

一种硅桥连茂金属催化剂及其应用

技术领域

本发明属于催化剂制备技术领域，涉及一种硅桥连茂金属催化剂及其应用。

背景技术

间规聚丙烯具有透明度高、抗冲击型性能好、室温韧性好等特点，可在医疗用品、包装材料和卫生用品领域得到应用。目前，许多石化公司已经成功开发了多种间规聚丙烯工业化生产催化体系和工艺(US 4892851、US 5155080、US 5225500、US 5428121、US 6713426、EP 0896022)。Ewen 等人(*Journal of the American Chemical Society* 1988, 110 (18), 6255-6256)最早合成了双甲基取代的碳桥连茂芴型催化剂用于间规聚丙烯制备，但该类型催化剂得到的聚丙烯分子量通常较低 ($M_w = 3 \times 10^4 \sim 1.3 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

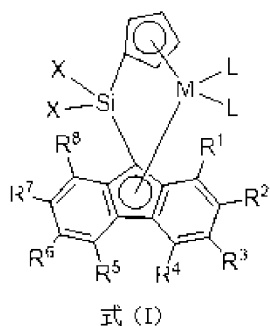
为了提高间规聚丙烯分子量，双苯基取代的碳桥连茂芴型催化剂被应用于丙烯聚合反应。相比双甲基取代的碳桥连催化剂，双苯基取代的碳桥连茂芴型催化剂得到的聚丙烯分子量得到提升 ($M_w = 5.6 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)，但催化活性明显降低 (6.82×10^4 vs $1.94 \times 10^5 \text{ g PP} \cdot (\text{g Cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。文献(*Journal of Organometallic Chemistry* 1993, 459 (1), 117-123)还报道了 Hf 配位的茂芴型催化剂得到的聚丙烯分子量高于同类型的 Zr 配位催化剂 ($M_w = 7.77 \times 10^5$)，但活性也同样明显降低 ($5.4 \times 10^4 \text{ g} \cdot (\text{g Cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)。但 Hf 配位的茂金属化合物通常具有较强的 β -R 迁移倾向，导致得到的间规聚丙烯插入错误片段增多，聚合物链规整度下降。

硅桥连双芴型茂金属催化剂已在聚丙烯生产中成功应用，特别是等规聚丙烯生产。与碳桥连催化剂相比，硅桥连催化剂具有更好的立体选择性、区域选择性。更为重要的是，与很多碳桥连催化剂的较低应用温度 ($0^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$) 相比，硅桥连催化剂热稳定性好，可在工业生产温度下保持较好的活性以及立构规整度、区域规整度和分子量控制能力，其应用温度甚至可以达到 $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 。文献(*Journal of Organometallic Chemistry* 1996, 509 (1), 63-71; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1998, 128 (1-3), 245-256; *Organometallics*, 2021, 40, 4055-4065)报道了硅桥连催化剂可制备更高分子量间规聚丙烯，但尚存在活性低、间规控制能力差等问题 (*Macromolecular Symposia* 1995, 89, 181-196; *Chemical Reviews* 2000, 100 (4), 1253-1345)。US6559089 披露了一种在环戊二烯环上进行多个取代基修饰的硅桥连茂芴型催化剂，但仅能用于等规聚丙烯生产，无法实现间规聚丙烯生产。

综上所述，仍然需要新型硅桥连茂金属化合物，以实现高分子量、高规整度间规聚丙烯在高工业温度下的高活性生产。

发明内容

本发明的目的之一提供了一种硅桥连茂金属催化剂，其结构通式如下式 (I) 所示：



其中, M 为第 4 族过渡金属元素;

L 为一价阴离子配体;

X 为 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基、苯基、含有 1~3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的芳基;

R¹ 和 R⁸ 独立地选自氢、三氟甲基、苯基、卤素、C₅~C₁₀ 未被取代或被取代的环烷基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷氧基、含有 2 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的胺基、含有 3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的硅基、含有 1~3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的芳基、未被取代或被取代的杂芳基;

R²、R³、R⁶ 和 R⁷ 独立地选自氢、三氟甲基、苯基、萘基、蒽基、菲基、卤素、C₅~C₁₀ 未被取代或被取代的环烷基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷氧基、含有 2 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的胺基、含有 3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的硅基、含有 1~3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的芳基、含有 1~3 个未被取代或被取代的芳基、未被取代或被取代的杂芳基;

R⁴ 和 R⁵ 独立地选自氢、三氟甲基、卤素、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷氧基、含有 2 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的胺基、含有 3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的硅基。

进一步的, M 为锆或铪。

进一步的, L 为卤素, 或 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基。优选的, L 为卤素或 C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基。

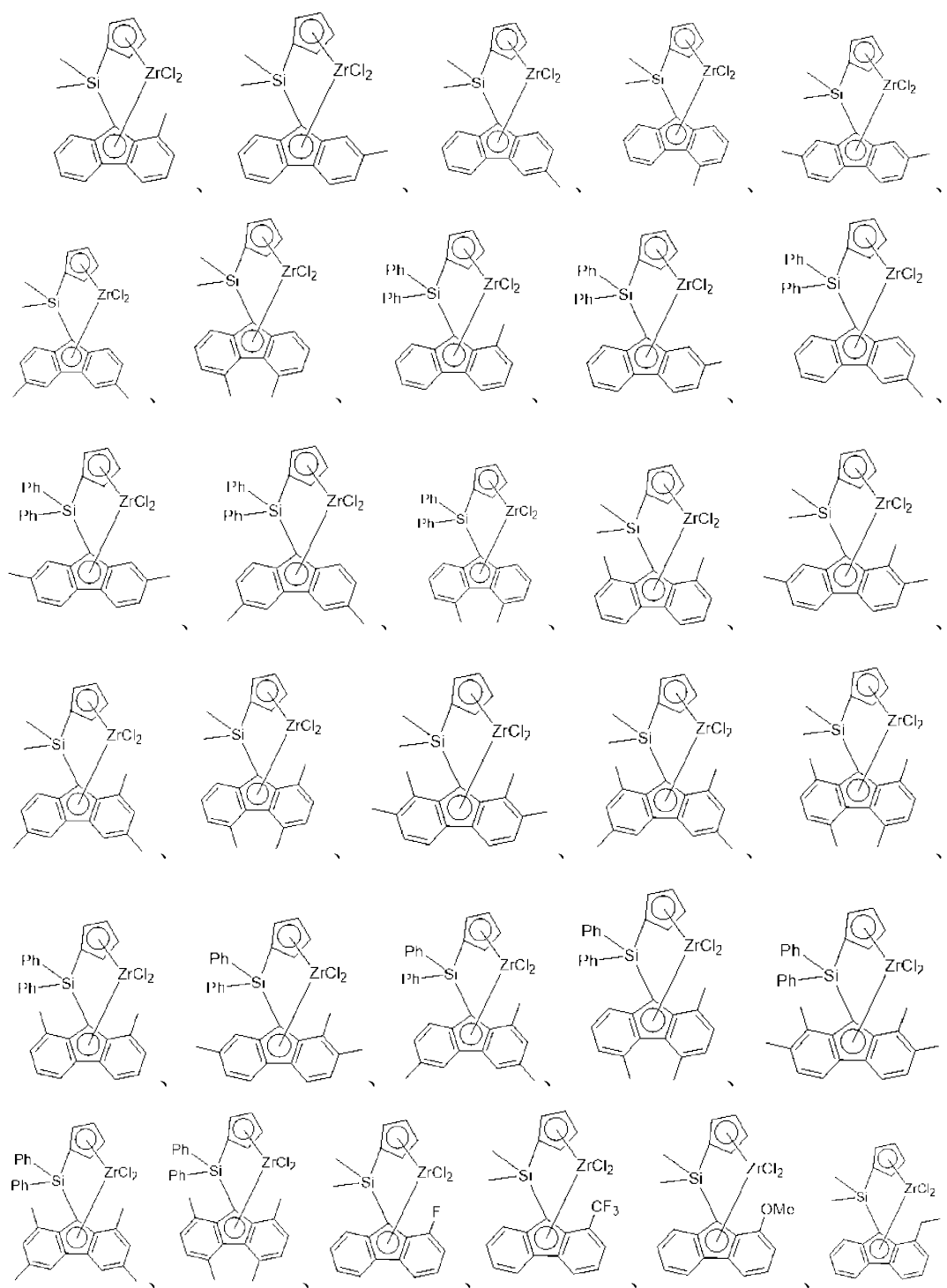
进一步的, X 为 C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基、苯基、含有 1~3 个 C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基的芳基。更优选地, X 为甲基或苯基。

