

亚乙基桥联双茚锆、铪配合物的合成及催化丙烯选择性齐聚研究: 茚环3-位取代基的影响

李波 周海燕 马海燕* 黄吉玲*

(华东理工大学化学与分子工程学院 金属有机化学研究室 200237)

摘要 设计并合成了 12 个亚乙基桥联双茚类锆、铪配合物 *meso-rac-1*~*7* [*ansa*-C₂H₄-(3-R-4,7-Me₂-C₉H₃)₂MCl₂; M=Zr, R="Bu (*meso-rac-1*), ⁱPr (*meso-2*), CH₂Cy (*meso-rac-3*), Bn (*meso-rac-4*), CH₂C₆H₄(4-CH₃) (*meso-rac-5*); M=Hf, R=CH₂C₆H₄(4-CH₃) (*meso-rac-7*); *ansa*-C₂H₄-{2-Me-3-Bn-5,6-[1,3-(CH₂)₃]C₉H₂}₂ZrCl₂ (*meso-6*)]. 所有配合物均通过了核磁共振(¹H NMR、¹³C NMR)和元素分析(EA)的鉴定, 其中配合物 *rac-1*、*meso-1*、*meso-2*、*meso-4*、*meso-5* 和 *meso-6* 的空间结构进一步通过 X 射线单晶衍射确证. 在助催化剂甲基铝氧烷(MAO)存在下, 茚环 3-位为烷基取代的锆配合物 *meso-rac-1*~*3* 催化丙烯齐聚主要得到分子量为几百至几千的丙烯齐聚物, 活性最高可达 9.73×10⁶ g•mol⁻¹•h⁻¹, 同时表现出较低的 β-Me 消除选择性, 齐聚产物烯丙基端基含量最高为 41.3%. 茚环 3-位为苄基或取代苄基的双茚锆、铪配合物 *meso-rac-4*~*7* 催化丙烯齐聚主要得到丙烯二聚体, 为 1-戊烯、2-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、2,4-二甲基-1-戊烯的混合物. 温度为影响丙烯二聚活性的主要因素, 其中配合物 *rac-4* 在 80 °C 时催化丙烯二聚活性可高达 1.24×10⁶ g•mol⁻¹•h⁻¹. 二聚物的分布受温度及 Al/Zr 比的影响不大. 铪配合物 *rac-7* 表现出较高的 β-Me 消除选择性, 最高可达 60.1%.

关键词 茂金属配合物; 催化剂; 丙烯; 齐聚; 二聚

Synthesis of Ethylene-Bridged Bis(indenyl) Zirconium, Hafnium Complexes and Their Catalytic Behavior on Selective Propylene Oligomerization: the Effect of 3-Substituent on Indenyl Ring

Li, Bo Zhou, Haiyan Ma, Haiyan* Huang, Jiling*

(Laboratory of Organometallic Chemistry, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Oligomerization of propylene or other α-olefins is the main way to obtain various branched α-olefins, which are potential comonomers for the preparation of novel polymers with excellent properties or building blocks for manufacturing fine chemicals. Due to the different coordination-insertion and chain transfer modes involved in the oligomerization process of propylene, propylene oligomers with different structures were generally obtained, thus developing novel catalysts capable of catalyzing selective propylene oligomerization attracts great attention. In this work, a series of novel ethylene-bridged bis(indenyl) complexes *meso-rac-1*~*7* [*ansa*-C₂H₄-(3-R-4,7-Me₂-C₉H₃)₂MCl₂; M=Zr, R="Bu (*meso-rac-1*), ⁱPr (*meso-2*), CH₂Cy (*meso-rac-3*), Bn (*meso-rac-4*), CH₂C₆H₄(4-CH₃) (*meso-rac-5*); M=Hf, R=CH₂C₆H₄(4-CH₃) (*meso-rac-7*); *ansa*-C₂H₄-{2-Me-3-Bn-5,6-[1,3-(CH₂)₃]C₉H₂}₂ZrCl₂ (*meso-6*)] were synthesized via the reaction of the dilithium salts of the proligands with 1 equiv. of ZrCl₄ or HfCl₄ in Et₂O, and in most of the cases, both the *rac*- and *meso*-isomers were separated in analytically pure forms via recrystallization. All complexes were characterized by nuclear magnetic resonances (¹H NMR, ¹³C NMR) and elemental analysis (EA) methods. The molecular structures of typical complexes *rac-1*, *meso-1*, *meso-2*, *meso-4*, *meso-5* and *meso-6* were further determined by X-ray single crystal diffraction studies. The solid-state molecular structures of these complexes exhibit essentially similar geometrical parameters. The bond lengths between zirconium center and carbon atoms of the π-bonding five-membered ring of the indenyl unit vary slightly, suggesting a η⁵-coordination mode of the five-membered rings. In the presence of methylaluminoxane (MAO) as the cocatalyst, zirconium complexes *meso-rac-1*~*3* with an alkyl group on the 3-position of the indenyl ring catalyzed the oligomerization of propylene with high activities up to 9.73×10⁶ g•mol⁻¹•h⁻¹, affording propylene oligomers with molecular weights of hundreds to thousands. Meanwhile, *meso-rac-1*~*3* exhibited low selectivities for β-Me elimination, with the highest allyl end group content being 41.3%. Zirconium and hafnium complexes *meso-rac-4*~*7* with a benzyl group or a substituted benzyl group on the 3-position of the indenyl ring were found to catalyze the dimerization of propylene in the presence of MAO, and mixtures including 1-pentene,

* E-mail: haiyanma@ecust.edu.cn; jluhuang@ecust.edu.cn; Tel.: 021-64253519

Received May 30, 2023; published August 29, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21274041).

项目受国家自然科学基金(No. 21274041)资助.

2-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 2,4-dimethyl-1-pentene were obtained. Temperature is the major factor affecting the activities of dimerization, and among them complex *rac*-4 showed the highest activity of $1.24 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Zr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ at 80°C . The distribution of dimers is hardly affected by the reaction temperature or the Al/Zr molar ratio adopted. Among them, the hafnium complex *rac*-7 showed the highest β -Me elimination selectivity up to 60.1%.

Keywords metallocene; catalyst; propylene; oligomerization; dimerization

1 引言

由乙烯或丙烯等低级烯烃通过催化齐聚获得具有更高价值的高级烯烃是一个重要的化工过程. 近年来, 随着有机金属催化剂的快速发展, 尤其是配体结构的精确设计, 使得低级烯烃的可控选择性齐聚成为可能, 比如乙烯二聚得到 1-丁烯、三聚得到 1-己烯、四聚得到 1-辛烯^[1-9]. 然而相比乙烯齐聚已经得到广泛研究, 关于丙烯等 α -烯烃齐聚的研究则相对比较有限, 且不同于乙烯齐聚产物结构相对单一(主要为直链 α -烯烃), 丙烯单体对金属活性中心存在着不同的配位插入方式(1,2-插入和 2,1-插入), 加上链转移过程中存在着不同的链转移方式(β -H 消除、 β -Me 消除)等, 丙烯齐聚可以得到具有不同结构的支链 α -烯烃, 为丰富化工产品性能提供了更多的可能. 比如, 4-甲基-1-戊烯, 作为丙烯二聚的主要产物之一, 可以用于生产具有优异光学性能、热力学性能以及电学性能的塑料^[10-13].

常用于催化丙烯齐聚的催化剂主要有镍系催化剂^[14-18]、钒系催化剂^[19-20]和茂金属催化剂^[21], 其中茂金属催化剂又由于其单活性中心、聚合过程中较少发生异构化、所得丙烯齐聚物具有更高的选择性等优点引起了人们的研究兴趣. 1990 年, Teuben 等^[22]报道了具五甲基环戊二烯结构的茂金属阳离子 $[(\text{Cp}^*\text{MMe}(\text{C}_4\text{H}_8\text{S}))]^+ \text{BPh}_4^-$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ = 四氢噻吩基)用于催化丙烯二聚和三聚, 主要得到 4-甲基-1-戊烯和 4,6-二甲基-1-庚烯, 并指出通过对茂金属催化剂配体结构的调整, 可以有限地抑制 β -H 消除, 从而促进 β -Me 消除的发生, 得到了以烯丙基端基为主的丙烯齐聚物. 2006 年, Okuda 等^[23]在此基础上发展了一系列多取代双茂锆、钪配合物 $[(\text{Me}_4\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{MCl}_2, \text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}]$, 并将其用于催化丙烯齐聚, 其中 $(\text{Me}_4\text{BuC}_5)_2\text{HfCl}_2$ 催化丙烯二聚的选择性可以达到 70.2%, 二聚物中主要为 4-甲基-1-戊烯, 其含量最高可达总齐聚物的 61.6%.

2014 年, 我们课题组^[24]在茚环 3-位引入含有悬垂苯环结构的取代基, 得到了一系列亚乙基桥联型茚-茚锆配合物, 发现当悬垂基团具有枯基结构时, 配合物在甲基铝氧烷(MAO)活化下能够高选择性地催化丙烯选择性二聚, 其中 2-甲基-1-戊烯含量最高达到 98%, 但配合物普遍催化活性很低, 仅为 $2.0 \times 10^4 \sim 7.9 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Zr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 在此基础上, 我们将茚环 3-位的枯基结构延伸为苄基结构, 得到了分子量为 $300 \sim 20000 \text{ g/mol}$ 的丙烯齐聚物或聚合物, 并意外地发现所得丙烯齐聚物具有非常高的烯丙基端基选择性^[25-26], 最高可以达到

91%.

