



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109963884 A

(43)申请公布日 2019.07.02

(21)申请号 201780069927.2

H·斯平尼 R·D·J·弗勒泽

(22)申请日 2017.09.29

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(30)优先权数据

62/402541 2016.09.30 US

代理人 徐舒

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.05.10

(51)Int.Cl.

C08F 210/16(2006.01)

C08F 2/38(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/054270 2017.09.29

C08F 4/64(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/064461 EN 2018.04.05

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 A·M·卡梅利奥

A·L·克拉索夫斯基

M·D·克里斯蒂安松 A·哈扎日

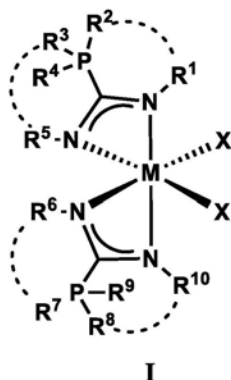
权利要求书2页 说明书38页

## (54)发明名称

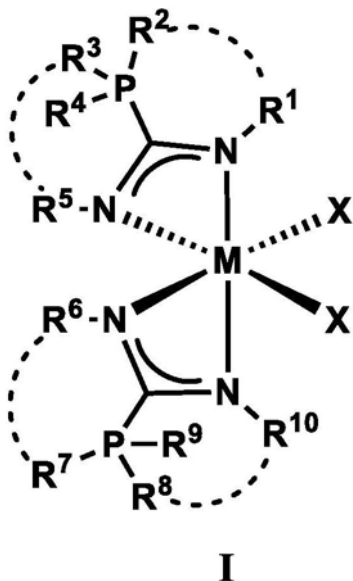
双连接的磷杂胍IV族金属络合物和由其产生的烯烃聚合催化剂

## (57)摘要

实施例涉及单磷杂胍配体和由其形成的双连接金属络合物,其中所述金属-配体络合物是包含以下结构(I)的聚合催化剂。



1. 一种金属-配体络合物,其包含式I的磷杂胍化合物



其中

$R^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^{10}$ 包括独立地选自氢化物、脂肪族、杂脂肪族、芳香族和杂芳香族部分的相同或不同的部分;

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 包括独立地选自脂肪族部分、芳香族部分或杂芳香族部分的相同或不同的部分;

$R^4$ 和 $R^9$ 独立地选自孤对电子或杂原子;

M选自钛、锆或钪;每个X独立地选自脂肪族部分、芳香族部分、 $NR^N_2$ 部分或卤素离子部分,其中 $R^N$ 选自烷基、芳基或杂芳基部分;并且

每条虚线任选地定义桥接连接。

2. 根据权利要求1所述的金属-配体络合物,其中每个 $R^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^{10}$ 独立地选自氢化物、甲基、乙基、异丙基、环己基、叔丁基、新戊基、苯乙基、苄基、金刚烷基、苯基、2,6-二-异丙基苯基或2,6-二甲基苯基。

3. 根据权利要求1至2所述的金属-配体络合物,其中每个 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 独立地选自乙基、环己基、苯基或4-甲氧基苯基。

4. 根据权利要求1至3所述的金属-配体络合物,其中每个 $R^4$ 和 $R^9$ 独立地选自孤对电子、氧、氮、硫或硼烷基团。

5. 根据权利要求1至3所述的金属-配体络合物,其中每个 $R^4$ 和 $R^9$ 是孤对电子。

6. 根据权利要求1至4所述的金属-配体络合物,其中每个X独立地包括选自甲基、三甲基甲硅烷基甲基( $-CH_2SiMe_3$ )、苄基、氯基或二甲基酰胺基( $NMe_2$ )基团的相同或不同的部分。

7. 根据权利要求1至6所述的金属-配体络合物,其中M是锆。

8. 根据权利要求1至6所述的金属-配体络合物,其中M是钪。

9. 一种聚合催化剂体系,其包含根据权利要求1至8所述的金属-配体络合物,其中所述聚合催化剂体系包含链转移剂。

10. 根据权利要求9所述的聚合催化剂体系,其中所述链转移剂是二乙基锌。

11. 一种乙烯均聚物,其由根据权利要求9和10所述的聚合催化剂体系产生。

12. 一种 $\alpha$ -烯烃均聚物,其由根据权利要求9和10所述的聚合催化剂体系产生。
13. 根据权利要求12所述的 $\alpha$ -烯烃均聚物,其中所述 $\alpha$ -烯烃为1-辛烯。
14. 一种乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,其由根据权利要求9和10所述的聚合催化剂体系产生,其中所述 $\alpha$ -烯烃包含至少一种C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> $\alpha$ -烯烃共聚单体。
15. 根据权利要求14所述的乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物,其中所述 $\alpha$ -烯烃为1-辛烯。

## 双连接的磷杂胍IV族金属络合物和由其产生的烯烃聚合催化剂

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2016年9月30日提交的美国临时申请62/402,541的优先权,其以全文引用的方式并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本公开的实施例一般涉及用于烯烃聚合的双连接的磷杂胍金属催化剂体系的合成。

### 背景技术

[0004] 基于烯烃的聚合物用于制造各种制品和产品,因此,对这类聚合物存在高工业需求。基于烯烃的聚合物如聚乙烯和/或聚丙烯经由各种催化剂体系生产。在聚合方法中使用的这类催化剂体系的选择为有助于这类基于烯烃的聚合物的特性和性质的重要因素。

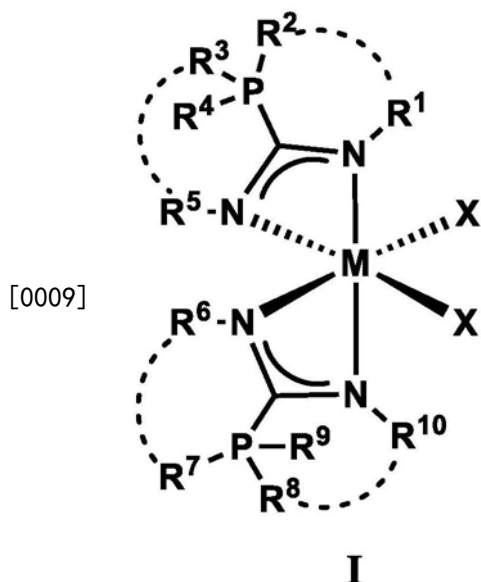
[0005] 聚烯烃聚合方法可以以多种方式变化,以生产各种各样具有适合用于不同应用的不同物理性质的所得聚烯烃树脂。众所周知,聚烯烃可以在一种或多种烯烃聚合催化剂体系存在下,在一个或多个反应器(例如,串联或并联连接的)中以溶液相聚合方法、气相聚合方法和/或淤浆相聚合方法生产。

[0006] 尽管在开发适于聚烯烃聚合(如聚乙烯)的催化剂体系方面的研究工作,仍然需要改进的烯烃聚合催化剂以满足对基于烯烃的聚合物的工业需求。

### 发明内容

[0007] 因此,本发明的实施例涉及烯烃聚合催化剂体系,其提供了满足基于烯烃的聚合物的工业需求的替代合成方案。本公开的实施例涉及新的前催化剂、催化体系和由催化体系产生的聚合物。

[0008] 本公开的一个或多个实施例包括根据式I的磷杂胍化合物的金属-配体络合物。



[0010] 在式I中,  $R^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^{10}$ 独立地包括选自氢化物、脂肪族、杂脂肪族、芳香族和杂芳香族部分的相同或不同的部分;每个 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 独立地包括选自脂肪族部分、芳香族部分或杂芳香族部分的相同或不同的部分;每个 $R^4$ 和 $R^9$ 独立地包括孤对电子或包括但不限于氧、硫、氮或硼的杂原子;M选自钛、锆或钪;X选自脂肪族部分、芳香族部分、 $NR^N$ 部分或卤素离子部分,其中 $R^N$ 选自烷基、芳基或杂芳基部分;并且每条虚线任选地定义桥接连接。

[0011] 本公开的另一个实施例包括由式I的金属-配体催化剂产生的乙烯/ $\alpha$ -烯烃。

### 具体实施方式

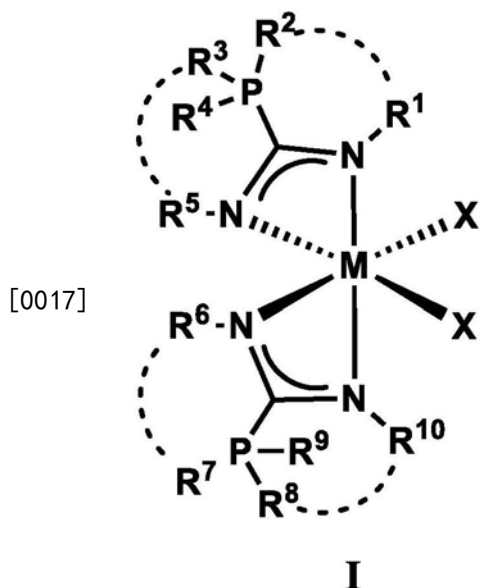
[0012] 现在将描述本申请的具体实施例。然而,本公开可以不同的形式实施,并且不应该被解释为限于本公开中阐述的实施例。相反,提供这些实施例是为了使本公开彻底和完整,并且将向本领域技术人员充分传达本主题的范围。

[0013] 化合物、配体、络合物、金属-配体化合物或络合物被称为“磷杂胍化合物”。然而,术语“磷酰基胍”被认为是可互换的,因此使用“磷酰基胍”不排除称为“磷杂胍”的化合物,反之亦然。

[0014] 在一些实施例中,磷杂胍配体可以以单一步骤通过使用二烷基或二芳基磷的市售碳二亚胺的氢亚膦酸化(hydrophosphination)或通过以对应的异硫氰酸酯开始的4步骤顺序获得。与胺缩合产生硫脲,其然后用碘甲烷甲基化,以高产率提供甲基异硫脲。在三乙胺存在下用化学计量的硝酸银活化产生碳二亚胺,其是能够使用亚化学计量的正丁基锂或KHMDS插入二取代的磷和磷-硼烷的亲电子试剂。前两个反应不需要纯化,最后两个反应所需的唯一纯化是使用己烷和/或甲苯或苯通过Celite®或聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤以除去不溶的副产物。以下实例部分提供了各种合成路线的进一步说明。

[0015] 磷杂胍金属-配体

[0016] 如下所示,式I具有至少两个磷杂胍部分和过渡金属中心作为其结构主链的一部分。磷杂胍部分的一般结构可以在本公开内容中的其它配体和其它磷杂胍金属络合物中找到。



[0018] 在式I中,每个 $R^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^{10}$ 独立地包括选自氢化物、脂肪族、杂脂肪族、芳香族和杂芳香族部分的相同或不同的部分。每个 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 独立地包括选自脂肪族部分、杂脂肪族部分、芳香族部分或杂芳香族部分的相同或不同的部分。每个 $R^4$ 和 $R^9$ 独立地包括孤对电子或包括但不限于氮、氧、硫或硼的杂原子。M选自钛、锆或钪;每个X选自脂肪族部分、芳香族部分、卤素离子、 $NR^N_2$ 部分或卤素离子部分,其中 $R^N$ 选自烷基、芳基或杂芳基部分;并且每条虚线任选地定义桥接连接。

[0019] 根据式I的磷杂胍络合物的一个实施例包括X选自烷基部分,其包括但不限于甲基、三甲基甲硅烷基亚甲基或苄基、氯基或 $NMe_2$ 部分。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 包括选自苯环、取代的苯环或烷基的相同或不同的部分; $R^4$ 和 $R^9$ 包括孤对电子;并且 $R^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^{10}$ 包括选自氢化物、包括但不限于以下的烷基的相同或不同的部分:甲基、乙基、异丙基、环己基叔丁基、金刚烷基、新戊基、苄乙基、苄基或取代和未取代的苯基部分。

[0020] 在一个或多个实施例中,每个 $R^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^{10}$ 独立地选自取代或未取代的( $C_1$ - $C_{40}$ )烷基或者取代或未取代的( $C_6$ - $C_{40}$ )芳基。在一些实施例中,每个 $R^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^{10}$ 独立地选自取代或未取代的( $C_1$ - $C_{20}$ )烷基,如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、2,2-二甲基丙基、1-丁基、2-丁基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、1-戊基、1-己基、2-乙基己基、1-庚基、1-壬基、1-癸基、2,2,4-三甲基戊基或苄基;( $C_3$ - $C_{10}$ )环烷基,如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基;或未取代或未取代的( $C_6$ - $C_{20}$ )芳基,如苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二异丙基、2,4,6-三异丙基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2-甲基-4,6-二异丙基苯基、4-甲氧基苯基和4-甲氧基-2,6-二甲基苯基、4-甲基苯基、萘基和取代的萘基。

[0021] 在一个或多个实施例中,每个 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 独立地选自苯基或环己基;并且 $R^4$ 和 $R^9$ 是孤对电子或氧。

[0022] 在一些实施例中, $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 可以是苯基;并且 $R^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^{10}$ 独立地选自2-甲基苯基、4-甲基苯基、环己基、乙基、2-丙基、2,2-二甲基丙基、苄基、萘基或2,6-二甲基苯基。

[0023] 在其它实施例中, $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 可以是环己基;并且 $R^1$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 和 $R^{10}$ 是2-丙基。

[0024] 在一些实施例中, $R^1$ 和 $R^{10}$ 是苄基;并且 $R^5$ 和 $R^6$ 为环己基。在其它实施例中, $R^1$ 和 $R^{10}$ 是苄基;并且 $R^5$ 和 $R^6$ 是异丙基。在一个或多个实施例中, $R^1$ 和 $R^{10}$ 是苄基;并且 $R^5$ 和 $R^6$ 是萘基。在

其它实施例中,  $R^1$ 和 $R^{10}$ 是苄基;并且 $R^5$ 和 $R^6$ 为2,6-二甲基苯基。

[0025] 术语“独立选择”在本文中用于指示R基团,如 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 可相同或不同(例如, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 均可为取代的烷基或 $R^1$ 和 $R^2$ 可为取代的烷基并且 $R^3$ 可为芳基等)。单数形式的使用包括复数形式的使用,并且反之亦然(例如己烷溶剂,包括多种己烷)。命名的R基团通常将具有本领域公认的对应用于具有此名称的R基团的结构。这些定义旨在补充和说明而不是排除本领域技术人员已知的定义。

[0026] 术语“部分”、“官能团”、“基团”或“取代基”在本说明书中可互换使用,但本领域技术人员可将络合物或化合物的某些部分识别为部分而不是官能团,反之亦然。另外,术语“部分”包括存在于本公开的磷杂胍化合物或金属-配体络合物中的官能团和/或离散的键合残基。本申请中使用的术语“部分”包括式I中描述的各个单元。

[0027] 术语“络合物”是指配位在一起形成单一分子化合物的金属和配体。可以通过配价键或共价键形成配位。出于说明的目的,在本公开内容中定义了某些代表性基团。这些定义旨在补充和说明而不是排除本领域技术人员已知的定义。

[0028] 术语“脂肪族”涵盖术语“烷基”、“支化烷基”、“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基”、“取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基”、“(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) 亚烷基”和“取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>) 亚烷基”。

[0029] 术语“杂脂肪族”包括“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 杂烷基”和“取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 杂烷基”、“[(C+Si)<sub>3</sub>-(C+Si)<sub>40</sub>]有机亚甲硅基”、“取代的[(C+Si)<sub>3</sub>-(C+Si)<sub>40</sub>]有机亚甲硅烷基”、“[(C+Ge)<sub>3</sub>-(C+Ge)<sub>40</sub>]有机亚甲锗烷基”和“取代的[(C+Ge)<sub>3</sub>-(C+Ge)<sub>40</sub>]有机亚甲锗烷基”。

[0030] 术语“芳香族”或“芳基”涵盖术语:“(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) 芳基”和“取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>) 芳基”。术语“杂芳香族”包括“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 杂芳基”和“(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>) 杂芳基”。

[0031] 在一个替代实施例中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 中的任何一个或多个的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基和(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 杂烷基中的每一个独立地是未取代的或经一个或多个 $R^S$ 取代基取代,并且其中每个 $R^S$ 独立地是卤原子、多氟取全氟取未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) 烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) 芳基、(C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>) 杂芳基、F<sub>3</sub>C、FCH<sub>2</sub>O、F<sub>2</sub>HCO、F<sub>3</sub>CO、(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>Si、(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>Ge、(R<sup>C</sup>)O、(R<sup>C</sup>)S、(R<sup>C</sup>)S(O)、(R<sup>C</sup>)S(O)<sub>2</sub>、(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>P、(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>N、(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>C=N、NC、NO<sub>2</sub>、(R<sup>C</sup>)C(O)O、(R<sup>C</sup>)OC(O)、(R<sup>C</sup>)C(O)N(R<sup>C</sup>)或(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>NC(O),或两个 $R^S$ 一起形成未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) 亚烷基,其中每个 $R^S$ 独立地是未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) 烷基。

[0032] 当用于描述某些含碳原子的化学基团(例如(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基)时,放括号里的表达(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)可由形式“(C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>)”表示,这意味着化学基团的未取代型式包含数目x的碳原子到数目y的碳原子,其中每个x和y独立地为如化学基团所述的整数。根据 $R^S$ 的性质,经 $R^S$ 取代的化学基团的型式可含有多于y个碳原子。因此,例如,未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 烷基含有1至40个碳原子(x=1并且y=40)。当化学基团经一个或多个含碳原子的 $R^S$ 取代基取代时,取代的(C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>)化学基团可包含多于y个总碳原子;即含碳原子的取代基-取代的(C<sub>x</sub>-C<sub>y</sub>)化学基团的碳原子总数等于y加上含碳原子的取代基中的每一个中的碳原子数的和。本文未指定的任何化学基团的原子应理解为氢原子。

[0033] 在一些实施例中,式(I)的金属络合物的化学基团(例如, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ )中的每一个可为未取代的,即,可在不使用取代基 $R^S$ 的情况下定义,前提是满足上述条件。在其它实施例中,式(I)的金属-配体络合物的化学基团中的至少一个独立地含有取代基 $R^S$ 中的一个或多个。当金属-配体络合物含有两个或更多个取代基 $R^S$ 时,每个 $R^S$ 独立地键合到相同或不同的取代的化学基团。当两个或更多个 $R^S$ 键合到相同的化学基团时,它们独立地键合

到相同化学基团中的相同或不同的碳原子或杂原子,视情况而定,直至并且包括化学基团的过取代。

[0034] 术语“过取代”意指与对应未取代的化合物或官能团的碳原子或杂原子(视情况而定)键合的每个氢原子(H)被取代基(例如 $R^s$ )替代。术语“多取代”意指与对应未取代的化合物或官能团的碳原子或杂原子(视情况而定)键合的至少两个但不为全部氢原子(H)中的每一个被取代基(例如 $R^s$ )替代。术语“单取代”意指与对应未取代的化合物或官能团的碳原子或杂原子(视情况而定)键合的仅一个氢原子(H)被取代基(例如 $R^s$ )替代。 $(C_1-C_{18})$ 亚烷基和 $(C_1-C_8)$ 亚烷基取代基尤其可用于形成取代的化学基团,所述取代的化学基团为对应单环或双环未取代的化学基团的双环或三环类似物,视情况而定。

[0035] 如本文所用,术语烷基、杂烷基、亚烷基、杂亚烷基、烷基、亚烷基、杂烷基、亚杂烷基、芳基、亚芳基、杂芳基、亚杂芳基、环烷基、亚环烷基、杂环烷基、亚杂环烷基、有机亚甲硅烷基、有机亚甲锗烷基的定义旨在包括每种可能的立体异构体。

[0036] 杂烷基和亚杂烷基分别为饱和直链或支链基团或双基,其含有 $(C_1-C_{40})$ 碳原子和如上文所定义的杂原子或杂原子基团O、S、N、S(O)、S(O)<sub>2</sub>、S(O)<sub>2</sub>N、Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>、Ge(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>、P(R<sup>C</sup>)、P(O)(R<sup>C</sup>)和N(R<sup>N</sup>)中的一个或多个,其中杂烷基和亚杂烷基中的每一个独立地为未取代的或经一个或多个 $R^s$ 取代。取代和未取代的杂烷基的实例是甲氧基;乙氧基;三甲基甲硅烷基;二甲基苯基甲硅烷基;叔丁基二甲基甲硅烷基;和二氨基。

[0037] 如本文所用,术语“ $(C_1-C_{40})$ 烷基”是指具有1至40个碳原子的烷基,术语“ $(C_1-C_{40})$ 亚烷基”是指具有1至40个碳原子的烷二基,其中每个烷基和烷二基独立地为芳香族(6个碳原子或更多)或非芳香族、饱和或不饱和的、直链或支链、环状(包括单环和多环、稠合和非稠合多环,包括双环;3个碳原子或更多)或非环状,或其两种或多种的组合;并且每个烷基和烷二基分别独立地与另一个烷基和烷二基相同或不同,并且独立地是未取代的或经一个或多个 $R^s$ 取代。

[0038] 在一些实施例中, $(C_1-C_{40})$ 烷基独立地是未取代或取代的 $(C_1-C_{40})$ 烷基、 $(C_3-C_{40})$ 环烷基、 $(C_3-C_{20})$ 环烷基- $(C_1-C_{20})$ 亚烷基、 $(C_6-C_{40})$ 芳基或 $(C_6-C_{20})$ 芳基- $(C_1-C_{20})$ 亚烷基。在另外的实施例中,前述 $(C_1-C_{40})$ 烷基中的每一个独立地具有最多20个碳原子(即 $(C_1-C_{20})$ 烷基),并且在其它实施例中具有最多15个碳原子。

[0039] 术语“ $(C_1-C_{40})$ 烷基”意指未取代的或经一个或多个 $R^s$ 取代的具有1至40个碳原子的饱和直链或直链烷基。未取代的 $(C_1-C_{40})$ 烷基的实例是未取代的 $(C_1-C_{20})$ 烷基;未取代的 $(C_1-C_{10})$ 烷基;未取代的 $(C_1-C_5)$ 烷基;甲基;乙基;1-丙基;2-丙基;2,2-二甲基丙基;1-丁基;2-丁基;2-甲基丙基;1,1-二甲基乙基;1-戊基;1-己基;2-乙基己基;1-庚基;1-壬基;1-癸基;2,2,4-三甲基戊基;取代的 $(C_1-C_{40})$ 烷基的实例是取代的 $(C_1-C_{20})$ 烷基;取代的 $(C_1-C_{10})$ 烷基;三氟甲基;三甲基甲硅烷基甲基;甲氧基甲基;二甲氨基甲基;三甲基甲锗烷基甲基;苯甲基(苄基);2-苯基-2,2-二甲基乙基;2-(二甲基苯基甲硅烷基)乙基;和二甲基(叔丁基)甲硅烷基甲基。

[0040] 术语“ $(C_6-C_{40})$ 芳基”意指具有6至40个碳原子的未取代的或(经一个或多个 $R^s$ )取代的单环、双环或三环芳香族烷基,其中至少6至14个碳原子为芳环碳原子,并且单环、双环或三环基团分别包含1、2或3个环;其中一个环为芳香族的并且任选第二或第三环独立地为稠合或未稠合的并且第二或第三环各自独立地任选地为芳香族的。未取代的 $(C_6-C_{40})$ 芳基



