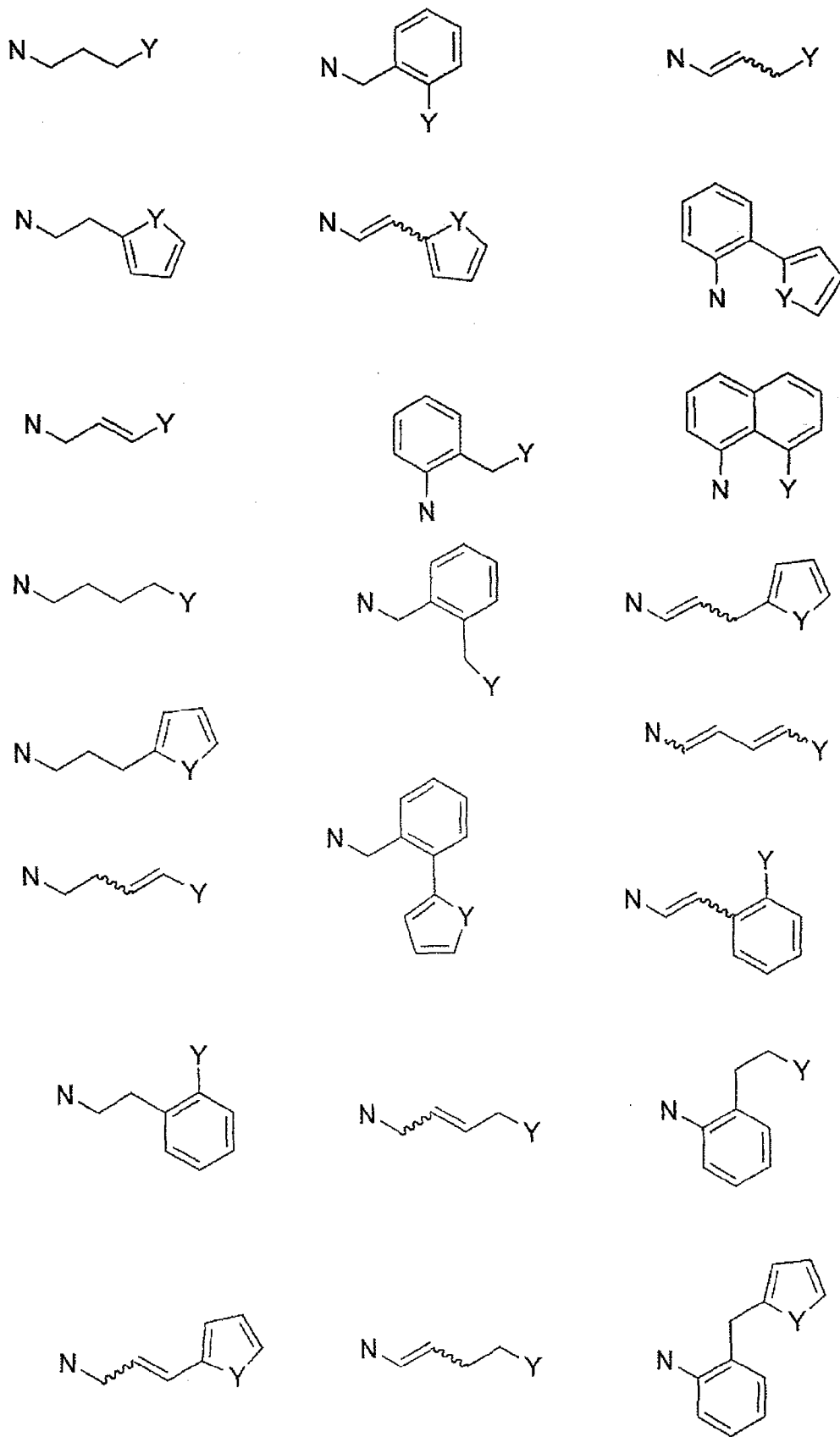
[0150] 作为  $Y'$ 、N 和 Z 所形成的结构的具体例子, 可以举出下述 (I) ~ (K) 所示的结构, 但并不限于此。另外, 在下述 (I) ~ (K) 的结构中, 氢原子可以被上述通式 (I) 的  $R^1 \sim R^6$  中所例示的取代基来取代。其中, 下述 (I) ~ (K) 所示的结构中, 包括  $R^1$  与 Z 连结的结构。

[0151] 这里, 在下述具体例子中, 与碳-碳双键相连的波浪线表示顺式体或反式体的意

思。

[0152] [化学式 15]

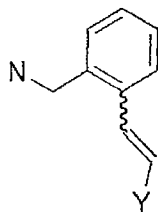
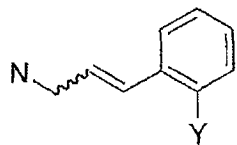
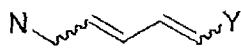
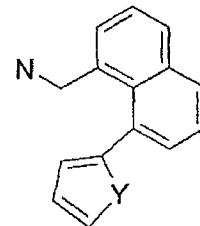
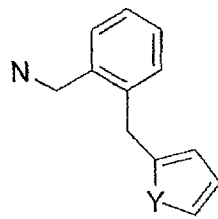
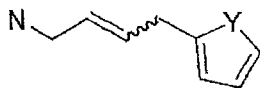
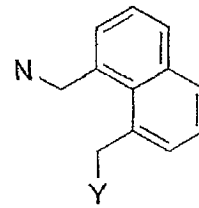
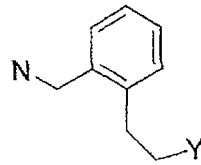
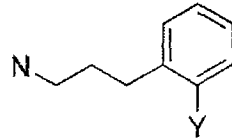
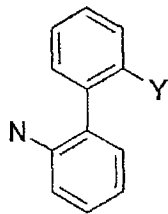
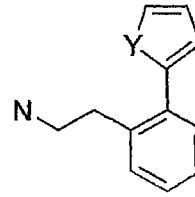
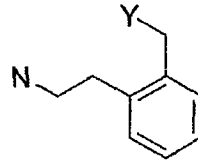
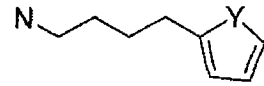
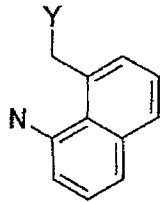
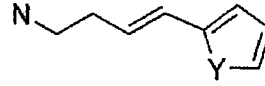
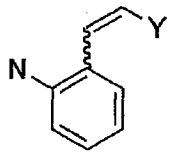
[0153]



... (I)

[0154] [化学式 16]

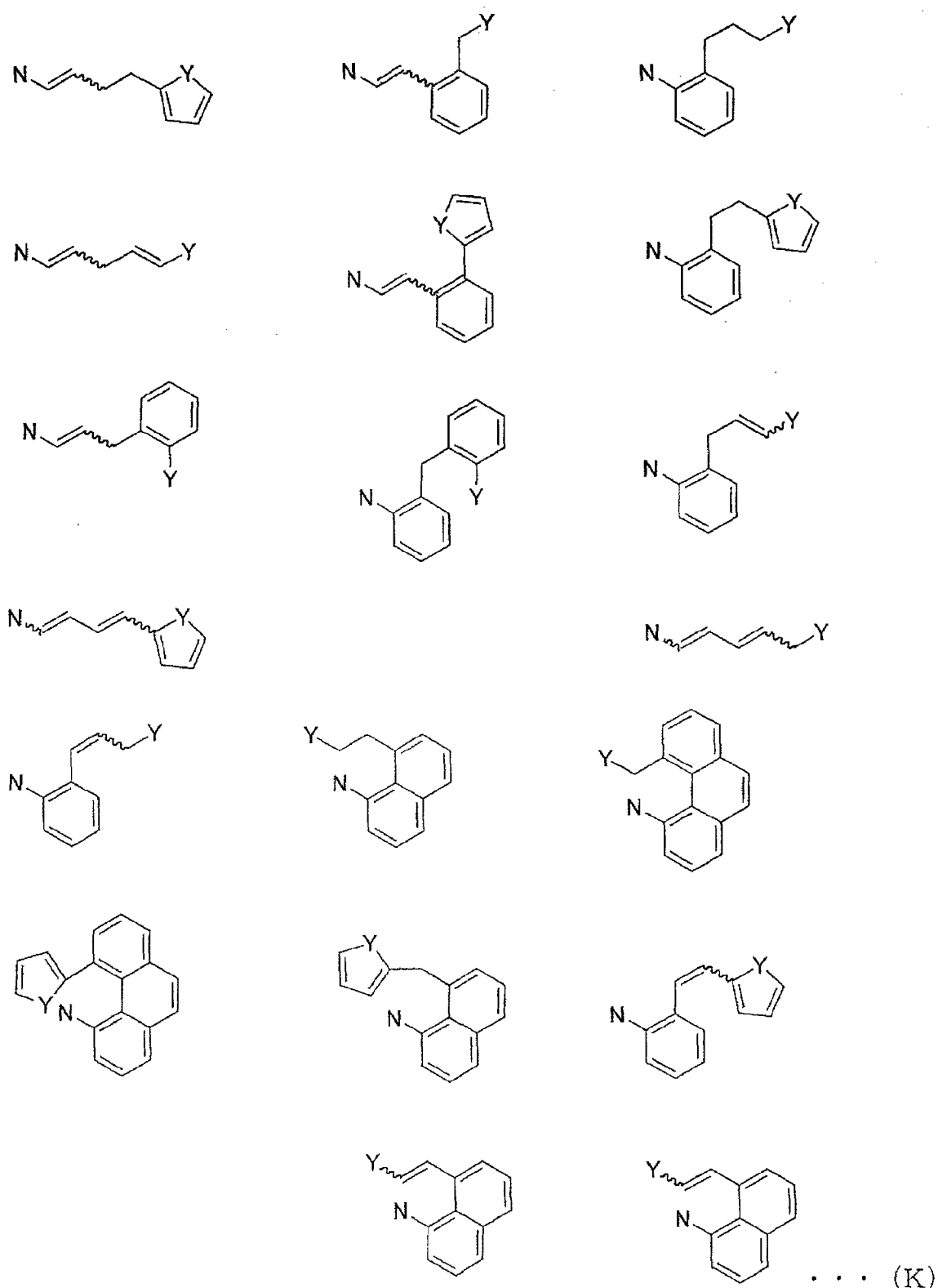
[0155]



... (J)

[0156] [化学式 17]

[0157]



[0158] 另外,通式(I')中,虚线表示配位键。

[0159] 本发明的[A]所述通式(I)表示的过渡金属配位化合物以及所述通式(I')表示的过渡金属配位化合物的合成可以按照例如Journal ofOrganometallic Chemistry(有机金属化学杂志)2003年678卷134~141页所记载的方法来进行。

[0160] 用上述文献记载的方法得到的反应生成物在反应后,也可以不进行纯化操作而直



接用作烯烃聚合用催化剂,但优选通过重结晶等纯化操作进行纯化之后来使用。

[0161] 在本发明中,记作 [A] 过渡金属配位化合物的情况下,包括所述通式 (I) 表示的过渡金属配位化合物以及所述通式 (I') 表示的过渡金属配位化合物。

[0162] 本发明的烯烃聚合用催化剂,通常除了上述 [A] 过渡金属配位化合物以外,还包含 [B] 从由 (b-1) 有机金属化合物、(b-2) 有机铝氧化合物以及 (b-3) 与 [A] 过渡金属配位化合物进行反应而形成离子对的化合物组成的组中选择的至少 1 种化合物,也可以包含 [C] 用于负载从由 [A] 和 [B] 组成的组中选择的至少一种化合物的载体。

[0163] 以下,对 (b-1) 有机金属化合物、(b-2) 有机铝氧化合物以及 (b-3) 与 [A] 过渡金属配位化合物进行反应而形成离子对的化合物进行说明。

[0164] [(b-1) 有机金属化合物]

[0165] 作为本发明中根据需要所使用的金属有机化合物 (b-1),具体可以列举如下所述的元素周期表第 IA、IIA 族和第 IIB、IIIA 族的有机金属化合物,例如可以举出以下说明的 (b-1a)、(b-1b)、(b-1c) 等。本发明中,(b-1) 有机金属化合物为不包含后述的 (b-2) 金属铝氧化合物的化合物。

[0166] (b-1a) 通式  $R^a_mAl(OR^b)_nH_pX_q$  (式中,  $R^a$  和  $R^b$  表示可以彼此相同也可以互不相同的碳原子数为 1 ~ 15、优选 1 ~ 4 的烃基,  $X$  表示卤素原子,  $m$  为  $0 < m \leq 3$  的数,  $n$  为  $0 \leq n < 3$  的数,  $p$  为  $0 \leq p < 3$  的数,  $q$  为  $0 \leq q < 3$  的数,且  $m+n+p+q = 3$ ) 表示的有机铝化合物。

[0167] (b-1b) 通式  $M^2AlR^a_4$  (式中,  $M^2$  表示 Li、Na 或 K,  $R^a$  表示碳原子数为 1 ~ 15、优选 1 ~ 4 的烃基) 表示的元素周期表第 IA 族金属和铝形成的配位烷基化物。

[0168] (b-1c) 通式  $R^aR^bM^3$  (式中,  $R^a$  和  $R^b$  表示可以彼此相同也可以互不相同的碳原子数为 1 ~ 15、优选 1 ~ 4 的烃基,  $M^3$  为 Mg、Zn 和 Cd) 表示的元素周期表第 IIA 族或第 IIB 族金属的二烷基化合物。

[0169] 作为属于上述 (b-1a) 的有机铝化合物,可以列举如下的化合物。通式  $R^a_mAl(OR^b)_{3-m}$  (式中,  $R^a$  和  $R^b$  表示可以彼此相同也可以互不相同的碳原子数为 1 ~ 15、优选 1 ~ 4 的烃基,  $m$  优选为  $1.5 \leq m \leq 3$  的数) 表示的有机铝化合物、通式  $R^a_mAlX_{3-m}$  (式中,  $R^a$  表示碳原子数为 1 ~ 15、优选 1 ~ 4 的烃基,  $X$  表示卤素原子,  $m$  优选为  $0 < m < 3$  的数) 表示的有机铝化合物、通式  $R^a_mAlH_{3-m}$  (式中,  $R^a$  表示碳原子数为 1 ~ 15、优选 1 ~ 4 的烃基,  $m$  优选为  $2 \leq m < 3$ ) 表示的有机铝化合物、通式  $R^a_mAl(OR^b)_nX_q$  (式中,  $R^a$  和  $R^b$  表示可以彼此相同也可以互不相同的碳原子数为 1 ~ 15、优选 1 ~ 4 的烃基,  $X$  表示卤素原子,  $m$  为  $0 < m \leq 3$  的数,  $n$  为  $0 \leq n < 3$  的数,  $q$  为  $0 \leq q < 3$  的数,且  $m+n+q = 3$ ) 表示的有机铝化合物。

[0170] 作为属于 (b-1a) 的有机铝化合物,更具体来讲,可以列举三甲基铝、三乙基铝、三正丁基铝、三丙基铝、三戊基铝、三己基铝、三辛基铝、三癸基铝等三正烷基铝;三异丙基铝、三异丁基铝、三仲丁基铝、三叔丁基铝、三(2-甲基丁基)铝、三(3-甲基丁基)铝、三(2-甲基戊基)铝、三(3-甲基戊基)铝、三(4-甲基戊基)铝、三(2-甲基己基)铝、三(3-甲基己基)铝、三(2-乙基己基)铝等三支链烷基铝;三环己基铝、三环辛基铝等三环烷基铝;三苯基铝、三甲苯基铝等三芳基铝;二乙基氢化铝、二异丁基氢化铝等二烷基氢化铝; $(iC_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$  (式中,  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为正数,  $z \geq 2x$ ,  $iC_4H_9$  表示异丁基。) 等表示的异戊烯基铝等烯基

铝；异丁基铝甲醇盐、异丁基铝乙醇盐、异丁基铝异丙醇盐等烷基铝烷醇盐；二甲基铝甲醇盐、二乙基铝乙醇盐、二丁基铝丁醇盐等二烷基铝烷醇盐；乙基铝倍半乙醇盐、丁基铝倍半丁醇盐等烷基铝倍半烷醇盐；具有  $R^a_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ （式中， $R^a$ 和  $R^b$ 表示可以彼此相同也可以互不相同的碳原子数为 1 ~ 15、优选 1 ~ 4 的烃基）等表示的平均组成的部分性地被烷氧化的烷基铝；二乙基铝苯酚盐、二乙基铝（2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚盐）、乙基铝双（2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚盐）、二异丁基铝（2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚盐）、异丁基铝双（2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚盐）等二烷基铝芳醚；氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二丁基铝、溴化二乙基铝、氯化二异丁基铝等卤化二烷基铝；倍半氯化乙基铝、倍半氯化丁基铝、倍半溴化乙基铝等倍半卤化烷基铝；二氯化乙基铝、二氯化丙基铝、二溴化丁基铝等二卤化烷基铝等部分性地被卤化的烷基铝；氢化二乙基铝、氢化二丁基铝等氢化二烷基铝；二氢化乙基铝、二氢化丙基铝等二氢化烷基铝等其他的部分性地被氢化的烷基铝；氯化乙基乙氧基铝、氯化丁基丁氧基铝、溴化乙氧基乙基铝等部分性地被烷氧基化和卤化的烷基铝等。

[0171] 另外，也可以使用类似于 (b-1a) 的化合物，例如可以列举 2 个以上铝化合物通过氮原子结合的有机铝化合物。作为这样的化合物，具体可以列举  $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$  等。

[0172] 作为属于所述 (b-1b) 的化合物，可以列举  $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$  等。

[0173] 另外，作为属于所述 (b-1c) 的化合物，可以举出二甲基镁、二乙基镁、二丁基镁、丁基乙基镁等。

[0174] 作为上述 (b-1a) ~ (b-1c) 以外的 (b-1) 有机金属化合物，还可以使用甲基锂、乙基锂、丙基锂、丁基锂、溴化甲基镁、氯化甲基镁、溴化乙基镁、氯化乙基镁、溴化丙基镁、氯化丙基镁、溴化丁基镁、氯化丁基镁等。

[0175] 另外，也可以使用在聚合反应体系内形成上述有机铝化合物的化合物，例如卤化铝和烷基锂的组合、或者卤化铝和烷基镁的组合等。

[0176] (b-1) 有机金属化合物中，优选有机铝化合物。如上所述的 (b-1) 有机金属化合物，可以单独使用一种，也可以两种以上组合使用。

[0177] [(b-2) 有机铝氧化合物]

[0178] 本发明中根据需要使用 (b-2) 有机铝氧化合物可以是以往公知的铝氧烷，也可以是日本特开平 2-78687 中示例的苯不溶性有机铝氧化合物。

[0179] 以往公知的铝氧烷可以按照例如下述方法来制造，通常得到的是烃溶剂中的溶液。(1) 在含有吸附水的化合物或含有结晶水的盐类、例如水合氯化镁、水合硫酸铜、水合硫酸铝、水合硫酸镍、水合氯化亚铈等烃介质悬浊液中，添加三烷基铝等有机铝化合物，使吸附水或结晶水与有机铝化合物反应的方法。(2) 在苯、甲苯、乙醚、四氢呋喃等介质中，使水、冰或水蒸气直接作用于三烷基铝等有机铝化合物的方法。(3) 在癸烷、苯、甲苯等介质中，使氧化二甲基锡、氧化二丁基锡等有机锡氧化物与三烷基铝等有机铝化合物反应的方法。

[0180] 其中，该铝氧烷也可以含有少量的有机金属成分。另外，也可以将溶剂或未反应的有机铝化合物从回收的上述铝氧烷的溶液中蒸馏除去后，将其再溶解于溶剂或悬浊于铝氧烷的不良溶剂。

