



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107567433 B

(45) 授权公告日 2022.01.18

(21) 申请号 201680022940.8
 (22) 申请日 2016.04.19
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107567433 A
 (43) 申请公布日 2018.01.09
 (30) 优先权数据
 62/150124 2015.04.20 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2017.10.19
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2016/028268 2016.04.19
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02016/172097 EN 2016.10.27
 (73) 专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司
 地址 美国得克萨斯州
 (72) 发明人 C·A·法勒尔 C·J·哈伦
 (74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
 代理人 李小山

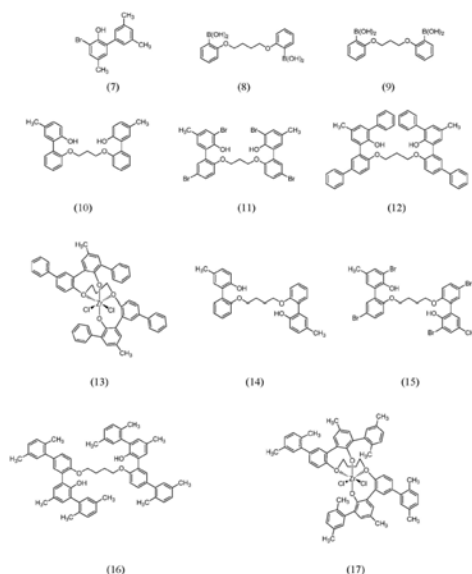
(51) Int.Cl.
 C07C 43/23 (2006.01)
 C07C 41/30 (2006.01)
 C08F 210/16 (2006.01)
 C08F 210/14 (2006.01)
 C08F 4/642 (2006.01)
 (56) 对比文件
 US 2008269470 A1,2008.10.30
 CN 103180347 A,2013.06.26
 US 2006205588 A1,2006.09.14
 JP 2007169236 A,2007.07.05
 Shuting Wu等.Three-Dimensional Metal-Organic Frameworks Based on Functionalized Tetracarboxylate Linkers: Synthesis, Structures, and Gas Sorption Studies.《Inorg. Chem.》.2009,第48卷第2436-2442页.

审查员 孙颖帼

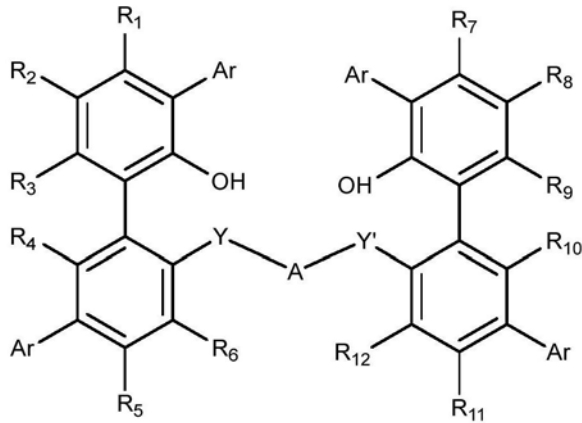
权利要求书3页 说明书23页 附图5页

(54) 发明名称
 桥联接芳香基配位体及其制备的烯烃聚合催化剂

(57) 摘要
 公开了新颖桥联接芳香基配位体及其衍生的过渡金属催化剂化合物。还公开了制备所述配位体及过渡金属化合物的方法,以及利用所述过渡金属化合物制造烯烃聚合物的聚合方法。



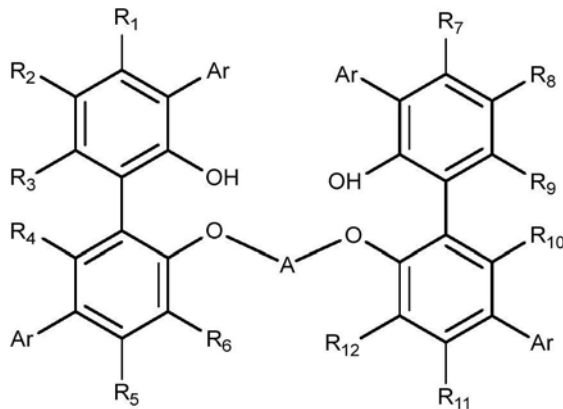
1. 一种式 (I) 的桥联接芳香基酚配位体；



(I)

其中 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自为氢基， R^2 和 R^8 各自为烷基；A是二价烃基；Y和Y'独立地选自O和S；Ar独立地是任选取代的苯基、萘基、联苯、蒽基或菲基，其中任选取代基是烷基并且其中Ar在每次出现时是相同的。

2. 根据权利要求1所述的桥联接芳香基酚配位体，具有式 (II)：

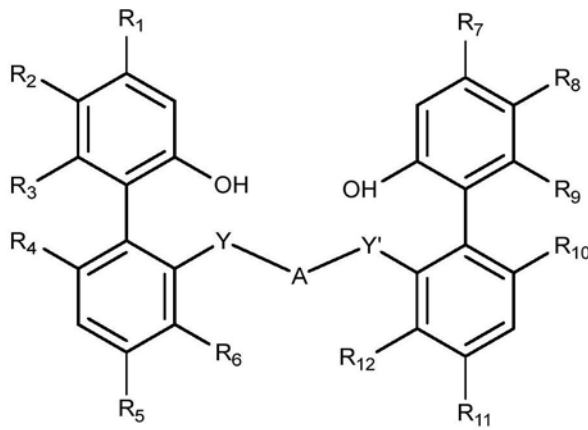


(II)

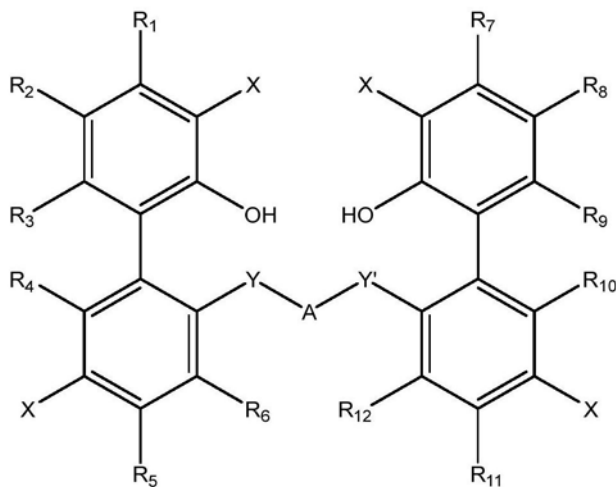
其中 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自为氢基， R^2 和 R^8 各自为烷基；A是二价烃基；Ar独立地是任选取代的苯基、萘基、联苯、蒽基或菲基，其中任选取代基是烷基并且其中Ar在每次出现时是相同的。

3. 一种制备根据权利要求1所述的桥联接芳香基酚配位体的方法，包括以下步骤：

a) 用卤素源处理式 (III) 的桥联接芳香基酚以得到式 (IV) 的四卤代桥联接芳香基酚；
以及



(III)



(IV)

b) 在催化剂存在下,用芳基-硼化合物处理所述式(IV)的四卤代桥连接芳香基酚,以得到所述式(I)的桥连接芳香基酚配位体,其中所述芳基-硼化合物为 ArBR^b_2 或 $\text{ArBF}_3^- \text{M}^+$;

其中 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自为氢基, R^2 和 R^8 各自为烷基;A是二价烃基;Ar独立地是任选取代的苯基、萘基、联苯、蒽基或菲基,其中任选取代基是烷基并且其中Ar在每次出现时是相同的;Y和Y'独立地选自O和S;X是卤代; R^b 独立地选自氢基、烷基、羟基及烷氧基,其中当两个 R^b 都是烷氧基时,任选其能够组合形成式 BO_2R^b_2 的环结构,并且其中 M^+ 是碱金属阳离子。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述催化剂包括钯或镍;或

其中所述催化剂是钯膦催化剂;或

其中所述催化剂还包括碱;或

其中所述催化剂还包括碱,所述碱是碱金属碳酸盐或碱金属磷酸盐;或其中X是溴代或氯代;或

其中所述芳基-硼化合物是任选取代的芳基硼酸、任选取代的杂芳基硼酸、任选取代的芳基硼酸酯、任选取代的杂芳基硼酸酯、任选取代的芳基三氟硼酸酯、任选取代的杂芳基三氟硼酸酯、任选取代的芳基硼烷或任选取代的杂芳基硼烷。

5. 一种过渡金属化合物,包括根据权利要求1至2中任一项所述的配位体。

6. 根据权利要求5所述的过渡金属化合物,所述过渡金属化合物包括钛、锆或铪原子。
7. 一种催化剂组合物,包括一种或多种根据权利要求5或6所述的过渡金属化合物,及一种或多种活化剂。
8. 一种负载型催化剂组合物,包括一种或多种根据权利要求5或6所述的过渡金属化合物、一种或多种活化剂及一种或多种载体材料。
9. 根据权利要求7所述的催化剂组合物或根据权利要求8所述的负载型催化剂组合物,其中所述一种或多种活化剂是甲基铝氧烷。
10. 根据权利要求7所述的催化剂组合物或根据权利要求8所述的负载型催化剂组合物,还包括一种或多种其它过渡金属化合物。
11. 一种用于使烯烃聚合的方法,所述方法包括:
在反应器中,在聚合条件下使烯烃与一种或多种根据权利要求7和9-10中任一项所述的催化剂组合物或根据权利要求8和9-10中任一项所述的负载型催化剂组合物接触,以得到烯烃聚合物或共聚物。

桥联接芳香基配位体及由其制备的烯烃聚合催化剂

技术领域

[0001] 本公开是针对桥联接芳香基配位体及由其制备的过渡金属化合物。本公开还针对制备所述配位体及过渡金属化合物的方法,以及在烯烃聚合中使用所述过渡金属化合物作为催化剂组分的方法。

背景技术

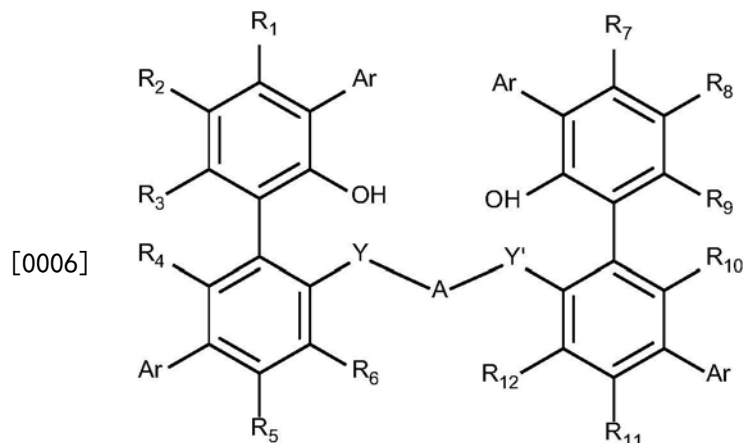
[0002] 近年来,聚烯烃工业主要焦点在于开发提供新型和改进型产品的新型催化剂。举例来说,大体积的配位体过渡金属化合物现被广泛用于催化剂组合物中以制造聚烯烃聚合物,如聚乙烯聚合物。

[0003] 本领域中认识到,催化剂化合物分子结构中微小差异也可能显著影响催化剂性能并且这通常是由配位体结构决定的。因此,已经进行了相当多的尝试来设计能够产生有较强性能的催化剂的新配位体结构。WO 03/09162公开了桥联接芳香基配位体、其制备方法及其衍生的过渡金属化合物。

[0004] 希望提供新的桥联接芳香基配位体及其合成方法。还希望提供具有活性的能使烯烃聚合的新型过渡金属化合物。

发明内容

[0005] 在一个方面,提供了一种式(I)的桥联接芳香基配位体:



[0007] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自独立地选自由以下组成的组:氢基、卤基、任取代的烃基、含杂原子的任取代的烃基、烷氧基、芳氧基、硅烷基、硼基、二烷基氨基、烷硫基、芳硫基及硒基;任选两个或更多个R基团能够组合在一起形成环结构,并且所述环结构在所述环中具有3至100个非氢原子;A是具有一至50个非氢原子的桥连基团;Y和Y'独立地选自O、S、 NR^a 及 PR^a ,其中 R^a 是任取代的烃基;Ar独立地是任取代的芳基或任取代的杂芳基。

[0008] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自可以独立地选自由以下组成的组:氢

基、卤基以及任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、硅烷基、硼基、二烷基氨基、烷硫基、芳硫基及硒基。

[0009] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ 及 R^{12} 各自可以独立地选自由以下组成的组: 氢基、卤基以及任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、烷氧基及芳氧基。

[0010] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$ 及 R^{12} 各自可以独立地选自由以下组成的组: 氢基、氟、氯以及任选取代的烷基、杂烷基、芳基及杂芳基。

[0011] 在以上实施例中的任一个中, 桥连基团A可以选自由任选取代的二价烃基和含有杂原子的二价烃基组成的组。

[0012] 在上文公开的实施例中的任一个中, 桥连基团A可以选自由以下组成的组: 任选取代的二价烷基、烯基、炔基、杂烷基、杂烯基、杂炔基、芳基、杂芳基及硅烷基。