的实例是未取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)芳基;未取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)芳基;苯基;联苯基;邻苯基;间苯基;苄基;四氢苄基;引达基(indaceny1);六氢引达基(hexahydroindaceny1);茛基;二氢茛基;萘基;四氢萘基;菲基和三蝶烯基。取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>)芳基的实例是取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)芳基;取代的(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>)芳基;2,6-双[(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)烷基]-苯基;2-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基-苯基;2,6-双(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基-苯基;2,4,6-三(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)烷基-苯基;多氟苯基;五氟苯基;2,6-二甲基苯基,2,6-二异丙基苯基;2,4,6-三异丙基苯基;2,4,6-三甲基苯基;2-甲基-6-三甲基甲硅烷基苯基;2-甲基-4,6-二异丙基苯基;4-甲氧基苯基;和4-甲氧基-2,6-二甲基苯基。

[0041] 术语“(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)环烷基”意指未取代的或经一个或多个R<sup>S</sup>取代的具有3至40个碳原子的饱和环状或多环(即稠合或未稠合的)烃基。其它环烷基(例如(C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)烷基)以类似方式定义。未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)环烷基的实例为未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)环烷基、未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)环烷基;环丙基;环丁基;环戊基;环己基;环庚基;环辛基;环壬基;环癸基;十氢茛基;双环[4.4.0]癸基;双环[2.2.1]庚基;和三环[3.3.1.1]癸基。取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)环烷基的实例是取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)环烷基;取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)环烷基;2-甲基环己基和全氟环己基。

[0042] (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烃基的实例是未取代的或取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烃基;(C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>)亚芳基、(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基和(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基(例如,(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基)。

[0043] 术语“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基”意指未取代的或经一个或多个R<sup>S</sup>取代的具有1至40个碳原子的饱和或不饱和的直链或支链双基。未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基的实例是未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基,包括未取代的1,3-(C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>)亚烷基;1,4-(C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>)亚烷基;- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-;- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-;- (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-;- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-;- (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-;- (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-;和-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-。取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基的实例是取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基;-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-;和-(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- (即,6,6-二甲基取代的正-1,20-亚二十烷基)。由于如前所述,两个R<sup>S</sup>可以一起形成(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基,取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚烷基的实例还包括1,2-双(亚甲基)环戊烷;1,2-双(亚甲基)环己烷;2,3-双(亚甲基)-7,7-二甲基-双环[2.2.1]庚烷;和2,3-双(亚甲基)双环[2.2.2]辛烷。

[0044] 术语“(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基”意指未取代或经一个或多个R<sup>S</sup>取代的具有3到40个碳原子的环状二基(即基团是在环原子上)。未取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基的实例是1,3-亚环丁基\1,3-亚环戊基和1,4-亚环己基。取代的(C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>)亚环烷基的实例是2-三甲基甲硅烷基-1,4-亚环己基和1,2-二甲基-1,3-亚环己基。

[0045] 术语“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烃基”和“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂亚烃基”分别意指具有1至40个碳原子的杂烃基或二基,并且每个杂烃独立地具有一个或多个杂原子或杂原子基团O;S;N;S(O);S(O)<sub>2</sub>;S(O)<sub>2</sub>N;Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>;Ge(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>;P(R<sup>C</sup>);P(O)(R<sup>C</sup>);和N(R<sup>C</sup>),其中每个R<sup>C</sup>独立地为氢、未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)烃基或未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)杂烃基,或不存在(例如,当N包含-N=时不存在)。每个(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烃基和(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)亚杂烃基独立地为未取代的或(经一个或多个R<sup>S</sup>)取代的、芳香族或非芳香族、饱和或不饱和、直链或支链、环状(包括单环和多环、稠合和非稠合多环)或非环状或其两个或更多的组合;并且每一个分别与另一个相同或不同。

[0046] (C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烃基独立地是未取代或取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-O-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-S-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-S(O)-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-S(O)<sub>2</sub>-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-Si(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-Ge(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-N(R<sup>C</sup>)-、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)烃基-P(R<sup>C</sup>)-、(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)杂环烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>)杂环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基、(C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>)环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)亚杂烷基、(C<sub>2</sub>-C<sub>19</sub>)杂环烷基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚杂烷基、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)杂芳基、(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)杂芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)亚烷基、(C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>)芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>)亚杂烷基或

(C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>) 杂芳基-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 亚杂烷基。术语“(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>) 杂芳基”意指具有1到40个总碳原子和1到6个杂原子的未取代或(经一个或多个R<sup>S</sup>)取代的单环、双环或三环杂芳香族烃基,并且单环、双环或三环基团分别包括1、2或3个环,其中一个环是杂芳香族的并且任选第二和第三环独立地是稠合或非稠合;并且第二或第三环各自独立地任选地是杂芳香族的。其它杂芳基(例如(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)杂芳基)以类似的方式定义。单环杂芳香族烃基为5元或6元环。5元环分别具有1至4个碳原子和4至1个杂原子,每个杂原子为O、S、N或P。5元环杂芳香族烃基的实例为吡咯-1-基;吡咯-2-基;咪喃-3-基;噻吩-2-基;吡唑-1-基;异恶唑-2-基;异噻唑-5-基;咪唑-2-基;恶唑-4-基;噻唑-2-基;1,2,4-三唑-1-基;1,3,4-恶二唑-2-基;1,3,4-噻二唑-2-基;四唑-1-基;四唑-2-基;和四唑-5-基。6元环具有3至5个碳原子和1至3个杂原子,杂原子为N或P。6元环杂芳香族烃基的实例为吡啶-2-基;嘧啶-2-基;和吡嗪-2-基。双环杂芳香族烃基是稠合5,6-或6,6-环系统。稠合5,6-环系统双环杂芳香族烃基的实例是吲哚-1-基;和苯并咪唑-1-基。稠合6,6-环系统双环杂芳香族烃基的实例是喹啉-2-基;和异喹啉-1-基。三环杂芳香族烃基是稠合5,6,5-;5,6,6-;6,5,6-;或6,6,6-环系统。稠合5,6,5-环系统的实例是1,7-二氢吡咯并[3,2-f]吲哚-1-基。稠合5,6,6-环系统的实例是1H-苯并[f]吲哚-1-基。稠合6,5,6-环系统的实例是9H-咪唑-9-基。稠合6,5,6-环系统的实例是9H-咪唑-9-基。稠合6,6,6-环系统的实例为吡啶-9-基。

[0047] 在一些实施例中,(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)杂芳基是2,7-二取代的咪唑基或3,6-二取代的咪唑基,其中每个R<sup>S</sup>独立地是苯基、甲基、乙基、异丙基或叔丁基、2,7-二(叔丁基)-咪唑基、3,6-二(叔丁基)-咪唑基、2,7-二(叔辛基)-咪唑基、3,6-二(叔辛基)-咪唑基、2,7-二苯基咪唑基、3,6-二苯基咪唑基、2,7-双(2,4,6-三甲基苯基)-咪唑基或3,6-双(2,4,6-三甲基苯基)-咪唑基。

[0048] 未取代的(C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>)杂环烷基的实例是未取代的(C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>)杂环烷基、未取代的(C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>)杂环烷基、氮丙啶-1-基、氧杂环丁烷-2-基、四氢咪喃-3-基、吡咯烷-1-基、四氢噻吩-S, S-二氧化物-2-基、吗啉-4-基、1,4-二恶烷-2-基、六氢氮呋-4-基、3-氧杂-环辛基、5-硫基-环壬基和2-氮杂-环癸基。

[0049] 术语“卤素原子”意指氟原子(F)、氯原子(Cl)、溴原子(Br)或碘原子(I)基团。每个卤素原子独立地是Br基团、F基团或Cl基团。术语“卤素离子”意指氟阴离子(F<sup>-</sup>)、氯阴离子(Cl<sup>-</sup>)、溴阴离子(Br<sup>-</sup>)或碘阴离子(I<sup>-</sup>)。

[0050] 在式I的金属-配体络合物的前述实施例中,不存在O-O、S-S或O-S键,除在S(O)或S(O)<sub>2</sub>二基官能团中的O-S键以外。另外,在式I的金属-配体络合物中,不存在O-O、P-P、S-S或O-S键,除在S(O)或S(O)<sub>2</sub>二基官能团中的O-S键以外。

[0051] 术语“饱和”意指不具有碳-碳双键、碳-碳三键和(在含杂原子的基团中)碳-氮、碳-磷和碳-硅双键。在饱和化学基团经一个或多个取代基R<sup>S</sup>取代的情况下,一个或多个双键和/或三键任选地可以存在于或可以不存在于取代基R<sup>S</sup>中。术语“不饱和”意指含有一个或多个碳-碳双键、碳-碳三键和(在含杂原子的基团中)碳-氮、碳-磷和碳-硅双键和碳-氮三键,不包括可存在于取代基R<sup>S</sup>(如果存在的话)中或可存在于(杂)芳环(如果存在的话)中的任何这类双键。

[0052] M是钛、锆或钪。在一个实施例中,M是钛。在另一个实施例中,M是锆。在另一个实施例中,M是钪。在一些实施例中,M呈+2、+3或+4的形式氧化态。每个X独立地是单齿或多齿配

体,其为中性、单阴离子或双阴离子的。 $X$ 和 $n$ 以使得式I的金属-配体络合物整体上呈中性的方式来选择。在一些实施例中,各 $X$ 独立地是单齿配体。在一个实施例中,在存在两个或更多个 $X$ 单齿配体的情况下,各 $X$ 是相同的。在一些实施例中,单齿配体是单阴离子型配体。单阴离子型配体具有-1的净形式氧化态。每个单阴离子型配体可以独立地是氢负离子、 $(C_1-C_{40})$  烃基碳阴离子、 $(C_1-C_{40})$  杂烃基碳阴离子、卤素离子、硝酸根、碳酸根、磷酸根、硼酸根、氢硼根、硫酸根、 $HC(O)O^-$ 、醇盐根或芳基醇盐根 $(RO^-)$ 、 $(C_1-C_{40})$  烃基 $C(O)O^-$ 、 $HC(O)N(H)^-$ 、 $(C_1-C_{40})$  烃基 $C(O)N(H)^-$ 、 $(C_1-C_{40})$  烃基 $C(O)N((C_1-C_{20})$  烃基) $^-$ 、 $R^K R^L B^-$ 、 $R^K R^L N^-$ 、 $R^K O^-$ 、 $R^K S^-$ 、 $R^K R^L P^-$ 或 $R^M R^K R^L Si^-$ ,其中各 $R^K$ 、 $R^L$ 和 $R^M$ 独立地是氢、 $(C_1-C_{40})$  烃基或 $(C_1-C_{40})$  杂烃基,或 $R^K$ 和 $R^L$ 结合在一起以形成 $(C_2-C_{40})$  亚烃基或 $(C_1-C_{40})$  亚杂烃基,并且 $R^M$ 如先前所定义。

[0053] 在一些实施例中, $X$ 的至少一个单齿配体独立地为中性配体。在一个实施例中,中性配体为中性路易斯碱基团,即 $R^X NR^K R^L$ 、 $R^K OR^L$ 、 $R^K SR^L$ 或 $R^X PR^K R^L$ ,其中每个 $R^X$ 独立地为氢、 $(C_1-C_{40})$  烃基、 $[(C_1-C_{10})$  烃基] $_3 Si$ 、 $[(C_1-C_{10})$  烃基] $_3 Si$   $(C_1-C_{10})$  烃基或 $(C_1-C_{40})$  杂烃基并且每个 $R^K$ 和 $R^L$ 独立地如先前所定义。

[0054] 在一些实施例中,每个 $X$ 为单齿配体,其独立地为卤素原子、未取代的 $(C_1-C_{20})$  烃基、未取代的 $(C_1-C_{20})$  烃基 $C(O)O^-$ 或 $R^K R^L N^-$ ,其中 $R^K$ 和 $R^L$ 中的每一个独立地为未取代的 $(C_1-C_{20})$  烃基。在一些实施例中,每个单齿配体 $X$ 为氯原子、 $(C_1-C_{10})$  烃基(例如 $(C_1-C_6)$  烷基或苄基)、未取代的 $(C_1-C_{10})$  烃基 $C(O)O^-$ 或 $R^K R^L N^-$ ,其中 $R^K$ 和 $R^L$ 中的每一个独立地为未取代的 $(C_1-C_{10})$  烃基。

[0055] 在一些实施例中,存在至少两个 $X$ 基团,并且所述两个 $X$ 基团一起以形成双齿配体。在一些实施例中,双齿配体为中性双齿配体。在一个实施例中,中性双齿配体为式 $(R^D)_2 C=C(R^D)-C(R^D)=C(R^D)_2$ 的二烯,其中每个 $R^D$ 独立地为H、未取代的 $(C_1-C_6)$  烷基、苯基或萘基。在一些实施例中,双齿配体为单阴离子-单(路易斯碱)配体。单阴离子-单(路易斯碱)配体可以是式(D)的1,3-二酮: $R^E-C(O^-)=CH-C(=O)-R^E(D)$ ,其中每个 $R^D$ 独立地是H、未取代的 $(C_1-C_6)$  烷基、苯基或萘基。在一些实施例中,双齿配体为双阴离子型配体。双阴离子型配体具有-2的净形式氧化态。在一个实施例中,每个双阴离子配体独立地为碳酸根、乙二酸根(即 $O_2CC(O)O^-$ )、 $(C_2-C_{40})$  亚烃基二碳阴离子、 $(C_1-C_{40})$  亚杂烃基二碳阴离子、磷酸根或硫酸根。

[0056] 如先前所提及, $X$ 的数目和电荷(中性、单阴离子、双阴离子)根据M的形式氧化态来选择,使得式I的金属-配体络合物总体上呈中性。在一些实施例中,每个 $X$ 是相同的,其中每个 $X$ 为甲基、异丁基、新戊基、新苯基、三甲基甲硅烷基甲基、苯基、苄基或氯基。在其它实施例中,至少两个 $X$ 基团是不同的;在另外的实施例中,每个 $X$ 包含选自甲基、异丁基、新戊基、新苯基、三甲基甲硅烷基甲基、苯基、苄基和氯基的不同基团。

[0057] 在式I中任选的“桥接连接”将一个 $R$ 基团连接到不同的 $R$ 基团。例如,在式I中, $R^2$ 可任选地通过与式I分开的桥连连接与 $R^1$ 连接,如图所示。桥连连接可以是脂肪族部分、杂脂肪族部分、芳基部分或杂芳基部分。任选的桥接连接至少有三个原子。在式I中,可以形成桥连连接的 $R$ 基团与杂原子键合,因此“桥接连接”中的原子是从一个杂原子到另一个杂原子的最少原子数。

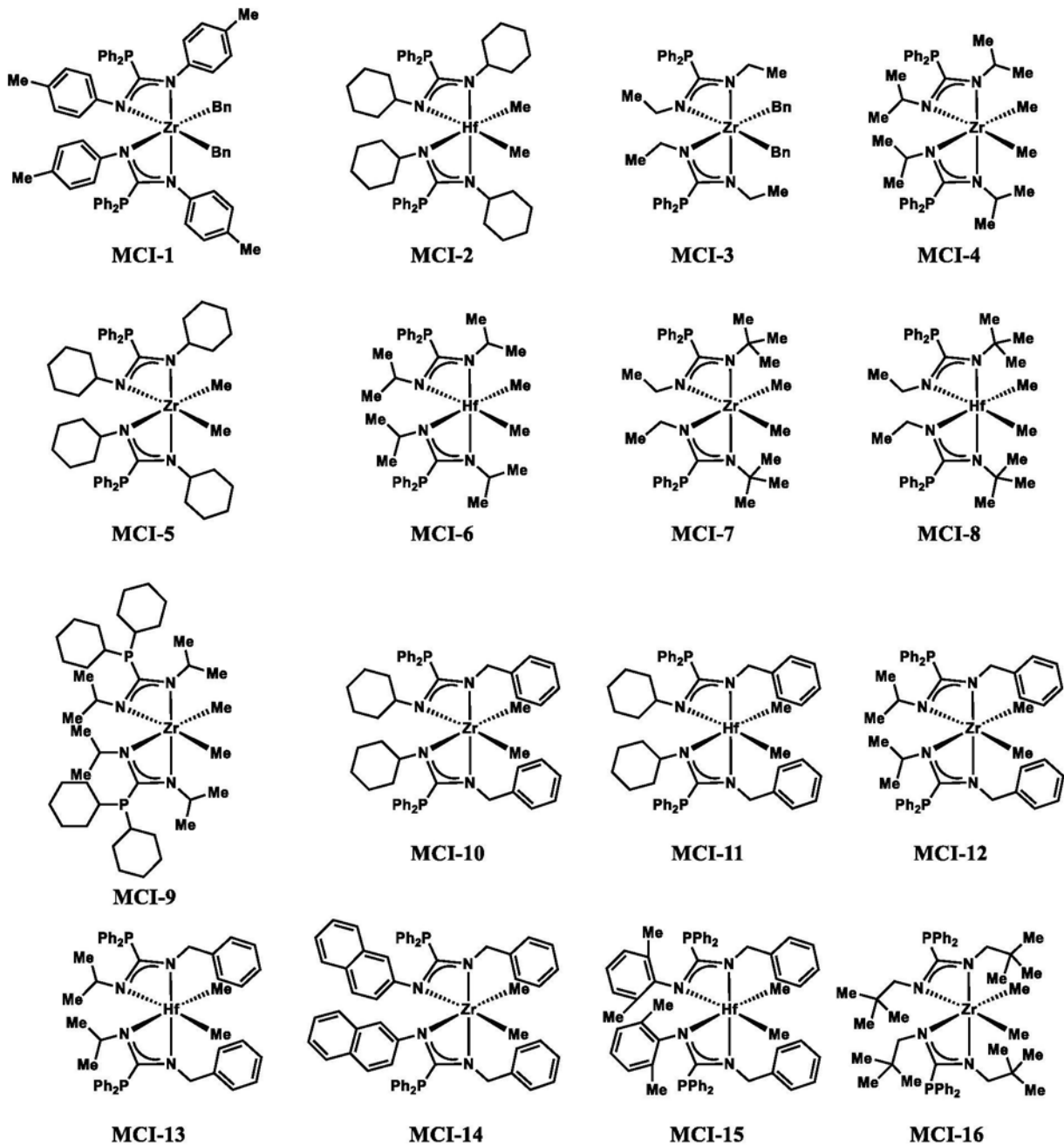
[0058] 在一个实施例中,式I的金属-配体络合物是单核金属络合物。在另一个实施例中,式I的金属-配体包含二齿磷杂胍配体。在另外的实施例中,烯炔聚合催化剂体系包含双齿二磷杂胍连接的前催化剂组分,其有助于产生具有窄多分散性和低辛烯掺入量的高分子量

(M<sub>w</sub>) 聚烯烃。在另一个实施例中,本公开中的金属-配体络合物和催化剂的烯烃聚合催化剂体系展现了在适当的链穿梭剂存在下指示链穿梭行为的可逆链转移。这类特性的组合在烯烃嵌段共聚物的制备中特别受关注。通常,调节 $\alpha$ -烯烃掺入量并因此调节短链支化分布的能力对于获得具有性能差异的材料是至关重要的。

[0059] 由式I得到的金属-配体络合物的一些前述实施例如下所示。名称为MCI-#的结构是式I的具体实施例,名称为L#的结构是配体前体,但数量不一定将金属-配体络合物与配体相匹配。虽然络合物可归类为“聚合催化剂”,其包括磷杂胍部分,但应注意这些聚合催化剂是“磷杂胍金属络合物”或“金属-配体络合物”并且这样称呼。

[0060] 式I的金属-配体络合物的具体实施例

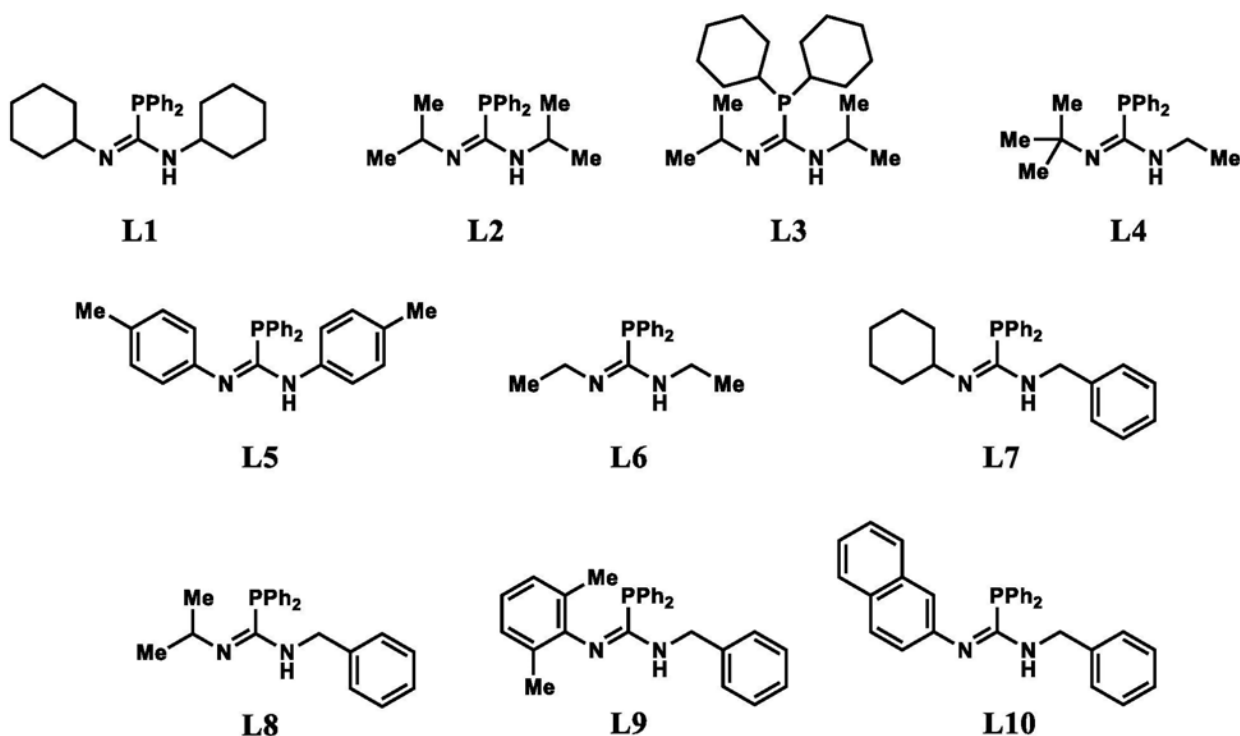
[0061]



[0062] 在本公开中考虑了各种磷杂胍配体,其中添加了先前所列的金属形式的金属-配

体络合物。

[0063]



[0064] 金属-配体络合物可以由配体L1至L10中的任一种形成。由配体形成的金属-配体络合物可以是催化剂或前催化剂。术语“金属-配体络合物”、“催化剂”、“前催化剂”或“聚合催化剂”可互换使用。本文公开的金属-配体络合物可具有多个反应位点，而一些具有单个位点反应。

