

四氢萘酚-膦前过渡金属配合物及其制备方法和应用

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 06 月 05 日提交的中国专利申请 202310659028.5 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及烯烃聚合催化剂技术领域，具体涉及一种四氢萘酚-膦前过渡金属配合物及其制备方法和应用。

背景技术

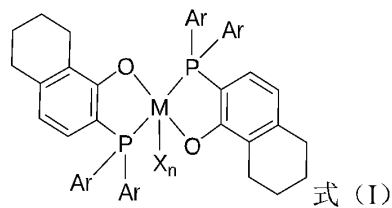
聚乙烯材料具有化学耐受性好、价格低廉、制备简单、密度低、机械性能良好等特点，同时还可作为潜在的橡胶替代材料。此外，通过在饱和碳链组成的聚烯烃中引入极性官能团，可以极大地改善材料的应用性能，拓展材料的发展方向。因此，开发高附加值、高性能的聚烯烃产品迫在眉睫。

金属配合物是目前最常用的烯烃聚合催化剂，主要包括均相催化剂和非均相催化剂两种。在烯烃聚合催化剂的众多类型中，均相前过渡金属催化剂聚合活性高，所得聚合物分子量高，可以实现活性聚合，且具有可控性等诸多优点，因此备受学者关注（参见例如 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 14726-147; *化学通报*, 2014, 77, 951-960）。通过改变活性中心附近的空间位阻效应、电子效应及金属中心数量，可以实现对聚合活性、聚合产物及产物分布的调控等目的。然而，我国在高端聚烯烃生产方面相对比较落后，其中，缺少具有良好性能的烯烃聚合催化剂是限制该领域发展的主要因素。目前，现有乙烯气相聚合工艺通常要求聚合温度为 85℃ 以上，乙烯溶液聚合工艺通常要求聚合温度为 130~250℃。但是，现有的烯烃聚合催化剂均存在高温下无法保持高催化活性和高聚合性能的问题。

发明内容

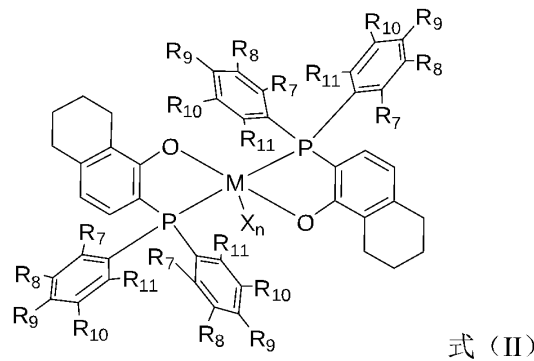
本发明的目的是为了克服现有的烯烃聚合催化剂在高温下无法保持高催化活性和高聚合性能的问题，提供一种四氢萘酚-膦前过渡金属配合物及其制备方法和应用。该四氢萘酚-膦前过渡金属配合物具有良好的热稳定性，在烯烃聚合反应过程中，使用本发明的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物作为烯烃聚合催化剂的主催化剂时，在较高温度下具有较好的烯烃聚合活性，并且所制备的烯烃聚合物具有较好的性能（如分子量较高和分子量分布较窄）。

为了实现上述目的，本发明一方面提供了一种四氢萘酚-膦前过渡金属配合物，其结构式如式 (I) 所示，



其中，M 选自IVB 族金属；Ar 选自取代或未取代的 C6-C20 芳基；X 选自卤素和 C1-C10 烷基，n 为 1 或 2。

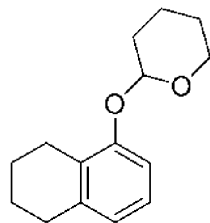
优选地，所述四氢萘酚-膦前过渡金属配合物的结构式如式 (II) 所示，



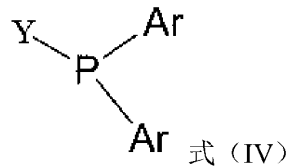
其中，R₇-R₁₁ 各自独立选自氢、卤素、羟基以及取代或未取代的 C1-C20 烃基。

本发明第二方面提供了一种四氢萘酚-膦前过渡金属配合物的制备方法，该方法包括：

- (1) 将式 (III) 所示的化合物与式 (IV) 所示的化合物进行反应，生成配体；
- (2) 将所述配体与拔氢剂混合反应，然后去除拔氢剂，并将得到的产物与 M 金属化合物进行反应；



式 (III)



式 (IV)

其中，在式 (IV) 中，Ar 选自取代或未取代的 C6-C20 芳基，Y 为卤素；

所述 M 金属化合物中的金属 M 选自IVB 族金属。

本发明第三方面提供了一种烯烃聚合催化剂，该烯烃聚合催化剂含有主催化剂和助催化剂，其中，所述主催化剂为本发明提供的所述四氢萘酚-膦前过渡金属配合物。

本发明第四方面提供了一种烯烃聚合方法，该方法包括在本发明提供的所述烯烃聚合催化剂的存在下进行烯烃聚合反应。

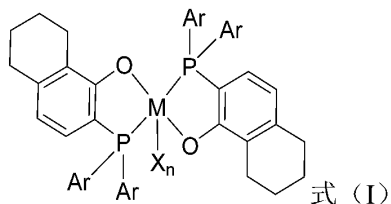
按照本发明的技术方案，在烯烃聚合反应过程中，使用本发明的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物作为烯烃聚合催化剂的主催化剂时，在较高温度下具有较好的烯烃聚合活性（均/共聚

合活性)，并且所制备的烯烃聚合物具有较好的性能（如分子量较高和分子量分布较窄）。

具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明，并不用于限制本发明。

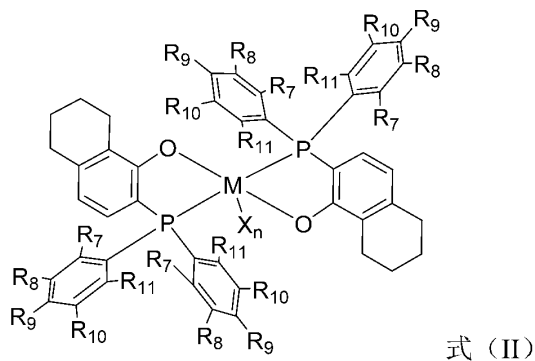
本发明所述的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物的结构式如式（I）所示，



其中，M 选自IVB 族金属；Ar 选自取代或未取代的 C6-C20 芳基；X 选自卤素和 C1-C10 烷基，n 为 1 或 2。

在优选情况下，Ar 为取代或未取代的 C6-C15 芳基，进一步优选为取代或未取代的 C6-C8 芳基。

在较优选的实施方式中，所述四氢萘酚-膦前过渡金属配合物的结构式如式（II）所示，



其中，R₇-R₁₁ 各自独立的选自氢、卤素、羟基以及取代或未取代的 C1-C20 烷基。

在式（I）和式（II）所示的配合物中，M 优选为 Ti、Zr 或 Hf。

在式（I）和式（II）所示的配合物中，X 优选为卤素或 C1-C8 烷基（如 C1-C6 烷基）。

在式（II）所示的配合物中，优选情况下，R₇-R₁₁ 各自独立的选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的 C1-C10 烷基以及取代或未取代的 C6-C15 芳基。