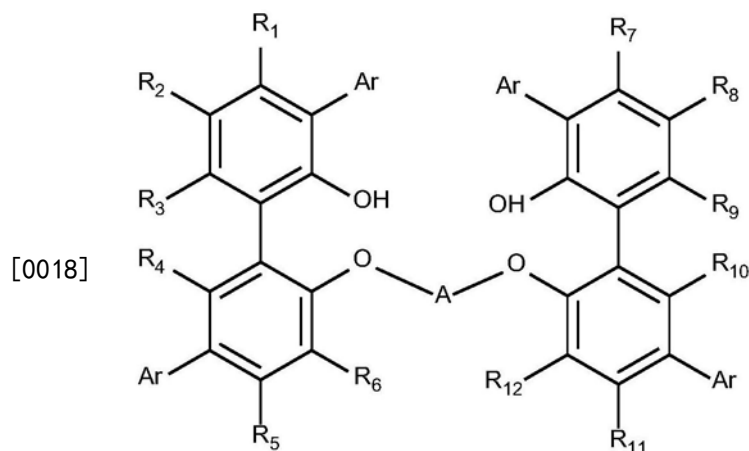
[0013] 在上文公开的实施例中的任一个中, 桥连基团A可以由通式 $-(QR^{13}_{2-z'})_{z'}$ 表示, 其中Q各自是碳或硅并且 R^{13} 各自可以彼此相同或不同, 由此 R^{13} 各自选自由氢基以及任选取代的烃基和含有杂原子的烃基组成的组, 并且任选两个或更多个 R^{13} 基团能够接合形成环结构, 在所述环结构中具有3至50个原子, 不计入氢原子; z' 是1至10的整数; 并且 z'' 是0、1或2。

[0014] 在上文公开的实施例中的任一个中, Ar可以独立地是任选取代的苯基、萘基、联苯、蒽基或菲基。

[0015] 在上文公开的实施例中的任一个中, Ar可以独立地是任选取代的噻吩、吡啶、异噁唑、吡唑、吡咯、呋喃或这些环的苯并稠合类似物。

[0016] 在上文公开的实施例中的任一个中, Ar在每次出现时是相同的。

[0017] 式(I)的桥联接芳香基酚配位体可以具有式(II):



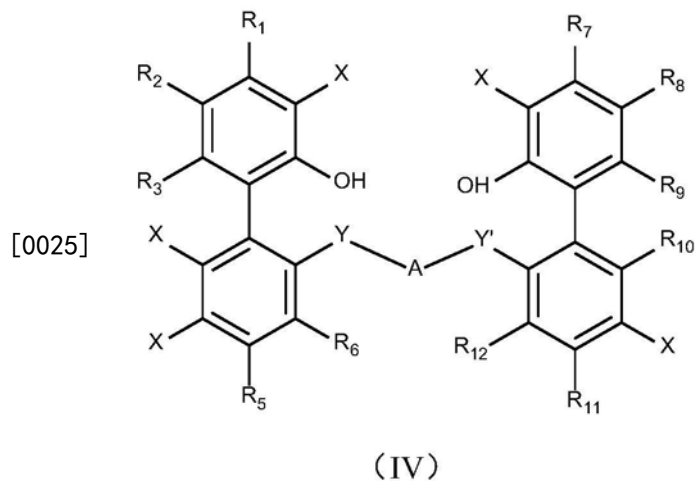
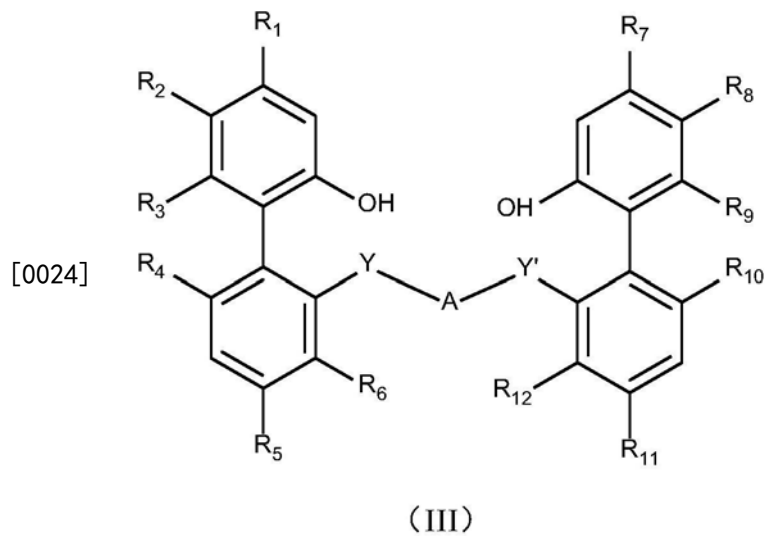
[0019] 其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}$ 、Ar及A各自如上文公开的实施例中的任一个所定义。

[0020] 在另一方面, 提供了一种用于制备式(I)或式(II)的桥联接芳香基酚配位体的方法, 所述方法包括至少一个使芳香环卤化的步骤及至少一个芳基偶合步骤。

[0021] 所述方法可以包括至少一个根岸偶合(Negishi coupling)步骤。所述方法可以包括至少一个铃木偶合(Suzuki coupling)步骤。所述方法可以包括至少一个根岸偶合步骤及至少一个铃木偶合步骤。

[0022] 所述方法可以包括以下步骤:

[0023] a) 用卤素源处理式 (III) 的桥联接芳香基酚以得到式 (IV) 的四卤代桥联接芳香基酚; 以及

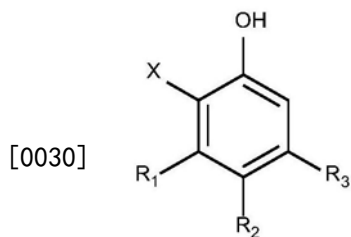


[0026] b) 在催化剂存在下, 用芳基-硼化合物 (ArBR_2^b 或 $\text{ArBF}_3^- \text{M}^+$) 处理所述式 (IV) 的四卤代桥联接芳香基酚, 以得到所述式 (I) 的桥联接芳香基酚配位体;

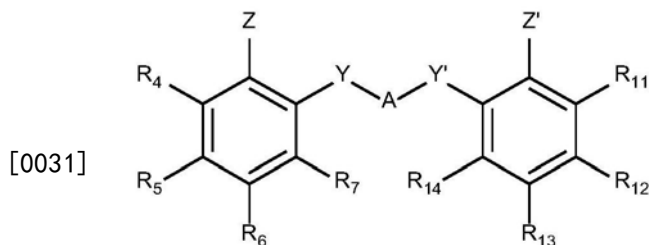
[0027] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自独立地选自由以下组成的组: 氢基、卤基、任选取代的烃基、含杂原子的任选取代的烃基、烷氧基、芳氧基、硅烷基、硼基、二烷基氨基、烷硫基、芳硫基及硒基; 任选两个或更多个 R^1 至 R^{12} 基团能够组合在一起形成环结构, 并且所述环结构在所述环中具有 3 至 100 个非氢原子; A 是具有 1 至 50 个非氢原子的桥连基团; Y 和 Y' 独立地选自 O、S、 NR^a 及 PR^a , 其中 R^a 是任选取代的烃基; Ar 独立地是任选取代的芳基或任选取代的杂芳基; X 是卤代; R^b 独立地选自氢基、烷基、羟基及烷氧基, 其中当两个 R^b 都是烷氧基时, 任选其能够组合形成式 BO_2R^b 的环结构, 并且其中 M^+ 是碱金属阳离子。

[0028] 所述方法可以包括以下步骤:

[0029] a) 在催化剂存在下, 用式 (VI) 的桥连二硼化合物处理式 (V) 的卤代酚以得到式 (III) 的桥联接芳香基酚;



(V)



(VI)

[0032] b) 用卤素源处理式 (III) 的桥连接芳香基酚以得到式 (IV) 的四卤代桥连接芳香基酚; 以及

[0033] c) 在催化剂存在下, 用芳基-硼化合物 (ArBR_2^b 或 $\text{ArBF}_3^- \text{M}^+$) 处理所述式 (IV) 的四卤代桥连接芳香基酚, 以得到所述式 (I) 的桥连接芳香基酚配位体;

[0034] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自独立地选自由以下组成的组: 氢基、卤基、任选取代的烃基、含杂原子的任选取代的烃基、烷氧基、芳氧基、硅烷基、硼基、二烷基氨基、烷硫基、芳硫基及硒基; 任选两个或更多个 R 基团能够组合在一起形成环结构, 并且所述环结构在所述环中具有 3 至 100 个非氢原子; A 是具有 1 至 50 个非氢原子的桥连基团; Y 和 Y' 独立地选自 O、S、 NR^a 及 PR^a , 其中 R^a 是任选取代的烃基; Z 及 Z' 独立地选自 BR_2^b 及 $\text{BF}_3^- \text{M}^+$, 其中 R^b 独立地选自氢基、烷基、羟基及烷氧基, 其中当两个 R^b 都是烷氧基时, 任选其能够组合形成式 BO_2R_2^b 的环结构, 并且其中 M^+ 是碱金属阳离子; Ar 独立地是任选取代的芳基或任选取代的杂芳基; X 是卤代。

[0035] 在上文公开的实施例中的任一个中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自可以独立地选自由以下组成的组: 氢基、卤基, 以及任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、硅烷基、硼基、二烷基氨基、烷硫基、芳硫基及硒基。

[0036] 在上文公开的实施例中的任一个中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自可以独立地选自由以下组成的组: 氢基、卤基, 以及任选取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、硅烷基、二烷基氨基、烷硫基及芳硫基。

[0037] 在上文公开的实施例中的任一个中, 桥连基团 A 可以选自由任选取代的二价烃基和含有杂原子的二价烃基组成的组。

[0038] 在上文公开的实施例中的任一个中, 桥连基团 A 可以选自由以下组成的组: 任选取代的二价烷基、烯基、炔基、杂烷基、杂烯基、杂炔基、碳环、杂环、芳基、杂芳基及硅烷基。

[0039] 在上文公开的实施例中的任一个中, 桥连基团 A 可以由通式 $-(\text{QR}^{13}_{2-z})_{z'}$ 表示, 其中 Q 各自是碳或硅并且 R^{13} 各自可以彼此相同或不同, 由此 R^{13} 各自选自由氢基以及任选取代的烃基和含有杂原子的烃基组成的组, 并且任选两个或更多个 R^{13} 基团能够接合形成环结

构,在所述环结构中具有3至50个原子,不计入氢原子; z' 是1至10的整数;并且 z'' 是0、1或2。

[0040] 本文所公开的方法的一个主要优势是用于获得配位体的反应步骤的数量较少。举例来说,所公开的配位体可以由溴酚通过三个或四个反应步骤制备。

[0041] 在上文公开的实施例中的任一个中,催化剂可以包括钯或镍催化剂。

[0042] 在上文公开的实施例中的任一个中,钯催化剂可以包括钯膦催化剂。

[0043] 在上文公开的实施例中的任一个中,催化剂还可以包括碱。

[0044] 在上文公开的实施例中的任一个中,碱可以包括碱金属碳酸盐、碱金属磷酸盐、碱金属氢氧化物、碱金属醇盐或胺。

[0045] 在上文公开的实施例中的任一个中,X可以是溴代或氯代。卤素源可以是溴或氯。

[0046] 在上文公开的实施例中的任一个中,芳基-硼化合物可以是任选取代的芳基硼烷或任选取代的杂芳基硼烷。

[0047] 在上文公开的实施例中的任一个中,芳基-硼化合物可以是任选取代的芳基硼酸或任选取代的杂芳基硼酸。

[0048] 在上文公开的实施例中的任一个中,芳基-硼化合物可以是任选取代的芳基硼酸酯或芳基环状硼酸酯,或任选取代的杂芳基硼酸酯或杂芳基环状硼酸酯。

[0049] 在上文公开的实施例中的任一个中,芳基-硼化合物可以是任选取代的芳基三氟硼酸酯或任选取代的杂芳基三氟硼酸酯。

[0050] 在另一方面,提供一种通过上文公开的方法中的任一种制备的式(I)或式(II)的配位体。

[0051] 在另一方面,提供一种由上文公开的配位体中的任一种形成的过渡金属化合物。过渡金属化合物可以包括钛、锆或钪原子。

[0052] 在另一方面,提供一种催化剂组合物,其包括一种或多种如上文所公开的过渡金属化合物,及一种或多种活化剂。所述活化剂可以包括一种或多种铝氧烷。所述活化剂可以包括甲基铝氧烷。

[0053] 在另一方面,提供一种负载型催化剂组合物,其包括一种或多种如上文所公开的过渡金属化合物、一种或多种活化剂及一种或多种载体材料。所述活化剂可以包括一种或多种铝氧烷。所述活化剂可以包括甲基铝氧烷。所述载体可以是二氧化硅。

[0054] 所述催化剂组合物或负载型催化剂组合物可以包括两种或更多种过渡金属化合物。过渡金属化合物可以选自上文公开的过渡金属化合物中的任一种,或至少一种过渡金属化合物可以不同于上文所公开的过渡金属化合物。举例来说,至少一种过渡金属化合物可以是茂金属。

[0055] 在另一方面,提供一种用于使烯烃聚合的方法,所述方法包括:

[0056] 在反应器中,在聚合条件下使烯烃与一种或多种包括至少一种如上文所公开的过渡金属化合物的催化剂组合物或负载型催化剂组合物接触以产生烯烃聚合物或共聚物

附图说明

[0057] 图1和2描绘了根据本公开的示例性化合物的化学结构。

[0058] 图3至5描绘了根据本公开的示例性反应方案。

具体实施方式

[0059] 在公开和描述本发明化合物、组分、组合物和/或方法之前,应了解,除非另外指示,否则本发明不限于特定化合物、组分、组合物、反应物、反应条件、配位体、过渡金属化合物等等,因此除非另外说明,否则可以变化。还应了解,本文所使用的术语仅出于描述具体实施例的目的,并且并不打算作为限制。

[0060] 还必须注意,除非另外说明,否则如在说明书和所附权利要求书中所使用,单数形式“一个(种)(a/an)”以及“所述”包含多个(种)指示物。因此,举例来说,如在“被一个卤素原子取代”的部分中提到的“一个卤素原子”包含多于一个卤素原子,由此所述部分可以被两个或更多个卤素原子取代,提到的“一个取代基”包含一个或多个取代基,提到的“一个配位体”包含一个或多个配位体等。

