

茂金属配合物及制备方法和催化剂组合物及烯烃聚合方法和烯烃聚合物

相关申请的交叉引用

本申请要求 2022 年 05 月 27 日提交的中国专利申请 202210586608.1 的权益, 该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及一种茂金属配合物及其制备方法, 本发明还涉及含有该茂金属配合物的催化剂组合物, 本发明进一步涉及采用该催化剂组合物的烯烃聚合方法和由该方法制备的烯烃聚合物。

背景技术

茂金属配合物是指中心金属与一个或多个环戊二烯基或其衍生物配位的化合物, 在各种聚合反应中作为催化剂起着非常重要的作用。由于配体和中心金属类型的不同, 导致茂金属配合物在聚合反应中显示出不同的催化特性。

对于共轭二烯聚合用聚合反应催化剂已经有很多建议。例如, 已知通过使用含有以钨化合物和有机铝化合物作为主要成分的复合催化剂体系获得高顺 1,4-共轭二烯聚合物。在工业上已经使用这些聚合物的一部分作为丁二烯用聚合物催化剂体系。然而, 一直需要一种有效地制造在微结构中具有高含量顺 1,4-结构、高分子量和窄分子量分布的共轭二烯聚合物的方法。因此需要开发聚合反应催化剂。

乙烯作为一种大量使用且易得的单体, 广泛用于塑料工业。共轭二烯烃, 特别是丁二烯和异戊二烯, 是合成橡胶最重要的单体。丁二烯作为石油路线制备乙烯过程中的副产物, 曾经与乙烯价格相近。由于乙烯制备路线的改变, 导致丁二烯产量降低, 其价格大幅上涨。与之相比, 乙烯的价格却降低。因此, 利用乙烯作为制备轮胎用橡胶的原料颇具吸引力, 可以大大节约原料成本。然而, 由于共轭二烯和 α -烯烃的聚合机理不同, 难以共聚。因此, 利用同一催化体系催化乙烯和共轭二烯共聚是一个极具挑战性的课题, 实现二者的共聚一直以来都是学术界和工业界努力的方向。开发兼具较高催化活性、较高共轭二烯烃结构单元的结构规整性控制能力、以及较高乙烯与共轭二烯烃共聚能力的茂金属配合物十分具有吸引力。

2015 年, Michiue 等报道了一系列硅桥联二取代茚基锆在氢气存在的条件下制备乙烯/丙烯与丁二烯的共聚物 (K. Michiue, M. Mitani, T. Fujita, *Catalysts* 2015, 5, 2001-2017)。催化剂具有较高的活性, 能得到较高分子量的聚合物。随着茚上取代基位阻的增大, 共聚物中乙烯基含量增多。但得到的共聚物中丁二烯的插入率较低, 而且共聚物中含有环丙基和环戊

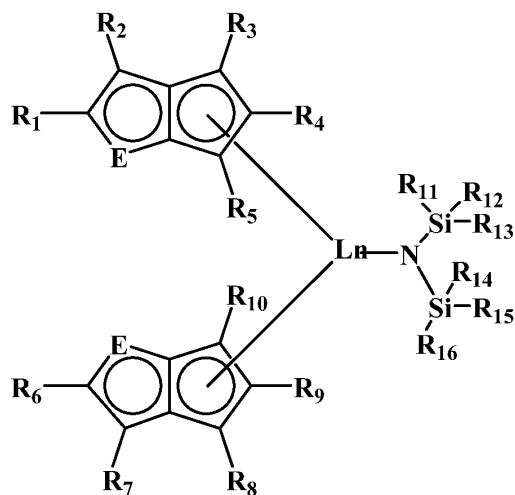
基结构。稀土催化剂由于其对共轭二烯烃较好的亲和性，也被尝试用于乙烯与共轭二烯烃共聚。Boisson 等报道了一系列二茂基铈催化剂，能高效催化乙烯与丁二烯共聚（M. Llauro, C. Monnet, F. Barbotin, V. Monteil, R. Spitz, C. Boisson, *Macromolecules* 2001, 34, 6304-6311; H. Nsiri, I. Belaid, P. Larini, J. Thuilliez, C. Boisson, L. Perrin, *ACS Catal.* 2016, 6, 1028-1036）。共聚物中丁二烯含量较高，且主要以反 1,4-结构存在。其聚合物分子量不够高，且聚合物含有环己基结构。

具有杂环稠合的五元环 π 配体的过渡金属化合物以及用该化合物催化单烯烃聚合已有报道，具有活性高、分子量高等优点。但在催化乙烯-共轭二烯烃共聚的报道很少。具有杂环稠合的双茂稀土催化剂及其用于乙烯-共轭二烯烃共聚的研究未见报道。

发明内容

本发明的目的在于提供一种催化剂组合物，该催化剂组合物具有提高的催化活性，能对共轭二烯烃结构单元的结构进行较为精确的控制，从而提高制备的聚合物中共轭二烯烃结构单元的结构规整性，在用于乙烯与共轭二烯烃的共聚时能有效地对共聚物的共聚组成进行调控。

根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种茂金属配合物，该配合物具有式 I 所示的结构，



(式 I)

式 I 中，Ln 为镧系元素、铈或钕；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 相同或不同，各自独立地为氢、 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{30} 的芳基或者 $-SiR_{23}R_{24}R_{25}$ ， R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 相同或不同，各自独立地为氢或者 C_1 - C_{20} 的烷基；

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 相同或不同，各自独立地为氢或 C_1 - C_5 的烷基；

E 为 O、S 或 N-R₁₇, R₁₇ 为 C₁-C₅ 的烷基或者 C₆-C₁₂ 的芳基。

根据本发明的第二个方面, 本发明提供了一种本发明第一个方面所述的茂金属配合物的制备方法, 该方法包括以下步骤:

步骤 1, 在有机锂的存在下, 将前体化合物与杂环化合物接触, 所述杂环化合物选自式 2-2-1 所示的化合物和式 2-2-2 所示的化合物,

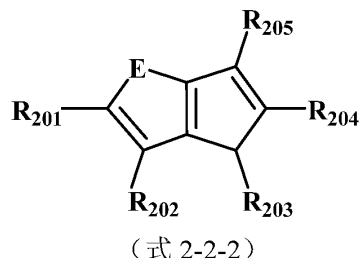
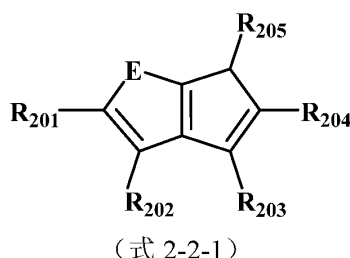
步骤 2, 将步骤 1 得到的混合物与式 2-3 所示的胺接触,

所述前体化合物为选自式 2-1 所示的化合物,

LnX (式 2-1)

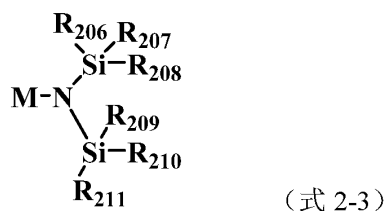
式 2-1 中, Ln 为镧系元素、钪或钇,

X 为卤素原子, 优选为氯;



式 2-2-1 和式 2-2-2 中, R₂₀₁、R₂₀₂、R₂₀₃、R₂₀₄ 和 R₂₀₅ 相同或不同, 各自独立地为氢、C₁-C₂₀ 的烷基、C₆-C₃₀ 的芳基或者 -SiR₂₃R₂₄R₂₅, R₂₃、R₂₄ 和 R₂₅ 相同或不同, 各自独立地为氢或者 C₁-C₂₀ 的烷基;

式 2-2-1 和式 2-2-2 中, E 为 O、S 或 N-R₁₇, R₁₇ 为 C₁-C₅ 的烷基、C₆-C₁₂ 的芳基;



式 2-3 中, R₂₀₆、R₂₀₇、R₂₀₈、R₂₀₉、R₂₁₀ 和 R₂₁₁ 相同或不同, 各自独立地为氢或 C₁-C₅ 的烷基,

M 为碱金属原子, 优选为钾或钠。

根据本发明的第三个方面, 本发明提供了一种催化剂组合物, 该组合物含有茂金属配合物和助催化剂, 所述茂金属配合物为本发明第一个方面所述的茂金属配合物。

根据本发明的第四个方面, 本发明提供了一种烯烃聚合方法, 该方法包括在烯烃聚合反应条件下, 将至少一种烯烃与催化剂组合物中的各组分接触, 所述催化剂组合物为本发明第二个方面所述的催化剂组合物。