[0065] 助催化剂

[0066] 包含式I的金属-配体络合物的前述实施例的前催化剂可通过使其与活化助催化剂接触或组合，或通过使用活化技术（如本领域已知的供与金属基烯烃聚合反应一起使用的那些活化技术）来呈现催化活性。适用于本文中的活化助催化剂包括烷基铝；聚合或低聚铝氧烷（alumoxane）（也称为铝氧烷（aluminoxane））；中性路易斯酸（Lewis acid）；和非聚合、非配位、离子形成的化合物（包括这类化合物在氧化条件下的使用）。合适的活化技术为本体电解。还涵盖前述活化助催化剂和技术的一种或多种的组合。术语“烷基铝”意指单烷基铝二氢化物或单烷基铝二卤化物、二烷基铝氢化物或二烷基铝卤化物或三烷基铝。铝氧烷和其制备在例如美国专利号（USPN）美国专利第6,103,657号处是已知的。聚合或低聚铝氧烷的实例为甲基铝氧烷、三异丁基铝改性的甲基铝氧烷和异丁基铝氧烷。

[0067] 示例性路易斯酸活化助催化剂是含有1至3个如本文所描述的烃基取代基的第13族金属化合物。在一些实施例中，示例性第13族金属化合物是三（烃基）取代的铝化合物或三（烃基）-硼化合物。在一些其它实施例中，示例性第13族金属化合物是三（烃基）取代的铝化合物或三（烃基）-硼化合物是三（(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) 烷基）铝或三（(C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) 芳基）硼化合物和其卤化（包含全卤化）衍生物。在一些其它实施例中，示例性第13族金属化合物是三（氟基取代的苯基）硼烷，在其它实施例中，是三（五氟苯基）硼烷。在一些实施例中，活化助催化剂是三（(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烃基）硼酸盐（例如，三苯甲基四氟硼酸盐）或三（(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烃基）铵四（(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烃

基) 硼烷 (例如, 双 (十八烷基) 甲基铵四 (五氟苯基) 硼烷或助催化剂-1)。如本文所用, 术语“铵”是指氮阳离子, 其是 ((C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>、((C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基)<sub>3</sub>N(H)<sup>+</sup>、((C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基)<sub>2</sub>N(H)<sub>2</sub><sup>+</sup>、(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基N(H)<sub>3</sub><sup>+</sup>或N(H)<sub>4</sub><sup>+</sup>, 其中, 每个 (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) 烷基可以是相同的或不同的。

[0068] 中性路易斯酸活化助催化剂的示例性组合包括包含三 ((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基) 铝和卤化三 ((C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>) 芳基) 硼化合物, 尤其是三 (五氟苯基) 硼烷的组合的混合物。其它示例性实施例是这类中性路易斯酸混合物与聚合或低聚铝氧烷的组合, 和单一中性路易斯酸、尤其是三 (五氟苯基) 硼烷或助催化剂-2与聚合或低聚铝氧烷的组合。(金属-配体络合物):(三(五氟-苯基硼烷):(铝氧烷)[例如(第4族金属-配体络合物):(三(五氟-苯基硼烷):(铝氧烷)]的示例性实施例摩尔数比率是1:1:1到1:10:30, 其它示例性实施例是1:1:1.5到1:5:10。

[0069] 先前已经针对以下USPN中的不同金属-配体络合物教导了许多活化助催化剂和活化技术: 美国专利第5,064,802号; 美国专利美国专利第5,153,157号; 美国专利第5,296,433号; 美国专利第5,321,106号; 美国专利第5,350,723号; 美国专利第5,425,872号; 美国专利第5,625,087号; 美国专利第5,721,185号; 美国专利第5,783,512号; 美国专利第5,883,204号; 美国专利第5,919,983号; 美国专利第6,696,379号; 和美国专利第7,163,907号。合适的烷基氧化物的实例公开于美国专利第5,296,433号中。用于加成聚合催化剂的合适的布朗斯台德酸盐的实例公开于美国专利第5,064,802号; 美国专利第5,919,983号; 美国专利第5,783,512号中。用作加成聚合催化剂的活化助催化剂的阳离子氧化剂和非配位相容性阴离子的合适盐的实例公开于美国专利第5,321,106号中。用作加成聚合催化剂的活化助催化剂的合适碳正离子盐的实例公开于美国专利第5,350,723号中。用作加成聚合催化剂的活化助催化剂的甲硅烷鎓盐的实例公开于美国专利第5,625,087号中。醇、硫醇、硅醇和胍与三 (五氟苯基) 硼烷的合适的络合物的实例公开于美国专利第5,296,433号中。这些催化剂中的一些也描述于美国专利第6,515,155B1号的一部分中, 在第50栏第39行开始并且直到第56栏第55行, 所述专利的仅这部分以引用的方式并入本文中。

[0070] 在一些实施例中, 可以通过与一种或多种助催化剂组合来活化包含式I的金属-配体络合物的前催化剂以形成活性催化剂组合物。可能的助催化剂的非限制性列表包括: 强路易斯酸; 相容的、非配位的离子形成化合物, 如双 (氢化牛油烷基) 甲基铵和四 (五氟苯基) 硼酸盐 (1-) 胺; 形成阳离子的助催化剂; 聚合或低聚铝氧烷, 尤其是甲基铝氧烷和改性的甲基铝氧烷 (MMAO); 有机铝化合物, 如三乙基铝 (TEA); 及其任何组合。

[0071] 在一个实施例中, 前述活化助催化剂中的一种或多种彼此组合使用。在另一个实施例中, 所述组合是三 ((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基) 铵、三 ((C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) 烷基) 硼烷具有低聚或聚合铝氧烷化合物的硼酸铵的混合物。

[0072] 一般金属络合物1的一种或多种金属-配体络合物的总摩尔数与活化助催化剂中的一种或多种的总摩尔数的比率为1:10,000至100:1。在一些实施例中, 比率是至少1:5000, 在一些其它实施例中至少1:1000; 和10:1或更小, 并且在一些其它实施例中1:1或更小。当铝氧烷单独用作活化助催化剂时, 采用的铝氧烷的摩尔数为金属-配体络合物一般金属络合物1的摩尔数的至少100倍。当三 (五氟苯基) 硼烷单独用作活化助催化剂时, 在一些其它实施例中, 采用的三 (五氟苯基) 硼烷的摩尔数与一般金属络合物1的一种或多种金属-配体络合物的总摩尔数形成0.5:1到10:1, 在一些其它实施例中1:1到6:1, 在一些其它实施例中1:1到5:1。剩余的活化助催化剂通常以与一种或多种式I的金属-配体络合物的总摩尔

量大致相等的摩尔量采用。

[0073] 在一个实施例中,包含上述金属-配体络合物的前催化剂可以在链转移聚合方法中与链转移剂组合以制备烯烃嵌段共聚物。供使用的合适催化剂包括适于制备所公开的组成或类型并且能够进行链穿梭的聚合物的任何化合物或化合物的组合。这类催化剂的非限制性实例包括二烷基锌试剂和三烷基铝试剂。在一个实施例中,链转移剂包含二乙基锌。

[0074] 聚烯烃组合物

[0075] 由本发明催化剂产生的聚烯烃组合物包含在聚合条件下和在一种或多种助催化剂和/或清除剂存在下一种或多种烯烃单体与根据本公开的烯烃聚合催化剂体系的反应产物。

[0076] 根据本公开的聚烯烃组合物可以是,例如,基于乙烯的聚合物,例如乙烯和任选的一种或多种共聚单体如 $\alpha$ -烯烃的均聚物和/或互聚物(包括共聚物)。这类基于乙烯的聚合物的密度在0.860到0.973g/cm<sup>3</sup>范围内。本文包括并且本文公开了0.860到0.973g/cm<sup>3</sup>的所有单个值和子范围;例如,密度可以从下限0.860、0.880、0.885、0.900、0.905、0.910、0.915或0.920g/cm<sup>3</sup>到上限0.973、0.963、0.960、0.955、0.950、0.925、0.920、0.915、0.910或0.905g/cm<sup>3</sup>。

[0077] 如本文所用,术语“乙烯基聚合物”是指具有大于50mol%衍生自乙烯单体的单元的聚合物。

[0078] 基于乙烯的聚合物可具有长链支化频率,其在每1000碳原子0.0到3个长链分支(LCB)范围内。在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的分子量分布( $M_w/M_n$ ) (根据常规GPC方法测量)可以在大于或等于2.0的范围内。本文包括并且本文公开了大于或等于2的所有单个值和子范围;例如,乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物的分子量分布( $M_w/M_n$ )可以在2至20的范围内;或在替代方案中,乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物的分子量分布( $M_w/M_n$ )可以在2至5的范围内。

[0079] 在另一个实施例中,例如,当链转移剂用于聚合时,基于乙烯的聚合物的分子量分布 $M_w/M_n$ 可以为小于2。本文包括并公开小于2的所有个别值和子范围。例如,基于乙烯的聚合物的 $M_w/M_n$ 可以小于2,或在替代方案中,小于1.9,或在替代方案中,小于1.8,或在替代方案中,小于1.5。在特定的实施例中,基于乙烯的聚合物组合物的分子量分布为0.5至2。

[0080] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的分子量( $M_w$ )可以在等于或大于20,000g/mol的范围内,例如,在20,000至1,000,000g/mol的范围内,或在替代方案中,20,000至350,000g/mol,或在替代方案中,100,000至750,000g/mol。

[0081] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物可具有0.02至200克/10分钟的熔体指数( $I_2$ )。本文包括并且本文公开了0.02至200克/10分钟的所有单个值和子范围;例如,熔体指数( $I_2$ )可以从下限0.1、0.2、0.5、0.6、0.8、1、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、10、15、20、30、40、50、60、80、90、100或150克/10分钟到上限0.9、1、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、10、15、20、30、40、50、60、80、90、100、150或200克/10分钟。

[0082] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物的熔体流动比( $I_{10}/I_2$ )在5至30的范围内。本文包括并且本文公开了5至30的所有单个值和子范围;例如,熔体流动比( $I_{10}/I_2$ )可以从下限5、5.5、6、6.5、8、10、12、15、20或25到上限5.5、6、6.5、8、10、12、15、20、25或30。

[0083] 基于乙烯的聚合物可包含小于50摩尔%的衍生自一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元。本文包括并且本文公开了小于50摩尔%的所有单个值和子范围;例如,基于乙烯的聚

合物可包含少于30摩尔%的衍生自一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,小于20摩尔%的衍生自一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,1至20摩尔%的衍生自一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元;或在替代方案中,1至10摩尔%的衍生自一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体的单元。

[0084]  $\alpha$ -烯烃共聚单体通常具有不超过20个碳原子或包含C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>部分。例如, $\alpha$ -烯烃共聚单体可具有3至10个碳原子,并且在其它实施例中具有3至8个碳原子。示例性 $\alpha$ -烯烃共聚单体包括但不限于丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和4-甲基-1-戊烯。一种或多种 $\alpha$ -烯烃共聚单体可以选自包括但不限于丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯的组;或在替代方案中,选自1-己烯和1-辛烯组成的组。

[0085] 虽然本文所述的聚合催化剂通常产生共聚物,但它们可用于制备均聚物。均聚物可包含乙烯作为基础单体或包含在单独的聚合物链中,或均聚物可以包含 $\alpha$ -烯烃,如在前面的段落中描述的 $\alpha$ -烯烃。

[0086] 基于乙烯的聚合物可包含大于50摩尔%的衍生自乙烯的单元。本文包括并且本文公开了大于50摩尔%的所有单个值和子范围;例如,基于乙烯的聚合物可包含至少52摩尔%的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,至少65%重量的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,至少85摩尔%的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,50至100摩尔%的衍生自乙烯的单元;或在替代方案中,80至100摩尔%的衍生自乙烯的单元。

[0087] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物包含根据前述链穿梭聚合方法制备的烯烃嵌段共聚物。烯烃嵌段共聚物或聚(乙烯- $\alpha$ -烯烃)嵌段共聚物包含乙烯衍生的硬链段(即聚乙烯硬链段)和包含来自 $\alpha$ -烯烃和乙烯的残余物的软链段。 $\alpha$ -烯烃和乙烯的残余物通常在软链段中大致随机分布。另外,聚乙烯硬链段的特征在于具有少于5摩尔%(mol%)的共价结合在其中的 $\alpha$ -烯烃残余物。聚(乙烯- $\alpha$ -烯烃)嵌段共聚物的特征在于具有大于100摄氏度的熔融温度,并且在一些实施例中大于120°C,如通过差示扫描量热法使用后面描述的程序测定。聚(乙烯- $\alpha$ -烯烃)嵌段共聚物包含乙烯残余物和一种或多种可共聚的 $\alpha$ -烯烃共聚单体残余物(即,乙烯和一种或多种聚合形式的可共聚的 $\alpha$ -烯烃共聚单体)。聚(乙烯- $\alpha$ -烯烃)嵌段共聚物的特征在于两个或更多个化学或物理性质不同的聚合单体单元的多个嵌段或链段。也就是说,乙烯/ $\alpha$ -烯烃互聚物是嵌段互聚物、多嵌段互聚物或共聚物。术语“互聚物”和“共聚物”在本文中可互换使用。在一些实施例中,多嵌段共聚物可由下式表示:(AB)<sub>n</sub>,其中n为至少1,或大于1的整数,如2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100或更高,“A”表示硬嵌段或链段;并且“B”表示软嵌段或链段。多个A嵌段和B嵌段以线性方式连接,而不是以分支或星形方式连接。

[0088] “硬”链段是指聚合单元的嵌段,其中在聚(乙烯- $\alpha$ -烯烃)嵌段共聚物中乙烯残余物的存在量大于95重量%,在其它实施例中大于98重量%。换句话说,硬链段中的共聚单体(即 $\alpha$ -烯烃)含量小于5重量%或小于2重量%。在一些实施例中,硬链段包含所有或基本上所有乙烯残余物。短语“聚乙烯硬链段”和“乙烯衍生的硬链段”是同义词并且意指聚(乙烯- $\alpha$ -烯烃)嵌段共聚物的硬链段部分。

[0089] “软”链段是指聚合单元的嵌段,其中在聚(乙烯- $\alpha$ -烯烃)嵌段共聚物中共聚单体(即 $\alpha$ -烯烃)残余物含量大于5重量%、大于8重量%、大于10重量%或大于15重量%。在一些实施例中,软链段中的共聚单体含量可以大于20重量%、大于25重量%、大于30重量%、大



于35重量%、大于40重量%、大于45重量%、大于50重量%或大于60重量%。

#### [0090] 聚合方法

[0091] 可以采用任何常规聚合方法来产生根据本公开的聚烯烃组合物。这类常规聚合方法包括但不限于使用并联、串联的一个或多个常规反应器的溶液聚合方法、颗粒形成聚合方法及其组合,所述反应器例如环管反应器、等温反应器、流化床反应器、搅拌釜反应器、分批反应器和/或其任何组合。

[0092] 在一个实施例中,根据本公开的聚烯烃组合物可以例如使用一个或多个环管反应器、等温反应器及其组合通过溶液相聚合方法产生。

[0093] 通常,溶液相聚合方法可以在120到300°C,例如160到215°C范围内的温度下且在300到1500psi,例如400到750psi范围内的压力下,在一个或多个充分搅拌的反应器如一个或多个环管反应器或一个或多个球形等温反应器中进行。溶液相聚合方法中的滞留时间通常在2至30分钟,例如5至15分钟的范围内。将乙烯、一种或多种溶剂、一种或多种高温烯烃聚合催化剂体系、一种或多种助催化剂和/或清除剂和任选的一种或多种共聚单体连续馈入一个或多个反应器中。示例性溶剂包括但不限于异链烷烃。例如,这类溶剂可以以商品名 ISOPAR E 购自德克萨斯州休斯敦的埃克森美孚化工公司 (ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas)。然后将基于乙烯的聚合物与溶剂的所得混合物从反应器中移除并分离出基于乙烯的聚合物。溶剂通常通过溶剂回收单元即热交换器和气液分离器罐来回收,然后再循环回到聚合系统中。

[0094] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物可以在单一反应器系统例如单环管反应器系统中经由溶液聚合来生产,其中乙烯和任选的一种或多种 $\alpha$ -烯烃在一种或多种高温烯烃聚合催化剂体系、任选的一种或多种其它催化剂和任选的一种或多种助催化剂存在下聚合。在一个实施例中,基于乙烯的聚合物可在双反应器系统例如双环管反应器系统中经由溶液聚合来生产,其中乙烯和任选的一种或多种 $\alpha$ -烯烃在一种或多种系统聚合催化剂体系、任选的一种或多种其它催化剂和任选的一种或多种助催化剂存在下聚合。在一个实施例中,基于乙烯的聚合物可在双反应器系统例如双环管反应器系统中经由溶液聚合来生产,其中乙烯和任选的一种或多种 $\alpha$ -烯烃在如本文所述的一种或多种高温烯烃聚合催化剂体系存在下在两个反应器中聚合。

[0095] 在一个实施例中,基于乙烯的聚合物可以使用气相聚合方法制备,例如使用流化床反应器。这种类型的反应器和用于操作反应器的装置是众所周知的,并且在以下中有详细描述:例如US 3,709,853;4003712;4011382;4,302,566;4,543,399;4,882,400;5,352,749;5541270;EP-A-0 802 202和比利时专利第839,380号。这些专利公开了气相聚合方法,其中聚合介质通过气态单体和稀释剂的连续流动机械搅拌或流化。

[0096] 聚合方法可能会受到影响,如连续气相方法,如流化床方法。流化床反应器可包含反应区和所谓的减速区。反应区可以包含床,所述床具有生长中的聚合物颗粒、形成的聚合物颗粒以及少量催化剂颗粒,它们由气态单体和用于去除聚合热的稀释剂连续流动通过反应区而流体化。任选地,一些再循环气体可以被冷却和压缩以形成液体,所述液体在重新进入反应区中时增加循环气流的排热能力。通过简单实验可以容易确定气流的合适的速率。将气态单体补充到循环气流中的速率等于从反应器中取出颗粒聚合物产物和与其相关的单体的速率,并且可以调整穿过反应器的气体的组成以在反应区内保持基本上稳定状态的

气态组成。离开反应区的气体可传递到减速区,在减速区中去除所夹带的颗粒。更精细夹带颗粒和粉尘可以任选地在旋风器和/或细滤器中去除。气体经过去除至少一部分聚合热的热交换器,在压缩器中压缩,并且随后返回到反应区。

[0097] 流化床方法的反应器的温度在此范围为30℃或40℃或50℃到90℃或100℃或110℃或120℃。一般来说,反应器温度在考虑反应器内的聚合物产物的烧结温度的情况下可行的最高温度下操作。在该流化床方法中,聚合温度或反应温度应低于待形成的聚合物的熔融或“烧结”温度。因此,在一个实施例中,温度上限是反应器中所产生的聚烯烃的熔融温度。

[0098] 还可使用淤浆聚合方法。淤浆聚合方法通常使用在1到50个大气压和甚至更大的压力以及在0℃至120℃并且更具体地30℃至100℃范围内的温度。在淤浆聚合中,在添加乙烯和共聚单体和通常氢气以及催化剂的液体聚合稀释介质中形成固体、颗粒聚合物的悬浮液。间歇或连续从反应器中去除包括稀释剂的悬浮液,其中挥发性组分与聚合物分离并且任选地在蒸馏之后再循环到反应器中。聚合介质中使用的液体稀释剂通常是具有3至7个碳原子的烷烃,在一个实施例中是支链烷烃。使用的介质在聚合条件下应该是液体并且是相对惰性的。当使用丙烷介质时,所述方法应在反应稀释剂临界温度和压力以上操作。在一个实施例中,使用己烷、异戊烷或异丁烷介质。

[0099] 颗粒形式聚合也是可用的,这是其中温度保持低于聚合物进入溶液的温度的方法。其它淤浆方法包括采用环管反应器的那些和使用串联、并联或其组合的多个搅拌反应器的那些。淤浆方法的非限制性实例包括连续环路或搅拌釜方法。此外,浆料方法的其它实例描述于US 4,613,484和基于茂金属的聚烯烃《(Metallocene-Based Polyolefins)》第2卷第322-332页(2000),其公开内容在允许的范围内并入本文。

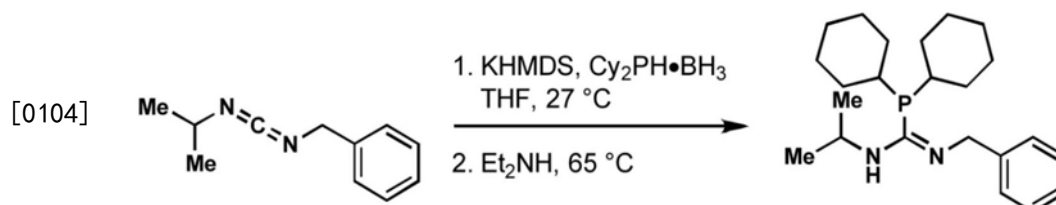
[0100] 基于乙烯的聚合物可进一步包含一种或多种添加剂。这类添加剂包括但不限于抗静电剂、颜色增强剂、染料、润滑剂、颜料、主抗氧化剂、次抗氧化剂、加工助剂、UV稳定剂以及其组合。本发明的基于乙烯的聚合物可含有任何量的添加剂。基于基于乙烯的聚合物和一种或多种添加剂的重量,基于乙烯的聚合物可包含按组合重量计约0至约10%的这类添加剂。基于乙烯的聚合物可进一步包含填料,所述填料可包括但不限于有机或无机填料。基于本发明的基于乙烯的聚合物和一种或多种添加剂和/或填料的重量,这类填料,例如碳酸钙、滑石、Mg(OH)<sub>2</sub>,可以约0至约20%的水平存在。基于乙烯的聚合物可进一步与一种或多种聚合物共混以形成共混物。

[0101] 鉴于以下实例说明了本公开的一个或多个特征:

[0102] 实例

[0103] 在整个实例部分中,使用以下缩写。Me:甲基;Bn:苄基;Ph:苯基;i-Pr:异丙基;t-Bu:叔丁基;Ts:甲苯磺酸盐;THF:四氢呋喃;Et<sub>2</sub>O:乙醚;CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:二氯甲烷;CHCl<sub>3</sub>:氯仿;CCl<sub>4</sub>:四氯化碳;EtOH:乙醇;CH<sub>3</sub>CN:乙腈;MeCN:乙腈;EtOAc:乙酸乙酯;C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:氘代苯;苯-d<sub>6</sub>:氘代苯;CDCl<sub>3</sub>:氘代氯仿;DMSO-d<sub>6</sub>:氘代二甲基亚砜;Ph<sub>2</sub>PH:二苯基膦;Cy<sub>2</sub>PH:二环己基膦;Cy<sub>2</sub>PH-BH<sub>3</sub>:二环己基膦-硼烷络合物;PPh<sub>3</sub>:三苯基膦;n-BuLi:正丁基锂;KHMDs:六甲基二硅氮化钾;Et<sub>2</sub>NH:二乙基胺;NEt<sub>3</sub>:三乙胺;MeI:甲基碘;NaOH:氢氧化钠;NaOCl:次氯酸钠;NaHCO<sub>3</sub>:碳酸氢钠;盐水:饱和氯化钠水溶液;Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:硫酸钠;MgSO<sub>4</sub>:硫酸镁;PCl<sub>5</sub>:五氯化磷;Ph<sub>3</sub>PBr<sub>2</sub>:二溴化三苯基膦;Ph<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>:三苯基氯化膦;SOCl<sub>2</sub>:亚硫酰氯;AgNO<sub>3</sub>:硝酸银;N<sub>2</sub>:氮

