

一种双苯酚金属配合物及其制备方法和应用

相关申请的交叉参考

本申请要求 2019 年 10 月 28 日提交的 CN201911032105.4, CN201911033274.X, 5 CN201911032074.2, CN201911032096.9 和 CN201911033277.3 的优先权, 通过引用并且为了所有的目的将所述文件整体结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及一种双苯酚金属配合物及其制备方法和应用, 属于有机合成领域。

10

背景技术

以 Ziegler-Natta 催化剂为代表的配位聚合催化剂的应用促进了聚烯烃工业的快速发展。如今, 溶液聚合所用金属催化剂的开发成为了配位聚合领域研究的热点之一, 基于苯酚配体的过渡金属催化剂属于其中的一种。该类催化剂具有良好的烯烃催化活性, 例如 2,6-二异丙基苯酚合钛催化剂成功实现了乙烯的均聚, 得到线性聚乙烯 (Nomura K, 15 Naga N, Miki M, et al., *Macromolecules* 1998, 31, 7588-7597), 并且用于乙烯与 α -烯烃共聚时可以得到高 α -烯烃含量的共聚物, 其可以是一种热塑弹性体。

同时, 基于活性酶催化研究结果, 人们逐渐发展出具有协同作用的催化剂。研究表明, 在使用双锆金属催化剂时, 与单锆金属催化剂相比, 乙烯的聚合活性以及得到聚合物的分子量相差不多, 但聚合物链中的乙基接枝率要高许多, 达到 12%, 而利用单锆金属催化剂催化乙烯得到的聚合物中乙基接枝率只有 1.1%。同时, 在使用双锆金属催化剂时, 利用双硼助催化剂得到聚合物的乙基接枝率 (12%) 也要高于使用单硼助催化剂得到聚合物的乙基接枝率 (2.7%) (Li, H.; Marks, T. J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2006, 103, 15295)。

CN201010204671.1 公开了采用双钛金属催化剂的乙烯均聚以及乙烯与己烯、辛烯等单体的共聚, 常压下聚合活性为 $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$ 数量级, 共聚物分子量为 30 万左右, 分子量分布大于 2。

本领域仍需要开发显示希望的催化性能的新型金属化合物。

发明概述

30 本发明人进行了勤勉的研究, 结果发现一类双苯酚金属配合物在用于烯烃聚合时显示了高的催化效率和高的共聚单体结合, 由此完成了本发明。

因此, 本发明的一个目的是提供一种双苯酚金属配合物。

本发明的另一个目的是提供制备所述双苯酚金属配合物的方法。

35 本发明的又一个目的是提供所述双苯酚金属配合物作为催化剂体系的组分在烯烃聚合中的应用。

优选实施方案的详细描述

现在将描述本发明的各种具体的实施方案、变例，包括优选实施方案和在本文中采用的定义。尽管以下详细的描述给出了具体的、优选的实施方案，本领域技术人员将明白，这些实施方案仅是示例性的，并且本发明可以被以其它方式实践。对本“发明”的任何提及可以指权利要求书所定义的发明的一项或多项但不必全部。小标题的使用

仅是为了方便的目的，并且不限制本发明的范围。

就本发明和所附权利要求书而言，使用在 **Chemical and Engineering News**, **63(5)**, **pg.27 (1985)**中描述的周期表族的新编号方案。

本文中使用的术语“取代的”是指所讨论的基团上的一个或多个氢原子被 C_1-C_6 烷基、苯基、苄基、卤原子、杂原子、含杂原子的基团如 C_1-C_6 烷氧基取代，或者主链上的碳原子被杂原子取代。取代基的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基、环戊基、环己基、苯基、苄基、氟、氯、溴、碘、甲氧基、乙氧基。

本文中使用的术语“卤素”或“卤原子”是指氟、氯、溴和碘中的至少一个。

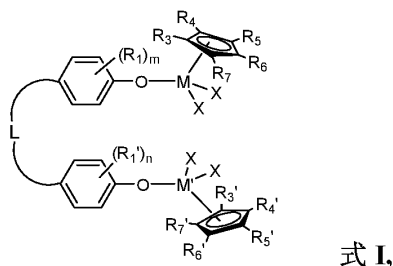
本文中使用的术语“杂原子”是指选自 **O, S, N, P, B, Si, Ge** 和锡中的至少一个。