[0181] 作为制备铝氧烷时所使用的有机铝化合物，具体可以列举与作为属于所述 (b-1a) 的有机铝化合物示例的化合物相同的有机铝化合物。

[0182] 其中,优选三烷基铝、三环烷基铝,尤其优选三甲基铝。

[0183] 如上所述的有机铝化合物可以单独使用 1 种,也可以 2 种以上组合使用。

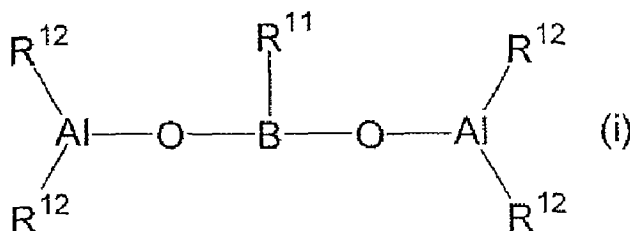
[0184] 作为制备铝氧烷时使用的溶剂,可以列举苯、甲苯、二甲苯、异丙基苯、异丙基甲苯等芳香族烃,戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷、十八烷等脂肪族烃,环戊烷、环己烷、环辛烷、甲基环戊烷等脂环族烃,汽油、煤油、轻油等石油馏分或上述芳香族烃、脂肪族烃、脂环族烃的卤化物,特别是氯化物、溴化物等烃溶剂。进而,也可以使用乙醚、四氢呋喃等醚类。这些溶剂中,特别优选芳香族烃或脂肪族烃。

[0185] 另外,本发明中使用的苯不溶性有机铝氧化合物优选为,其溶解于 60℃ 苯的 Al 成分换算成 Al 原子通常在 10% 以下,优选 5% 以下,特别优选 2% 以下,即不溶于苯或难溶于苯的有机铝氧化合物。

[0186] 作为本发明中使用的有机铝氧化合物的例子,可以列举下述通式 (i) 表示的含硼的有机铝氧化合物。

[0187] [化学式 18]

[0188]



[0189] 式中,  $R^{11}$  表示碳原子数 1 ~ 10 的烃基。  $R^{12}$  表示彼此可以相同也可以不同的氢原子、卤素原子、碳原子数 1 ~ 10 的烃基。

[0190] 所述通式 (i) 表示的含硼的有机铝氧化合物,可以通过使下述通式 (ii) 表示的烷基硼酸和有机铝化合物在惰性气体氛围下,在惰性溶剂中、于 -80 °C ~ 室温的温度下反应 1 分钟 ~ 24 小时来制造。

[0191]  $R^{11}-B(OH)_2$  (ii)

[0192] (式中,  $R^{11}$  为与上述相同的基团)

[0193] 作为所述通式 (ii) 表示的烷基硼酸的具体例,可以列举甲基硼酸、乙基硼酸、异丙基硼酸、正丙基硼酸、正丁基硼酸、异丁基硼酸、正己基硼酸、环己基硼酸、苯基硼酸、3,5-二氟苯基硼酸、五氟苯基硼酸、3,5-双(三氟甲基)苯基硼酸等。其中优选甲基硼酸、正丁基硼酸、异丁基硼酸、3,5-二氟苯基硼酸、五氟苯基硼酸。

[0194] 这些可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0195] 作为与这样的烷基硼酸反应的有机铝化合物,具体可以列举与作为属于所述 (b-1a) 的有机铝化合物列举的化合物相同的有机铝化合物。其中,优选三烷基铝、三环烷基铝,特别优选三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝。这些可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0196] 上述的 (b-2) 有机铝氧化合物,可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。

[0197] [(b-3) 离子化离子性化合物]

[0198] 本发明中根据需要使用的 (b-3) 与 [A] 过渡金属配位化合物反应形成离子对的化合物是与 [A] 过渡金属配位化合物反应形成离子对的化合物。因此,该化合物至少含有与

[A] 过渡金属配位化合物接触而形成离子对的物质。

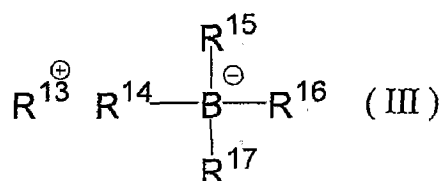
[0199] 作为这样的化合物,可以列举日本特开平 1-501950 号公报、日本特开平 1-502036 号公报、日本特开平 3-179005 号公报、日本特开平 3-179006 号公报、日本特开平 3-207703 号公报、日本特开平 3-207704 号公报、美国专利 5321106 号等记载的路易斯酸、离子性化合物、硼烷化合物和碳硼烷化合物等。进而,还可以列举杂多化合物和同多化合物。

[0200] 具体来说,作为路易斯酸,可举出  $BR_3$  (R 为可以具有氟、甲基、三氟甲基等取代基的苯基或氟) 表示的化合物,例如可以举出三氟化硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(4-氟甲基苯基)硼、三(五氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼、三(邻甲苯基)硼、三(3,5-二甲基苯基)硼等。

[0201] 作为离子性化合物,例如可以列举下述通式 (III) 表示的化合物。

[0202] [化学式 19]

[0203]



[0204] 式中,作为  $R^{13+}$ ,可举出  $H^+$ 、碳正离子、氧鎓离子、铵正离子、磷正离子、环庚三烯正离子、含过渡金属的二茂铁正离子等。

[0205]  $R^{14} \sim R^{17}$  是彼此可以相同也可以不同的有机基团,优选芳基或取代芳基。

[0206] 作为所述的碳正离子,具体可以是三苯基碳正离子、三(甲基苯基)碳正离子、三(二甲基苯基)碳正离子等三取代碳正离子等。

[0207] 作为所述的铵正离子,具体可以举出三甲基铵正离子、三乙基铵正离子、三正丙基铵正离子、三正丁基铵正离子等三烷基铵正离子;N,N-二甲基苯胺正离子、N,N-二乙基苯胺正离子、N,N,2,4,6-五甲基苯胺正离子等 N,N-二烷基苯胺正离子;二(异丙基)铵正离子、二环己基铵正离子等二烷基铵正离子等。

[0208] 作为所述磷正离子,具体可以举出三苯基磷正离子、三(甲基苯基)磷正离子、三(二甲基苯基)磷正离子等三芳基磷正离子等。

[0209] 作为  $R^{13+}$ ,优选是碳正离子、铵正离子等,特别优选三苯基碳正离子、N,N-二甲基苯胺正离子、N,N-二乙基苯胺正离子。

[0210] 另外,作为离子性化合物,还可以列举三烷基取代铵盐、N,N-二烷基苯胺盐、二烷基铵盐、三芳基磷盐等。

[0211] 作为三烷基取代铵盐,具体可以列举例如三乙基铵四苯基硼酸盐、三正丙基铵四苯基硼酸盐、三正丁基铵四苯基硼酸盐、三甲基铵四(对甲苯基)硼酸盐、三甲基铵四(邻甲苯基)硼酸盐、三正丁基铵四(五氟苯基)硼酸盐、三正丙基铵四(邻,对-二甲基苯基)硼酸盐、三正丁基铵四(间,间-二甲基苯基)硼酸盐、三正丁基铵四(对三氟甲基苯基)硼酸盐、三正丁基铵四(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼酸盐、三正丁基铵四(邻甲苯基)硼酸盐等。

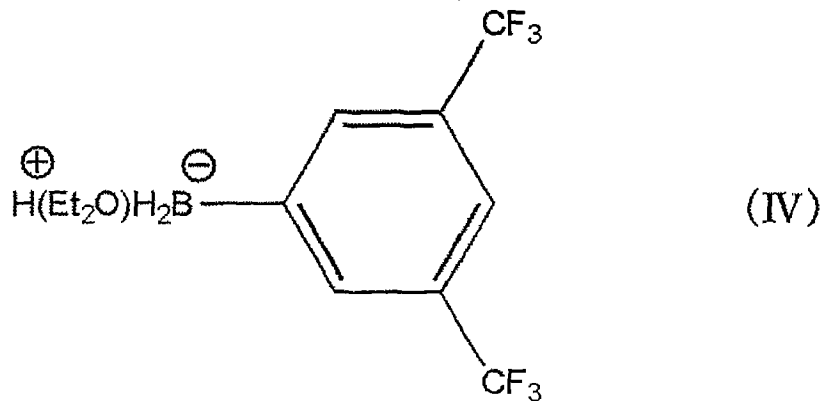
[0212] 作为 N,N-二烷基苯胺盐,具体可以列举 N,N-二甲基苯胺四苯基硼酸盐、N,N-二乙基苯胺四苯基硼酸盐、N,N,2,4,6-五甲基苯胺四苯基硼酸盐等。

[0213] 作为二烷基铵盐,具体可以列举二正丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐、二环己基铵四苯基硼酸盐等。

[0214] 进而,作为离子性化合物,还可以列举三苯基碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐、N,N-二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐、二茂铁四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基碳鎓五苯基环戊二烯基配合物、N,N-二乙基苯胺五苯基环戊二烯基配合物、下述式(IV)或式(V)表示的硼化合物等。

[0215] [化学式 20]

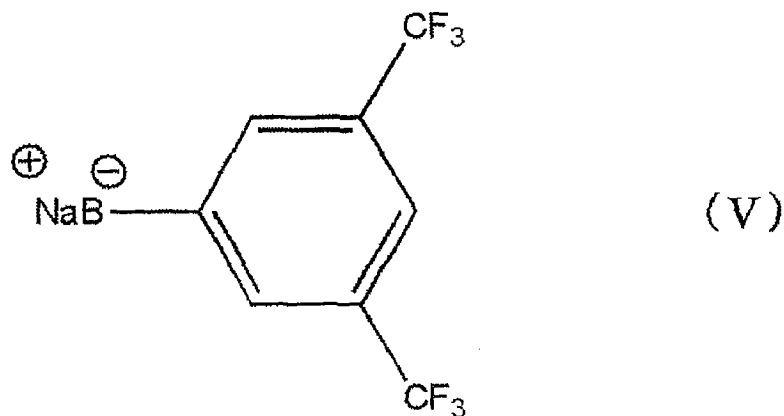
[0216]



[0217] (式中,Et表示乙基。)

[0218] [化学式 21]

[0219]



[0220] 作为硼烷化合物,具体可以列举例如十硼烷(14),双(三(正丁基)铵)九硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十一硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十二硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十氯十硼酸盐、双(三(正丁基)铵)十二氯十二硼酸盐等阴离子的盐;三(正丁基)铵双(十二氢化十二硼酸盐)钴酸盐(III)、双(三(正丁基)铵)双(十二氢化十二硼酸盐)镍酸盐(III)等金属硼烷阴离子的盐等。

[0221] 作为碳硼烷化合物,具体可以列举4-碳代九硼烷(14)、1,3-二碳代九硼烷(13)、6,9-二碳代十硼烷(14)、十二氢-1-苯基-1,3-二碳代九硼烷、十二氢-1-甲基-1,3-二碳代九硼烷、十一氢-1,3-二甲基-1,3-二碳代九硼烷、7,8-二碳代十一硼烷(13)、2,7-二碳代十一硼烷(13)、十一氢-7,8-二甲基-7,8-二碳代十一硼烷、十二氢-11-甲基-2,7-二碳代十一硼烷、三(正丁基)铵-1-碳代十硼酸盐、三(正丁基)铵-1-碳代十一硼酸盐、三(正丁基)铵-1-碳代十二硼酸盐、三(正丁基)铵-1-三甲基甲硅烷基-1-碳代十硼

酸盐、三（正丁基）铵溴代-1-碳代十二硼酸盐、三（正丁基）铵-6-碳代十硼酸盐（14）、三（正丁基）铵-6-碳代十硼酸盐（12）、三（正丁基）铵-7-碳代十一硼酸盐（13）、三（正丁基）铵-7,8-二碳代十一硼酸盐（12）、三（正丁基）铵-2,9-二碳代十一硼酸盐（12）、三（正丁基）铵十二氢-8-甲基-7,9-二碳代十一硼酸盐、三（正丁基）铵十一氢-8-乙基-7,9-二碳代十一硼酸盐、三（正丁基）铵十一氢-8-丁基-7,9-二碳代十一硼酸盐、三（正丁基）铵十一氢-8-烯丙基-7,9-二碳代十一硼酸盐、三（正丁基）铵十一氢-9-三甲基甲硅烷基-7,8-二碳代十一硼酸盐、三（正丁基）铵十一氢-4,6-二溴-7-碳代十一硼酸盐等阴离子的盐；三（正丁基）铵双（九氢-1,3-二碳代九硼酸盐）钴酸盐（III）、三（正丁基）铵双（十一氢-7,8-二碳代十一硼酸盐）铁酸盐（III）、三（正丁基）铵双（十一氢-7,8-二碳代十一硼酸盐）钴酸盐（III）、三（正丁基）铵双（十一氢-7,8-二碳代十一硼酸盐）镍酸盐（III）、三（正丁基）铵双（十一氢-7,8-二碳代十一硼酸盐）铜酸盐（III）、三（正丁基）铵双（十一氢-7,8-二碳代十一硼酸盐）金酸盐（III）、三（正丁基）铵双（九氢-7,8-二甲基-7,8-二碳代十一硼酸盐）铁酸盐（III）、三（正丁基）铵双（九氢-7,8-二甲基-7,8-二碳代十一硼酸盐）铬酸盐（III）、三（正丁基）铵双（三溴八氢-7,8-二碳代十一硼酸盐）钴酸盐（III）、三（三（正丁基）铵）双（十一氢-7-碳代十一硼酸盐）铬酸盐（III）、双（三（正丁基）铵）双（十一氢-7-碳代十一硼酸盐）锰酸盐（IV）、双（三（正丁基）铵）双（十一氢-7-碳代十一硼酸盐）钴酸盐（III）、双（三（正丁基）铵）双（十一氢-7-碳代十一硼酸盐）镍酸盐（IV）等金属碳硼烷阴离子的盐等。

[0222] 杂多化合物由包含硅、磷、钛、锆、砷或锡的原子以及从钒、铌、钼和钨中选出的的一种或两种以上原子形成。具体来说，可以使用磷钒酸、锆钒酸、砷钒酸、磷铌酸、锆铌酸、硅钼酸、磷钼酸、钛钼酸、锆钼酸、砷钼酸、锡钼酸、磷钨酸、锆钨酸、锡钨酸、磷钼钒酸、磷钨钒酸、锆钨钒酸、磷钼钨钒酸、磷钼铌钒酸、这些酸的盐、例如与元素周期表第 IA 族或第 IIA 族的金属、具体如锂、钠、钾、铷、铯、铍、镁、钙、锶、钡等形成的盐、以及三苯基乙基盐等有机盐、以及同多化合物，但并不限于此。

[0223] 杂多化合物和同多化合物并不限于上述化合物中的一种，可以使用两种以上。

[0224] 上述的 (b-3) 离子化离子性化合物可以单独使用一种，也可以两种以上组合使用。

[0225] 如果使用本发明的烯烃聚合用催化剂的话，则能以高活性得到烯烃聚合物，特别是使用乙烯作为烯烃的情况下，1-己烯的选择性高。

[0226] 例如，并用甲基铝氧烷等有机铝氧化合物 (b-2) 作为助催化剂成分时，对乙烯显示出非常高的三聚化活性，可以制造 1-己烯。另外，使用三苯基碳鎓四（五氟苯基）硼酸盐等离子化离子性化合物 (b-3) 作为助催化剂成分，也能够以良好的活性且非常高的选择率由乙烯获得 1-己烯。

[0227] 另外，本发明涉及的烯烃聚合用催化剂包含 [A] 过渡金属配位化合物，根据需要包含 [B] 从 (b-1) 有机金属化合物、(b-2) 有机铝氧化合物以及 (b-3) 离子化离子性化合物中选择的至少一种化合物，进一步根据需要，可以包含后述的 [C] 载体。

[0228] [[C] 载体]

[0229] 本发明中根据需要所使用的 [C] 载体是无机或有机化合物，是颗粒状或微粒状的

固体。本发明中,所说的 [C] 载体是指用于负载所述 [A] 和 / 或 [B] 的载体。作为其中的无机化合物,优选多孔质氧化物、无机卤化物、粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物。

[0230] 作为多孔质氧化物,具体可以使用  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  等,或者包含这些的复合物或混合物,例如天然或合成沸石、 $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{MgO}$  等。其中优选以  $\text{SiO}_2$  和 / 或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主要成分的多孔质氧化物。

[0231] 上述的无机氧化物中也可以含有少量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氧化物成分。

[0232] 这样的多孔氧化物的性状因种类和制法而不同,本发明中优选使用的载体为,粒径为  $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、优选  $20 \sim 200 \mu\text{m}$ ,比表面积为  $50 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、优选  $100 \sim 700\text{m}^2/\text{g}$  的范围,微孔容积优选为  $0.3 \sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$  的范围。这样的载体可以根据需要在  $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、优选  $150 \sim 700^\circ\text{C}$  的温度下烧成来使用。

[0233] 作为无机卤化物,可以使用  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$  等。无机卤化物可以直接使用,也可以用球磨机、振动磨等粉碎后使用。并且,也可以使用将无机卤化物溶于乙醇等溶剂后通过析出剂使之微粒状析出而得到的物质。

[0234] 本发明中,用作为载体的粘土以普通粘土矿物为主要成分而构成。另外,本发明中用作为载体的离子交换性层状化合物是具有通过离子键等构成的面相互之间以微弱的结合力平行重叠而形成的晶体结构的化合物,其含有的离子能够进行交换。大部分的粘土矿物是离子交换性层状化合物。另外,作为这些粘土、粘土矿物、离子交换性层状化合物,并不限于天然产物,也可以使用人工合成物。

[0235] 另外,作为粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物,可以列举粘土、粘土矿物、或者具有六方密堆积型、铈型、 $\text{CdCl}_2$  型、 $\text{CdI}_2$  型等层状结晶结构的离子结晶性化合物等。

[0236] 作为这样的粘土、粘土矿物,可以列举高岭土、皂土、木节粘土、蛙目粘土、水铝英石、硅铁土、叶蜡石、云母类、蒙脱石类、蛭石、绿泥石类、坡缕石、高岭石、珍珠陶土、地开石、多水高岭土等,作为离子交换性层状化合物可以列举  $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等多价金属的结晶性酸性盐等。

[0237] 这样的粘土、粘土矿物或离子交换性层状化合物,优选是以水银压入法测定的半径 20 埃以上的微孔容积为  $0.1\text{cc/g}$  以上的物质,特别优选  $0.3 \sim 5\text{cc/g}$  的物质。这里,微孔容积是,通过使用了水银孔度计的水银压入法对于微孔半径  $20 \sim 3 \times 10^4$  埃的范围进行测定。使用半径 20 埃以上的微孔容积小于  $0.1\text{cc/g}$  的物质作为载体时,有难以得到高的聚合活性的趋势。

[0238] 对本发明中使用的粘土、粘土矿物也优选进行化学处理。作为化学处理,除去表面附着杂质的表面处理、影响粘土晶体结构的处理等均可以使用。作为化学处理,具体可以是酸处理、碱处理、盐类处理、有机物处理等。酸处理除了可以除去表面杂质,还能够通过使晶体结构中的 Al、Fe、Mg 等的阳离子溶出从而增大表面积。碱处理中,粘土的晶体结构被破坏,导致粘土结构的变化。另外,盐类处理、有机物处理中,能够形成离子复合体、分子复合体、有机衍生物等,从而改变表面积和层间距离。

[0239] 本发明中使用的离子交换性层状化合物也可以是利用离子交换性、通过使层间的交换性离子与另外的大体积离子进行交换而扩大了层间的状态的层状化合物。这样的大体积离子起到支撑层状结构的支柱性作用,通常称之为“支柱 (pillar)”。另外,这种在层状化合物的层间导入其他物质的做法被称为“嵌入”。作为嵌入的客体化合物,可以列举  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$  等阳离子性无机化合物,  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$  等金属醇盐 (R 为烷基等),  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$  等金属氢氧化物离子等。

[0240] 这些化合物可以单独使用,也可以两种以上组合使用。

[0241] 另外,在嵌入这些化合物时,可以使  $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$  等金属醇盐 (R 为烷基等) 等水解得到的二聚化物、 $\text{SiO}_2$  等胶体状无机化合物等共存。另外,作为支柱,可以列举将上述金属氢氧化物离子嵌入到层间之后加热脱水而生成的氧化物等。

[0242] 本发明中使用的粘土、粘土矿物、离子交换性层状化合物可以直接使用,也可以在进行球磨和筛分等处理之后使用。另外,也可以使之重新吸附水分、或进行加热脱水处理后使用。进而,可以单独使用,也可以两种以上配合使用。