在式（I）和式（II）所示的配合物中，n 为 1 或 2，n 表示与金属 M 连接的 X 基团的数量。

在本发明中，“取代或未取代的”中的“取代”是指含有取代基，这里的取代基可以选自卤素、羟基、C1-C6 烷基、卤代的 C1-C6 烷基、C1-C6 烷氧基或卤代的 C1-C6 烷氧基。

在本发明中，烷基（如 C1-C6 烷基、C1-C10 烷基）可以选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基、异戊基、正己基、异己基或 3,3-二甲基丁基。

在本发明中，烷氧基（如 C1-C6 烷氧基）可以选自甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、正己氧基、异己氧基或 3,3-二甲基丁氧基。

在本发明中，芳基（如 C6-C10 芳基或 C6-C15 芳基）可以选自苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、二甲基苯基或乙烯基苯基。

在本发明中，所述卤素选自氟、氯、溴或碘。

在进一步优选的实施方式中，所述四氢萘酚-膦前过渡金属配合物选自由以下配合物所组成的组中：

配合物 1：式（II）所示配合物，其中，M 为 Ti， R_7-R_{11} 为 H，X 为 Cl， $n=1$ ；

配合物 2：式（II）所示配合物，其中，M 为 Ti， R_7-R_{11} 为 H，X 为 Cl， $n=2$ ；

配合物 3：式（II）所示配合物，其中，M 为 Ti， R_7-R_{11} 为 H，X 为甲基， $n=2$ ；

配合物 4：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7-R_{11} 为 H，X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ， $n=2$ ；

配合物 5：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_8-R_{11} 为 H， R_7 为甲氧基，X 为 Cl， $n=1$ ；

配合物 6：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_8-R_{11} 为 H， R_7 为甲氧基，X 为 Cl， $n=2$ ；

配合物 7：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_8-R_{11} 为 H， R_7 为甲氧基，X 为甲基， $n=2$ ；

配合物 8：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_8-R_{11} 为 H， R_7 为甲氧基，X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ， $n=2$ ；

配合物 9：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H， R_9 为甲氧基，X 为 Cl， $n=1$ ；

配合物 10：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H， R_9 为甲氧基，X 为 Cl， $n=2$ ；

配合物 11：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H， R_9 为甲氧基，X 为甲基， $n=2$ ；

配合物 12：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H， R_9 为甲氧基，X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ， $n=2$ ；

配合物 13：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H， R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$ ，X 为 Cl， $n=1$ ；

配合物 14：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H， R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$ ，X 为 Cl， $n=2$ ；

配合物 15：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H， R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$ ，X 为甲基， $n=2$ ；

配合物 16：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H， R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$ ，X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ， $n=2$ ；

配合物 17：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H， R_8 和 R_{10} 为甲基，X 为 Cl， $n=1$ ；

配合物 18：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H， R_8 和 R_{10} 为甲基，X 为 Cl， $n=2$ ；

配合物 19: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ti, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 20: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ti, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 21: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 - R_{11} 为 H, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 22: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 - R_{11} 为 H, X 为甲基, $n=2$;

配合物 23: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 - R_{11} 为 H, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 24: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_8 - R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 25: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_8 - R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 26: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_8 - R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 27: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 28: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 29: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 30: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 31: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为甲基, $n=2$;

配合物 32: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 33: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 34: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 35: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 36: 式 (II) 所示配合物, 其中, M 为 Hf, R_7 - R_{11} 为 H, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 37: 式 (II) 所示配合物, 其中, M 为 Hf, R_7 - R_{11} 为 H, X 为甲基, $n=2$;

配合物 38: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 - R_{11} 为 H, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 39: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_8 - R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 40: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_8 - R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为甲基,

$n=2$;

配合物 41: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_8 - R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 42: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 43: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 44: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 45: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 46: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为甲基, $n=2$;

配合物 47: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 48: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为 Cl, $n=2$;

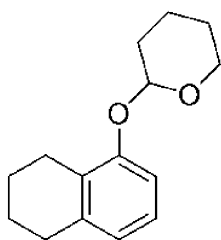
配合物 49: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 50: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$ 。

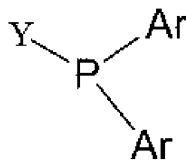
本发明所述的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物的制备方法可以包括:

(1) 将式 (III) 所示的化合物与式 (IV) 所示的化合物进行反应, 生成配体;

(2) 将所述配体与拔氢剂混合反应, 然后去除拔氢剂, 并将得到的产物与 M 金属化合物进行反应。



式 (III)



式 (IV)

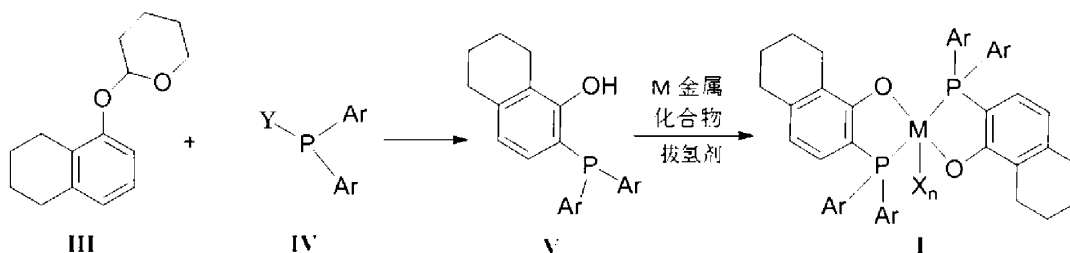
在式 (IV) 中, Ar 选自取代或未取代的 C6-C20 芳基, 优选为取代或未取代的 C6-C15 芳基, 进一步优选为取代或未取代的 C6-C8 芳基。