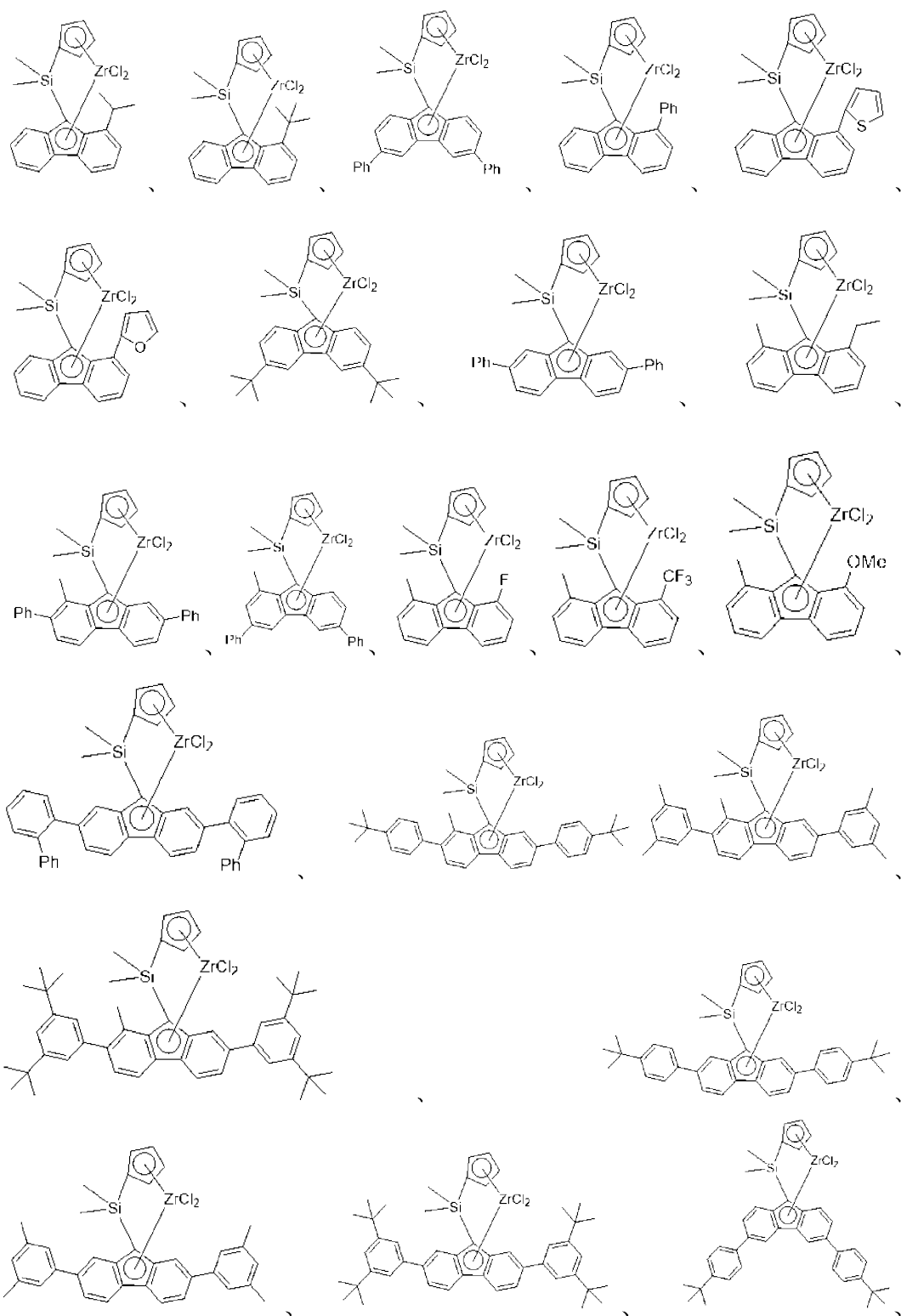
进一步的, R¹ 和 R⁸ 独立地选自氢、三氟甲基、C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基。更优选地, R¹ 和 R⁸ 独立地选自氢、三氟甲基、C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基。

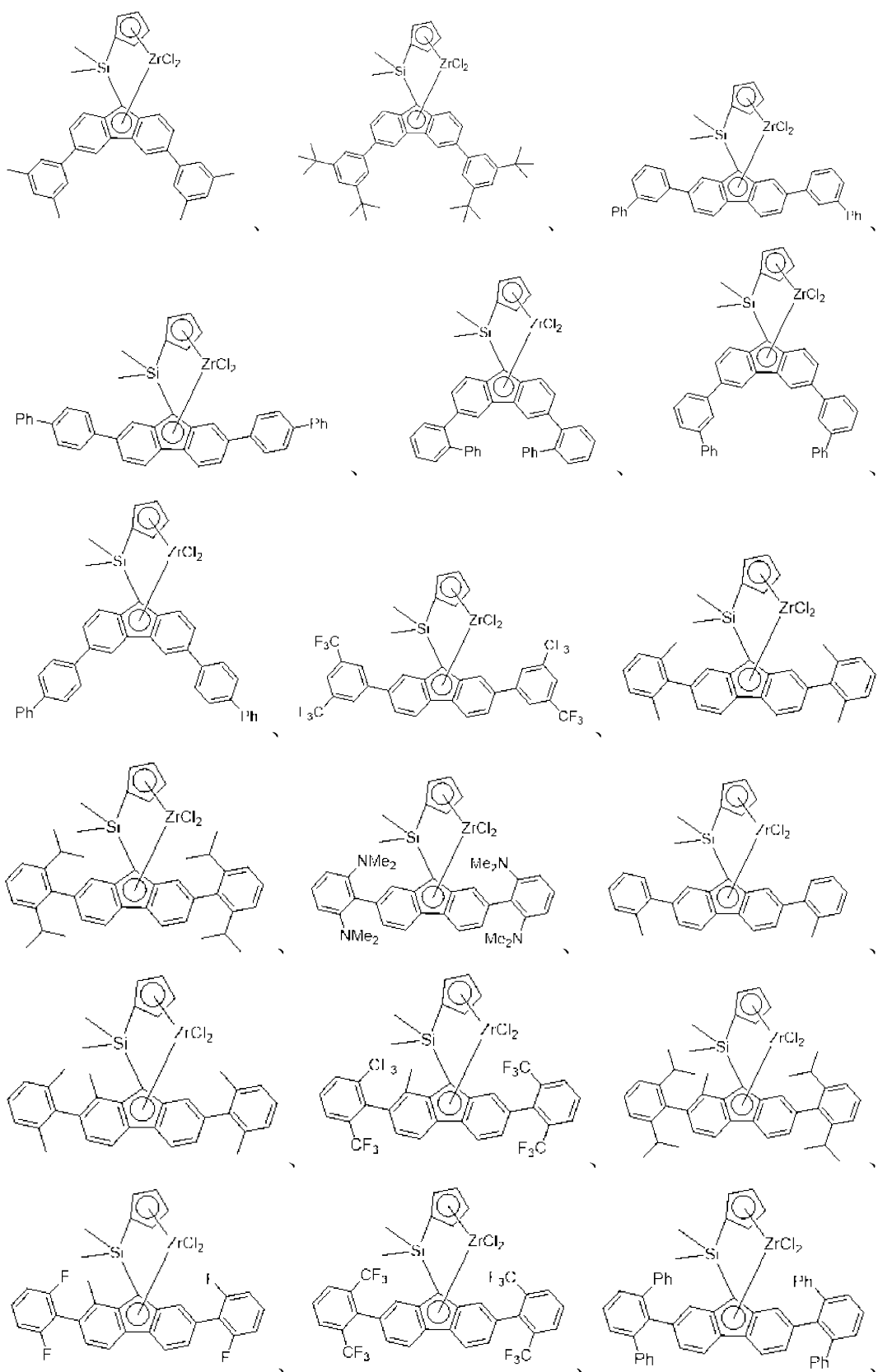
进一步的, R²、R³、R⁶ 和 R⁷ 独立地选自氢、苯基、萘基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基、含有 3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的硅基、含有 1~3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的芳基、含有 1~3 个未被取代或被取代的芳基。更优选地, R²、R³、R⁶ 和 R⁷ 独立地选自氢、苯基、C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基、含有 3 个 C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基的硅基、含有 1~3 个 C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基的芳基。