[0243] 其中,优选粘土或粘土矿物,尤其优选蒙脱石、蛭石、锂蒙脱石、带云母和合成云母。

[0244] 作为有机化合物,可以列举粒径在  $10 \sim 300 \mu\text{m}$  范围内的颗粒状或微粒状固体。具体举例来说,可以是以乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等碳原子数为  $2 \sim 14$  的  $\alpha$ -烯烃为主成分生成的(共)二聚物或以乙烯基环己烷、苯乙烯为主成分生成的(共)二聚物,以及这些的衍生物。

[0245] 本发明涉及的烯烃聚合用催化剂,包含所述 [A] 过渡金属配位化合物,根据需要包含从所述 [B] (b-1) 有机金属化合物、(b-2) 有机铝氧化合物以及 (b-3) 离子化离子性化合物中选出的至少一种的化合物,根据需要进一步包含 [C] 载体,进而根据需要还可以包含后述的 [D] 有机化合物成分。

[0246] [[D] 有机化合物成分]

[0247] 本发明中,可以根据需要,以提高聚合性能为目的来使用有机化合物成分 [D]。作为这样的有机化合物,可举出醇类、酚性化合物、羧酸、磷化合物以及磺酸盐等,但并不限于这些。

[0248] 作为醇类和酚性化合物,通常使用  $\text{R}^{18}\text{-OH}$  表示的化合物(这里,  $\text{R}^{18}$  表示碳原子数  $1 \sim 50$  的烷基或碳原子数  $1 \sim 50$  的卤化烷基);作为醇类,优选  $\text{R}^{18}$  为卤化烃的化合物。

[0249] 另外,作为酚性化合物,优选羟基的  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -位由碳原子数  $1 \sim 20$  的烷基取代的化合物。

[0250] 作为羧酸,通常使用  $\text{R}^{19}\text{-COOH}$  表示的化合物。 $\text{R}^{19}$  表示碳原子数  $1 \sim 50$  的烷基或碳原子数  $1 \sim 50$  的卤化烷基,特别优选碳原子数  $1 \sim 50$  的卤化烷基。

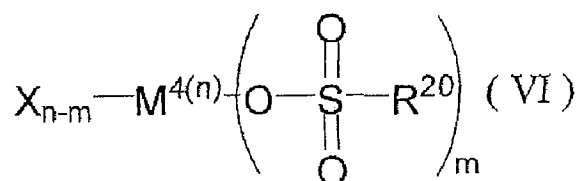
[0251] 作为磷化合物,优选使用具有  $\text{P-O-H}$  键的磷酸类、具有  $\text{P-OR}$ 、 $\text{P=O}$  键的磷酸酯、氧化磷化合物。

[0252] 作为磺酸盐,使用下述通式 (VI) 表示的化合物。

[0253] [化学式 22]

[0254]





[0255] 式 (VI) 中,  $M^4$  为元素周期表第 IA ~ IVA 族的原子。  $R^{20}$  为氢、碳原子数 1 ~ 20 的烃基或碳原子数 1 ~ 20 的卤化烃基。 X 为氢原子、卤素原子、碳原子数为 1 ~ 20 的烃基、碳原子数为 1 ~ 20 的卤化烃基。 m 为 1 ~ 7 的整数, n 为 M 的价数,  $1 \leq n \leq 7$ 。

[0256] 本发明的烯炔聚合用催化剂可以用于烯炔的聚合。 作为烯炔, 优选例举乙 烯、丙烯、1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、4- 甲基 -1- 戊烯、乙烯基环己烯、苯乙烯、1- 辛烯、1- 癸烯等乙烯基化合物 ; 2- 丁烯、环戊烯、环己烯、降冰片烯等内烯炔, 特别优选乙烯。 可以使上述记载的多个烯炔进行共聚。

[0257] 下面, 对在所述烯炔聚合用催化剂的存在下, 进行烯炔的聚合反应的烯炔聚合物的制造方法进行说明。

[0258] [ 烯炔聚合物的制造方法 ]

[0259] 对烯炔聚合物的制造方法进行说明。

[0260] 本发明涉及的烯炔聚合物的制造方法, 是在所述烯炔聚合用催化剂的存在下进行烯炔的聚合反应, 优选进行三聚化反应。

[0261] 优选的是, 使用乙烯作为烯炔的乙烯的聚合反应, 特别优选的方法是, 通过乙烯的三聚化反应来制造 1- 己烯。

[0262] 在聚合时, 将上述 [A] 过渡金属配位化合物 ( 以下, 简称“成分 [A] ”) 添加于反应器的方法、各成分的使用法、添加方法、添加顺序可以任意选择, 举出以下方法。

[0263] (1) 在反应器中仅添加成分 [A] 的方法。

[0264] (2) 将成分 [A] 和从 (b-1) 有机金属化合物、(b-2) 有机铝氧化合物以及 (b-3) 离子化离子性化合物中选择的至少一种成分 [B] ( 以下, 简称“成分 [B] ”) 以任意顺序添加于反应器中的方法。

[0265] (3) 将使成分 [A] 和成分 [B] 预先接触的催化剂添加于反应器中的方法。

[0266] (4) 将使成分 [A] 和成分 [B] 预先接触的催化剂成分、以及成分 [B] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。 此时, 成分 [B] 可以相同也可以不同。

[0267] (5) 仅将在载体 [C] 上负载有成分 [A] 的催化剂成分添加于反应器中的方法。

[0268] (6) 将在载体 [C] 上负载有成分 [A] 的催化剂成分、以及成分 [B] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0269] (7) 将在载体 [C] 上负载有成分 [A] 和成分 [B] 的催化剂添加于反应器中的方法。

[0270] (8) 将在载体 [C] 上负载有成分 [A] 和成分 [B] 的催化剂成分、以及成分 [B] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。 此时, 成分 [B] 可以相同也可以不同。

[0271] (9) 将在载体 [C] 上负载有成分 [B] 的催化剂成分、以及成分 [A] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0272] (10) 将在载体 [C] 上负载有成分 [B] 的催化剂成分、成分 [A] 以及成分 [B] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。 此时, 成分 [B] 可以相同也可以不同。

[0273] (11) 将在载体 [C] 上负载有成分 [A] 的成分、以及在载体 [C] 上负载有成分 [B]

的成分以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0274] (12) 将在载体 [C] 上负载有成分 [A] 的成分、在载体 [C] 上负载有成分 [B] 的成分、以及成分 [B] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。此时,成分 [B] 可以相同也可以不同。

[0275] (13) 将成分 [A] 和有机化合物成分 [D] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0276] (14) 将成分 [A]、成分 [B] 以及成分 [D] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0277] (15) 将使成分 [B] 和成分 [D] 预先接触的成分、以及成分 [A] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0278] (16) 将在载体 [C] 上负载有成分 [D] 的成分、以及成分 [A] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0279] (17) 将在载体 [C] 上负载有成分 [B] 和成分 [D] 的成分、以及成分 [A] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0280] (18) 将使成分 [A] 和成分 [B] 预先接触的催化剂成分、以及成分 [D] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0281] (19) 将使成分 [A] 和成分 [B] 预先接触的催化剂成分、以及成分 [B]、成分 [D] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。此时,成分 [B] 可以相同也可以不同。

[0282] (20) 将使成分 [A] 和成分 [B] 预先接触的催化剂成分、以及使成分 [B] 和成分 [D] 预先接触的成分以任意的顺序添加于反应器中的方法。此时,成分 [B] 可以相同也可以不同。

[0283] (21) 将在载体 [C] 上负载有成分 [A] 的成分、成分 [B] 以及成分 [D] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0284] (22) 将在载体 [C] 上负载有成分 [A] 的成分以及成分 [D] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0285] (23) 将在载体 [C] 上负载有成分 [A] 的成分、以及使成分 [B] 和成分 [D] 预先接触的成分以任意的顺序添加于反应器中的方法。

[0286] (24) 将使成分 [A] 和 [D] 预先接触的催化剂添加于反应器中的方法。

[0287] (25) 将使成分 [A]、成分 [B] 和成分 [D] 预先以任意的顺序接触的催化剂添加于反应器中的方法。

[0288] (26) 将使成分 [A]、成分 [B] 和成分 [D] 预先以任意的顺序接触的催化剂成分以及、成分 [B] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。此时,成分 [B] 可以相同也可以不同。

[0289] (27) 将在载体 [C] 上负载有成分 [A] 和成分 [D] 的催化剂添加于反应器中的方法。

[0290] (28) 将在载体 [C] 上负载有成分 [A]、成分 [B] 和成分 [D] 的催化剂添加于反应器中的方法。

[0291] (29) 将在载体 [C] 上负载有成分 [A]、成分 [B] 和成分 [D] 的催化剂成分以及、成分 [B] 以任意的顺序添加于反应器中的方法。此时,成分 [B] 可以相同也可以不同。

[0292] 本发明的烯烃聚合物的制造方法中,通过在如上所述的烯烃聚合用催化剂的存在下聚合烯烃而得到烯烃聚合物。本发明中,可以用溶解反应、悬浮反应等液相反应法或气相反应法的任何一种来实施聚合。

[0293] 液相反应法中使用惰性烃介质,作为所使用的惰性烃介质,具体可以举出丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、煤油等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环戊烷等脂环族烃;苯、甲苯、二甲苯、三甲基苯、四氢化萘等芳香族烃;二氯乙烯、氯苯、二氯甲烷等卤化烃或这些的混合物等。作为反应溶剂,特别优选戊烷、正己烷、正庚烷。

[0294] 使用如上所述的烯炔聚合用催化剂,通过乙烯的三聚化来制造 1-己烯时,成分 [A] 按照在每升反应容积中通常为  $10^{-12} \sim 10^{-2}$  摩尔、优选为  $10^{-10} \sim 10^{-3}$  摩尔的量来使用。本发明中,即使在以比较低的浓度使用成分 [A] 的情况下,也能够以高的聚合活性来得到烯炔聚合物。

[0295] 另外,使用成分 [B] 的情况下,成分 (b-1),按照使成分 (b-1) 与成分 [A] 中的过渡金属原子 (M) 的摩尔比 [(b-1)/M] 通常为  $0.01 \sim 100000$ ,优选为  $0.05 \sim 50000$  的量来使用。

[0296] 成分 (b-2),按照使成分 (b-2) 中的铝原子与成分 [A] 中的过渡金属原子 (M) 的摩尔比 [(b-2)/M] 通常为  $10 \sim 500000$ ,优选为  $20 \sim 100000$  的量来使用。

[0297] 成分 (b-3),按照使成分 (b-3) 与成分 [A] 中的过渡金属原子 (M) 的摩尔比 [(b-3)/M] 通常为  $1 \sim 10$ ,优选为  $1 \sim 5$  的量来使用。

[0298] 成分 (C),按照使成分 (C) 的质量 (g) 相对于成分 [A] 中的每摩尔过渡金属原子 (M) 之比 [g/mol] 通常为  $100 \sim 10000$ ,优选为  $1000 \sim 5000$  的量来使用。

[0299] 关于成分 [D],相对于成分 [B],在成分 (b-1) 的情况下,按照使摩尔比 [[D]/(b-1)] 通常为  $0.01 \sim 10$ ,优选为  $0.1 \sim 5$  的量来使用成分 [D],在成分 (b-2) 的情况下,按照使成分 [D] 与成分 (b-2) 中的铝原子的摩尔比 [[D]/(b-2)] 通常为  $0.001 \sim 2$ ,优选为  $0.005 \sim 1$  的量来使用成分 [D],在成分 (b-3) 的情况下,按照使摩尔比 [[D]/(b-3)] 通常为  $0.01 \sim 10$ ,优选为  $0.1 \sim 5$  的量来使用 [D]。

[0300] 使用这样的烯炔聚合用催化剂的烯炔聚合的反应温度,通常在  $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ ,优选  $0 \sim 170^{\circ}\text{C}$  的范围内。反应压力通常是常压  $\sim 10\text{MPa}$  的条件,优选为常压  $\sim 5\text{MPa}$  的条件,聚合反应可以以分次式、半连续式、连续式中的任一种方法来进行。

[0301] 使用这样的烯炔聚合用催化剂的烯炔聚合的反应,可以添加抗静电剂来进行。作为抗静电剂,优选聚丙二醇、聚丙二醇二硬脂酸酯、乙二胺-PEG-PPG-嵌段共聚物、硬脂基二乙醇胺、月桂基二乙醇胺、烷基二乙醇酰胺、聚氧化烯(例如,聚乙二醇·聚丙二醇·聚乙二醇嵌段共聚物(PEG-PPG-PEG))等,特别优选聚氧化烯(PEG-PPG-PEG)。这些抗静电剂按照质量 (g) 相对于成分 [A] 中的每摩尔过渡金属原子 (M) 之比 (g/mol) 通常为  $100 \sim 10000$ ,优选为  $100 \sim 1000$  的量来使用。

[0302] 使用这样的烯炔聚合用催化剂的烯炔聚合的反应,可以添加氢来进行。反应的氢的压力为  $0.01\text{MPa} \sim 5\text{MPa}$  的条件,优选为  $0.01\text{MPa} \sim 1\text{MPa}$  的条件。

[0303] 实施例

[0304] 以下基于实施例对本发明做具体说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0305] 其中,使用气相色谱仪(岛津 GC-14A, J&W Scientific DB-5 柱)来分析反应生成物的收量和 1-己烯的选择率。

[0306] [催化剂活性]

[0307] 用每单位时间得到的反应生成物的质量除以聚合所使用的过渡金属催化剂成分中的过渡金属原子量（毫摩尔）来求得。

[0308] [1-己烯的选择率]

[0309] 根据下述算式求出 1-己烯的选择率。

[0310]  $S(\%) = W_p/W_r \times 100$

[0311]  $S(\%)$ : 1-己烯的选择率（重量百分率）

[0312]  $W_r$  (重量): 反应生成的碳原子数为 4 以上的生成物的总重量

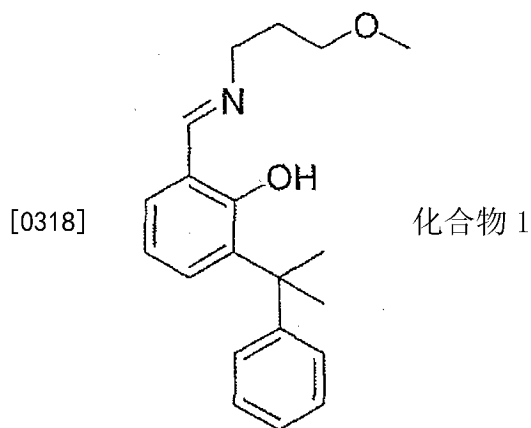
[0313]  $W_p$  (重量): 反应生成的 1-己烯的重量

[0314] 以下举出了本发明的 [A] 过渡金属化合物的具体的合成例, 以及乙烯聚合的具体实施例和比较例。

[0315] 实施例 1

[0316] (化合物 1 的合成)

[0317] [化学式 23]



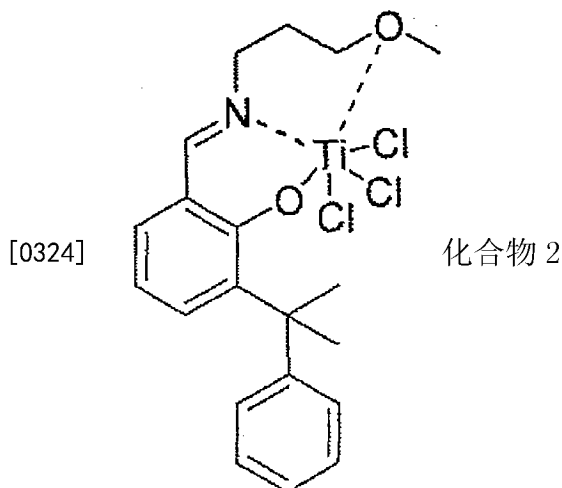
[0319] 向充分干燥的 100mL 茄形烧瓶（带三通阀, 装有磁力搅拌子）中加入 3-甲氧基丙烷-1-胺 0.62mL (6.0mmol)、2-羟基-3-(2-苯基丙烷-2-基)苯甲醛 1.20g (5.0mmol), 使其溶解于 20mL 乙醇中, 在室温下反应 6 小时。通过在减压条件下将溶剂从该反应液中蒸馏除去, 得到 1.63g 的化合物 1 (收率 100%, 橙色油)。

[0320] 对得到的生成物分析的结果如下。

[0321]  $^1\text{H NMR} (\delta, \text{CDCl}_3)$ : 13.63 (s, 1H, OH), 8.29 (s, 1H, N = CH), 7.49 (d,  $J = 1.6\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.46-7.12 (m, 6H, Ar-H), 6.88 (t,  $J = 7.9, 7.6\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 3.56 (t,  $J = 5.9\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.38 (t,  $J = 6.2, 5.9\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.29 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.92-1.82 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )。

[0322] (化合物 2 的合成)

[0323] [化学式 24]



[0325] 在充分干燥的 50mL 二口茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中加入 311mg (1.0mmol) 的化合物 1，使其溶解于 10mL 二乙醚中。将该混合液冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$  后，滴加正丁基锂的 1.6mol/L 的己烷溶液 0.63mL (1.0mmol)，缓慢升温至室温，同时反应 1 小时。在该反应液中加入 0.5mL (4.0mmol) 氯化三甲基硅烷，在室温下反应 15 小时后，用玻璃过滤器过滤，蒸馏除去溶剂，从而得到黄色油。使该油溶解于二氯甲烷 5mL 中，在  $-78^{\circ}\text{C}$  滴加于加有四氯化钛的 1.0mol/L 二氯甲烷溶液 1.0mL (1.0mmol)、二氯甲烷 10mL 的充分干燥的 50mL 二口茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中。使该反应液缓慢升温至室温，同时使其反应 4 小时，然后，浓缩至约 5mL，加入 20mL 戊烯，从而析出固体。滤取该固体，用戊烯洗涤，从而得到 292mg 化合物 2（收率 63%，橙色固体）。

[0326] 对得到的生成物分析的结果如下。 $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果示于图 1 中。

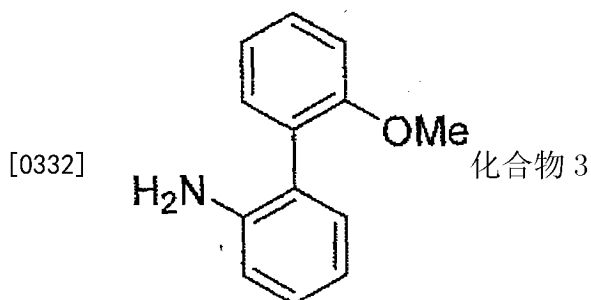
[0327]  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.06 (s, 1H, N = CH), 7.58 (d,  $J = 7.9\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.32-7.06 (m, 7H, Ar-H), 4.35 (t,  $J = 5.6, 5.3\text{Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.91 (bs, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.20 (bs, 2H,  $\text{CH}_2$ ) 1.79 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )。

[0328] FD-MS :  $m/z = 463$  ( $\text{M}^+$   $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{Ti}$ )

[0329] 实施例 2

[0330] （化合物 3 的合成）

[0331] [化学式 25]



[0333] 在充分干燥的 200mL 二口茄形烧瓶（带冷凝器、三通阀，装有磁力搅拌子）中加入 2-甲氧基苯基硼酸 3.44g (20mmol)、2-溴苯胺 3.19g (21mmol)、氯化钾 0.355g (2.0mmol)、三苯基膦 1.05g (4.0mmol)、碳酸钾 (30mmol)，使其悬浊于甲苯 50mL 中，在  $100^{\circ}\text{C}$  反应 9.5 小时。在该反应液中加入水 50mL，用甲苯进行萃取，然后，用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层，进行浓缩，得到 6.3g 的粗生成物。使用硅胶柱色谱（洗脱液：己烷 / 乙酸乙酯 = 3/1）纯化粗生成物，从