气;PhMe:甲苯;NMR:核磁共振;HRMS:高分辨率质谱;LRMS:低分辨率质谱;mmol:毫摩尔;mL:毫升;M:摩尔浓度;min:分钟;h:小时;d:天。在Varian 400-MR和VNMRS-500光谱仪上记录NMR光谱。<sup>1</sup>H NMR(质子NMR)数据报告如下:化学位移(多重性(br=宽,s=单峰,d=双峰,t=三重峰,q=四重峰,p=五重峰,sex=六重峰,sept=九重峰和m=多重峰),积分和分配)。<sup>1</sup>H NMR数据的化学位移用从内部四甲基硅烷(TMS,δ标度)向低场移动的ppm报告,使用氘代溶剂中的残留质子作为参考。<sup>13</sup>C NMR(碳NMR)数据用<sup>1</sup>H去耦测定,化学位移以相对于四甲基硅烷的ppm报告。



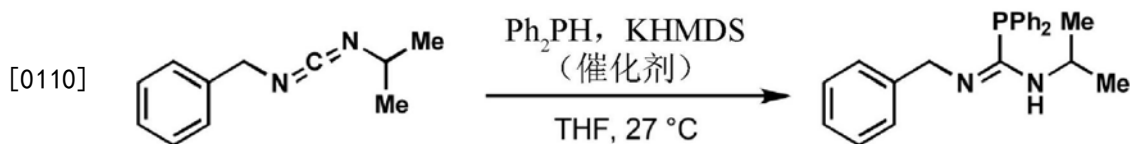
[0105] 在氮气填充的手套箱中在27 °C下向二环己基磷-硼烷络合物(245.6mg, 1.152mmol, 1.00当量)在无水脱氧THF(8mL)的搅拌(300rpm)溶液中添加KHMDS溶液(0.46mL, 0.2305mmol, 0.20当量, 在甲苯中未滴定的0.5M)。2分钟后,以快速逐滴的方式添加单碳二亚胺(200.8mg, 1.152mmol, 1.00当量)在无水脱氧THF(3.5mL)中的溶液。36小时后,将浅黄色非均相混合物浓缩,悬浮在无水脱氧己烷(5mL)中,浓缩,将该过程再重复三次以除去残留的THF,然后将混合物重新悬浮在己烷(10mL)中,剧烈搅拌(1000rpm)5分钟,通过0.45μm亚微米PTFE过滤器过滤,用己烷冲洗(3×3mL),并浓缩,得到磷杂胍-硼烷络合物,为白色固体。

[0106] 将粗白色固体悬浮在无水脱氧Et<sub>2</sub>NH(15mL)中并置于加热至65 °C的罩中。搅拌(500rpm)5天后,从罩中取出白色非均相混合物,冷却至27 °C,浓缩,悬浮于无水脱氧己烷(5mL)中,浓缩,将该过程再重复三次以除去残留的Et<sub>2</sub>H,然后将混合物重新悬浮在己烷(10mL)中,剧烈搅拌(1000rpm)5分钟,通过0.45μm亚微米PTFE过滤器过滤,用己烷冲洗(3×3mL),并浓缩,得到磷杂胍,为白色固体(379.7mg, 1.019mmol, 88%)。NMR结果表明产物以异构体和互变异构体的混合物存在,并含有痕量杂质。异构体和互变异构体用星号(\*)表示。

[0107] <sup>1</sup>H NMR(500MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ 7.56(dddt, J=7.0, 4.0, 1.5, 0.8Hz, 1H), 7.29-7.21(m, 2H), 7.15-7.00(m, 2H), 5.25(d, J=5.3Hz, 2H)(4.54(d, J=5.2Hz, 2H)\*), (4.75-4.63(m, 1H)\*), 4.49-4.39(m, 1H), (3.99-3.92(m, 1H)\*), 3.91-3.80(m, 1H), 1.82-1.38(m, 16H), 1.35(dd, J=6.2, 0.7Hz, 6H)(1.08(d, J=6.5Hz, 6H)\*), 1.31-1.09(m, 6H)。

[0108] <sup>31</sup>P NMR(202MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ (-3.71\*), (-8.94\*), -21.53, (-28.14\*)。

[0109] <sup>13</sup>C NMR(126MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ (159.85(d, J=8.6Hz)\*), 157.09(d, J=39.1Hz)(154.93(d, J=38.7Hz)\*), (154.82(d, J=25.0Hz)\*), (143.58\*), (142.28\*), 140.94, (128.31\*) 128.19, (128.09\*) 127.98(127.93\*), 126.76(125.83\*), 55.72(d, J=38.1Hz)(55.14(d, J=24.8Hz)\*), (51.27(d, J=38.2Hz)\*), (45.25(d, J=22.1Hz)\*), (45.81\*), 42.03, 34.01(d, J=16.8Hz), 31.16(d, J=18.6Hz)(30.99(d, J=18.1Hz)\*), (30.02(d, J=9.7Hz)\*), 29.85(d, J=9.0Hz), (26.91(d, J=7.7Hz)\*), 26.87(d, J=7.7Hz), 26.75(26.65\*), 26.22(26.84\*), (25.51\*), 22.60。



[0111] 在27℃下,在氮气填充的手套箱中,向二苯基膦(500.0mg,0.46mL,2.689mmol,1.00当量)在无水脱氧THF(6mL)中的澄清无色溶液中添加KHMDS溶液(1.10mL,0.5378mmol,0.20当量,在甲苯中未滴定的0.5M)。搅拌2分钟后,以快速逐滴的方式添加碳二亚胺(468.6mg,2.689mmol,1.00当量)在THF(6mL,冲洗3×2mL)中的溶液。将现在澄清的红橙色溶液搅拌(300rpm)48小时,然后用无水脱氧己烷(10mL)稀释,浓缩,悬浮在己烷(5mL)中,浓缩,将该过程再重复三次以除去残留的THF,将橙色混合物重新悬浮在己烷(10mL)中,剧烈搅拌(1000rpm)5分钟,通过0.45μm亚微米PTFE过滤器过滤,用己烷洗涤(3×3mL),并浓缩。将得到的不透明粘性浅黄色油状物悬浮在己烷(5mL)中,通过0.20μm亚微米PTFE过滤器过滤,用3mL己烷冲洗三次,并且然后浓缩,得到单磷杂胍,为澄清的浅黄色油状物(909.9mg,2.524mmol,94%)。NMR结果表明该产物以异构体和互变异构体的复杂混合物存在,并含有痕量杂质。异构体和互变异构体用星号(\*)表示。

[0112]  $^1\text{H}$  NMR(400MHz,苯- $d_6$ )  $\delta$  7.50((dq,  $J=7.7, 2.7\text{Hz}$ , 1H)\*) 7.48-7.43(m, 2H), 7.42-7.35(m, 3H), 7.17(t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H), 7.08-6.88(m, 8H), 5.02(d,  $J=4.6\text{Hz}$ , 2H) (4.47(d,  $J=5.3\text{Hz}$ , 2H)\*) , (4.42(ddd,  $J=12.1, 6.1, 2.3\text{Hz}$ , 1H)\*) 4.35(dt,  $J=13.0, 6.5\text{Hz}$ , 1H), (4.14(t,  $J=5.4\text{Hz}$ , 1H)\*) 3.82(d,  $J=6.8\text{Hz}$ , 1H), (1.23(d,  $J=6.1\text{Hz}$ , 6H)\*) 0.92(d,  $J=6.4\text{Hz}$ , 6H)。

[0113]  $^{31}\text{P}$  NMR(162MHz,苯- $d_6$ )  $\delta$  (-14.96\*), -17.16(-18.48\*)。

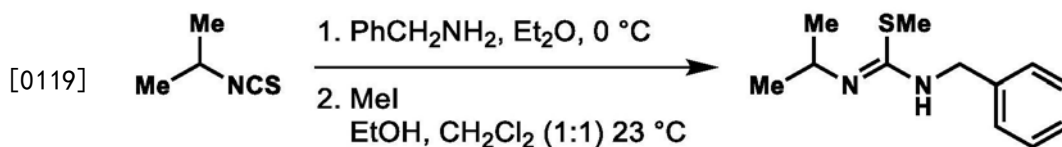
[0114]  $^{13}\text{C}$  NMR(101MHz,苯- $d_6$ )  $\delta$  155.61(d,  $J=32.0\text{Hz}$ ) (152.95(d,  $J=32.5\text{Hz}$ )\*) , 142.74(140.23\*) , 134.83(134.69\*) , (134.23\*) 134.10, 133.99(d,  $J=19.8\text{Hz}$ ) (133.96(d,  $J=19.8\text{Hz}$ )\*) , 129.10(129.03\*) , 128.79(d,  $J=6.9\text{Hz}$ ) (128.70(d,  $J=6.9\text{Hz}$ )\*) , 127.57(127.52\*) , (126.57\*) 125.91, 55.22(d,  $J=34.5\text{Hz}$ ) (51.86(d,  $J=34.3\text{Hz}$ )\*) , (45.87\*) 42.79, (24.99\*) 22.22。



[0116] 将在避光的烘干棕色罐中的异硫脲(4.168g,18.746mmol,1.00当量)和 $\text{Et}_3\text{N}$ (2.087g,2.90mL,20.867mmol,1.10当量)在乙腈(190mL)中的溶液置于冰水浴中30分钟,然后一次性添加固体 $\text{AgNO}_3$ (3.344g,19.684mmol,1.05当量)。搅拌(500rpm)2小时后,将现在金黄色非均相混合物用己烷(100mL)稀释,剧烈搅拌(1000rpm)2分钟,从冷浴中取出,用硅藻土垫冷抽滤,浓缩至约20mL,用己烷(50mL)稀释,浓缩,将该过程再重复三次以除去残留的乙腈,将现在金黄色非均相混合物悬浮在己烷(50mL)中,用硅藻土垫抽滤,并浓缩,得到单碳二亚胺,为澄清的浅黄色油状物(2.628g,15.082mmol,81%)。NMR表明纯产物。

[0117]  $^1\text{H}$  NMR(500MHz,氯仿- $d$ )  $\delta$  7.38-7.26(m, 6H), 4.34(s, 2H), 3.48(hept,  $J=6.5\text{Hz}$ , 1H), 1.09(d,  $J=6.4\text{Hz}$ , 6H)。

[0118]  $^{13}\text{C}$  NMR(126MHz,氯仿- $d$ )  $\delta$  138.71, 128.55, 127.71, 127.47, 50.73, 49.04, 24.48。



[0120] 经由注射器以缓慢的方式向异硫氰酸酯 (1.896g, 2.00mL, 18.737mmol, 1.00当量) 在Et<sub>2</sub>O (100mL) 中的搅拌 (500rpm) 溶液中添加纯的苄胺 (2.008g, 2.05mL, 18.737mmol, 1.00当量)。12小时后, 浓缩澄清的浅黄色溶液, 得到硫脲, 为灰白色固体 (3.904g, 18.737mmol, 100%)。NMR表明纯产物, 其无需进一步纯化即可用于后续反应。

[0121] 经由注射器以快速逐滴的方式向粗硫脲 (3.904g, 18.737mmol, 1.00当量) 在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-EtOH (100mL, 1:1) 中的搅拌 (500rpm) 溶液中添加碘甲烷 (10.638g, 4.70mL, 74.948mmol, 4.00当量)。12小时后, 用饱和NaHCO<sub>3</sub>水溶液 (100mL) 中和澄清的浅黄色溶液, 然后添加NaOH水溶液 (15mL, 1N), 剧烈搅拌 (1000rpm) 两相混合物2分钟, 倒入分液漏斗中, 分开, 有机物用饱和NaHCO<sub>3</sub>水溶液洗涤 (3×50mL), 使用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2×25mL) 从水层中萃取残留的有机物, 合并, 用固体Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥, 倾析并浓缩, 得到粗甲基异硫脲 (4.165g, 18.730mmol, 100%)。NMR表明产物以异构体的混合物存在。粗甲基异硫脲无需进一步纯化即可用于后续反应。

[0122] 硫脲的表征数据:

[0123] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 氯仿-d) δ7.36-7.25 (m, 5H), 6.23 (s, 1H), 5.82 (s, 1H), 4.60 (s, 2H), 4.17 (s, 1H), 1.15 (d, J=6.5Hz, 6H)。

[0124] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 氯仿-d) δ180.61, 136.99, 127.87, 127.57, 48.35, 46.22, 22.52。

[0125] 甲基异硫脲的表征数据:

[0126] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, 氯仿-d) δ7.39-7.33 (m, 3H), 7.30 (d, J=7.8Hz, 2H), 7.22 (t, J=7.1Hz, 1H), 4.52 (br s, 2H), 3.97 (br s, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.18 (d, J=6.3Hz, 6H)。

[0127] <sup>13</sup>C NMR (101MHz, 氯仿-d) δ151.32, 141.04, 128.24, 127.39, 126.46, 52.22, 45.01, 23.49, 14.46。

[0128] 在27°C下在氮气填充的手套箱中, 向二环己基膦-硼烷络合物 (246.2mg, 1.155mmol, 1.00当量) 在无水脱氧THF (8mL) 的搅拌 (300rpm) 溶液中添加KHMDs溶液 (0.46mL, 0.2310mmol, 0.20当量, 在甲苯中未滴定的0.5M)。2分钟后, 以快速逐滴的方式添加单碳二亚胺 (272.9mg, 1.155mmol, 1.00当量) 在无水脱氧THF (3.5mL) 中的溶液。48小时后, 将浅黄色非均相混合物浓缩, 悬浮在无水脱氧己烷 (5mL) 中, 浓缩, 将该过程再重复三次以除去残留的THF, 然后将混合物重新悬浮在己烷 (10mL) 中, 剧烈搅拌 (1000rpm) 5分钟, 通过0.45μm亚微米PTFE过滤器过滤, 用己烷冲洗 (3×3mL), 并浓缩, 得到磷杂胍-硼烷络合物, 为白色固体。

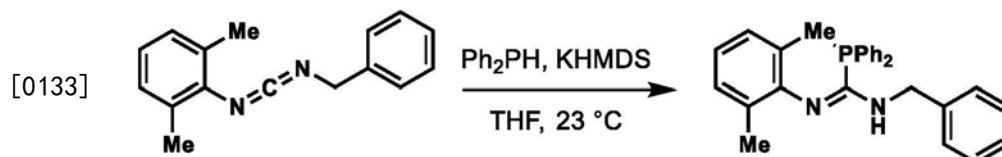
[0129] 将粗白色固体悬浮在无水脱氧Et<sub>2</sub>NH (15mL) 中并置于加热至65°C的罩中。搅拌 (500rpm) 5天后, 从罩中取出白色非均相混合物, 冷却至27°C, 浓缩, 悬浮于无水脱氧己烷 (5mL) 中, 浓缩, 将该过程再重复三次以除去残留的Et<sub>2</sub>NH, 然后将混合物重新悬浮在己烷 (10mL) 中, 剧烈搅拌 (1000rpm) 5分钟, 通过0.45μm亚微米PTFE过滤器过滤, 用己烷冲洗 (3×3mL), 并浓缩, 得到磷杂胍, 为白色固体 (481.1mg, 1.108mmol, 两步96%)。NMR表明产物以含有痕量杂质的异构体混合物存在。

[0130] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ7.03 (d, J=7.4Hz, 4H), 7.01-6.94 (m, 3H), 6.89 (t, J=

7.4Hz, 1H), 4.66 (d, J=7.6Hz, 1H), 4.26 (s, 2H), 2.23 (s, 6H), 2.07-1.86 (m, 6H), 1.62 (dd, J=50.5, 10.6Hz, 4H), 1.25 (d, J=73.2Hz, 12H)。

[0131]  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz, 苯- $d_6$ )  $\delta$ -3.96。

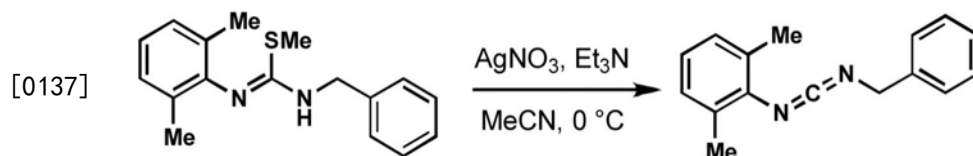
[0132]  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz, 苯- $d_6$ )  $\delta$ 158.90, 148.01, 139.97, 128.28, 128.21, 127.98, 127.93, 126.93, 122.12, 47.07, 33.65 (d, J=13.8Hz), 30.83 (d, J=12.3Hz), 29.53 (d, J=11.2Hz), 27.17 (d, J=9.2Hz), 27.11 (d, J=10.5Hz), 26.45, 19.09。



[0134] 在27°C下在氮气填充的手套箱中,向二苯基膦(190.5mg, 0.18mL, 1.023mmol, 1.00当量)在无水脱氧THF(3mL)中的澄清无色溶液中添加KHMDS溶液(0.41mL, 0.2046mmol, 0.20当量, 在甲苯中未滴定的0.5M)。搅拌2分钟后,以快速逐滴的方式添加碳二亚胺(241.8mg, 1.023mmol, 1.00当量)在THF(3mL, 冲洗3×1mL)中溶液。将现在澄清的浅黄色溶液搅拌(300rpm)48小时,然后用无水脱氧己烷(10mL)稀释,浓缩,悬浮在己烷(5mL)中,浓缩,将该过程再重复三次以除去残留的THF,将橙色混合物重新悬浮在己烷(10mL)中,剧烈搅拌(1000rpm)5分钟,通过0.45 $\mu\text{m}$ 亚微米PTFE过滤器过滤,用己烷洗涤(3×3mL),并且浓缩。将得到的不透明粘性浅黄色油状物悬浮在己烷(5mL)中,通过0.20 $\mu\text{m}$ 亚微米PTFE过滤器过滤,用己烷冲洗(3×3mL),并浓缩,得到单磷杂胍,为澄清的浅黄色油状物(227.7mg, 0.5389mmol, 53%)。

[0135]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz, 苯- $d_6$ )  $\delta$ 7.32 (td, J=7.4, 2.9Hz, 4H), 7.15-7.04 (m, 4H), 7.04-6.87 (m, 10H), 4.85-4.70 (m, 1H), 4.43 (d, J=5.6Hz, 2H), 2.04 (s, 6H)。

[0136]  $^{31}\text{P}$  NMR (162MHz, 苯- $d_6$ )  $\delta$ -13.21。



[0138] 将于避光的烘干棕色罐中的硫代胍(3.698g, 13.002mmol, 1.00当量)和 $\text{Et}_3\text{N}$ (2.894g, 4.00mL, 28.604mmol, 2.20当量)在乙腈(130mL)中的溶液置于冰水浴中30分钟,然后一次性添加固体 $\text{AgNO}_3$ (4.528g, 26.654mmol, 2.05当量)。搅拌(500rpm)2小时后,将己烷(150mL)添加金丝雀黄色非均相混合物中,剧烈搅拌(1000rpm)2分钟,用硅藻土垫抽滤,浓缩至约10mL,进一步用己烷(50mL)稀释,浓缩至约10mL,将该过程再重复三次以除去残留的乙腈,将现在黄色非均相混合物用己烷(50mL)稀释,用硅藻土垫抽滤,并浓缩,得到单碳二亚胺,为澄清的浅黄色油状物(1.781g, 7.536mmol, 58%)。NMR表明纯产物。

[0139]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz, 氯仿- $d$ )  $\delta$ 7.39 (d, J=4.3Hz, 4H), 7.35-7.29 (m, 1H), 7.00 (d, J=7.9Hz, 2H), 6.93 (dd, J=8.5, 6.3Hz, 1H), 4.55 (s, 2H), 2.26 (s, 6H)。

[0140]  $^{13}\text{C}$  NMR (101MHz, 氯仿- $d$ )  $\delta$ 138.04, 136.34, 134.33, 132.32, 128.67, 128.07, 127.62, 127.50, 124.27, 50.57, 18.84。

[0141] 在23°C下经由注射器以逐滴的方式向异硫氰酸酯(2.000g, 1.85mL, 12.252mmol, 1.00当量)在 $\text{Et}_2\text{O}$ (125mL)中的搅拌(500rpm)溶液中添加纯苄胺(1.313g, 1.34mL,

12.252mmol, 1.00当量)。12小时后,浓缩澄清的无色溶液,得到硫脲,为灰白色固体(3.310g, 12.252mmol, 100%)。NMR表明纯产物。固体硫脲无需进一步纯化即可用于后续反应。

[0142] 在23℃下经由注射器向硫脲(3.285g, 12.149mmol, 1.00当量)在EtOH-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(100mL, 1:1)中的搅拌(500rpm)溶液中添加纯碘甲烷(6.898g, 3.10mL, 48.596mmol, 4.00当量)。12小时后,用饱和NaHCO<sub>3</sub>水溶液(100mL)中和澄清的浅黄色溶液,然后添加NaOH水溶液(15mL, 1N),剧烈搅拌(1000rpm)两相混合物2分钟,倒入分液漏斗中,分开,用饱和NaHCO<sub>3</sub>水溶液(3×50mL)洗涤有机物,用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(2×25mL)从水层中萃取残留的有机物,合并,用固体Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,倾析,并浓缩,得到甲基异硫脲,为浅黄色固体(3.450g, 12.149mmol, 100%)。

[0143] 粗甲基异硫脲的表征数据:

[0144] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 氯仿-d) δ7.36 (d, J=5.5Hz, 3H), 7.33-7.27 (m, 2H), 7.04-6.98 (m, 2H), 6.87 (t, J=7.5Hz, 1H), 4.74-4.46 (m, 3H), 2.45-2.34 (m, 3H), 2.12 (s, 6H)。

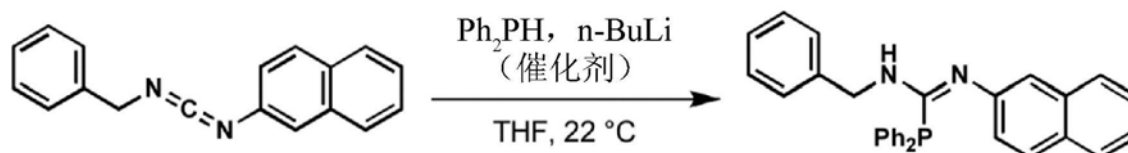
[0145] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 氯仿-d) δ152.80, 146.31, 138.75, 129.32, 128.63, 127.90, 127.55, 127.45, 122.71, 47.09, 18.07, 13.80。

[0146] 硫脲的表征数据:

[0147] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 氯仿-d) δ7.65 (s, 1H), 7.32-7.27 (m, 2H), 7.26-7.22 (m, 3H), 7.16 (dd, J=8.5, 6.5Hz, 1H), 7.10 (d, J=7.5Hz, 2H), 5.72-5.54 (m, 1H), 4.85 (d, J=5.4Hz, 2H), 2.26 (s, 6H)。

[0148] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 氯仿-d) δ181.26, 137.63, 137.30, 132.68, 129.04, 128.67, 127.63, 127.51, 49.17, 18.10。

[0149]