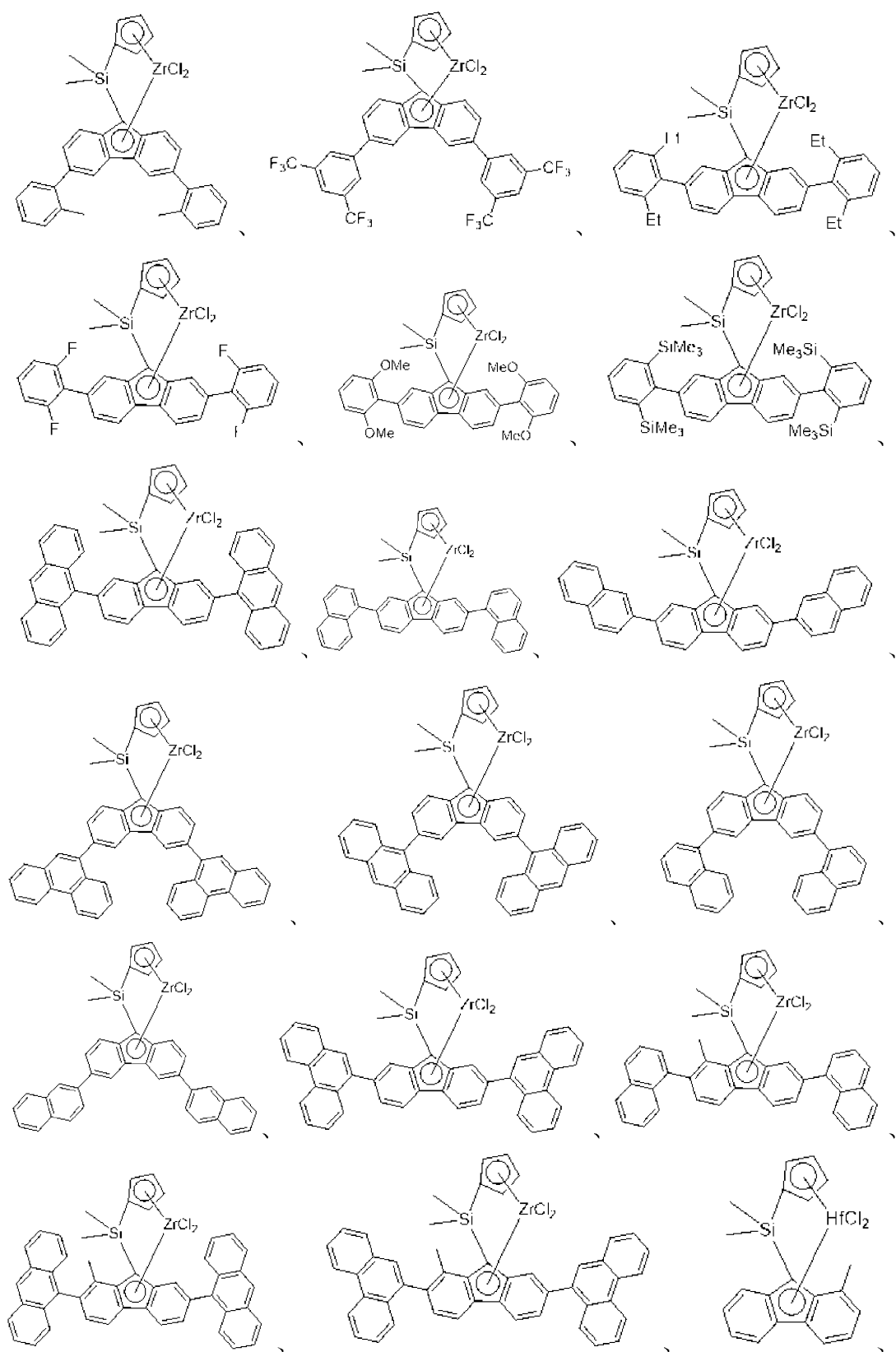
进一步的, R⁴ 和 R⁵ 独立地选自氢、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基。更优选地, R⁴ 和 R⁵ 独立地选自氢、C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基。

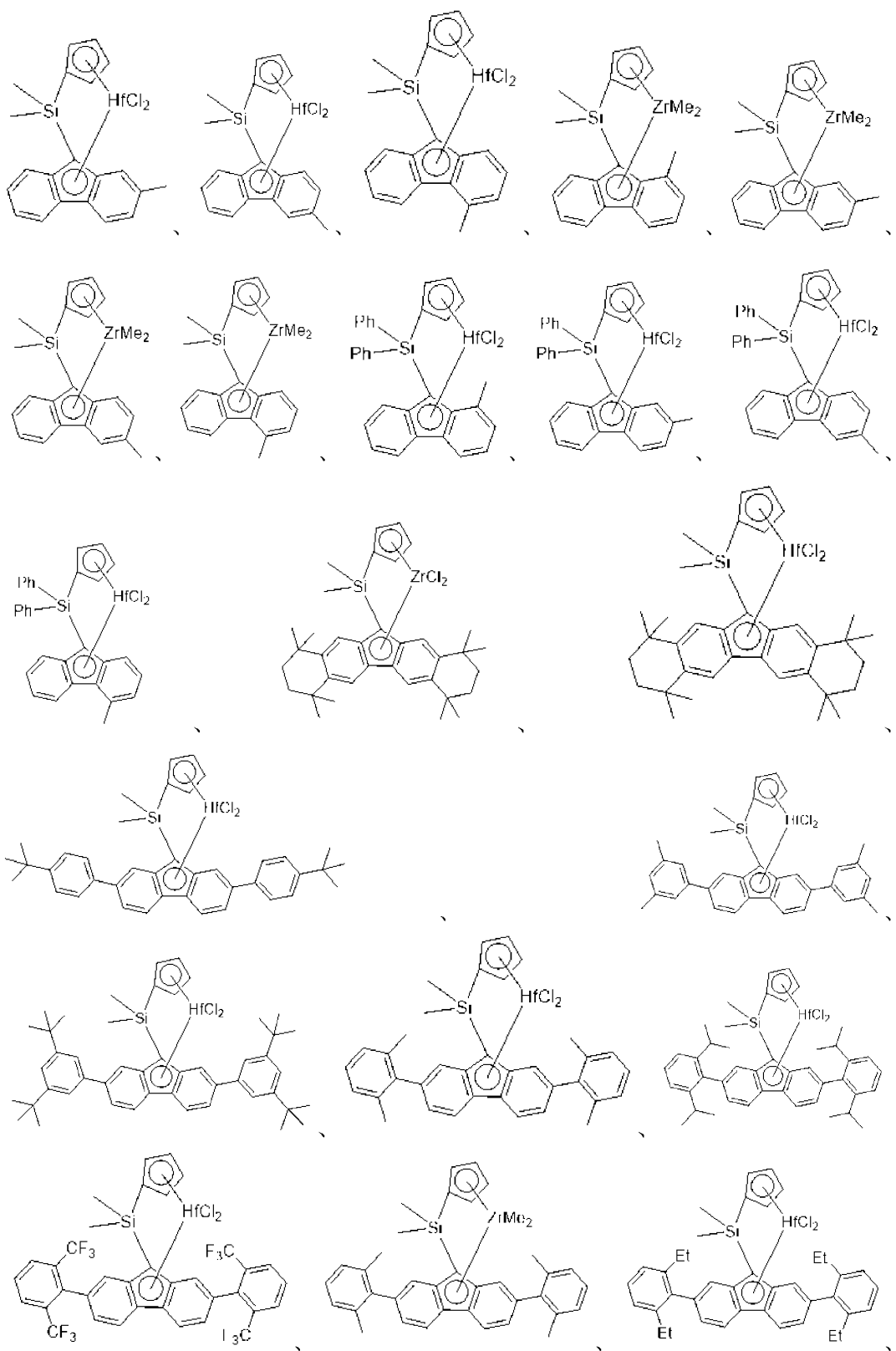
进一步的, 式 (I) 化合物优选地例子为:

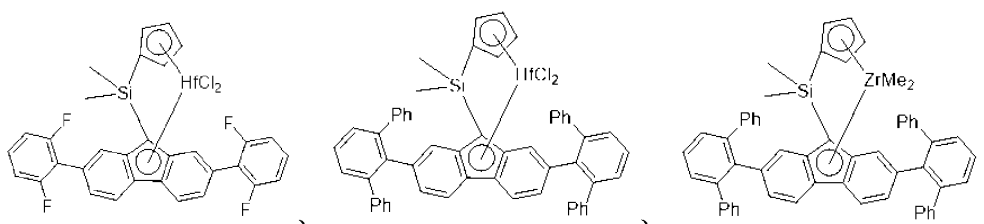












本发明的另一个目的则是为了提供一种硅桥连茂金属催化剂在制备用于烯烃聚合的催化体系中的应用。

本发明的第三个目的则是为了提供一种用于烯烃聚合的催化体系，包含活化剂、惰性载体、以及如上述式式 (I) 所示结构的硅桥连茂金属催化剂。

进一步的，所述活化剂选自铝氧烷、烷基铝、硼酸盐中的一种或多种。

更进一步的，适用于本发明的烷基铝活化剂选自三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三正丙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三异戊基铝、三正戊基铝、三异己基铝、三正己基铝、三异庚基铝、三正庚基铝、三异辛基铝、三正辛基铝、三异壬基铝、三正壬基铝、三异癸基铝和三正癸基铝中的一种或多种。

更进一步的，适用于本发明的硼酸盐活化剂选自四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐、四(五氟苯基)硼酸二乙基苯铵盐、四(五氟苯基)硼酸二丁基苯铵盐、四(五氟苯基)硼酸三甲基铵盐、四(五氟苯基)硼酸二乙基铵盐和四(五氟苯基)硼酸三丁基铵盐中的一种或多种。

更进一步的，适用于本发明的铝氧烷活化剂选自甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷、三异丁基二铝氧烷、聚异丁基铝氧烷、四乙基二铝氧烷、五异丁基三铝氧烷、1,3-二氯-1,3-二乙基二铝氧烷、1,3-二氯-1,3-二甲基二铝氧烷中的一种或多种。