本文中使用的术语“聚合”包括均聚和共聚。本文中使用的术语“聚合物”包括均聚物、共聚物和三元共聚物。

本文中使用的术语“催化剂组分”是指主催化剂组分或前催化剂，其与常规的助催化剂如烷基铝和任选的外给电子体一起构成用于烯烃聚合的催化剂（这样的组合在本领域中也

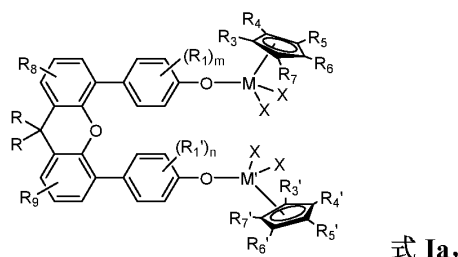
被称为催化剂体系）。

在第一方面，本公开提供了一种双苯酚金属配合物，其结构如式 I 所示：



在本发明中有用的二价连接基团 L 可以选自下组：C1-C30 亚烷基，C1-C30 亚杂烷基，C5-C30 亚环烷基，C4-C30 亚杂环烷基，C2-C30 亚烯基，C2-C30 亚杂烯基，C4-C30 亚环烯基，C4-C30 亚杂环烯基，C2-C30 亚炔基，C2-C30 亚杂炔基，C6-C30 亚芳基，和 C4-C30 亚杂芳基。L 的实例包括但不限于：亚甲基，1,2-亚乙基，1,3-亚丙基，1,2-环戊基，1,3-环戊基，1,2-环己基，1,3-环己基，1,4-环己基，1,2-亚苯基，1,3-亚苯基，1,4-亚苯基，1,8-亚萘基，1,8-亚蒽基，1,8-亚芴基，1,8-亚吡啶基，4,5-吡啶二基，4H-二苯并吡喃-1,9-二基，在上述基团的碳链上和/或环上具有一个或多个烷基如 C1-C6 烷基取代基的相应基团。

在一些优选的实施方案中，本公开的双苯酚金属配合物的结构如式 Ia 所示：

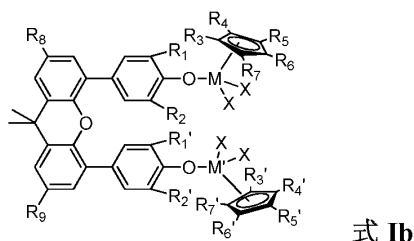


10

其中， R_1 和 R_1' 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1-C_{20} 的烃基； R_3-R_7 、 $R_3'-R_7'$ 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1-C_{20} 的烃基，并且 R_3-R_7 中任何两个相邻的基团任选连接形成环，和 $R_3'-R_7'$ 中任何两个相邻的基团任选连接形成环； R_8 和 R_9 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1-C_{20} 的烃基； R 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1-C_{20} 的烃基； M 和 M' 各自独立地选自第 4 族金属；每个 X 独立地选自下组：具有 1-20 个碳原子的烃基，氢负离子，氨基，烷氧基，烷硫基，烷磷基，卤根，二烯，胺，膦，醚，和它们的组合；并且 m 和 n 独立地为 1-4 的整数。

15

在一些优选的实施方案中，本公开的双苯酚金属配合物的结构如式 Ib 所示：



20

其中， R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1-C_{20} 的烃基； R_3-R_7 、 $R_3'-R_7'$ 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1-C_{20} 的烃基，并且 R_3-R_7 中任何两个相邻的基团任选连接形成环，和 $R_3'-R_7'$ 中任何两个相邻的基团任选连接形成环； R_8 和 R_9 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1-C_{20} 的烃基； M 和 M' 各自独立地选自第 4 族金属；每个 X 独立地选自下组：具有 1-20 个碳原子的烃基，氢负离子，氨基，烷氧基，烷硫基，烷磷基，卤根，二烯，胺，膦，醚，和它们的组合。

25

在一些优选的实施方案中，式 I、Ia 和 Ib 中， R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C_1-C_{20} 的直链或支链烷基和取代或未取代的 C_6-C_{20} 的芳基，优选选自氢和