[0150] 在22℃下在氮气填充的手套箱中,向二苯基磷(0.756g, 0.71mL, 4.064mmol, 1.00当量)在无水脱氧THF(5mL)中的澄清无色溶液中添加正丁基锂(n-BuLi)溶液(85.0μL, 0.2032mmol, 0.05当量, 在己烷中滴定的2.40M)。将现在红橙色溶液搅拌(300rpm)1分钟,然后以快速逐滴的方式单碳二亚胺(1.050g, 4.064mmol, 1.00当量)在THF(15mL)中的溶液。搅拌(300rpm)48小时后,将现在的黄色溶液浓缩,悬浮在无水脱氧甲苯(3mL)中,浓缩,将所得混合物悬浮在甲苯(3mL)中,浓缩,重复该过程2次以上,将所得混合物悬浮在甲苯(3mL)中,剧烈搅拌(1000rpm)2分钟,然后通过0.45μmPTFE亚微米过滤器过滤,用甲苯冲洗(3×2mL),并浓缩,得到磷杂胍,为无定形固体(1.682g, 3.784mmol, 93%)。NMR结果表明产物是纯的。

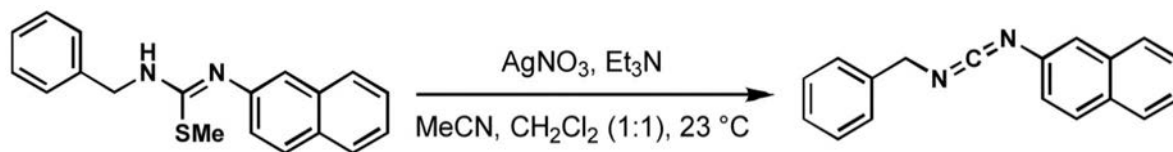
[0151] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ7.53 (dd, J=8.0, 1.2Hz, 1H), 7.47 (t, J=7.6Hz, 2H), 7.31 (dtd, J=7.5, 4.8, 2.5Hz, 5H), 7.25-7.21 (m, 1H), 7.16 (ddd, J=8.1, 6.8, 1.3Hz, 1H), 7.13-7.05 (m, 6H), 7.03-6.96 (m, 1H), 6.95-6.87 (m, 7H), 4.79 (t, J=5.5Hz, 1H), 4.55 (d, J=5.4Hz, 2H)。

[0152] <sup>31</sup>P NMR (202MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ-14.13。

[0153] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ157.58 (d, J=37.3Hz), 149.04 (d, J=12.4Hz), 139.28,

134.48, 134.35 (d,  $J=3.9\text{Hz}$ ), 134.11 (d,  $J=20.4\text{Hz}$ ), 130.28, 129.16, 128.66 (d,  $J=7.5\text{Hz}$ ), 128.01, 127.59, 127.09, 126.96, 125.64, 124.36, 123.63, 118.55 (d,  $J=3.1\text{Hz}$ ), 46.11。

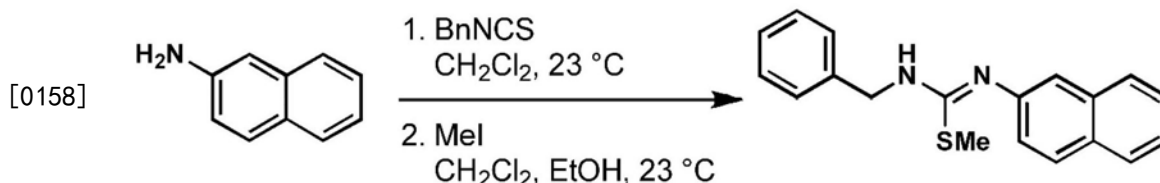
[0154]



[0155] 在23℃下,向在烘干的棕色罐中的粗异硫脲(1.473g,4.807mmol,1.00当量)和Et<sub>3</sub>N(0.535g,0.74mL,5.288mmol,1.10当量)在乙腈-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(90mL,1:1)中的紫色溶液中一次性添加固体AgNO<sub>3</sub>(0.857g,5.047mmol,2.00当量)。搅拌(500rpm)1.5小时后,将棕色非均相混合物用甲苯(100mL)稀释,剧烈搅拌(1000rpm)2分钟,用硅藻土垫抽滤,浓缩至约10mL,添加甲苯(25mL),将黑色混合物浓缩至约10mL,重复该过程两次以上以除去残留的乙腈、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,并研磨残留的银和铵盐,将得到的黑色非均相混合物用甲苯(25mL)稀释,通过硅藻土垫抽滤,并浓缩,得到单碳二亚胺,为棕褐色固体(1.084g,4.200mmol,87%)。NMR表明产物含有痕量杂质和甲苯。

[0156] <sup>1</sup>H NMR(500MHz,氯仿-d) δ7.79-7.76(m,1H),7.74(dd, $J=8.7,0.7\text{Hz}$ ,1H),7.72-7.68(m,1H),7.48-7.43(m,1H),7.43-7.38(m,6H),7.36-7.31(m,1H),7.15(dd, $J=8.7,2.2\text{Hz}$ ,1H),4.62(d, $J=0.5\text{Hz}$ ,2H)。

[0157] <sup>13</sup>C NMR(126MHz,氯仿-d) δ137.87,137.46,137.38,133.95,131.03,129.21,128.85,127.89,127.68,127.47,127.14,126.52,125.20,123.14,120.66,50.63。HRMS(ESI):C<sub>18</sub>N<sub>14</sub>N<sub>2</sub>[M+H]<sup>+</sup>计算值为259.1230;实测值为259.1222。



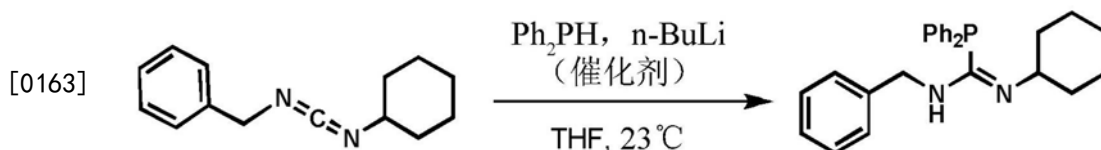
[0159] 在23℃下通过注射器向2-萘胺(1.104g,7.250mmol,1.00当量)在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(50mL)中的溶液中添加纯异硫氰酸苄酯(1.082g,0.96mL,7.250mmol,1.00当量)。搅拌(300rpm)24小时后,将澄清的浅紫色溶液浓缩,悬浮在甲苯(25mL)中,加热至回流,使现在的深紫黑色溶液逐渐冷却至23℃,将得到的非均相混合物置于冰箱(-20℃)中12小时,冷抽滤,所得的紫黑色固体用甲苯洗涤(3×5mL),收集,并真空干燥,得到硫脲(1.544g,5.280mmol,73%)。

[0160] 在23℃下向硫脲在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-EtOH(100mL)中的深色非均相混合物中添加碘甲烷(2.998g,1.30mL,21.120mmol,4.00当量)。搅拌(500rpm)20小时后,用饱和NaHCO<sub>3</sub>水溶液(100mL)中和深紫色溶液,剧烈搅拌(1000rpm)2分钟,倒入分液漏斗中,分开,用饱和NaHCO<sub>3</sub>水溶液(2×50mL)洗涤有机物,使用CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(2×20mL)从水层中萃取残留的有机物,合并,用Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>固体干燥,倾析并浓缩,得到粗甲基硫代胍,为黑色固体(1.473g,4.807mmol,91%)。粗制的不纯的硫代胍无需进一步纯化即可用于后续反应。

[0161] <sup>1</sup>H NMR(500MHz,氯仿-d) δ7.79(d, $J=8.7\text{Hz}$ ,2H),7.75(dd, $J=8.2,1.1\text{Hz}$ ,1H),7.46-7.29(m,7H),7.18(dd, $J=8.6,2.1\text{Hz}$ ,1H),4.82(s,1H),4.59(s,2H),2.31(s,3H)。



[0162]  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz, 氯仿-d)  $\delta$ 147.14, 138.43, 134.43, 130.20, 128.75, 127.78, 127.67, 127.59, 127.10, 125.94, 124.07, 123.37, 117.98, 47.38, 14.13。HRMS (ESI) :  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}[\text{M}+\text{H}]^+$  计算值为307.1224; 实测值为307.1201。

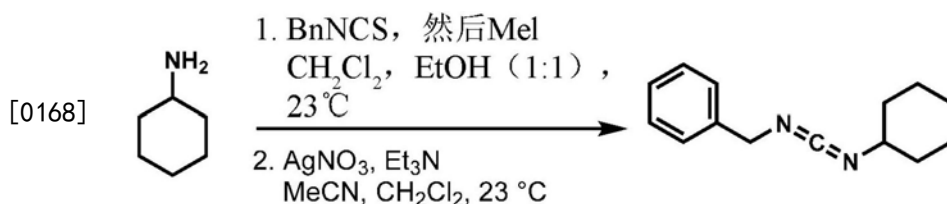


[0164] 在23°C下在氮气填充的手套箱中,向二苯基膦(0.174g, 0.16mL, 0.9332mmol, 1.00当量)在无水脱氧THF(5mL)中的澄清无色溶液中添加n-BuLi(20.0 $\mu$ L, 0.0467mmol, 0.05当量,在甲苯中滴定的2.40M),使初始溶液变为澄清的红橙色溶液。搅拌(300rpm)2分钟后,以快速逐滴的方式添加单碳二亚胺(0.200g, 0.9332mmol, 1.00当量)在THF(5mL)中的溶液。搅拌48小时后,将浅金黄色溶液浓缩,悬浮在无水脱氧己烷(5mL)中,浓缩,重复该过程三次以上,将得到的金黄色固体混合物悬浮在己烷(10mL)中,剧烈搅拌(1000rpm)2分钟,通过0.45 $\mu\text{m}$ 亚微米PTFE过滤器过滤,用己烷冲洗(3 $\times$ 3mL),并浓缩,得到磷杂胍,为澄清的浅黄色粘稠油状物(0.355g, 0.8864mmol, 95%)。NMR表明纯产物是异构体的混合物。星号(\*)表示次要异构体。

[0165]  $^1\text{H}$  NMR (500MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$ 7.46-7.36 (m, 5H), 7.16 (t, J=7.7Hz, 2H), 7.07-6.88 (m, 8H), 5.04 (d, J=4.6Hz, 2H) (4.47 (d, J=5.3Hz, 1H) \*), 4.25-4.16 (m, 1H) (4.16-4.07 (m, 1H) \*), (4.26-4.17 (m, 1H) \*) 3.96 (d, J=7.1Hz, 1H), 1.92-1.78 (m, 2H), 1.74-1.63 (m, 2H), (1.45 (dd, J=11.1, 4.7Hz, 1H) \*) 1.34-1.20 (m, 2H), 1.15 (dtt, J=13.1, 9.8, 3.3Hz, 2H), 1.01-0.86 (m, 2H)。

[0166]  $^{31}\text{P}$  NMR (202MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (-14.96\*), -16.83, (-18.56\*).

[0167]  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$ 155.40 (d, J=31.5Hz) (153.09 (d, J=32.3Hz) \*), 142.74, (140.28) \*, (134.91 (d, J=14.3Hz) \*) 134.28 (d, J=13.3Hz), 134.03 (d, J=20.0Hz) (133.91 (d, J=20.0Hz) \*), 129.10 (129.00\*), 128.79 (d, J=6.7Hz) (128.69 (d, J=6.7Hz) \*), 128.17 (128.07\*), 127.93 (127.51\*), (126.56\*) 125.90, (59.90 (d, J=33.1Hz) \*) 55.28 (d, J=34.8Hz), (49.05\*) 45.92, 35.37 (32.38\*), (26.01\*) 25.74, (24.79\*) 24.16。



[0169] 通过注射器向异硫氰酸苄酯(2.250g, 2.00mL, 15.079mmol, 1.00当量)在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (50mL)中的溶液中添加纯环己胺(1.495g, 1.70mL, 15.079mmol, 1.00当量)。在23°C下搅拌(300rpm)24小时后,添加EtOH(50mL),然后添加碘甲烷(3.211g, 1.40mL, 22.620mmol, 2.00当量)。在23°C下搅拌24小时后,用饱和 $\text{NaHCO}_3$ 水溶液(50mL)中和澄清的浅黄色溶液,然后添加NaOH水溶液(15mL, 1N),剧烈搅拌两相混合物(1000rpm)2分钟,倒入分液漏斗中,分开,有机物用饱和 $\text{NaHCO}_3$ 水溶液洗涤(3 $\times$ 25mL),使用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2 $\times$ 20mL)从水层中萃取残留的有机物,合并,用固体 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 干燥,倾析,并浓缩,得到粗甲基异硫脲,为澄清金黄色油状物

(3.740g, 14.252mmol, 95%)。NMR表明纯产物以异构体的复杂混合物存在。粗产物无需纯化即可用于后续反应。

[0170] 在23℃下向在烘干棕色罐中的粗异硫脲(3.740g, 14.252mmol, 1.00当量)和Et<sub>3</sub>N(1.586g, 2.20mL, 15.677mmol, 1.10当量)在乙腈-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(150mL, 1:1)中的澄清金黄色溶液中一次性添加固体AgNO<sub>3</sub>(2.542g, 14.965mmol, 1.05当量)。搅拌(500rpm)2小时后,取出金丝雀黄色非均相混合物,用己烷(100mL)稀释,剧烈搅拌(1000rpm)2分钟,用硅藻土垫抽滤,用己烷冲洗(3×25mL),浓缩至约10mL,添加己烷(25mL),将深黄色浓缩至约10mL,重复该过程两次以上以除去残留的乙腈、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,并研磨残留的银和铵盐,将得到的深黄棕色非均相混合物用己烷(25mL)稀释,通过硅藻土垫抽滤,用己烷冲洗(3×25mL),并浓缩,得到单碳二亚胺,为澄清的浅黄色油状物(2.510g, 11.712mmol, 82%)。NMR表明纯产物。

[0171] 硫脲的表征:

[0172] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 氯仿-d) δ7.39-7.27 (m, 5H), 6.16 (s, 1H), 5.79 (s, 1H), 4.61 (s, 2H), 3.84 (s, 1H), 1.94 (dq, J=12.6, 4.0Hz, 2H), 1.64 (dt, J=13.8, 3.9Hz, 2H), 1.56 (dq, J=12.2, 4.0Hz, 1H), 1.37-1.27 (m, 2H), 1.14 (tt, J=15.3, 7.6Hz, 3H)。

[0173] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 氯仿-d) δ180.54, 136.88, 128.92, 127.92, 127.54, 52.96, 48.38, 32.69, 25.31, 24.51。

[0174] 甲基异硫脲的表征:

[0175] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 氯仿-d) δ7.34 (dt, J=14.8, 7.6Hz, 4H), 7.23 (t, J=7.3Hz, 1H), 4.49 (d, J=79.8Hz, 2H), 4.04 (s, 1H), 3.64 (m, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.09-1.80 (m, 2H), 1.72 (dt, J=13.4, 4.1Hz, 2H), 1.62 (dt, J=13.0, 4.0Hz, 1H), 1.37 (q, J=12.5Hz, 2H), 1.20 (q, J=12.2Hz, 3H)。

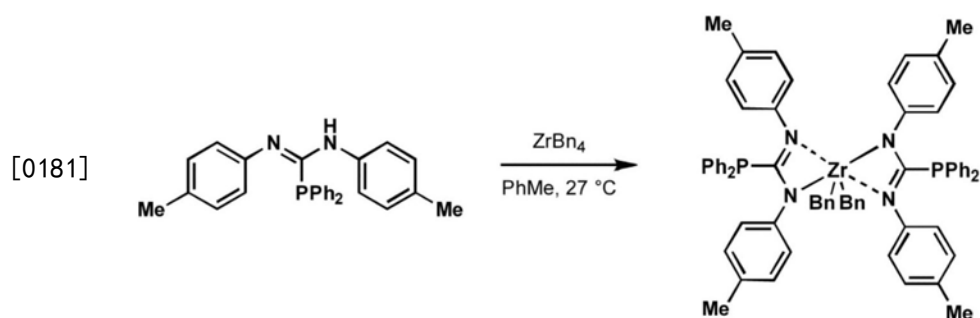
[0176] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 氯仿-d) δ150.83, 141.74, 128.23, 127.35, 126.42, 54.16, 50.70, 34.61, 25.81, 24.92, 14.44。HRMS (ESI): C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S [M+H]<sup>+</sup>计算值为263.1577;实测值为263.1655。

[0177] 单碳二亚胺的表征:

[0178] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 氯仿-d) δ7.38-7.24 (m, 6H), 4.35 (s, 2H), 3.15 (dp, J=8.3, 3.8Hz, 1H), 1.72 (ddt, J=56.9, 13.0, 4.0Hz, 6H), 1.55-1.48 (m, 1H), 1.31-1.09 (m, 6H)。

[0179] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 氯仿-d) δ140.72, 138.70, 128.55, 127.68, 127.43, 55.68, 50.72, 34.68, 25.37, 24.48。HRMS (ESI): C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>计算值215.1543;实测值为215.1536。

[0180] 合成MCI-1



[0182] 在27℃下在氮气填充的手套箱中,向磷杂胍(26.0mg, 0.0637mmol, 1.00当量)在甲苯(1.5mL)中的澄清无色溶液中添加ZrBn<sub>4</sub>(14.5mg, 0.0319mmol, 0.50当量)在甲苯(0.5mL)

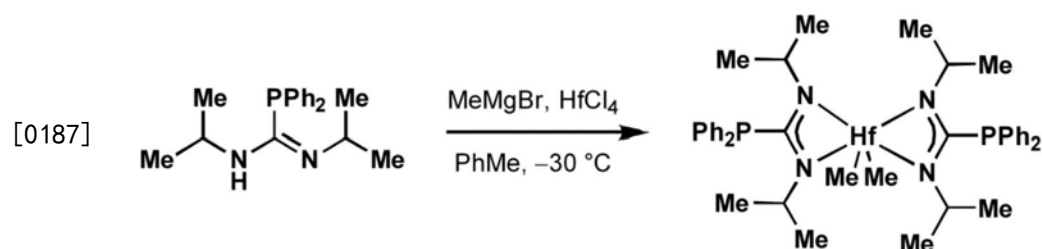
中的溶液。搅拌 (300rpm) 3 小时后, 将金棕色溶液通过  $0.45\mu\text{m}$  亚微米过滤器过滤, 将反应容器用甲苯冲洗 ( $3 \times 1.0\text{mL}$ ), 并浓缩, 得到催化剂 MCI-1, 为深棕色泡沫 ( $30.4\text{mg}$ ,  $0.0279\text{mmol}$ , 88%)。

[0183]  $^1\text{H}$  NMR (500MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  7.49 (d,  $J=7.7\text{Hz}$ , 4H), 7.42 (t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 4H), 7.16 (ddt,  $J=8.4, 6.6, 1.5\text{Hz}$ , 9H), 7.09 (d,  $J=15.5\text{Hz}$ , 3H), 6.99-6.95 (m, 3H), 6.81-6.72 (m, 13H), 6.70 (d,  $J=8.0\text{Hz}$ , 7H), 6.64 (d,  $J=8.0\text{Hz}$ , 9H), 2.54 (s, 4H), 1.98 (s, 12H)。

[0184]  $^{31}\text{P}$  NMR (202MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$ -4.04。

[0185]  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  183.73 (d,  $J=59.2\text{Hz}$ ), 144.08 (d,  $J=101.1\text{Hz}$ ), 134.62 (d,  $J=21.9\text{Hz}$ ), 133.44 (d,  $J=7.6\text{Hz}$ ), 132.52, 128.95 (d,  $J=9.6\text{Hz}$ ), 128.80, 128.15, 128.06, 127.93, 127.55, 124.91, 121.89, 79.26, 20.49。

[0186] 合成 MCI-6



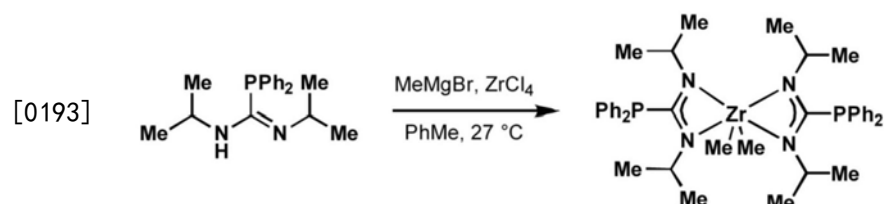
[0188] 在氮气填充的手套箱中, 将  $\text{HfCl}_4$  ( $17.2\text{mg}$ ,  $0.0536\text{mmol}$ , 1.00 当量) 在甲苯 ( $1.0\text{mL}$ ) 中的悬浮液置于  $-30^\circ\text{C}$  冰箱中 1 小时, 然后添加  $\text{MeMgBr}$  ( $0.12\text{mL}$ ,  $0.3485\text{mmol}$ , 6.50 当量, 在  $\text{Et}_2\text{O}$  中 3.0M)。旋转悬浮液, 然后在 2 分钟后添加磷酰基胍 ( $33.5\text{mg}$ ,  $0.1072\text{mmol}$ , 2.00 当量) 在甲苯 ( $1.0\text{mL}$ , 冲洗  $3 \times 0.5\text{mL}$ ) 中的预冷的 ( $-30^\circ\text{C}$  冰箱 1 小时) 溶液。将悬浮液在冰箱中静置 4 小时, 然后浓缩混合物, 悬浮在己烷 ( $1.5\text{mL}$ ) 中并浓缩。将该过程再重复两次以研磨残留的  $\text{Mg}$  盐, 然后悬浮在甲苯 ( $1.0\text{mL}$ , 冲洗  $3 \times 0.5\text{mL}$ ) 中, 通过  $0.45\mu\text{m}$  过滤器过滤, 并浓缩。将任何残留的  $\text{Mg}$  盐进一步用己烷研磨 ( $3 \times 1.5\text{mL}$ , 并在每次添加后浓缩), 然后悬浮在甲苯 ( $1.0\text{mL}$ , 冲洗  $3 \times 0.5\text{mL}$ ) 中, 通过  $0.2\mu\text{m}$  过滤器过滤, 并浓缩, 得到产物, 为白色固体 ( $40.0\text{mg}$ ,  $0.0480\text{mmol}$ , 90%)。

[0189]  $^1\text{H}$  NMR (500MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  7.61 (tdd,  $J=7.5, 1.5, 1.0\text{Hz}$ , 7H), 7.10-7.03 (m, 8H), 7.02-6.95 (m, 4H), 4.58-4.36 (m, 4H), 1.14 (d,  $J=6.4\text{Hz}$ , 21H), 0.75 (s, 6H)。

[0190]  $^{31}\text{P}$  NMR (202MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$ -20.00。

[0191]  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  177.72 (d,  $J=57.7\text{Hz}$ ), 133.43 (d,  $J=16.2\text{Hz}$ ), 132.22 (d,  $J=18.3\text{Hz}$ ), 128.66 (d,  $J=5.8\text{Hz}$ ), 128.46, 50.30, 49.92 (d,  $J=17.8\text{Hz}$ ), 24.67。