进一步的，所述惰性载体选自含硅的无机多孔载体、含铝的无机多孔载体、含镁的无机多孔载体和高分子有机多孔载体中的一种或多种。优选地，所述载体的比表面积不低于 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

更进一步的，适用于本发明的惰性载体选自二氧化硅、三氧化二铝、蒙脱土、氯化镁、分子筛、环糊精、聚乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯醇和介孔硅胶纤维一种或多种；优选选自二氧化硅、三氧化二铝、蒙脱土、氯化镁和分子筛一种或多种。

本发明的再另一个目的则是为了提供一种制备丙烯聚合物的方法，包括以下步骤：

- 1) 将如上所述的催化体系加入到反应器中；
- 2) 在所述催化体系之后将丙烯单体引入反应器中与催化体系接触；
- 3) 保持在聚合条件下，获得丙烯聚合物。

本发明的丙烯聚合反应在淤浆或气相中进行，得到的丙烯聚合物具有 50000 至 500000 g/mol 的重均分子量和 30% 至 90% 的五元组间规度。

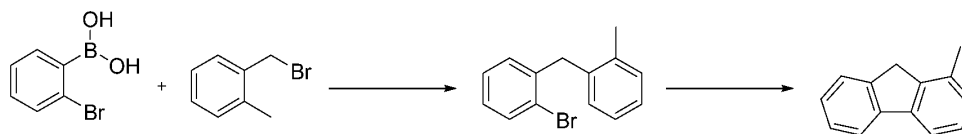
具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。本实施例以本发明技术方案为前提进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

以下各实施例中，如无特别说明的原料或处理技术，则表明其均为本领域的常规市售原料或常规处理技术。

实施例 1

1-甲基茈的制备



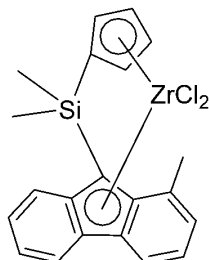
取 100 mL 三口瓶, 加入 433 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.38 mmol), 3.98 g Na_2CO_3 (37.5 mmol), 氮气置换三次, 加入 1.51 g 2-溴苯硼酸 (7.50 mmol) 和 1.66 g 2-甲基苄基溴 (9.00 mmol), 加入 40 mL 乙二醇二甲醚, 加入 15 mL 水, 加入 3 mL 乙醇, 加热至 90°C , 反应 12 h。冷却至室温, 用 25 mL 二氯乙烷萃取 2 次。合并有机相, 用 10 mL 水洗涤 2 次, 无水 MgSO_4 干燥。过滤, 除去溶剂, 制得 1-溴-2-(2-甲基苄基)苯。

取 50 mL 反应瓶, 加入 1.3 g 1-溴-2-(2-甲基苄基)苯 (5 mmol), 加入 22.5 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.1 mmol), 加入 84.6 mg 1,3-二(2,6-二异丙基苯基)氯化咪唑 (0.2 mmol), 加入 0.69 g K_2CO_3 (5 mmol), 氮气置换三次, 加入 15 mL N-甲基吡咯烷酮, 加热至 130°C , 反应 12 h。冷却至室温, 10 mL 正己烷萃取 2 次, 并用 10 mL 水洗涤 2 次。收集有机相, 无水 MgSO_4 干燥并过滤。除去溶剂, 得到 2-甲基茈 2.7 g。

^1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 7.79 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.57 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.38 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.34–7.28 (m, 2H), 7.14 (d, $J=7.4$ Hz, 1H), 3.80 (s, 2H), 2.44 (s, 3H).

实施例 2

二甲基(环戊二烯基)(1-甲基-9-茈基)硅基二氯化锆 (催化剂 1) 的制备



取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 2-甲基茈 (1 g, 5.05 mmol), 氮气置换 3 次, 加入甲苯 12 mL, 四氢呋喃 3.5 mL, -40°C 缓慢加入 $n\text{-BuLi}$ (2.1 mL, 5.3 mmol), 25°C 反应 3.5 h。另取 100 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 27 mL, 加入二甲基二氯硅烷 (3.9 g, 30.3 mmol), -25°C 加入瓶 1 内溶液, 25°C 反应 18 h。抽干反应溶剂, 补加甲苯 5 mL, 抽干。加入甲苯 10 mL, 四氢呋喃 2.5 mL。另取 25 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入四氢呋喃 13.5 mL, 加入环戊二烯 (0.38 g, 5.05 mmol), -75°C 加入 2.1 mL $n\text{-BuLi}$ (5.3 mmol), 25°C 反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在 -45°C 时加入到瓶 2 中, 25°C 搅拌 3 h。

抽干反应溶剂, 加入甲苯 20 mL, 乙醚 5 mL, -40°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (4.1 mL, 10.4 mmol), 25°C 反应 20 h。 -75°C 加入 ZrCl_4 (1.23 g, 5.15 mmol), 先在 -20°C 冰浴下搅拌 3 h, 随后 25°C 反应 15 h。抽干反应溶剂, 加入 50 mL 甲苯加热至 75°C , 趁热硅藻土过滤, 用 20 mL 甲苯洗涤。滤液 -40°C 结晶, 过滤, 得到橘黄色固体 0.3 g。

^1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 8.15 (d, $J=6.2$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J=8.3$ Hz, 1H), 7.79

(d, $J=8.7$ Hz, 1H), 7.61 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.52–7.47 (m, 1H), 7.34–7.29 (m, 1H), 7.15 (d, $J=9.1$ Hz, 1H), 6.72–6.68 (m, 1H), 6.51–6.47 (m, 1H), 5.82 (q, $J=2.7$ Hz, 1H), 5.69 (q, $J=2.5$ Hz, 1H), 2.59 (s, 3H), 1.21 (d, $J=7.0$ Hz, 6H).

实施例 3

2-甲基茚的制备

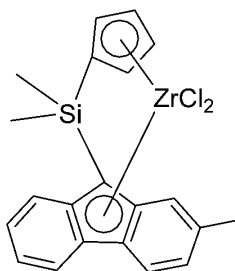


称量 2-溴茚 4.9 g (20 mmol) 于 100 mL 三口瓶, 加入 0.22 g (1,3-双(二苯基膦)丙烷) 二氯化镍(0.4 mmol), 氮气置换三次, 加入 20 mL 乙醚。20~30°C 下, 滴加 7.51 mL 甲基溴化镁(24 mmol), 随后在 25°C 下反应, 气相色谱监控反应。反应结束后, 将反应液加入 100 mL 水中, 加入 15 mL 甲苯溶液萃取 2 次, 除去溶剂, 得到 2-甲基茚 3.6 g, GC 纯度 98.1%。

^1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 7.78 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.42 – 7.37 (m, 2H), 7.31 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.22 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 3.89 (s, 2H), 2.47 (s, 3H).

实施例 4

二甲基(环戊二烯基)(2-甲基-9-茚基)硅基二氯化锆(催化剂 2)的制备



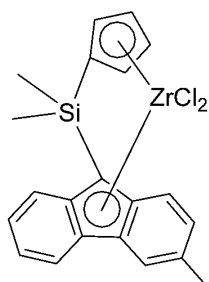
取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 2-甲基茚 (3 g, 16.6 mmol), 氮气置换 3 次, 加入 35 mL 甲苯, 5 mL 四氢呋喃, -40°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (7 mL, 17.5 mmol), 25°C 反应 3 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 40 mL, 加入二甲基二氯硅烷(12.9 g, 100 mmol), -25°C 加入瓶 1 内溶液, 25°C 反应 18 h。抽干反应溶剂, 补加 40 mL 甲苯再次抽干, 加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 35 mL, 四氢呋喃 5 mL, 加入环戊二烯(1.10 g, 16.6 mmol), -75°C 缓慢加入 $n\text{-BuLi}$ (7 mL, 17.5 mmol), 25°C 反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在 -45°C 时加入到瓶 2 中, 25°C 搅拌 6 h。

抽干反应溶剂, 加入甲苯 30 mL, 乙醚 7.5 mL, -45°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (13.6 mL, 34 mmol), 25°C 反应 20 h。-75°C 加入 ZrCl_4 (3.43 g, 14.6 mmol), 25°C 反应 20 h。抽干反应溶剂, 加入甲苯 250 mL, 硅藻土过滤, 50 mL 甲苯洗涤硅藻土。收集滤液除去溶剂, -40°C 加入正己烷搅拌 30 min, 过滤, 得到红色固体约 0.2 g。

^1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 8.07 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.01 (d, $J=8.4$ Hz, 1H), 7.85 (t, $J=6.5$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=7.7$ Hz, 1H), 7.63 (t, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.53 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J=8.9$ Hz, 2H), 6.61 (s, 2H), 5.75 (s, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.15 (s, 6H).