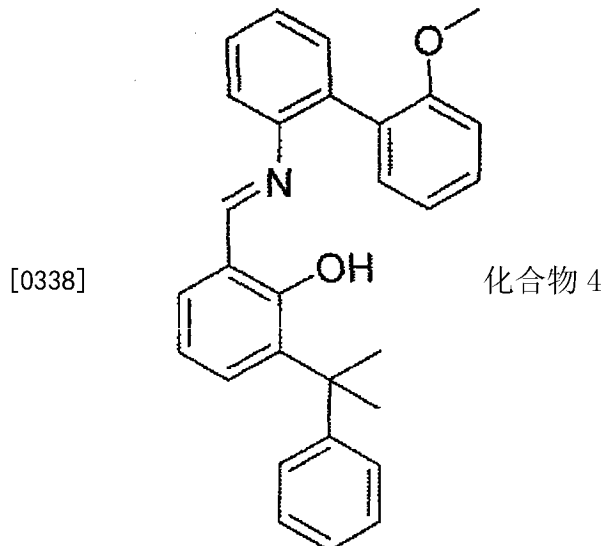
而得到 1.76g 的化合物 3 (收率 44%, 黄色固体)。

[0334] 对得到的生成物分析的结果如下。

[0335]  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.38–6.98 (m, 6H, Ar-H), 6.85–6.75 (m, 2H, Ar-H), 3.80 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.67 (br, 2H,  $\text{NH}_2$ )。

[0336] (化合物 4 的合成)

[0337] [化学式 26]



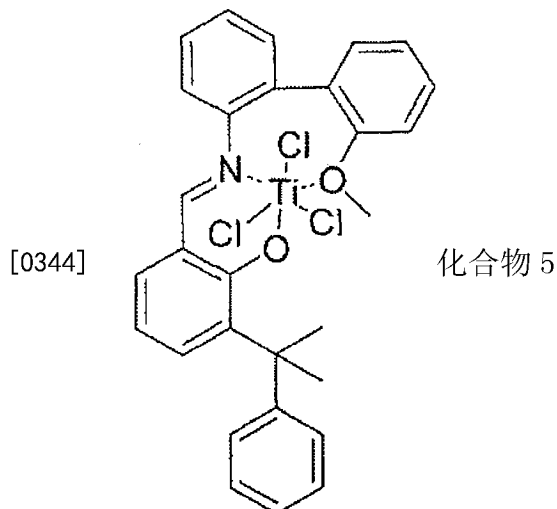
[0339] 在充分干燥的 100mL 茄形烧瓶 (带三通阀, 装有磁力搅拌子) 中加入 598mg (3.0mmol) 的化合物 3、721mg (3.0mmol) 的 2-羟基-3-(2-苯基丙烷-2-基)苯甲醛, 使其溶解于 15mL 的乙醇中, 在室温下反应 18 小时。在减压下从反应液中蒸馏除去溶剂后, 用甲醇重结晶, 接着, 用己烷重结晶, 从而得到 240mg 的化合物 4 (收率 19%, 黄色固体)。

[0340] 对得到的生成物分析的结果如下。

[0341]  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.21 (s, 1H, OH), 8.44 (s, 1H,  $\text{N} = \text{CH}$ ), 7.50–6.58 (m, 16H, Ar-H), 3.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.51 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )。

[0342] (化合物 5 的合成)

[0343] [化学式 27]



[0345] 在充分干燥的 50mL 二口茄形烧瓶 (带三通阀, 装有磁力搅拌子) 中加入

240mg (0.57mmol) 的化合物 4, 使其溶解于 5mL 的二乙醚中。将该混合液冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$  后, 滴加正丁基锂的 1.6mol/L 的己烷溶液 0.36mL (0.57mmol), 缓慢升温至室温, 同时反应 1 小时。在该反应液中加入 0.5mL (4.0mmol) 的氯化三甲基硅烷, 在室温下使其反应 2 小时后, 用玻璃过滤器过滤, 蒸馏除去溶剂, 从而得到黄色油。使该油溶解于 5mL 二氯甲烷中, 在  $-78^{\circ}\text{C}$  滴加于加有四氯化钛的 1.0mol/L 二氯甲烷溶液 0.57mL (0.57mmol)、5mL 的二氯甲烷的充分干燥的 50mL 二口茄形烧瓶 (带三通阀, 装有磁力搅拌子) 中。使该反应液缓慢升温至室温, 同时反应 8 小时, 然后, 浓缩至约 2mL, 加入 20mL 戊烷, 从而析出固体。滤取该固体, 用戊烷洗涤, 从而得到 58mg 的化合物 5 (收率 18%, 橙色固体)。

[0346] 对得到的生成物分析的结果如下。 $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果示于图 2 中。

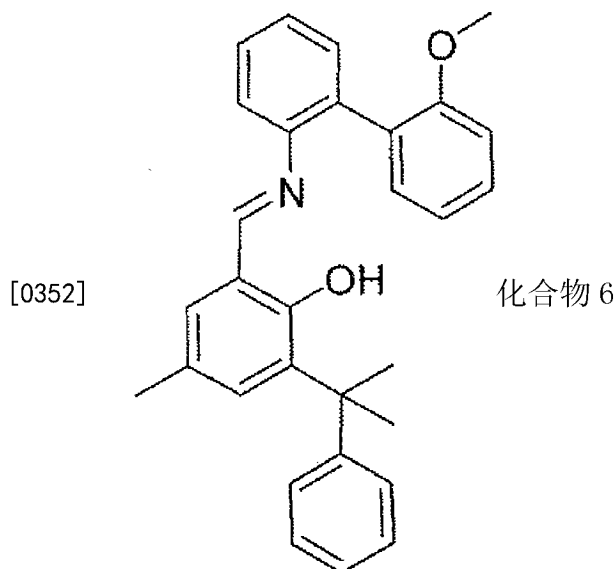
[0347]  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 7.95 (s, 1H, N = CH), 7.67 (d,  $J = 7.6\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.42-6.98 (m, 15H, Ar-H), 4.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.87 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) 1.70 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )。

[0348] FD-MS :  $m/z = 523$  ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{Cl}$   $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Ti}$ )

[0349] 实施例 3

[0350] (化合物 6 的合成)

[0351] [化学式 28]



[0353] 在充分干燥的 100mL 茄形烧瓶 (带三通阀, 装有磁力搅拌子) 中加入 877mg (4.4mmol) 的化合物 3、1.02g (4.0mmol) 的 2-羟基-5-甲基-3-(2-苯基丙烷-2-基) 苯甲醛, 使其溶解于 20mL 乙醇中, 加入二滴乙酸, 在室温下反应 18 小时。在减压下从反应液中蒸馏除去溶剂, 用甲醇重结晶, 接着用己烷重结晶, 从而得到 1.29g 的化合物 6 (收率 74%, 黄色固体)。

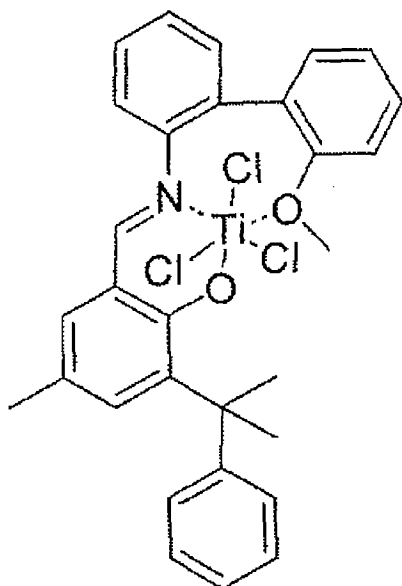
[0354] 对得到的生成物分析的结果如下。

[0355]  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 12.92 (s, 1H, OH), 8.38 (s, 1H, N = CH), 7.38-7.07 (m, 12H, Ar-H), 6.98 (s, 1H, Ar-H), 6.89 (t,  $J = 7.6, 7.2\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 6.58 (d,  $J = 8.2\text{Hz}$ , 1H, Ar-H) 3.31 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.65 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )

[0356] (化合物 7 的合成)

[0357] [化学式 29]

[0358]



化合物 7

[0359] 在充分干燥的 50mL 二口茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中加入 436mg (1.0mmol) 的化合物 6，使其溶解于 10mL 二乙醚中。将该混合液冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$  后，滴加正丁基锂的 1.6mol/L 的己烷溶液 0.63mL (1.0mmol)，缓慢升温至室温，同时反应 1.5 小时。在该反应液中加入 0.5mL (4.0mmol) 氯化三甲基硅烷，在室温下反应 12 小时后，用玻璃过滤器过滤，蒸馏除去溶剂，从而得到黄色油。使该油溶解于 5mL 二氯甲烷，并在  $-78^{\circ}\text{C}$  滴加于加有四氯化钛的 1.0mol/L 二氯甲烷溶液 1.0mL (1.0mmol)、二氯甲烷 5mL 的充分干燥的 50mL 二口茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中。使该反应液缓慢升温至室温，同时使其反应 8 小时，然后，加入 20mL 己烷，从而析出固体。滤取该固体，用己烷洗涤，从而得到 245mg 化合物 7 的异构体混合物（收率 42%，橙色固体）。

[0360] 对得到的生成物分析的结果如下。 $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果示于图 3 中。

[0361]  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): (对最多的异构体进行表示) 7.90 (s, 1H, N = CH), 7.47-6.99 (m, 15H, Ar-H), 4.09 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.85 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) 1.67 (s, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )

[0362] FD-MS :  $m/z = 537 (\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{Cl} \text{ C}_{29}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{Ti})$

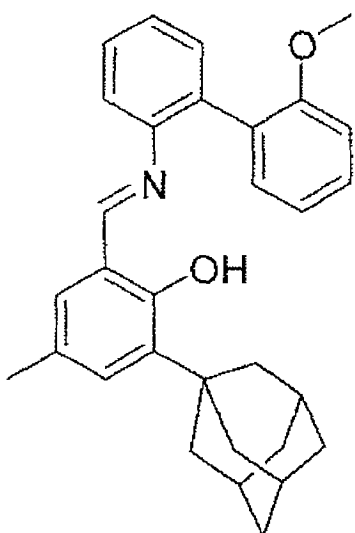
[0363] 实施例 4

[0364] (化合物 8 的合成)

[0365] [化学式 30]



[0366]



化合物 8

[0367] 向充分干燥的 100mL 茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中加入 2.23g (11.3mmol) 的化合物 3、3.06g (11.3mmol) 的 2-羟基-5-甲基-3-(1-金刚烷基)苯甲醛，使其溶解于 50mL 甲苯中，加入 10mg 对甲苯磺酸，在 110℃ 反应 17 小时。通过在减压条件下将溶剂从该反应液中蒸馏除去，用乙醇重结晶，从而得到 2.87g 的化合物 8（收率 56%，黄色固体）。

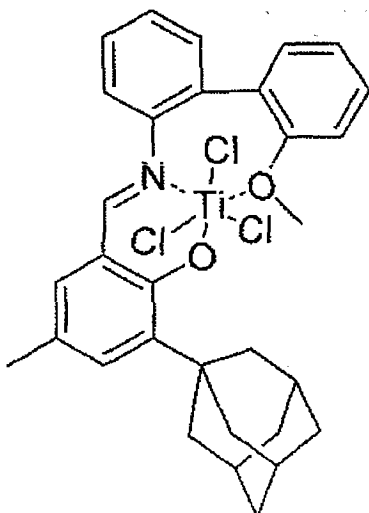
[0368] 对得到的生成物分析的结果如下。

[0369]  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 13.02 (s, 1H, OH), 8.48 (s, 1H, N = CH), 7.45–6.85 (m, 8H, Ar-H), 3.75 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.25 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.11 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 2.10 (s, 3H, CH), 1.78 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ )

[0370] （化合物 9 的合成）

[0371] [化学式 31]

[0372]



化合物 9

[0373] 在充分干燥的氮气置换的 100mL 二口茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中加入 50mL 甲苯，再加入 6.2mL 的四氯化钛甲苯溶液 (1.0M)。将该溶液冷却至  $-78^\circ\text{C}$  后，用 20 分钟滴加含有 2.80g (6.20mmol) 化合物 8 的甲苯溶液 25mL。使该反应液缓慢升温至室温，同时反应 12 小时。滤取在反应后析出的固体，用 5mL 二乙醚洗涤，进行减压干燥，从而得到 3.08g 化合物 9（收率 82%，红褐色固体）。对得到的生成物分析的结果如下。

[0374]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.11 (s, 3H), 7.58–7.04 (m, 10H), 4.44 (s, 3H), 2.34 (s, 3H),

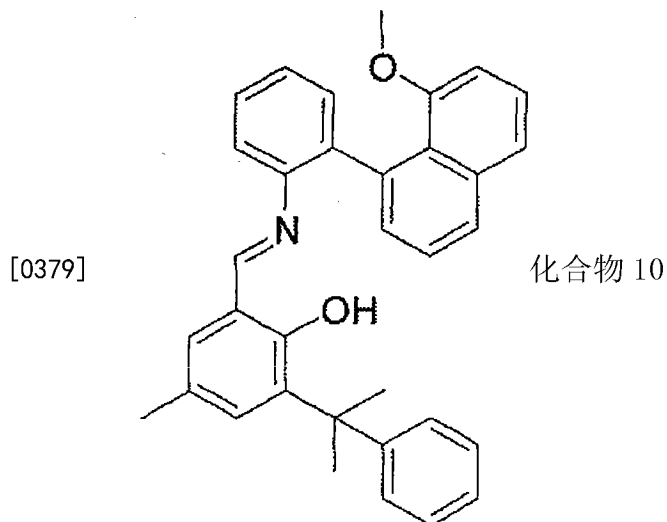
2.22 (bs, 6H), 2.18 (bs, 3H), 1.81 (d, 3H, 12Hz), 1.93 (d, 3H, 12Hz).

[0375] FD-MS :m/z = 604 ( $M^+C_{31}H_{32}Cl_3NO_2Ti$ )

[0376] 实施例 5

[0377] (化合物 10 的合成)

[0378] [化学式 32]

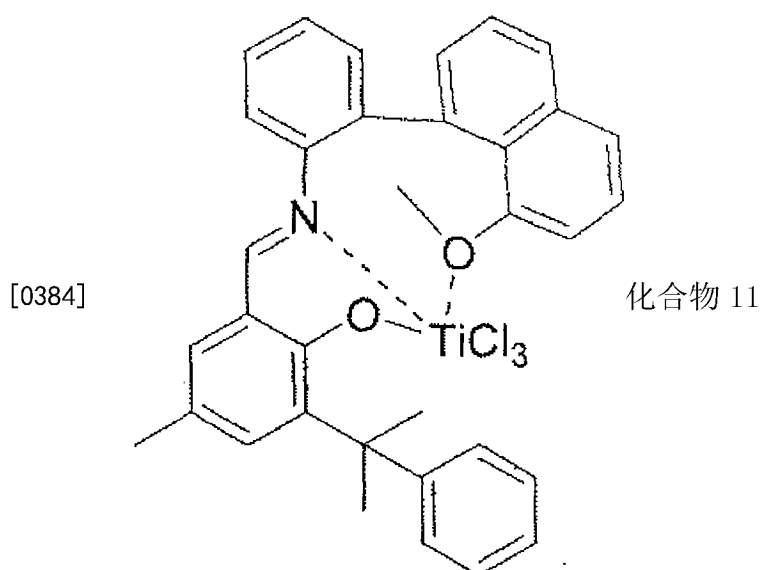


[0380] 在干燥的 50mL 茄形烧瓶 (带三通阀, 装有磁力搅拌子) 中加入 0.623g (2.5mmol) 的 2-(8-甲氧基-萘-1-基) 苯胺、0.736g (2.75mmol) 的 2-羟基-5-甲基-3-(1-甲基-1-苯基-乙基) 苯甲醛、12.5mL 乙醇、乙酸 (1 滴), 在 60°C 反应 4 小时后, 在减压下蒸馏除去一部分溶剂。取出上清液, 用甲醇洗涤得到的沉淀物, 得到 0.50g (1.03mmol, 收率 41%) 的化合物 10。对得到的生成物分析的结果如下。

[0381]  $^1H-NMR$  ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 1.47ppm (s, 3H), 1.49ppm (s, 3H), 2.24ppm (s, 3H), 3.29ppm (s, 3H), 6.54-7.72ppm (m, 17H), 8.30ppm (s, 1H), 12.17ppm (s, 1H)

[0382] (化合物 11 的合成)

[0383] [化学式 33]



[0385] 在手套箱中, 向 50mL 茄形烧瓶 A (带三通阀, 装有磁力搅拌子) 中装入 0.33g (1.00mmol) 的  $TiCl_4(thf)_2$ 。从手套箱中取出茄形烧瓶 A, 装入 4mL 的脱水 THF, 然后,

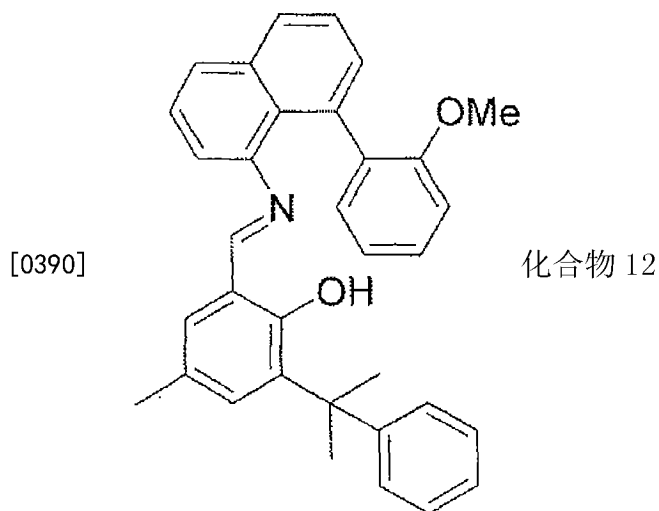
使用干冰 / 甲醇浴, 将茄形烧瓶 A 冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$ 。在另外的 30mL 茄形烧瓶 B (带三通阀, 装有磁力搅拌子) 中装入 0.50g (1.00mmol) 的化合物 10。对茄形烧瓶 B 进行氮气置换后, 装入 2mL 的脱水 THF, 溶解化合物 10。在  $-78^{\circ}\text{C}$  用插管 (cannula) 将化合物 10 的 THF 溶液滴加于茄形烧瓶 A 中。滴加后, 除去干冰 / 甲醇浴, 使反应液缓慢升温至室温。在室温下反应 12 小时后, 在减压下蒸馏除去一部分溶剂。在反应液中装入 20mL 脱水戊烷, 在氮气下过滤反应液。用脱水己烷洗涤得到固体, 在减压下干燥, 得到 0.628g 化合物 11。对得到的生成物分析的结果如下。

[0386] FD-MS :  $m/z = 637 (M^+, C_{34}H_{30}NO_2Cl_3Ti)$

[0387] 实施例 6

[0388] (化合物 12 的合成)

[0389] [化学式 34]



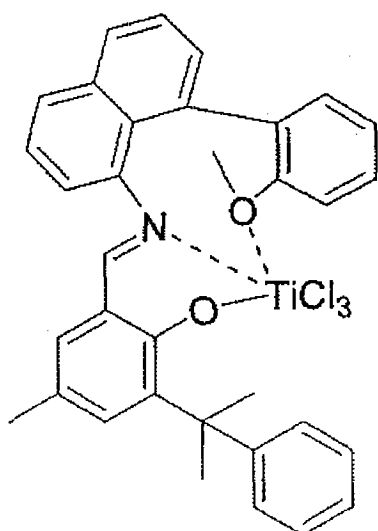
[0391] 在干燥的 50mL 茄形烧瓶 (带三通阀, 装有磁力搅拌子) 中加入 0.623g (2.5mmol) 的 8-(2-甲氧基-苯基)-萘-1-基-胺、0.636g (2.5mmol) 的 2-羟基-5-甲基-3-(1-甲基-1-苯基-乙基)苯甲醛、8mL 乙醇、乙酸 (1 滴), 在  $60^{\circ}\text{C}$  反应 5 小时后, 在室温下反应 12 小时。过滤得到的黄色沉淀。用乙醇洗涤黄色固体后, 进行减压干燥, 得到 1.10g (2.33mmol, 收率 93%) 的化合物 12。对得到的生成物分析的结果如下。

[0392]  $^1\text{H-NMR} (\delta, \text{CDCl}_3)$  : 1.65ppm (s, 3H), 1.74ppm (s, 3H), 2.33ppm (s, 3H), 3.40ppm (s, 3H), 6.20-7.85ppm (m, 17H), 8.03ppm (s, 1H), 11.49ppm (s, 1H)

[0393] (化合物 13 的合成)