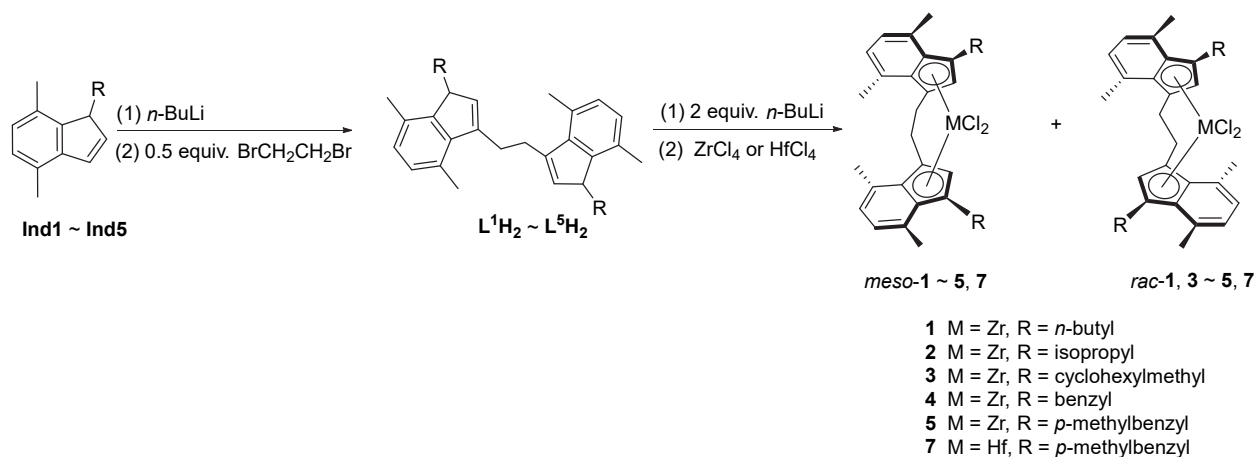
基于以上研究, 我们希望通过通过对配体结构的进一步调整, 实现对丙烯齐聚物分子量以及端基的控制. 本工作合成了一系列基于茚环 3-位取代的亚乙基桥联双茚锆、钪配合物, 并对此类茂金属配合物催化丙烯齐聚的性能开展了系统研究.

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成

为了研究茚环 3-位取代基、茚环其他位置取代基以及金属中心类型对亚乙基桥联双茚锆、钪配合物催化丙烯齐聚性能的影响, 本工作共合成了六个亚乙基桥联双茚配体 $\text{L}^1\text{H}_2 \sim \text{L}^6\text{H}_2$. 其中 $\text{L}^1\text{H}_2 \sim \text{L}^5\text{H}_2$ 基于 1,2-二(4,7-二甲基茚基)乙烷, 进一步在茚环 3-位引入取代基, 涉及烷基取代基如正丁基、异丙基、环己基甲基以及具有悬垂芳基的取代基如苄基、4-甲基苄基; 配体 L^6H_2 中, 在茚环 5,6-位引入亚丙基, 构成环状取代结构. 配体合成路线如 Scheme 1 所示, 首先相应的取代茚在四氢呋喃溶液中与正丁基锂发生去质子化反应形成锂盐, 锂盐进一步与 0.5 equiv. 的 1,2-二溴乙烷发生亲核取代反应, 加水淬灭后, 通过柱层析分离或者重结晶得到相应的配体. 由于茚环五元环部分双键异构的存在, 所得配体往往为两种异构体的混合物. 配体 $\text{L}^1\text{H}_2 \sim \text{L}^6\text{H}_2$ 在乙醚中经过 2 equiv. 的正丁基锂去质子化后形成双锂盐, 再与等物质的量的金属氯化物 ZrCl_4 或 HfCl_4 粉末反应 48 h, 以二氯甲烷/甲苯与正己烷为溶剂, 通过多次重结晶得到相应的配合物 **1**~**7**, 其中锆配合物 **1**、**3**~**5** 和钪配合物 **7** 均成功分离得到了内消旋(*meso*-)和外消旋(*rac*-)构型的产物, 而锆配合物 **2** 和 **6** 仅分离得到了 *meso*-构型的产物.

以上配合物的结构均通过了 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和元素分析的全面表征. *meso*-和 *rac*-构型的配合物在 ^1H NMR 谱图中存在着一定的差异, 可以以此判断构型. 以配合物 *meso*-**5** 和 *rac*-**5** 为例, *rac*-**5** 的 ^1H NMR 谱图中茚环五元环 2-位氢的信号峰位于 δ 5.84 处, 相比于 *meso*-**5** 的 ^1H NMR 谱图中位于 δ 6.11 处的茚环五元环 2-位氢信号峰, 一定程度上偏向高场, 可见 *rac*-**5** 中茚环五元环 2-位氢处于苯环的屏蔽区, 而这与 *rac*-**5** 中两个茚环相对错开所导致的茚环五元环 2-位氢所处位置吻合. 其他氢的信号峰也因为配合物构型的不同而受到不同的屏蔽效应影响, 例如 *rac*-**5** 中 4-位和 7-位的甲基受到另一个茚基苯环部分不同程度的屏蔽作用, 因而裂分

图式 1 配合物 *meso*-/*rac*-1~7 的合成Scheme 1 Synthesis of complexes *meso*-/*rac*-1~7

为两个独立的单峰,而在内消旋异构体 *meso*-5 中 4-位和 7-位的甲基则显示为一个单峰. 其他 *meso*-和 *rac*-构型的配合物之间也具有类似的规律. *rac*-5 和 *rac*-7 以及 *meso*-5 和 *meso*-7 则分别具有相同的配体结构和构型,尽管金属中心不同,但相互之间氢信号的化学位移以及裂分情况都较为相似.

2.2 配合物的单晶结构

配合物 *rac*-1、*meso*-1、*meso*-2、*meso*-4、*meso*-5 以及 *meso*-6 的单晶通过将其 *rac*-/*meso*-构型混合物的二氯甲烷或甲苯饱和溶液置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 结晶或常温下向其饱和二氯甲烷溶液中扩散正己烷缓慢结晶得到. 如图 1 所示,配合物 *rac*-1、*meso*-1、*meso*-2、*meso*-4、*meso*-5、*meso*-6 具有相似的晶体结构,即金属中心与两个茚基五元环以及两个氯原子发生配键作用,其金属中心配位环境均为扭曲的准四面体.

如表 1 数据所示,配合物 *rac*-1 的晶体结构中,锆金属中心与两个茚基五元环中心的距离分别为 0.2231 和 0.2227 nm,两个茚环平面的夹角为 61.10° ,两个茚环 3-位的正丁基分别位于金属中心左右两侧;配合物 *meso*-1 中,锆金属中心与两个茚基五元环中心的距离分别为 0.2215 和 0.2223 nm,两个茚环平面的夹角为 59.96° ,与配合物 *rac*-1 相比,夹角稍有变小,茚环 3-位正丁基位于金属同侧,即与同一氯配体接近,完全区别于配合物 *rac*-1. 此外,配合物 *rac*-1 的键长键角数据显示,两个

氯原子与锆金属中心的夹角为 95.30° ,比配合物 *meso*-1 (97.794°)的略小;金属中心到同一茚环各配位碳原子的键长之间也存在一定差异,Zr—C(5)键最长,为 0.2623 nm,Zr—C(7)键最短,为 0.2453 nm,最长键长与最短键长之间的差值为 0.0170 nm.

表 1 配合物的部分几何参数

Table 1 Selected crystal parameters of complexes

Complex	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	Zr—Cent/nm
<i>rac</i> -1	125.76	61.10	0.2227, 0.2231
<i>meso</i> -1	125.81	59.96	0.2215, 0.2223
<i>meso</i> -2	124.82	65.37	0.2227, 0.2235
<i>meso</i> -4	124.21	64.60	0.2231, 0.2238
<i>meso</i> -5	125.75	61.37	0.2218, 0.2211
<i>meso</i> -6	127.68	58.08	0.2235, 0.2235

具有相同构型的配合物 *meso*-1、*meso*-2、*meso*-4、*meso*-5 和 *meso*-6 具有类似的单晶结构,两个茚环 3-位的取代基位于金属中心同侧. 其中 *meso*-2 由于茚环 3-位异丙基的引入,导致两个茚环平面的夹角相比 *meso*-1