实施例 5

二甲基(环戊二烯基)(3-甲基-9-芴基)硅基二氯化锆(催化剂 3)的制备



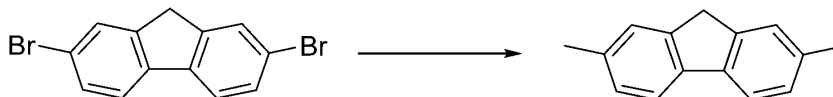
取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 3-甲基芴(1 g, 5.05 mmol), 氮气置换 3 次, 加入甲苯 12 mL, 四氢呋喃 3.5 mL, -40°C 缓慢加入 n-BuLi (2.1 mL, 5.3 mmol), 25°C 反应 3.5 h。另取 100 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 27 mL, 加入二甲基二氯硅烷(3.9 g, 30.3 mmol), -25°C 加入瓶 1 内溶液, 25°C 反应 18 h。抽干反应溶剂, 补加甲苯 5 mL, 抽干。加入甲苯 10 mL, 四氢呋喃 2.5 mL。另取 25 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入四氢呋喃 13.5 mL, 加入环戊二烯(0.38 g, 5.05 mmol), -75°C 加入 2.1 mL n-BuLi (5.3 mmol), 25°C 反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在 -45°C 时加入到瓶 2 中, 25°C 搅拌 3 h。

35°C 抽干反应溶剂, 加入甲苯 20 mL, 乙醚 5 mL, -45°C 加入 n-BuLi (4.1 mL, 10.4 mmol), 25°C 反应 20 h。 -75°C 加入 ZrCl_4 (1.23 g, 5.15 mmol), 先在 -20°C 冰浴下搅拌 3 h, 随后转移到 25°C 反应 15 h。抽干反应溶剂, 加入 50 mL 甲苯加热至 75°C , 使用硅藻土趁热过滤, 20 mL 甲苯洗涤硅藻土。收集滤液, -40°C 结晶, 过滤, 得到橘黄色固体 0.6 g。

^1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 8.07 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.01 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.85 (t, $J = 6.5$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.63 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.53 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.61 (s, 2H), 5.75 (s, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.15 (s, 6H)。

实施例 6

2,7-二甲基芴的制备

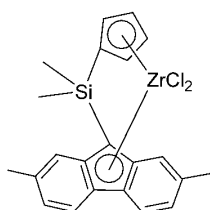


称量 2,7-二溴芴 6.5 g (20 mmol) 于 100 mL 三口瓶, 加入 0.22 g (1,3-双(二苯基膦)丙烷) 二氯化镍(0.4 mmol), 氮气置换三次, 加入 20 mL 乙醚。 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 下, 滴加 7.51 mL 甲基溴化镁(24 mmol), 随后在 25°C 下反应, 气相监控反应。反应结束后, 将反应液加入 100 mL 水中, 加入 15 mL 甲苯溶液萃取 2 次, 除去溶剂, 得到 2,7-二甲基芴 3.88 g, GC 纯度 100%。

^1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 7.65 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.19 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.84 (s, 1H), 2.45 (s, 3H)。

实施例 7

二甲基(环戊二烯基)(2,7-二甲基-9-芴基)硅基二氯化锆(催化剂 4)的制备



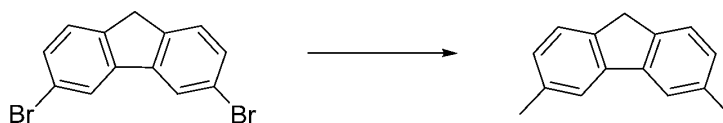
取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 2,7-二甲基芴 (2.8 g, 14.4 mmol), 氮气置换 3 次, 加入 35 mL 甲苯, 5 mL 四氢呋喃, -40°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 3 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 40 mL, 加入二甲基二氯硅烷 (11.20 g, 86.5 mmol), -25°C 加入瓶 1 内溶液, 25°C 反应 18 h。抽干反应溶剂, 补加 40 mL 甲苯再次抽干, 加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 35 mL, 四氢呋喃 5 mL, 加入环戊二烯 (1.002 g, 14.4 mmol), -75°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在 -45°C 时加入到瓶 2 中, 25°C 搅拌 3 h。

抽干反应溶剂, 加入甲苯 30 mL, 乙醚 7.5 mL, -45°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (11.8 mL, 29.5 mmol), 25°C 反应 20 h。 -75°C 加入 ZrCl_4 (3.43 g, 14.6 mmol), 25°C 反应 3 h。抽干反应溶剂, 加入 100 mL 甲苯加热至 45°C , 使用硅藻土趁热过滤, 20 mL 甲苯洗涤硅藻土 2 次。收集滤液, -20°C 结晶, 过滤, 得到橘黄色固体 0.35 g。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, Chloroform-d) δ 7.95 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J=8.6$ Hz, 2H), 7.18 (d, $J=7.1$ Hz, 2H), 6.62 (t, $J=2.4$ Hz, 2H), 5.73 (t, $J=2.4$ Hz, 2H), 2.41 (s, 6H), 1.13 (s, 6H)。

实施例 8

3,6-二甲基芴的制备

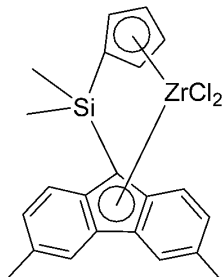


称量 3,6-二溴芴 6.5 g (20 mmol) 于 100 mL 三口瓶, 加入 0.22 g (1,3-双(二苯基膦)丙烷) 二氯化镍 (0.4 mmol), 氮气置换三次, 加入 20 mL 乙醚。 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 下, 滴加 7.51 mL 甲基溴化镁 (24 mmol), 随后在 25°C 下反应, 气相监控反应。反应结束后, 将反应液加入 100 mL 水中, 加入 15 mL 甲苯溶液萃取 2 次, 除去溶剂, 得到 3,6-二甲基芴 3.9 g, GC 纯度 99.8%。

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, Chloroform-d) δ 7.58 (s, 2H), 7.41 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 3.80 (s, 2H), 2.45 (s, 6H)。

实施例 9

二甲基(环戊二烯基)(3,6-二甲基-9-芴基)硅基二氯化锆 (催化剂 5) 的制备



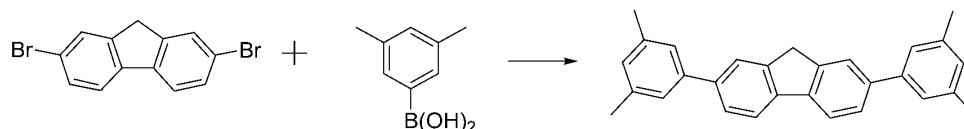
取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 3,6-二甲基茈 (2.8 g, 14.4 mmol), 氮气置换 3 次, 加入 35 mL 甲苯, 5 mL 四氢呋喃, -40°C 加入 n-BuLi (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 3 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 40 mL, 加入二甲基二氯硅烷 (11.20 g, 86.5 mmol), -25°C 加入瓶 1 内溶液, 25°C 反应 18 h。抽干反应溶剂, 补加 40 mL 甲苯再次抽干, 加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 35 mL, 四氢呋喃 5 mL, 加入环戊二烯 (1.002 g, 14.4 mmol), -75°C 加入 n-BuLi (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在 -45°C 时加入到瓶 2 中, 25°C 搅拌 3 h。

抽干反应溶剂, 加入甲苯 30 mL, 乙醚 7.5 mL, -45°C 加入 n-BuLi (11.8 mL, 29.5 mmol), 25°C 反应 20 h。-75°C 加入 ZrCl_4 (3.43 g, 14.6 mmol), 25°C 反应 3 h。抽干反应溶剂, 甲苯 (150 mL) 洗涤, 过滤, 取滤液浓缩至 40 mL, 加入正己烷 40 mL, 过滤, 烘干, 得到黄色固体 0.6 g。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.91 (s, 2H), 7.40 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.14 (dd, $J = 8.7, 1.6$ Hz, 2H), 6.59 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 5.71 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 2.61 (s, 6H), 1.11 (s, 6H)。

实施例 10

2,7-二(3,5-二甲基苯基)茈的制备

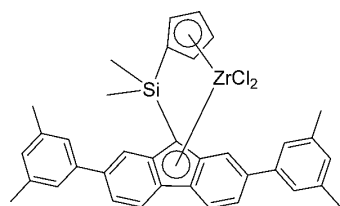


取 100 mL 两口瓶, 依次加入 2,7-二溴茈 (3.24 g, 10 mmol)、3,5-二甲基苯硼酸 (3.19 g, 21.27 mmol)、四(三苯基磷)钯 (0.17 g, 0.147 mmol) 和无水碳酸钠 (3.20 g, 30.19 mmol), 氮气置换三次。加入 50 mL 乙醇, 4 mL 水, 回流 24 h。降温后加入 250 mL 水和 100 mL 乙酸乙酯, 分层。有机相水洗两遍, 无水硫酸钠干燥后脱除溶剂, 得到 3.18 g 固体粉末 (HPLC 纯度 98.85%)。

^1H NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ 7.84-7.01 (m, 12H), 4.01 (s, 2H), 2.41 (s, 12H)。