[0061] 如本文所使用,对元素周期表和其族的所有参考是针对《霍氏简明化学词典》(HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY),第十三版,John Wiley&Sons,Inc.,(1997)(在IUPAC准许下翻印)中公布的新记法(NEW NOTATION),除非提到用罗马数字标记的先前IUPAC形式(也出现在所述文献中),或者除非另外指出。

[0062] 本文公开用于适宜制备和使用的烯烃的聚合反应中的配位体、催化剂化合物、催化剂组合物及负载型催化剂组合物。本文还公开了制备所述配位体、催化剂化合物、催化剂组合物及负载型催化剂组合物的方法,以及利用所述催化剂组合物和负载型催化剂组合物制造烯烃聚合物的聚合方法。

[0063] 通用定义

[0064] 如本文所使用,“催化剂组合物”包含一种或多种用于使烯烃聚合的催化剂化合物,及至少一种活化剂或替代地至少一种助催化剂。催化剂组合物可以包含如本文中所描述的呈任何组合形式的任何适合数量的催化剂化合物,以及如本文中所描述的呈任何组合形式的任何活化剂或助催化剂。

[0065] 如本文所使用,“负载型催化剂组合物”包含一种或多种用于使烯烃聚合的催化剂化合物和至少一种活化剂,或替代地至少一种助催化剂,以及至少一种载体。负载型催化剂组合物可以包含如本文中所描述的呈任何组合形式的任何适合数量的催化剂化合物,以及如本文中所描述的呈任何组合形式的任何活化剂或助催化剂。“负载型催化剂组合物”还可含有一种或多种本领域中已知的降低或消除反应器积垢的额外组分,如连续性添加剂。

[0066] 如本文所使用,“催化剂化合物”可以包含在活化时能够催化烯烃聚合或低聚合的任何化合物,其中所述催化剂化合物包括至少一个第3族至第12族原子和任选地至少一个与所述原子键结的离去基团。

[0067] 术语“独立地选择”在本文中用于指示,R基团,例如 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 可以相同或不同(例如 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 可以都是被取代的烷基,或 R^1 及 R^2 可以是被取代的烷基并且 R^3 可以是芳基等)。使用的单数形式包含使用复数形式,且反之亦然(例如,一种己烷溶剂,包含多种己烷)。命名为R的基团一般将具有在本领域中认为对应于具有所述名称的R基团的结构。术语“化合物”与“络合物”在本说明书中一般可互换使用,而且本领域的技术人员可以将某些化合物视为络合物,且反之亦然。出于说明的目的,本文中定义了代表性某些基团。这些定义意图补充并且说明但不排除本领域技术人员已知的定义。

[0068] “可选的”或“任选地”意思指随后描述的事件或情况可能发生或可能不发生,并且

所述描述包含所述事件或情况发生的情形以及所述事件或情况不发生的情形。举例来说，短语“任选取代的烃基”意思指，烃基部分可以被取代或可以不被取代，并且所述描述包含未被取代的烃基及存在取代的烃基两种。

[0069] 如本文所使用，术语“烷基”是指典型地但非必需含有1至约50个碳原子的支链或非支链饱和烃基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、辛基、癸基等，以及环烷基，如环戊基、环己基等。一般而言但非必需，在本文中烷基可以含有1至约12个碳原子。术语“低碳数烷基”意图指具有一到六个碳原子，特定地具有一至四个碳原子的烷基。“被取代的烷基”是指被一个或多个取代基取代的烷基（例如苯甲基或氯甲基），并且术语“含杂原子的烷基”及“杂烷基”是指至少一个碳原子被杂原子置换的烷基（例如-CH₂OCH₃是杂烷基的一个实例）。

[0070] 如本文所使用，术语“烯基”是指典型地但非必需含有2至约50个碳原子及至少一个双键的支链或非支链烃基，如乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、辛烯基、癸烯基等。一般而言但非必需，在本文中烯基含有2至约12个碳原子。术语“低碳数烯基”是指具有二至六个碳原子，特定地具有二至四个碳原子的烯基。术语“被取代的烯基”是指被一个或多个取代基取代的烯基，并且术语“含杂原子的烯基”和“杂烯基”是指至少一个碳原子被杂原子置换的烯基。

[0071] 如本文所使用，术语“炔基”是指典型地但非必需含有2至约50个碳原子及至少一个三键的支链或非支链烃基，如乙炔基、正丙炔基、异丙炔基、正丁炔基、异丁炔基、辛炔基、癸炔基等。一般而言但非必需，在本文中炔基可以具有2至约12个碳原子。术语“低碳数炔基”是指具有二至六个碳原子，特定地具有三个或四个碳原子的炔基。“被取代的炔基”是指被一个或多个取代基取代的炔基，并且术语“含杂原子的炔基”和“杂炔基”是指至少一个碳原子被杂原子置换的炔基。

[0072] 如本文所使用，术语“烷氧基”意图指通过单个末端醚键联合的烷基；也就是说，“烷氧基”可以表示为-O-烷基，其中烷基如上文所定义。“低碳数烷氧基”是指具有一至六个，更特定地具有一至四个碳原子的烷氧基。术语“芳氧基”是以类似方式使用，其中芳基如下文所定义。术语“羟基”是指-OH。

[0073] 类似地，如本文所使用，术语“烷硫基”意图指通过单个末端硫醚键联合的烷基；也就是说，“烷硫基”可以表示为-S-烷基，其中烷基如上文所定义。“低碳数烷基硫基”是指具有一至六个，更特定地具有一至四个碳原子的烷硫基。术语“芳硫基”是以类似方式使用，其中芳基如下文所定义。术语“硫醇基”是指-SH。

[0074] 术语“联烯基”在本文中是以常规意义使用，指的是具有结构-CH=C=CH₂的分子区段。“联烯基”可以是未被取代的或被一个或多个非氢取代基取代。

[0075] 如本文所使用并且除非另外规定，否则术语“芳基”是指含有单一芳香环，或稠合在一起、共价连接、或连接至如亚甲基或亚乙基部分等共用基团的多个芳香环的芳香族取代基。更确切地说，芳基含有一个芳香环，或者两个或三个稠合或连接的芳香环，例如苯基、萘基、联苯、蒽基、菲基等。芳基取代基可以具有1至约200个碳原子，典型地具有1至约50个碳原子，并且特定地具有1至约20个碳原子。“被取代的芳基”是指被一个或多个取代基取代的芳基部分（例如甲苯基、均三甲苯基及全氟苯基）并且术语“含杂原子的芳基”和“杂芳基”是指至少一个碳原子被杂原子置换的芳基（例如，术语“杂芳基”中包含环，如噻吩、吡啶、异

噁唑、吡唑、吡咯、呋喃等,或这些环的苯并稠合类似物)。在本文的一些实施例中,多环部分是取代基并且在此类实施例中,所述多环部分可以在适当原子处连接。举例来说,“萘基”可以是1-萘基或2-萘基;“蒽基”可以是1-蒽基、2-蒽基或9-蒽基;并且“菲基”可以是1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基或9-菲基。

[0076] 术语“芳烷基”是指具有芳基取代基的烷基,并且术语“亚芳烷基”是指具有芳基取代基的亚烷基;术语“烷芳基”是指具有烷基取代基的芳基,并且术语“亚烷芳基”是指具有烷基取代基的亚芳基。

[0077] 术语“卤代”和“卤素”是以常规意义使用,指的是氯、溴、氟或碘取代基。术语“卤代烷基”、“卤代烯基”或“卤代炔基”(或“卤化烷基”、“卤化烯基”或“卤化炔基”)分别是指基团中的至少一个氢原子被卤素原子置换的烷基、烯基或炔基。

[0078] 如在“含杂原子的烃基”中的术语“含杂原子”是指一个或多个碳原子被除碳外的原子,例如氮、氧、硫、磷、硼或硅置换的分子或分子片段。类似地,术语“杂烷基”是指含杂原子的烷基取代基,术语“杂环基”是指含杂原子的环状取代基,术语“杂芳基”是指含杂原子的芳基取代基等。当术语“含杂原子”出现在一组可能的含杂原子基团之前时,预期所述术语适用于所述组的每个成员。也就是说,短语“含杂原子的烷基、烯基及炔基”应理解为“含杂原子的烷基、含杂原子的烯基及含杂原子的炔基”。

[0079] “烃基”是指含有1至约50个碳原子,特定地含有1至约24个碳原子,最特定地含有1至约16个碳原子的烃基,包含支链或非支链、饱和或不饱和物种,如烷基、烯基、芳基等。术语“低碳数烃基”是指具有一至六个碳原子,特定地具有一至四个碳原子的烃基。“被取代的烃基”是指被一个或多个取代基取代的烃基,并且术语“含杂原子的烃基”和“杂烃基”是指至少一个碳原子被杂原子置换的烃基。

[0080] 如在前述一些定义中所提到的,在“被取代的烃基”、“被取代的芳基”、“被取代的烷基”、“被取代的烯基”等中的“被取代的”意思指在烃基、亚烃基、烷基、烯基、芳基或其它部分中,结合至碳原子的至少一个氢原子被一个或多个取代基置换,所述取代基是如羟基、烷氧基、烷硫基、膦基、氨基、卤代、硅烷基等官能团。当术语“被取代的”出现在一组可能被取代的基团之前时,预期所述术语适用于所述组的每个成员。也就是说,短语“被取代的烷基、烯基及炔基”应理解为“被取代的烷基、被取代的烯基及被取代的炔基”。类似地,“任选取代的烷基、烯基及炔基”应理解为“任选取代的烷基、任选取代的烯基及任选取代的炔基”。

[0081] 如在“二价烃基”、“二价烷基”、“二价芳基”等中的“二价”意思指烃基、烷基、芳基或其它部分在两点处键结至原子、分子或部分,并且所述两个键结点是共价键。术语“芳香基”是以其常见意义使用,包含跨如环周围的多个键基本上离域的不饱和度。

[0082] 如本文所使用,术语“硅烷基”是指 $-\text{SiZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$ 基团,其中 Z^1 、 Z^2 及 Z^3 各自独立地选自以下组成的组:氢基及任选取代的烷基、烯基、炔基、含杂原子的烷基、含杂原子的烯基、含杂原子的炔基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、氨基、硅烷基及其组合。

[0083] 如本文所使用,术语“硼基”是指 $-\text{BZ}^1\text{Z}^2$ 基团,其中 Z^1 和 Z^2 各自如上文所定义。

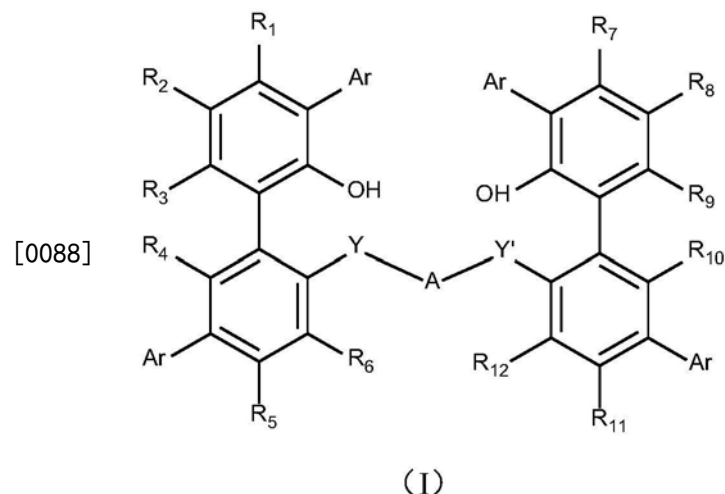
[0084] 如本文所使用,术语“膦基”是指基团 $-\text{PZ}^1\text{Z}^2$,其中 Z^1 和 Z^2 各自如上文所定义。如本文所使用,术语“膦”是指基团 $\text{PZ}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$,其中 Z^1 、 Z^2 及 Z^3 各自如上文所定义。术语“氨基”在本文中用以指基团 $-\text{NZ}^1\text{Z}^2$,其中 Z^1 和 Z^2 各自如上文所定义。术语“胺”在本文中用以指基团

$NZ^1Z^2Z^3$, 其中 Z^1 、 Z^2 及 Z^3 各自如上文所定义。

[0085] 术语“饱和”是指在如乙基、环己基、吡咯烷基等基团的原子之间没有双键和三键。术语“不饱和”是指在如乙烯基、乙炔基、噁唑啉基、环己烯基、乙酰基等基团的原子之间存在一个或多个双键和三键。

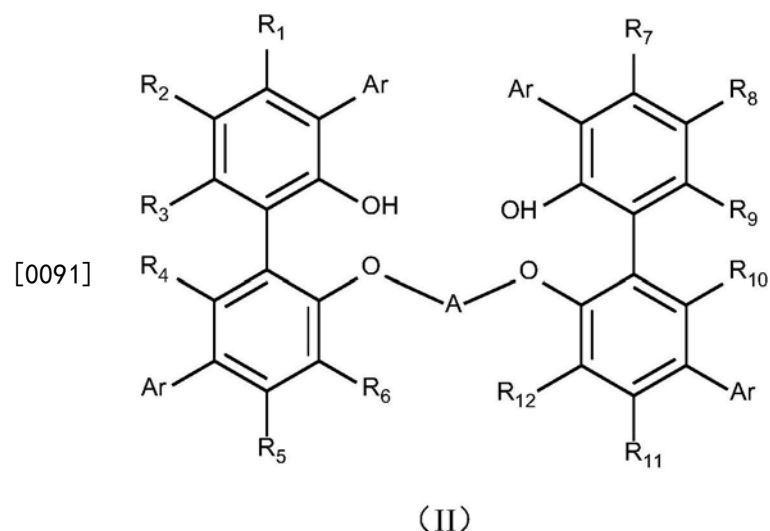
[0086] 本文所使用的其它缩写包含：“iPr”是指异丙基；“tBu”是指叔丁基；“Me”是指甲基；“Et”是指乙基；以及“Ph”是指苯基。