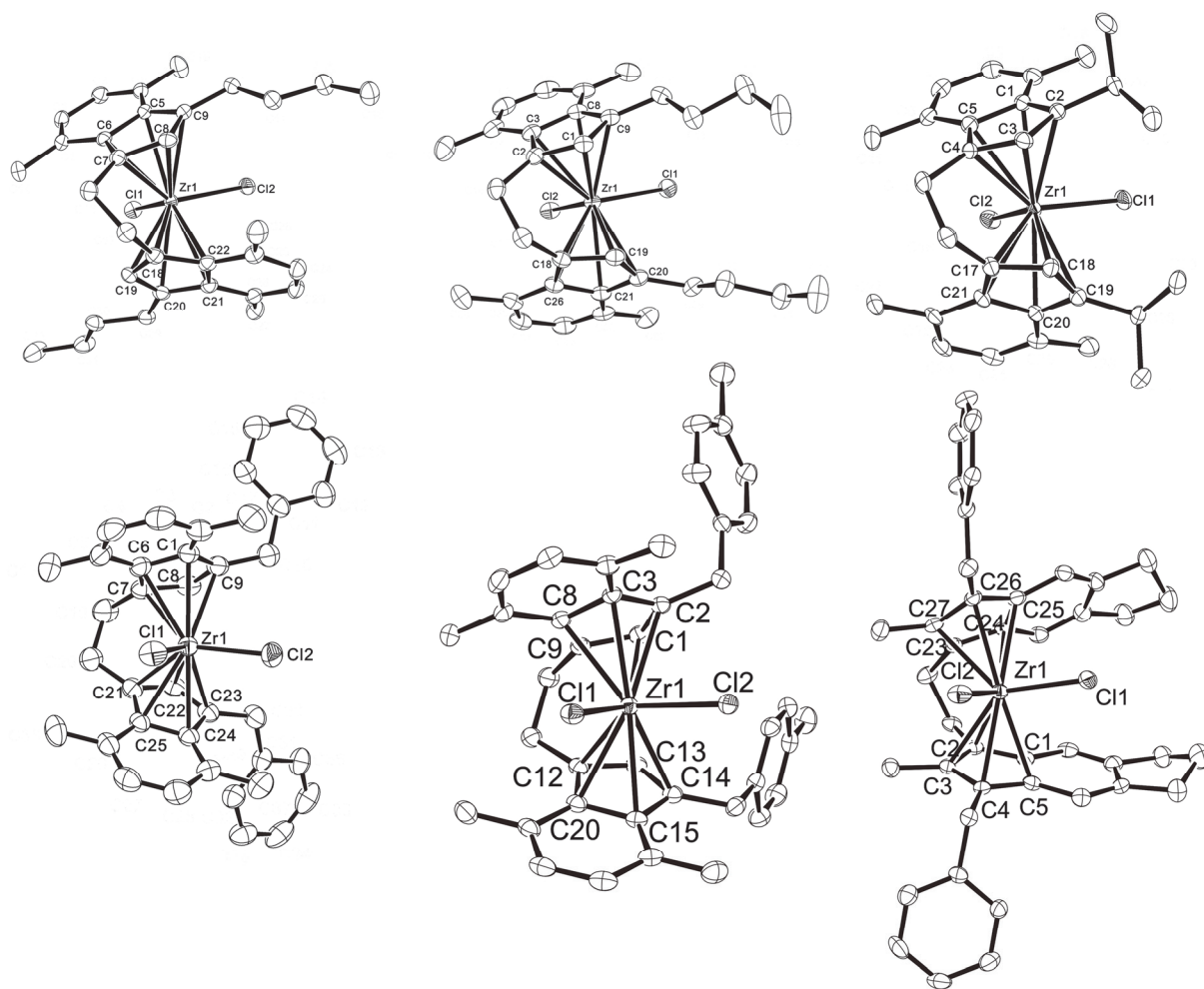


图1 配合物 *rac*-1、*meso*-1、*meso*-2、*meso*-4、*meso*-5 和 *meso*-6 的分子结构

Figure 1 Molecular structures of complexes *rac*-1, *meso*-1, *meso*-2, *meso*-4, *meso*-5 and *meso*-6

显著增大, 达到 65.37° ; 金属中心到茚环五元环中心的距离也略有变长. *meso*-5 的两个 4-甲基苄基取代基在空间的位置不同于其他两个具有苄基结构的配合物, 一个背离金属中心向上伸展, 一个相对茚环横向伸展; 而配合物 *meso*-4 和 *meso*-6 中, 两个 3-位苄基均背离金属中心分别向上下伸展. 茚环 3-位取代基的这种不同定位也造成锆金属中心与两茚环五元环中心距离 (Zr-Cent) 的差异, 其中 *meso*-5 中锆金属中心与两茚环五元环中心距离, 最短的仅为 0.2211 nm , 要明显短于 *meso*-4 和 *meso*-6 中的 ($0.2231 \sim 0.2235\text{ nm}$). 在所有配合物中, *meso*-6 具有最大的 Cent-Zr-Cent 夹角、最小的茚环平面夹角以及最长的 Zr-Cent 距离, 说明 *meso*-6 中锆金属中心相对更深陷入配体的包裹中.

配合物 *rac*-1、*meso*-1、*meso*-2、*meso*-4、*meso*-5 和 *meso*-6 中, 金属中心到各配位碳原子最长键长与最短键长之间差值均小于 0.019 nm , 这个差值小于通常茚环以 η^3 配位时的平均 Zr—C 键长差值, 故认为该系列配合物中锆金属中心与茚环以 η^5 形式配位.

2.3 配合物 *meso*-/*rac*-1~3 催化丙烯齐聚研究

如表 2 所示, 茚环 3-位为烷基取代的锆配合物 *meso*-/*rac*-1~3 作为主催化剂, 在 MAO 活化下催化丙烯齐聚主要得到丙烯十聚以上的低聚物. 从丙烯齐聚产物的 $^1\text{H NMR}$ 谱图 (图 S1, 见支持信息) 中可看出, 催化所得齐聚物具有两种形式的不饱和端基, 即烯丙基与亚乙烯基. 烯丙基端基主要由活性齐聚物链发生 $\beta\text{-Me}$ 消除所得, 而亚乙烯基端基主要由活性齐聚物链发生 $\beta\text{-H}$ 消除所得^[23].

对比内消旋配合物 *meso*-1~3 催化丙烯齐聚的结果可以发现, 茚环 3-位取代基的结构对相应配合物催化丙烯齐聚的性能有着比较显著的影响. 首先三个配合物的催化活性按照 *meso*-1 > *meso*-2 > *meso*-3 的顺序递减 (如表 1, Runs 3、7、11). 考虑到茚环 3-位取代基均为烷基取代, 具有相似的给电子效应, 对配合物催化丙烯齐聚的活性影响不大, 因此我们认为这种活性的变化规律主要由位阻效应产生. 首先, 配合物 *meso*-1 的正丁基为直链结构, 因而产生的位阻相对最小, 对丙烯单体的配位

表2 配合物 *meso*-*rac*-1~3 催化丙烯齐聚结果^aTable 2 Propylene oligomerization catalyzed by complexes *meso*-*rac*-1~3

Run	Cat.	<i>T</i> _p /°C	Yield/g	Act./(10 ⁶ g·mol ⁻¹ ·Zr ⁻¹ ·h ⁻¹)	<i>M</i> _n ^b /(g·mol ⁻¹)	Ally content ^c /%
1	<i>meso</i> -1	40	2.046	3.27	854	18.4
2		60	3.165	5.06	543	16.1
3		80	4.732	7.57	327	15.7
4		100	2.803	4.48	254	13.3
5	<i>meso</i> -2	40	1.932	3.09	846	30.2
6		60	3.016	4.83	631	26.5
7		80	3.612	5.78	492	23.1
8		100	2.547	4.08	316	22.8
9	<i>meso</i> -3	40	1.124	1.80	1032	41.3
10		60	2.011	3.22	823	36.5
11		80	2.932	4.69	535	28.1
12		100	1.773	2.84	383	26.4
13	<i>rac</i> -1	40	3.146	5.03	1764	18.7
14		60	3.761	6.02	1235	15.9
15		80	5.312	8.50	824	14.3
16 ^d		80	Trace	—	—	—
17 ^e	<i>rac</i> -3	80	Trace	—	—	—
18		100	6.083	9.73	365	13.6
19		40	2.996	4.79	2242	40.5
20		60	3.542	5.67	1536	35.9
21	<i>rac</i> -3	80	4.132	6.61	941	28.3
22		100	5.547	8.88	447	25.7

^a In toluene, MAO, *V*=25 mL, [Cat.] = 0.05 mmol/L, Al/Zr = 2000, *t* = 0.5 h, *P*_{propylene} = 0.6 MPa; ^b Calculated based on ¹H NMR spectrum; ^c Percentage of allyl terminal in total unsaturated end groups, determined by ¹H NMR spectroscopy; ^d Triisobutyl aluminum/B(C₆F₅)₃ (TIBA/B(C₆F₅)₃) was used as a combined co-catalytic system, [Zr] : [TIBA] : [B(C₆F₅)₃] = 1 : 180 : 1.5; ^e Triisobutyl aluminum/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] (TIBA/TrB) was used as a combined co-catalytic system, [Zr] : [TIBA] : [TrB] = 1 : 180 : 1.5.

插入影响较小; 而 *meso*-3 的茛环 3-位为较大的环己基甲基, 对金属中心配位空间的遮挡较大, 因而对丙烯单体的插入产生更大的阻碍作用, 导致催化活性降低. 对比 *meso*-1 和 *meso*-2 的空间结构, *meso*-2 中两个茛环之间具有显著增大的夹角, 金属中心到茛环平面的距离也更大, 这似乎意味着金属中心周围具有更大的配位空间, 但事实上 *meso*-2 的催化活性要略小于 *meso*-1. 对此我们认为, *meso*-2 中更大的茛环夹角正是茛环 3-位异丙基位阻效应的体现, 区别于柔性的正丁基, 茛环 3-位异丙基在构像上对金属中心造成的遮挡更显著, 从而对丙烯单体的配位插入表现出更多的阻碍作用. 对比外消旋配合物 *rac*-1 和 *rac*-3 催化丙烯齐聚的结果, 可以得到与 *meso*-1 和 *meso*-3 相同的构效规律. 与内消旋配合物 *meso*-1~3 相比, 外消旋配合物 *rac*-1 和 *rac*-3 具有更高的催化活性(Runs 3 和 15, 以及 Runs 11 和 21). 从催化剂的空间结构来看, 外消旋配合物配体中两个茛环指向了金属中心的左右两侧, 因此金属中心周围配位空间更加开阔, 而内消旋配合物配体中两个茛环指向金属中心的同一侧(同时指向金属中心左侧或同时指向金属中心右侧), 导致金属中心一侧的配位空间比较受限. 因此

外消旋配合物催化丙烯齐聚时丙烯的配位以及插入速率都更快, 催化活性也相对更高.