实施例 11

二甲基(环戊二烯基)(2,7-二(3,5-二甲基苯基)-9-茈基)硅基二氯化锆 (催化剂 6) 的制备



取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 2,7-二(3,5-二甲基苯基)茈 (5.4 g, 14.4 mmol), 氮气置换 3 次, 加入 35 mL 甲苯, 5 mL 四氢呋喃, -40°C 加入 n-BuLi (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 18 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 40 mL, 加入二甲基二氯硅烷 (11.20 g, 86.5 mmol), -25°C 加入瓶 1 内溶液, 25°C 反应 24 h。抽干反应溶剂, 补加 40 mL 甲苯再次抽干, 加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 35 mL, 四氢呋喃 5 mL, 加入环戊二烯 (1.002 g, 14.4 mmol), -75°C 加入 n-BuLi (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在 -45°C 时加入到瓶 2 中, 25°C 搅拌 3

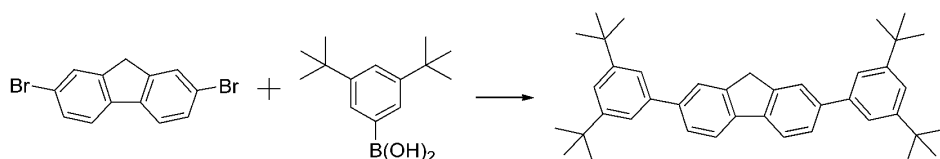
h。

抽干反应溶剂,加入甲苯 30 mL,乙醚 7.5 mL,-45°C加入 n-BuLi (11.8 mL, 29.5 mmol), 25°C反应 20 h。 -75°C加入 ZrCl₄ (3.43 g, 14.6 mmol), 25°C反应 3 h。抽干反应溶剂, 甲苯 (150 mL)洗涤, 过滤, 取滤液浓缩至 40 mL, 加入正己烷 40 mL, 过滤, 烘干, 得到黄色固体 1.43 g。

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.92-7.05 (m, 12H), 6.60 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 5.72 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 2.56 (s, 12H), 1.11 (s, 6H)。

实施例 12

2,7-二(3,5-二叔丁基苯基)芴的制备

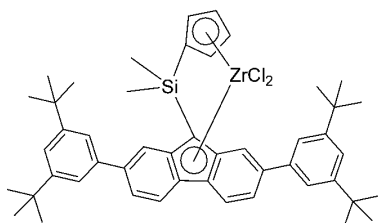


取 100 mL 两口瓶,依次加入 2,7-二溴芴 (3.24 g, 10 mmol)、3,5-二叔丁基苯硼酸 (5.00 g, 21.35 mmol), 四(三苯基磷)钯 (0.13 g, 0.11 mmol)和无水碳酸钠 (3.20 g, 30.19 mmol), 氮气置换三次。加入 50 mL 乙醇, 4 mL 水, 回流 24 h。降温后加入 250 mL 水和 100 mL 乙酸乙酯, 分层。有机相水洗两遍, 无水硫酸钠干燥后脱除溶剂, 得到 4.08 g 固体粉末 (HPLC 纯度 98.32%)。

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.89–7.43 (m, 12H), 4.05 (s, 2H), 1.41 (s, 36H)。

实施例 13

二甲基(环戊二烯基)(2,7-二(3,5-二叔丁基苯基)-9-芴基)硅基二氯化锆(催化剂 7)的制备



取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 2,7-二(3,5-二叔丁基苯基)芴 (7.8 g, 14.4 mmol), 氮气置换 3 次, 加入 35 mL 甲苯, 5 mL 四氢呋喃, -40°C加入 n-BuLi (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C反应 18 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 40 mL, 加入二甲基二氯硅烷(11.20 g, 86.5 mmol), -25°C加入瓶 1 内溶液, 25°C反应 24 h。抽干反应溶剂, 补加 40 mL 甲苯再次抽干, 加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 35 mL, 四氢呋喃 5 mL, 加入环戊二烯(1.002 g, 14.4 mmol), -75°C加入 n-BuLi (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在-45°C时加入到瓶 2 中, 25°C搅拌 3 h。

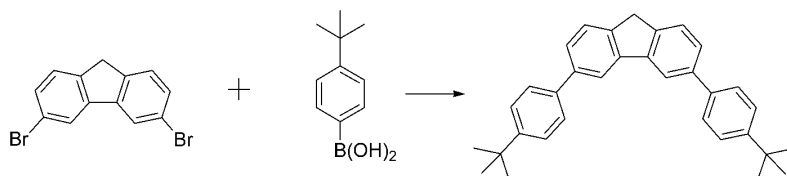
抽干反应溶剂,加入甲苯 30 mL,乙醚 7.5 mL,-45°C加入 n-BuLi (11.8 mL, 29.5 mmol), 25°C反应 20 h。 -75°C加入 ZrCl₄ (3.43 g, 14.6 mmol), 25°C反应 3 h。抽干反应溶剂, 甲苯 (150 mL)洗涤, 过滤, 取滤液浓缩至 40 mL, 加入正己烷 40 mL, 过滤, 烘干, 得到黄色

固体 1.6 g。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.91-7.45 (m, 12H), 6.60 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 5.72 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 2.55 (s, 36H), 1.11 (s, 6H).

实施例 14

3,6-二(4-叔丁基苯基)芴

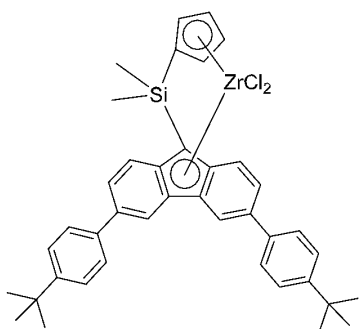


取 100 mL 两口瓶, 依次加入 3,6-二溴芴 (3.24 g, 10 mmol)、4-叔丁基苯硼酸 (3.76 g, 21.12 mmol)、四(三苯基磷)钯 (0.13 g, 0.11 mmol) 和无水碳酸钠 (3.18 g, 30 mmol), 氮气置换三次。加入 50 mL 乙醇, 4 mL 水, 回流 24 h。降温后加入 250 mL 水和 100 mL 乙酸乙酯, 分层。有机相水洗两遍, 无水硫酸钠干燥后脱除溶剂, 得到 2.36g 固体粉末 (HPLC 纯度 98.24%)。

^1H NMR (500 MHz, $\text{Chloroform-}d$) δ 7.84-7.46 (m, 14H), 4.02 (s, 2H), 1.38 (s, 18H).

实施例 15

二甲基(环戊二烯基)(3,6-二(4-叔丁基苯基)-9-芴基)硅基二氯化锆 (催化剂 8) 的制备



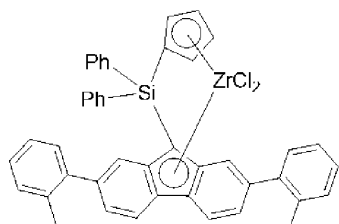
取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 3,6-二(4-叔丁基苯基)芴 (6.2 g, 14.4 mmol), 氮气置换 3 次, 加入 35 mL 甲苯, 5 mL 四氢呋喃, -40°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 18 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 40 mL, 加入二甲基二氯硅烷 (11.20 g, 86.5 mmol), -25°C 加入瓶 1 内溶液, 25°C 反应 24 h。抽干反应溶剂, 补加 40 mL 甲苯再次抽干, 加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 35 mL, 四氢呋喃 5 mL, 加入环戊二烯 (1.002 g, 14.4 mmol), -75°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在 -45°C 时加入到瓶 2 中, 25°C 搅拌 3 h。

抽干反应溶剂, 加入甲苯 30 mL, 乙醚 7.5 mL, -45°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (11.8 mL, 29.5 mmol), 25°C 反应 20 h。 -75°C 加入 ZrCl_4 (3.43 g, 14.6 mmol), 25°C 反应 3 h。抽干反应溶剂, 甲苯 (150 mL) 洗涤, 过滤, 取滤液浓缩至 40 mL, 加入正己烷 40 mL, 过滤, 烘干, 得到黄色固体 1.83 g。

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.86-7.48 (m, 14H), 6.61 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 5.73 (t, $J = 2.4$ Hz, 2H), 2.53 (s, 18H), 1.09 (s, 6H).

实施例 16

二苯基(环戊二烯基)(2,7-二(2-甲基苯基)-9-苄基)硅基二氯化锆(催化剂 9)的制备



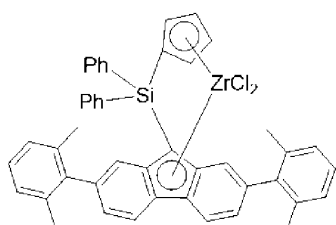
取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 2,7-二(2-甲基苯基)苄 (5.0 g, 14.4 mmol), 氮气置换 3 次, 加入 35 mL 甲苯, 5 mL 四氢呋喃, -40°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 18 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 40 mL, 加入二苯基二氯硅烷 (21.90 g, 86.5 mmol), -25°C 加入瓶 1 内溶液, 25°C 反应 24 h。抽干反应溶剂, 补加 40 mL 甲苯再次抽干, 加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 35 mL, 四氢呋喃 5 mL, 加入环戊二烯 (1.002 g, 14.4 mmol), -75°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在 -45°C 时加入到瓶 2 中, 25°C 搅拌 3 h。

抽干反应溶剂, 加入甲苯 30 mL, 乙醚 7.5 mL, -45°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (11.8 mL, 29.5 mmol), 25°C 反应 20 h。 -75°C 加入 ZrCl_4 (3.43 g, 14.6 mmol), 25°C 反应 3 h。抽干反应溶剂, 甲苯 (150 mL) 洗涤, 过滤, 取滤液浓缩至 40 mL, 加入正己烷 40 mL, 过滤, 烘干, 得到黄色固体 2.48 g。

^1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 8.26 -7.05 (m, 24H), 6.43 (s, 2H), 6.38 (s, 2H), 5.79 (s, 2H), 2.22 (s, 6H).