[0087] 本文所公开的桥联接芳香基配位体具有以下通式(I)：



[0089] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自独立地选自由以下组成的组：氢基、卤基、任选取代的烃基、含杂原子的任选取代的烃基、烷氧基、芳氧基、硅烷基、硼基、二烷基氨基、烷硫基、芳硫基及硒基；任选两个或更多个R基团能够组合在一起形成环结构，并且所述环结构在所述环中具有3至100个非氢原子；A是具有一至50个非氢原子的桥连基团；Y和Y'独立地选自O、S、 NR^a 及 PR^a ，其中 R^a 是任选取代的烃基；Ar独立地是任选取代的芳基或任选取代的杂芳基。

[0090] 所述配位体也可以具有下式(II)：



[0092] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自独立地选自由以下组成的组：氢基、卤基、任选取代的烃基、含杂原子的任选取代的烃基、烷氧基、芳氧基、硅烷基、硼基、二烷基氨基、烷硫基、芳硫基及硒基；任选两个或更多个R基团能够组合在一起形成环结构，并

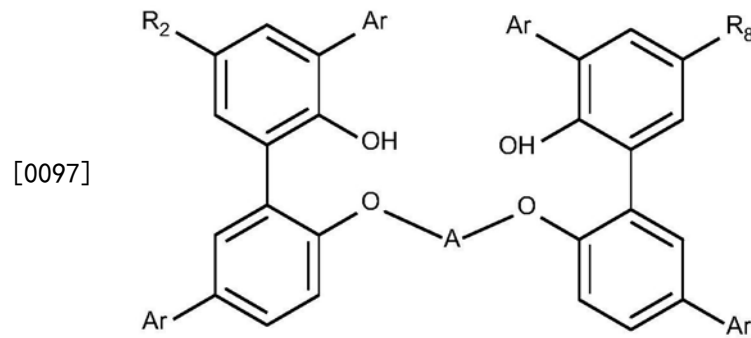
且所述环结构在所述环中具有3至100个非氢原子；A是具有一至50个非氢原子的桥连基团；Ar独立地是任选取代的芳基或任选取代的杂芳基。

[0093] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自可以是氢基或任选取代的烷基或芳基。 R^2 和 R^8 可以是任选取代的烷基并且 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自可以是氢基。

[0094] 桥连基团A可以是任选取代的烷基。

[0095] Ar可以是任选取代的苯基、萘基、联苯、蒽基、菲基或任选取代的噻吩、吡啶、异噻唑、吡唑、吡咯、咪唑等，或苯并稠合类似物。可取代基可以是烷基。

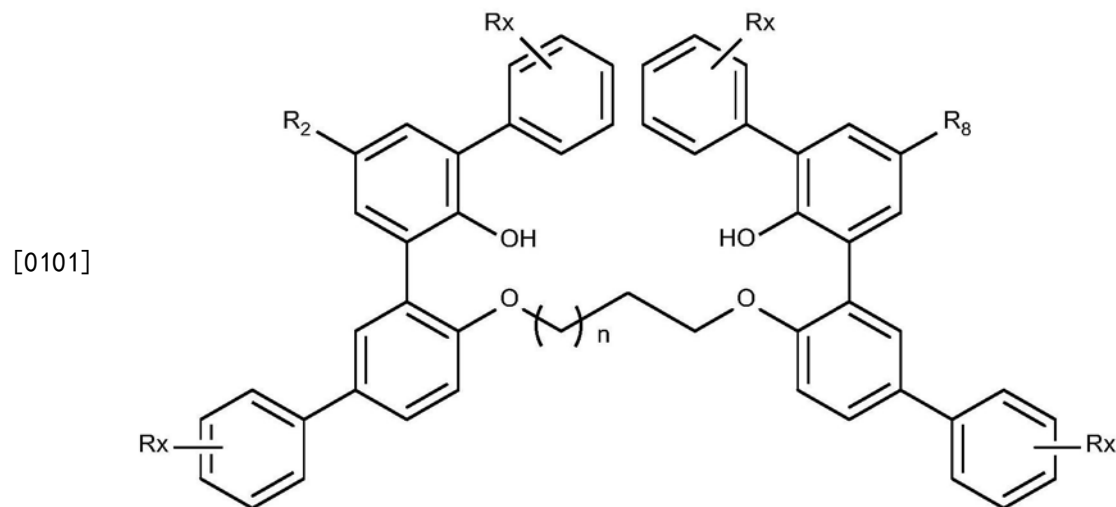
[0096] 配位体可以具有以下结构：



[0098] 其中Ar可以是任选取代的苯基、萘基、联苯、蒽基、菲基或任选取代的噻吩、吡啶、异噻唑、吡唑、吡咯、咪唑或苯并稠合类似物，并且桥连基团A是二价烷基。

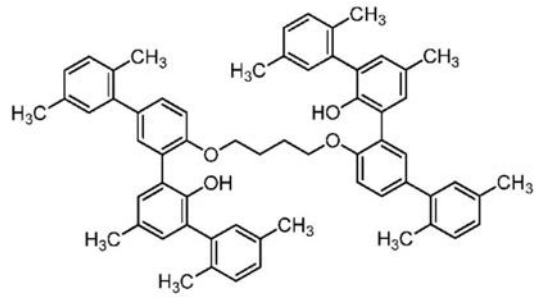
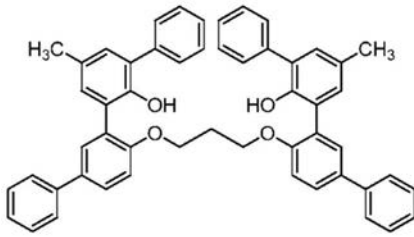
[0099] R_2 和 R_8 可以是任选取代的烷基。

[0100] 配位体可以具有以下结构：

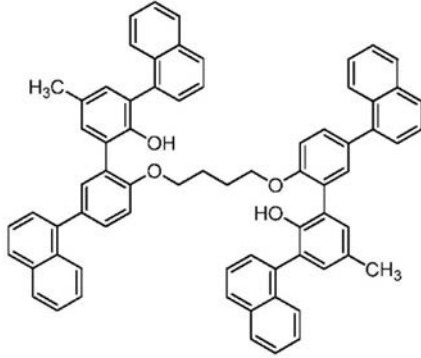


[0102] 其中 R_x 、 R_2 及 R_8 是烷基，并且 $n=0$ 至6。

[0103] 本文所公开的特定配位体包含：



[0104]

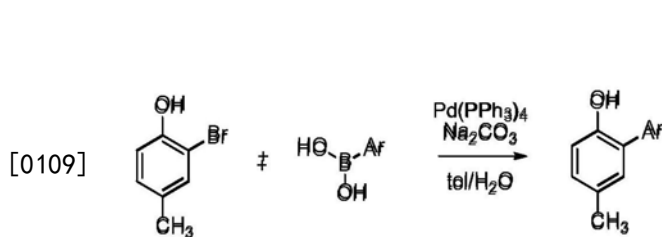


[0105] 配位体合成

[0106] 本文所公开的配位体可以通过多种方法制备。一般而言，配位体可以通过采用桥连苯基酚的四溴化及芳基偶合来制备。芳基偶合可以是铃木偶合和/或根岸偶合。

[0107] 本文所公开的方法的一个主要优势是用于获得配位体的反应步骤的数量较少。举例来说，所公开的配位体可以由溴酚通过三个或四个反应步骤制备。

[0108] W0 03/09162中公开的桥联接芳香基配位体合成方法经历了大量的合成步骤，使合成的时间和成本增加。W0 03/091162中公开的铃木偶合是针对受保护酚（THP、Bn、MOM等）进行，由于需要保护和脱除保护基而增加步骤。然而，鉴于这些反应中使用质子溶剂，假设游离酚不会干扰偶合。实际上，用溴甲酚和苯基硼酸进行铃木偶合是成功的并且具有高产率。另外，如下文所示，毫不费力地将其它硼酸与溴甲酚偶合：

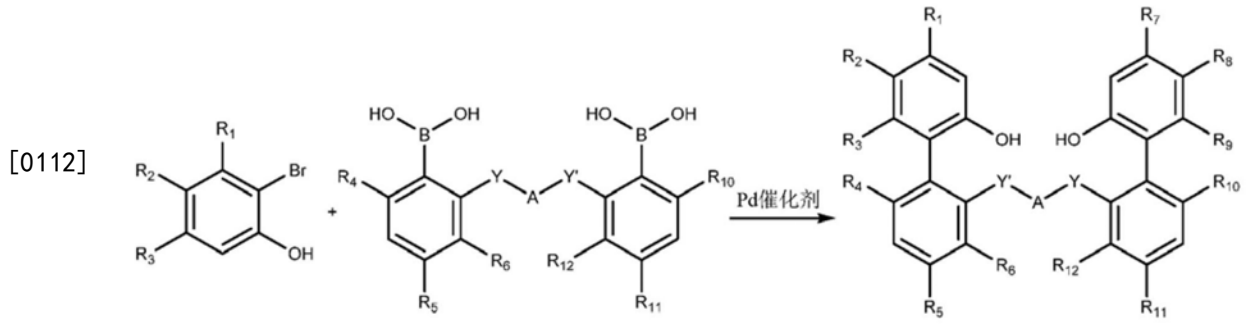


芳基	产率
苯基(1)	81%
2-甲基苯基(2)	75%
2,5-二甲基苯基(3)	75%
3,5-二甲基苯基(4)	80%
萘基(5)	77%
2-二甲基萘基*(6)	49%

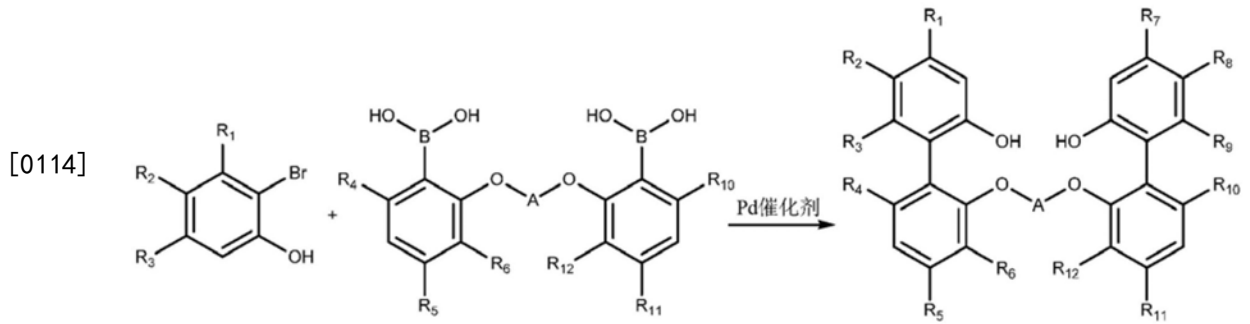
*频哪醇硼烷

[0110] 以下方案说明用于制备配位体的通用方法。

[0111] 方案1和2说明了溴化酚与桥连二硼酸的铃木偶合。

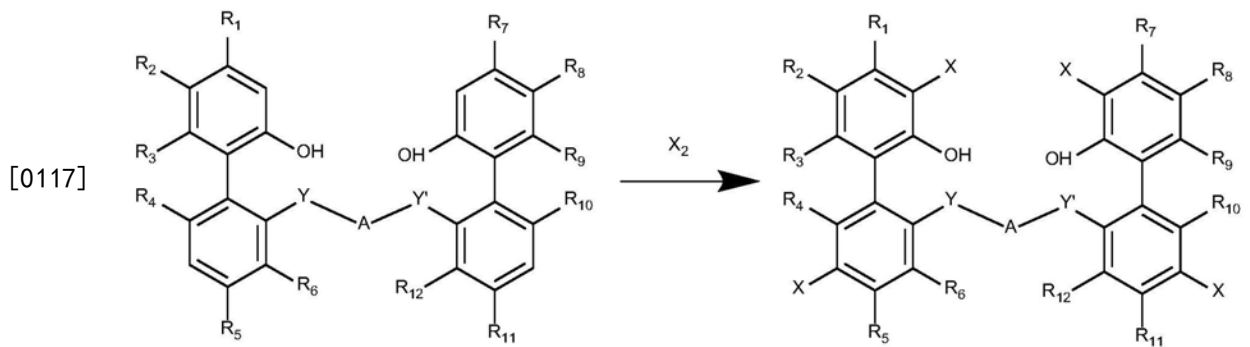


[0113] 方案1

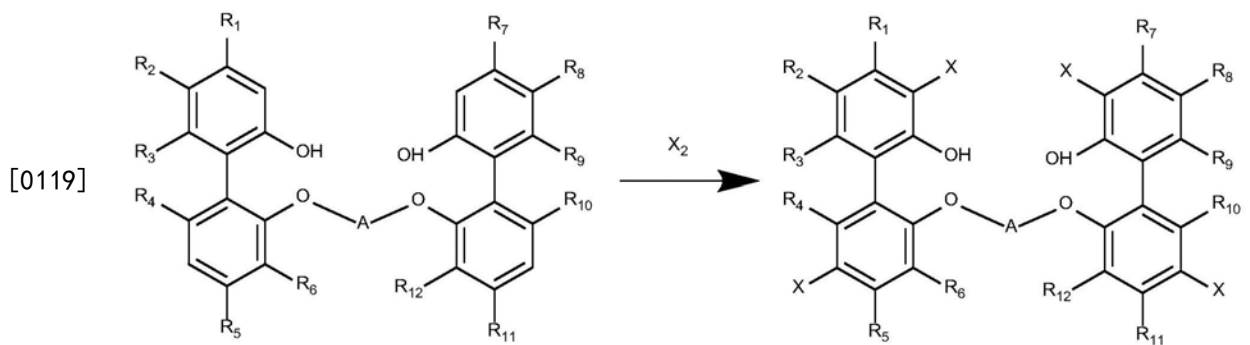


[0115] 方案2

[0116] 方案3和4说明了桥联接芳香基酚的四卤化。

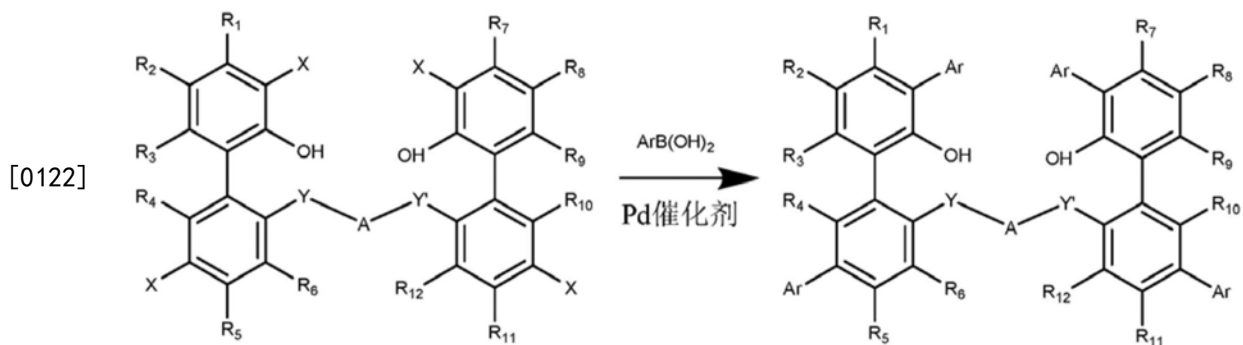


[0118] 方案3



[0120] 方案4

[0121] 方案5和6说明了四卤化酚与芳基硼酸的铃木偶合。



[0123] 方案5



[0125] 方案6

[0126] 在以上方法中的任一种中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及 R^{12} 各自可以独立地选自自由氢基及任选取代的烷基或芳基组成的组。