在式 (IV) 中, Y 为卤素, 具体的, 例如可以为氯或溴, 最优选为氯。

在本发明所述的方法中, 所述 M 金属化合物中的金属 M 选自 IVB 族金属, 优选为 Ti、Zr

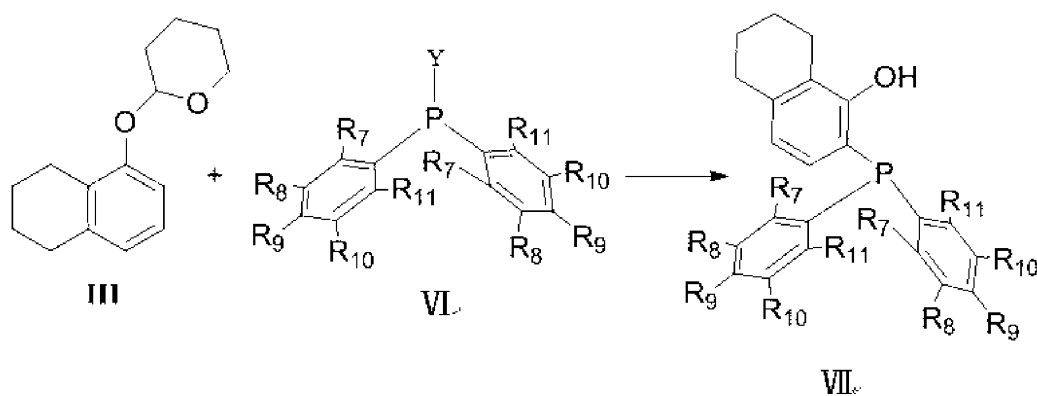
或 Hf。

在本发明所述的方法中，具体的反应过程如以下反应式所示。



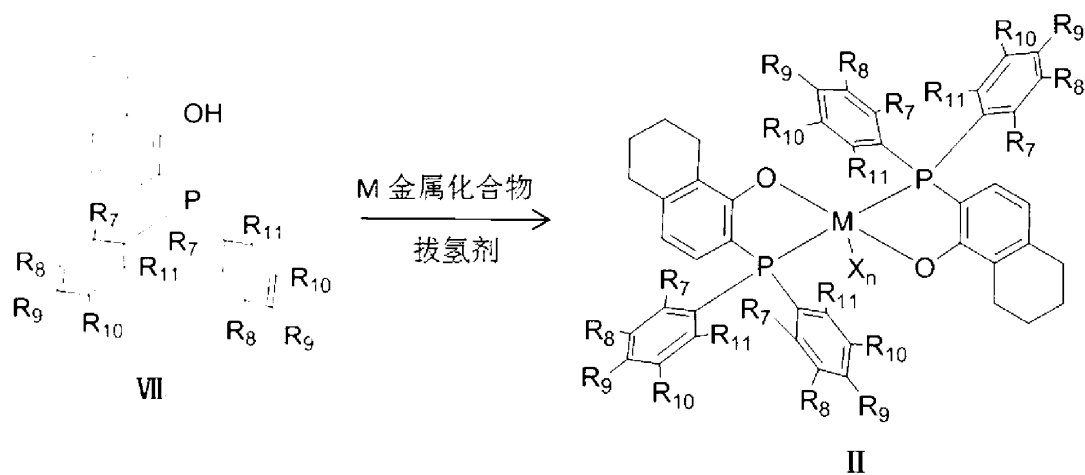
其中，Ar、Y、M、X 和 n 的定义均与前文的描述相同。

在较优选的实施方式中，步骤 (1) 的反应过程如以下反应式所示。



其中，Y 和 R₇-R₁₁ 的定义与前文的描述相同。

在较优选的实施方式中，步骤 (2) 的反应过程如以下反应式所示。



其中，R₇-R₁₁、M、X 和 n 的定义均与前文的描述相同。

在优选的实施方式中，所述 M 金属化合物选自四氯化钛、双(四氢呋喃)四氯化钛

($\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$)、三(四氢呋喃)三氯化钛、四氯化锆、双(四氢呋喃)四氯化锆($(\text{THF})_2\text{ZrCl}_4$)、四氯化铪和双(四氢呋喃)四氯化铪($(\text{THF})_2\text{HfCl}_4$)中的一种或两种以上。

在本发明中，“THF”是指“四氢呋喃”。

在优选的实施方式中，步骤(1)的反应过程中，将式(III)所示的化合物先与第一拔氢剂混合反应，然后再与式(IV)所示的化合物进行反应。

在本发明所述的方法中，步骤(2)的反应在反应溶剂的存在下进行。根据本发明的一些实施方式，所述反应溶剂可以为甲苯或四氢呋喃，优选为四氢呋喃。

在本发明所述的方法中，步骤(1)所用的第一拔氢剂和步骤(2)所用的拔氢剂(也称为第二拔氢剂)可以相同或不同，所述第一拔氢剂和所述第二拔氢剂各自独立的选自 NaH、KH、正丁基锂和甲基锂中的一种或两种以上。

在一种具体的实施方式中，步骤(1)的制备过程包括：在保护气体(如氮气)氛围中，将式(III)所示的化合物溶解于无水乙醚中， -78°C 条件下滴加第一拔氢剂溶液(如正丁基锂)，反应逐渐恢复至室温；将式(IV)所示膦化合物的四氢呋喃溶液(冰水浴)滴加至原反应体系中，缓慢升至室温，搅拌反应过夜，用水淬灭，乙醚萃取有机相，将得到的有机相浓缩，冷冻循环脱氧，在氮气氛围下加入 5 mL 浓盐酸反应，用 TLC 跟踪反应完成，然后加入 NaHCO_3 水溶液中和，用水淬灭，乙醚萃取有机相，无水 MgSO_4 干燥，过滤，浓缩，柱层析得到式(V)所示配体。

在一种具体实施方式中，步骤(2)的制备过程包括：在保护气体(如氮气)氛围中，将步骤(1)得到的配体溶解于有机溶剂(如甲苯、四氢呋喃等)中，加入过量的第二拔氢剂(如 NaH、KH 等)，室温下搅拌，过滤除去拔氢剂，然后将 M 金属化合物溶解于有机溶剂(如甲苯、四氢呋喃等)中，并滴加至原反应体系中，反应过夜，抽干溶剂，加入二氯甲烷溶解，过滤去除滤饼，滤液浓缩，加入庚烷重结晶，得到本发明所述的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物。

本发明还提供了一种烯烃聚合催化剂，该烯烃聚合催化剂含有主催化剂和助催化剂，其中，所述主催化剂为本发明提供的所述四氢萘酚-膦前过渡金属配合物。

在本发明中，所述助催化剂可以为有机铝化合物和/或有机硼化合物。

在优选的实施方式中，所述有机铝化合物选自烷基铝氧烷和通式为 $\text{AlL}_n\text{Z}_{3-n}$ 的有机铝化合物中的至少一种，其中，L 选自氢、C1-C20 烷基和 C1-C20 烷氧基，Z 选自卤素， $0 < n \leq 3$ ，且 n 为整数。

在更优选的实施方式中，L 选自 C1-C20 烷基、C1-C20 烷氧基、C7-C20 芳烷基和 C6-C20 芳基。

在更优选的实施方式中，Z 选自氯或溴。

进一步优选地，所述有机铝化合物选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝、二氯乙基铝、甲基铝氧烷(MAO)和改性甲基铝氧烷(MMAO)中的一种或两种以上。