[0192] 合成 MCI-4



[0194] 在  $27^\circ\text{C}$  下在氮气填充的手套箱中, 向  $\text{ZrCl}_4$  ( $11.2\text{mg}$ ,  $0.0480\text{mmol}$ , 1.00 当量) 在甲苯 ( $0.5\text{mL}$ ) 中的搅拌 (300rpm) 悬浮液中添加  $\text{MeMgBr}$  ( $0.11\text{mL}$ ,  $0.3121\text{mmol}$ , 6.50 当量, 在  $\text{Et}_2\text{O}$  中 3.0M)。20 秒后, 添加磷酰基胍 ( $30.0\text{mg}$ ,  $0.0960\text{mmol}$ , 2.00 当量) 在甲苯 ( $0.5\text{mL}$ , 冲洗  $3 \times$

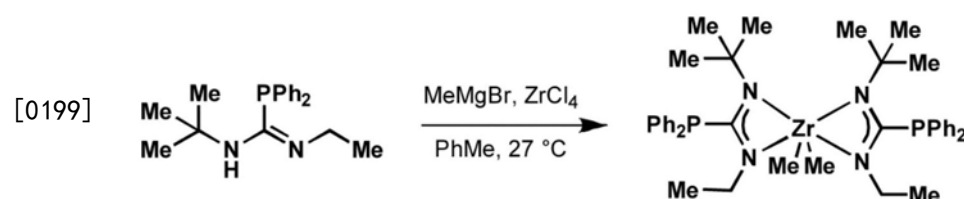
0.5mL) 中的溶液。将深棕色/黑色悬浮液搅拌4小时,然后将混合物通过0.45 $\mu$ m过滤器过滤,浓缩,悬浮在己烷(1.5mL)中并浓缩。将混合物悬浮在己烷(1.5mL)中并再浓缩两次,然后悬浮在甲苯(1.0mL)中,通过0.45 $\mu$ m过滤器过滤,将原始小瓶用甲苯冲洗(3 $\times$ 1.0mL),过滤并浓缩。将任何残留的Mg盐进一步用己烷研磨(3 $\times$ 1.5mL,并在每次添加后浓缩),然后悬浮在甲苯(1.0mL)中,通过0.45 $\mu$ m亚微米过滤器过滤,将悬浮液用甲苯冲洗(3 $\times$ 1.0mL),过滤并浓缩。再次重复该过程,得到产物,为浅黄色固体(28.9mg,0.0348mmol,73%,90%纯)。

[0195]  $^1\text{H}$  NMR (500MHz, 苯- $d_6$ )  $\delta$ 7.63 (tdd,  $J=7.5, 1.6, 1.0\text{Hz}$ , 8H), 7.09-7.03 (m, 8H), 7.01-6.96 (m, 4H), 4.37-4.22 (m, 4H), 1.13 (d,  $J=6.4\text{Hz}$ , 24H), 1.03 (s, 6H)。

[0196]  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz, 苯- $d_6$ )  $\delta$ 178.20 (d,  $J=58.2\text{Hz}$ ), 133.67, 132.14 (d,  $J=18.1\text{Hz}$ ), 128.67 (d,  $J=5.8\text{Hz}$ ), 128.38, 50.06 (d,  $J=17.2\text{Hz}$ ), 44.79, 24.56。

[0197]  $^{31}\text{P}$  NMR (202MHz, 苯- $d_6$ )  $\delta$ -20.22。

[0198] 合成MCI-7



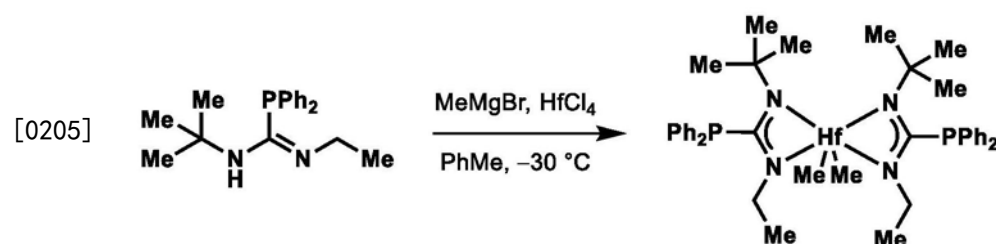
[0200] 在27 $^{\circ}\text{C}$ 下在氮气填充的手套箱中,向 $\text{ZrCl}_4$ (14.9mg,0.0640mmol,1.00当量)在甲苯(0.5mL)中的搅拌(300rpm)悬浮液中添加 $\text{MeMgBr}$ (0.17mL,0.5120mmol,8.00当量,在 $\text{Et}_2\text{O}$ 中3.0M)。20秒后,添加磷酰基胍(40.0mg,0.1280mmol,2.00当量)在甲苯(0.5mL,冲洗3 $\times$ 0.5mL)中的溶液。将深棕色/黑色悬浮液搅拌4小时,然后将混合物通过0.45 $\mu$ m过滤器过滤,将原始反应容器用甲苯冲洗(3 $\times$ 1.0mL),过滤,浓缩,悬浮在己烷中(1.5mL),并浓缩。将混合物悬浮在己烷(1.5mL)中并再浓缩两次,然后悬浮在1.0mL甲苯中并用11.0mL甲苯冲洗三次,通过0.45 $\mu$ m亚微米过滤器过滤,并浓缩。将任何残留的Mg盐进一步用己烷研磨(3 $\times$ 1.5mL,并在每次添加后浓缩),然后悬浮在甲苯(1.0mL,冲洗3 $\times$ 1.0mL)中,通过0.2 $\mu$ m过滤器过滤,并浓缩。将该过程再重复一次,得到产物,为浅黄色固体(25.7mg,0.0345mmol,54%)。

[0201]  $^1\text{H}$  NMR (500MHz, 苯- $d_6$ )  $\delta$ 7.64 (m, 12H), 7.11-7.06 (m, 5H), 7.04-6.94 (m, 3H), 3.51 (q,  $J=7.0\text{Hz}$ , 4H), 1.64 (d,  $J=1.0\text{Hz}$ , 9H), 1.64 (s, 3H), 0.84 (s, 3H), 0.50 (t,  $J=6.9\text{Hz}$ , 6H)。

[0202]  $^{13}\text{C}$  NMR (101MHz, 苯- $d_6$ )  $\delta$ 178.82 (d,  $J=68.6\text{Hz}$ ), 131.61 (d,  $J=17.5\text{Hz}$ ), 128.70 (d,  $J=5.7\text{Hz}$ ), 128.17, 53.73 (d,  $J=3.9\text{Hz}$ ), 44.83, 42.21, 31.65 (d,  $J=12.9\text{Hz}$ ), 15.22。

[0203]  $^{31}\text{P}$  NMR (202MHz, 苯- $d_6$ )  $\delta$ -13.52。

[0204] 合成MCI-8



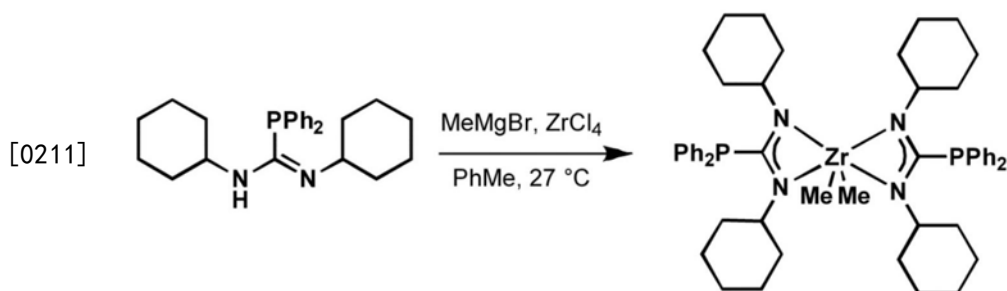
[0206] 在氮气填充的手套箱中,将 $\text{HfCl}_4$  (22.8mg, 0.0710mmol, 1.00当量) 在甲苯 (1.0mL) 中的悬浮液置于 $-30^\circ\text{C}$ 冰箱中1小时,然后添加 $\text{MeMgBr}$  (154.0 $\mu\text{L}$ , 0.4168mmol, 6.50当量, 在 $\text{Et}_2\text{O}$ 中3.0M)。旋转悬浮液,然后在2分钟后,添加磷酰基胍 (44.4mg, 0.1421mmol, 2.00当量) 在甲苯 (1.0mL, 冲洗 $3 \times 0.5\text{mL}$ ) 中的预冷的 ( $-30^\circ\text{C}$ 冰箱1小时) 溶液。将悬浮液在冰箱中静置4小时,然后将混合物通过 $0.2\mu\text{m}$ 过滤器冷过滤,浓缩,悬浮在己烷 (1.5mL) 中并浓缩。将混合物悬浮在己烷 (1.5mL) 中并再浓缩两次,然后悬浮在甲苯 (1.0mL) 中,通过 $0.45\mu\text{m}$ 过滤器过滤,用甲苯冲洗 ( $3 \times 1.0\text{mL}$ ), 并浓缩。将任何残留的Mg盐进一步用己烷研磨 ( $3 \times 1.5\text{mL}$ , 并在每次添加后浓缩), 然后悬浮在甲苯 (1.0mL) 中,通过 $0.2\mu\text{m}$ 亚微米过滤器过滤,用甲苯冲洗 ( $3 \times 1.0\text{mL}$ ), 并且浓缩,得到钪催化剂MCI-9, 为白色固体 (51.3mg, 0.0585mmol, 82%, 通过 $^1\text{H}$ -和 $^{31}\text{P}$ -NMR为95%纯)。

[0207]  $^1\text{H}$  NMR (500MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  7.61 (s, 8H), 7.11-7.06 (m, 8H), 7.02-6.98 (m, 4H), 3.56 (d,  $J=7.4\text{Hz}$ , 4H), 1.65 (d,  $J=1.0\text{Hz}$ , 18H), 0.59 (s, 6H), 0.46 (t,  $J=6.9\text{Hz}$ , 6H)。

[0208]  $^{31}\text{P}$  NMR (202MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  -12.74。

[0209]  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  178.72 (d,  $J=67.8\text{Hz}$ ), 133.96 (d,  $J=19.8\text{Hz}$ ), 131.70 (d,  $J=17.5\text{Hz}$ ), 128.69 (d,  $J=5.8\text{Hz}$ ), 128.23, 53.63 (d,  $J=4.7\text{Hz}$ ), 48.47, 44.47, 31.82 (d,  $J=13.0\text{Hz}$ ), 28.39, 15.18。

[0210] 合成MCI-5



[0212] 在氮气填充的手套箱中,向 $\text{ZrCl}_4$  (12.9mg, 0.0554mmol, 1.00当量) 在甲苯 (0.5mL) 中的搅拌 (300rpm) 悬浮液中添加 $\text{MeMgBr}$  (0.15mL, 0.4432mmol, 8.00当量, 在 $\text{Et}_2\text{O}$ 中3.0M)。20秒后,添加磷酰基胍 (43.5mg, 0.1108mmol, 2.00当量) 在甲苯 (0.5mL, 冲洗 $3 \times 0.5\text{mL}$ ) 中的溶液。将深棕色/黑色悬浮液搅拌4小时,然后将混合物通过 $0.45\mu\text{m}$ 过滤器过滤,将原始容器用甲苯 ( $3 \times 1.0\text{mL}$ ) 冲洗,浓缩,悬浮在己烷 (1.5mL) 中,并且浓缩。将混合物悬浮在己烷 (1.5mL) 中并再浓缩两次,然后悬浮在甲苯 (1.0mL, 用甲苯冲洗 $3 \times 1.0\text{mL}$ ) 中,通过 $0.45\mu\text{m}$ 亚微米过滤器过滤,并浓缩。将任何残留的镁盐进一步用己烷研磨 ( $3 \times 1.5\text{mL}$ , 并在每次添加后浓缩), 然后悬浮在甲苯 (1.0mL) 中,通过 $0.45\mu\text{m}$ 亚微米过滤器过滤,用甲苯冲洗 ( $3 \times 1.0\text{mL}$ ) 并浓缩。将该过程再重复一次,得到催化剂MCI-5, 为浅黄色固体 (28.9mg, 0.0348mmol, 73%)。

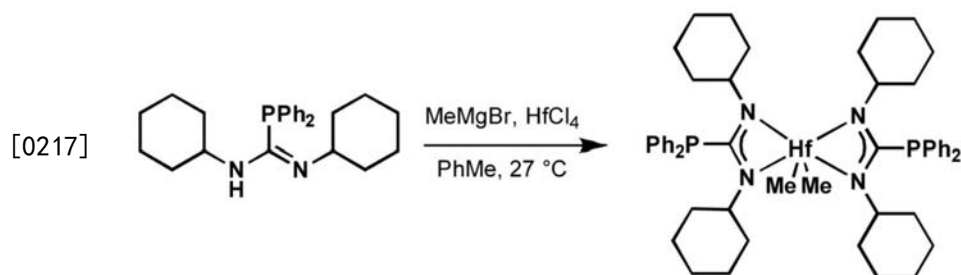
[0213]  $^1\text{H}$  NMR (500MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  7.69 (tt,  $J=7.5, 1.3\text{Hz}$ , 9H), 7.11-7.07 (m, 7H), 7.01-6.96 (m, 4H), 3.92 (tq,  $J=10.1, 4.8\text{Hz}$ , 4H), 1.87-1.70 (m, 17H), 1.57 (d,  $J=13.2\text{Hz}$ , 10H), 1.42 (d,  $J=12.6\text{Hz}$ , 4H), 1.11 (s, 6H), 1.05 (tt,  $J=12.5, 3.3\text{Hz}$ , 3H), 0.95 (tt,  $J=13.0, 3.7\text{Hz}$ , 6H)。

[0214]  $^{31}\text{P}$  NMR (202MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  -20.82。

[0215]  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  178.46 (d,  $J=58.2\text{Hz}$ ), 133.93 (d,  $J=16.2\text{Hz}$ ), 132.11

(d, J=18.2Hz), 128.67 (d, J=6.0Hz), 128.35, 58.09 (d, J=16.3Hz), 45.50, 35.23, 25.75, 25.61。

[0216] 合成MCI-2



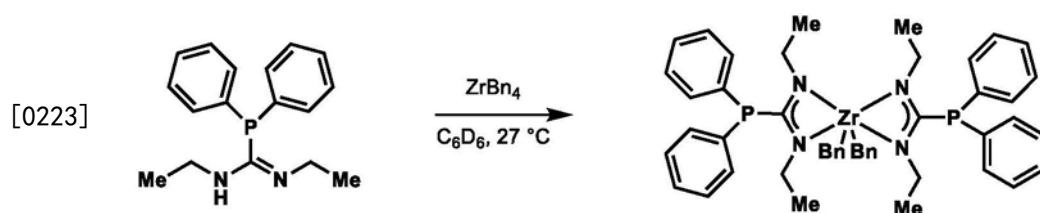
[0218] 在氮气填充的手套箱中,向HfCl<sub>4</sub> (20.4mg, 0.0637mmol, 1.00当量) 在甲苯 (1.0mL) 中的搅拌 (300rpm) 悬浮液中添加MeMgBr (0.17mL, 0.5095mmol, 8.00当量, 在Et<sub>2</sub>O中3.0M)。30秒后,添加磷酰基胍 (50.0mg, 0.1274mmol, 2.00当量) 在甲苯 (1.0mL) 中的溶液。用甲苯 (0.5mL) 冲洗小瓶的侧面,并将得到的浅黄色悬浮液搅拌4小时,然后通过0.45μm过滤器过滤混合物,用PhMe冲洗 (3×1.0mL) 原始反应容器,浓缩,悬浮于己烷 (1.5mL) 中,并浓缩。将混合物悬浮在己烷 (1.5mL) 中并再浓缩两次,然后悬浮在甲苯 (1.0mL, 冲洗3×1.0mL) 中,通过0.45μm过滤器过滤,并浓缩。将任何残留的Mg盐进一步用己烷研磨 (3×1.5mL, 并在每次添加后浓缩),然后悬浮在甲苯 (1.0mL, 冲洗3×1.0mL) 中,通过0.2μm过滤器过滤,并浓缩,得到催化剂MCI-2,为浅黄色固体 (70.1mg, 0.0608mmol, 86%)。

[0219] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ7.67 (ddt, J=8.4, 7.5, 1.3Hz, 8H), 7.11-7.06 (m, 8H), 7.01-6.96 (m, 4H), 4.09 (td, J=10.7, 5.5Hz, 4H), 1.88-1.69 (m, 16H), 1.57 (d, J=13.1Hz, 8H), 1.42 (d, J=13.1Hz, 8H), 1.13-1.01 (m, 4H), 0.99-0.88 (m, 4H), 0.83 (s, 6H)。

[0220] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ177.70 (d, J=57.5Hz), 134.20-133.50 (m), 132.20 (d, J=18.2Hz), 128.67 (d, J=5.7Hz), 128.44, 57.97 (d, J=17.0Hz), 50.62, 35.33, 25.75, 25.56。

[0221] <sup>31</sup>P NMR (202MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ-20.58。

[0222] 合成MCI-3



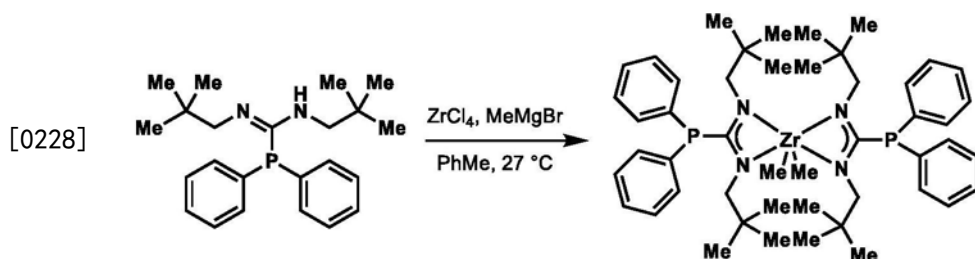
[0224] 在27°C下在氮气填充的手套箱中,向磷酰基胍 (45.4mg, 0.1597mmol, 2.00当量) 在C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5mL) 中的搅拌 (300rpm) 溶液中添加ZrBn<sub>4</sub> (36.4mg, 0.0798mmol, 1.00当量) 在C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5mL) 中的溶液。2小时后,将金棕色油状物通过0.45μm亚微米过滤器过滤,用甲苯冲洗 (3×1.0mL),浓缩,得到催化剂MCI-3,为金黄色固体 (67.0mg, 0.0796mmol, 100%)。

[0225] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ7.48-7.43 (m, 7H), 7.38-7.35 (m, 4H), 7.33-7.28 (m, 4H), 7.11-6.95 (m, 15H), 3.32 (qd, J=7.2, 2.0Hz, 8H), 2.49 (s, 4H), 0.79-0.74 (m, 12H)。

[0226] <sup>31</sup>P NMR (202MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ-20.11。

[0227] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ180.29 (d, J=58.1Hz), 145.39, 134.13, 133.34, 133.13

(d,  $J=19.1\text{Hz}$ ), 128.91, 128.72, 128.66 (d,  $J=6.6\text{Hz}$ ), 121.21, 72.78, 43.63 (d,  $J=15.4\text{Hz}$ ), 17.02。



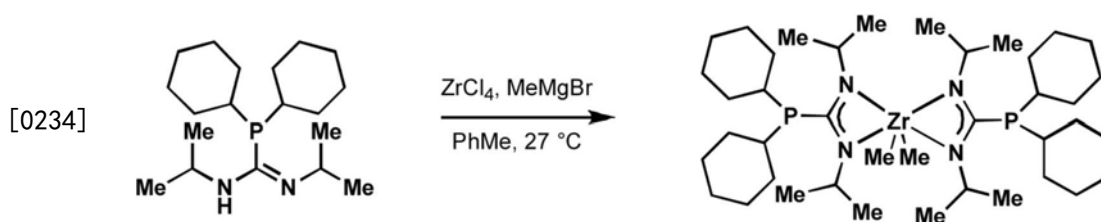
[0229] 在27℃下在氮气填充的手套箱中,向 $\text{ZrCl}_4$  (15.8mg, 0.0679mmol, 1.00当量) 在甲苯 (0.5mL) 中的搅拌 (300rpm) 悬浮液中添加 $\text{MeMgBr}$  (0.18mL, 0.5427mmol, 8.00当量, 在 $\text{Et}_2\text{O}$ 中3.0M)。15秒后,添加磷酰基胍 (50.0mg, 0.1357mmol, 2.00当量) 在甲苯 (0.5mL) 中的溶液。20小时后,将深棕色混合物通过0.45 $\mu\text{m}$ 亚微米过滤器 (用甲苯冲洗 $3 \times 1.0\text{mL}$ ) 过滤,浓缩,悬浮在己烷 (3.0mL) 中,浓缩,再重复2次,悬浮在甲苯 (1.5mL), 通过0.45 $\mu\text{m}$ 亚微米过滤器过滤 (用甲苯冲洗 $3 \times 1.5\text{mL}$ ), 并浓缩。将该整个过程再重复两次以研磨/除去任何残留的镁盐,并且在浓缩后,NMR显示出SM、双-[2,1]催化剂和不需要的单-[2,1]催化剂的混合物。将浅金色粘性泡沫溶解在甲苯 (0.5mL) 和己烷 (5mL) 中,并在溶液顶部缓慢分层。将双层快速置于冰箱 (-30℃) 中,不破坏48小时,然后将浅黄色固体从溶液中结晶出来。将液体通过0.45 $\mu\text{m}$ 亚微米过滤器快速冷倾析/过滤,将剩余的固体用冷己烷洗涤 ( $3 \times 1\text{mL}$ ), 过滤,将过滤器中的残留固体溶解在甲苯 (3mL) 中,与从重结晶中留下的残留固体合并,并浓缩,得到双-[2,1]催化剂MCI-16,为浅金黄色固体 (10.8mg, 0.0126mmol, 19%)。N.