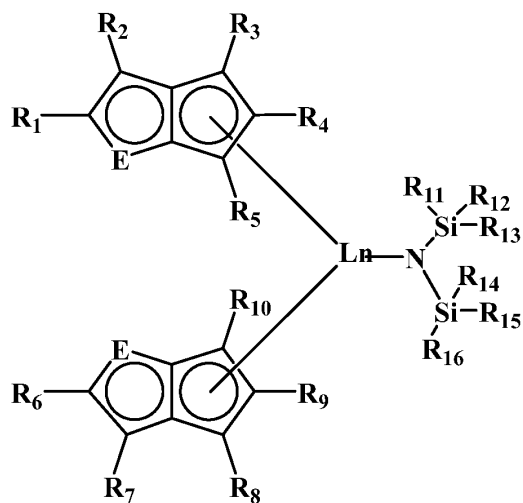
根据本发明的第五个方面，本方提供了一种由本发明第四个方面所述的方法制备的烯烃聚合物。

含有根据本发明的茂金属配合物的催化剂组合物显示出提高的催化活性，同时还具有较高的共轭二烯烃结构单元的结构规整性控制能力以及较高的乙烯与共轭二烯烃共聚能力。含有根据本发明的茂金属配合物的催化剂组合物能对共轭二烯烃结构单元的结构进行较为精确的控制，从而提高制备的聚合物中共轭二烯烃结构单元的结构规整性。含有根据本发明的茂金属配合物的催化剂体系具有良好的共聚性能，能高效地实现乙烯与共轭二烯烃的共聚，有效地对共聚物的共聚组成进行调控。根据本发明的茂金属配合物的制备方法通过“一锅法”制备茂金属配合物，有效地简化了合成路线，降低了操作复杂性和操作成本。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

根据本发明的第一个方面，本发明提供了一种茂金属配合物，该配合物具有式 I 所示的结构，



(式 I)。

式 I 中，Ln 为镧系元素、钪或钇。

本发明中，术语“镧系元素”是指元素周期表中第 57 号元素镧到 71 号元素镥的 15 种元素的统称。

式 I 中，Ln 的具体实例可以包括但不限于：钪 (Sc)、钇 (Y)、镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、

铈 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb) 或镱 (Lu)。

优选地，式 I 中， L_n 为钪或钇。更优选地，式 I 中， L_n 为钪。

式 I 中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 相同或不同，各自独立地为氢、 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{30} 的芳基或者 $-\text{SiR}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$ ， R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 相同或不同，各自独立地为氢或者 C_1 - C_{20} 的烷基；优选地， R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 中的至少一个为 C_1 - C_{20} 的烷基。

本发明中， C_1 - C_{20} 的烷基包括 C_1 - C_{20} 的直链烷基、 C_3 - C_{20} 的支链烷基以及 C_3 - C_{20} 的环烷基，其具体实例可以包括但不限于：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基及其各种异构体、己基及其各种异构体、庚基及其各种异构体、辛基及其各种异构体、壬基及其各种异构体、癸基及其各种异构体、十一烷基及其各种异构体、十二烷基及其各种异构体、十三烷基及其各种异构体、十四烷基及其各种异构体、十五烷基及其各种异构体、十六烷基及其各种异构体、十七烷基及其各种异构体、十八烷基及其各种异构体、十九烷基及其各种异构体、二十烷基及其各种异构体、环丙基、环丁基、环戊基以及环己基。

本发明中， C_6 - C_{30} 的芳基的具体实例可以包括但不限于：苯基、甲苯基、乙苯基、丙苯基（其中，丙基可以为正丙基或异丙基）、丁苯基（其中，丁基可以为正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基）、萘基、蒽基或者菲基。

在一种优选的实施方式中，式 I 中， R_1 和 R_6 各自独立地为 C_1 - C_5 的烷基， R_2 、 R_4 、 R_7 和 R_9 各自独立地为 C_6 - C_{12} 的芳基， R_3 、 R_5 、 R_8 和 R_{10} 均为氢。在该优选的实施方式中， R_1 和 R_6 优选为甲基， R_2 、 R_4 、 R_7 和 R_9 优选为苯基。在该优选的实施方式中， L_n 优选为钪。

在另一种优选的实施方式中，式 I 中， R_1 、 R_4 、 R_6 和 R_9 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基， R_2 和 R_7 各自独立地为 C_6 - C_{30} 的芳基， R_3 、 R_5 、 R_8 和 R_{10} 均为氢。在该优选的实施方式中， R_1 、 R_4 、 R_6 和 R_9 各自独立地优选为 C_1 - C_5 的烷基， R_2 和 R_7 各自独立地优选为 C_6 - C_{12} 的芳基。更优选地， R_1 、 R_4 、 R_6 和 R_9 为甲基或者异丙基， R_2 和 R_7 为苯基。进一步优选地， R_1 和 R_6 为甲基， R_4 和 R_9 为甲基或者异丙基， R_2 和 R_7 为苯基。在该优选的实施方式中， L_n 优选为钪。

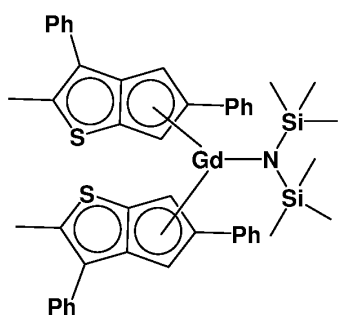
在又一种优选的实施方式中，式 I 中， R_1 、 R_4 、 R_6 和 R_9 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基， R_2 和 R_7 各自独立地为 C_6 - C_{30} 的芳基， R_5 和 R_{10} 均为氢， R_3 和 R_8 各自独立地为 $-\text{SiR}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$ ， R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 相同或不同，各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基。在该优选的实施方式中， R_1 、 R_4 、 R_6 和 R_9 各自独立地优选为 C_1 - C_5 的烷基， R_2 和 R_7 各自独立地优选为 C_6 - C_{12} 的芳基， R_3 和 R_8 各自独立地优选为 $-\text{SiR}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$ ， R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 相同或不同，各自独立地为氢或者 C_1 - C_5 的烷基，且 R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 中的至少一个为 C_1 - C_5 的烷基。在该优选的实施方式中， R_1 、 R_4 、

R_6 和 R_9 更优选为甲基, R_2 和 R_7 更优选为苯基, R_3 和 R_8 各自独立地更优选为 $-\text{SiR}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$, R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 均为甲基。在该优选的实施方式中, Ln 优选为钆。

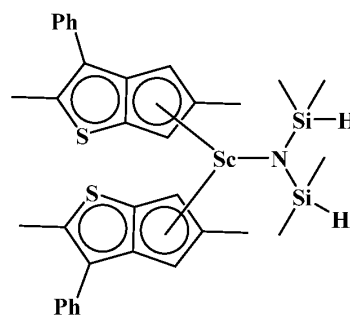
式 I 中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 相同或不同, 各自独立地为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基。优选地, 式 I 中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 相同或不同, 各自独立地为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基, 且 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少一个为 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 中的至少一个为 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基。更优选地, 式 I 中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 相同或不同, 各自独立地为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基, 且 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 中的至少两个为 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基, R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 中的至少两个为 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基。进一步优选地, 式 I 中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 相同或不同, 各自独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基。更进一步优选地, 式 I 中, R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 均为甲基。

式 I 中, E 为 O、S 或 N- R_{17} , R_{17} 为 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基或者 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 的芳基。优选地, 式 I 中, E 为 S。

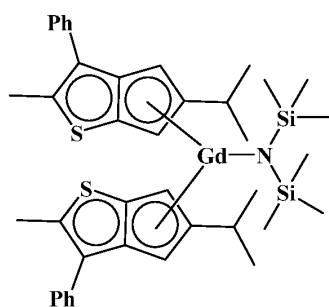
根据本发明的茂金属配合物, 所述茂金属配合物优选为式 II、式 III、式 IV 所示或者式 V 所示的配合物,



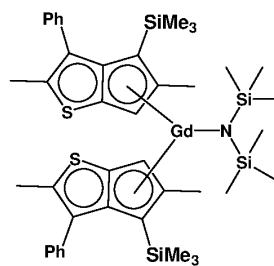
(式 II)



(式 III)



(式 IV)