此外, 内消旋配合物 *meso*-1~3 催化丙烯齐聚所得齐聚物的分子量按 *meso*-3 > *meso*-2 > *meso*-1 的顺序递减(Runs 3、7、11). *meso*-3 催化所得丙烯齐聚产物的分子量最高, 我们认为这是因为茛环 3-位取代基较大的位阻能够一定程度上降低链转移的速率. 相似的, 外消旋配合物 *rac*-3 催化丙烯齐聚所得齐聚物的分子量也要高于 *rac*-1. 此外, 外消旋配合物 *rac*-1 和 *rac*-3 与相应的内消旋配合物 *meso*-1 和 *meso*-3 相比, 其催化所得的丙烯齐聚物具有更高的分子量. 我们认为这是由于相对内消旋异构体, 外消旋异构体的配位空间更加开阔, 丙烯单体的配位以及插入的速率都更快所致.

内消旋配合物 *meso*-1~3 催化丙烯齐聚所得产物烯丙基端基的含量也按 *meso*-3 > *meso*-2 > *meso*-1 的顺序递减(Runs 3、7、11), 显然茛环 3-位引入较大位阻基团有助于增加活性齐聚物链发生 β-Me 消除链终止反应的速率, 这也与文献报道一致^[26]. 类似的, 外消旋配合物 *rac*-1 催化丙烯齐聚所得齐聚物的烯丙基端基含量也要小于 *rac*-3 (Runs 15 和 21). 外消旋配合物 *rac*-1 和 *rac*-3

与相应的内消旋配合物 *meso*-1 和 *meso*-3 相比, 其催化所得丙烯齐聚物烯丙基的端基含量没有明显的改变, 说明配合物空间构型对链转移方式的选择性影响不大。

内消旋配合物 *meso*-1~3 在 40~80 °C 范围内催化丙烯齐聚, 随着温度的升高, 催化活性均显著增大(如 Runs 1~3)。随反应温度升高, 尽管丙烯在甲苯溶液中的溶解度降低, 但有利于丙烯单体的配位以及插入速率的提升, 因此表现为催化丙烯齐聚活性增加。继续升温至 100 °C 时, 配合物 *meso*-1~3 催化丙烯齐聚的活性均有明显的降低。我们认为这可能是由于配合物 *meso*-1~3 在较高的温度发生部分分解所导致。在研究外消旋配合物 *rac*-1 和 *rac*-3 催化丙烯齐聚时则得到了不同的规律。在 Al/Zr 为 2000、丙烯压力为 0.6 MPa 时, 配合物 *rac*-1 和 *rac*-3 在 40~100 °C 范围, 催化丙烯齐聚的活性一直保持升高的趋势, 而这可能与外消旋配合物在高温下具有更高的稳定性有关。

温度升高同时也使得丙烯齐聚活性链的链转移速率有了明显的增加, 因此配合物 *meso*-/*rac*-1~3 在 40~100 °C 催化丙烯齐聚所得齐聚物的数均分子量随温度升高持续降低。同时, 温度升高也使得齐聚物活性链发生 β -Me 消除的选择性呈现出下降的趋势。升高温度使得分子热运动加剧, 导致位阻效应的影响降低, 从而使得 β -H 消除反应更易发生, 而位阻导向的 β -Me 消除反应发生的几率降低。

随着 Al/Zr 从 1000 升至 2000(图 2, 表 S7 及图 S2, 见支持信息), 配合物 *meso*-/*rac*-1~3 催化丙烯齐聚的活性显著增加; 但进一步增加 Al/Zr 比至 4000 时, 催化活性均有不同程度的降低。一般而言, Al/Zr 比增加有利于活性中心的生成, 因此活性中心浓度增加, 配合物催化丙烯齐聚的活性也增加; 当达到一定量后, 再继续增加 Al/Zr 比, 随着 MAO 用量的增加, MAO 与甲基阴离子形成的簇状物容易对金属活性中心形成包裹作用, 反而会使一部分金属活性中心失去活性, 从而导致活性降低。

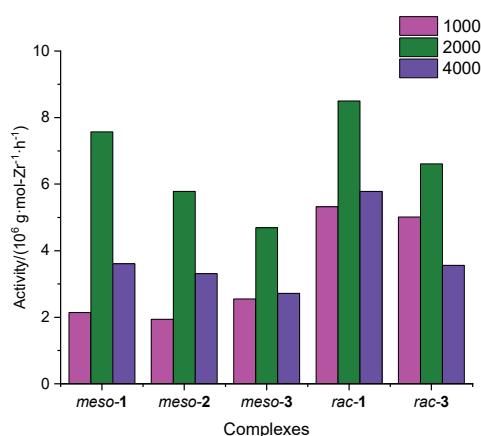


图 2 Al/Zr 比对配合物 *meso*-/*rac*-1~3 催化丙烯齐聚活性的影响
Figure 2 Influence of Al/Zr ratio on the activities of complex *meso*-/*rac*-1~3

[Cat.] = 0.05 mmol/L, T_p = 100 °C, $P_{\text{propylene}}$ = 0.6 MPa, t = 0.5 h, V = 25 mL

随着 Al/Zr 比的增加, 配合物 *meso*-/*rac*-1~3 催化丙烯齐聚所得齐聚物的数均分子量也有所降低, 说明该类催化剂在催化丙烯齐聚时, 主要链转移方式除了 β -Me 消除和 β -H 消除以外, 还存在一定向 MAO 的链转移方式。Al/Zr 比的增加对齐聚物烯丙基端基的含量影响较小, 各配合物 *meso*-/*rac*-1~3 催化丙烯齐聚的 β -Me 消除选择性基本保持不变。

为了进一步研究助催化剂的影响, 我们将助催化剂更换为三异丁基铝/三(五氟苯基)硼烷[TIBA/B(C₆F₅)₃]体系或三异丁基铝/三苯碳基四(五氟苯基)硼酸盐(TIBA/TrB)体系, 用于活化配合物 *rac*-1 催化丙烯齐聚的反应。但遗憾的是, 仅得到了痕量的齐聚产物。我们猜测可能配合物 *rac*-1 在三异丁基铝的作用下未能得到很好的烷基化, 导致硼烷或硼盐不能有效将催化剂前体转化为阳离子的活性中心, 因此未能表现出一定的催化活性。

此外, 随着丙烯压力的升高(图 3, 表 S8, 见支持信息), 配合物 *meso*-/*rac*-1~3 催化丙烯齐聚的活性均呈现上升趋势。这与较高压力下丙烯在甲苯里溶解性较大, 有利于齐聚反应的一般规律相符。随着丙烯压力的升高, 齐聚物的分子量总体上有一定程度的升高, 但增幅并不显著。在不同的丙烯压力下, 这类催化剂催化丙烯齐聚所得齐聚物的分子量相差不大。我们认为这可能是由于齐聚过程中链终止反应对丙烯单体的浓度为 1 级反应, 即为 β -Me 转移或 β -H 转移至丙烯单体的双分子过程^[23]。同时在较高的压力下, β -Me 消除的选择性有所降低, 说明丙烯浓度增加略有利于 β -H 消除。

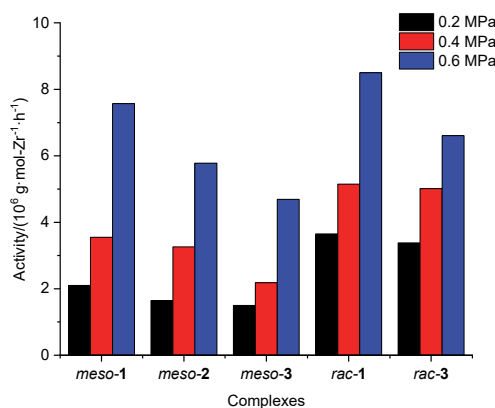


图 3 丙烯压力对配合物 *meso*-/*rac*-1~3 催化丙烯齐聚活性的影响
Figure 3 Influence of propylene pressure on the activities of complexes *meso*-/*rac*-1~3

[Cat.] = 0.05 mmol/L, Al/Zr = 2000, T_p = 100 °C, t = 0.5 h, V = 25 mL

2.4 配合物 *meso*-/*rac*-4~7 催化丙烯二聚研究

如表 3 所示, 在 MAO 活化下, 茚环 3-位苄基或 4-甲基苄基取代的配合物 *meso*-/*rac*-4~7 催化丙烯齐聚, 均选择性得到丙烯的二聚物(>99%)。为了准确确定各组分的结构, 除了通过气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析进行初步的结构归属, 进一步通过标准样品进行了结

构比对,从而确定了各组分的具体结构. 催化丙烯二聚所得产物中含有 1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-戊烯以及 2,4-二甲基-1-戊烯. 根据文献报道^[23],我们认为该系列配合物催化丙烯二聚的机理如 Scheme 2 所示,丙烯单体对活性中心[M]-Me连续两次1,2-插入后,可发生两种链终止反应:(1)发生 β -Me 消除,得到 4-甲基-1-戊烯,同时再生活性中心[M]-Me;(2)发生 β -H 消除,得到 2,4-二甲基-1-戊烯,并形成新的活性中心[M]-H. 新形成的活性中心[M]-H,经过丙烯连续两次 1,2-插入后,又可以发生两种链终止反应;(3)发生 β -Me 消除,得到

1-戊烯,并再次形成活性中心[M]-Me;(4)发生 β -H 消除,得到 2-甲基-1-戊烯,同时再生活性中心[M]-H. 因此通过以上过程,最终得到四种二聚产物. 此外,我们发现该系列配合物催化丙烯二聚时,没有生成其他齐聚物链异构化的产物.