在优选的实施方式中，所述有机硼化合物为芳烃基硼和/或有机硼酸盐。

在更优选的实施方式中，所述芳烃基硼为取代或未取代的苯基硼。作为一个实例，所述芳烃基硼为三(五氟苯基)硼。

在更优选的实施方式中，所述有机硼酸盐为 N,N-二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐和/或四(五氟苯基)硼酸三苯基甲基盐。

在优选的实施方式中，当所述助催化剂为有机铝化合物时，所述助催化剂中的铝与所述主催化剂中的金属 M 的摩尔比为 $10\text{-}10^7:1$ ，优选为 $10\text{-}100000:1$ ，更优选为 $100\text{-}10000:1$ ；具体地，摩尔比可以为 $10:1$ 、 $20:1$ 、 $50:1$ 、 $100:1$ 、 $200:1$ 、 $300:1$ 、 $500:1$ 、 $700:1$ 、 $800:1$ 、 $1000:1$ 、 $2000:1$ 、 $3000:1$ 、 $5000:1$ 、 $10000:1$ 、 $100000:1$ 、 $1000000:1$ 、 $10000000:1$ 或它们之间的任意值。

在优选的实施方式中，当所述助催化剂为有机硼化合物时，所述助催化剂中的硼与所述主催化剂中的金属 M 的摩尔比为 $0.1\text{-}1000:1$ ，优选为 $0.1\text{-}500:1$ ；具体地，摩尔比可以为 $0.1:1$ 、 $0.2:1$ 、 $0.5:1$ 、 $1:1$ 、 $2:1$ 、 $3:1$ 、 $5:1$ 、 $8:1$ 、 $10:1$ 、 $20:1$ 、 $50:1$ 、 $100:1$ 、 $200:1$ 、 $300:1$ 、 $500:1$ 、 $700:1$ 、 $800:1$ 、 $1000:1$ 或它们之间的任意值。

在本发明中，所述烯烃可以为 C2-C16 烯烃。

在本发明中，所述烯烃可以为乙烯、 α -烯烃和环烯烃中的至少一种。

在优选的实施方式中，所述烯烃为乙烯和/或具有 3-16 个碳原子的 α -烯烃。

本发明还提供了一种烯烃聚合方法，该方法包括在本发明所述的烯烃聚合催化剂的存在下进行烯烃聚合反应。

在本发明所述的烯烃聚合方法中，所述烯烃聚合反应的温度可以为 $-78^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ ，更优选为 $-20^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 。由于所使用的烯烃聚合催化剂的主催化剂为本发明所述的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物，因而本发明的烯烃聚合方法特别适用于高温下的烯烃聚合反应。在一些实施方式中，所述烯烃聚合反应的温度为 $80\text{-}100^\circ\text{C}$ 。

在本发明所述的烯烃聚合方法中，所述烯烃聚合反应的聚合压力可以为 $0.01\sim 10\text{MPa}$ ，优选为 $0.01\sim 5\text{MPa}$ 。

在本发明所述的烯烃聚合方法中，所述烯烃聚合反应的聚合反应时间可以为 $5\sim 60\text{min}$ 。

在本发明中，所述烯烃聚合反应可以为均聚或共聚。

在本发明中，“聚合压力”是指聚合体系中的乙烯压力，用绝对压力表示。

在本发明所述的烯烃聚合方法中，所述烯烃为 C2-C16 烯烃。

根据本发明的一种实施方式，所述烯烃为乙烯。

根据本发明的一种实施方式，所述烯烃为乙烯、丙烯、 α -烯烃和环烯烃中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，所述烯烃聚合反应由烯烃单体在溶剂内进行，聚合用溶剂选自烷烃、芳香烃和卤代烃中的一种或多种。

根据本发明的一些具体实施方式，所述聚合用溶剂选自己烷、戊烷、庚烷、苯、甲苯、二氯甲烷、氯仿、氯苯和二氯乙烷中的一种或多种，优选为己烷、甲苯和庚烷中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式，以四氢萘酚-膦前过渡金属配合物作为主催化剂的烯烃聚合催化剂催化乙烯均聚合的过程如下：乙烯和烯烃聚合催化剂在惰性溶剂中进行高压溶液聚合反

应，反应结束后，使用沉淀剂对聚合物进行沉淀，然后过滤并干燥。

在优选的实施方式中，所述惰性溶剂为甲苯、二甲苯和十氢萘中的至少一种；所述沉淀剂为甲醇、乙醇和丙酮中的至少一种。

在本发明中，以四氢萘酚-膦前过渡金属配合物作为主催化剂的烯烃聚合催化剂催化乙烯均聚合的均聚活性稳定性优良，最高可达 $5.6 \times 10^7 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ ，在 80°C 的聚合条件下仍可达到 $10^6 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ 。

根据本发明的一些实施方式，以四氢萘酚-膦前过渡金属配合物作为主催化剂的烯烃聚合催化剂催化乙烯和共聚单体 (α -烯烃和/或环烯烃) 直接配位共聚的具体反应过程如下：乙烯、共聚单体和烯烃聚合催化剂在惰性溶剂中进行溶液聚合反应，反应结束后，使用沉淀剂对聚合物进行沉淀，然后过滤并干燥。

在优选的实施方式中，所述惰性溶剂为甲苯、二甲苯和十氢萘中的至少一种；所述沉淀剂为甲醇、乙醇或丙酮。

在本发明中，以四氢萘酚-膦前过渡金属配合物作为主催化剂的烯烃聚合催化剂催化乙烯和共聚单体 (α -烯烃和/或环烯烃) 直接配位共聚的活性最高可达到 $1.56 \times 10^6 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$ ，且共聚单体的插入率和共聚物分子量较高。

在一种具体的实施方式中，所述共聚单体为长链 α -烯烃和降冰片烯。

在优选的实施方式中，所述共聚单体和烯烃聚合催化剂的摩尔比为 0-1000: 1；具体地，可以为 100:1、200:1、300:1、400:1、500:1、600:1、700:1、800:1、900:1 或 1000:1。

在本发明所述的烯烃聚合方法中，所述烯烃聚合催化剂的用量为 5-30 μmol ，具体的，例如可以为 5 μmol 、10 μmol 、15 μmol 、20 μmol 、25 μmol 或 30 μmol 。

在本发明中，烷基是指直链烷基、支链烷基或环烷基，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、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基、环丙基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、4-乙基环己基、4-正丙基环己基和 4-正丁基环己基。