取代或未取代的 C_1-C_{10} 的直链或支链烷基, 更优选选自氢和取代或未取代的 C_1-C_6 的直链或支链烷基。

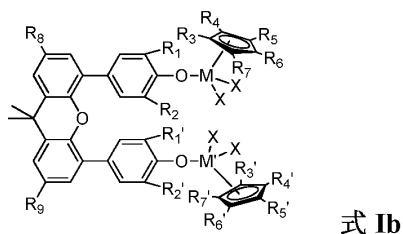
5 在一些优选的实施方案中, 式 I、Ia 和 Ib 中, R_3-R_7 、 R_3' 、 R_7' 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1-C_{20} 的直链或支链烷基, 优选选自氢和取代或未取代的 C_1-C_{10} 的直链或支链烷基, 更优选选自氢和取代或未取代的 C_1-C_6 的直链或支链烷基。

在一些优选的实施方案中, 式 Ia 和 Ib 中, R_8 和 R_9 各自独立地选自氢和取代或未取代的 C_1-C_{20} 的直链或支链烷基, 优选选自氢和取代或未取代的 C_1-C_{10} 的直链或支链烷基, 更优选选自氢和取代或未取代的 C_1-C_6 的直链或支链烷基。

10 在一些优选的实施方案中, 式 I、Ia 和 Ib 中, M 和 M' 各自独立地选自钛、锆和铪, 优选为钛。

在一些优选的实施方案中, 式 I、Ia 和 Ib 中, 每个 X 独立地选自甲基、氟、氯、溴和碘, 优选为甲基或氯。

在一些的实施方案中, 所述双苯酚金属配合物是选自以下式 Ib 所示的配合物中的至少一种:



15

双苯酚金属配合物 1: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

双苯酚金属配合物 2: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

20 双苯酚金属配合物 3: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

双苯酚金属配合物 4: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

25 双苯酚金属配合物 5: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

双苯酚金属配合物 6: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

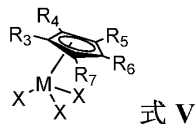
双苯酚金属配合物 7: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

30 双苯酚金属配合物 8: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_3'=R_4'=R_5'=R_6'=R_7'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M=M'=Ti$, $X=Cl$;

和其中 X=甲基的相应化合物。

在第二方面, 本发明提供了一种制备上述的双苯酚金属配合物的方法, 包括如下步骤:

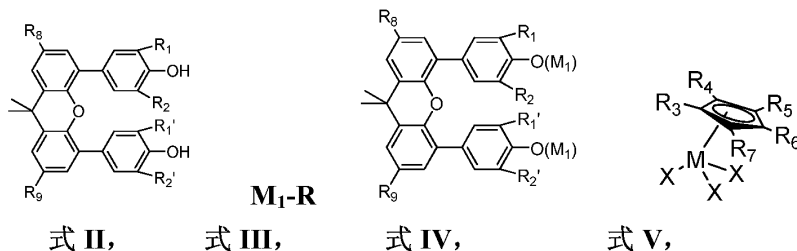
- 1) 将相应的双苯酚化合物与强碱反应, 形成双酚二盐; 和
- 2) 将所述双酚二盐与式 V 所示的金属配合物反应, 得到式 I 所示的双苯酚金属配合物,



其中, R_3 - R_7 、 M 和 X 具有与上面针对式 I 所定义的同含义。

在一些具体的实施方案中, 本发明提供了一种制备上述式 Ib 所示的双苯酚金属配合物的方法, 包括如下步骤:

- 1) 将式 II 所示的双苯酚化合物与式 III 所示的金属化合物反应, 得到式 IV 所示的双酚二盐化合物; 和
- 2) 将式 IV 所示的双酚二盐化合物与式 V 所示的金属配合物反应, 得到式 Ib 所示的双苯酚金属配合物;



- 15 式 II 和 IV 中, R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 、 R_8 和 R_9 具有与上面针对式 Ib 所定义的同含义;