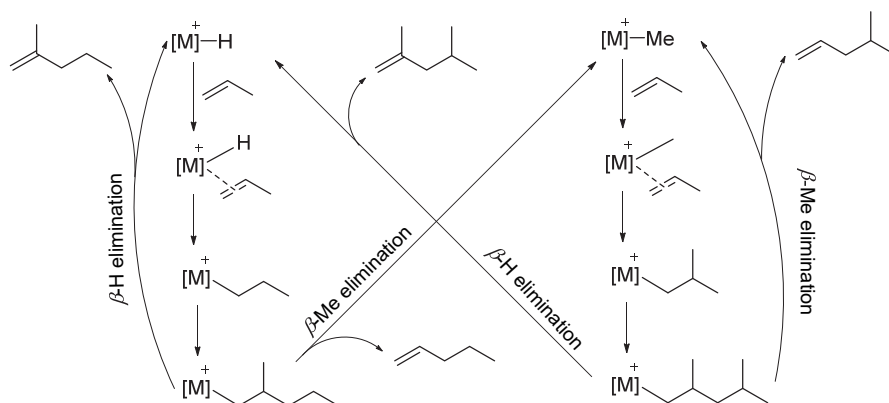
与茚环 3-位烷基取代的配合物 *meso*-/*rac*-1~3 相比,茚环 3-位苄基或 4-甲基苄基取代的配合物 *meso*-/*rac*-4~7 对丙烯齐聚的催化活性不仅有所降低,并且表现出了截然不同的选择性,我们认为这可能与茚环 3-位苄基结构取代基的引入有关. 之前,我们发现对于亚乙

表 3 配合物 *meso*-/*rac*-4~7 催化丙烯二聚结果^a

Table 3 Propylene dimerization catalyzed by complexes *meso*-/*rac*-4~7

Run	Cat.	$T_p/^\circ\text{C}$	Dimer ^b /%				Dimer/mg	β -Me ^c /%	Act./(10 ⁵ g•mol ⁻¹ •h ⁻¹)
			1-P	4-M-1-P	2-M-1-P	2,4-M-1-P			
1	<i>meso</i> -4	40	28.4	20.7	32.5	18.2	238	49.3	4.76
2		60	30.2	16.9	33.8	19.1	463	47.1	9.26
3		80	29.6	14.7	36.1	19.6	510	44.3	10.2
4		100	27.9	17.7	34.5	19.9	216	45.6	4.32
5	<i>meso</i> -5	40	33.4	19.2	35.7	11.6	224	52.6	4.48
6		60	31.7	16.3	37.6	14.4	436	48.0	8.72
7		80	33.5	16.1	36.1	14.3	454	49.6	9.08
8		100	27.6	20.4	35.2	16.8	196	48.0	3.92
9	<i>meso</i> -6	40	28.3	18.5	33.2	20.0	127	46.8	2.54
10		60	27.9	18.7	34.2	19.2	321	46.6	6.42
11		80	29.5	16.0	39.7	14.8	438	45.5	8.76
12		100	28.6	17.3	35.4	19.7	196	45.9	3.92
13	<i>rac</i> -4	40	29.7	19.2	32.9	18.2	259	48.9	5.18
14		60	34.2	15.4	33.5	16.9	487	49.6	9.73
15		80	29.7	16.3	39.9	14.1	620	46.0	12.4
16		100	29.4	18.6	34.2	17.7	231	48.0	4.62
17	<i>rac</i> -5	40	34.3	19.2	33.9	12.6	239	53.5	4.78
18		60	30.5	17.0	37.5	15.0	459	47.5	9.18
19		80	33.7	16.3	35.9	14.1	498	50.0	10.0
20		100	29.0	20.0	32.9	18.1	210	49.0	4.20
21	<i>meso</i> -7	40	33.8	24.5	22.6	19.1	28	58.3	0.56
22		60	32.7	25.3	24.2	17.8	51	58.0	1.02
23		80	33.3	26.8	21.1	18.3	71	60.1	1.42
24		100	31.8	24.9	23.6	19.7	49	56.7	0.98
25	<i>rac</i> -7	40	32.4	26.5	23.5	17.6	21	58.9	0.42
26		60	31.4	27.3	26.1	15.2	48	58.7	0.96
27		80	26.0	29.9	19.5	24.7	77	55.9	1.54
28		100	29.7	26.2	29.5	14.6	61	55.9	1.22

^a In toluene, $V=25$ mL, MAO, [Cat.] = 0.04 mmol/L, Al/M = 2000, $t=0.5$ h, $P_{\text{propylene}}=0.6$ MPa; ^b Percentage of each dimer in the total amount of product, measured by GC, 1-pentene (1-P), 4-methyl-1-pentene (4-M-1-P), 2-methyl-1-pentene (2-M-1-P), 2,4-dimethyl-1-pentene (2,4-M-1-P); ^c Sum of 1-P and 4-M-1-P percentages.



图式 2 丙烯二聚机理

Scheme 2 Proposed mechanism of propylene dimerization

基桥联茚-茱类锆配合物, 通过在茱环 3-位引入季碳原子连接的芳基或烷基取代基时, 锆配合物 **I** 实现高选择性催化丙烯二聚生成 2-甲基-1-戊烯($\approx 99\%$), 说明几乎只发生 β -H 消除, 但催化活性很低; 当引入环己基时, 锆配合物 **II** 催化丙烯齐聚得到蜡状物, 主要具有亚乙烯基端基, 其通过 β -H 消除得到; 而引入苄基或取代苄基时, 锆配合物 **III** 可较高活性催化丙烯齐聚, 主要得到烯丙基端基的齐聚物, β -Me 消除的选择性高达 89% ^[25-27]. 从这些结果可以看出, 茱环 3-位苄基的引入对丙烯齐聚过程中的 β -Me 消除具有明显促进作用(图 4).

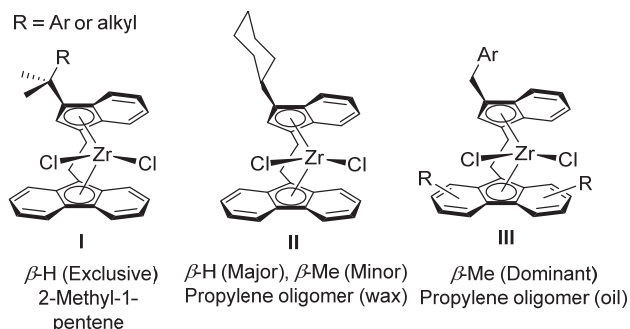


图 4 亚乙基桥联茚-茱类锆配合物

Figure 4 Ethylene-bridged indenyl-fluorenyl zirconocene complexes

本工作中茱环 3-位为(取代)苄基取代的锆配合物 *meso*-*rac*-**4**~**7** 催化丙烯齐聚也表现出了较高的烯丙基端基选择性, 达到 $44.3\%\sim 60.1\%$ (表 3), 显著高于茱环 3-位烷基取代的配合物 *meso*-*rac*-**1**~**3**(表 2, $13.3\%\sim 41.3\%$). 说明苄基对 β -Me 消除的促进作用对于双茱体系也是存在的. 对比茱环 3-位苄基取代的配合物 *meso*-*rac*-**4** 和环己基甲基取代的配合物 *meso*-*rac*-**3**, 其 3-位取代基的位阻基本相似, 但催化性能却显著区别, 说明苄基不仅仅通过其位阻效应促进齐聚活性链发生 β -Me 消除, 更有可能通过其芳环对阳离子活性中心的半稳定弱配位作用对这一过程产生影响^[26,28-32].

在亚乙基桥联茚-茱锆配合物 **III** 中, 茱环 3-位苄基结合茱环的位阻效应使得相应体系催化丙烯齐聚选择

性得到烯丙基端基丙烯齐聚物($300\sim 33900$ g/mol)^[26], 而 *meso*-*rac*-**4**~**7** 实现高选择性、较高活性催化丙烯二聚, 这显然与两个茱环同时引入 3-位(取代)苄基有关, 可能齐聚过程中两个苄基芳环对活性金属中心的竞争配位导致链转移速率显著加快. 这一作用导致的位阻效应也对催化活性产生影响, 使得配合物 *meso*-*rac*-**4**~**7** 的催化活性低于茱环 3-位烷基取代的 *meso*-*rac*-**1**~**3**.