在本发明中，烯基是指直链烯基、支链烯基或环烯基，包括但不限于：乙烯基、烯丙基、丁烯基。

在本发明中，芳烷基的实例包括但不限于：苯基甲基、苯基乙基、苯基正丙基、苯基异丙基、苯基正丁基和苯基叔丁基。

在本发明中，烷芳基的实例包括但不限于：甲基苯基、乙苯基、正丙基苯基、异丙基苯基、正丁基苯基和叔丁基苯基。

下面通过实施例来进一步说明本发明所述的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物及其制备方法和应用。实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体操作过程，但本发明的保护范围不限于下述实施例。

以下实施例中的实验方法，如无特殊说明，均为本领域常规方法。下述实施例中所用的实验材料，如无特殊说明，均可商购得到。

以下实施例和对比例中所使用的分析表征仪器和测试方法如下：

- (1) 核磁共振仪：Avance III HD 500 (500 MHz)，以四甲基硅(TMS)为内标；
- (2) 聚合物的分子量及分子量分布 PDI ($PDI=M_w/M_n$)：采用 PL-GPC220 色谱仪，以三氯苯为溶剂，在 150℃下测定（其中，标样：PS，流速：1.0mL/min，色谱柱：3×PLgel 10um M1×ED-B，300×7.5nm）；
- (3) 活性测量方法：聚合物经盐酸乙醇溶液洗涤，真空干燥，称得聚合物的重量；聚合活性的计算方法为：聚合物重量(g)/金属(mol)×60/聚合时间(min)；
- (4) 聚合物的共聚单体含量分析：采用 1H NMR、 ^{13}C NMR 谱测定，在 400MHz Bruker Avance 400 核磁共振波谱仪上，利用 10mm PASEX 13 探针，在 120℃下以 1,2,4-三氯苯溶解聚合物样品，分析测试得到。

实施例 1

配合物 2：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7-R_{11} 为 H，X 为 Cl， $n=2$ 。

在氮气氛围中，将式（III）所示化合物（2.32g，10mmol）溶解于无水乙醚（20mL）中，-78℃下滴加正丁基锂溶液（2.7M，4.0mL，11mmol），反应逐渐恢复至室温，继续搅拌 12h，得到白色沉淀，将氯化二苯基膦（ PPh_2Cl ）（11mmol，2.42g）均匀分散于 10mL 乙醚中，冰水浴下，逐滴滴加至原反应体系中，缓慢升温至室温，搅拌过夜，用水淬灭，乙醚萃取有机相，将得到的有机相浓缩，冷冻循环脱氧，在氮气氛围下加入 5mL 浓盐酸反应 5h，用 TLC 跟踪反应完成，然后加入 $NaHCO_3$ 水溶液中和，用水淬灭，乙醚萃取有机相，无水 $MgSO_4$ 干燥，过滤，浓缩，柱层析得到配体 L_1 ，产率为 33%。 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ 11.30 (s, 1H), 7.72-7.67 (m, 4H), 7.58-7.55 (m, 2H), 7.49-7.46 (m, 4H), 6.74-6.70 (m, 1H), 6.58-6.55 (m, 1H), 2.74-2.68 (m, 4H), 1.83-1.74 (m, 4H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 161.96, 161.94, 144.03, 144.01, 132.69, 132.32, 132.30, 132.04, 131.96, 131.85, 128.65, 128.55, 128.17, 128.09, 127.01, 126.95, 119.89, 119.79, 106.84, 105.99, 77.27, 77.02, 76.76, 30.04, 22.78, 22.54, 22.48. ^{31}P NMR (202 MHz, $CDCl_3$) δ 39.67。

在氮气氛围中，将配体 L_1 （0.66g，2mmol）溶解于四氢呋喃中，加入过量 NaH（0.072g，3mmol），室温下搅拌 10h，过滤除去 NaH，滴入 $TiCl_4(THF)_2$ （0.334g，1mmol）的四氢呋喃溶液，常温下反应过夜，抽干溶剂，加入二氯甲烷（30mL）溶解，过滤去除滤饼，滤液浓缩，加入庚烷重结晶，得到配合物 2，产率为 77%。元素分析测试 $C_{44}H_{40}Cl_2O_2P_2Ti$ (781.52)：理论计算值为：C, 67.62; H, 5.16; 测试值为：C, 67.43; H, 5.33。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次，向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入 7.8mg (10 μ mol)配合物 2，加入甲基铝氧烷（6.5mL，10mmol），在 30℃下，保持 1.0atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min，用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 2

配合物 2: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ti, R_7-R_{11} 为 H, X 为 Cl, $n=2$ 。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入 7.8mg (10 μ mol) 配合物 2, 加入甲基铝氧烷 (6.5mL, 10mmol), 在 30°C 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 3

配合物 2: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ti, R_7-R_{11} 为 H, X 为 Cl, $n=2$;

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入 7.8mg (10 μ mol) 配合物 2, 加入甲基铝氧烷 (6.5mL, 10mmol), 在 80°C 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 4

配合物 2: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ti, R_7-R_{11} 为 H, X 为 Cl, $n=2$;

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入 7.8mg (10 μ mol) 配合物 2, 加入甲基铝氧烷 (6.5mL, 10mmol), 在 100°C 下, 保持 10atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 5

配合物 2: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ti, R_7-R_{11} 为 H, X 为 Cl, $n=2$;

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入 7.8mg (10 μ mol) 配合物 2, 10mL 1-辛烯, 加入甲基铝氧烷 (6.5mL, 10mmol), 在 30°C 下, 保持 1.0atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到共聚物, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 6

配合物 2: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ti, R_7-R_{11} 为 H, X 为 Cl, $n=2$;

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次，向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入 7.8mg (10 μ mol)配合物 2，10mL 1-辛烯，加入甲基铝氧烷 (6.5mL, 10mmol)，在 70°C 下，保持 1.0atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min，用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到共聚物，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 7

配合物 2：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ti，R₇-R₁₁ 为 H，X 为 Cl，n=2；

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次，向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入 7.8mg (10 μ mol)配合物 2，0.5g 降冰片烯，加入甲基铝氧烷 (6.5mL, 10mmol)，在 30°C 下，保持 1.0atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 10min，用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到共聚物，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 8

配合物 2：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ti，R₇-R₁₁ 为 H，X 为 Cl，n=2；

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次，向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入 7.8mg (10 μ mol)配合物 2，0.5g 降冰片烯，加入甲基铝氧烷 (6.5mL, 10mmol)，在 50°C 下，保持 1.0atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 10min，用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到共聚物，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 9

配合物 2：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ti，R₇-R₁₁ 为 H，X 为 Cl，n=2；

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次，向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入 7.8mg (10 μ mol)配合物 2，0.5g 降冰片烯，加入甲基铝氧烷 (6.5mL, 10mmol)，在 70°C 下，保持 1.0atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 10min，用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到共聚物，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 10

配合物 21：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Zr，R₇-R₁₁ 为 H，X 为 Cl，n=2；