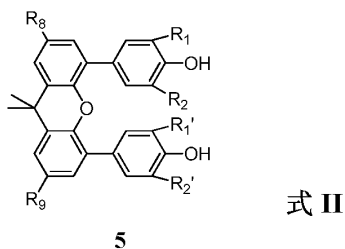
式 III 中, M_1 选自 IA 族金属, 优选为锂、钠或钾, R 为氢或 C_1 - C_{10} 的直链或支链烷基;

式 V 中, R_3 - R_7 、 M 和 X 具有与上面针对式 Ib 所定义的同含义。

- 20 在本发明的一些优选的实施方案中, 所述制备方法包括: 将式 II 所示的双苯酚化合物与式 III 所示的金属化合物在有机溶剂中反应, 得到式 IV 所示的双酚二盐化合物, 然后再与式 V 所示的金属配合物在有机溶剂中反应, 得到式 Ib 所示的双苯酚金属配合物。

根据本发明的一些实施方案, 所述有机溶剂选自四氢呋喃、乙醚、1, 4-二氧六环和二氯甲烷。

- 25 在本发明的一些优选的实施方案中, 所述双苯酚化合物是选自以下式 II 所示的双苯酚化合物中的至少一种:



双苯酚化合物 1: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_8=R_9=H$;

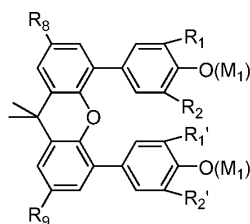
双苯酚化合物 2: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_8=R_9=H$;

双苯酚化合物 3: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_8=R_9=H$;

双苯酚化合物 4: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_8=R_9=H$ 。

- 5 在本发明的一些优选的实施方案中, 所述式 III 所示的金属化合物是选自 KH 、 NaH 、 $MeLi$ 、 $EtLi$ 、 $PrLi$ 和 $BuLi$ 中的至少一种。

在本发明的一些优选的实施方案中, 所述式 IV 所示的化合物是选自以下化合物中的至少一种:



式 IV

10 酚盐化合物 1: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Li$;

酚盐化合物 2: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Li$;

酚盐化合物 3: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Li$;

酚盐化合物 4: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Li$;

酚盐化合物 5: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Na$;

15 酚盐化合物 6: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Na$;

酚盐化合物 7: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Na$;

酚盐化合物 8: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_8=R_9=H$, $M_1=Na$;

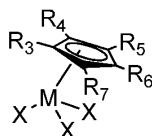
酚盐化合物 9: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Me$, $R_8=R_9=H$, $M_1=K$;

酚盐化合物 10: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=Et$, $R_8=R_9=H$, $M_1=K$;

20 酚盐化合物 11: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=iPr$, $R_8=R_9=H$, $M_1=K$;

酚盐化合物 12: $R_1=R_2=R_1'=R_2'=tBu$, $R_8=R_9=H$, $M_1=K$ 。

在本发明的一些优选的实施方案中, 所述式 V 所示的金属配合物选自以下金属配合物中的至少一种:



式 V

25 金属配合物 1: $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=H$, $M=Ti$, $X=Cl$;

金属配合物 2: $R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=Me$, $M=Ti$, $X=Cl$ 。

在本发明方法的一些优选的实施方案中, 式 II 所示的双苯酚化合物与式 III 所示的化合物的摩尔比为 1: (1-20), 例如 1:2.5、1:3、1:3.5、1:4、1:4.5、1:5、1:5.5、1:6、1:6.5、1:7、1:7.5、1:8、1:8.5、1:9、1:9.5、1:10、1:10.5、1:11、1:11.5、1:12、1:12.5、1:13、1:13.5、

1:14、1:14.5、1:15、1:15.5、1:16、1:16.5、1:17、1:17.5、1:18、1:18.5、1:19、1:19.5、1:20 以及它们之间的任意值，优选为 1: (2-10)，更优选为 1: (4-8)。

在本发明方法的一些优选的实施方案中，式 II 所示的双苯酚化合物与式 III 所示的化合物反应的反应温度为 -78℃ 至 60℃，例如 -60℃、-50℃、-40℃、-30℃、-20℃、-10℃、0℃、10℃、20℃、30℃ 以及它们之间的任意值，优选为 -10℃ 至 40℃。

在本发明方法的一些优选的实施方案中，式 II 所示的双苯酚化合物与式 III 所示的化合物反应的反应时间为 1-10 小时，例如 1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5 以及它们之间的任意值，优选为 1.5-3 小时。