(式 V)。

根据本发明的茂金属配合物, 所述茂金属配合物特别优选为式 II、式 IV 或者式 V 所示的配合物。

根据本发明的第二个方面, 本发明提供了本发明第一个方面所述的茂金属配合物的制

备方法，该方法包括以下步骤：

步骤 1，在有机锂的存在下，将前体化合物与杂环化合物接触，所述杂环化合物选自式 2-2-1 所示的化合物和式 2-2-2 所示的化合物，

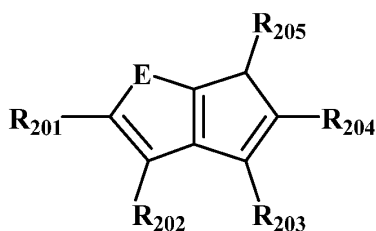
步骤 2，将步骤 1 得到的混合物与式 2-3 所示的胺接触，

所述前体化合物为选自式 2-1 所示的化合物，

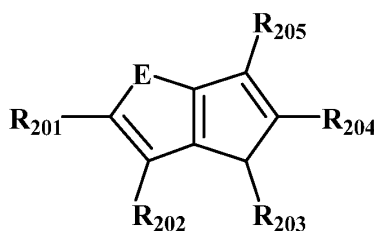
LnX (式 2-1)

式 2-1 中，Ln 为镧系元素、钪或钇，优选为钆或钪，更优选为钆；

X 为卤素原子，例如可以为氟、氯、溴或碘，优选为氯；



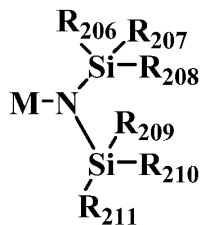
(式 2-2-1)



(式 2-2-2)

式 2-2-1 和式 2-2-2 中， R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 、 R_{204} 和 R_{205} 相同或不同，各自独立地为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 的芳基或者 $-\text{SiR}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$ ， R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 相同或不同，各自独立地为氢或者 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基；

式 2-2-1 和式 2-2-2 中，E 为 O、S 或 N-R_{17} ， R_{17} 为 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 的芳基，优选为 S；



(式 2-3)

式 2-3 中， R_{206} 、 R_{207} 、 R_{208} 、 R_{209} 、 R_{210} 和 R_{211} 相同或不同，各自独立地为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基，

M 为碱金属原子，例如可以为锂、钠或者钾，优选为钠或钾，更优选为钾。

根据本发明的制备方法，步骤 1 得到的混合物不经分离直接作为步骤 2 的原料与所述胺接触反应，省略了将步骤 1 得到的混合物进行分离的操作，分离操作不仅增加了操作的复杂性和操作成本，而且会由于分离过程中物料的损失而对目标产物的收率具有不利的影响。根据本发明的制备方法，步骤 1 得到的混合物不经分离直接用于步骤 2，不仅简化了操作，降低了成本，而且不会对目标产物的收率产生不利影响。

根据本发明的制备方法，式 2-2-1 和式 2-2-2 中， R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 、 R_{204} 和 R_{205} 对应于式 I 所示的化合物中的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} ，其具体实例以能得到式 I 所示的化合物为准，此处不再赘述。

根据本发明的制备方法，式 2-3 中， R_{206} 、 R_{207} 、 R_{208} 、 R_{209} 、 R_{210} 和 R_{211} 对应于式 I 所示的化合物中的 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} ，其具体实例以能得到式 I 所示的化合物为准，此处不再赘述。

根据本发明的制备方法，步骤 1 中，在有机锂的存在下，将前体化合物与所述杂环化合物接触，所述有机锂优选为有机单锂化合物，更优选为式 VIII 所示的化合物，

$R_{26}Li$ (式 VIII)

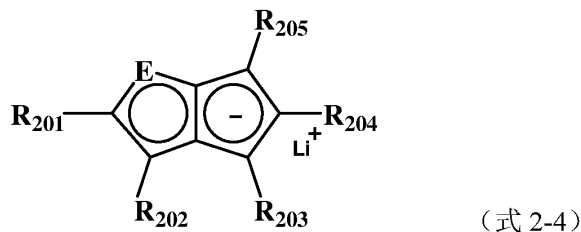
式 VIII 中， R_{26} 为 C_1 - C_{10} 的烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、己基（包括己基的各种异构体）、庚基（包括庚基的各种异构体）、辛基（包括辛基的各种异构体）、壬基（包括壬基的各种异构体）、或者癸基（包括癸基的各种异构体）。

所述有机锂的具体实例可以包括但不限于：乙基锂、正丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂和异丁基锂中的一种或两种以上。

优选地，所述有机锂为选自由正丁基锂、仲丁基锂、异丁基锂和叔丁基锂组成的组中的一种或两种以上。更优选地，所述有机锂为正丁基锂。

步骤 1 中，所述前体化合物与所述杂环化合物的接触温度可以为 0 - $65^{\circ}C$ ，所述接触的持续时间可以为 1 - 120 小时，优选为 1.2 - 80 小时，更优选为 1.5 - 40 小时，进一步优选为 2 - 10 小时。步骤 1 中，前体化合物与所述杂环化合物锂盐在第一溶剂中接触，所述第一溶剂优选为四氢呋喃、乙醚、二氧六环和己烷中的一种或两种以上。可以将所述前体化合物和所述杂环化合物分别与部分第一溶剂混合形成溶液，将含有所述前体化合物的溶液与含有所述杂环化合物的溶液混合，从而使得所述前体化合物与所述杂环化合物锂盐接触反应。

步骤 1 中，优选先将有机锂与所述杂环化合物接触形成锂盐，再与所述前体化合物接触，所述锂盐的结构如式 2-4 所示。



可以将所述杂环化合物溶于第一溶剂中，并将其置于 $-78^{\circ}C$ 至 $0^{\circ}C$ 的环境中，然后加入

烷基锂进行反应。所述杂环化合物与所述烷基锂进行反应的温度优选为-78℃至 60℃，更优选为-50℃至 50℃，进一步优选为-10℃至 30℃；所述反应的时间优选为 0.8-10h，更优选为 0.8-8h，进一步优选为 1-5h。

根据本发明的制备方法，步骤 1 中将所述前体化合物与所述杂环化合物接触形成的混合物不经分离，直接在步骤 2 中与所述胺接触，得到根据本发明的茂金属配合物。根据本发明的制备方法，步骤 2 中，步骤 1 得到的混合物与所述胺优选在第二溶剂中进行接触，所述第二溶剂优选为甲苯、二甲苯和氯苯中的一种或两种以上。优选地，脱除步骤 1 接触得到的混合物中的至少部分第一溶剂，得到脱除了至少部分第一溶剂的混合物，将脱除了至少部分第一溶剂的混合物与第二溶剂混合，从而使得步骤 2 所述接触在第二溶剂中进行。

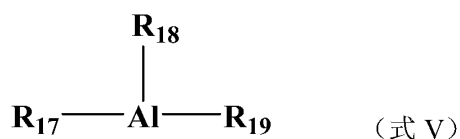
根据本发明的制备方法，步骤 2 中，步骤 1 得到的混合物与所述胺可以在 0-30℃ 的温度下接触，所述接触的持续时间可以为 1-48 小时。

根据本发明的制备方法，可以采用常规方法从步骤 2 得到的混合物中分离出根据本发明的茂金属配合物。在一种优选实施方式中，可以脱除步骤 2 得到的反应混合物中的至少部分第二溶剂，向脱除了至少部分第二溶剂的反应混合物中添加第三溶剂，接着进行固液分离，收集液相物质，脱除所述液相物质的溶剂，残留的固相物质为根据本发明的茂金属配合物。所述第三溶剂可以为己烷、庚烷和甲苯中的一种或两种以上。

根据本发明的第三个方面，本发明提供了一种催化剂组合物，该组合物含有茂金属配合物和助催化剂，所述茂金属配合物为本发明第一个方面所述的茂金属配合物。

根据本发明的催化剂组合物，所述助催化剂可以为烯烃聚合领域常用的助催化剂。在一种优选的实施方式中，所述助催化剂为有机铝化合物和/或有机硼化合物。

所述有机铝化合物优选为铝氧烷和/或式 V 所示的化合物，



式 V 中，R₁₇、R₁₈ 和 R₁₉ 相同或不同，各自独立地选自氢、C₁-C₁₀ 的烷基、C₁-C₁₀ 的烷氧基、C₆-C₂₀ 的芳基、C₇-C₁₅ 的烷芳基、C₇-C₁₅ 的芳烷基和氢原子，且 R₁₇、R₁₈ 和 R₁₉ 不同时为氢原子。