按照实施例 1 的方法制备配体 L₁。

在氮气氛围中，将配体 L₁ (0.66g, 2mmol) 溶解于四氢呋喃中，加入过量 NaH (0.072g, 3mmol)，室温下搅拌 10h，过滤除去 NaH，滴入(THF)₂ZrCl₄ (0.38g, 1mmol) 的四氢呋喃

溶液 (-78°C)，常温下反应过夜，抽干溶剂，加入二氯甲烷 (30mL) 溶解，过滤去除滤饼，滤液浓缩，加入庚烷重结晶，得到配合物 21，产率为 71%。元素分析测试 $C_{44}H_{40}Cl_2O_2P_2Zr$ (824.87)：理论计算值为：C, 64.07; H, 4.89; 测试值为：C, 63.79; H, 4.95。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次，向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入甲基铝氧烷 (6.5mL, 10 mmol)，8.2mg (10 μ mol) 配合物 21，在 30°C 下，保持 1.0atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min，用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 11

配合物 36：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Hf， R_7-R_{11} 为 H，X 为 Cl， $n=2$ ；

按照实施例 1 的方法制备配体 L_1 。

在氮气氛围中，将配体 L_1 (0.66g, 2mmol) 溶解于四氢呋喃中，加入过量 NaH (0.072g, 3mmol)，室温下搅拌 10h，过滤除去 NaH，滴入 $(THF)_2HfCl_4$ (0.46g, 1mmol) 的四氢呋喃溶液 (-78°C)，常温下反应过夜，抽干溶剂，加入二氯甲烷 (30mL) 溶解，过滤去除滤饼，滤液浓缩，加入庚烷重结晶，得到配合物 36，产率为 76%。元素分析测试 $C_{44}H_{40}Cl_2O_2P_2Hf$ (912.14)：理论计算值为：C, 57.94; H, 4.42; 测试值为：C, 57.78; H, 4.31。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次，向聚合釜注入 500mL 的甲苯，加入甲基铝氧烷 (6.5mL, 10mmol)，9.1mg (10 μ mol) 配合物 36，在 30°C 下，保持 1.0atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30min，用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性，所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 12

配合物 14：式 (II) 所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H， R_8 和 R_{10} 为 $-CF_3$ ，X 为 Cl， $n=2$ 。

在氮气氛围中，将式 (III) 所示化合物 (2.32g, 10mmol) 溶解于无水乙醚 (20mL) 中，-78°C 下滴加正丁基锂溶液 (2.7M, 4.0mL, 11mmol)，反应逐渐恢复至室温，继续搅拌 12h，得到白色沉淀，将双(3,5-二(三氟甲基)苯基)氯膦 ($PPh_2(CF_3)_4Cl$) (11mmol, 5.42g) 均匀分散于 10mL 乙醚中，冰水浴下，逐滴滴加至原反应体系中，缓慢升温至室温，搅拌过夜，用水淬灭，乙醚萃取有机相，将得到的有机相浓缩，冷冻循环脱氧，在氮气氛围下加入 5mL 浓盐酸反应 5h，用 TLC 跟踪反应完成，然后加入 $NaHCO_3$ 水溶液中和，用水淬灭，乙醚萃取有机相，无水 $MgSO_4$ 干燥，过滤，浓缩，柱层析得到配体 L_2 ，产率为 31%。 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ 10.48 (s, 0.9H), 8.13-8.11 (d, $J=13.0$ Hz, 6H), 6.70-6.66 (m, 2H), 2.78-2.76 (t, $J=5.5$ Hz, 2H), 2.71-2.68 (t, $J=6.0$ Hz, 2H), 1.84-1.79 (m, 4H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 162.14, 146.44,

135.07, 134.24, 133.39, 133.28, 133.00, 132.90, 132.73, 132.63, 132.46, 132.36, 131.80, 131.78, 131.71, 131.68, 128.33, 128.26, 126.92, 126.89, 126.86, 126.84, 126.82, 126.74, 123.64, 121.46, 121.36, 121.25, 77.28, 77.02, 76.77, 30.14, 22.75, 22.26, 22.20. ^{31}P NMR (202 MHz, CDCl_3) δ 34.86。

在氮气氛围中,将配体 L_2 (1.21g, 2mmol) 溶解于四氢呋喃中,加入过量 NaH (0.072g, 3mmol), 室温下搅拌 10h, 过滤除去 NaH, 滴入 $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ (0.334g, 1mmol) 的四氢呋喃溶液, 常温下反应过夜, 抽干溶剂, 加入二氯甲烷 (30mL) 溶解, 过滤去除滤饼, 滤液浓缩, 加入庚烷重结晶, 得到配合物 14, 产率为 75%。元素分析测试 $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{F}_{24}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ti}$ (1325.50): 理论计算值为: C, 47.12; H, 2.43; 测试值为: C, 47.01; H, 2.30。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入甲基铝氧烷 (3.3mL, 5mmol), 6.6mg (5 μmol) 配合物 14, 在 30°C 下, 保持 1.0atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 13

配合物 30: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为 Cl, $n=2$ 。

按照实施例 10 的方法制备配体 L_2 。

在氮气氛围中,将配体 L_2 (1.21g, 2mmol) 溶解于四氢呋喃中,加入过量 NaH (0.072g, 3mmol), 室温下搅拌 10h, 过滤除去 NaH, 滴入 $(\text{THF})_2\text{ZrCl}_4$ (0.38g, 1mmol) 的四氢呋喃溶液 (-78°C), 常温下反应过夜, 抽干溶剂, 加入二氯甲烷 (30mL) 溶解, 过滤去除滤饼, 滤液浓缩, 加入庚烷重结晶, 得到配合物 30, 产率为 71%。元素分析测试 $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{F}_{24}\text{O}_2\text{P}_2\text{Zr}$ (1368.86): 理论计算值为: C, 45.63; H, 2.36; 测试值为: C, 45.42; H, 2.30。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入甲基铝氧烷 (3.3mL, 5mmol), 6.8mg (5 μmol) 配合物 30, 在 30°C 下, 保持 1.0atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 14

配合物 30: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为 Cl, $n=2$ 。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入甲基铝氧烷 (3.3mL, 5mmol), 6.8mg (5 μmol) 配合物

30, 在 80°C 下, 保持 1.0atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

实施例 15

配合物 24: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_8-R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为 Cl, $n=2$ 。