在本发明方法的一些优选的实施方案中，式 IV 所示的化合物与式 V 所示的金属化合物的摩尔比为 1: (1.8-2.4)，例如 1:1.9、1:2、1:2.1、1:2.2、1:2.3、1:2.4 以及它们之间的任意值，优选为 1: 2。简单地，所述双苯酚化合物的摩尔数可以视为所述式 IV 所示的化合物的摩尔数。

在本发明方法的一些优选的实施方案中，式 IV 所示的化合物与式 V 所示的金属化合物反应的反应温度为 -78℃ 至 60℃，例如 -60℃、-50℃、-40℃、-30℃、-20℃、-10℃、0℃、10℃、20℃、30℃ 以及它们之间的任意值，优选为 -10℃ 至 40℃。

在本发明方法的一些优选的实施方案中，式 IV 所示的化合物与式 V 所示的金属化合物反应的反应时间为 6-24 小时，例如 6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24 以及它们之间的任意值，优选为 6-19 小时。

在第三方面，本发明提供了上述的双苯酚金属配合物在烯烃聚合中的应用，其中所述双苯酚金属配合物被用作烯烃聚合催化剂的主催化剂（或者催化剂化合物）。

在一些实施方案中，所述烯烃聚合催化剂还包括助催化剂，所述助催化剂选自有机铝化合物和有机硼化合物。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步说明，但并不构成对本发明的任何限制。

以下实施例中，涉及的评价和测试方法如下：

1、核磁氢谱及核磁碳谱于 Bruker-300 核磁共振仪上以氘代氯仿为溶剂在 110℃ 下进行测试。

2、高分辨质谱于 Bruker ESI-Q/TOF MS 质谱仪上以乙腈作为分散溶剂测定。

30 3、聚合活性：将聚合所得聚合物干燥后称重，除以聚合时所加入的催化剂量得到催化剂活性。

4、聚合物的分子量及分子量分布 PDI ($PDI = M_w/M_n$)：采用 PL-GPC220，以 1,2,4-三氯苯为溶剂，在 150℃ 下测定（标样：PS，流速：1.0 mL/min，柱子：3×Plgel 10um M1×ED-B 300×7.5nm）。

35 5、聚合物的熔点采用示差扫描量热法（DSC）测试：将 10mg 样品置于坩埚中，在 METTLER DSC1 差示扫描量热仪上测定。在氮气氛围下，以 10℃/min 的升温速度从 -70℃

升温到 200℃, 保温 1 min, 以 10℃/min 降至 -70℃, 保温 3min, 然后以 10℃/min 升至 200℃, 记录第二次升温扫描数据。

6、聚合物中共聚单体的含量由高温核磁碳谱测得。

5 实施例 1 - 双苯酚金属配合物 7 的制备

将双苯酚化合物 3 (2.24 mmol) 溶于乙醚溶剂中, 在 -78℃ 下向该溶液中加入纯 KH 固体 (8.96 mmol) 后反应 1 小时, 回复至室温, 继续反应 2 小时。之后, 在 -78℃ 将该溶液通过双角针转移至金属配合物 2 (4.48 mmol) 的二氯甲烷溶液中, 并在该温度下反应 1 小时, 然后将体系逐渐恢复至室温, 再反应 12 小时。反应结束后, 用真空线将溶剂除去, 残余物用二氯甲烷洗涤并通过硅藻土过滤, 将滤液抽干, 粗产品用二氯甲烷/正己烷重结晶, 得到橙色产品 (产率 90%), 表征数据如下:

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.45 (dd, J = 7.6, 2.0 Hz, 2H, aryl-H), 7.25 (s, 4H, aryl-H), 7.14-7.21 (m, 4H, aryl-H), 3.13 (m, 4H, CH), 2.18 (s, 30H, CH_3), 1.80 (s, 6H, CH_3), 1.03 (d, J = 6.8 Hz, 24H, CH_3).