[0127] 在以上方法中的任一种中, Y和Y'可以是O。

[0128] 在以上方法中的任一种中, A可以选自自由以下组成的组:任选取代的二价烷基、烯基、炔基、杂烷基、杂烯基、杂炔基、碳环、杂环、芳基、杂芳基及硅烷基。

[0129] 在以上方法中的任一种中, A可以是任选取代的烷基。

[0130] 在以上方法中的任一种中, 钯催化剂可以包括钯磷化合物, 例如双(三叔丁基磷)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、四(三苯基磷)钯(0) ($\text{Pd}(\text{dppf})_2$)、双[1,2-双(二苯基磷基)乙烷]钯(0) ($\text{Pd}(\text{dppf})$)、1,1'-双(二苯基磷基)二茂铁钯及(2,2'-双(二苯基磷基)-1,1'-联萘)钯($\text{Pd}(\text{BINAP})$)。

[0131] 在以上方法中的任一种中, 钯催化剂可以包括钯化合物及一种或多种磷。例如, 三(二亚苄基丙酮)二钯(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) 和 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 以及一种或多种磷化合物。

[0132] 在以上方法中的任一种中, X可以是溴代或氯代。卤素源可以是溴或氯。

[0133] 在以上方法中的任一种中, Ar-硼化合物可以是任选取代的芳基硼酸或任选取代的杂芳基硼酸。

[0134] 在以上方法中的任一种中, Ar-硼化合物可以是任选取代的芳基硼酸酯或任选取代的杂芳基硼酸酯。

[0135] 在以上方法中的任一种中, Ar-硼化合物可以是任选取代的芳基三氟硼酸酯或任选取代的杂芳基三氟硼酸酯。

[0136] 在以上方法中的任一种中, Ar-硼化合物可以是任选取代的芳基硼烷或任选取代的杂芳基硼烷。

[0137] 在以上方法中的任一种中, 碱可以与钯催化剂一起使用。

[0138] 在以上方法中的任一种中,碱可以包括碱金属碳酸盐、碱金属磷酸盐、碱金属氢氧化物、碱金属醇盐或胺。

[0139] 碱可以包括碳酸钠或碳酸钾或者磷酸钠或磷酸钾。

[0140] 在说明性实施例中并参看图1中的结构及图3中的反应方案:用正丁基锂,随后硼酸三甲酯且接着HCl处理1,3-双(2-溴苯氧基)丙烷,得到(丙-1,3-二基双氧基)双(2,1-亚苯基)二硼酸(9)。将二硼酸、2-溴甲酚、SPhos及磷酸钾溶解于脱气的THF和水中,接着在环境温度下搅拌过夜,得到2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))双(5-甲基-[1,1'-联苯]-2-酚)(10)。将二酚化合物(10)溶解于二氯甲烷中并用溴处理。用饱和碳酸氢钠淬灭反应,得到6',6''-(丙-1,3-二基双氧基)双(3,3'-二溴-5-甲基-[1,1'-联苯]-2-酚)(11)。将溴化的化合物与苯基硼酸、SPhos及磷酸钾组合于THF/H₂O中,并在室温下搅拌混合物过夜,得到6'',6''''-(丙-1,3-二基双氧基)双(5'-甲基-[1,1':3',1'':3'',1''':3''']-对四联苯)-2'-酚(12)。

[0141] 图4和5说明了其它示例性反应方案。

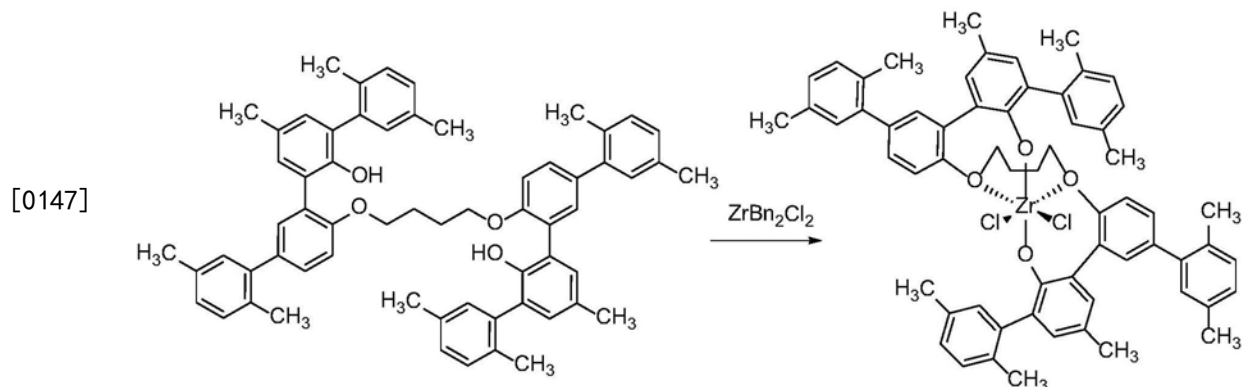
[0142] 催化剂化合物

[0143] 催化剂化合物可以通过任何适合的合成方法制备,并且合成方法对于本公开并不重要。一种制备本公开的催化剂化合物的有用方法是使适合的金属化合物,例如具有可置换的阴离子配位体的化合物与本公开的桥联接芳香基配位体反应。适合金属化合物的非限制性实例包含有机金属化合物、金属卤化物、磺酸盐、羧酸盐、磷酸盐、有机硼酸盐(包括含氟有机硼酸盐及其它亚类)、乙酰丙酮酸盐、硫化物、硫酸盐、四氟硼酸盐、硝酸盐、高氯酸盐、酚盐、醇盐、硅酸盐、砷酸盐、硼氢化物、环烷酸盐、环辛二烯、二烯偶联的络合物、硫氰酸盐、氰酸盐及金属氰化物。金属化合物可以是有机金属化合物或金属卤化物。金属化合物可以是有机金属化合物。

[0144] 有机金属化合物的金属可以选自第1族至第16族,或是选自第3族至第13族元素及镧系元素的过渡金属。金属可以选自第3族至第7族元素。金属可以是第4族金属,即钛、锆或铪。

[0145] 金属化合物可以是例如烃基金属,如:烷基金属、芳基金属、芳基烷基金属;硅烷烃基金属;金属二烯、金属酰胺;或金属磷化物。金属化合物可以是烃基锆或铪。过渡金属化合物可以是芳基烷基锆。

[0146] 示例性反应显示如下:



[0148] 有用并且优选的金属化合物的实例包含:

[0149] (i) 四甲基锆、四乙基锆、(η⁴-1,4-二苯基-1,3-丁二烯)双(三乙基膦)二氯化锆及

(η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯)双(三正丙基膦)二氯化锆、四[三甲基硅烷基甲基]锆、四[二甲基氨基]锆、二氯二苯甲基锆、氯三苯甲基锆、三氯苯甲基锆、双[二甲基氨基]双[苯甲基]锆及四苯甲基锆；

[0150] (ii) 四甲基钛、四乙基钛、(η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯)双(三乙基膦)二氯化钛及(η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯)双(三正丙基膦)二氯化钛、四[三甲基硅烷基甲基]钛、四[二甲基氨基]钛、二氯二苯甲基钛、氯三苯甲基钛、三氯苯甲基钛、双[二甲基氨基]双[苯甲基]钛及四苯甲基钛；以及

[0151] (iii) 四甲基铅、四乙基铅、(η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯)双(三乙基膦)二氯化铅及(η^4 -1,4-二苯基-1,3-丁二烯)双(三正丙基膦)二氯化铅、四[三甲基硅烷基甲基]铅、四[二甲基氨基]铅、二氯二苯甲基铅、氯三苯甲基铅、三氯苯甲基铅、双[二甲基氨基]双[苯甲基]铅及四苯甲基铅。

[0152] 催化剂及负载型催化剂组合物

[0153] 本文公开的催化剂组合物可以包括一种或多种如本文所公开的催化剂化合物及一种或多种如本文所公开的活化剂。

[0154] 本文所公开的负载型催化剂组合物可以包括一或多种如本文所公开的载体、一种或多种如本文所公开的催化剂化合物及一种或多种如本文所公开的活化剂。

[0155] 催化剂组合物及负载型催化剂组合物可以包括一种或多种如上文所公开的催化剂化合物以及另一催化剂化合物，如茂金属催化剂化合物或含第V族原子的催化剂化合物。适合的其它催化剂化合物包含但不限于：

[0156] (五甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ，

[0157] (四甲基环戊二烯基)(丙基环戊二烯基) MX_2 ，

[0158] (四甲基环戊二烯基)(丁基环戊二烯基) MX_2 ，

[0159] Me_2Si (茚基) $_2\text{MX}_2$ ，

[0160] Me_2Si (四氢茚基) $_2\text{MX}_2$ ，

[0161] (正丙基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$ ，

[0162] (正丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$ ，

[0163] (1-甲基,3-丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$ ，

[0164] $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{苯基}))_2\text{MX}_2$ ，

[0165] $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(2,3,4,5,6\text{-Me}_5\text{苯基}))_2\text{MX}_2$ ，

[0166] (丙基环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基) MX_2 ，

[0167] (丁基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$ ，

[0168] (丙基环戊二烯基) $_2\text{MX}_2$ ，及其混合物，

[0169] 其中M是Zr或Hf，并且X选自F、Cl、Br、I、Me、苯甲基、 CH_2SiMe_3 以及 C_1 至 C_5 烷基或烯基。

[0170] 负载型催化剂组合物可以呈基本上干燥的粉末形式或呈在至少一种液体媒剂中的浆液形式。液体媒剂的非限制性实例包含矿物油、芳香烃或脂肪烃。

[0171] 活化剂化合物

[0172] 活化剂在广义上定义为增加过渡金属化合物使如烯烃等不饱和单体低聚合或聚合的速率的任何试剂组合。可以通过足以允许配位或阳离子低聚合和/或聚合的任何方式

活化催化剂化合物以用于低聚合和/或聚合催化。

[0173] 另外,活化剂可以是路易斯碱(Lewis-base),例如乙醚、二甲醚、乙醇或甲醇。可以使用的其它活化剂包含WO 98/07515中描述的那些,如三(2,2',2''-九氟联苯)氟铝酸盐。

[0174] 可以使用活化剂的组合。举例来说,可以组合使用铝氧烷和离子化活化剂,参见例如EP-B1 0 573 120、WO 94/07928和WO 95/14044以及美国专利第5,153,157号和第5,453,410号。WO 98/09996描述用高氯酸盐、高碘酸盐以及碘酸盐(包含其水合物)活化茂金属催化剂化合物。WO 98/30602和WO 98/30603描述使用(2,2'-双苯基-二-三甲基硅酸)锂·4THF作为茂金属催化剂化合物的活化剂。WO 99/18135描述使用有机硼-铝活化剂。EP-B1-0 781 299描述使用硅烷鎓盐(silylium)与非配位相容阴离子的组合。WO 2007/024773提出使用活化剂-载体,所述活化剂-载体可以包括经化学处理的固体氧化物、粘土矿物质、硅酸盐矿物质或其任何组合。此外,还涵盖如使用辐射(参见EP-B1-0 615 981)、电化学氧化等活化方法作为实现使中性茂金属催化剂化合物或前驱物变为能够聚合烯烃的茂金属阳离子的目的的活化方法。例如,美国专利第5,849,852号、第5,859,653号及第5,869,723号以及PCT WO 98/32775中描述了用于活化茂金属催化剂化合物的其它活化剂或方法。

[0175] 铝氧烷也可以在催化剂组合中用作活化剂。铝氧烷一般是含有--Al(R)--O--亚单元的低聚化合物,其中R是烷基。铝氧烷的实例包含甲基铝氧烷(MAO)、改性的甲基铝氧烷(MMAO)、乙基铝氧烷以及异丁基铝氧烷。烷基铝氧烷和改性的烷基铝氧烷适用作催化剂活化剂,尤其是当可夺取配位体是卤化物时。还可以使用不同铝氧烷和改性的铝氧烷的混合物。有关进一步描述,参见美国专利第4,665,208号、第4,952,540号、第5,041,584号、第5,091,352号、第5,206,199号、第5,204,419号、第4,874,734号、第4,924,018号、第4,908,463号、第4,968,827号、第5,329,032号、第5,248,801号、第5,235,081号、第5,157,137号、第5,103,031号以及EP 0 561 476 A1、EP 0 279 586 B1、EP 0 516 476 A、EP 0 594 218 A1及WO 94/10180。