此外, 通过对比内消旋配合物 *meso*-**4** 和 *meso*-**5** 催化丙烯二聚的结果可以发现, 在配合物茱环 3-位苄基的对位引入甲基后, 一定程度上改变了茱环五元环的电子密度以及金属中心附近的位阻效应, 因而对其催化丙烯二聚的性能, 包括催化活性、二聚产物的分布以及二聚产物的端基选择性产生了不同程度的影响. 表 3 数据显示配合物 *meso*-**4** 催化丙烯二聚的活性略高于 *meso*-**5**(表 3, Runs 3 和 7). 从晶体结构上看, 与 *meso*-**4** 相比, *meso*-**5** 中两个茱环之间具有相对较小的夹角, 金属中心到茱环平面的距离也更小, 似乎表明 *meso*-**5** 中茱环 3-位取代基的位阻效应更小. 但我们需要注意的是, *meso*-**5** 中的上述结构特点是由于两个茱环 3-位取代基采取了不同于其他配合物的伸展方向所导致的, 并不是位阻效应的直接体现. 可以想象, 当茱环 3-位取代基在绕与茱环相连的单键进行转动时, 对位甲基取代的苄基在金属中心周围所造成的阻碍程度显然要大于苄基, 必然产生了更为明显的位阻效应, 从而一定程度上更不利于丙烯单体的配位. 另一方面, 甲基的引入使得整个 3-位取代基的给电子性增强, 金属中心 Lewis 酸性降低, 也不利于单体的配位. 配合物 *meso*-**5** 催化丙烯二聚所得二聚物中 1-戊烯和 4-甲基-1-戊烯的含量要略高于配合物 *meso*-**4** 催化丙烯二聚所得, 即具有更高的烯丙基端基选择性. 我们认为 *meso*-**5** 较大的空间位阻因素有利于提高活性链发生 β -Me 消除的几率, 即增加对烯丙基端基的选择性.

配合物 *meso*-**4** 的茱环 4,7-位具有甲基, *meso*-**6** 的茱环 2-位带有甲基、5,6-位带有亚丙基, 两个配合物催化丙烯二聚的活性有较明显的差异. 在所研究温度范围,

meso-6 的活性均低于 *meso*-4, 且在温度较低时差距更明显, *meso*-6 中茛环部分两个五元环的引入, 导致两个茛环平面的夹角有非常明显的减小, 金属中心周围的配位空间也相应变得比较拥挤. 这一空间效应因素在温度较低时对齐聚过程影响更加明显; 随反应温度升高, 分子热运动加剧, 对齐聚的阻碍作用变弱. 总体上, 配合物 *meso*-4 和 *meso*-6 催化丙烯二聚产物的分布以及端基的选择性差别不大, 两者具有相似的 β -Me 消除选择性.

配合物构型的改变对其催化丙烯二聚的活性有一定影响, 外消旋配合物 *rac*-5 的催化活性总体上要高于内消旋配合物 *meso*-5 (表 3, Runs 7 和 21). 从空间结构上看, 与 *meso*-*rac*-1~3 类似, 外消旋配合物 *rac*-5 茛环部分的取代基在金属中心的两侧, 与取代基在金属中心同侧的内消旋配合物相比, 能提供更为开阔的配位空间, 因此其催化活性有所增加. 配合物 *rac*-4 和 *rac*-5 催化丙烯二聚 β -Me 消除的选择性总体上要略大于配合物 *meso*-4 和 *meso*-5.

当中心金属由锆变为铪后, 配合物催化丙烯二聚的活性有着明显的降低 (表 3, Runs 7 和 25). 相对于铪, 锆金属中心具有更强的 Lewis 酸性, 与烯烃双键配位的能力更强, 同时锆配合物在较高温度条件下其稳定性也要远远大于铪配合物, 使得锆配合物的催化活性要显著高于铪配合物. 此外, 有文献报道^[26,33-36], 助催化剂 MAO 中残余的 AlMe_3 不利于茂铪配合物的活化, 这也是导致铪配合物催化剂活性降低的另一原因. 除催化活性有明显差异外, 铪配合物 *rac*-/*meso*-7 催化丙烯二聚所得产物中烯丙基端基的比例要明显高于相同配体的锆配合物 *rac*-/*meso*-5 催化所得, 达到 55.9%~60.1%, 因而铪配合物催化丙烯二聚时更容易发生齐聚物链的 β -Me 消除, 这也与文献报道的规律一致^[26].

配合物 *meso*-/*rac*-4~7 在 40~80 °C 范围内催化丙烯二聚时, 随着反应温度的升高, 催化活性明显增加. 聚合温度升高, 尽管导致丙烯在甲苯中的溶解度降低, 但由于丙烯单体的插入速率显著提升, 从而综合表现为配合物催化活性增加. 继续升温至 100 °C 时, 配合物催化丙烯聚合的活性均有了明显的降低. 我们认为这主要是由于温度进一步升高, 反应体系中丙烯单体浓度显著下降所致; 另一方面, 不排除该系列配合物形成的催化活性中心在较高的温度条件下热稳定性下降, 发生部分分解造成整体上催化活性下降.

反应温度对配合物催化活性影响显著, 但对二聚过程中的 β -Me 消除选择性影响并不大. 随温度升高, 齐聚物链发生 β -Me 消除的选择性总体上仅略有下降, 但规律并不明显. 这说明随温度升高, 齐聚过程中发生 β -Me 消除链转移反应和 β -H 消除链转移反应的速率之比基本保持恒定, 或仅略有利于 β -H 消除, 使得二聚产物的分布基本恒定. 配合物催化丙烯二聚 β -Me 消除选择性变化规律不明显、有所浮动也可能与气相分析的系

统误差有关.

配合物 *meso*-/*rac*-4~7 在 Al/M 比为 500、1000 以及 2000 条件下催化丙烯二聚时 (图 5, 表 S9, 见支持信息), 随着 Al/M 比的增加, 催化丙烯二聚的活性也随之增加. 进一步升高 Al/M 比至 4000 时, 所有配合物催化丙烯二聚的活性均有了明显的降低. 我们认为在一定范围内 Al/M 的增加, 有利于催化剂活性中心的活化, 因而使得配合物催化丙烯二聚的活性普遍升高. 该系列配合物在 Al/M 比为 4000 时催化活性已经出现下降, 说明在该条件下体系中配合物已能得到较充分的活化, 过多的 MAO 反而导致了活性中心被包裹, 导致部分活性中心失活, 使得催化丙烯二聚的活性降低.

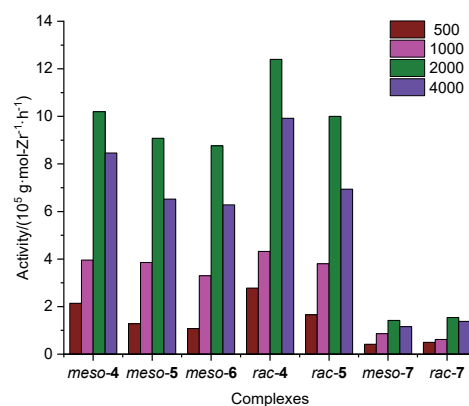


图 5 Al/M 比对配合物 *meso*-/*rac*-4~7 催化丙烯二聚活性的影响
Figure 5 Influence of Al/M ratio on the activities of complexes *meso*-/*rac*-4~7
[Cat.] = 0.04 mmol/L, T_p = 100 °C, $P_{\text{propylene}}$ = 0.6 MPa, t = 0.5 h, V = 25 mL

Al/M 比的增加总体上对齐聚物链发生 β -Me 消除的选择性影响不大, 没有明显规律. 因此可以认为, 该类催化剂催化丙烯二聚时, β -H 消除和 β -Me 消除为主要的链转移方式, 而齐聚物链向 MAO 转移的可能性可以忽略. 此外, Al/Zr 比的改变对四种二聚产物的分布也没有明显的影响.

与 *rac*-1 类似, 在三异丁基铝/三(五氟苯基)硼烷 [TIBA/B(C₆F₅)₃] 体系或三异丁基铝/三苯碳基四(五氟苯基)硼酸盐 (TIBA/TrB) 体系的活化下, 配合物 *rac*-4 也未能表现出一定的催化活性.

随着丙烯压力的增加 (图 6, 表 S10, 见支持信息), 所有配合物催化丙烯二聚的活性也随之增加. 丙烯压力的增加使得溶液中丙烯的浓度增加, 有利于增加配合物催化丙烯二聚的活性.

丙烯压力的变化对齐聚物链发生 β -Me 消除的选择性影响不明显. 因此, 可以认为在这一类催化剂催化丙烯二聚时, β -H 消除和 β -Me 消除主要为单分子链转移过程, 单体参与的可能性可以忽略. 此外, 丙烯压力的改变对四种二聚产物分布的影响没有明显的规律, 这可能是因为丙烯压力的影响效果小于采用 GC 进行分析时引入的系统误差.