实施例 17

二苯基(环戊二烯基)(2,7-二(2,6-二甲基苯基)-9-苄基)硅基二氯化锆(催化剂 10)的制备



取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 2,7-二(2,6-二甲基苯基)苄 (5.4 g, 14.4 mmol), 氮气置换 3 次, 加入 35 mL 甲苯, 5 mL 四氢呋喃, -40°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 18 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 40 mL, 加入二苯基二氯硅烷 (21.90 g, 86.5 mmol), -25°C 加入瓶 1 内溶液, 25°C 反应 24 h。抽干反应溶剂, 补加 40 mL 甲苯再次抽干, 加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 35 mL, 四氢呋喃 5 mL, 加入环戊二烯 (1.002 g, 14.4 mmol), -75°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在 -45°C 时加入到瓶 2 中, 25°C 搅拌 3 h。

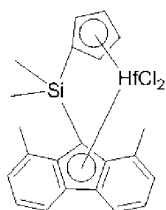
抽干反应溶剂, 加入甲苯 30 mL, 乙醚 7.5 mL, -45°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (11.8 mL, 29.5 mmol), 25°C 反应 20 h。 -75°C 加入 ZrCl_4 (3.43 g, 14.6 mmol), 25°C 反应 3 h。抽干反应溶剂, 甲苯

(150 mL)洗涤, 过滤, 取滤液浓缩至 40 mL, 加入正己烷 40 mL, 过滤, 烘干, 得到黄色固体 2.77 g。

^1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 8.29-6.97 (m, 22H), 6.45 (s, 2H), 6.37 (s, 2H), 5.83 – 5.73 (m, 2H), 2.07 (s, 6H), 1.99 (s, 6H).

实施例 18

二甲基(环戊二烯基) (1,8-二甲基-9-苄基)硅基二氯化铪 (催化剂 11) 的制备



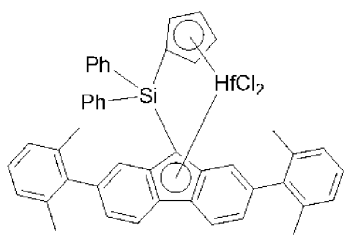
取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 1,8-二甲基苄 (2.8 g, 14.4 mmol), 氮气置换 3 次, 加入 35 mL 甲苯, 5 mL 四氢呋喃, -40°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 3 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 40 mL, 加入二甲基二氯硅烷 (11.20 g, 86.5 mmol), -25°C 加入瓶 1 内溶液, 25°C 反应 18 h。抽干反应溶剂, 补加 40 mL 甲苯再次抽干, 加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 35 mL, 四氢呋喃 5 mL, 加入环戊二烯 (1.002 g, 14.4 mmol), -75°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在 -45°C 时加入到瓶 2 中, 25°C 搅拌 3 h。

抽干反应溶剂, 加入甲苯 30 mL, 乙醚 7.5 mL, -45°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (11.8 mL, 29.5 mmol), 25°C 反应 20 h。 -75°C 加入 HfCl_4 (4.67 g, 14.6 mmol), 25°C 反应 3 h。抽干反应溶剂, 加入 100 mL 甲苯加热至 45°C , 使用硅藻土趁热过滤, 20 mL 甲苯洗涤硅藻土 2 次。收集滤液, -20°C 结晶, 过滤, 得到橘黄色固体 1.06 g。

^1H NMR (500 MHz, Chloroform- d) δ 7.97- 6.64 (m, 8H), 5.74 (t, $J=2.5$ Hz, 2H), 2.42 (s, 6H), 1.14 (s, 6H).

实施例 19

二苯基(环戊二烯基) (2,7-二(2,6-二甲基苯基)-9-苄基)硅基二氯化铪 (催化剂 12) 的制备



取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入 2,7-二(3,5-二甲基苯基)苄 (5.4 g, 14.4 mmol), 氮气置换 3 次, 加入 35 mL 甲苯, 5 mL 四氢呋喃, -40°C 加入 $n\text{-BuLi}$ (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C 反应 18 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 40 mL, 加入二甲基二氯硅烷 (11.20 g, 86.5 mmol), -25°C 加入瓶 1 内溶液, 25°C 反应 24 h。抽干反应溶剂, 补加 40 mL 甲苯再次抽干, 加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入甲

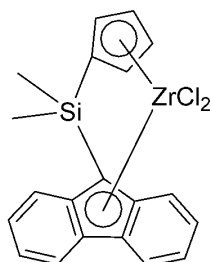
苯 35 mL, 四氢呋喃 5 mL, 加入环戊二烯(1.002 g, 14.4 mmol), -75°C加入 n-BuLi (6.05 mL, 15.1 mmol), 25°C反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在-45°C时加入到瓶 2 中, 25°C搅拌 3 h。

抽干反应溶剂, 加入甲苯 30 mL, 乙醚 7.5 mL, -45°C加入 n-BuLi (11.8 mL, 29.5 mmol), 25°C反应 20 h。 -75°C加入 ZrCl₄ (3.43 g, 14.6 mmol), 25°C反应 3 h。抽干反应溶剂, 甲苯 (150 mL)洗涤, 过滤, 取滤液浓缩至 40 mL, 加入正己烷 40 mL, 过滤, 烘干, 得到黄色固体 1.43 g。

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ 8.31-6.98 (m, 22H), 6.54 (s, 2H), 6.43 (s, 2H), 5.85 – 5.75 (m, 2H), 2.09 (s, 6H), 1.88 (s, 6H)。

对比例 1

二甲基(环戊二烯基)(9-芴基)硅基二氯化锆(催化剂 13)的制备



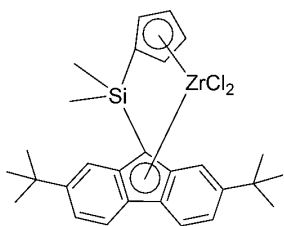
取 100 mL Schlenk 瓶 1, 加入茆(2.8 g, 16.6 mmol), 氮气置换 3 次, 加入 35 mL 甲苯, 5 mL 四氢呋喃, -40°C加入 n-BuLi (7 mL, 17.5 mmol), 25°C反应 3 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 40 mL, 加入二甲基二氯硅烷(12.9 g, 100 mmol), -25°C加入瓶 1 内溶液, 25°C反应 18 h。抽干反应溶剂, 补加 40 mL 甲苯再次抽干, 加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3, 氮气置换 3 次, 加入甲苯 35 mL, 四氢呋喃 5 mL, 加入环戊二烯(1.10 g, 16.6 mmol), -75°C加入 n-BuLi(7 mL, 17.5 mmol), 25°C反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在-45°C时加入到瓶 2 中, 25°C搅拌 3 h。

抽干反应溶剂, 加入甲苯 30 mL, 乙醚 7.5 mL, -45°C缓慢加入 n-BuLi (13.6 mL, 34 mmol), 25°C反应 20 h。 -75°C加入 ZrCl₄ (3.96 g, 17.0 mmol), 25°C反应 20 h。抽干反应溶剂, 55°C下加入 100 mL 甲苯, 硅藻土趁热过滤, 20 mL 甲苯洗涤硅藻土 2 次。收集滤液, -40°C结晶, 过滤, 得到橘黄色固体约 1.05 g。

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ 8.12 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.67 – 7.59 (m, 2H), 7.54 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.33 – 7.25 (m, 3H), 6.61 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 5.75 (t, *J* = 2.4 Hz, 2H), 1.14 (s, 6H)。

对比例 2

二甲基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-9-芴基)硅基二氯化锆(催化剂 14)的制备



取 100 mL Schlenk 瓶 1，加入 2,7-二叔丁基茛(3 g, 10.8 mmol)，氮气置换 3 次，加入 22 mL 甲苯，3 mL 四氢呋喃，-40℃加入 n-BuLi (4.5 mL, 11.34 mmol), 25℃反应 3 h。另取 250 mL Schlenk 瓶 2，氮气置换 3 次，加入甲苯 30 mL，加入二甲基二氯硅烷(8.8 g, 64.8 mmol)，-25℃加入瓶 1 内溶液，25℃反应 18 h。抽干反应溶剂，补加 40 mL 甲苯再次抽干，加入甲苯 40 mL。另取 100 mL Schlenk 瓶 3，氮气置换 3 次，加入甲苯 22 mL，四氢呋喃 3 mL，加入环戊二烯(0.75 g, 10.8 mmol)，-75℃加入 n-BuLi(4.5 mL, 11.34 mmol)，25℃反应 2 h。随后将反应瓶 3 内溶液在-45℃时加入到瓶 2 中，25℃搅拌 3 h。

抽干反应溶剂，加入甲苯 30 mL，乙醚 7.5 mL，-45℃加入 n-BuLi (11.8 mL, 29.5 mmol)，25℃反应 20 h。-75℃加入 ZrCl₄ (2.51 g, 10.8 mmol)，25℃反应 3 h。抽干反应溶剂，甲苯 (150 mL)洗涤，过滤，取滤液浓缩至 40 mL，加入正己烷，过滤，烘干，得到黄色固体 1.01 g。

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-d) δ 7.99 (d, J=7.9 Hz, 2H), 7.71 (dd, J=8.8, 1.7 Hz, 2H), 7.43 (s, 2H), 6.60 (t, J=2.4 Hz, 2H), 5.66 (t, J=2.4 Hz, 2H), 1.35 (s, 18H), 1.15 (s, 6H).