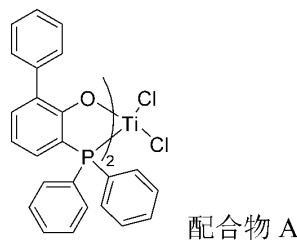
在氮气氛围中, 将式 (III) 所示化合物 (2.32g, 10mmol) 溶解于 20mL 无水乙醚中, -78°C 下滴加正丁基锂溶液 (2.7M, 4.0mL, 11mmol), 反应逐渐恢复至室温, 继续搅拌 12h, 得到白色沉淀, 将二(4-甲氧基)氯化磷 ($PPh_2(OMe)_2Cl$) (11mmol, 3.08g) 均匀分散于 10mL 乙醚中, 冰水浴下, 逐滴滴加至原反应体系中, 缓慢升温至室温, 搅拌过夜, 用水淬灭, 乙醚萃取有机相, 将得到的有机相浓缩, 冷冻循环脱氧, 在氮气氛围下加入 5mL 浓盐酸反应 5h, 用 TLC 跟踪反应完成, 然后加入 $NaHCO_3$ 水溶液中和, 用水淬灭, 乙醚萃取有机相, 无水 $MgSO_4$ 干燥, 过滤, 浓缩, 柱层析得到配体 L_3 , 产率为 28%。元素分析测试 $C_{24}H_{25}O_3P$ (392.43): 理论计算值为: C, 73.46; H, 6.42; 测试值为: C, 73.15; H, 6.78。

在氮气氛围中, 将配体 L_3 (0.78g, 2mmol) 溶解于四氢呋喃中, 加入过量 NaH (0.072g, 3mmol), 室温下搅拌 10h, 过滤除去 NaH , 滴入 $(THF)_2ZrCl_4$ (0.38g, 1mmol) 的四氢呋喃溶液 (-78°C), 常温下反应过夜, 抽干溶剂, 加入二氯甲烷 (30mL) 溶解, 过滤去除滤饼, 滤液浓缩, 加入庚烷重结晶, 得到配合物 24, 产率为 77%。元素分析测试 $C_{48}H_{48}Cl_2O_6P_2Zr$ (944.98): 理论计算值为: C, 61.01; H, 5.12; 测试值为: C, 61.25; H, 5.32。

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次, 向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入甲基铝氧烷 (3.3mL, 5mmol), 加入 4.7mg (5 μ mol) 配合物 24, 在 30°C 下, 保持 1.0atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30min, 用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性, 所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

对比例 1

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130°C 连续干燥 6h, 趁热抽真空并用 N_2 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的甲苯, 加入甲基铝氧烷 (6.5mL, 10mmol), 8.3mg (10 μ mol) 配合物 A (合成参考文献 Inorg. Chem. 2006, 45, 511-513)。在 80°C 下, 保持 1.0atm 的乙烯压力, 剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt% 盐酸酸化的乙醇溶液中和, 得到聚乙烯, 聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。



对比例 2

将装有机械搅拌的 100mL 玻璃聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 50mL 的甲苯，加入甲基铝氧烷(6.5mL，10mmol)，0.5g 降冰片烯，3.3mg (4.0μmol)配合物 A。在 70℃下，保持 1.0atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 10min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚合物，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

对比例 3

将装有机械搅拌的 1L 不锈钢聚合釜在 130℃连续干燥 6h，趁热抽真空并用 N₂ 气置换 3 次。向聚合釜注入 500mL 的己烷，再加入甲基铝氧烷(6.5mL，10mmol)，加入 8.3mg (10μmol) 配合物 B（合成参考文献 Inorg. Chem. 2006, 45, 511-513）。在 80℃下，保持 1.0atm 的乙烯压力，剧烈搅拌反应 30 min。用 10wt%盐酸酸化的乙醇溶液中和，得到聚乙烯，聚合物干燥称重测试聚合活性。所得聚合物的重均分子量、分子量分布和聚合活性的测试数据如表 1 所示。

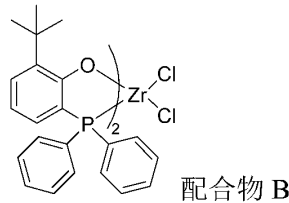


表 1

实施例	配合物	聚合活性 (g/mol·h)	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	共聚单体含量 (mol%)
实施例 1	配合物 2	5.12×10^5	8.9	2.0	-
实施例 2	配合物 2	1.61×10^7	38.5	2.2	-
实施例 3	配合物 2	2.33×10^6	8.7	2.3	-
实施例 4	配合物 2	1.02×10^6	5.3	2.1	-
实施例 5	配合物 2	1.01×10^6	6.6	2.0	3.8
实施例 6	配合物 2	1.56×10^6	7.8	2.1	4.5
实施例 7	配合物 2	2.01×10^5	3.9	1.3	10.6

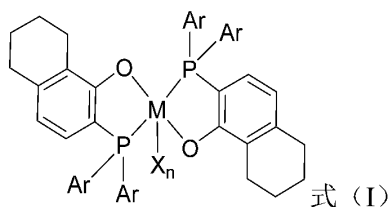
实施例 8	配合物 2	3.12×10^5	4.1	1.2	15.1
实施例 9	配合物 2	4.13×10^5	5.0	1.2	21.7
实施例 10	配合物 21	4.34×10^7	6.5	2.3	-
实施例 11	配合物 36	2.41×10^6	41.2	4.5	-
实施例 12	配合物 14	8.74×10^5	7.1	1.4	-
实施例 13	配合物 30	5.63×10^7	7.3	2.5	-
实施例 14	配合物 30	1.88×10^7	5.2	2.1	-
实施例 15	配合物 24	4.57×10^7	10.6	2.2	-
对比例 1	配合物 A	1.01×10^5	2.1	2.5	-
对比例 2	配合物 A	1.12×10^5	3.8	2.2	14.3
对比例 3	配合物 B	7.76×10^6	2.2	2.7	-

由表 1 的数据可以看出，使用本发明的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物作为主催化剂使用时，相似聚合条件下，具有更高的均/共聚合活性，所得聚合物的分子量明显提高，分子量分布更窄。具体的，将实施例 1-4 和 12 与对比例 1 进行对比可以看出，当使用的配位金属均为 Ti 时，本发明的配合物具有明显较高的均聚活性，制备的烯烃聚合物的分子量明显较高，且分子量分布较窄；将实施例 10 和 13-15 与对比例 3 进行对比可以看出，当使用的配位金属均为 Zr 时，本发明的配合物具有明显较高的均聚活性，制备的烯烃聚合物的分子量明显较高，且分子量分布较窄；将实施例 5-9 与对比例 2 进行对比可以看出，按照本发明的配合物具有明显较高的烯烃共聚合活性，且制备的聚合物的分子量较高，分子量分布较窄。