所述 C₁-C₁₀ 的烷基包括 C₁-C₁₀ 的直链烷基、C₃-C₁₀ 的支链烷基和 C₃-C₁₀ 的环烷基，其具体实例可以包括但不限于：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基及其各种异构体、己基及其各种异构体、庚基及其各种异构体、辛基及其各种异构体、壬基及其各种异构体、癸基及其各种异构体、环丙基、环丁基、环戊基和环己基。

所述 C₁-C₁₀ 的烷氧基的具体实例可以包括但不限于：甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。

所述 C₆-C₂₀ 的芳基的具体实例可以包括但不限于：苯基、甲基苯基、乙苯基、丙苯基（其中，丙基可以为正丙基或异丙基）、丁苯基（其中，丁基可以为正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基）、萘基、蒽基或者菲基。

所述烷芳基是指具有烷基取代基的芳基，所述烷芳基的具体实例可以包括但不限于：甲基苯基、乙苯基、二甲基苯基和二乙基苯基。

所述芳烷基是指具有芳基取代基的烷基，所述芳烷基的具体实例可以包括但不限于：苄基、苯乙基、1-苯基丙基、2-苯基丙基和 3-苯基丙基。

所述有机铝化合物的具体实例可以包括但不限于：二乙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二正丁基氢化铝、二异丁基氢化铝、二苯基氢化铝、二(对甲苯基)氢化铝、二苄基氢化铝、苯基乙基氢化铝、苯基正丙基氢化铝、对甲苯基乙基氢化铝、对甲苯基正丙基氢化铝、对甲苯基异丙基氢化铝、苄基乙基氢化铝、苄基正丙基氢化铝、苄基异丙基氢化铝、乙基二氢化铝、丁基二氢化铝、异丁基二氢化铝、辛基二氢化铝、戊基二氢化铝、二乙基乙醇铝、二丙基乙醇铝、三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三环己基铝、三辛基铝、三苯基铝、三(对甲苯基)铝、三苄基铝、乙基二苯基铝、乙基二(对甲苯基)铝、乙基二(苄基)铝、二乙基苯基铝、二乙基对(甲苯基)铝和二乙基苄基铝。

在一个优选的实例中，式 V 中，R₁₇、R₁₈ 和 R₁₉ 为氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或者异丁基，并且 R₁₇、R₁₈ 和 R₁₉ 中至多一个为氢。更优选地，式 V 中，R₁₇、R₁₈ 和 R₁₉ 为氢或丁基，并且 R₁₇、R₁₈ 和 R₁₉ 中至多一个为氢。

根据本发明的催化剂组合物，所述有机铝化合物优选为三异丁基铝和/或二异丁基氢化铝。

所述有机硼化合物优选为有机硼酸盐。所述有机硼酸盐为由硼酸根阴离子与阳离子组成的离子型化合物。

所述硼酸根阴离子的具体实例可以包括但不限于：四苯基硼酸根、四(单氟苯基)硼酸根、四(二氟苯基)硼酸根、四(三氟苯基)硼酸根、四(四氟苯基)硼酸根、四(五氟苯基)硼酸根、四(四氟甲基苯基)硼酸根、四(甲苯基)硼酸根、四(二甲苯基)硼酸根、(三苯基-五氟苯基)硼酸根、[三(五氟苯基)苯基]硼酸根和十一氢化-7,8-二碳十一硼酸根。

所述阳离子的具体实例可以包括但不限于：碳鎓阳离子、氧鎓阳离子、铵阳离子、膦阳离子、环庚三烯基阳离子和含有过渡金属的二茂铁鎓阳离子。其中，碳鎓阳离子包括三取

代的碳鎓阳离子，如三苯基碳鎓阳离子和三(取代的苯基)碳鎓阳离子。所述三(取代的苯基)碳鎓阳离子的更具体的实例包括三(甲基)碳鎓阳离子。铵阳离子的具体实例可以包括但不限于：三烷基铵阳离子，如三甲基铵阳离子、三乙基铵阳离子、三丙基铵阳离子和三丁基铵阳离子；N,N-二烷基苯铵阳离子，如 N,N-二甲基苯铵阳离子、N,N-二乙基苯铵阳离子和 N,N-2,4,6-五甲基苯铵阳离子；以及二烷基铵阳离子，如二异丙基铵阳离子和二环己基铵阳离子。膦阳离子的具体实例可以包括但不限于：三芳基阳离子，如三苯基膦阳离子、三(甲基)膦阳离子和三(二甲苯基)膦阳离子。

根据本发明的催化剂组合物，所述有机硼化合物优选为 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐和/或三苯甲基-四(五氟苯基)硼酸盐。

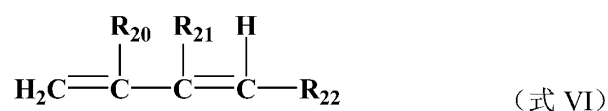
根据本发明的催化剂组合物，作为助催化剂的有机铝化合物和有机硼化合物可以单独使用，也可以组合使用。

在一种优选的实施方式中，所述助催化剂为有机铝化合物和有机硼化合物。在该优选的实施方式中，所述助催化剂更优选为三异丁基铝和 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐。在该优选的实施方式中，所述助催化剂中，有机铝化合物与所述有机硼化合物的摩尔比可以为 1: 0.01-100，优选为 1: 0.1-90，更优选为 1: 0.5-60，所述有机铝化合物以铝元素计，所述有机硼化合物以硼元素计。在该优选的实施方式中，所述助催化剂的用量可以为常规选择。在所述助催化剂含有有机硼化合物时，所述茂金属配合物与所述有机硼化合物的摩尔比优选为 1: 0.1-10，优选为 1: 0.5-5。

根据本发明的第四个方面，本发明提供了一种烯烃聚合方法，该方法包括在烯烃聚合反应条件下，将至少一种烯烃与催化剂组合物中的各组分接触，所述催化剂组合物为本发明第三个方面所述的催化剂组合物。

根据本发明的烯烃聚合方法特别适合作为乙烯和共轭二烯烃的共聚合反应。根据本发明的烯烃聚合方法，在一种优选的实施方式中，所述烯烃为共轭二烯烃。在另一种优选的实施方式中，所述烯烃为乙烯和共轭二烯烃。

所述共轭二烯烃是指分子结构中含有共轭双键的化合物。所述共轭二烯烃可以为选自式 VI 所示的化合物中的一种或两种以上，



式 VI 中，R₂₀、R₂₁ 和 R₂₂ 相同或不同，各自选自氢和 C₁-C₅ 的直链或支链烷基。

根据本发明的烯烃聚合方法，所述共轭二烯烃的具体实例可以包括但不限于丁二烯和/

或异戊二烯。优选地，所述共轭二烯烃为丁二烯。

根据本发明的烯烃聚合方法，相对于 1mol 共轭二烯烃，所述催化剂组合物中的茂金属配合物的用量优选为 0.1-1000 μ mol。

根据本发明的烯烃聚合方法，所述接触可以在-100℃至 150℃的温度下进行，优选在 10-50℃的温度下进行。

根据本发明的第五个方面，本发明提供了一种由本发明第三个方面所述的方法制备的烯烃聚合物。

在一种优选的实施方式中，所述烯烃聚合物含有衍生自乙烯的乙烯结构单元和衍生自共轭二烯烃的共轭二烯烃结构单元。在该优选的实施方式中，以该烯烃聚合物的总量为基准，所述乙烯结构单元的含量可以为 80 摩尔%以下，优选为 5-70 摩尔%，更优选为 10-60 摩尔%。在该优选的实施方式中，衍生自共轭二烯烃的结构单元中，顺 1,4-结构单元的含量优选为 85 摩尔%以上，更优选为 90 摩尔%以上，进一步优选为 95 摩尔%以上，更进一步优选为 98 摩尔%以上。在该优选的实施方式中，所述共轭二烯烃优选为丁二烯。本发明中，顺式结构单元是指共轭二烯烃结构单元中，构型为顺式的结构单元，顺 1,4-结构单元是指共轭二烯烃以 1,4-聚合方式形成且构型为顺式的结构单元。

以下结合实施例详细说明本发明，但并不因此限制本发明的范围。

以下实施例和对比例中，聚合物的分子量及分子量分布指数 (M_w/M_n) 采用安捷伦公司生产的 1260 Infinity II 高温凝胶渗透色谱仪测定，采用的色谱柱为 MIXD-B 柱 2 根 (300 $\times$ 7.5 mm) 以及 Guard 柱 1 根 (50 $\times$ 7.5 mm)。流动相为三氯苯，流速为 1 mL/min；样品溶液浓度为 1 mg/mL，进样量为 200 μ L；测试温度为 150℃；以单分布聚苯乙烯为标准样品。