[0176] 可以通过水解对应的三烷基铝化合物产生铝氧烷。可以通过水解三甲基铝和更高级三烷基铝(如三异丁基铝)产生MMAO。MMAO一般更易溶于脂肪族溶剂中并且在储存期间更稳定。存在多种用于制备铝氧烷及改性的铝氧烷的方法,其非限制性实例描述于例如以下中:美国专利第4,665,208号、第4,952,540号、第5,091,352号、第5,206,199号、第5,204,419号、第4,874,734号、第4,924,018号、第4,908,463号、第4,968,827号、第5,308,815号、第5,329,032号、第5,248,801号、第5,235,081号、第5,157,137号、第5,103,031号、第5,391,793号、第5,391,529号、第5,693,838号、第5,731,253号、第5,731,451号、第5,744,656号、第5,847,177号、第5,854,166号、第5,856,256号及第5,939,346号,以及欧洲公开EP-A-0 561 476、EP-B1-0 279 586、EP-A-0 594-218及EP-B1-0 586 665、WO 94/10180和WO 99/15534中。可以使用目测透明的甲基铝氧烷。可以过滤混浊或胶凝的铝氧烷以产生澄清溶液或者可以从混浊溶液倾析出澄清铝氧烷。另一种铝氧烷是3A型改性甲基铝氧烷(MMAO)助催化剂(以商标名3A型改性甲基铝氧烷(Modified Methylalumoxane type 3A)购自Akzo Chemicals, Inc.,其公开于美国专利第5,041,584号中)。

[0177] 还可以使用离子化或化学计量的活化剂(中性或离子性),如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼、三全氟苯基硼类金属前驱物或三全氟萘基硼类金属前驱物、多卤化杂硼烷阴离子(参见例如,WO 98/43983)、硼酸(参见例如,美国专利第5,942,459号)或其组合。中性或

离子性活化剂可以单独或与铝氧烷或改性的铝氧烷活化剂组合使用。

[0178] 中性化学计量活化剂的实例可以包含三取代的硼、碲、铝、镓及铟或其混合物。三个取代基可以各自独立地选自下组：烷基、烯基、卤素、被取代的烷基、芳基、芳基卤基、烷氧基及卤基。三个取代基可以独立地选自下组：卤素、单环或多环(包含被卤代的)芳基、烷基和烯基化合物及其混合物；或具有1至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷基、具有1至20个碳原子的烷氧基及具有3至20个碳原子的芳基(包含被取代的芳基)。或者，三个基团是具有1到4个碳基团的烷基、苯基、萘基或其混合物。三个基团可以是卤化的芳基，例如氟化的芳基。在又其它说明性实例中，中性化学计量活化剂是三全氟苯基硼或三全氟萘基硼。

[0179] 离子性化学计量活化剂化合物可以含有活性质子，或与离子化的化合物的其余离子相联但不配位，或仅松散地配位的一些其它阳离子。此类化合物及类似物描述于例如以下中：欧洲公开EP-A-0 570 982、EP-A-0 520 732、EP-A-0 495 375、EP-B1-0 500 944、EP-A-0 277 003及EP-A-0 277 004，以及美国专利第5,153,157号、第5,198,401号、第5,066,741号、第5,206,197号、第5,241,025号、第5,384,299号及第5,502,124号中。

[0180] 载体

[0181] 上文所描述的催化剂化合物可以使用本领域中众所周知或如下文所描述的载体方法之一与一种或多种载体组合。举例来说，催化剂化合物可以呈负载形式，如沉积于载体上、与载体接触，或并入载体内、吸附或吸收于载体中或载体上使用。

[0182] 如本文所使用，术语“载体”是指包括第2族、第3族、第4族、第5族、第13族以及第14族氧化物和氯化物的化合物。适合载体包括例如二氧化硅、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱石、页硅酸盐、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-铬、二氧化硅-二氧化钛、氯化镁、石墨、氧化镁、二氧化钛、氧化锆、蒙脱石、页硅酸盐等。

[0183] 载体的平均粒径可以在约0.1 μm 至约500 μm ，或约1 μm 至约200 μm ，或约1 μm 至约50 μm ，或约5 μm 至约50 μm 范围内。

[0184] 载体的平均孔径可以在约10 \AA 至约1000 \AA ，或约50 \AA 至约500 \AA ，或75 \AA 至约350 \AA 范围内。

[0185] 载体的表面积可以在约10 m^2/g 至约700 m^2/g ，或约50 m^2/g 至约500 m^2/g ，或约100 m^2/g 至约400 m^2/g 范围内。

[0186] 载体的孔隙体积可以在约0.1cc/g至约4.0cc/g，或约0.5cc/g至约3.5cc/g，或约0.8cc/g至约3.0cc/g范围内。

[0187] 载体，如无机氧化物的表面积可以在约10 m^2/g 到约700 m^2/g 范围内，孔隙体积在约0.1cc/g至约4.0cc/g范围内，并且平均粒径在约1 μm 至约500 μm 范围内。或者，载体的表面积可以在约50 m^2/g 至约500 m^2/g 范围内，孔隙体积是约0.5cc/g到约3.5cc/g，并且平均粒径是约10 μm 到约200 μm 。载体的表面积可以在约100 m^2/g 至约400 m^2/g 范围内，孔隙体积在约0.8cc/g至约3.0cc/g，并且平均粒度是约5 μm 至约100 μm 。

[0188] 催化剂化合物可以连同活化剂一起负载于相同或分开的载体上，或活化剂可以呈未负载的形式使用，或可以沉积在与负载型催化剂化合物不同的载体上。

[0189] 本领域中存在用于负载聚合催化剂化合物的各种其它方法。举例来说，催化剂化合物可以含有聚合物结合配位体，如例如美国专利第5,473,202号和第5,770,755号中所描

述;催化剂可以喷雾干燥,如例如美国专利第5,648,310号中所描述;与催化剂一起使用的载体可以被官能化,如欧洲公开EP-A-0 802 203中所描述;或选择至少一个取代基或离去基团,如美国专利第5,688,880号中所描述。

[0190] 聚合方法

[0191] 聚合方法可以包含溶液、气相、浆液相以及高压方法或其组合。在说明性实施例中,提供其中至少一种是乙烯或丙烯的一种或多种烯烃的气相或浆液相聚合。任选地,反应器是气相流化床聚合反应器。

[0192] 如上文描述的催化剂组合物或负载型催化剂组合物适用于在广泛的温度和压力范围进行的任何预聚合和/或聚合方法。温度可以在-60℃至约280℃、50℃至约200℃、60℃至120℃、70℃至100℃或80℃至95℃范围内。

[0193] 本发明的方法可以针对一种或多种具有2至30个碳原子,优选地2至12个碳原子,并且更优选地2至8个碳原子的烯烃单体的溶液、高压、浆液或气相聚合方法。所述方法尤其非常适合于两种或更多种烯烃或共聚单体,如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等的聚合。

[0194] 可用于本发明方法中的其它烯烃包含烯系不饱和单体、具有4至18个碳原子的二烯烃、共轭或非共轭二烯、多烯、乙烯基单体及环烯烃。有用的单体可以包含但不限于,降冰片烯、降冰片二烯、异丁烯、异戊二烯、乙烯基苯并环丁烷、苯乙烯、烷基取代的苯乙烯、亚乙基降冰片烯、二环戊二烯及环戊烯。在本发明方法的说明性实施例中,制造乙烯的共聚物,其中使具有至少一个含4至15个碳原子,优选地4至12个碳原子,并且最优选地4至8个碳原子的 α -烯烃的共聚单体与乙烯以气相方法聚合。在本发明方法的另一实施例中,乙烯或丙烯与至少两种不同的共聚单体(任选地其中之一可以是二烯)聚合以形成三元共聚物。

[0195] 本发明方法可以针对用于使丙烯单独或与一种或多种包含乙烯的其它单体和/或具有4至12个碳原子的其它烯烃聚合的聚合方法,尤其是气相或浆液相方法。聚合方法可以包括使乙烯及任选地 α -烯烃与一种或多种如上文描述的催化剂组合物或负载型催化剂组合物在反应器中在聚合条件下接触以产生乙烯聚合物或共聚物。

[0196] 适合的气相聚合方法描述于例如美国专利第4,543,399号、第4,588,790号、第5,028,670号、第5,317,036号、第5,352,749号、第5,405,922号、第5,436,304号、第5,453,471号、第5,462,999号、第5,616,661号、第5,668,228号、第5,627,242号、第5,665,818号及第5,677,375号,以及欧洲公开EP-A-0 794 200、EP-A-0 802 202、EP-A2 0 891 990及EP-B-634 421中。

[0197] 浆液聚合方法一般使用在约1至约50个大气压和甚至更高范围内的压力,以及在0℃至约120℃范围内的温度。在浆液聚合中,在添加了乙烯和共聚单体以及通常氢气和催化剂的液体聚合稀释介质中形成固体、颗粒聚合物的悬浮液。间歇地或连续地从反应器移出包含稀释剂的悬浮液,其中挥发性组分从聚合物分离并且任选地在蒸馏之后再循环到反应器中。用于聚合介质中的液体稀释剂典型地是具有3至7个碳原子的烷烃,优选地是支链烷烃。使用的介质应在聚合条件下是液体并且呈相对惰性。当使用丙烷介质时,所述方法必须在反应稀释剂临界温度和压力以上操作。优选地,使用己烷或异丁烷介质。

[0198] 优选的聚合方法称为粒子形式聚合,或浆液方法,其中温度保持低于聚合物变成溶液的温度。此类技术是本领域中众所周知的,并且描述于例如美国专利第3,248,179号

中。其它浆液方法包含采用环管反应器的那些以及使用串联、并联或其组合的多个搅拌反应器的那些。浆液方法的非限制性实例包含连续环管或搅拌槽方法。另外,浆液方法的其它实例描述于美国专利第4,613,484号中。溶液方法的实例描述于美国专利第4,271,060号、第5,001,205号、第5,236,998号及第5,589,555号中。

[0199] 实例

[0200] 应理解,虽然已结合特定实施例描述本公开,但是前述描述旨在说明而非限制本公开的范围。其它方面、优势以及修改对于本公开所属领域的技术人员来说将是显而易见的。因此,阐述以下实例以便向本领域的技术人员提供对如何制备和使用所公开的组物的完整公开和描述,并且以下实例并不打算限制本公开的范围。

[0201] 综述:除非另外指出,否则所有试剂都是购自商品供应商并且按原样使用。分析型薄层色谱(TLC)是在预涂有荧光指示剂的Selecto Plates(200 μ m)上进行。使用紫外光(254nm)实现观测。快速柱色谱是用Sigma Aldrich硅胶60 \AA (70-230目)进行。NMR谱记录于Bruker 400NMR上并且化学位移是参照残留溶剂峰(CDCl_3 :对于 ^1H 是7.27ppm,对于 ^{13}C 是77.29ppm; C_6D_6 :对于 ^1H 是7.15ppm,对于 ^{13}C 是77.39ppm)。报导的熔点未经过校正。缩写:SPhos—氯(2-二环己基磷基-2',6'-二甲氧基-1,1'-联苯)[2-(2'-氨基-1,1'-联苯)]钼(II);PTSA—对甲苯磺酸。

[0202] 铃木偶合的通用程序:在适当大小的烧瓶中,将2-溴-对甲酚(1当量)、芳基硼酸(1.5当量)及四-三苯基磷钼(0.02当量)溶解于脱气的甲苯中以制备甲酚的0.2M溶液。添加碳酸钠(4当量)于脱气的 $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH}$ (4:1)中的2M溶液并使混合物回流直至完成(通常过夜)。冷却反应物并分离各层。用乙酸乙酯萃取水层两次并用盐水洗涤合并的有机层,经 MgSO_4 或 Na_2SO_4 干燥,过滤并在减压下浓缩。

[0203] 5-甲基-[1,1'-联苯]-2-酚(1):使用以上通用程序,通过柱色谱法分离出白色固体,产率81%: ^1H NMR(400MHz, C_6D_6 , δ):2.10(s,3H),6.69(m,3H),7.12(m,2H),7.15(m,1H),7.35(m,2H)。

[0204] 2',5-二甲基-[1,1'-联苯]-2-酚(2):使用以上通用程序,通过柱色谱法(30:70丙酮:异己烷)分离出白色固体,产率75%: $R_f=0.25$ (30:70丙酮:异己烷); ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , δ):2.20(s,3H),2.33(s,3H),4.65(br s,1H),6.70(d, $J=6.8\text{Hz}$,1H),6.94(s,1H),7.10(m,1H),7.33(m,4H)。

[0205] 3',5,5'-三甲基-[1,1'-联苯]-2-酚(3):使用以上通用程序,通过柱色谱法(30:70丙酮:异己烷)分离出白色固体,产率75%: $R_f=0.32$ (20:80丙酮:异己烷); ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , δ):2.34(s,3H),2.41(s,6H),5.19(br s,1H),6.91(d, $J=8.4\text{Hz}$,1H),7.08(m,5H)。

[0206] 2',5,5'-三甲基-[1,1'-联苯]-2-酚(4):使用以上通用程序,通过柱色谱法(10%丙酮/异己烷)分离出白色固体,产率80%: $R_f=0.26$ (10:90丙酮:异己烷); ^1H NMR(400MHz, CDCl_3 , δ):2.15(s,3H),2.32(s,3H),2.36(s,3H),4.66(br s,1H),6.89(d, $J=8.4\text{Hz}$,1H),6.93(m,1H),7.07(m,2H),7.21(m,1H),7.26(m,1H)。