[0394] [化学式 35]

[0395]



化合物 13

[0396] 在手套箱中,向 50mL 茄形烧瓶 A(带三通阀,装有磁力搅拌子)中装入 0.584g(1.75mmol)的  $\text{TiCl}_4(\text{thf})_2$ 。从手套箱中取出茄形烧瓶 A,装入 5mL 的脱水 THF,然后,使用干冰/甲醇浴,将茄形烧瓶 A 冷却至  $-78^\circ\text{C}$ 。在另外的 30mL 茄形烧瓶 B(带三通阀,装有磁力搅拌子)中装入 0.822g(1.75mmol)的化合物 12。对茄形烧瓶 B 进行氮气置换后,装入 2mL 的脱水 THF,溶解化合物 12。在  $-78^\circ\text{C}$  用插管将化合物 12 的 THF 溶液滴加于茄形烧瓶 A 中。滴加后,除去干冰/甲醇浴,使反应液缓慢升温至室温。在室温下反应 12 小时后,在减压下蒸馏除去一部分溶剂。在反应液中装入 10mL 脱水戊烷,在氮气下过滤反应液。用脱水己烷洗涤得到的固体,在减压下干燥,得到 1.40mmol(收率 80%)的化合物 13。对得到的生成物分析的结果如下。

[0397]  $^1\text{H-NMR}(\delta, \text{CDCl}_3)$ : 1.74ppm(s, 3H), 2.00ppm(s, 3H), 2.27ppm(s, 3H), 3.87ppm(s, 3H), 5.28ppm(d, 1H), 6.50-7.91ppm(m, 17H)

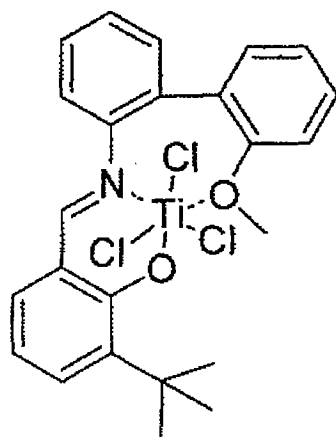
[0398] FD-MS :m/z = 637 ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{Cl}_3\text{Ti}$ )

[0399] 实施例 7 ~ 31

[0400] 通过与实施例 1 ~ 6 同样的操作,进行化合物 14 ~ 38 的合成。示出分析结果。

[0401] [化学式 36]

[0402]



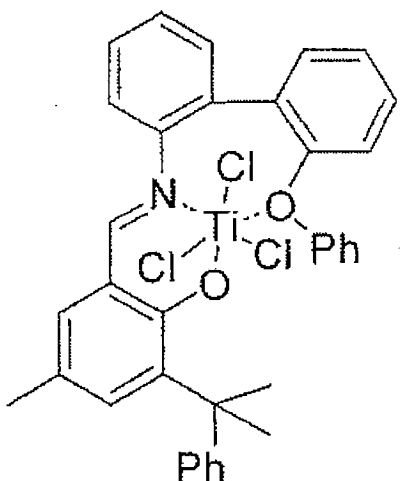
化合物 14

[0403]  $^1\text{H NMR}(\delta, \text{CDCl}_3)$ : 8.16(s, 1H, N = CH), 7.64(dd,  $J = 7.91, 1.65\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.52-7.14(m, 9H, Ar-H), 7.07(t,  $J = 7.91, 7.91\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 4.39(s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.54(s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

[0404] FD-MS :m/z = 513 ( $M^+$ ), 461 ( $M^+ - CH_3Cl$ )  $C_{24}H_{24}Cl_3NO_2Ti$

[0405] [化学式 37]

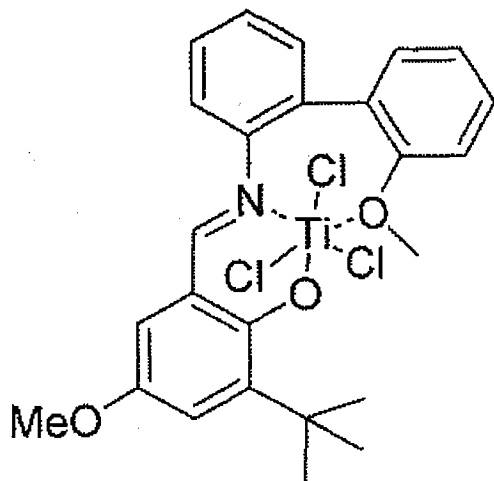
[0406] 化合物 15



[0407] FD-MS :m/z = 651 ( $M^+C_{35}H_{30}Cl_3NO_2Ti$ )

[0408] [化学式 38]

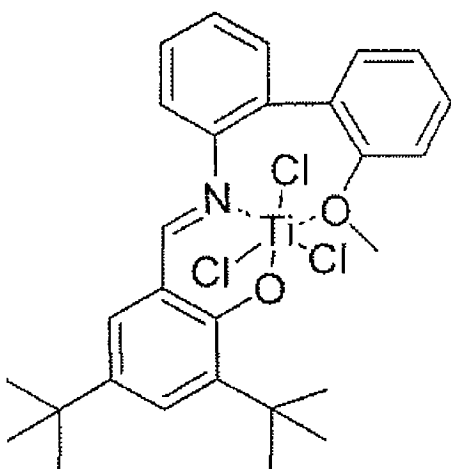
[0409] 化合物 16



[0410]  $^1H$  NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 8.19 (1H), 7.59–7.19 (9H), 6.81 (1H, 2Hz), 4.44 (3H), 3.81 (3H), 1.56 (9H)。

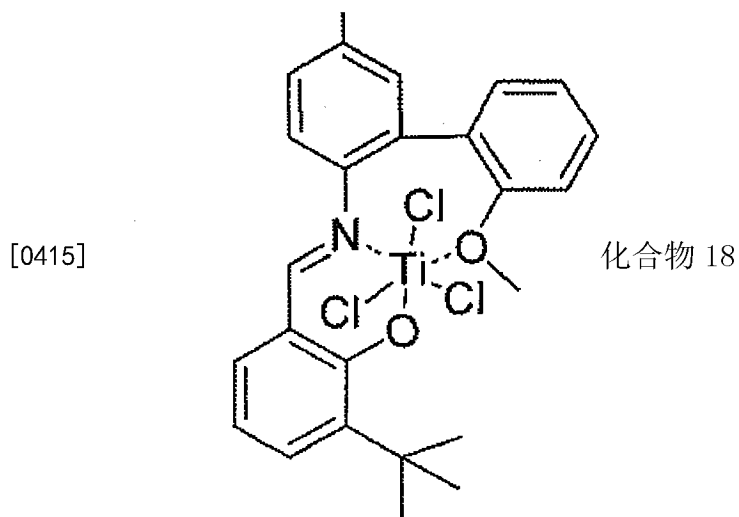
[0411] [化学式 39]

[0412] 化合物 17



[0413]  $^1H$  NMR ( $\delta$ ,  $CDCl_3$ ): 8.18 (s, 1H, N = CH), 7.80–7.15 (m, 10H, Ar-H), 4.41 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.53 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.28 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

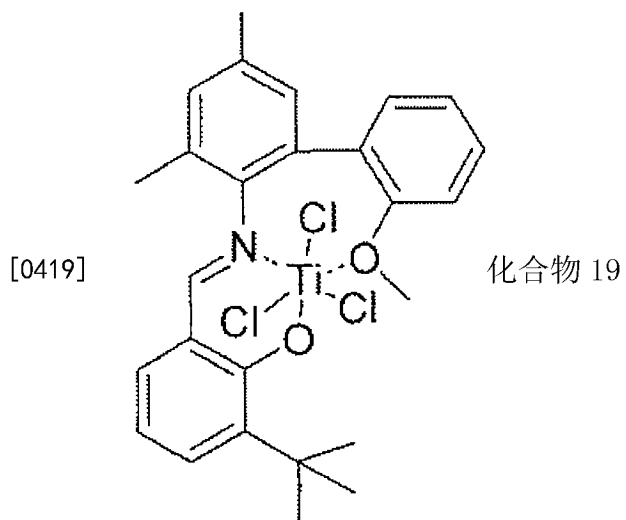
[0414] [化学式 40]



[0416]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ 、 $\text{CDCl}_3$ ) : 1.48ppm (s, 9H), 2.40ppm (s, 3H), 4.36ppm (s, 3H), 6.98–7.60ppm (m, 10H), 8.09ppm (s, 1H)。

[0417] FD-MS :  $m/z = 525$  ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{Cl}_3\text{Ti}$ )

[0418] [化学式 41]

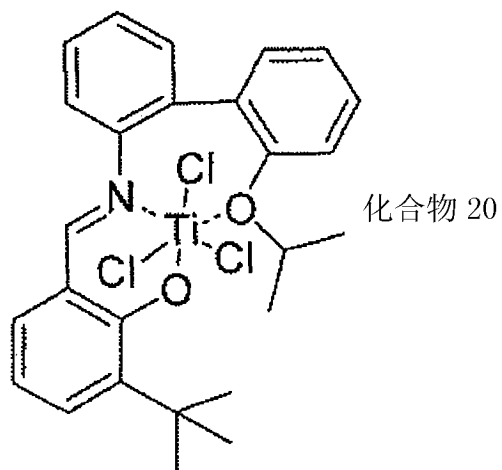


[0420]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ 、 $\text{CDCl}_3$ ) : 1.54ppm (br, 9H), 2.43ppm (br, 6H), 4.28ppm (br, 3H), 6.96–7.61ppm (m, 9H), 7.96ppm (br, 1H)

[0421] FD-MS :  $m/z = 539$  ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{Cl}_3\text{Ti}$ )

[0422] [化学式 42]

[0423]

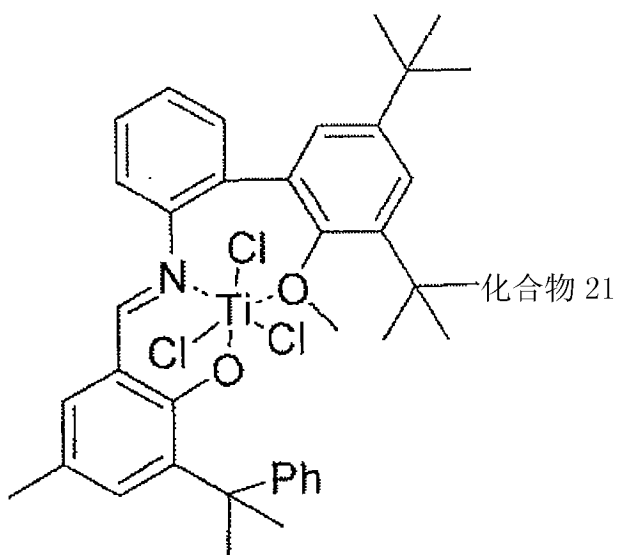


[0424]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.76ppm (br, 3H), 1.46ppm (br, 12H), 6.06ppm (br, 1H), 6.95-7.66ppm (m, 11H), 8.05ppm (br, 1H)

[0425] FD-MS :m/z = 461

[0426] [ 化学式 43]

[0427]

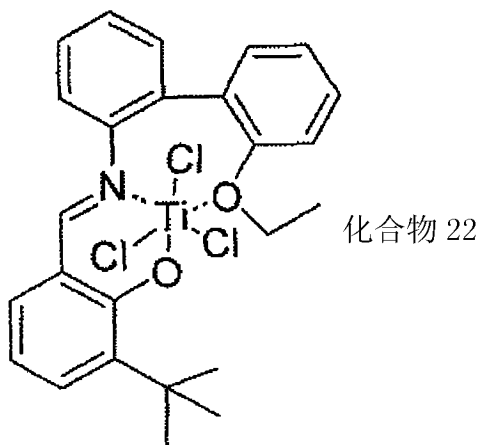


[0428]  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.37 (bs, 1H, N = CH), 7.53-6.91 (m, 13H, Ar-H), 3.65 (bs, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.25 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

[0429] FD-MS :m/z = 699 ( $\text{M}^+\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{Ti}$ )

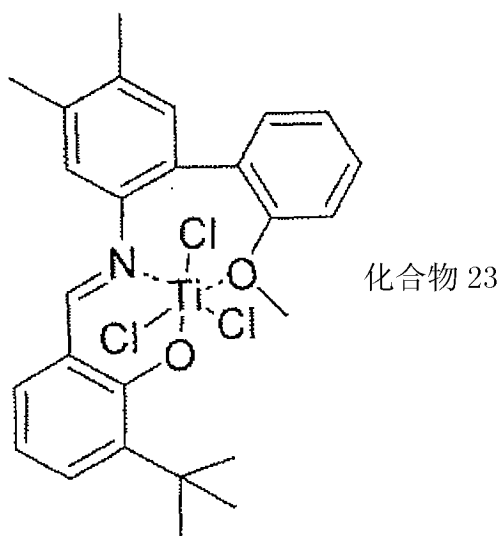
[0430] [ 化学式 44]

[0431]

[0432] 在室温下,用  $\text{CDCl}_3$  溶剂分析的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果示于图 4 中。[0433] FD-MS :  $m/z = 525 (\text{M}^+, \text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{Cl}_3\text{Ti})$ 

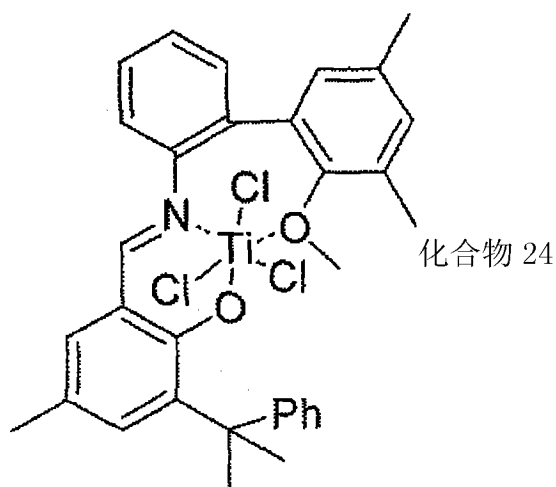
[0434] [ 化学式 45]

[0435]

[0436]  $^1\text{H-NMR} (\delta, \text{CDCl}_3)$  : 1. 49ppm (s, 9H) , 2. 29ppm (s, 3H) , 2. 30ppm (s, 3H) , 4. 39ppm (s, 3H) , 6. 87-7. 60ppm (m, 9H) , 8. 10ppm (s, 1H)[0437] FD-MS :  $m/z = 539 (\text{M}^+, \text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{Cl}_3\text{Ti})$ 

[0438] [ 化学式 46]

[0439]

[0440]  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) : 8. 04 (s, 1H, N = CH) , 7. 43-6. 86 (m, 13H, Ar-H) , 4. 16 (s, 3H,

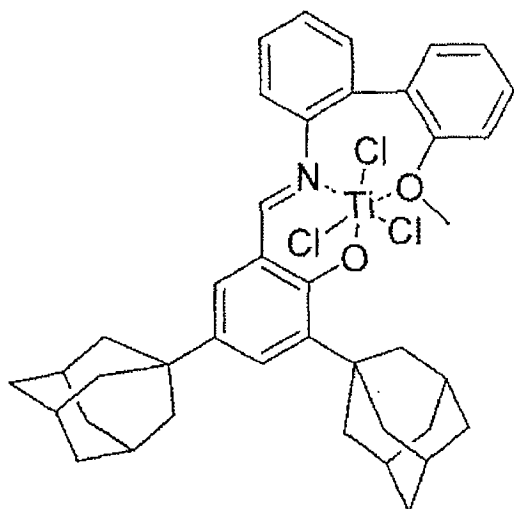


OCH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 3H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.74 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。

[0441] FD-MS :m/z = 615 (M<sup>+</sup>C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>Ti)

[0442] [化学式 47]

[0443]

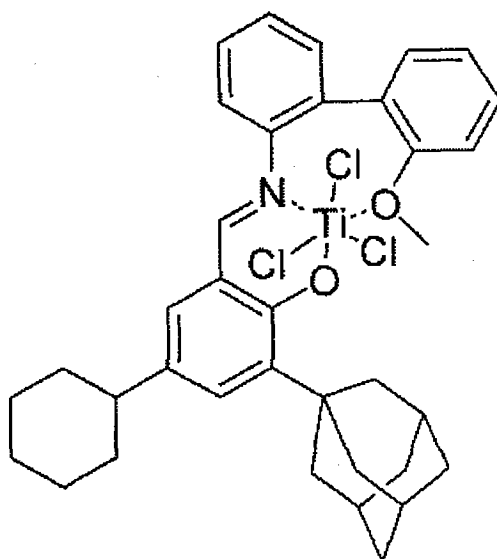


化合物 25

[0444] <sup>1</sup>H NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>) : 8.20 (s, 1H), 7.65-7.04 (m, 10H), 4.43 (s, 3H), 2.30-2.00 (m, 18H), 2.00-1.53 (m, 12H)。

[0445] [化学式 48]

[0446]

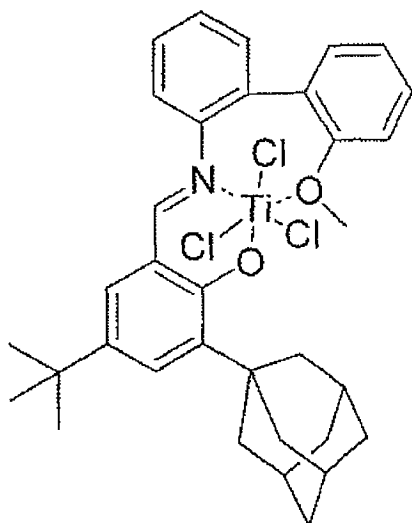


化合物 26

[0447] <sup>1</sup>H NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>) : 8.17 (s, 1H), 7.57-7.09 (s, 10H), 4.43 (s, 3H), 2.53-2.40 (m, 1H), 2.21-2.15 (m, 9H), 1.97-1.65 (m, 10H), 1.48-1.21 (m, 5H)。

[0448] [化学式 49]

[0449]

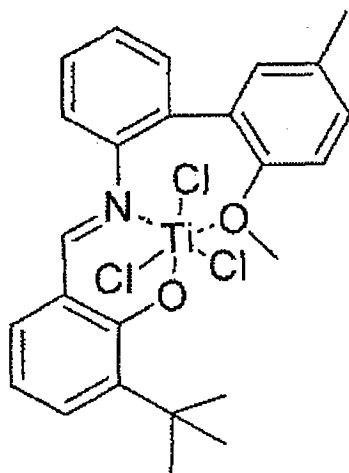


化合物 27

[0450]  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.18 (s, 1H, N = CH), 7.62 (d,  $J = 2.3\text{Hz}$ , 1H, Ar-H), 7.49-7.26 (m, 8H, Ar-H), 7.15-7.11 (m, 1H, Ar-H), 4.42 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.22-2.16 (m, 9H, Ad-H), 1.95-1.91 (m, 3H, Ad-H), 1.81-1.77 (m, 3H, Ad-H), 1.28 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

[0451] [化学式 50]

[0452]



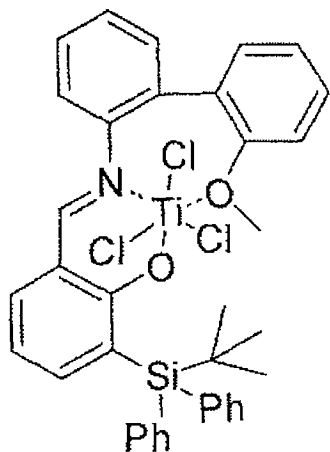
化合物 28

[0453]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.46 ppm (s, 9H), 2.27 ppm (s, 3H), 4.29 ppm (s, 3H), 6.97-7.59 ppm (m, 10H), 8.08 ppm (s, 1H)

[0454] FD-MS :  $m/z = 525$  ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{Cl}_3\text{Ti}$ )

[0455] [化学式 51]

[0456]