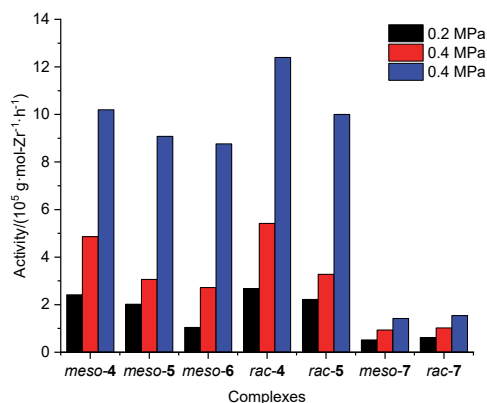


图6 丙烯压力对配合物 *meso*-/*rac*-4~7 催化丙烯齐聚活性的影响
Figure 6 Influence of propylene pressure on the activities of complexes *meso*-/*rac*-4~7
[Cat.] = 0.04 mmol/L, Al/Zr = 2000, T_p = 80 °C, t = 0.5 h, V = 25 mL

3 结论

设计并合成了 12 个亚乙基桥联双茚类锆、钪配合物 *meso*-/*rac*-1~7。所有配合物均通过了核磁共振(^1H NMR、 ^{13}C NMR)和元素分析(EA)的鉴定,其中配合物 *rac*-1、*meso*-1、*meso*-2、*meso*-4、*meso*-5 和 *meso*-6 的空间结构进一步通过 X 射线单晶衍射进行确证。在 40~100 °C 温度范围,茚环 3-位烷基取代的锆配合物 *meso*-/*rac*-1~3 能以较高活性催化丙烯齐聚,主要得到分子量几百至几千不等的丙烯齐聚物,烯丙基端基选择为 13.3%~41.3%。茚环 3-位取代基位阻越大,配合物催化丙烯齐聚的活性越低,但所得丙烯齐聚物分子量越高,烯丙基端基含量也越高,说明茚环 3-位取代基位阻较大时不仅能一定程度上降低链转移的速率,也有助于增加齐聚物链发生 β -Me 消除的选择性。外消旋配合物与相应的内消旋配合物相比,其催化丙烯齐聚的活性更高,所得丙烯齐聚物具有更高的分子量,但烯丙基端基含量相差不大,说明配合物的空间构型对链转移方式的选择性影响不大。提高 Al/Zr 比有利于催化活性的提高,但是产物分子量降低。增加丙烯压力有利于提高催化活性,但对产物分子量影响不大。

茚环 3-位取代基为苄基或 4-甲基苄基的配合物 *meso*-/*rac*-4~7 对丙烯齐聚表现出中等至较高的催化活性,且催化丙烯齐聚选择性得到丙烯的二聚物(>99%),为 1-戊烯、2-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯和 2,4-二甲基-1-戊烯的混合物。两个茚环 3-位(取代)苄基对活性金属中心的竞争配位作用可能是导致这一选择性的主要因素。此外,茚环 3-位苄基对位甲基的引入使 *meso*-5 的催化活性略微降低,茚环 4,7-位取代的 *meso*-4 其活性要高于 5,6-位取代的 *meso*-6; 外消旋配合物 *rac*-4~7 催化丙烯齐聚的活性则要高于相对应的内消旋配合物 *meso*-4~7; 锆配合物 *meso*-/*rac*-5 的催化活性高于具有相同配体结构的钪配合物 *meso*-/*rac*-7。温度为影响该系列配合物催化丙烯二聚活性的主要因素,在 40~80 °C

范围内配合物催化活性随聚合温度升高而升高,在 80 °C 时达到最大值,升温至 100 °C 时催化活性则明显降低。钪配合物催化丙烯二聚发生 β -Me 消除的选择性要高于锆配合物。配体结构、配合物构型以及反应条件对该系列配合物催化丙烯二聚的端基选择性差别不大。

目前茂金属催化剂仍主要应用于烯烃聚合领域,催化 α -烯烃齐聚获得可控分子量 α -烯烃齐聚物的报道仍然很有限,离实现工业上应用还有很大的距离,而市场对各类烯烃齐聚物产物有很大的潜在需求,因此开发能够催化 α -烯烃齐聚得到可控分子量烯烃齐聚物产品的金属催化剂仍然有很大的研究空间和巨大的工业化应用前景。

4 实验部分

4.1 原料及试剂

涉及对空气或水敏感的化合物的实验均使用 Schlenk 技术在纯氩氛围下完成。乙醚、四氢呋喃、甲苯、正己烷及石油醚均在氩气保护下加入钠丝/二苯甲酮回流进行无水处理,变蓝或深紫色后收集使用;二氯甲烷在氩气保护下加入氢化钙回流进行无水处理后使用。氘代氯仿在氩气保护下加入氢化钙回流进行无水处理后收集,保存于干燥无水的 Schlenk 瓶中使用。助催化剂甲基铝氧烷(MAO)为 1.5 mol/L 的甲苯溶液,购自 Akzo Nobel 公司。聚合级丙烯未经进一步纯化直接用于齐聚反应。

4,7-二甲基茚^[37]和 1,2,3,5-四氢-6-甲基二环戊二烯并苯^[38]按照已有文献报道的方法进行合成。

4.2 配体的合成

4.2.1 配体 L^1H_2 的合成

氩气保护下,称取 Ind1 (4.59 g, 0.230 mol)并将其加入到 100 mL Schlenk 瓶中,加入 50 mL 四氢呋喃溶解。对接恒压滴液漏斗。抽取正丁基锂的正己烷溶液(9.6 mL, 2.39 mol/L, 0.23 mol)到恒压滴液漏斗中,在液氮-乙醇浴下缓慢滴加,反应液由淡黄色变成黄棕色。约 1 h 后滴加完毕,自然升至室温,搅拌反应 24 h。抽取 1,2-二溴乙烷(1.0 mL, 11.5 mmol),逐滴加入用液氮-乙醇浴冷却的上述反应体系中。滴毕,自然升至室温,继续反应 24 h。用 50 mL 氯化铵饱和溶液淬灭反应,用旋转蒸发仪蒸除溶剂,有机相用水洗三次,用二氯甲烷萃取水相(100 mL $\times$ 3),合并有机相,用无水硫酸镁干燥。过滤,蒸除溶剂后,用约 20 mL 二氯甲烷溶解,在 -20 °C 下重结晶得到白色晶体,石油醚洗涤,干燥,得到 L^1H_2 (2.8 g, 57%)。此产物为两种双键异构体的混合物,接近 1 : 1。Isomer a: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 6.90 (dd, J = 7.6 Hz, 5.2 Hz, 4H, ArH), 6.12 (d, J = 0.8 Hz, 2H, 2-Ind-CH), 3.38~3.36 (m, 2H, 1-Ind-CH), 2.71~2.58 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.51 (s, 6H, CH_3), 2.50 (s, 6H, CH_3), 1.98~1.90 (m, 2H, Ind- CH_2CH_2 -Ind), 1.65~1.58

(m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.32 ~ 1.22 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 0.97 (t, $J=7.3$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Isomer **b**: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 6.82 (pseudo-t, $J=7.6$ Hz, 4H, ArH), 6.05 (d, $J=0.8$ Hz, 2H, 2-Ind-CH), 3.29 ~ 3.27 (m, 2H, 1-Ind-CH), 2.71 ~ 2.58 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.27 (s, 6H, CH_3), 2.23 (s, 6H, CH_3), 1.73 ~ 1.68 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 1.50 ~ 1.40 (m, 10H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 0.97 (t, $J=7.3$ Hz, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); HR-MS (EI) calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{42}$ 426.3287, found 426.3296.

4.2.2 配体 L^2H_2 的合成

合成过程同 L^1H_2 , 采用 **Ind2** (3.21 g, 0.170 mol)、正丁基锂的正己烷溶液(7.7 mL, 2.23 mol/L, 0.17 mol)和 1,2-二溴乙烷(0.75 mL, 8.5 mmol)反应. 粗产物用约 15 mL 二氯甲烷溶解后在 -30°C 冰箱中重结晶得到白色固体 L^2H_2 (2.8 g, 81%). 此产物为单一结构化合物. ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 6.91 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH), 6.83 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH), 6.10 (s, 2H, 2-Ind-CH), 3.29 ~ 3.27 (m, 2H, 1-Ind-CH), 3.18 ~ 3.09 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.53 (s, 6H, CH_3), 2.27 (s, 6H, CH_3), 1.63 ~ 1.58 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 1.50 ~ 1.42 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 1.25 [d, $J=6.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.20 [d, $J=6.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; ^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 152.3, 147.0, 142.5, 131.3, 130.6, 130.1, 128.1, 126.5, 47.4, 27.8, 24.6, 23.6, 23.5, 20.1, 18.8. Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{38}$: C 90.39, H 9.61; found C 90.11, H 9.46.

4.2.3 配体 L^3H_2 的合成

合成过程同 L^1H_2 , 采用 **Ind3** (5.34 g, 0.220 mol)、正丁基锂的正己烷溶液(8.9 mL, 2.51 mol/L, 0.22 mol)和 1,2-二溴乙烷(1.0 mL, 11 mmol)反应. 粗产物用约 25 mL 二氯甲烷溶解后在 -30°C 冰箱中重结晶得到白色固体 L^3H_2 (1.6 g, 24%). 此产物为两种双键异构体的混合物, 氢谱信号重叠较严重. ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 6.90 (d, $J=3.6$ Hz, 2H, ArH), 6.83 (d, $J=3.6$ Hz, 2H, ArH), 6.02 (s, 2H, 2-Ind-CH), 3.29 (d, $J=2.8$ Hz, 2H, 1-Ind-CH), 2.49 (s, 6H, CH_3), 2.27 (s, 6H, CH_3), 1.87 ~ 0.58 (m, 17H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$, Ind- $\text{CH}_2\text{-Cy}$, Cy-CH & CH_2); ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 6.76 (d, $J=3.6$ Hz, 2H, ArH), 6.70 (d, $J=3.6$ Hz, 2H, ArH), 5.95 (d, $J=5.6$ Hz, 2H, 2-Ind-CH), 2.35 (s, 6H, CH_3), 2.26 (s, 6H, CH_3), 1.87 ~ 0.58 (m, 17H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$, Ind- $\text{CH}_2\text{-Cy}$, Cy-CH & CH_2); HR-MS (EI) calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{50}$ 506.3913, found 506.3915.