[0207] 4-甲基-2-(萘-1-基)苯酚(5):使用以上通用程序,通过柱色谱法(30%丙酮:异己烷)分离出呈浅黄色油状的产物,产率77%: ^1H NMR(500MHz, CDCl_3 , δ):2.37(s,3H),4.67(s,1H),6.98(d, $J=9\text{Hz}$,1H),7.09(s,1H),7.09(m,1H),7.56(m,4H),7.70(d, $J=8\text{Hz}$,1H),7.93

(m, 2H); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3 , δ): 20.8, 115.6, 126.0-134.5 (14C), 151.2; IR (cm^{-1}): 3519, 3045, 2920, 1590, 1496, 1333, 1276, 1183, 781。

[0208] 4-甲基-2-(2-甲基萘-1-基)苯酚(6): 遵循以上通用程序, 用2-甲基萘基频哪醇硼烷代替芳基硼酸, 通过硅胶色谱法(10%丙酮/异己烷)纯化得到呈浅黄色油状的产物, 产率49%, 静置后固化。 $R_f=0.32$ (30:70丙酮:异己烷); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ): 2.29 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 4.42 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 7.00 (d, $J=4.0\text{Hz}$, 1H), 7.19 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.44 (m, 4H), 7.86 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3 , δ): 20.7, 20.8, 115.4, 125.0, 125.5, 125.8, 126.8, 128.2, 128.7, 129.0, 130.1, 130.2, 131.5, 131.6, 132.5, 133.2, 135.8, 151.1; IR (cm^{-1}): 3498, 3426, 3050, 2922, 2860, 1617, 1594, 1497, 1335, 1275, 1228, 1188, 814。

[0209] 3-溴-3',5,5'-三甲基-[1,1'-联苯]-2-酚(7): 将酚(3) (1g, 4.7mmol) 溶解于二氯甲烷中并冷却至 -35°C 。缓慢添加溴(0.3mL, 5.6mmol) 并在环境温度下搅拌溶液过夜。用饱和碳酸氢钠溶液淬灭反应并用二氯甲烷萃取3次。用偏亚硫酸氢钠和盐水洗涤合并的有机部分, 接着经 MgSO_4 干燥, 过滤并浓缩。 $R_f=0.30$ (10:90乙酸乙酯:异己烷); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ): 2.33 (s, 3H), 2.49 (s, 6H), 5.07 (br s, 1H), 6.87 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H), 7.03 (m, 2H), 7.19 (s, 2H); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3 , δ): 24.7 (2C), 25.2, 115.1, 127.4, 128.4, 129.1, 129.9, 130.3, 130.8, 131.6, 136.0, 139.4, 139.5, 150.3; IR (cm^{-1}): 3533, 2921, 1499, 1464, 1381, 1237, 1029, 814。

[0210] (丁-1,4-二基双(氧基))双(2,1-亚苯基)二硼酸(8): 向溶解于40mL THF中的1,4-双(2-溴苯氧基)丁烷(5g, 12.5mmol) 中添加正丁基锂(11mL, 2.5M)。冷搅拌略带红色的褐色溶液2小时。添加硼酸三甲酯(5.6mL, 50mmol), 溶液缓慢变成无色并在环境温度下搅拌过夜。用浓HCl淬灭反应并冷凝成白色固体。用乙醚洗涤固体, 得到二硼酸, 产率68%: ^1H NMR (400MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 1.92 (app br s, 4H), 4.10 (app br s, 4H), 6.93 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.00 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.36 (m, 2H), 7.55 (m, 2H), 7.72 (s, 4H)。

[0211] (丙-1,3-二基双氧基)双(2,1-亚苯基)二硼酸(9): 根据确定的程序制备1,3-双(2-溴苯氧基)丙烷(3.1g, 8mmol) 并将其溶解于10mL THF中, 接着冷却至 -70°C 。添加正丁基锂(6.4mL, 2.5M) 并搅拌深红色反应物1小时。添加硼酸三甲酯(3.5mL, 24mmol), 溶液缓慢变成无色并使其经1小时升温至环境温度。用10%HCl淬灭反应并用三份乙醚萃取。用盐水洗涤合并的有机层, 经 Na_2SO_4 干燥, 并浓缩。使产物在二氯甲烷中再结晶, 得到白色粉末: ^1H NMR (400MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 2.25 (m, 2H), 4.19 (m, 4H), 6.93 (m, 2H), 6.99 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.36 (m, 2H), 7.53 (m, 2H), 7.74 (m, 2H); ^{13}C NMR (100MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 28.7, 64.1, 65.0, 111.2 (2C), 114.5 (2C), 120.5, 120.6, 131.5 (2C), 138.4 (2C)。

[0212] 2',2''-(丙-1,3-二基双(氧基))双(5-甲基-[1,1'-联苯]-2-酚)(10): 将以上二硼酸(600mg, 1.89mmol)、2-溴甲酚(800mg, 4.2mmol)、SPhos(50mg, 0.07mmol)及磷酸钾(1.6g, 7.56mmol)溶解于脱气的THF和水中, 接着在环境温度下搅拌过夜。用4份乙醚萃取反应混合物并用盐水洗涤合并的有机层, 干燥(Na_2SO_4), 过滤并浓缩。柱色谱法(30%丙酮/异己烷洗脱剂)得到呈浅黄色油状的交叉偶合产物, 产率74%: $R_f=0.37$ (丙酮/异己烷30:70); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ): 2.11 (qn, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 2.33 (s, 6H), 4.10 (t, $J=6.0\text{Hz}$, 4H), 6.02 (s, 2H), 6.91 (m, 4H), 7.05 (m, 2H), 7.14 (m, 4H), 7.35 (m, 4H); ^{13}C NMR (100MHz,

CDCl_3, δ : 20.7 (2C) , 28.9, 65.8 (2C) , 113.5 (2C) , 117.0 (2C) , 122.6 (2C) , 126.0 (2C) , 127.7 (2C) , 129.4 (2C) , 129.9 (2C) , 130.1 (2C) , 131.8 (2C) , 132.4 (2C) , 151.5 (2C) , 154.9 (2C) ; IR (cm^{-1}) : 4307, 3028, 2923, 1597, 1499, 1445, 1270, 1229, 1113, 1054, 909, 818。

[0213] 6',6''-(丙-1,3-二基双氧基)双(3,3'-二溴-5-甲基-[1,1'-联苯]-2-酚)(11):将以上二酚化合物(620mg,1.38mmol)溶解于40mL二氯甲烷中。缓慢添加溴(0.178mL,3.47mmol)并在室温下搅拌反应1小时。用饱和碳酸氢钠淬灭反应,并且用偏亚硫酸氢钠和盐水洗涤有机层,接着干燥(Na_2SO_4),过滤并浓缩。使四溴化的化合物在乙醚中再结晶: ^1H NMR(400MHz, CDCl_3, δ):2.05(qn, $J=6.0\text{Hz}$, 2H), 2.23(s, 6H), 4.00(t, $J=6.0\text{Hz}$, 4H), 5.72(s, 2H), 6.81(d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 6.87(d, $J=4\text{Hz}$, 2H), 7.30(d, $J=4.0\text{Hz}$, 2H), 7.37(d, $J=4.0\text{Hz}$, 2H), 7.45(m, 2H); ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3, δ):20.5(2C), 28.6, 65.2(2C), 111.0(2C), 114.0(2C), 114.7(2C), 126.8(2C), 129.1(2C), 131.4(4C), 132.4(2C), 132.9(2C), 134.4(2C), 147.9(2C), 154.6(2C); IR(cm^{-1}):3500, 2924, 1588, 1472, 1387, 1280, 1234, 1127, 1085, 808。

[0214] 6'',6''''-(丙-1,3-二基双氧基)双(5'-甲基-[1,1':3',1'':3'',1'''-对联四苯]-2'-酚)(12):将以上溴化的化合物(420mg,0.55mmol)与苯基硼酸(304mg,2.49mmol)、SPhos(40mg,0.055mmol)及磷酸钾(583mg,2.75mmol)组合于40mL脱气的THF/ H_2O 中。在室温下搅拌混合物过夜,并且接着用2份乙醚萃取。用盐水洗涤合并的有机层,干燥(Na_2SO_4),过滤并浓缩。通过柱色谱纯化残余物,得到呈淡黄色固体状的苯基化产物:mp=82-89 $^\circ\text{C}$; $R_f=0.44$ (丙酮/异己烷30:70); ^1H NMR(400MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2, \delta$):2.17(m, 2H), 2.34(s, 6H), 4.18(t, $J=8.0\text{Hz}$, 4H), 5.8(s, 2H); ^{13}C NMR(100MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2, \delta$):20.8(2C), 29.4, 65.9(2C), 113.7(2C), 127.0-131.7(36C), 135.3(2C), 139.3(2C), 140.8(2C), 148.7(2C), 155.3(2C)。

[0215] Zr络合物(13):将以上二酚(200mg,0.268mmol)溶解于15mL甲苯中并冷却至-35 $^\circ\text{C}$ 。添加二氯化二苯甲基锆(105mg,0.268mmol)并且在60 $^\circ\text{C}$ 下加热反应物,直至形成沉淀(约3小时)。去除甲苯并用己烷洗涤固体,得到呈浅乳膏色粉末状的锆络合物: ^1H NMR(400MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2, \delta$):1.53(m, 2H), 2.34(s, 3H), 2.38(s, 3H), 3.76(m, 2H), 4.15(m, 2H), 7.14-7.89(m, 30H)。

[0216] 2',2''-(丁-1,4-二基双氧基)双(5-甲基-[1,1'-联苯]-2-酚)(14):将二硼酸(3g,9.1mmol)、2-溴甲酚(3.4g,18.1mmol)、SPhos(130mg,0.18mmol)及磷酸钾(7.7g,36mmol)溶解于200mL THF/ H_2O 中并在环境温度下搅拌过夜。分离各层并且用乙醚萃取水层两次。用10% HCl 和盐水洗涤合并的有机层,接着干燥(Na_2SO_4),过滤并且浓缩。通过硅胶柱色谱法(30%乙酸乙酯/异己烷)纯化褐色残余物,得到呈浅黄色油状的产物: ^1H NMR(400MHz, CDCl_3, δ):1.81(m, 4H), 2.31(s, 6H), 3.98(m, 4H), 6.22(s, 2H), 6.88(m, 4H), 7.03(m, 6H), 7.32(m, 4H); ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3, δ):20.8(2C), 25.9(2C), 69.3(2C), 113.5(2C), 117.4(2C), 122.6(2C), 126.4(2C), 128.1(2C), 129.3(2C), 130.0(2C), 130.2(2C), 131.9(2C), 132.7(2C), 151.7(2C), 155.0(2C); IR(cm^{-1}):3397, 3027, 2945, 1597, 1499, 1444, 1268, 1229, 1112, 818。

[0217] 6',6''-(丁-1,4-二基双(氧基))双(3,3'-二溴-5-甲基-[1,1'-联苯]-2-酚)(15):将以上二酚化合物(700mg,1.5mmol)和三乙胺(0.30mL,2.2mmol)溶解于10mL二氯甲烷中。缓慢添加溴(0.095mL,1.84mmol)并在室温下搅拌反应过夜。用饱和碳酸氢钠淬灭反

应,并且用偏亚硫酸氢钠和盐水洗涤有机层,接着干燥(Na_2SO_4),过滤并浓缩。所得白色粉末通过在乙醚中再结晶获得,产率95%: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ): 1.75 (m, 4H), 2.27 (s, 6H), 3.93 (m, 4H), 5.99 (s, 2H), 6.79 (d, $J=12.0\text{Hz}$, 2H), 6.94 (m, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.45 (m, 4H); ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3 , δ): 20.5 (2C), 25.8 (2C), 69.1 (2C), 111.3 (2C), 114.1 (2C), 114.8 (2C), 125.8 (2C), 129.4 (2C), 131.3 (2C), 131.5 (2C), 132.2 (2C), 132.9 (2C), 134.6 (2C), 148.0 (2C), 155.0 (2C)。

[0218] 6'', 6'''' - (丁-1,4-二基双氧基)双(2,2'',5,5',5'''-五甲基-[1,1':3',1'':3'',1'''-对联四苯]-2'-酚) (16): 将以上溴化的化合物(700mg, 0.908mmol)与2,5-二甲基苯基硼酸(613mg, 4.1mmol)、SPhos(64mg, 0.09mmol)及磷酸钾(1.5g, 7.2mmol)组合于80mL脱气的THF/ H_2O 中在室温下搅拌混合物过夜,并且接着用2份乙醚萃取。用盐水洗涤合并的有机层,干燥(Na_2SO_4),过滤并浓缩。通过柱色谱纯化残余物,得到呈淡黄色固体状的苯基化产物: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ): 1.83 (m, 4H), 2.16-2.36 (m, 30H), 4.03 (4H), 5.96 (s, 2H), 6.95 (m, 4H), 7.07 (m, 10H), 7.28 (m, 2H), 7.36 (m, 2H); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3 , δ): 20.4-23.5 (10C), 26.7 (2C), 69.8 (2C), 113.5 (2C), 118.2 (2C), 126.9-141.8 (42C), 149.2 (2C), 154.9 (2C); IR (cm^{-1}): 3539, 3384, 3015, 2920, 1609, 1493, 1461, 1382, 1228, 908, 811。

[0219] Zr络合物(17): 在-35°C下,向溶解于15mL甲苯中的化合物(16) (200mg, 0.23mmol)中添加二氯化二苯甲基锆(90mg, 0.23mmol)。在70°C下加热混合物3小时,接着浓缩得到油状物。在将所述油状物溶解于己烷中后,沉淀白色固体并用戊烷洗涤: ^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2 , δ): 1.41 (m, 4H), 2.26-2.47 (m, 30H), 4.13 (m, 2H), 4.54 (m, 2H), 5.95 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 7.30 (m, 22H)。