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。

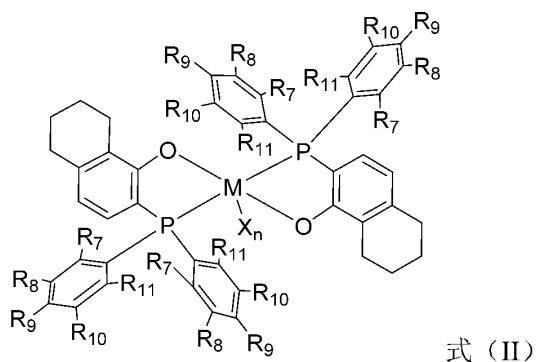
权利要求书

1、一种四氢萘酚-膦前过渡金属配合物，其特征在于，其结构式如式（I）所示，



其中，M 选自IVB 族金属；Ar 选自取代或未取代的 C6-C20 芳基；X 选自卤素和 C1-C10 烷基，n 为 1 或 2。

2、根据权利要求 1 所述的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物，其特征在于，其结构式如式（II）所示，



其中，R₇-R₁₁ 各自独立的选自氢、卤素、羟基以及取代或未取代的 C1-C20 烷基。

3、根据权利要求 2 所述的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物，其特征在于，R₇-R₁₁ 各自独立的选自氢、卤素、羟基、取代或未取代的 C1-C10 烷基以及取代或未取代的 C6-C15 芳基。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物，其特征在于，M 为 Ti、Zr 或 Hf。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物，其特征在于，X 为卤素或 C1-C8 烷基。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物，其特征在于，其选自由以下配合物所组成的组中：

配合物 1：式（II）所示配合物，其中，M 为 Ti， R_7-R_{11} 为 H，X 为 Cl， $n=1$ ；

配合物 2：式（II）所示配合物，其中，M 为 Ti， R_7-R_{11} 为 H，X 为 Cl， $n=2$ ；

配合物 3：式（II）所示配合物，其中，M 为 Ti， R_7-R_{11} 为 H，X 为甲基， $n=2$ ；

配合物 4：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7-R_{11} 为 H，X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ， $n=2$ ；

配合物 5：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_8-R_{11} 为 H， R_7 为甲氧基，X 为 Cl， $n=1$ ；

配合物 6：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_8-R_{11} 为 H， R_7 为甲氧基，X 为 Cl， $n=2$ ；

配合物 7：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_8-R_{11} 为 H， R_7 为甲氧基，X 为甲基， $n=2$ ；

配合物 8：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_8-R_{11} 为 H， R_7 为甲氧基，X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ， $n=2$ ；

配合物 9：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H， R_9 为甲氧基，X 为 Cl， $n=1$ ；

配合物 10：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H， R_9 为甲氧基，X 为 Cl， $n=2$ ；

配合物 11：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H， R_9 为甲氧基，X 为甲基， $n=2$ ；

配合物 12：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H， R_9 为甲氧基，X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ， $n=2$ ；

配合物 13：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H， R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$ ，X 为 Cl， $n=1$ ；

配合物 14：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H， R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$ ，X 为 Cl， $n=2$ ；

配合物 15：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H， R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$ ，X 为甲基， $n=2$ ；

配合物 16：式（II）所示配合物，其中 M 为 Ti， R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H， R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$ ，X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ， $n=2$ ；

配合物 17: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ti, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为 Cl, $n=1$;

配合物 18: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ti, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 19: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ti, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 20: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Ti, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 21: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 - R_{11} 为 H, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 22: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 - R_{11} 为 H, X 为甲基, $n=2$;

配合物 23: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 - R_{11} 为 H, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 24: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_8 - R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 25: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_8 - R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 26: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_8 - R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 27: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 28: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 29: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 30: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 31: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为甲基, $n=2$;

配合物 32: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 33: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基,

X 为 Cl, $n=2$;

配合物 34: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 35: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Zr, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 36: 式 (II) 所示配合物, 其中, M 为 Hf, R_7 – R_{11} 为 H, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 37: 式 (II) 所示配合物, 其中, M 为 Hf, R_7 – R_{11} 为 H, X 为甲基, $n=2$;

配合物 38: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 – R_{11} 为 H, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 39: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_8 – R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 40: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_8 – R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 41: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_8 – R_{11} 为 H, R_7 为甲氧基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 42: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 43: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为甲基, $n=2$;

配合物 44: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_8 、 R_{10} 和 R_{11} 为 H, R_9 为甲氧基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

配合物 45: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 46: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为甲基, $n=2$;

配合物 47: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为 $-\text{CF}_3$, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$;

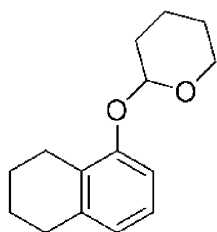
配合物 48: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为 Cl, $n=2$;

配合物 49: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为甲基, $n=2$;

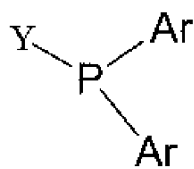
配合物 50: 式 (II) 所示配合物, 其中 M 为 Hf, R_7 、 R_9 和 R_{11} 为 H, R_8 和 R_{10} 为甲基, X 为 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $n=2$ 。

7、一种四氢萘酚-膦前过渡金属配合物的制备方法, 其特征在于, 该方法包括:

- (1) 将式 (III) 所示的化合物与式 (IV) 所示的化合物进行反应, 生成配体;
- (2) 将所述配体与拔氢剂混合反应, 然后去除拔氢剂, 并将得到的产物与 M 金属化合物进行反应;



式 (III)



式 (IV)

其中, 在式 (IV) 中, Ar 选自取代或未取代的 C₆-C₂₀ 芳基, Y 为卤素;

所述 M 金属化合物中的金属 M 选自 IVB 族金属。

8、根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述拔氢剂选自 NaH、KH、正丁基锂和甲基锂中的至少一种。

9、根据权利要求 7 所述的方法, 其特征在于, 所述 M 金属化合物选自四氯化钛、双(四氢呋喃)四氯化钛、三(四氢呋喃)三氯化钛、四氯化锆、双(四氢呋喃)四氯化锆、四氯化铪和双(四氢呋喃)四氯化铪中的至少一种。

10、一种烯烃聚合催化剂, 该烯烃聚合催化剂含有主催化剂和助催化剂, 其特征在于, 所述主催化剂为权利要求 1-6 中任意一项所述的四氢萘酚-膦前过渡金属配合物。

11、根据权利要求 10 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 所述助催化剂为有机铝化合物和/或有机硼化合物。

12、根据权利要求 11 所述的烯烃聚合催化剂, 其特征在于, 所述有机铝化合物为烷基铝

氧烷和通式为 AlL_nZ_{3-n} 的有机铝化合物中的至少一种，其中，L 选自氢、C1-C20 烃基和 C1-C20 烃氧基，Z 选自卤素， $0 < n \leq 3$ ，且 n 为整数。

13、根据权利要求 11 所述的烯烃聚合催化剂，其特征在于，所述有机硼化合物为芳烃基硼和/或有机硼酸盐。

14、一种烯烃聚合方法，其特征在于，该方法包括在权利要求 10-13 中任意一项所述的烯烃聚合催化剂的存在下进行烯烃聚合反应。