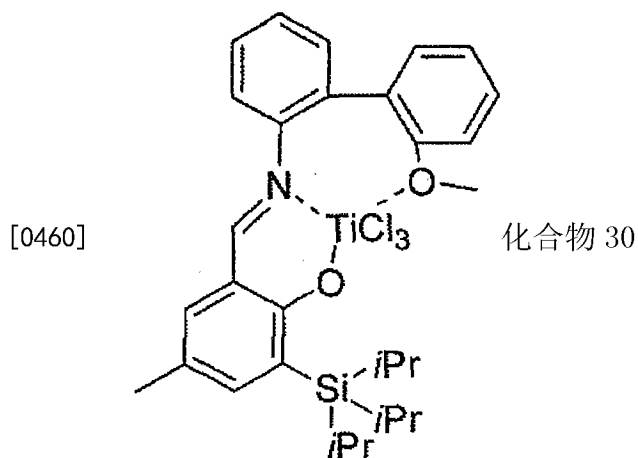


化合物 29

[0457]  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.16 (s, 1H, N = CH), 7.72–7.03 (m, 21H, Ar-H), 4.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

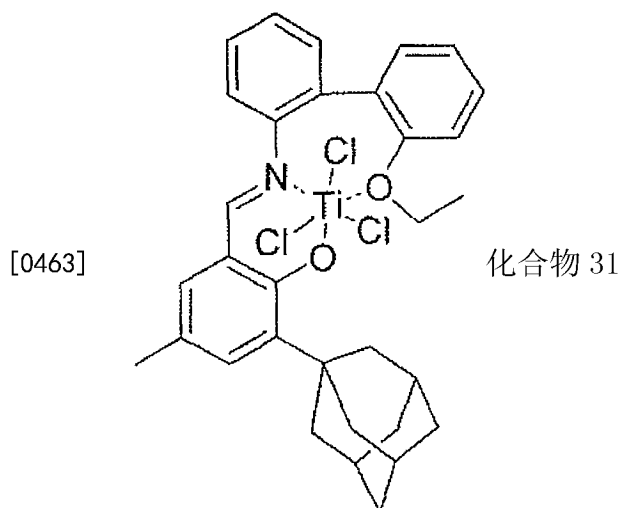
[0458] FD-MS :m/z = 585 ( $\text{M}^+$ - $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}$   $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{SiTi}$ )

[0459] [化学式 52]



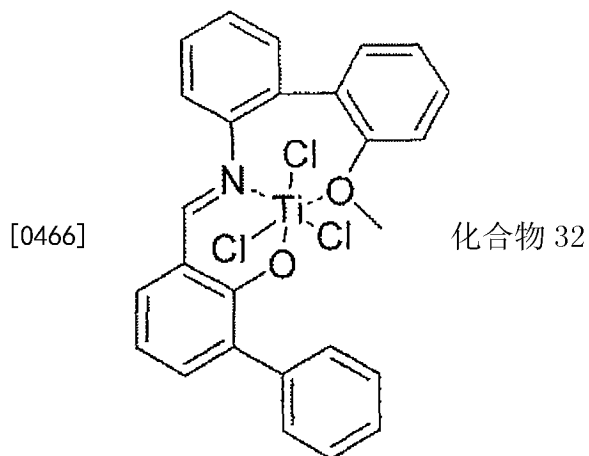
[0461] 在室温下,用  $\text{CDCl}_3$  溶剂分析的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果示于图 5 中。

[0462] [化学式 53]



[0464] 在室温下,用  $\text{CDCl}_3$  溶剂分析的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果示于图 6 中。

[0465] [化学式 54]

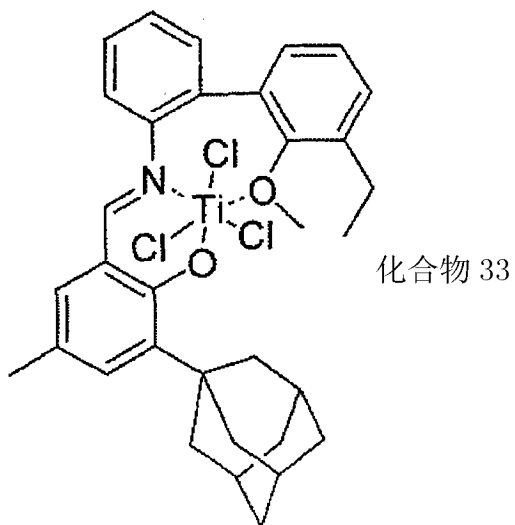


[0467]  $^1\text{H}$ -NMR ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.34ppm (br, 3H), 6.94–7.70ppm (m, 16H), 8.17ppm (br, 1H)

FD-MS :m/z = 481

[0468] [化学式 55]

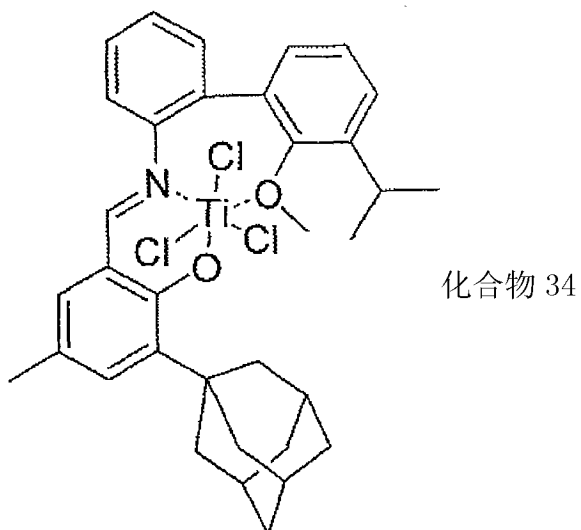
[0469]



[0470] 在室温下,用  $\text{CDCl}_3$  溶剂分析的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果示于图 7 中。

[0471] [化学式 56]

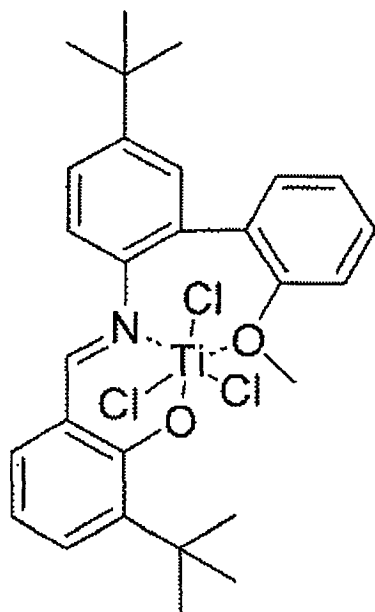
[0472]



[0473] 在室温下,用  $\text{CDCl}_3$  溶剂分析的  $^1\text{H}$  NMR 波谱的测定结果示于图 8 中。

[0474] [化学式 57]

[0475]



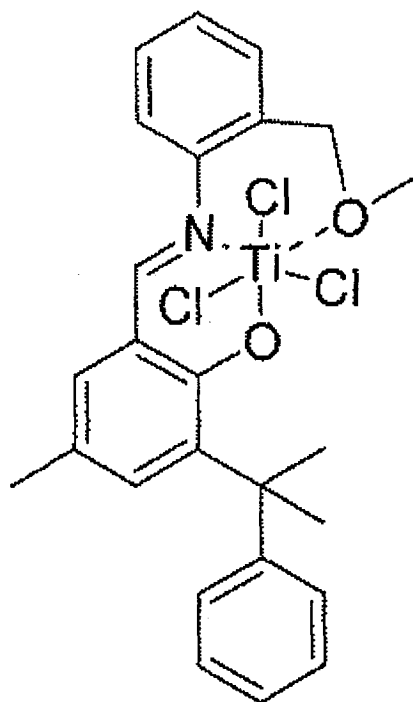
化合物 3 5

[0476]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.31ppm (s, 9H), 1.46ppm (s, 9H), 4.34ppm (br, 3H), 6.97-7.58ppm (m, 10H), 8.09ppm (br, 1H)

[0477] FD-MS :m/z = 567 ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{NO}_2\text{Cl}_3\text{Ti}$ )

[0478] [ 化学式 58]

[0479]



化合物 3 6

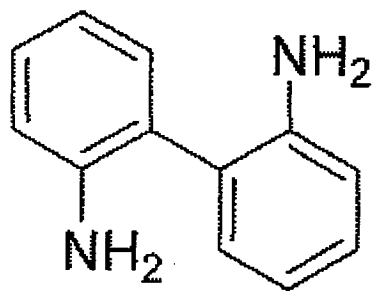
[0480] 在室温下,用  $\text{CDCl}_3$  溶剂分析的  $^1\text{H NMR}$  波谱的测定结果示于图 9 中。

[0481] 实施例 32

[0482] ( 化合物 39 的合成 )

[0483] [ 化学式 61]

[0484]



化合物 39

[0485] 在充分干燥的 100mL 三口茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中加入 12.2g (50mmol) 的 2,2'-二硝基联苯、0.61g 的 5wt% Pd/C，悬浮于 75mL 乙醇中，在氢气氛围下，在室温反应 44.5 小时。该反应液经硅藻土 (celite) 过滤后，在减压下蒸馏除去溶剂，从而得到粗生成物。用硅胶柱色谱（洗脱液：己烷 / 乙酸乙酯 = 6/1）纯化粗生成物，从而得到 6.95g 的化合物 39（收率 75%，白色固体）。

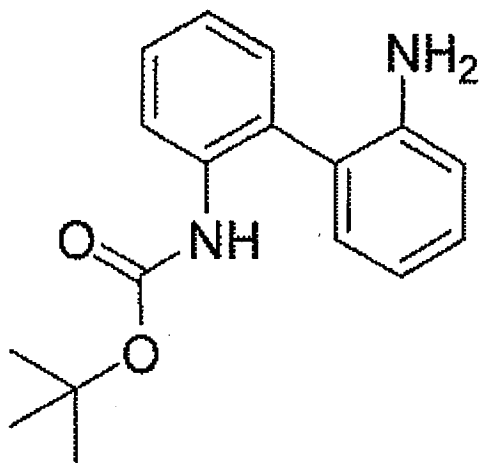
[0486] 对得到的生成物分析的结果如下。

[0487]  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 7.43-7.03 (m, 4H, Ar-H), 6.82-6.71 (m, 4H, Ar-H), 3.51 (br, 4H,  $\text{NH}_2$ )。

[0488] （化合物 40 的合成）

[0489] [化学式 62]

[0490]



化合物 40

[0491] 在 200mL 茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中加入 2.22g 碳酸钠、30mL 水、40mL 二噁烷、3.69g (20mmol) 的化合物 39，用冰浴冷却至 0°C 后，滴加 4.37g (20mmol) 的二碳酸二叔丁酯，然后，以这种状态升温至室温，同时反应 6 小时。在该反应液中进一步滴加 2.18g (10mmol) 的二碳酸二叔丁酯，然后，在室温下反应 24 小时。在该反应液中加入 100mL 纯水后，用甲苯 100mL × 1、50mL × 2 进行萃取，用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机相，在减压下蒸馏除去溶剂，从而，得到粗生成物。用硅胶柱色谱（洗脱液：己烷 / 乙酸乙酯 = 6/1）纯化粗生成物，从而，得到 3.07g 的化合物 40（收率 50%，白色固体）。

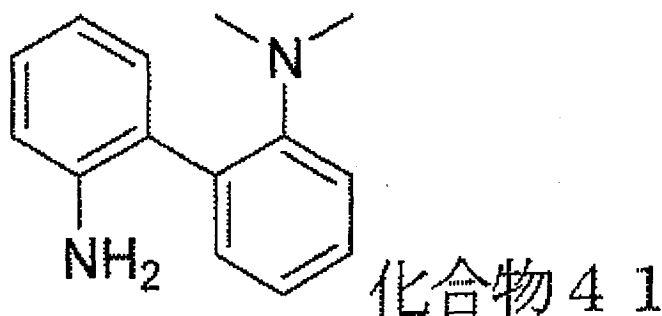
[0492] 对得到的生成物分析的结果如下。

[0493]  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 7.99 (d,  $J = 6.8\text{Hz}$ , 1H), 7.27-6.81 (m, 7H, Ar-H), 6.54 (s, 1H, NH), 3.58 (br, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 1.37 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )。

[0494] （化合物 41 的合成）

[0495] [化学式 63]

[0496]



[0497] 在 200mL 茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中加入 2.22g 碳酸钠、30mL 水、40mL 二噁烷、2.84g (10mmol) 的化合物 40，用冰浴冷却至 0℃ 后，滴加 2.78g (22mmol) 的硫酸二甲酯，然后，以这种状态升温至室温，同时反应 24 小时。在该反应液中进一步滴加 1.26g (10mmol) 的硫酸二甲酯，然后，在室温下反应 8.5 小时。在该反应液中加入 100mL 纯水后，用甲苯 100mL×1、50mL×2 进行萃取，用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机相，在减压下蒸馏除去溶剂。接着，溶于 100mL 二氯甲烷，加入 10mL 三氟乙酸，在室温下反应 20 小时。在该反应液中加入 100mL 的饱和 NaHCO<sub>3</sub> 水，提取有机相，接着，用纯水洗涤有机相，然后，用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机相，在减压下蒸馏除去溶剂，从而，得到粗生成物。用硅胶柱色谱（洗脱液：己烷 / 乙酸乙酯 = 19/1）纯化粗生成物，从而，得到 0.338g 的化合物 41（收率 12%，白色固体）。

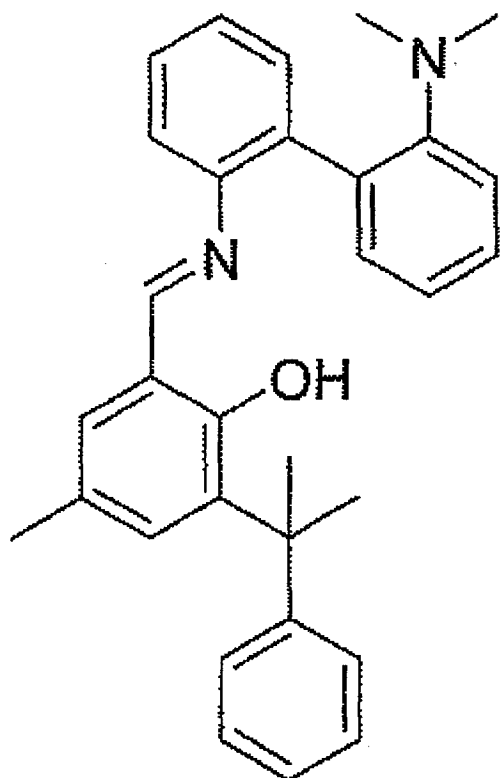
[0498] 对得到的生成物分析的结果如下。

[0499] <sup>1</sup>H NMR (δ, CDCl<sub>3</sub>) : 7.33–7.00 (m, 6H, Ar-H), 6.87–6.74 (m, 2H, Ar-H), 4.17 (br, 2H, NH<sub>2</sub>), 2.62 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)。

[0500] （化合物 42 的合成）

[0501] [化学式 64]

[0502]



## 化合物 42

[0503] 在充分干燥的 100mL 茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中加入 0.223g (5.25mmol) 的化合物 41、0.254g (1.0mmol) 的 2-羟基-5-甲基-3-金刚烷基苯甲醛，使其溶解于 5mL 的乙醇后，加入 1 滴乙酸，在室温下反应 16 小时。在减压下从该反应液中蒸馏除去溶剂后，用乙醇重结晶，从而得到 0.380g 的化合物 42（收率 85%，黄色固体）。

[0504] 对得到的生成物分析的结果如下。

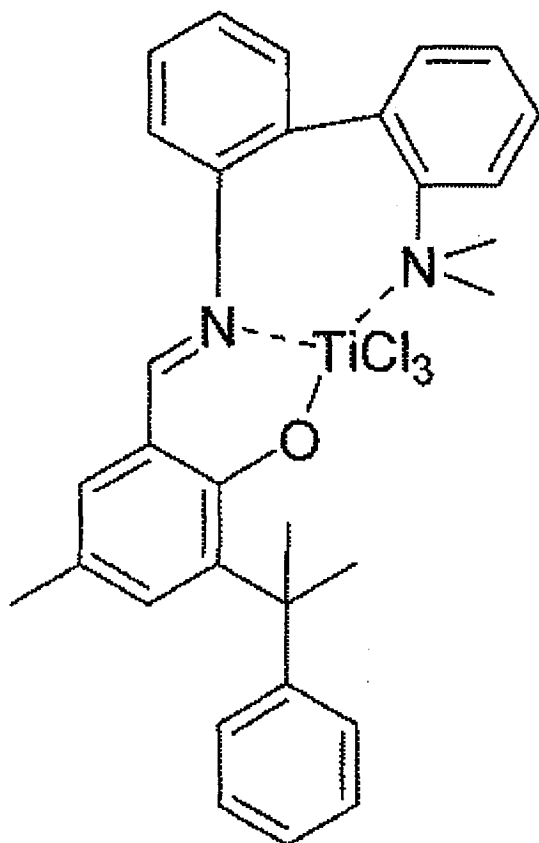
[0505]  $^1\text{H NMR}$  ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 12.77 (s, 1H, OH), 8.24 (s, 1H, N = CH), 7.36–7.03 (m, 12H, Ar-H), 6.90–6.85 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, 1H, Ar-H), 2.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.64 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )。

[0506] （化合物 43 的合成）

[0507] [化合物 65]

[0508]





## 化合物 43

[0509] 在充分干燥的 100mL 茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中加入 0.234g (0.7mmol) 的  $\text{TiCl}_4(\text{thf})_2$ 、5mL 的 THF，用干冰-甲醇浴冷却至  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 。将 0.314g (0.7mmol) 的化合物 42 溶解于 2.5mL 的 THF 中并滴加于该混合液中，然后，升温至室温，同时反应 13 小时。反应后，滤取析出物，用 20mL 戊烷洗涤后，使其干燥，从而得到 0.321g 的化合物 43（收率 76%，橙色固体）。

[0510] 对得到的生成物分析的结果如下。

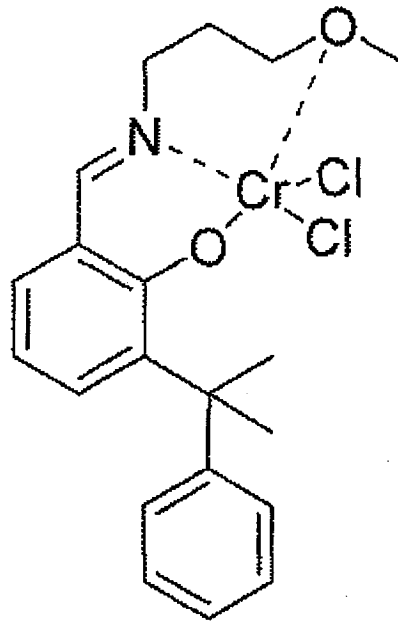
[0511] FD-MS :  $m/z = 602 (\text{M}^+\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OTi})$

[0512] [ 实施例 33 ]

[0513] （化合物 44 的合成）

[0514] [ 化学式 66 ]

[0515]



## 化合物 4 4

[0516] 在充分干燥的 50mL 二口茄形烧瓶（带三通阀，装有磁力搅拌子）中加入 311mg (1.0mmol) 的化合物 1，使其溶解于 10mL 二乙醚中。将该混合液冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$  后，滴加正丁基锂的 1.6mol/L 的己烷溶液 0.63mL (1.0mmol)，缓慢升温至室温，同时反应 1 小时。在  $-78^{\circ}\text{C}$  向该反应液中滴加三氯化铬的 1.0mol/L 的四氢呋喃溶液 1.0mL (1.0mmol)。使该反应液缓慢升温至室温，同时使其反应 4 小时，然后，浓缩至约 5mL，加入 20mL 戊烯，从而析出固体。滤取该固体，用戊烯洗涤，从而得到 302mg 的化合物 44（收率 64%，褐色固体）。

[0517] 实施例 34

[0518] 在充分进行了氮气置换的内容积 100mL 的高压釜中加入 28mL 甲苯，接着，加入以铝原子换算计为 1.0mmol 的甲基铝氧烷 (MAO, 1M 甲苯溶液)。接着，加入 0.001mmol 的上述化合物 2 (1mM 甲苯溶液)，用乙烯 (0.8MPa-G) 进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯，一边在  $25 \sim 28^{\circ}\text{C}$  反应 30 分钟，然后，添加少量的异丙醇，从而使反应停止。反应结束后，用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液，在减压下使用液氮捕集器，从高沸点成分和聚乙烯中分离低沸点成分（碳原子数 10 以下），使用气相色谱进行分析。生成物中，1-己烯的选择率为 35%。作为其他的生成物，检测出微量的 1-辛烯和癸烯类，聚乙烯的选择率为 65%，由这些生成物量的合计所算出的催化剂活性为  $0.08\text{kg-生成物}/(\text{mmol-Ti} \cdot \text{h})$ 。