[0220] 6', 6'' - (丁-1,4-二基双氧基)双(5-甲基-3,3'-二(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-2-酚) (18): 将溴化的化合物(15) (400mg, 0.519mmol)与2-萘基硼酸(402mg, 2.3mmol)、四-三苯基磷钼(30mg, 0.025mmol)及碳酸钠(770mg, 7.26mmol)组合于20mL脱气的甲苯/ H_2O 中。在90°C下加热混合物过夜,并且接着用2份乙醚萃取。用盐水洗涤合并的有机层,干燥(Na_2SO_4),过滤并浓缩。通过柱色谱法(20%丙酮/异己烷)纯化残余物,得到呈白色粉末状的四萘基化产物,产率52%: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ): 1.9 (m, 4H), 2.31 (s, 6H), 4.04 (m, 4H), 7.00 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 7.50 (m, 16H), 7.62 (m, 2H), 7.91 (m, 10H), 8.03 (d, $J=12.4\text{Hz}$, 2H); ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3 , δ): 20.7 (2C), 23.1, 26.2, 69.3 (2C), 112.9 (2C), 125.6-134.4 (52C), 134.8 (2C), 137.1 (2C), 139.8 (2C), 149.3 (2C), 154.7 (2C); IR (cm^{-1}): 3393, 3043, 2950, 1710, 1600, 1497, 1465, 1226, 779。

[0221] Zr络合物(19): 将配位体(18) (200mg, 0.208mmol)溶解于15mL甲苯中并冷却至-35°C。添加二氯化二苯甲基锆(82mg, 0.208mmol)并且在90°C下加热反应物,直至形成沉淀(约3小时)。去除甲苯并用己烷洗涤固体,得到呈白色粉末状的锆络合物: ^1H NMR (500MHz, tol-d_8 , 90°C, δ): 1.64 (m, 4H), 2.12 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 3.72 (m, 4H), 5.51 (s, 1H), 6.78 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 7.06 (m, 2H), 7.30 (m, 19H), 7.64 (m, 10H), 7.87 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H), 8.06 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 2H)。

[0222] 有关负载催化剂的通用程序: 将典型地在15至30mg之间的锆络合物溶解于甲苯中并添加甲基铝氧烷溶液(MAO; Albemarle, 30wt%于甲苯中)。添加硅胶(在600°C下预处理的Grace-Davison 757)并搅拌浆液直至完全混合(约5分钟)。接着在真空下去除甲苯,得到自

由流动的干燥粉末。

[0223] 实验室聚合反应测试

[0224] 在惰性N₂气氛下,向2L高压釜中装入细粒状氯化钠。5g经甲基铝氧烷处理的二氧化硅通过在N₂推动下加压来添加至反应器中。反应器温度设定成85℃。反应器的组成具有氢气、1-己烯及乙烯,使得设定点反应器压力是220psig并设定1-己烯/乙烯摩尔比。将预先称取的在10至15mg之间的催化剂加压放入反应器中。反应器的压力设定点设定成220psig。将乙烯馈送至反应器中以维持此设定点。还将H₂和1-己烯馈送至反应器中,由此分别维持其设定点浓度和C₆/C₂比率。一小时的操作时间后,回收聚合物产物并称重。

[0225] 下表收集了聚合反应测试和聚合物表征的结果:

	锆化合物	C6/C2 比率	生产率 [g/g cat]	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	回收率%	Me
[0226]	(13)	0.1000	2061	214020	642307	1414075	3.0	81.4	21.5
	(17)	0.0800	3340	231817	776061	2055128	3.35	21.1	15.1
	(17)	0.0150	1665	648027	1279746	2135760	1.97	100.8	2.2
	(19)	0.1200	5182	292927	1039138	2703966	3.55	14	21.1
	(19)	0.0200	3302	799696	1524295	2427565	1.91	49.6	4.1

[0227] 所有催化剂都显示良好的生产率并且制备出高分子量乙烯-1-己烯共聚物。‘回收率%’是指从反应器回收的聚合物百分比。‘Me’是指如通过NMR波谱法测量的短链分支端基的数量。

[0228] 为简洁起见,本文仅明确地公开了某些范围。但是,来自任何下限的范围可以与任何上限组合以陈述一个未明确陈述的范围,以及来自任何下限的范围可以与任何其它下限组合以陈述一个未明确陈述的范围,按相同的方式,来自任何上限的范围可以与任何其它上限组合以陈述一个未明确陈述的范围。

[0229] 所有引用的文献是在法律允许的情况下以及在所述公开内容符合本公开的描述的范围内以引用完全并入本文中。

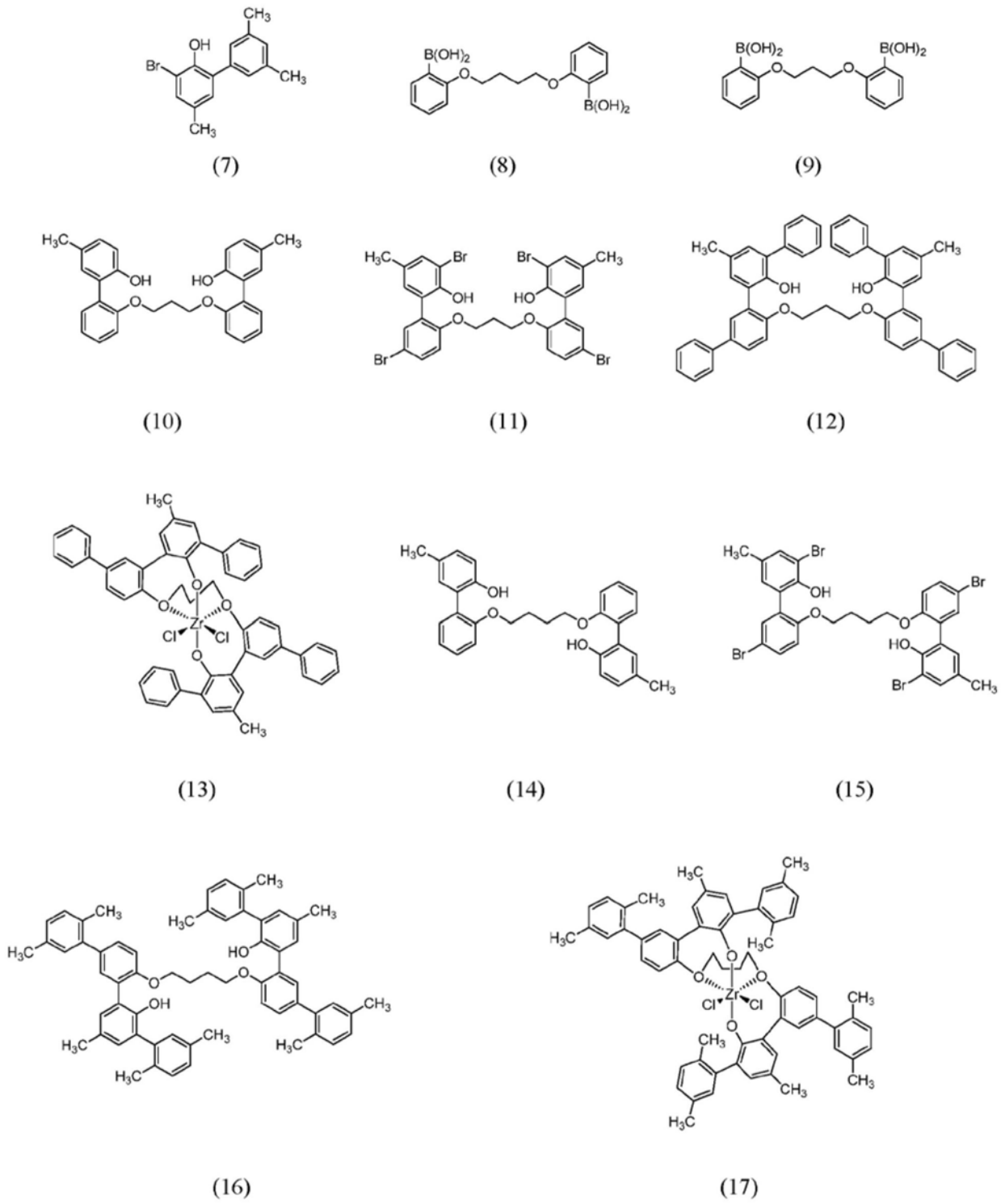
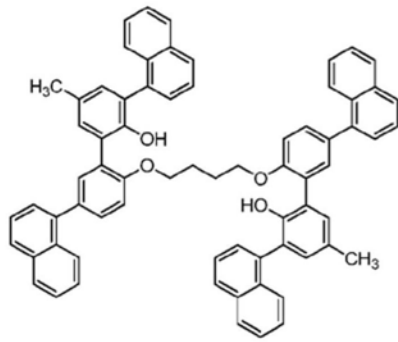
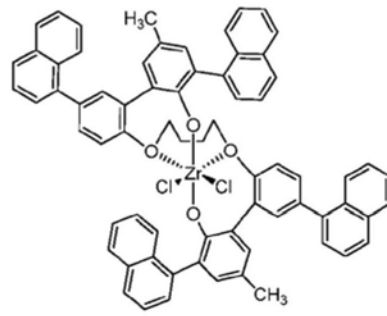


图1



(18)



(19)

图2

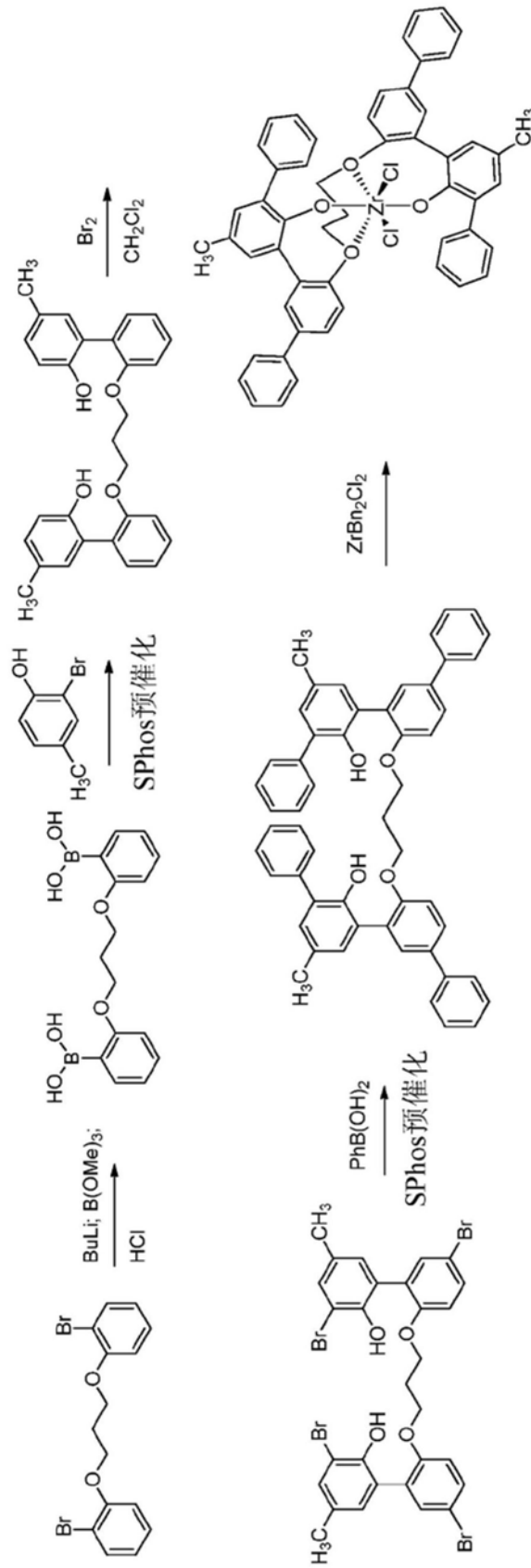


图3

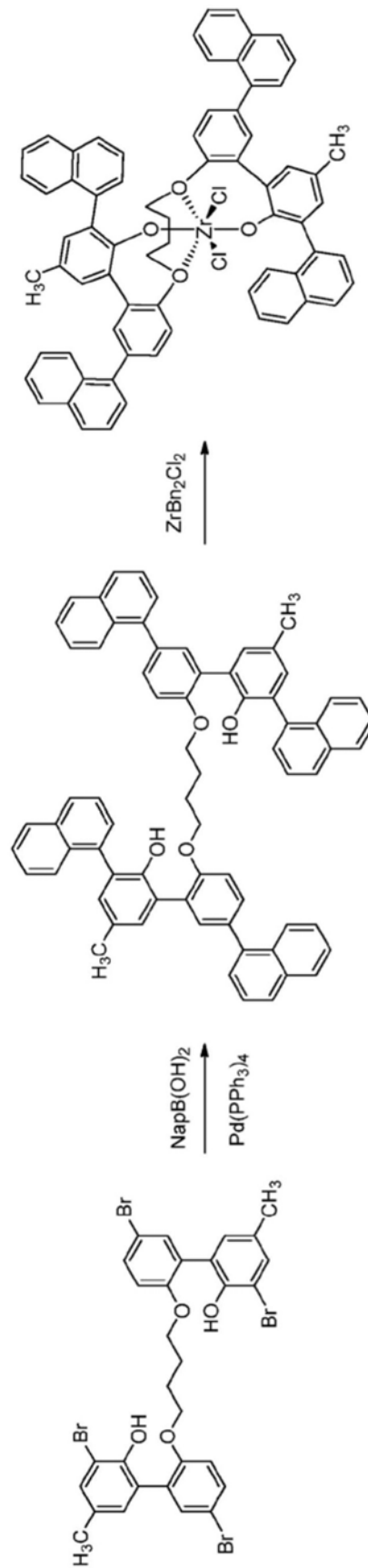


图5