以下实施例和对比例中，核磁共振波谱测试采用商购自 Bruker 公司的 400MHz 核磁共振仪，聚丁二烯以氘代氯仿为溶剂四甲基硅 (TMS) 为内标室温测试，乙烯-丁二烯共聚物以氘代四氯化乙烷为溶剂，在 100℃的温度下进行测试。丁二烯结构单元中顺-1,4 结构单元含量根据聚合物的 ^{13}C NMR 谱图计算得到，26.5-27.5 ppm 处的谱峰对应于顺-1,4 结构单元中的碳原子，26.5-27.5 ppm 和 31.5-32.5 ppm 处的谱峰对应于丁二烯结构单元中的碳原子；共聚物中乙烯结构单元的含量根据 ^{13}C NMR 谱图计算得到，28.5-30.0 ppm 处的谱峰对应于乙烯结构单元中的碳，26.5-27.5 ppm 和 31.5-32.5 ppm 处的谱峰对应于丁二烯结构单元中的碳原子。其中，顺式结构单元是指构型为顺式的结构单元，顺 1,4-结构单元是指丁二烯以 1,4-聚合方式形成且构型为顺式的结构单元。

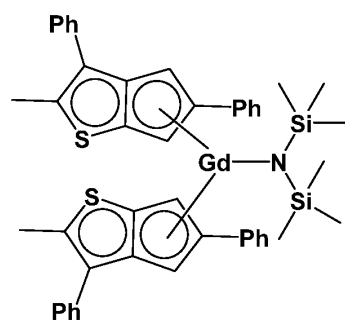
以下实施例和对比例中，单体转化率的计算公式为：

单体转化率 (%) = 得到的聚合物的质量/添加的单体的质量 $\times$ 100%。

制备例 1-4 用于制备根据本发明的茂金属配合物。

制备例 1

双(2-甲基-3,5-二苯基-6-氢-环戊二烯并噻吩)钆双(三甲基硅烷基酰胺)(式 II 所示的配合物)的合成

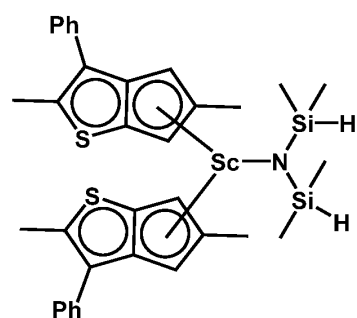


(式 II)

在氮气气氛下, 向 40 mL GdCl_3 (0.791 g, 3 mmol) 的 THF 溶液中慢慢滴加 20 mL 含 2-甲基-3,5-二苯基-6-氢-环戊二烯并噻吩和正丁基锂合成的锂盐 (1.819 g, 6.2 mmol) 的 THF 溶液。然后, 在 65°C 的温度下搅拌该混合物 6 小时。此后, 在减压下, 蒸出 THF, 加入 50 mL 甲苯。然后, 向该混合物中慢慢滴加 20 mL $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.519 g, 2.6 mmol) 的甲苯溶液, 随后在室温 (25°C) 下搅拌 12 小时。然后, 在减压下蒸出甲苯, 加入 100 mL 己烷, 并过滤除去沉淀物。此后, 在减压下蒸出己烷, 得到浅黄色的固体目标产物 (1.336 g, 收率为 50%)。利用元素分析对产物进行分析, 得到的元素分析结果为: C 61.91; H 5.42。

制备例 2

双(2,5-二甲基-3-苯基-6-氢-环戊二烯并噻吩)铈双(二甲基硅烷基酰胺)(式 III 所示的配合物)的合成

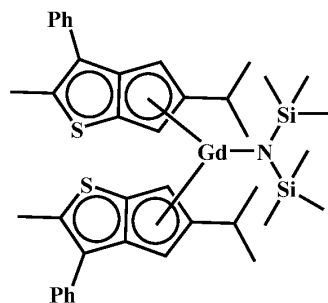


(式 III)

采用与制备例 1 相同的方法制备茂金属配合物, 不同的是, 用 ScCl_3 代替制备例 1 中的 GdCl_3 , 用 2,5-二甲基-3-苯基-6-氢-环戊二烯并噻吩代替 2-甲基-3,5-二苯基-6-氢-环戊二烯并噻吩, 用 $\text{KN}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ 代替 $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, 得到浅黄色固体目标产物 (1.183 g, 收率为 63%)。利用元素分析对产物进行分析, 得到的元素分析结果为: C 65.91; H 6.76。

制备例 3

双(2-甲基-3-苯基-5-异丙基-6-氢-环戊二烯并噻吩)钆双(三甲基硅烷基酰胺)(式 IV 所示的配合物)的合成

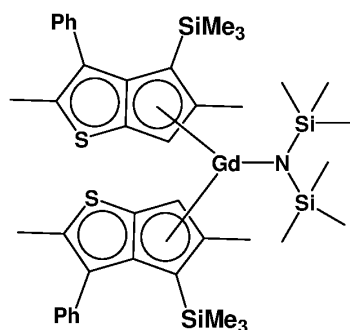


(式 IV)

采用与制备例 1 相同的方法制备茂金属配合物,不同的是,用 2-甲基-3-苯基-5-异丙基-6-氢-环戊二烯并噻吩代替制备例 1 中的 2-甲基-3,5-二苯基-6-氢-环戊二烯并噻吩,得到白色固体目标产物(1.357 g, 收率为 55%)。利用元素分析对产物进行分析,得到的元素分析结果为: C 58.28; H 6.36。

制备例 4

双(2,5-二甲基-3-苯基-4-三甲基硅基-6-氢-环戊二烯并噻吩)钆双(三甲基硅烷基酰胺)(式 V 所示的配合物)的合成

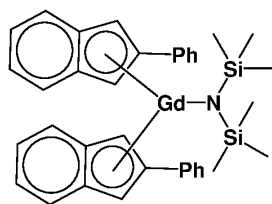


(式 V)

采用与制备例 1 相同的方法制备茂金属配合物,不同的是,用 2,5-二甲基-3-苯基-4-三甲基硅基-6-氢-环戊二烯并噻吩代替制备例 1 中的 2-甲基-3,5-二苯基-6-氢-环戊二烯并噻吩,得到白色固体目标产物(1.232 g, 收率为 45%)。利用元素分析对产物进行分析,得到的元素分析结果为: C 55.27; H 6.63。

制备对比例 1

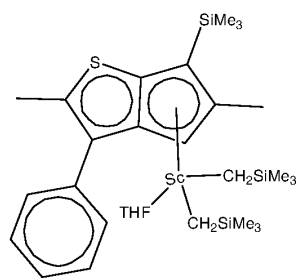
根据文献 Dalton Trans., 2008, 2531-2533 中记载的方法合成配合物 VI。



(式 VI)

制备对比例 2

根据文献 *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017(56), 6975-6979 中记载的方法合成配合物 VII。



(式 VII)

实施例 1-10 用于说明根据本发明的催化剂组合物、烯烃聚合方法和烯烃聚合物。

实施例 1

在氩气气氛保护下的手套箱中，在玻璃瓶中将 4.46 mg 式 II 所示的配合物和 4.00 mg N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐溶于 3.6 mL 甲苯中，加入 0.1 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液。充分溶解后，加入 3.5 mL 丁二烯的甲苯溶液（含丁二烯 0.54 g）。在室温（25℃）聚合 1 小时。聚合完成后，加入少量含有盐酸的甲醇终止反应。将产物倒入大量乙醇中，分离出聚合物，用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少，由此获得聚丁二烯，经计算确定单体转化率为 100%，经 GPC 分析测定，该聚合物的数均分子量（ M_n ）为 112000，分子量分布指数（ M_w/M_n ）为 1.2。经核磁共振波谱法分析，确定得到的聚丁二烯中，顺 1,4-结构单元的摩尔含量为大于 99%。