[0519] 实施例 35 ~ 64

[0520] 除了使用化合物 5、7、9、11、13 ~ 38 代替化合物 2 以外，与实施例 34 同样地操作，进行反应。结果示于表 1 中。

[0521] 表 1

[0522]

	使用化合物	选择率 (wt%)			活性[kg-生成物 (mmol-Ti · h)]
		1-己烯	癸烯类	聚乙烯	
实施例 35	化合物 5	87	11	2	5.9
实施例 36	化合物 7	86	12	2	6.1
实施例 37	化合物 9	92	6	2	3.9
实施例 38	化合物 11	58	微量	42	0.1
实施例 39	化合物 13	43	47	10	0.9
实施例 40	化合物 14	89	9	2	4.1
实施例 41	化合物 15	77	微量	23	0.1
实施例 42	化合物 16	80	9	11	1.2
实施例 43	化合物 17	87	8	5	3.9
实施例 44	化合物 18	87	8	5	4.8
实施例 45	化合物 19	73	25	2	5.3
实施例 46	化合物 20	92	微量	8	0.6
实施例 47	化合物 21	15	微量	85	0.1
实施例 48	化合物 22	88	5	7	3.3
实施例 49	化合物 23	86	9	5	3.5
实施例 50	化合物 24	87	12	1	4.2
实施例 51	化合物 25	92	7	1	4.8
实施例 52	化合物 26	92	6	2	4.6
实施例 53	化合物 27	92	7	1	4.8
实施例 54	化合物 28	86	8	6	3.4
实施例 55	化合物 29	85	11	4	3.6
实施例 56	化合物 30	82	12	6	4.4
实施例 57	化合物 31	89	5	6	3.3
实施例 58	化合物 32	87	6	7	2.5
实施例 59	化合物 33	80	15	5	2.9
实施例 60	化合物 34	76	20	4	1.1
实施例 61	化合物 35	89	6	6	2.2
实施例 62	化合物 36	24	微量	76	0.3

## [0523] 实施例 65

[0524] 在充分进行了氮气置换的内容积 100mL 的高压釜中加入 28mL 甲苯,接着,加入以铝原子换算计为 1.0mmol 的甲基铝氧烷 (MAO, 1M 甲苯溶液)。接着,加入 0.001mmol 的上述化合物 43 (1mM 甲苯溶液),用乙烯 (0.8MPa-G) 进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯,一边在 25 ~ 28℃ 反应 30 分钟,然后,添加少量的异丙醇,从而使反应停止。反应结束后,用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液,在减压下使用液氮捕集器,从高沸点成分和聚乙烯 (干燥重量 148mg) 中分离低沸点成分 (碳原子数 10 以下),使用气相色谱进行分析。低沸点成分全是 1-己烯 (3.6mg)。

## [0525] 实施例 66

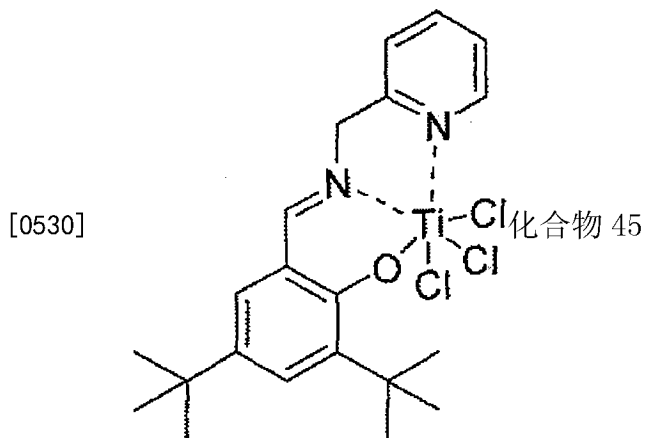
[0526] 在充分进行了氮气置换的内容积 100mL 的高压釜中加入 28mL 甲苯,接着,加入以铝原子换算计为 1.0mmol 的甲基铝氧烷 (MAO, 1M 甲苯溶液)。接着,加入 0.001mmol 的上述化合物 44 (1mM 甲苯溶液),用乙烯 (0.8MPa-G) 进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯,一边在 25 ~ 28℃ 反应 30 分钟,然后,添加少量的异丙醇,从而使反应停止。反应结束后,用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液,在减压下使用液氮捕集器,从高沸点成分

和聚乙烯（干燥重量 5.1mg）中分离低沸点成分（碳原子数 10 以下），使用气相色谱进行分析。低沸点成分全是 1-己烯（0.2mg）。

[0527] 比较例 1

[0528] 在充分进行了氮气置换的内容积 100mL 的高压釜中加入 28mL 甲苯，接着，加入以铝原子换算计为 1.0mmol 的甲基铝氧烷（MAO，1M 甲苯溶液）。接着，加入 0.001mmol 的 WO/01/44324 号小册子记载的下述化合物 45（1mM 甲苯溶液），用乙烯（0.8MPa-G）进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯，一边在 25 ~ 40℃ 反应 30 分钟，然后，添加少量的异丙醇，从而使反应停止。反应结束后，用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液，在减压下使用液氮捕集器，从聚乙烯中分离低沸点成分（碳原子数 10 以下），使用气相色谱进行分析。作为生成物，得到 298mg 聚乙烯，但并未检测出 1-己烯。

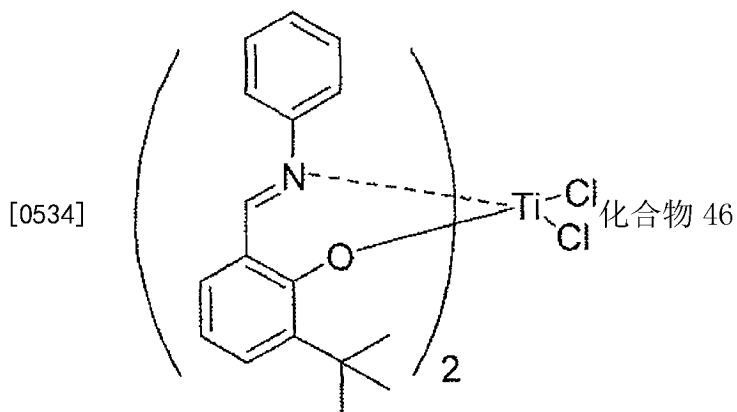
[0529] [化学式 67]



[0531] 比较例 2

[0532] 在充分进行了氮气置换的内容积 100mL 的高压釜中加入 28mL 甲苯，接着，加入以铝原子换算计为 1.0mmol 的甲基铝氧烷（MAO，1M 甲苯溶液）。接着，加入 0.001mmol 的 Chemistry Letters 杂志 1999 年 1065-1066 页所记载的下述化合物 46（1mM 甲苯溶液），用乙烯（0.8MPa-G）进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯，一边在 25 ~ 40℃ 反应 10 分钟，然后，添加少量的异丙醇，从而使反应停止。反应结束后，用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液，在减压下使用液氮捕集器，从聚乙烯中分离低沸点成分（碳原子数 10 以下），使用气相色谱进行分析。作为生成物，得到 2.54g 聚乙烯，但并未检测出 1-己烯。

[0533] [化学式 68]



[0535] 实施例 67

[0536] 在充分进行了氮气置换的内容积 500mL 的高压釜中加入 144mL 环己烷,接着,加入以铝原子换算计为 5.0mmol 的甲基铝氧烷(东曹精细化工 MMAO-3A,1M 己烷溶液)。接着,加入 0.0005mmol 的上述化合物 9(0.5mM 甲苯溶液),用乙烯(3.2MPa-G)进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯,一边在 25 ~ 32°C 反应 60 分钟,然后,添加少量的异丙醇,从而使反应停止。反应结束后,用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液,在减压下使用液氮捕集器,从高沸点成分和聚乙烯中分离低沸点成分(碳原子数 10 以下),使用气相色谱进行分析。回收附着于反应器搅拌叶片上的聚乙烯(0.48g)。生成物中,1-己烯的选择率为 93%。作为其他生成物,癸烯类的选择率为 6%,聚乙烯的选择率为 1%,由这些生成物量合计所算出的催化剂活性是 114kg-生成物/(mmol-Ti·h)。

[0537] 实施例 68

[0538] 在充分进行了氮气置换的内容积 500mL 的高压釜中加入 144mL 正戊烷,接着,加入以铝原子换算计为 5.0mmol 的甲基铝氧烷(东曹精细化工 MMAO-3A,1M 己烷溶液)。接着,加入 0.0005mmol 的上述化合物 9(0.5mM 甲苯溶液),用乙烯(3.2MPa-G)进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯,一边在 25 ~ 32°C 反应 60 分钟,然后,添加少量的异丙醇,从而使反应停止。反应结束后,用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液,在减压下使用液氮捕集器,从高沸点成分和聚乙烯中分离低沸点成分(碳原子数 10 以下),使用气相色谱进行分析。回收附着于反应器搅拌叶片上的聚乙烯(0.09g)。生成物中,1-己烯的选择率为 94%。作为其他生成物,癸烯类的选择率为 5%,聚乙烯的选择率为 1%,由这些生成物量合计所算出的催化剂活性是 114kg-生成物/(mmol-Ti·h)。

[0539] 实施例 69

[0540] 在充分进行了氮气置换的内容积 500mL 的高压釜中加入 144mL 正戊烷和 0.3mg 的艾迪科普朗尼克 L 72(Adeka Pluronic L),接着,加入以铝原子换算计为 5.0mmol 的甲基铝氧烷(东曹精细化工 MMAO-3A,1M 己烷溶液)。接着,加入 0.0005mmol 的上述化合物 9(0.5mM 甲苯溶液),用乙烯(3.2MPa-G)进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯,一边在 25 ~ 32°C 反应 60 分钟,然后,添加少量的异丙醇,从而使反应停止。反应结束后,用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液,在减压下使用液氮捕集器,从高沸点成分和聚乙烯中分离低沸点成分(碳原子数 10 以下),使用气相色谱进行分析。没有聚乙烯附着在反应器搅拌叶片上。生成物中,1-己烯的选择率为 93%。作为其他生成物,癸烯类的选择率为 6%,聚乙烯的选择率为 1%,由这些生成物量合计所算出的催化剂活性是 89kg-生成物/(mmol-Ti·h)。

[0541] 实施例 70

[0542] 在充分进行了氮气置换的内容积 500mL 的高压釜中加入 144mL 正戊烷,接着,加入以铝原子换算计为 5.0mmol 的甲基铝氧烷(东曹精细化工 MMAO-3A,1M 己烷溶液)。接着,加入 0.0005mmol 的上述化合物 9(0.5mM 甲苯溶液),用乙烯(3.2MPa-G)和氢气(0.1MPa-G)进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯,一边在 25 ~ 32°C 反应 60 分钟,然后,添加少量的异丙醇,从而使反应停止。反应结束后,用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液,在减压下使用液氮捕集器,从高沸点成分和聚乙烯中分离低沸点成分(碳原子数 10 以下),使用气相色谱进行分析。没有聚乙烯附着于反应器搅拌叶片。生成物中,1-己烯的选择率为 92%。作为其他生成物,癸烯类的选择率为 7%,聚乙烯的选择率为 1%,由这些生成

物量合计所算出的催化剂活性是  $84\text{kg-生成物}/(\text{mmol-Ti}\cdot\text{h})$ 。

[0543] 实施例 71

[0544] (载体 1 的制备)

[0545] 在充分进行了氮气置换的内容积 300ml 的烧瓶中装入多孔质二氧化硅(旭硝子社 H-31)6.2g(1.0 摩尔)、甲苯 80ml,将液体温度保持在  $15^{\circ}\text{C}$ ,同时滴加装入甲基铝氧烷(MAO, 1M 甲苯溶液)120mL。然后,将液体温度升温至  $95^{\circ}\text{C}$ ,加热反应 60 分钟。反应结束后,通过过滤来提取固体部分,用甲苯充分洗涤后,加入甲苯中,形成载体 1 的甲苯浆料。

[0546] 另外,对通过以上的操作制备的载体 1 的甲苯浆料的一部分进行干燥,调查组成,结果,载体 1 中含有 27.9 重量%的铝。

[0547] (聚合反应)

[0548] 载体 1 的甲苯浆料中含有与以铝原子换算计为 0.15mmol 相当量的载体 1,并含有 4mL 甲苯,将该载体 1 的甲苯浆料和上述化合物 9(0.0005mmol)在室温下搅拌一小时,制备催化剂浆液。在充分进行了氮气置换的内容积 500mL 的高压釜中加入 145mL 正戊烷,接着,加入以铝原子换算计为 0.05mmol 的三辛基铝(0.1M 癸烷溶液),进行搅拌。将预先制备的催化剂浆液加入反应器中,接着,用乙烯(4.5MPa-G)进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯,一边在  $45\sim 52^{\circ}\text{C}$  反应 60 分钟,然后,添加少量的异丙醇,从而使反应停止。反应结束后,用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液,在减压下使用液氮捕集器,从高沸点成分和聚乙烯中分离低沸点成分(碳原子数 10 以下),使用气相色谱进行分析。生成物中,1-己烯的选择率为 87%。作为其他生成物,癸烯类的选择率为 11%,聚乙烯的选择率为 2%,由这些生成物量合计所算出的催化剂活性是  $104\text{kg-生成物}/(\text{mmol-Ti}\cdot\text{h})$ 。

[0549] 实施例 72

[0550] (载体 2 的制备)

[0551] 使无水氯化镁 95.2g(1.0 摩尔)、癸烷 442mL 和 2-乙基己醇 390.6g(3.0 摩尔)在  $130^{\circ}\text{C}$  反应 2 小时,形成均相溶液。将该均相溶液 25mL(以镁原子换算计为 25 毫摩尔)装入充分进行了氮气置换的内容积 200mL 的烧瓶中,用纯化癸烷 100mL 来稀释。接着,将液体温度保持在  $15^{\circ}\text{C}$ ,同时滴加装入三乙基铝 26mmol。然后,将液体温度升温至  $80^{\circ}\text{C}$ ,再次滴加装入三乙基铝 49 毫摩尔,加热反应 150 分钟。反应结束后,通过过滤来提取固体部分,用甲苯充分洗涤后,加入甲苯中,形成载体 2 的甲苯浆料。

[0552] 另外,对通过以上操作制备的载体 2 的甲苯浆料的一部分进行干燥,调查组成,结果,载体 2 中含有的镁为 17.0 重量%,铝为 2.9 重量%。

[0553] (聚合反应)

[0554] 载体 2 的甲苯浆料中含有与以铝原子换算计为 0.15mmol 相当量的载体 2,并含有 4mL 甲苯,将该载体 2 的甲苯浆料和上述化合物 9(0.0005mmol)在室温下搅拌一小时,制备催化剂浆液。在充分进行了氮气置换的内容积 500mL 的高压釜中加入 145mL 正戊烷,接着,加入以铝原子换算计为 0.05mmol 的三辛基铝(0.1M 癸烷溶液),进行搅拌。将预先制备的催化剂浆液加入反应器中,接着,用乙烯(4.5MPa-G)进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯,一边在  $35\sim 42^{\circ}\text{C}$  反应 60 分钟,然后,添加少量的异丙醇,从而使反应停止。反应结束后,用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液,在减压下使用液氮捕集器,从高沸点成分和聚乙烯(干燥重量 1.63g)中分离低沸点成分(碳原子数 10 以下),使用气相色谱

谱进行分析。低沸点成分为 1-己烯 (0.44g) 和癸烯类 (0.09g)。

[0555] 实施例 73

[0556] 载体 1 的甲苯浆料中含有与以铝原子换算计为 0.15mmol 相当量的所述载体 1, 并含有 4mL 甲苯, 将该载体 1 的甲苯浆料和上述化合物 9 (0.0005mmol) 在室温下搅拌一小时, 制备催化剂浆液。在充分进行了氮气置换的内容积 500mL 的高压釜中加入 145mL 正戊烷, 接着, 加入以铝原子换算计为 0.05mmol 的三辛基铝 (0.1M 癸烷溶液), 进行搅拌。将预先制备的催化剂浆液加入反应器中, 接着, 用乙烯 (分压 4.5MPa-G) 和氢气 (分压 0.1MPa-G) 进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯, 一边在 45 ~ 52°C 反应 60 分钟, 然后, 添加少量的异丙醇, 从而使反应停止。反应结束后, 用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液, 在减压下使用液氮捕集器, 从高沸点成分和聚乙烯中分离低沸点成分 (碳原子数 10 以下), 使用气相色谱进行分析。生成物中, 1-己烯的选择率为 88%。作为其他生成物, 癸烯类的选择率为 11%, 聚乙烯的选择率为 1%, 由这些生成物量合计所算出的催化剂活性是 102kg-生成物 / (mmol-Ti · h)。

[0557] 实施例 74

[0558] 载体 1 的甲苯浆料中含有与以铝原子换算计为 0.15mmol 相当量的所述载体 1, 并含有 4mL 甲苯, 将该载体 1 的甲苯浆料和上述化合物 9 (0.0005mmol) 在室温下搅拌一小时, 制备催化剂浆液。在充分进行了氮气置换的内容积 500mL 的高压釜中加入 98.1g 的 1-己烯, 接着, 加入以铝原子换算计为 0.05mmol 的三辛基铝 (0.1M 癸烷溶液), 进行搅拌。将预先制备的催化剂浆液加入反应器中, 接着, 用乙烯 (4.5MPa-G) 进行加压来起始反应。一边以相同压力供给乙烯, 一边在 45 ~ 52°C 反应 60 分钟, 然后, 添加少量的异丙醇, 从而使反应停止。反应结束后, 用 0.1 当量氯化氢水溶液和纯水洗涤反应液, 在减压下使用液氮捕集器, 从高沸点成分和聚乙烯中分离低沸点成分 (碳原子数 10 以下), 使用气相色谱进行分析。回收的 1-己烯的总量为 143.9g。作为其他的生成物, 癸烯类的生成量为 9.4g, 聚乙烯的生成量为 1.3g。