实施例 20-38

催化剂 1~催化剂 12 催化丙烯聚合

在 1 L 反应釜中加入正己烷 150 mL，加入 MAO（质量分数 30 %甲苯溶液），加入催化剂甲苯溶液（浓度 0.5 g/L），搅拌 5 min，通入 1.0 MPa 丙烯。1 h 后，加入乙醇 (50 mL)终止反应。将聚合物用乙醇洗涤，过滤，真空干燥，得到聚丙烯。计算聚合活性，并根据 ¹³C NMR 表征计算聚丙烯间规度(rrrr)。由 GPC 测得聚丙烯的重均分子量 M_w和分子量分布 PDI。聚合数据列于表 1 中。

表 1

实 施 例	催 化 剂	催化剂量/mL	MAO 用 量/mL	聚合温 度/℃	产量 /g	活性/g·(g Cat.) ⁻¹	Mw /g·mol ⁻¹	rrrr /%	PDI
20	1	4	4	15	37.5	25000	417000	90	3.2
21	1	2	2	30	67.2	56000	125400	87	3.6
22	1	4	4	45	46.4	29000	103500	82	3.2
23	1	4	4	55	23.1	21000	69800	68	3.3
24	1	4	4	65	10	14300	39900	59	3.8
25	2	4	4	15	20.2	10100	1008900	85	4.4
26	2	4	4	30	26.4	13200	537400	83	2.5
27	3	4	4	30	21.4	10700	189000	81	3.1
28	4	4	4	15	19.4	9700	351500	83	3.8
29	4	4	4	30	22.3	11300	230300	70	3.2
30	4	4	4	45	17.8	8900	118700	56	2.6
31	5	2	3.5	30	31.6	15800	202000	78	3.3
32	6	4	4	30	28.2	14100	386500	79	2.9
33	7	4	4	30	34.7	17350	432100	85	2.9
34	8	4	4	30	23.6	11800	158400	72	3.1

35	9	4	4	30	55.8	27900	243900	84	2.8
36	10	4	4	30	61.3	30650	252500	86	2.7
37	11	4	4	30	44.2	22100	377400	83	2.8
38	12	4	4	30	47.1	23550	282700	86	3.0

对比例 3-7 催化剂 13~催化剂 14 催化丙烯聚合

在 1 L 反应釜中加入正己烷 150 mL，加入 MAO（质量分数 30 %甲苯溶液），加入催化剂甲苯溶液（浓度 1.0 g/L），搅拌 5 min，通入 1.0 MPa 丙烯。1 h 后，加入乙醇 (50 mL)终止反应。将聚合物用乙醇洗涤，过滤，真空干燥，得到聚丙烯。计算聚合活性，并根据 ¹³C NMR 表征计算聚丙烯间规度(rrrr)。由 GPC 测得聚丙烯的重均分子量 M_w和分子量分布 PDI。聚合数据列于表 2 中。

表 2

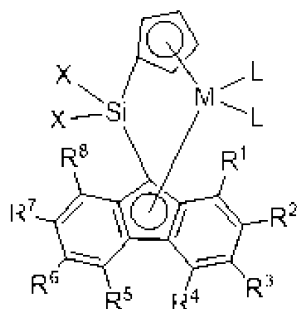
对比例	催化剂	催化剂用量/mL	MAO 用量/mL	聚合温度/°C	产量/g	活性/g·(g Cat.) ⁻¹	Mw /g·mol ⁻¹	rrrr %	PDI
3	13	2	3.5	30	59	29500	18900	82	3.4
4	14	2	3	30	31.4	15700	157300	68	3.6
5	14	2	3	45	44	22000	89600	46	2.6
6	14	2	3	65	59.8	29900	87200	40	3.8
7	14	2	3	75	84.8	42400	58700	36	3.3

从表 1 和表 2 可以看出，催化剂 13 得到的聚丙烯重均分子量较低，催化剂 1 中 1-甲基的存在不仅提高了得到的聚丙烯重均分子量，还提高了聚合活性。2-甲基、3-甲基、2,7-二甲基和 3,5-二甲基的存在同样可以提高得到的聚丙烯的重均分子量。尽管催化剂 14 得到的聚丙烯重均分子量较高，但聚丙烯间规度大幅度降低。而催化剂 1~5 中 1-甲基、2-甲基、3-甲基、2,7-二甲基和 3,5-二甲基的存在得到的聚丙烯间规度高，甚至高于催化剂 13 得到的聚丙烯的间规度。同样催化剂 6、催化剂 7 和催化剂 8 中 2,7-二芳基的存在也使得到的聚丙烯重均分子量大大高于催化剂 13 和催化剂 14 得到的聚丙烯的重均分子量。同时，催化剂 6、催化剂 7 和催化剂 8 得到的聚丙烯还拥有高间规度。桥基为二苯基硅桥或金属原子为铅时，催化剂 9~催化剂 12 得到的聚丙烯重均分子量和聚合活性都得到提高。

上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改，并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此，本发明不限于上述实施例，本领域技术人员根据本发明的揭示，不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种硅桥连茂金属催化剂，其特征在于，其结构通式如下式 (I) 所示：



式 (I)

其中，M 为第 4 族过渡金属元素；

L 为一价阴离子配体；

X 为 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基、苯基、含有 1~3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的芳基；

R¹ 和 R⁸ 独立地选自氢、三氟甲基、苯基、卤素、C₅~C₁₀ 未被取代或被取代的环烷基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷氧基、含有 2 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的胺基、含有 3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的硅基、含有 1~3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的芳基、未被取代或被取代的杂芳基；

R²、R³、R⁶ 和 R⁷ 独立地选自氢、三氟甲基、苯基、萘基、蒽基、菲基、卤素、C₅~C₁₀ 未被取代或被取代的环烷基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷氧基、含有 2 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的胺基、含有 3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的硅基、含有 1~3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的芳基、含有 1~3 个未被取代或被取代的芳基、未被取代或被取代的杂芳基；

R⁴ 和 R⁵ 独立地选自氢、三氟甲基、卤素、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷氧基、含有 2 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的胺基、含有 3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的硅基。

2. 根据权利要求 1 所述的一种硅桥连茂金属催化剂，其特征在于，M 为锆或

铅。

3. 根据权利要求 1 所述的一种硅桥连茂金属催化剂, 其特征在于, L 为卤素, 或 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基。

4. 根据权利要求 1 所述的一种硅桥连茂金属催化剂, 其特征在于, X 为 C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基、苯基、含有 1~3 个 C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基的芳基。

5. 根据权利要求 1 所述的一种硅桥连茂金属催化剂, 其特征在于, R¹ 和 R⁸ 独立地选自氢、三氟甲基、C₁~C₆ 未被取代或被取代的烷基;

R²、R³、R⁶ 和 R⁷ 独立地选自氢、苯基、萘基、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基、含有 3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的硅基、含有 1~3 个 C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基的芳基、含有 1~3 个未被取代或被取代的芳基;

R⁴ 和 R⁵ 独立地选自氢、C₁~C₁₀ 未被取代或被取代的烷基。

6. 如权利要求 1-5 任一所述的硅桥连茂金属催化剂在制备用于烯烃聚合的催化体系中的应用。

7. 一种用于烯烃聚合的催化体系, 包含活化剂、惰性载体、以及如权利要求 1 至 5 任一所述的硅桥连茂金属催化剂。

8. 根据权利要求 7 所述的用于烯烃聚合的催化体系, 其特征在于, 所述活化剂选自铝氧烷、烷基铝、硼酸盐中的一种或多种。

9. 根据权利要求 7 所述的用于烯烃聚合的催化体系, 其特征在于, 所述惰性载体选自含硅的无机多孔载体、含铝的无机多孔载体、含镁的无机多孔载体和高分子有机多孔载体中的一种或多种。

10. 一种制备丙烯聚合物的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

- 1) 将如权利要求 7 所述的催化体系加入到反应器中;
- 2) 在所述催化体系之后将丙烯单体引入反应器中与催化体系接触;
- 3) 保持在聚合条件下, 获得丙烯聚合物。