实施例 2

在氩气气氛保护下的手套箱中，在玻璃瓶中将 30.34 mg 式 II 所示的配合物和 27.24 mg N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐溶于 8 mL 甲苯中，得到催化剂溶液。在另一个玻璃瓶中加入 2 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液和 7 mL 甲苯，得到三异丁基铝溶液。在 500 mL 高压釜中依次加入 120 g 甲苯、三异丁基铝溶液、以及 14 g 丁二烯。然后通入 0.8 MPa 乙烯，饱和后，加入催化剂溶液。在 40℃ 聚合 60 分钟。聚合完成后，将产物倒入大量加有盐酸的乙醇（2 重量%，盐酸以 HCl 计）中，沉淀，过滤分离出共聚物，用乙醇洗涤。用真空烘箱

干燥至重量不再减少，由此获得共聚物 14.6 g，经 GPC 分析测定，该共聚物的数均分子量 (M_n) 为 105000，分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 1.6。经核磁共振波谱法分析，确定：该共聚物中衍生自丁二烯的丁二烯结构单元的摩尔含量为 86.2%；以丁二烯结构单元的总量为基准，顺 1,4-结构单元的摩尔含量为 95.2%。

实施例 3

在氩气气氛保护下的手套箱中，在玻璃瓶中将 28.03 mg 式 III 所示的配合物和 31.36 mg 三苯甲基-四(五氟苯基)硼酸盐溶于 8 mL 甲苯中，得到催化剂溶液。在另一个玻璃瓶中加入 2 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液和 7 mL 甲苯，得到三异丁基铝溶液。在 500 mL 高压釜中依次加入 120 g 甲苯、三异丁基铝溶液、以及 14 g 丁二烯。然后通入 0.8 MPa 乙烯，饱和后，加入催化剂溶液。在室温 (25°C) 聚合 180 分钟。聚合完成后，将产物倒入大量加有盐酸的乙醇 (2 重量%，盐酸以 HCl 计) 中，沉淀，过滤分离出共聚物，用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少，由此获得共聚物 13.2 g，经 GPC 分析测定，该共聚物的数均分子量 (M_n) 为 131000，分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 3.7。经核磁共振波谱法分析，确定：该共聚物中衍生自丁二烯的丁二烯结构单元的摩尔含量为 65.2%；以丁二烯结构单元的总量为基准，顺 1,4-结构单元的摩尔含量为 90.5%。

实施例 4

在氩气气氛保护下的手套箱中，在玻璃瓶中将 4.12 mg 式 IV 所示的配合物和 4.00 mg N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐溶于 3.6 mL 甲苯中，加入 0.1 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液。充分溶解后，加入 3.5 mL 丁二烯的甲苯溶液 (含丁二烯 0.54 g)。在室温 (25°C) 聚合 2 小时。聚合完成后，加入少量含有盐酸的甲醇终止反应 (2 重量%，盐酸以 HCl 计)。将产物倒入大量乙醇中，分离出聚合物，用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少，由此获得聚丁二烯，经计算确定单体的转化率为 100%，经 GPC 分析测定，该聚合物的数均分子量 (M_n) 为 101000，分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 1.4。经核磁共振波谱法分析，确定得到的聚丁二烯中，顺 1,4-结构单元的摩尔含量为大于 99%。

实施例 5

在氩气气氛保护下的手套箱中，在玻璃瓶中将 31.03 mg 式 V 所示的配合物和 27.24 mg N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐溶于 8 mL 甲苯中，得到催化剂溶液。在另一个玻璃瓶中加入 2 mL 1M 的二异丁基氢化铝己烷溶液和 7 mL 甲苯，得到二异丁基氢化铝溶液。在 500

mL 高压釜中依次加入 120 g 甲苯、二异丁基氢化铝溶液、以及 14 g 丁二烯。然后，通入 0.8 MPa 乙烯，饱和后，加入催化剂溶液。在室温（25℃）聚合 180 分钟。聚合完成后，将产物倒入大量加有盐酸的乙醇（2 重量%，盐酸以 HCl 计）中，沉淀，过滤分离出共聚物，用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少，由此获得共聚物 12.1 g，经 GPC 分析测定，该共聚物的数均分子量（ M_n ）为 288000，分子量分布指数（ M_w/M_n ）为 2.4。经核磁共振波谱法分析，确定：该共聚物中衍生自丁二烯的丁二烯结构单元的摩尔含量为 78.3%；以丁二烯结构单元的总量为基准，顺 1,4-结构单元的摩尔含量大于 99%。

实施例 6

在氩气气氛保护下的手套箱中，在玻璃瓶中将 28.03 mg 式 III 所示的配合物和 27.24 mg N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐溶于 8 mL 甲苯中，得到催化剂溶液。在另一个玻璃瓶中加入 2 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液和 7 mL 甲苯，得到三异丁基铝溶液。在 500 mL 高压釜中依次加入 120 g 甲苯、三异丁基铝溶液和 14 g 丁二烯。然后通入 1.2 MPa 乙烯，饱和后，加入催化剂溶液。在 40℃ 聚合 60 分钟。聚合完成后，将产物倒入大量加有盐酸的乙醇（2 重量%，盐酸以 HCl 计）中，沉淀，过滤分离出共聚物，用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少，由此获得共聚物 6.5 g，经 GPC 分析测定，该共聚物的数均分子量（ M_n ）为 123000，分子量分布指数（ M_w/M_n ）为 3.1。经核磁共振波谱法分析，确定：该共聚物中衍生自丁二烯的丁二烯结构单元的摩尔含量为 48.4%；以丁二烯结构单元的总量为基准，顺 1,4-结构单元的摩尔含量为 90.2%。

实施例 7

在氩气气氛保护下的手套箱中，在玻璃瓶中将 30.34 mg 式 II 所示的配合物和 27.24 mg N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐溶于 8 mL 甲苯中，得到催化剂溶液。在另一个玻璃瓶中加入 2 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液和 7 mL 甲苯，得到三异丁基铝溶液。在 500 mL 高压釜中依次加入 120 g 甲苯、三异丁基铝溶液、以及 14 g 丁二烯。然后通入 0.8 MPa 乙烯，饱和后，加入催化剂溶液。在室温（25℃）聚合 180 分钟。聚合完成后，将产物倒入大量加有盐酸的乙醇（2 重量%，盐酸以 HCl 计）中，沉淀，过滤分离出共聚物，用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少，由此获得共聚物 5.14 g，经 GPC 分析测定，该共聚物的数均分子量（ M_n ）为 83000，分子量分布指数（ M_w/M_n ）为 2.7。经核磁共振波谱法分析，确定：该共聚物中衍生自丁二烯的丁二烯结构单元的摩尔含量为 85.6%；以丁二烯结构单元的总量为基准，顺 1,4-结构单元的摩尔含量为 98.5%。

对比例 1

采用与实施例 2 相同的方法，不同的是，采用制备对比例 1 制备的茂金属配合物 VI 替换式 II 所示的配合物，获得共聚物 13.8 g，经 GPC 分析测定，该共聚物的数均分子量 (M_n) 为 96000，分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 1.7。经核磁共振波谱法分析，确定：该共聚物中衍生自丁二烯的丁二烯结构单元的摩尔含量为 82%；以丁二烯结构单元的总量为基准，顺 1,4-结构单元的摩尔含量为 91.3%。

实施例 8

在氩气气氛保护下的手套箱中，在玻璃瓶中将 22.24 mg 式 III 所示的配合物和 27.24 mg N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐溶于 8 mL 甲苯中，得到催化剂溶液。在另一个玻璃瓶中加入 2 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液和 7 mL 甲苯，得到三异丁基铝溶液。在 500 mL 高压釜中依次加入 120 g 甲苯、三异丁基铝溶液、以及 14 g 丁二烯。然后通入 0.8 MPa 乙烯，饱和后，加入催化剂溶液。在 40℃ 聚合 60 分钟。聚合完成后，将产物倒入大量加有盐酸的乙醇（2 重量%，盐酸以 HCl 计）中，沉淀，过滤分离出共聚物，用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少，由此获得共聚物 8.70 g，经 GPC 分析测定，该共聚物的数均分子量 (M_n) 为 112000，分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 2.5。经核磁共振波谱法分析，确定：该共聚物中衍生自丁二烯的丁二烯结构单元的摩尔含量为 65.3%；以丁二烯结构单元的总量为基准，顺 1,4-结构单元的摩尔含量为 88.4%。