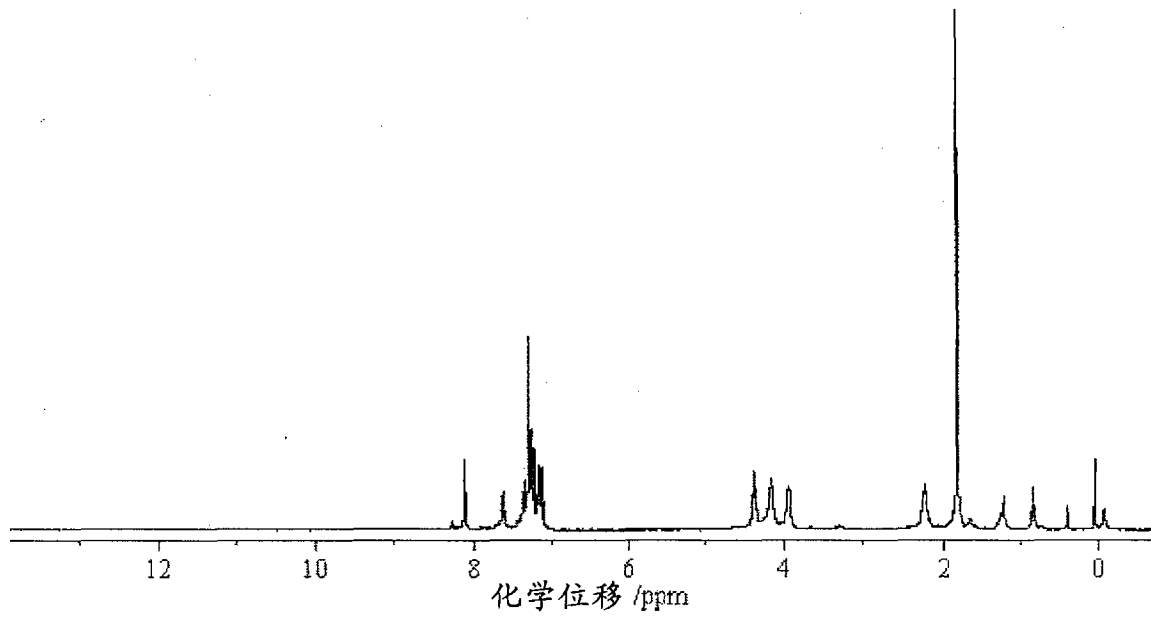


图 1

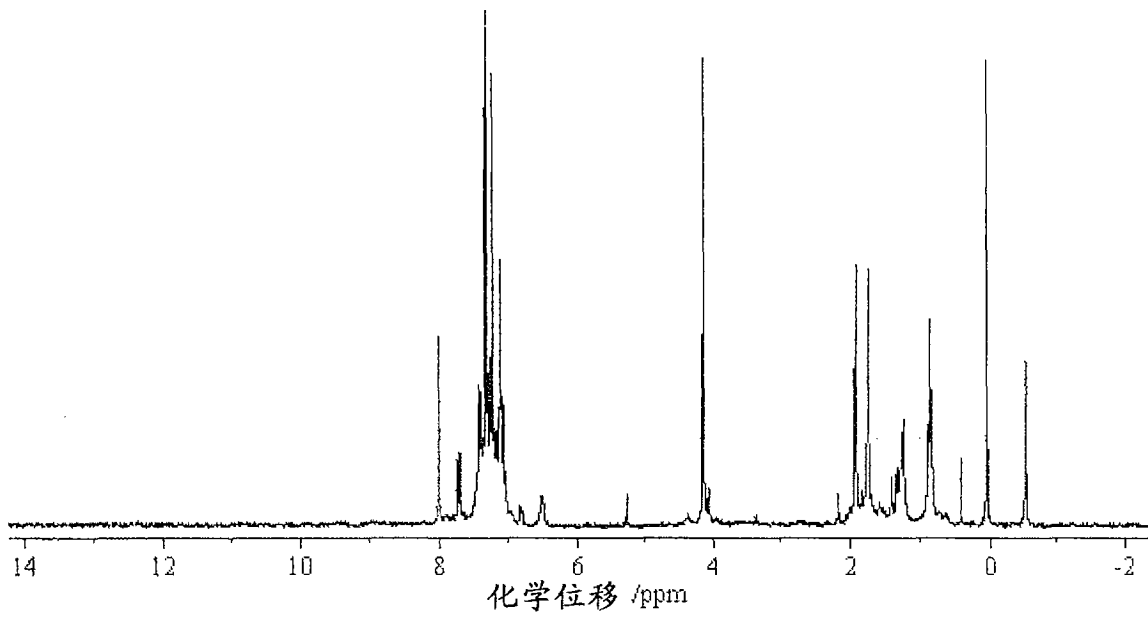


图 2



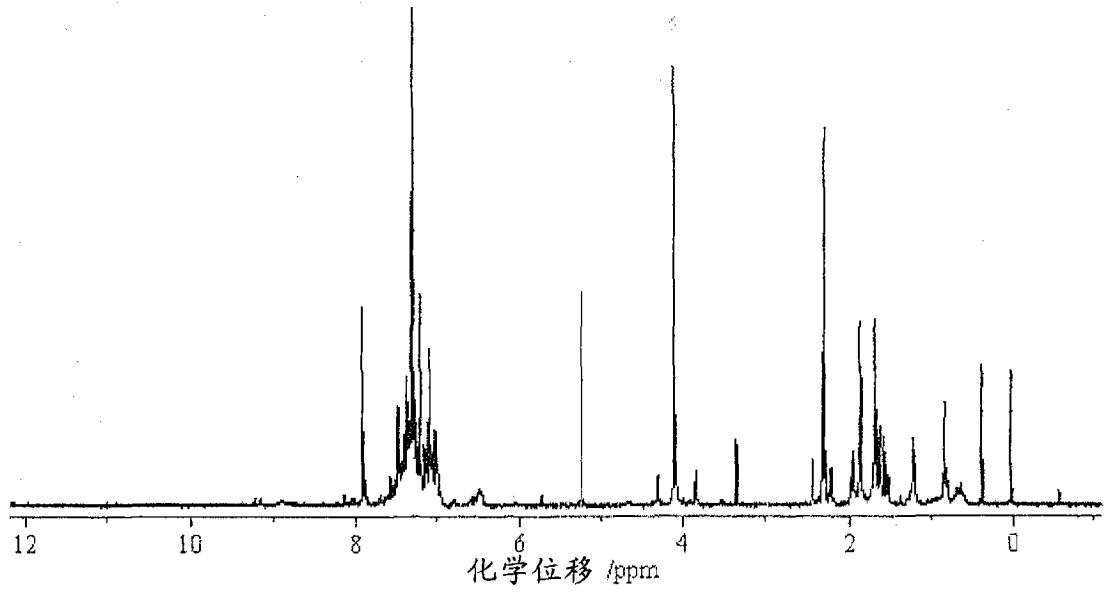


图 3

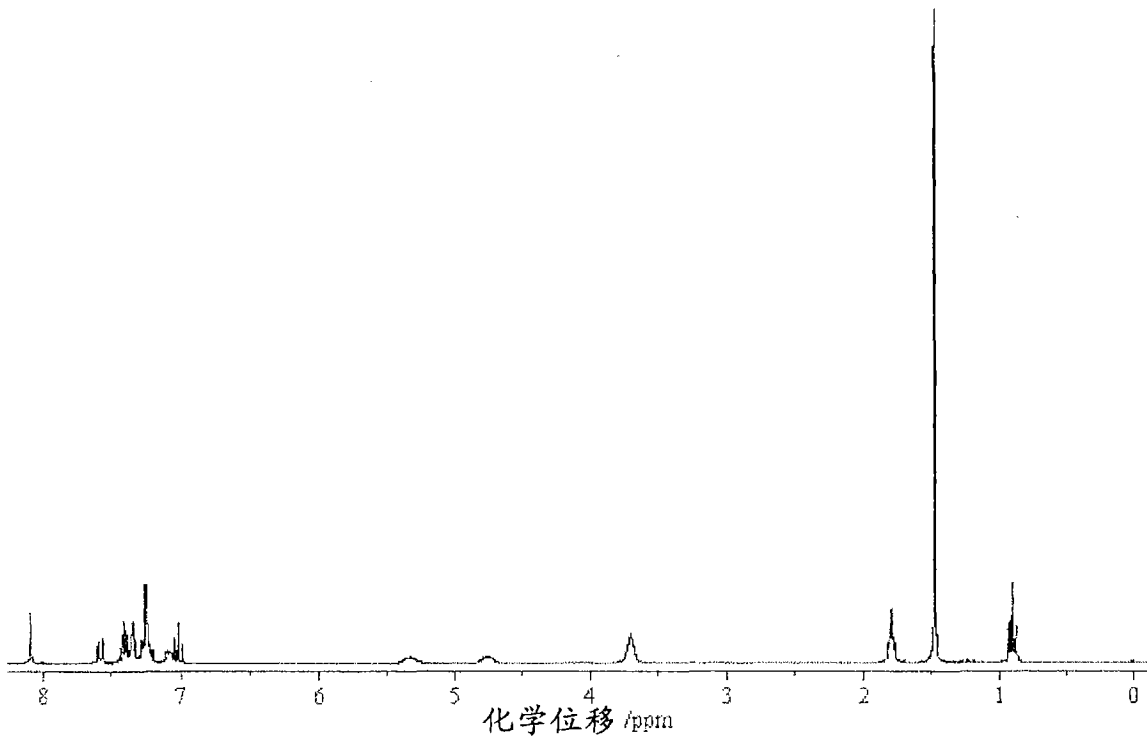


图 4

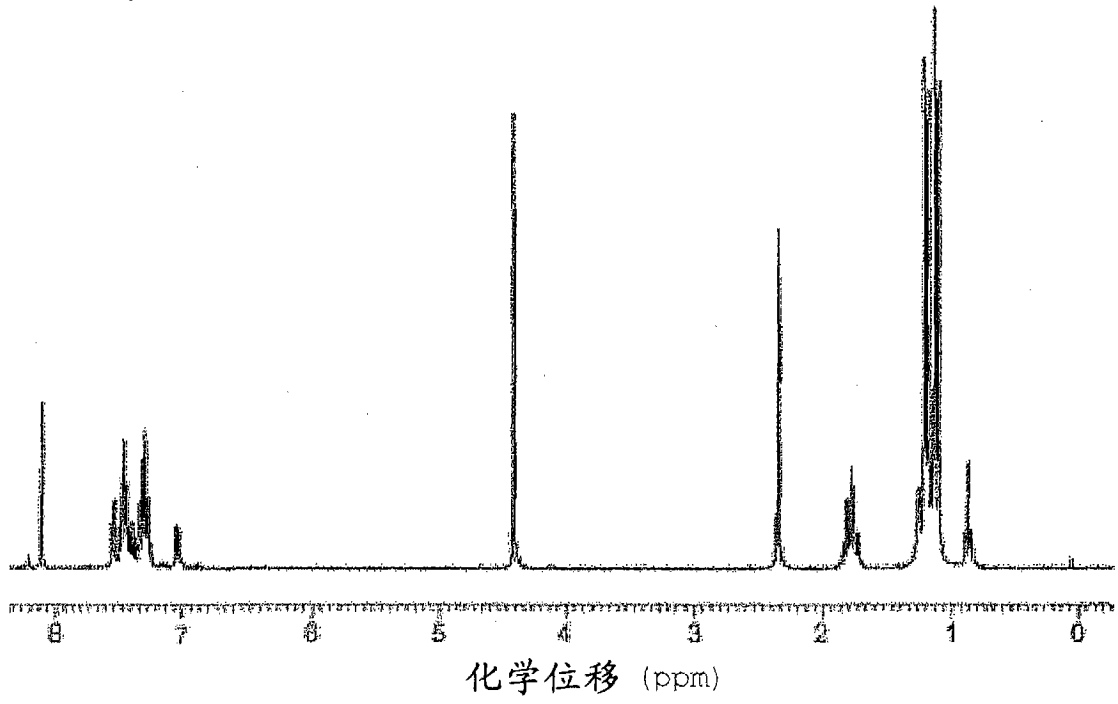


图 5

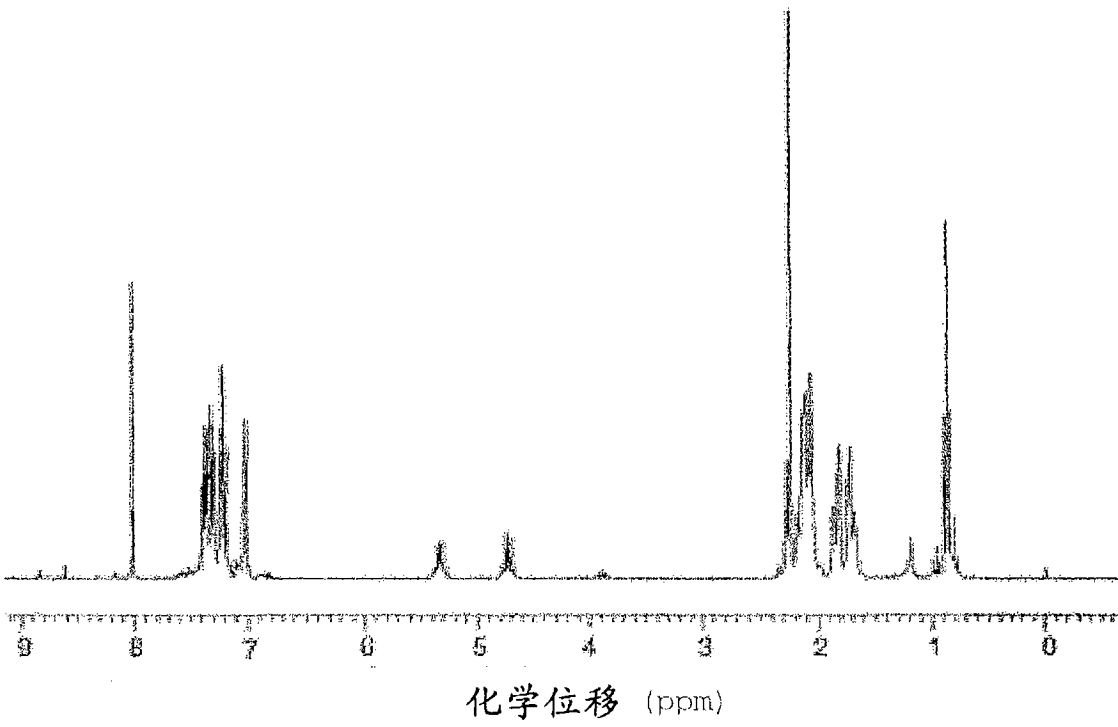


图 6

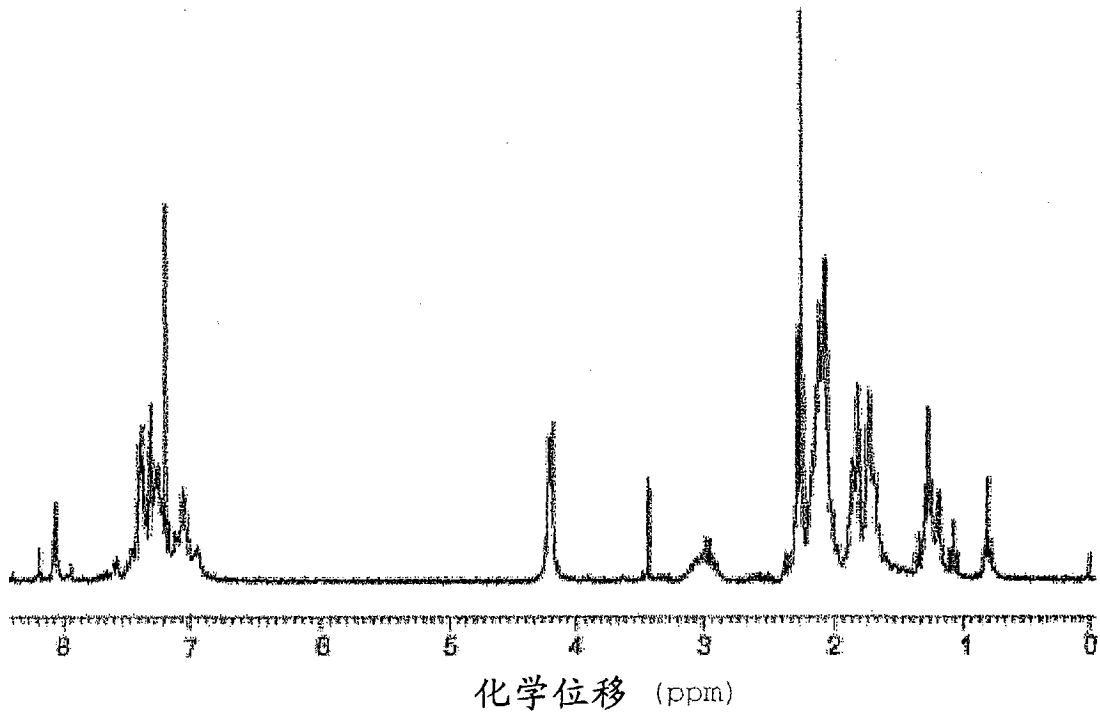


图 7

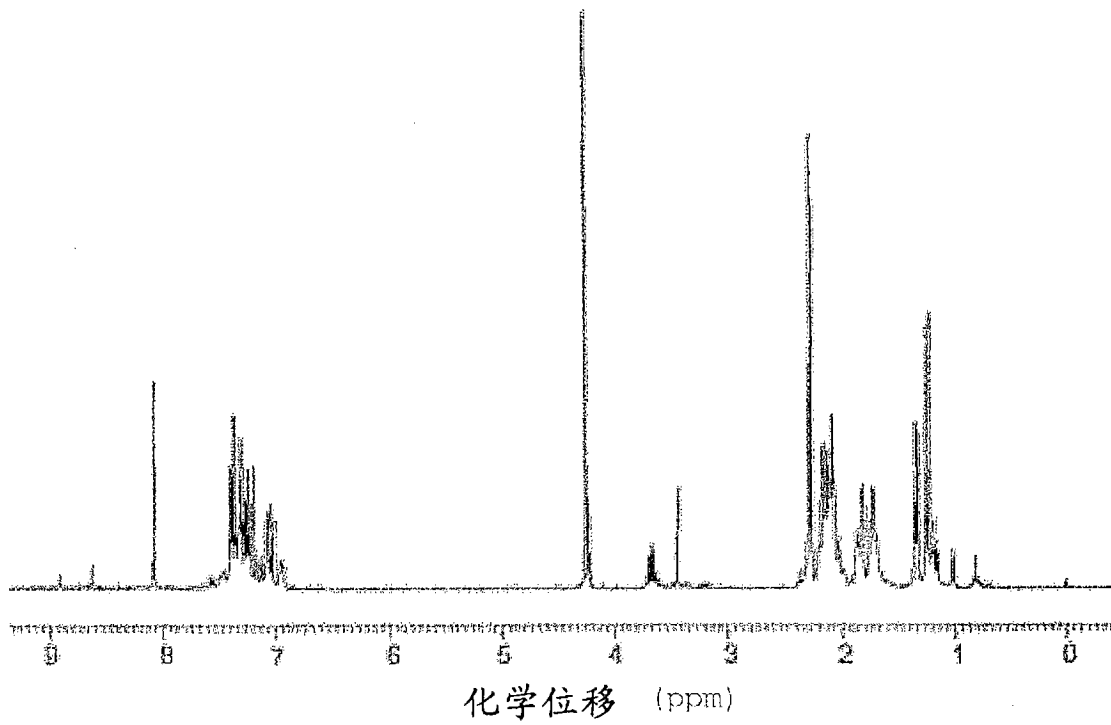


图 8

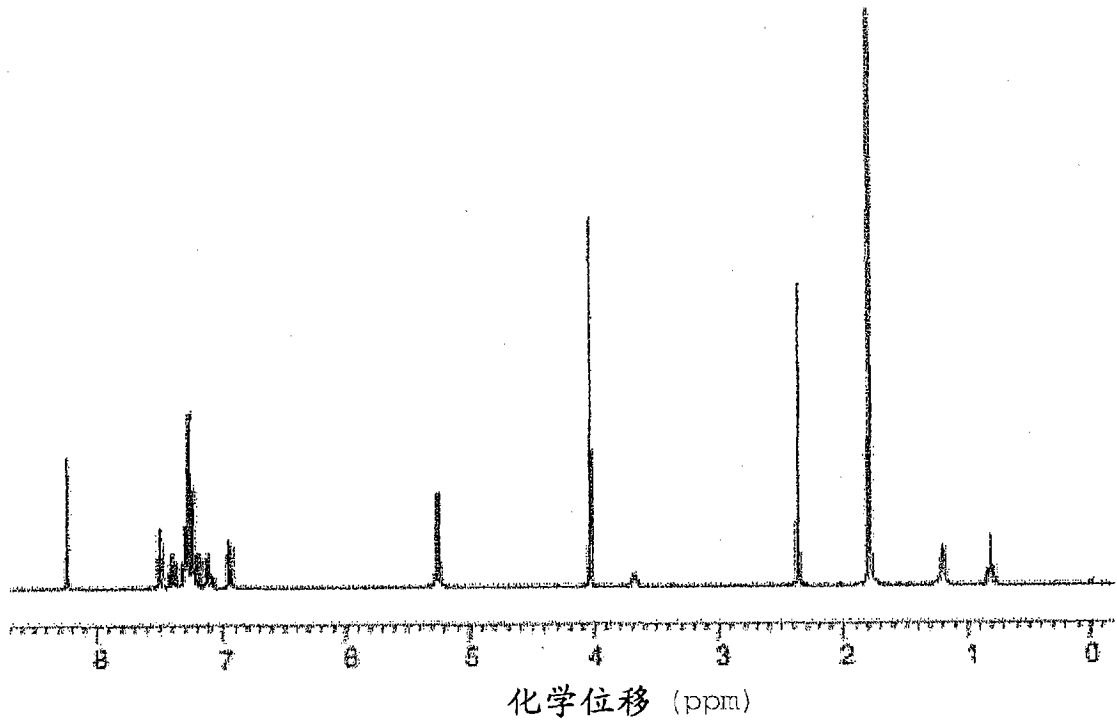


图 9