[0230]  $^1\text{H}$  NMR (500MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  7.69-7.63 (m, 8H), 7.08-7.03 (m, 8H), 7.01-6.95 (m, 4H), 3.67 (s, 8H), 0.99 (s, 6H), 0.93 (s, 36H)。

[0231]  $^{31}\text{P}$  NMR (202MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  -23.10。

[0232]  $^{13}\text{C}$  NMR (126MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$  175.62 (d,  $J=60.9\text{Hz}$ ), 133.94 (d,  $J=15.7\text{Hz}$ ), 133.55 (d,  $J=20.0\text{Hz}$ ), 128.72 (d,  $J=2.8\text{Hz}$ ), 128.68, 60.59 (d,  $J=17.2\text{Hz}$ ), 48.38, 33.49, 28.12。

[0233] 合成MCI-9



[0235] 在27℃下在氮气填充的手套箱中,向 $\text{ZrCl}_4$  (10.8mg, 0.0463mmol, 1.00当量) 在无水脱氧PhMe (1.0mL) 中的搅拌 (500rpm) 悬浮液中添加 $\text{MeMgBr}$  (0.10mL, 0.3006mmol, 6.50当量, 在 $\text{Et}_2\text{O}$ 中未滴定的3.0M)。10秒后,将磷杂胍 (30.0mg, 0.0925mmol, 2.00当量) 在PhMe (0.5mL) 中的溶液添加到现在的深棕色悬浮液中。20小时后,将混合物通过0.45 $\mu\text{m}$  PTFE亚微米过滤器过滤,用PhMe冲洗 ( $3 \times 1\text{mL}$ ), 浓缩,悬浮在己烷 (5mL) 中,浓缩,再重复3次,然后悬浮在PhMe (3mL) 中,通过0.45 $\mu\text{m}$  PTFE过滤器过滤,用PhMe冲洗 ( $3 \times 1\text{mL}$ ), 并浓缩。将浅黄色固体悬浮在己烷 (5mL) 中,浓缩,再重复3次,然后悬浮在PhMe (3mL) 中,通过0.20 $\mu\text{m}$  PTFE亚微米过滤器过滤,并浓缩,得到催化剂,为浅黄色固体 (32.1mg, 0.0417mmol, 90%, 通过

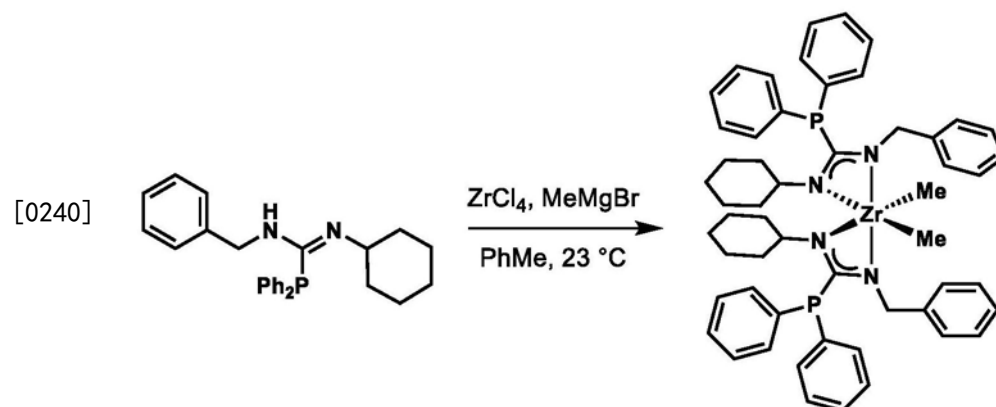
$^1\text{H-NMR}$ , 90% 纯)。NMR显示产物纯度约为90%，起始材料是残留杂质。尝试使用研磨或从己烷、戊烷、 $\text{Me}_4\text{Si}$ 、 $\text{PhMe}$ 或苯中重结晶来除去游离配体由于配体和催化剂在这些溶剂中的高溶解度而失败。

[0236]  $^1\text{H NMR}$  (500MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$ 4.81 (m, 2H), 4.02 (m, 2H), 2.25 (m, 4H), 2.14 (m, 4H), 1.79 (br d,  $J=12.5\text{Hz}$ , 4H), 1.76-1.68 (m, 4H), 1.69-1.61 (m, 4H), 1.55 (dd,  $J=11.0, 3.8\text{Hz}$ , 4H), 1.48-1.34 (m, 34H), 1.27 (t,  $J=12.0\text{Hz}$ , 2H), 1.23-1.09 (m, 8H), 0.93 (s, 6H)。

[0237]  $^{31}\text{P NMR}$  (202MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$ -6.82。

[0238]  $^{13}\text{C NMR}$  (126MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$ 182.82 (d,  $J=59.0\text{Hz}$ ), 49.59, 44.42, 35.53 (d,  $J=17.3\text{Hz}$ ), 32.86 (d,  $J=23.0\text{Hz}$ ), 31.48 (d,  $J=11.9\text{Hz}$ ), 26.67, 26.58 (d,  $J=5.5\text{Hz}$ ), 26.08, 25.00。

[0239] 合成MCI-10



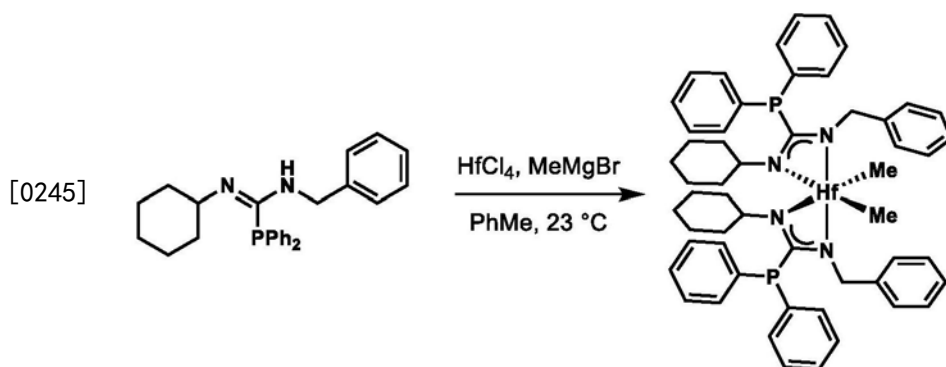
[0241] 向 $\text{ZrCl}_4$  (14.5mg, 0.0624mmol, 1.00当量) 在无水脱氧 $\text{PhMe}$  (0.2mL) 中的搅拌的 (300rpm) 浅黄色非均相混合物中添加 $\text{MeMgBr}$  (0.12mL 0.3745mmol, 6.00当量, 在 $\text{Et}_2\text{O}$ 中未滴定的3.0M)。搅拌10秒后, 以快速逐滴的方式将磷杂胍配体 (25.0mg, 0.0624mmol, 1.00当量) 在 $\text{PhMe}$  (0.87mL) 中的溶液添加到现在的深棕色混合物中。搅拌2小时后, 将混合物通过0.45 $\mu\text{m}$ 亚微米PTFE过滤器过滤, 用无水脱氧苯冲洗 ( $3 \times 3\text{mL}$ ), 浓缩, 悬浮在己烷 (3mL) 中, 浓缩, 再重复3次以除去残留的 $\text{Et}_2\text{O}$ 和研磨镁盐, 将得到的浅黄色固体混合物悬浮在苯 (5mL) 中, 剧烈搅拌 (1000rpm) 2分钟, 通过0.45 $\mu\text{m}$ 亚微米PTFE过滤器过滤, 用无水脱氧苯冲洗 ( $3 \times 3\text{mL}$ ), 浓缩, 悬浮于己烷 (3mL) 中, 浓缩, 再重复3次以除去残留的 $\text{Et}_2\text{O}$ 和研磨镁盐, 将得到的浅黄色固体混合物悬浮在己烷 (5mL) 中, 剧烈搅拌 (1000rpm) 2分钟, 通过0.45 $\mu\text{m}$ 亚微米PTFE过滤器过滤, 用无水脱氧己烷冲洗 ( $3 \times 3\text{mL}$ ), 并浓缩, 得到灰白色无定形泡沫。将残留的剩余白色固体溶解在苯 (3mL) 中, 通过相同的0.45 $\mu\text{m}$ 亚微米PTFE过滤器过滤, 用苯冲洗 ( $3 \times 3\text{mL}$ ), 并浓缩, 得到MCI-10 (23.3mg, 0.0253mmol, 81%)。

[0242]  $^1\text{H NMR}$  (400MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$ 7.54-7.49 (m, 8H), 7.29-7.26 (m, 4H), 7.07-7.01 (m, 4H), 6.99-6.88 (m, 14H), 5.01 (d,  $J=2.8\text{Hz}$ , 4H), 3.59 (ddt,  $J=10.9, 7.1, 3.6\text{Hz}$ , 2H), 1.59-1.35 (m, 12H), 1.32-0.92 (m, 4H), 0.89 (s, 6H), 0.87-0.72 (m, 4H)。

[0243]  $^{31}\text{P NMR}$  (162MHz, 苯- $\text{d}_6$ )  $\delta$ -19.67。

[0244] 合成MCI-11





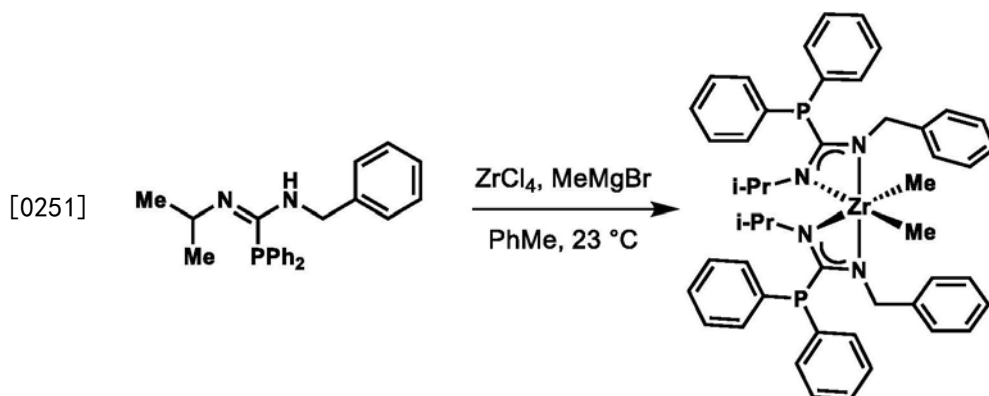
[0246] 在23℃下在氮气填充的手套箱中,向HfCl<sub>4</sub> (8.7mg, 0.0272mmol, 1.00当量) 在无水脱氧PhMe (0.5mL) 中的浅黄色非均相混合物中添加MeMgBr (75.0μL, 0.2178mmol, 8.00当量), 在Et<sub>2</sub>O中未滴定的3.0M) 溶液。搅拌 (300rpm) 10秒后, 以快速逐滴的方式添加磷杂胍 (21.8mg, 0.0544mmol, 2.00当量) 在PhMe (1.0mL) 中的溶液。搅拌 (400rpm) 2小时后, 将深金黄色非均相混合物用无水脱氧己烷 (3mL) 稀释, 剧烈搅拌 (1000rpm) 2分钟, 通过0.45μm亚微米PTFE过滤器过滤, 用己烷冲洗 (3×3mL), 浓缩, 悬浮在己烷 (3mL) 中, 浓缩, 将该悬浮/浓缩过程再重复3次以除去残留的Et<sub>2</sub>O和研磨镁盐, 将得到的浅黄色混合物悬浮在己烷中 (3mL), 剧烈搅拌 (1000rpm) 1分钟, 通过0.45μm亚微米PTFE过滤器过滤, 用己烷冲洗 (3×3mL), 浓缩, 并将该浓缩/过滤过程再重复1次以得到铪磷杂胍预催化剂MCI-11 (11.0mg, 0.0109mmol, 40%), 为白色无定形泡沫。NMR表明纯产物。

[0247] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ 7.52-7.46 (m, 9H), 7.32-7.27 (m, 5H), 7.10 (d, J=1.3Hz, 5H), 7.06-7.01 (m, 5H), 7.00-6.86 (m, 16H), 5.05 (d, J=2.8Hz, 4H), 3.79-3.68 (m, 2H), 1.79-0.69 (m, 16H), 0.65 (s, 6H)。

[0248] <sup>31</sup>P NMR (162MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ -18.98。

[0249] <sup>13</sup>C NMR (101MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ 180.51 (d, J=58.7Hz), 141.96, 133.00 (d, J=14.4Hz), 132.66 (d, J=19.1Hz), 128.60, 128.54, 128.16, 127.76, 127.51, 126.03, 57.14 (d, J=9.2Hz), 53.00 (d, J=20.8Hz), 35.34, 25.55, 25.52。

[0250] 合成MCI-12



[0252] 在23℃下在氮气填充的手套箱中,向ZrCl<sub>4</sub> (8.4mg, 0.0361mmol, 1.00当量) 在无水脱氧PhMe (0.5mL) 中的浅黄色非均相混合物中添加MeMgBr (80.0μL, 0.2347mmol, 6.50当量), 在Et<sub>2</sub>O中未滴定的3.0M) 溶液。搅拌 (300rpm) 10秒后, 以快速逐滴的方式添加磷杂胍 (26.0mg, 0.0721mmol, 2.00当量) 在PhMe (1.0mL) 中的溶液。搅拌 (500rpm) 3小时后, 将深金

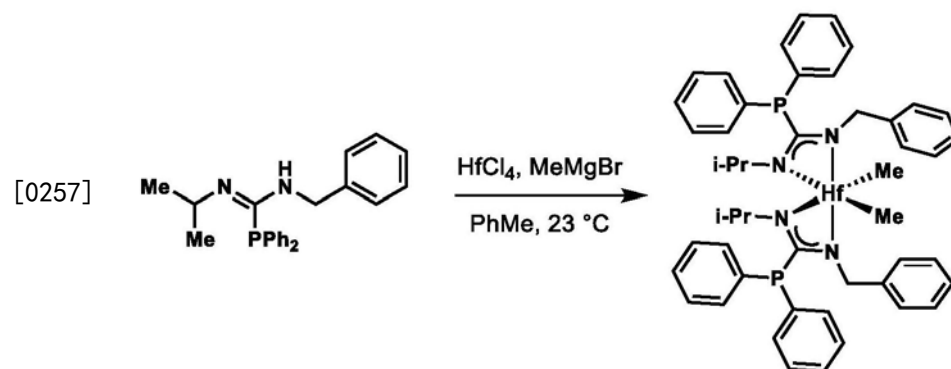
棕色非均相混合物用无水脱氧己烷 (3mL) 稀释, 剧烈搅拌 (1000rpm) 2分钟, 通过0.45 $\mu$ m亚微米PTFE过滤器过滤, 用己烷冲洗 (3 $\times$ 3mL), 浓缩, 悬浮在己烷 (3mL) 中, 浓缩, 将该悬浮/浓缩过程再重复3次以除去残留的Et<sub>2</sub>O和研磨镁盐, 将得到的浅黄色混合物悬浮在己烷中 (3mL), 剧烈搅拌 (1000rpm) 1分钟, 通过0.45 $\mu$ m亚微米PTFE过滤器过滤, 用己烷冲洗 (3 $\times$ 3mL), 浓缩, 并将该浓缩/过滤过程再重复1次, 以得到钪磷杂胍预催化剂MCI-12 (26.4mg, 0.0314mmol, 87%), 为金棕色泡沫。NMR产物具有痕量杂质。

[0253] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$ 7.53-7.46 (m, 9H), 7.23-7.19 (m, 4H), 7.04 (t, J=7.6Hz, 5H), 6.98-6.89 (m, 12H), 4.93-4.83 (m, 4H), 4.17 (pd, J=6.4, 4.5Hz, 2H), 1.02 (d, J=6.3Hz, 12H), 0.89 (s, 6H)。

[0254] <sup>31</sup>P NMR (202MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$ -19.83。

[0255] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$ 180.41 (d, J=59.2Hz), 141.98, 132.96 (d, J=14.3Hz), 132.61 (d, J=18.9Hz), 128.61 (d, J=6.6Hz), 128.51, 128.17, 127.93, 127.74, 127.31, 125.97, 53.14 (d, J=16.5Hz), 49.64 (d, J=14.9Hz), 47.38, 24.62。

[0256] 合成MCI-13



[0258] 在23 $^{\circ}$ C下在氮气填充的手套箱中, 向HfCl<sub>4</sub> (8.9mg, 0.0277mmol, 1.00当量) 在无水脱氧PhMe (0.5mL) 中的浅黄色非均相混合物中添加MeMgBr (60.0 $\mu$ L, 0.1803mmol, 6.50当量, 在Et<sub>2</sub>O中未滴定的3.0M) 溶液。搅拌 (300rpm) 10秒后, 以快速逐滴的方式添加磷杂胍 (20.0mg, 0.0555mmol, 2.00当量) 在PhMe (1.0mL) 中的溶液。搅拌 (400rpm) 2小时后, 将深金黄色非均相混合物用无水脱氧己烷 (3mL) 稀释, 剧烈搅拌 (1000rpm) 2分钟, 通过0.45 $\mu$ m亚微米PTFE过滤器过滤, 用Ph-H/己烷冲洗 (3 $\times$ 5mL, 1:1), 浓缩, 悬浮在己烷 (3mL) 中, 浓缩, 将该悬浮/浓缩过程重复3次以除去残留的Et<sub>2</sub>O和研磨镁盐, 将得到的浅黄色混合物悬浮在PhH/己烷 (5mL, 1:1) 中, 剧烈搅拌 (1000rpm) 1分钟, 通过0.45 $\mu$ m亚微米PTFE过滤器过滤, 用Ph-H/己烷冲洗 (3 $\times$ 3mL, 1:1), 浓缩, 并将该浓缩/过滤过程再重复1次, 得到钪磷杂胍预催化剂MCI-13 (25.0mg, 0.0269mmol, 97%), 为浅黄色无定形泡沫。NMR表明纯产物。

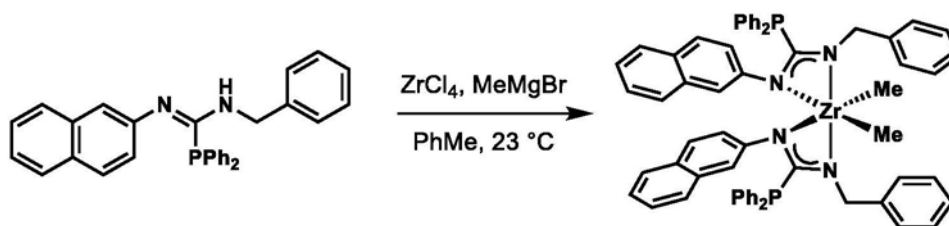
[0259] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$ 7.48-7.43 (m, 7H), 7.26-7.22 (m, 4H), 7.03 (dd, J=8.4, 6.8Hz, 4H), 6.98-6.88 (m, 12H), 5.00-4.90 (m, 4H), 4.30 (pd, J=6.4, 4.4Hz, 2H), 1.02 (d, J=6.3Hz, 12H), 0.65 (s, 6H)。

[0260] <sup>31</sup>P NMR (202MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$ -18.98。

[0261] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$ 180.48 (d, J=58.4Hz), 141.90, 132.77 (d, J=14.2Hz), 132.68 (d, J=19.0Hz), 128.61, 128.56, 127.73, 127.54, 127.32, 125.99, 52.91, 52.77, 49.46 (d, J=13.3Hz), 24.55。

## [0262] 合成MCI-14

[0263]



[0264] 在23°C下在氮气填充的手套箱中,向ZrCl<sub>4</sub> (21.9mg, 0.0940mmol, 1.00当量) 在无水脱氧PhMe (1.0mL) 中的浅黄色非均相混合物中添加MeMgBr (0.20mL, 0.6110mmol, 6.50当量, 在Et<sub>2</sub>O中未滴定的3.0M) 溶液。搅拌 (300rpm) 10秒后,以快速逐滴的方式添加磷杂胍 (83.6mg, 0.1881mmol, 2.00当量) 在PhMe (2.0mL) 中的溶液。搅拌 (500rpm) 2小时后,将深金棕色非均相混合物用无水脱氧己烷 (3mL) 稀释,剧烈搅拌 (1000rpm) 2分钟,通过0.45μm亚微米PTFE过滤器过滤,用己烷冲洗 (3×3mL),浓缩,悬浮在己烷 (3mL) 中,浓缩,将该悬浮/浓缩过程再重复3次以除去残留的Et<sub>2</sub>O和研磨镁盐,将得到的浅黄色混合物悬浮在己烷中 (3mL),剧烈搅拌 (1000rpm) 1分钟,通过0.45μm亚微米PTFE过滤器过滤,用己烷冲洗 (3×3mL),浓缩,并将该浓缩/过滤过程再重复1次,得到锆磷杂胍预催化剂MCI-14 (66.0mg, 0.0653mmol, 69%),为金棕色固体。NMR表明产物含有旋转异构体以及作为次要物质的不同预催化剂物种和己烷。

[0265] 以下仅列出主要化学位移:

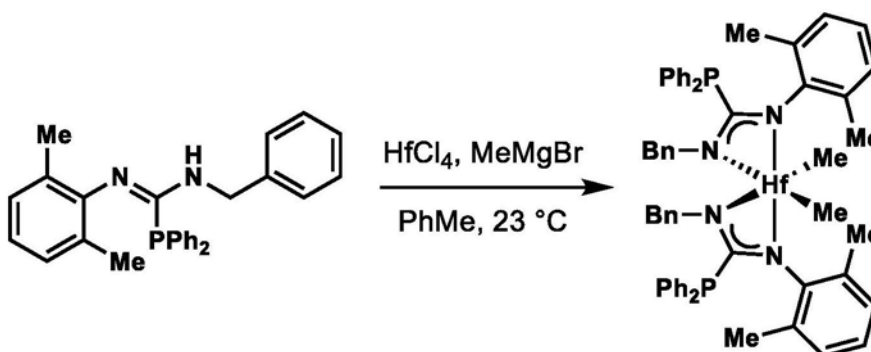
[0266] <sup>1</sup>H NMR (400MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ7.46-7.40 (m, 2H), 7.30-7.22 (m, 10H), 7.22-7.16 (m, 4H), 7.16-7.13 (m, 4H), 7.13-7.10 (m, 8H), 7.05 (ddt, J=10.7, 6.1, 2.2Hz, 4H), 6.89 (dd, J=5.0, 2.0Hz, 1H), 6.72-6.63 (m, 10H), 6.56 (td, J=7.4, 1.7Hz, 1H), 4.63 (d, J=2.1Hz, 4H), 0.96 (s, 6H)。

[0267] <sup>31</sup>P NMR (162MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ-10.11。

[0268] <sup>13</sup>C NMR (101MHz, 苯-d<sub>6</sub>) δ180.99 (d, J=58.9Hz), 145.17, 144.36 (d, J=3.2Hz), 141.23, 140.54, 133.73 (d, J=7.6Hz), 133.49, 133.33 (d, J=20.1Hz), 132.61 (d, J=11.5Hz), 130.64, 130.61, 128.43, 128.24, 128.16, 128.09, 127.52, 127.29, 127.20, 126.47, 125.75, 125.48, 124.08, 121.91, 121.89, 53.20 (d, J=12.4Hz), 50.96。

## [0269] 合成MCI-15

[0270]



[0271] 在23°C下在氮气填充的手套箱中,向HfCl<sub>4</sub> (15.7mg, 0.0488mmol, 2.00当量) 在无水脱氧PhMe (0.5mL) 中的浅黄色非均相混合物中添加MeMgBr (80.0μL, 0.2440mmol, 10.00当量, 在Et<sub>2</sub>O中未滴定的3.0M) 溶液。搅拌 (300rpm) 20秒后,以快速逐滴的方式添加磷杂胍

(10.3mg, 0.0244mmol, 1.00当量) 在PhMe (1.5mL) 中的溶液。搅拌 (500rpm) 2小时后, 将深金棕色非均相混合物用无水脱氧己烷 (5mL) 稀释, 剧烈搅拌 (1000rpm) 2分钟, 通过0.45 $\mu$ m亚微米PTFE过滤器过滤, 用PhMe-己烷冲洗 (3 $\times$ 5mL, 2:1), 浓缩, 悬浮在己烷 (3mL) 中, 浓缩, 将该悬浮/浓缩过程再重复3次以除去残留的Et<sub>2</sub>O和研磨镁盐, 得到的浅黄色混合物悬浮于PhMe-己烷 (5mL, 2:1) 中, 剧烈搅拌 (1000rpm) 1分钟, 通过0.45 $\mu$ m亚微米PTFE过滤器过滤, 用PhMe-己烷冲洗 (3 $\times$ 5mL, 2:1), 浓缩, 并将该浓缩/过滤过程再重复1次, 得到钪磷杂胍预催化剂MCI-15 (17.2mg, 0.0217mmol, 89%, ~90%纯), 为金黄色泡沫。NMR表明产物纯度约为90%, 含有少量杂质。