对比例 2

在氩气气氛保护下的手套箱中，在玻璃瓶中将 17.50 mg 式 VII 所示的配合物和 27.24 mg N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐溶于 8 mL 甲苯中，得到催化剂溶液。在另一个玻璃瓶中加入 2 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液和 7 mL 甲苯，得到三异丁基铝溶液。在 500 mL 高压釜中依次加入 120 g 甲苯、三异丁基铝溶液、以及 14 g 丁二烯。然后通入 0.8 MPa 乙烯，饱和后，加入催化剂溶液。在 40℃ 进行聚合 60 分钟。聚合完成后，将产物倒入大量加有盐酸的乙醇（2 重量%，盐酸以 HCl 计）中，沉淀，过滤分离出共聚物，用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少，由此获得共聚物 4.81 g，经 GPC 分析测定，该共聚物的数均分子量 (M_n) 为 105000，分子量分布指数 (M_w/M_n) 为 2.3。经核磁共振波谱法分析确定：该共聚物中衍生自丁二烯的丁二烯结构单元的摩尔含量为 71.5%；以丁二烯结构单元的总量为基准，顺 1,4-结构单元的摩尔含量为 86.3%。

实施例 9

在氩气气氛保护下的手套箱中,在玻璃瓶中将 4.12 mg 式 III 所示的配合物和 4.61 mg 三苯甲基-四(五氟苯基)硼酸盐溶于 3.6 mL 甲苯中,加入 0.1 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液。充分溶解后,加入 3.5 mL 丁二烯的甲苯溶液(含丁二烯 0.54 g)。在室温(25℃)聚合 2 小时。聚合完成后,加入少量含有盐酸的甲醇终止反应(2 重量%,盐酸以 HCl 计)。将产物倒入大量乙醇中,分离出聚合物,用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少,由此获得聚丁二烯,经计算确定单体的转化率为 100%,经 GPC 分析测定,该聚合物的数均分子量(M_n)为 145000,分子量分布指数(M_w/M_n)为 1.4。经核磁共振波谱法分析确定:得到的聚丁二烯中,顺 1,4-结构单元的摩尔含量为 91.5%。

实施例 10

在氩气气氛保护下的手套箱中,在玻璃瓶中将 4.56 mg 式 V 所示的配合物和 4.00 mg N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐溶于 3.6 mL 甲苯中,加入 0.1 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液。充分溶解后,加入 3.5 mL 丁二烯的甲苯溶液(含丁二烯 0.54 g)。在室温(25℃)聚合 2 小时。聚合完成后,加入少量含有盐酸的甲醇终止反应(2 重量%,盐酸以 HCl 计)。将产物倒入大量乙醇中,分离出聚合物,用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少,由此获得聚丁二烯,经计算确定单体的转化率为 100%,经 GPC 分析测定,该聚合物的数均分子量(M_n)为 125000,分子量分布指数(M_w/M_n)为 1.3。经核磁共振波谱法分析确定:得到的聚丁二烯中,顺 1,4-结构单元的摩尔含量大于 99%。

对比例 3

在氩气气氛保护下的手套箱中,在玻璃瓶中将 3.50 mg 式 VI 所示的配合物和 4.00 mg N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐溶于 3.6 mL 甲苯中,加入 0.1 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液。充分溶解后,加入 3.5 mL 丁二烯的甲苯溶液(含丁二烯 0.54 g)。在室温(25℃)聚合 2 小时。聚合完成后,加入少量含有盐酸的甲醇终止反应(2 重量%,盐酸以 HCl 计)。将产物倒入大量乙醇中,分离出聚合物,用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少,由此获得聚丁二烯,单体的转化率为 96.3%,经 GPC 分析测定,该聚合物的数均分子量(M_n)为 125000,分子量分布指数(M_w/M_n)为 1.2。经核磁共振波谱法分析确定:得到的聚丁二烯中,顺 1,4-结构单元的摩尔含量大于 99%。

对比例 4

在氩气气氛保护下的手套箱中，在玻璃瓶中将 2.93 mg 式 VII 所示的配合物和 4.61 mg 三苯甲基-四(五氟苯基)硼酸盐溶于 3.6 mL 甲苯中，加入 0.1 mL 1M 的三异丁基铝己烷溶液。充分溶解后，加入 3.5 mL 丁二烯的甲苯溶液（含丁二烯 0.54 g）。在室温（25℃）聚合 2 小时。聚合完成后，加入少量含有盐酸的甲醇终止反应（2 重量%，盐酸以 HCl 计）。将产物倒入大量乙醇中，分离出聚合物，用乙醇洗涤。用真空烘箱干燥至重量不再减少，由此获得聚丁二烯，经计算确定单体的转化率为 100%，经 GPC 分析测定，该聚合物的数均分子量（ M_n ）为 123000，分子量分布指数（ M_w/M_n ）为 1.4。经核磁共振波谱法分析确定：得到的聚丁二烯中，顺 1,4-结构单元的摩尔含量为 85.3%。

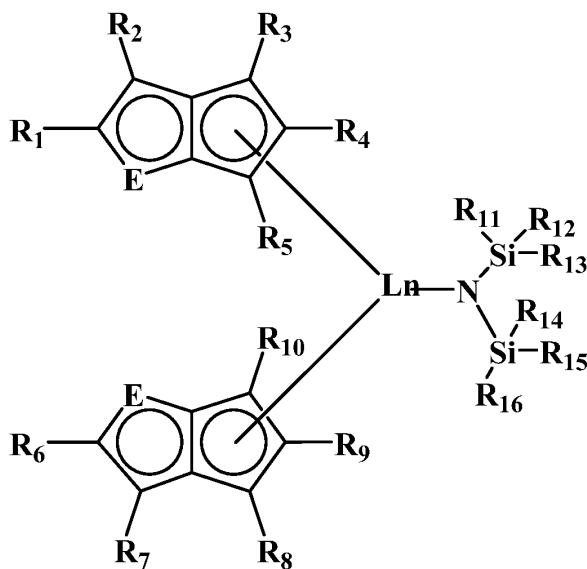
实施例 1-10 的实验结果证实，将根据本发明的茂金属配合物显示出提高的催化活性，能获得更高的聚合物收率。根据本发明的茂金属配合物能进行共轭二烯烃的高效高区域选择性聚合。根据本发明的茂金属配合物用于乙烯与共轭二烯烃的共聚合反应时，能高效进行乙烯-共轭二烯烃的共聚，有效地对共聚物的共聚组成进行调控。

将实施例 2 与对比例 1、实施例 8 与对比例 2、实施例 1 与对比例 3 和 4 进行比较可以看出，在同等条件下，本发明的聚合方法能制备得到的更多的共聚物，表明本发明的聚合方法采用的过渡金属配合物具有更高的催化活性，从而能获得更高的聚合反应效率。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种茂金属配合物，该配合物具有式 I 所示的结构，



(式 I)

式 I 中，Ln 为镧系元素、钪或铈；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 相同或不同，各自独立地为氢、 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_6 - C_{30} 的芳基或者 $-SiR_{23}R_{24}R_{25}$ ， R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 相同或不同，各自独立地为氢或者 C_1 - C_{20} 的烷基；

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 和 R_{16} 相同或不同，各自独立地为氢或 C_1 - C_5 的烷基；

E 为 O、S 或 N- R_{17} ， R_{17} 为 C_1 - C_5 的烷基或者 C_6 - C_{12} 的芳基。

2、根据权利要求 1 所述的茂金属配合物，其中，式 I 中， R_1 和 R_6 各自独立地为 C_1 - C_5 的烷基， R_2 、 R_4 、 R_7 和 R_9 各自独立地为 C_6 - C_{12} 的芳基， R_3 、 R_5 、 R_8 和 R_{10} 均为氢；

优选地， R_1 和 R_6 为甲基， R_2 、 R_4 、 R_7 和 R_9 为苯基。

3、根据权利要求 1 所述的茂金属配合物，其中，式 I 中， R_1 、 R_4 、 R_6 和 R_9 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基， R_2 和 R_7 各自独立地为 C_6 - C_{30} 的芳基， R_3 、 R_5 、 R_8 和 R_{10} 均为氢；

优选地， R_1 、 R_4 、 R_6 和 R_9 各自独立地为 C_1 - C_5 的烷基， R_2 和 R_7 各自独立地为 C_6 - C_{12} 的芳基；