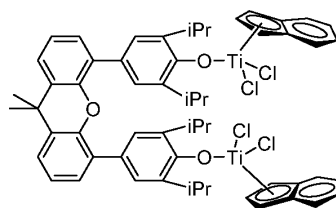
$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 159.1, 146.9, 138.9, 133.5, 132.8, 130.6, 130.4, 130.0, 124.5, 122.9, 34.3, 33.9, 26.3, 24.3, 13.1.

ESI-MS for $\text{C}_{59}\text{H}_{72}\text{Cl}_4\text{O}_3\text{Ti}_2$: M = 1064.34.

20 实施例 2 - 双苯酚金属配合物 4 的制备

将双苯酚化合物 4 (2.00 mmol) 溶于四氢呋喃溶剂中, 在 -10℃ 下向该溶液中加入纯 NaH 固体 (12.00 mmol) 后反应 1 小时, 回复至室温, 继续反应 1 小时。之后, 在 -10℃ 将该溶液通过双角针转移至金属配合物 1 (4.00 mmol) 的四氢呋喃溶液中, 并在该温度下反应半小时, 然后将体系逐渐恢复至室温, 再反应 8 小时。反应结束后, 用真空线将溶剂除去, 残余物用二氯甲烷洗涤并通过硅藻土过滤, 将滤液抽干, 粗产品用二氯甲烷/正己烷重结晶, 得到橙色产品 (产率 92%), 表征数据如下: ESI-MS for $\text{C}_{51}\text{H}_{56}\text{Cl}_4\text{O}_3\text{Ti}_2$: M/Z = 954.21.

实施例 3 - 双苯酚金属配合物 A 的制备



双苯酚金属配合物 A

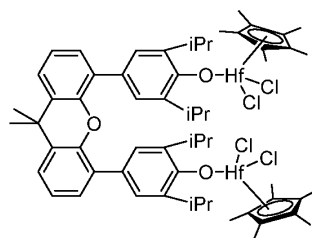
将双苯酚化合物 3 (2.24 mmol) 溶于乙醚溶剂中, 在 -78℃ 下向该溶液中加入 $n\text{-BuLi}$ (4.48 mmol, 1.6 mol/L) 后反应 1 小时, 回复至室温, 继续反应 2 小时。之后, 在 -78℃ 将该溶液通过双角针转移至茚基钛金属配合物 (4.48 mmol) 的乙醚溶液中, 并在该温度下反应 1 小时, 然后将体系逐渐恢复至室温, 再反应 12 小时。反应结束后, 用真空线将溶剂除去, 残余物用二氯甲烷洗涤并通过硅藻土过滤, 将滤液抽干, 粗产品用二氯甲烷/正己烷

重结晶, 得到紫红色产品 (产率 60%)。

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.74 (dd, J = 6.4, 2.8 Hz, 4H, aryl-H), 7.47 (t, J = 4.8 Hz, 2H, aryl-H), 7.37 (dd, J = 6.4, 2.8 Hz, 4H, aryl-H), 7.22 (s, 4H, aryl-H), 7.18 (d, J = 4.8 Hz, 4H, aryl-H), 6.78 (d, J = 3.6 Hz, 4H, aryl-H), 6.42 (t, J = 3.2 Hz, 2H, aryl-H), 3.25(sept, 4H, CH), 2.18(s, 30H, CH_3), 1.82(s, 6H, CH_3), 1.08(d, J =6.8Hz, 24H, CH_3).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 164.5, 146.8, 138.5, 134.6, 130.6, 130.3, 129.9, 129.7, 128.3, 125.9, 125.8, 124.5, 123.0, 120.4, 113.3, 34.2, 34.0, 26.8, 23.8

实施例 4 - 双苯酚金属配合物 B 的制备



双苯酚金属配合物 B

10

将双苯酚化合物 3 (1.00 mmol)溶于四氢呋喃溶剂中, 在 -78°C 下向该溶液中加入 $n\text{-BuLi}$ (2.00 mmol, 1.6mol/L)后反应 1 小时, 回复至室温, 继续反应 2 小时。之后, 在 -78°C 将该溶液通过双角针转移至五甲基环戊二烯基铪金属配合物(2.00 mmol)的四氢呋喃溶液中, 并在该温度下反应 1 小时, 然后将体系逐渐恢复至室温, 再加热至 50°C 反应 12 小时。反应结束后, 用真空线将溶剂除去, 残余物用二氯甲烷洗涤并通过硅藻土过滤, 将滤液抽干, 粗产品用二氯甲烷/正己烷重结晶, 得到紫色产品 (产率 21%)。

15

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 7.40 (dd, J = 7.4, 2.2 Hz, 2H, aryl-H), 7.16-7.11 (m, 4H, aryl-H), 7.08 (s, 4H, aryl-H), 2.93(sept, 4H, CH), 2.22(s, 30H, CH_3), 1.77(s, 6H, CH_3), 1.04(d, J =6.8Hz, 24H, CH_3).