[0272] <sup>1</sup>H NMR (500MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$ 7.36-7.28 (m, 11H), 7.17 (d, J=7.6Hz, 4H), 7.08 (d, J=7.6Hz, 4H), 7.02 (t, J=7.3Hz, 2H), 6.82 (ddd, J=4.7, 2.6, 1.5Hz, 9H), 6.74 (s, 6H), 4.68 (s, 4H), 2.16 (s, 12H), 0.54 (s, 6H)。

[0273] <sup>31</sup>P NMR (202MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$ -7.28。

[0274] <sup>13</sup>C NMR (126MHz, 苯-d<sub>6</sub>)  $\delta$ 183.54 (d, J=61.0Hz), 144.27 (d, J=5.7Hz), 140.63, 134.07 (d, J=21.2Hz), 133.78, 132.48 (d, J=11.7Hz), 128.96, 128.32, 128.26, 128.17, 127.93, 127.06, 126.25, 124.72, 57.40, 52.17 (d, J=4.5Hz), 19.76, 19.72。

[0275] 除非另有说明, 否则所有溶剂和试剂均从商业来源获得并按原样使用。无水甲苯、己烷、四氢呋喃和乙醚经由通过活化的氧化铝来纯化, 并且在一些情况下经由通过Q-5反应物来纯化。用于在氮气填充的手套箱中进行的实验的溶剂通过在活化的4 $\text{\AA}$ 分子筛上储存而进一步干燥。用于湿度敏感反应的玻璃器皿在使用前在烘箱中干燥过夜。在Varian 400-MR和VNMRS-500光谱仪上记录NMR光谱。使用与Waters 2424 ELS检测器、Waters 2998 PDA检测器和Waters 3100 ESI质量检测器连接的Waters e2695分离模块进行LC-MS分析。LC-MS分离在XBridge C18 3.5 $\mu$ m 2.1 $\times$ 50mm柱上进行, 使用5:95至100:0的乙腈与水梯度, 使用0.1%甲酸作为电离剂。使用与带有电喷雾电离的Agilent 6230 TOF质谱仪连接的带有Zorbax Eclipse Plus C18 1.8 $\mu$ m 2.1 $\times$ 50mm柱的Agilent 1290 Infinity LC进行HRMS分析。<sup>1</sup>H NMR数据报告如下: 化学位移 (多重性 (br=宽, s=单峰, d=双峰, t=三重峰, q=四重峰, p=五重峰, sex=六重峰, sept=九重峰和m=多重峰), 积分和分配)。<sup>1</sup>H NMR数据的化学位移用从内部四甲基硅烷 (TMS,  $\delta$ 标度) 向低场移动的ppm报告, 使用氘代溶剂中的残留质子作为参考。<sup>13</sup>C NMR数据用<sup>1</sup>H去耦测定, 并且相对于使用氘代溶剂中的残留碳作为参考, 化学位移以从四甲基硅烷 (TMS,  $\delta$ 标度) 向低场移动的ppm报告。

[0276] PPR筛选实验的一般程序

[0277] 聚烯烃催化筛选在高通量平行聚合反应器 (PPR) 系统中进行。PPR系统由在惰性气氛手套箱中的48个单元 (6 $\times$ 8矩阵) 反应器阵列构成。每个单元配备有玻璃插入物, 其内部工作液体积约为5mL。每个单元具有独立的压力控制, 并以800rpm连续搅拌。除非另有说明, 否则催化剂溶液在甲苯中制备。通过机器人注射器添加所有液体 (即溶剂、1-辛烯、链穿梭剂溶液和催化剂溶液)。通过气体注入入口添加气态试剂 (即乙烯、H<sub>2</sub>)。在每次运行之前, 将反应器加热至80 $^{\circ}$ C, 用乙烯吹扫并排气。

[0278] 添加一部分Isopar-E, 将反应器加热至运行温度, 然后用乙烯加压至适当的psig。然后按以下顺序添加试剂的甲苯溶液: (1) 具有500nmol清除剂MMAO-3A的1-辛烯; (2) 活化剂 (助催化剂-1、助催化剂-2等); (3) 催化剂。

[0279] 每次液体添加用少量Isopar-E追踪,以便在最终添加后,达到5mL的总反应体积。添加催化剂后,PPR软件开始监测每个单元的压力。通过在设定点减去1psi时打开阀门并在压力达到2psi以上时关闭它来通过补充添加乙烯气体来维持压力(在约2-6psig内)。对于运行的持续时间或直至达到吸收或转化要求值,所有压力下降累积记录为乙烯的“吸收”或“转化”,无论哪个先发生。然后通过氩气中在比反应器压力高40-50psi的条件下添加10%一氧化碳持续4分钟来淬灭每个反应。“淬灭时间”越短,催化剂越活跃。为了防止在任何给定的单元中形成过多的聚合物,在达到预定的吸收水平时(对于120°C运行是50psig,对于150°C运行是75psig),淬灭反应。在所有反应器淬灭后,将它们冷却至70°C。然后将它们排气,用氮气吹扫5分钟以除去一氧化碳,并取出管子。然后将聚合物样品在离心蒸发器中在70°C下干燥12小时,称重以确定聚合物产率并进行IR(1-辛烯掺入量)和GPC(分子量)分析。

[0280] SymRAD HT-GPC分析

[0281] 通过在混合Symyx/Dow构建的机器人辅助稀释高温凝胶渗透色谱仪(Sym-RAD-GPC)上的分析来确定分子量数据。通过在160°C下在1,2,4-三氯苯(TCB)中以10mg/mL的浓度加热120分钟来溶解聚合物样品,通过份百万分之300(ppm)的丁基化羟基甲苯(BHT)稳定。然后在紧接注射250 $\mu$ L等分试样的样品之前将每个样品稀释至1mg/mL。GPC配备有两个Polymer Labs PLgel 10 $\mu$ m MIXED-B柱(300 $\times$ 10mm),在160°C下流速为2.0mL/分钟。使用PolyChar IR4检测器以浓缩模式进行样品检测。使用窄聚苯乙烯(PS)标准品的常规校准,在该温度下使用TCB中PS和PE的已知马克霍温(Mark-Houwink)系数将表观单位调节至均聚聚乙烯(PE)。

[0282] 1-辛烯掺入量IR分析

[0283] 用于HT-GPC分析的样品的运行先于IR分析。使用48孔HT硅晶片沉积和分析样品的1-辛烯掺入量。对于该过程,样品所经受的所有额外热量为160°C,持续时间小于或等于210分钟;必须重新加热样品以除去磁性GPC搅拌棒,并在J-KEM Scientific加热的机器人振动器上用玻璃棒搅拌棒摇动。然后在使用Tecan MiniPrep 75沉积站加热的同时沉积样品,并且在160°C下在氮气吹扫下将1,2,4-三氯苯从沉积的晶片孔中蒸发掉。使用NEXUS 670 E.S.P.FT-IR在HT硅晶片上进行1-辛烯的分析。

[0284] 分批反应器聚合程序

[0285] 分批反应器聚合在2L Parr™分批反应器中进行。反应器通过电加热套加热,并且通过含有冷却水的内部蜿蜒的冷却盘管冷却。反应器和加热/冷却系统都是通过Camile™ TG过程计算机控制和监测。反应器底部装配有倾泄阀,其将反应器内含物排空到预填充有催化剂灭活溶液(通常5mL Irgafos/Irganox/甲苯混合物)的不锈钢倾泄锅中。将倾泄锅排放到30加仑的排污罐中,锅和罐都用氮气吹扫。用于聚合或催化剂制备的所有溶剂都运行通过溶剂纯化柱以除去任何可能影响聚合的杂质。使1-辛烯和IsoparE通过2个柱,第一个含有A2氧化铝,第二个含有Q5。使乙烯通过2个柱,第一个含有A204氧化铝和4 $\text{Å}$  摩尔筛,第二个含有Q5反应物。使用于转移的N<sub>2</sub>通过含有A204氧化铝、4 $\text{Å}$  摩尔筛和Q5的单个柱。

[0286] 根据反应器负载,首先从可能含有IsoparE溶剂和/或1-辛烯的粒化槽装载反应器。通过使用安装有粒化槽的实验室天平将粒化槽填充到负载设定点。在添加液态进料之后,将反应器加热到聚合温度设定点。如果使用乙烯,在处于维持反应压力设定点的反应温

度时将其添加到反应器中。乙烯添加量通过微运动流量计来监测。

[0287] 将催化剂和活化剂与适当量的纯化甲苯混合,以获得摩尔浓度溶液。在惰性手套箱中处理催化剂和活化剂,将其抽取到注射器中并且加压转移到催化剂粒化槽中。随后用甲苯冲洗3次,每次5mL。在添加催化剂后立刻开始运行计时器。如果使用乙烯,随后通过Camile添加乙烯以维持反应器中的反应压力设定点。这些聚合运行10分钟,然后停止搅拌器并打开底部倾泻阀以将反应器内容物排空到倾泻锅中。将倾泄锅内容物倒入置于实验室通风橱中的托盘中,实验室通风橱中蒸发掉溶剂过夜。然后将含有剩余聚合物的托盘转移到真空烘箱中,在此将其在真空下加热到140°C以除去任何剩余溶剂。在托盘冷却到环境温度之后,出于产量/效率称重聚合物,并进行聚合物测试。

[0288] 链转移活性

[0289] 除了活性和 $M_w$ 之外,了解新催化剂的链转移能力是陶氏新聚烯烃催化剂系列开发的一个关键方面。催化剂的链转移能力最初通过运行其中改变链穿梭剂(CSA)水平以观察穿梭催化剂预期的分子量下降和PDI变窄的活动来评估。由具有成为良好链穿梭剂的潜力的催化剂产生的聚合物的分子量对CSA的添加比由较差的穿梭催化剂产生的聚合物分子量更敏感。梅奥(Mayo)方程(方程1)描述了链转移剂是如何从在不存在链转移剂的情况下的天然数均链长( $\overline{Xn0}$ )减小数均链长( $\overline{Xn}$ )。方程2将链穿梭常数Ca定义为链转移和传播速率常数的比率。通过假设绝大多数链增长通过乙烯插入而非共聚单体掺入发生,方程3描述了聚合的预期 $M_n$ 。 $M_{n0}$ 是在没有链穿梭剂的情况下催化剂的天然分子量, $M_n$ 是在有链穿梭剂的情况下观察到的分子量(在没有链穿梭剂的情况下 $M_n=M_{n0}$ )。我们强调方程3忽略了共聚单体掺入引起的链增长的贡献,因此它仅适用于差掺入的催化剂,如催化剂MCI-4、MCI-5、MCI-9、MCI-10和MCI-12。

$$[0290] \quad \frac{1}{\overline{Xn}} = \frac{1}{\overline{Xn0}} + \frac{k_{tr}[\text{链转移剂}]}{k_p[\text{单体}]} \quad \text{方程 1}$$

$$[0291] \quad Ca = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad \text{方程 2}$$

$$[0292] \quad \frac{1}{M_n} = \frac{1}{M_{n0}} + Ca \frac{[\text{CSA}]}{[\text{乙烯}] \times 28} \quad \text{方程 3}$$

[0293] 为了确定催化剂MCI-4和MCI-5的链穿梭速率,使用0、50和200毫摩尔 $ZnEt_2$ 以及1、2、4、10和15毫摩尔催化剂进行批量活动。所有反应均使用1.2当量的助催化剂-1作为活化剂。在120°C和150°C下,在76至136psi的压力下,使用11.1或12.1g乙烯,56g或57g 1-辛烯,和528g或555g IsoparE进行批量活动。使用方程3计算每次运行的 $M_n$ ,使用Microsoft Excel求解器拟合Ca和 $M_{n0}$ 值,以最小化所有用特定催化剂的运行的拟合和实验分子量数据之间的平方偏差。催化剂MCI-4和MCI-5的 $M_n$ 对[CSA]的图显示在图2中,包括显示根据Ca的最佳拟合值的 $M_n$ 对[CSA]的预期依赖性的线。该特定分析未证实MCI-4和MCI-5发生链穿梭所需的可逆链转移。然而,随着CSA量从0增加到50毫摩尔,PDI的降低是催化剂MCI-4和MCI-5可以与二乙基锌进行可逆链转移而不是不可逆的链转移的有希望的证据。

[0294] 如前面段落中所述,下表中的催化剂在单一反应器系统中使用聚合条件单独反应。反应条件和所得聚合物的性质列于表1、2、3和4中。

[0295] 表1:分批聚合数据

[0296]

催化剂		温度 (°C)	辛烯 (g)	放热 (°C)	乙烯 (g)		产量 (g)	效率 (g 聚合物/ g 金属)	Tm (°C)	Mw	Mw/Mn	辛烯 mol%
名称	μmol				初始	添加						
MCI-4	1	120	300	2.6	46.1	12.6	19.8	217,048	132.831	357,591	2.186	1
	2.75	150	300	3.0	43.1	16.4	17.7	70,556	128.847	84,994	2.544	0.5
MCI-7	1	120	300	1.6	46.1	3.3	6.8	74,542	125.98	248,051	2.133	0.7
	2.75	150	300	0.6	43.1	1.8	3.9	15,546	122.337	62,772	2.489	1.7
MCI-8	4.5	120	300	1.3	46.1	1.5	4.4	5,478	122.99	63,144	2.250	0.8
	15	150	300	0.7	43.1	3.2	4.6	1,718	123.785	14,388	2.773	1.9
MCI-5	1	120	300	2.7	46.1	8.9	15.3	167,719	133.184	421,722	2.504	1.2
	2.75	150	300	3.0	43.1	22.2	23.3	92,878	130.386	100,483	2.316	0.5
MCI-4	4.5	190	300	0.6	44.2	1.6	2.6	6,334	128.137	21,592	3.637	1.4
MCI-5	10	120	56	2.3	11.2	5.1	9.0	9,866	123.099	86,317	2.243	0.7
	10	120	56	2.2	11.2	10.9	16.4	17,978	125.284	19,132	1.533	1.3
MCI-6	5	120	300	1.1	46.1	0.6	4.4	4,930	130.4	115,318	2.57	1.0
	12	120	300	0.6	46.1	1.2	4.7	2,194	131.6	125,443	2.67	1.5

[0297] \*助催化剂-1为1.2当量

[0298] \*\*MMAO-3A为10微摩尔

[0299] \*\*\*反应时间为10分钟

[0300] 表2:分批聚合数据-链转移评估

[0301]

催化剂		温度 (°C)	助催 化剂 -1 μmol	放热 (°C)	DEZ mmol	乙烯 (g)		产量 (g)	效率 (g 聚合 物/ g 金属)	Tm (°C)	Mw	Mw Mn	辛烯 mol%
名称	μmol					初始	添加						
MCI-4	1	120	1.2	2	0	11.1	1.7	5.7	62,484	125.2	439,541	6.69	1
	2	120	2.4	2.7	0	11.1	2.2	6.4	35,078	127.7	125,458	3.29	1.7
	4	120	4.8	1.8	0	11.1	4.6	10.6	29,049	131.0	124,603	2.68	0.5
	4	120	4.8	2.4	50	11.1	10.6	18.4	50,425	131.0	34,301	2.53	0.8
	4	120	4.8	3.1	200	11.1	7.4	13.5	36,997	127.8	19,771	5.80	1.8
	10	150	12	1.7	0	12.1	2.5	4.9	5,371	129.2	33,906	3.12	0.7
	15	150	18	3.8	50	12.1	9.5	1.1	8,843	128.5	26,757	4.96	1.1
	15	150	18	2.1	200	12.1	10.4	14	10,231	125.6	15,942	6.08	2.1
MCI-5	4	120	4.8	3.0	0	11.1	4.7	10.7	29,323	131.9	157,734	2.81	1.7
	4	120	4.8	2.1	50	11.1	9.5	16.8	46,323	132.0	18,979	1.41	0.4
	4	120	4.8	1.8	200	11.1	4.6	9.6	26,309	127.8	3,803	1.61	1.9

[0302] \*在聚合研究期间, H<sub>2</sub>(g) 压力没有变化。

[0303] \*\*反应时间为10分钟

[0304] \*\*\*每个反应批次中有10毫摩尔MMAO-3A

[0305] 表3:分批聚合数据-链转移评估

[0306]

催化剂	助催化剂		温度 CSA		产量	效率	Tm	Mn	Mw	Mw/Mn	辛烯		
名称	微摩尔	名称	微摩尔	(°C)	名称	微摩尔	(g)	(g 聚合物/g 金属)	(°C)		mol %		
MCI-9	1.5	1	1.8	120			19	138,852	115	112,693	263,701	2.3	1.2
MCI-9	2.5	1	3	150			21	92,081	115	30,962	72,172	2.3	0.0
MCI-9	3	1	3.6	150	DEZ	0	11	40,194	118	18,254	42,423	2.3	0.7
MCI-9	4	1	4.8	150	DEZ	95	11	30,146	117	16,590	34,158	2.1	0.5
MCI-9	4	1	4.8	150	DEZ	380	13	35,627	118	13,447	22,968	1.7	0.6
MCI-12	0.10	1	0.12	120			2.0	43,848	130	83,205	1,354,200	16.3	4.1
MCI-12	0.30	1	0.36	150			4.0	146,160	132	92,252	506,104	5.5	4.1
MCI-12	0.30	1	0.36	190			1.0	36,540	129	25,460	133,883	5.3	2.3
MCI-12	0.30	1	0.36	150	DEZ	0	1.2	43,848	134	65,774	216,212	3.3	1.4
MCI-12	0.35	1	0.42	150	DEZ	50	1.5	46,980	133	33,974	99,144	2.9	0.4
MCI-12	0.40	1	0.48	150	DEZ	200	1.1	30,146	132	8,931	31,444	3.5	0.5
MCI-13	0.40	1	0.48	120			1.0	14,006	137.5	104,822	385,021	3.7	0.6
MCI-13	0.60	1	0.72	150			1.0	9,338	132.6	43,265	129,399	3.0	0.6
MCI-14	0.10	1	0.12	120			0.9	98,658	135.5	199,712	827,957	4.2	0.8
MCI-14	0.30	1	0.36	150			1.7	62,118	133.5	98,344	285,413	2.9	0.6
MCI-14	0.50	1	0.6	190			0.8	17,539	127.6	15,047	104,842	7.0	1.7
MCI-14	0.40	1	0.48	150	DEZ	0	1.0	27,405	132.1	38,260	109,646	2.9	0.6
MCI-14	0.45	1	0.54	150	DEZ	50	0.9	21,924	131.3	14,324	47,138	3.3	0.5
MCI-14	0.55	1	0.66	150	DEZ	200	0.6	11,959	129.2	4,681	21,582	4.6	0.8
MCI-15	0.40	1	0.48	120			0.9	12,606	135.1	137,166	369,794	2.7	0.6
MCI-15	0.60	1	0.72	150			0.9	8,404	132.5	23,609	74,572	3.2	0.4
MCI-16	0.10	1	0.12	120			0.9	98,658	132.9	156,018	823,499	5.3	0.7
MCI-16	0.70	1	0.84	150			0.5	14,918	128.3	132,919	775,490	5.8	0.7
MCI-16	0.60	1	0.72	190			0.2	3,654	128.8	51,808	290,422	5.6	1.3

[0307] \*在聚合研究期间, H<sub>2(g)</sub> 压力没有变化。

[0308] \*\*反应时间为10分钟

[0309] \*\*\*每个反应批次中有10毫摩尔MMAO-3A

[0310] 如前所述, 磷杂胍金属-配体络合物的一个特征是作为催化剂, 络合物与二乙基锌 (DEZ) 进行链转移以产生烯烃嵌段共聚物, 并且链转移具有比其它硬链段催化剂更高的效率。

[0311] 表4: PPR聚合数据



[0312]

催化剂		助催化剂		更正的 产量 (mg)	Mn	Mw	Mw/Mn (PDI)	辛烯 mol%	淬灭时间 (秒)
名称	μmol	名称	μmol						
MCI-1	0.1	1	0.15	0.053	22,105	216,370	9.79	4.5	1800.81
	0.1	1	0.15	0.052	26,528	225,247	8.49	4.6	1800.82
	0.1	2	0.5	0.017	-	-	-	-	1800.21
	0.1	2	0.5	0.017	-	-	-	-	1801.02
	0.2	1	0.3	0.051	24,041	119,552	4.97	4.6	1801.05
	0.2	1	0.3	0.035	24,273	97,039	4.0	4.7	1800.90
	0.2	2	1.0	0.021	20,575	47,096	2.29	5.4	1800.52
	0.2	2	1.0	0.014	-	-	-	-	1801.53
	0.1	1	0.15	0.059	24,217	221,291	9.14	4.2	1800.31
	0.1	1	0.15	0.062	17,856	232,445	13.02	4.2	1800.40
	0.2	1	0.3	0.043	24,928	140,547	5.64	4.6	1800.42
	0.2	1	0.3	0.051	23,909	128,976	5.39	4.4	1800.40
	0.1	2	0.5	0.025	3,263	35,367	10.84	4.5	1801.02
	0.2	2	1.0	0.028	2,236	28,418	12.71	4.7	1800.41
MCI-2	0.1	1	0.15	0.058	46,515	157,127	3.38	0.7	428.4
	0.1	1	0.15	0.053	44,842	118,240	2.64	0.6	391.9
	0.2	1	0.3	0.061	44,970	108,364	2.41	0.7	171.81
	0.2	1	0.3	0.056	42,799	100,195	2.34	0.6	198.8
MCI-3	0.1	1	0.15	0.084	45,182	394,860	8.74	3.2	200.7
	0.1	1	0.15	0.076	45,460	449,971	9.9	3.3	201.7
	0.2	1	0.3	0.091	34,685	453,563	13.08	3.0	130.9
	0.2	1	0.3	0.09	54,851	439,217	8.01	3.2	125.1
	0.15	1	0.225	0.05	15,605	175,660	11.26	3.2	1800.8
	0.15	1	0.225	0.048	14,805	168,944	11.41	3.6	1800.3
	0.3	1	0.45	0.075	20,364	210,102	10.32	3.2	1801.51
	0.3	1	0.45	0.071	21,440	215,625	10.06	3.0	180.23

[0313] 先前公开的式I的锆磷杂胍聚合催化剂具有良好的活性,并且在120°C下产生具有高分子量(大于300,000g/mol)和窄多分散性的聚烯烃。对于催化剂MCI-4和MCI-5,这尤其明显。这些特定催化剂还经历与二乙基锌的可逆链转移,这由随着二乙基锌浓度的增加分子量降低指示,并且多分散性指数在较高的二乙基锌负载量下变窄。

[0314] 除非另外指示,否则本说明书和权利要求书中的任何范围的公开内容应理解为包括范围本身并且也包括其中所包含的任何内容以及端点。

[0315] 本领域的技术人员将清楚,在不脱离本所要求保护的的主题的精神和范围的情况下可对本文所述的实施例进行修改和改变。因此,本说明书旨在涵盖本文所描述的各种实施例的修改和改变,前提是这类修改和改变落入所附权利要求书及其等效物的范围内。