更优选地， R_1 、 R_4 、 R_6 和 R_9 各自独立地为甲基或者异丙基， R_2 和 R_7 为苯基；

进一步优选地， R_1 和 R_6 为甲基， R_4 和 R_9 为甲基或者异丙基， R_2 和 R_7 为苯基。

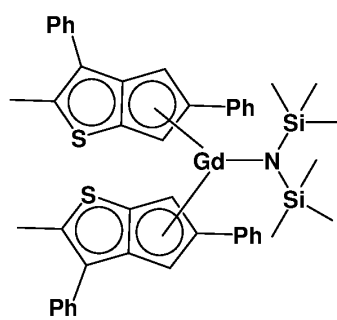
4、根据权利要求 1 所述的茂金属配合物，其中，式 I 中， R_1 、 R_4 、 R_6 和 R_9 各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基， R_2 和 R_7 各自独立地为 C_6 - C_{30} 的芳基， R_5 和 R_{10} 均为氢， R_3 和 R_8 各自独立地为 $-\text{SiR}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$ ， R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 相同或不同，各自独立地为 C_1 - C_{20} 的烷基；

优选地， R_1 、 R_4 、 R_6 和 R_9 各自独立地为 C_1 - C_5 的烷基， R_2 和 R_7 各自独立地为 C_6 - C_{12} 的芳基， R_3 和 R_8 各自独立地为 $-\text{SiR}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$ ， R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 相同或不同，各自独立地为氢或者 C_1 - C_5 的烷基，且 R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 中的至少一个为 C_1 - C_5 的烷基；

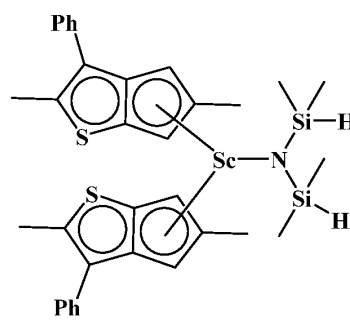
更优选地， R_1 、 R_4 、 R_6 和 R_9 为甲基， R_2 和 R_7 为苯基， R_3 和 R_8 各自独立地为 $-\text{SiR}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$ ， R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 均为甲基。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的茂金属配合物，其中，式 I 中，Ln 为钪或钇。

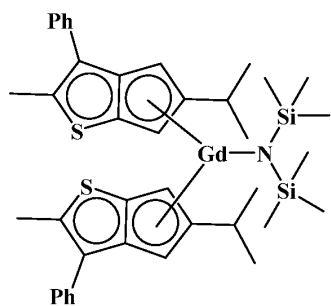
6、根据权利要求 1 所述的茂金属配合物，其中，该茂金属配合物为式 II、式 III、式 IV 所示或者式 V 所示的配合物，



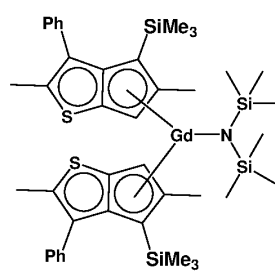
(式 II)



(式 III)



(式 IV)



(式 V)。

7、一种权利要求 1 所述的茂金属配合物的制备方法，该方法包括以下步骤：

步骤 1，在有机锂的存在下，将前体化合物与杂环化合物接触，所述杂环化合物选自式 2-2-1 所示的化合物和式 2-2-2 所示的化合物，

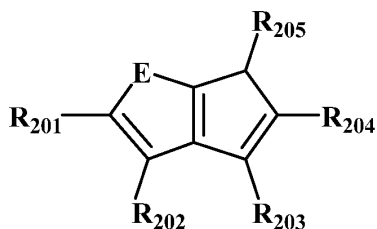
步骤 2, 将步骤 1 得到的混合物与式 2-3 所示的胺接触,

所述前体化合物为选自式 2-1 所示的化合物,

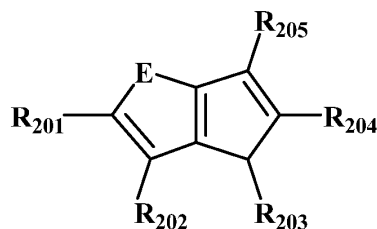
LnX (式 2-1)

式 2-1 中, Ln 为镧系元素、铈或钇,

X 为卤素原子, 优选为氯;



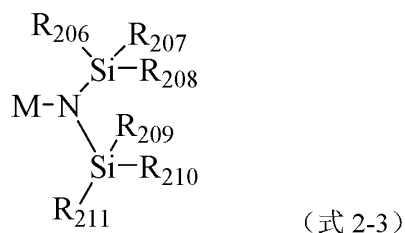
(式 2-2-1)



(式 2-2-2)

式 2-2-1 和式 2-2-2 中, R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 、 R_{204} 和 R_{205} 相同或不同, 各自独立地为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 的芳基或者 $-\text{SiR}_{23}\text{R}_{24}\text{R}_{25}$, R_{23} 、 R_{24} 和 R_{25} 相同或不同, 各自独立地为氢或者 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 的烷基;

式 2-2-1 和式 2-2-2 中, E 为 O、S 或 N-R_{17} , R_{17} 为 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 的芳基;



(式 2-3)

式 2-3 中, R_{206} 、 R_{207} 、 R_{208} 、 R_{209} 、 R_{210} 和 R_{211} 相同或不同, 各自独立地为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 的烷基,

M 为碱金属原子, 优选为钾或钠。

8、根据权利要求 7 所述的方法, 其中, 步骤 1 接触得到的混合物不经分离直接用于步骤 2;

优选地, 步骤 1 中所述接触在第一溶剂中进行, 步骤 2 中所述接触在第二溶剂中进行, 所述第一溶剂和所述第二溶剂为不同, 该方法包括脱除步骤 1 接触得到的混合物中的至少部分第一溶剂, 得到脱除了至少部分第一溶剂的混合物, 将脱除了至少部分第一溶剂的混合物与第二溶剂混合;

优选地, 所述第一溶剂为选自由四氢呋喃、乙醚、二氧六环和己烷组成的组中的一种或两种以上, 所述第二溶剂为选自由甲苯、二甲苯和氯苯组成的组中的一种或两种以上。

9、根据权利要求 7 所述的方法，其中，步骤 1 中，将有机锂与式 2-2 所示的杂环化合物接触形成锂盐，将所述锂盐与所述前体化合物接触。

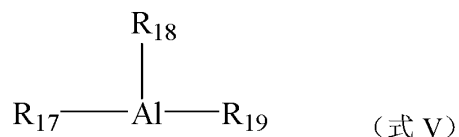
10、根据权利要求 7 所述的方法，其中，步骤 1 中所述接触在 0-65℃ 的温度下进行，步骤 1 中所述接触的持续时间为 1-120 小时；

步骤 2 中所述接触在 0-30℃ 的温度下进行，步骤 2 中所述接触的持续时间为 1-48 小时。

11、一种催化剂组合物，该组合物含有茂金属配合物和助催化剂，所述茂金属配合物为权利要求 1-6 中任意一项所述的茂金属配合物。

12、根据权利要求 11 所述的催化剂组合物，其中，所述助催化剂为有机铝化合物和/或有机硼化合物；

优选地，所述有机铝化合物为铝氧烷和/或式 V 所示的化合物，



式 V 中， R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 相同或不同，各自独立地选自氢、 C_1 - C_{10} 的烷基、 C_1 - C_{10} 的烷氧基、 C_6 - C_{20} 的芳基、 C_7 - C_{15} 的烷芳基、 C_7 - C_{15} 的芳烷基和氢原子，且 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 不同时为氢原子；

所述有机铝化合物优选为三异丁基铝和/或二异丁基氢化铝；

优选地，所述有机硼化合物为有机硼酸盐，优选为 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐和/或三苯甲基-四(五氟苯基)硼酸盐。

13、根据权利要求 11 所述的催化剂组合物，其中，所述助催化剂为有机铝化合物和有机硼化合物，所述有机铝化合物优选为三异丁基铝和/或二异丁基氢化铝，所述有机硼化合物优选为 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐和/或三苯甲基-四(五氟苯基)硼酸盐；

优选地，所述助催化剂中，所述有机铝化合物与所述有机硼化合物的摩尔比为 1:0.01-100，优选为 1:0.1-90，更优选为 1:0.5-60，所述有机铝化合物以铝元素计，所述有机硼化合物以硼元素计；

优选地，所述茂金属配合物与所述有机硼助催化剂的摩尔比为 1:0.1-10，优选为 1:0.5-5。

14、一种烯烃聚合方法，该方法包括在烯烃聚合反应条件下，将至少一种烯烃与催化剂组合物中的各组分接触，所述催化剂组合物为权利要求 11-13 中任意一项所述的催化剂组合物。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其中，所述烯烃为共轭二烯烃，或者所述烯烃为乙烯和共轭二烯烃；

优选地，所述共轭二烯烃为丁二烯和/或异戊二烯。

16、一种由权利要求 14 或 15 所述的方法制备的烯烃聚合物。