20

实施例 5

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 10 mL (2 mmol/mL), 经过无水无氧处理的正己烷 150 mL, 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 1.0MPa 的乙烯, 并在此压力下于 20°C 反应 20 min, 之后加入乙醇终止反应, 得到聚合物 2.8 g, 经计算确定, 聚合活性为 $8.4 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

25

DSC 测得熔点为 133.5°C ; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.9×10^5 , M_w/M_n 为 4.82。

实施例 6

将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL), 经过无水无氧处理的正己烷

30

150 mL, 以及含有双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 1 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$), 再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 2 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 1.0MPa 的乙烯, 并在此压力下于 80 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20 min, 之后加入乙醇终止反应, 得到聚合物 5.1 g, 经计算确定, 聚合活性为 $3.06 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

- 5 DSC 测得熔点为 133.3 $^{\circ}\text{C}$; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.8×10^5 , M_w/M_n 为 6.84。

实施例 7

10 将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 6.8 ml (质量分数 10%), 1-己烯 15 ml, 经过无水无氧处理的正己烷 150 ml, 双苯酚金属配合物 7 的甲苯溶液 2 ml (2.5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 3 atm 的乙烯, 并在此压力下于 25 $^{\circ}\text{C}$ 反应 20 min, 加入乙醇终止反应, 得到聚合物 5.21 g, 活性 $1.56 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 103 $^{\circ}\text{C}$; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 1.9×10^5 , M_w/M_n 为 1.92; 高温核磁共振谱测得 1-己烯摩尔含量为 5.3%。

15

实施例 8

20 将经过加热干燥后的 500 mL 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL), 经过无水无氧处理的正己烷 150 mL, 以及含有双苯酚金属配合物 A 的甲苯溶液 2 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$), 再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 3 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.4 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 40 $^{\circ}\text{C}$ 反应 10 min, 之后加入乙醇终止反应, 得到聚合物 1.3 g, 经计算确定, 聚合活性为 $7.8 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 130.0 $^{\circ}\text{C}$; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 3.4×10^5 , M_w/M_n 为 8.53。

25 实施例 9

30 将经过加热干燥后的 500 ml 聚合釜抽真空通氮气两次, 再抽真空后通入乙烯气, 然后依次加入三异丁基铝的正己烷溶液 2 mL (0.5 mmol/mL), 1-辛烯 9.3 ml, 经过无水无氧处理的正己烷 150 mL, 以及含有双苯酚金属配合物 A 的甲苯溶液 2 mL (2.5 $\mu\text{mol/mL}$), 再加入含硼试剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 3 mL (5 $\mu\text{mol/mL}$)。在机械搅拌下通入压力为 0.4 MPa 的乙烯, 并在此压力下于 40 $^{\circ}\text{C}$ 反应 10 min, 加入乙醇终止反应, 得到聚合物 2.25 g, 活性 $1.35 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{Ti})\cdot\text{h}^{-1}$ 。

DSC 测得熔点为 125.5 $^{\circ}\text{C}$; GPC 测得聚乙烯的 M_w 为 5.6×10^4 , M_w/M_n 为 2.91; 高温核磁共振谱测得 1-辛烯摩尔含量为 2.4%。

35 在本发明中提到的任何数值, 如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔, 则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如, 如果声明一种组分的量, 或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为 50-90, 在本说明书中它的意思是具

体列举了 51-89、52-88.....以及 69-71 以及 70-71 等数值。对于非整数的值，可以适当考虑以 0.1、0.01、0.001 或 0.0001 为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中，以相似方式，所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不构成对本发明的任何限制。

- 5 通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。