4.2.4 配体 L^4H_2 的合成

合成过程同 L^4H_2 , 采用 **Ind4** (6.82 g, 0.290 mol)、正丁基锂的正己烷溶液(13.1 mL, 2.23 mol/L, 0.290 mol)和 1,2-二溴乙烷(1.26 mL, 0.15 mmol)反应. 粗产物用约

30 mL 二氯甲烷溶解后在 -30°C 冰箱中重结晶得到白色固体 L^4H_2 (1.7 g, 24%). 此产物为两种双键异构体的混合物, 比例 2 : 1. Isomer **a** (major): ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 7.31 ~ 7.18 (m, 10H, ArH), 6.88 ~ 6.82 (m, 4H, ArH), 5.94 (s, 2H, 2-Ind-CH), 4.07 ~ 3.98 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.44 ~ 3.38 (m, 2H, 1-Ind-CH), 2.36 (s, 6H, CH_3), 2.20 (s, 6H, CH_3), 1.97 ~ 1.89 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 1.34 ~ 1.25 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$). Isomer **b**: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 7.31 ~ 7.18 (m, 10H, ArH), 6.88 ~ 6.82 (m, 4H, ArH), 5.85 (s, 2H, 2-Ind-CH), 4.07 ~ 3.98 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.35 ~ 3.31 (m, 2H, 1-Ind-CH), 2.38 (s, 6H, CH_3), 2.25 (s, 6H, CH_3), 1.70 ~ 1.65 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 1.51 ~ 1.47 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$); HR-MS (EI) calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{38}$ 494.2974, found 494.2976.

4.2.5 配体 L^5H_2 的合成

合成过程同 L^1H_2 , 采用 **Ind5** (16.00 g, 64.50 mmol)、正丁基锂的正己烷溶液(25.8 mL, 2.50 mol/L, 64.5 mmol)和 1,2-二溴乙烷(6.01 g, 32.3 mmol)反应. 粗产物用约 80 mL 二氯甲烷溶解后在 -30°C 冰箱中重结晶得到白色晶体 L^5H_2 (3.9 g, 23%). 此产物为单一结构化合物. ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 7.12 ~ 7.06 (m, 8H, ArH), 6.88 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH), 6.83 (d, $J=7.6$ Hz, 2H, ArH), 5.85 (d, $J=1.7$ Hz, 2H, 2-Ind-CH), 4.01 (d, $J=18$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 3.96 (d, $J=18$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ar}$), 3.33 (br s, 2H, 3-Ind-CH), 2.39 (s, 6H, CH_3), 2.35 (s, 6H, CH_3), 2.26 (s, 6H, CH_3), 1.72 ~ 1.63 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 1.52 ~ 1.49 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$). HR-MS (EI) calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{38}$ 518.3026, found 518.3025.

4.2.6 配体 L^6H_2 的合成

合成过程同 L^1H_2 , 采用 **Ind6** (6.42 g, 24.7 mmol)、正丁基锂的正己烷溶液(9.8 mL, 2.50 mol/L, 25 mmol)和 1,2-二溴乙烷(2.28 g, 12.3 mmol)反应. 粗产物用约 30 mL 二氯甲烷溶解后在 -30°C 冰箱中重结晶得到白色晶体 L^6H_2 (3.9 g, 58%). 此产物为双键异构的混合物, 氢谱无法分别归属. ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 7.30 ~ 7.12 (m, 10H, ArH), 7.03 ~ 6.93 (m, 4H, ArH), 4.00 ~ 3.75 (m, 4H, Ar- CH_2), 3.19 (s, 2H, Ind-H), 2.98 ~ 2.75 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.15 ~ 2.01 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.98 (s, 6H, CH_3), 1.61 ~ 1.45 (m, 4H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$).

4.3 配合物的合成

4.3.1 $\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-[4,7-(\text{CH}_3)_2\text{-}^n\text{Bu-C}_9\text{H}_3]_2\}\text{ZrCl}_2$ (*rac*-1 和 *meso*-1) 的合成

氩气保护下, 称取配体 L^1H_2 (0.99 g, 2.3 mmol) 并将其加入到 100 mL Schlenk 瓶中, 加入 30 mL 无水乙醚溶解. 在液氮-乙醇浴下用针筒逐滴滴加正丁基锂的正己

烷溶液(1.9 mL, 2.52 mol/L, 4.8 mmol), 反应液很快变成乳白色浊液. 滴毕, 自然升至室温搅拌 48 h. 准确称取四氯化锆(0.51 g, 2.3 mmol), 在液氮-乙醇浴下加入反应体系, 反应液逐渐变成黄色. 自然升至室温后继续搅拌反应 48 h. 真空除去反应溶剂, 加入 40 mL 二氯甲烷溶解反应产物, 离心, 得黄色清液. 真空除去二氯甲烷后, 用约 20 mL 正己烷将大部分反应产物溶解, 然后加入甲苯, 直到全部溶解加入甲苯约为 5 mL. 置于 -20°C 冰箱中重结晶, 析出橘红色棱柱状晶体(0.11 g, 16%). *rac*-1: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 6.77 (d, $J=6.8$ Hz, 2H, ArH), 6.67 (d, $J=6.8$ Hz, 2H, ArH), 6.00 (s, 2H, 2-Ind-CH), 4.16~4.07 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.64~3.54 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.05~2.97 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.73~2.67 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.65 (s, 6H, CH₃), 2.42 (s, 6H, CH₃), 1.51~1.42 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.38~1.28 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.88 (t, $J=6.8$ Hz, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 134.2, 130.9, 130.3, 128.1, 126.4, 125.0, 118.7, 113.9, 33.4, 31.0, 30.2, 22.8, 21.8, 20.9, 14.2. Anal. calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Zr}\cdot 0.10\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 64.77, H 6.81; found C 64.82, H 6.90.

剩余母液进一步浓缩, 在室温下析出黄色棱柱状晶体(0.10 g, 15%). *meso*-1: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 6.74 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.66 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.56 (s, 2H, 2-Ind-CH), 4.01~3.91 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.63~3.53 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.20~3.13 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.85~2.77 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 2.52 (s, 12H, CH₃), 1.64~1.56 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.48~1.36 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.97 (t, $J=6.8$ Hz, 6H, CH₂CH₂CH₂CH₃); ^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 134.0, 132.3, 129.5, 128.6, 127.0, 126.2, 124.1, 117.2, 116.4, 33.3, 32.0, 30.7, 22.9, 21.0, 20.9, 14.3. Anal. calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Zr}$: C 65.50, H 6.87; found C 65.47, H 6.85.

4.3.2 C_2H_4 -1,2-[4,7-(CH₃)₂-3-*i*-Pr-C₉H₃]₂ZrCl₂ (*meso*-2) 的合成

合成过程同配合物 1, 采用 L^2H_2 (1.36 g, 3.40 mmol)、正丁基锂的正己烷溶液(2.9 mL, 2.39 mol/L, 6.8 mmol)和四氯化锆(0.78 g, 3.4 mmol)反应. 约 20 mL 二氯甲烷溶解后在 -20°C 冰箱中重结晶得到黄色粉末 20 mg, 为 *rac*-2 和 *meso*-2 的混合物(1:1). 剩余母液真空下除去溶剂, 用四氢呋喃溶解. 在 -20°C 冰箱中析出了黄色粉末 0.1 g, 为 *meso*-构型产物, 产率 10%. *meso*-2: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 6.75 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.68 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.59 (s, 2H, 2-Ind-CH), 4.07~3.97 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.69~3.58 [m, 4H, Ind-CH₂CH₂-Ind+CH(CH₃)₂], 2.53 (s, 6H, CH₃), 2.52 (s, 6H, CH₃), 1.30 [d, $J=6.8$ Hz, 6H,

CH(CH₃)₂], 1.09 [d, $J=6.8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂]; ^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 135.3, 134.0, 132.2, 130.0, 128.9, 126.7, 123.2, 116.8, 112.7, 32.2, 28.0, 26.6, 21.0, 20.9, 20.6. Anal. calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Zr}$: C 64.49, H 6.49; found C 64.23, H 6.59. *rac*-2(未能分离得到纯品): ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 6.79 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.63 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.15 (s, 2H, 2-Ind-CH), 4.23~4.13 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.68~3.60 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.47~3.40 [m, 2H, CH(CH₃)₂], 2.61 (s, 6H, CH₃), 2.44 (s, 6H, CH₃), 1.11 [d, $J=6.8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂], 1.07 (d, $J=6.8$ Hz, 6H, CH(CH₃)₂).

4.3.3 $\{\text{C}_2\text{H}_4$ -1,2-[4,7-(CH₃)₂-3-CH₂Cy-C₉H₃]₂ZrCl₂ (*rac*-3 和 *meso*-3) 的合成

合成过程同配合物 1, 采用 L^3H_2 (0.89 g, 1.75 mmol)、正丁基锂的正己烷溶液(1.4 mL, 2.56 mol/L, 3.5 mmol)和四氯化锆(0.43 g, 1.75 mmol)反应. 粗产品用约 10 mL 甲苯溶解后加入约 20 mL 正己烷结晶, 得到黄色晶体(0.2 g, 34%). *meso*-3: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 6.74 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.66 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.46 (s, 2H, 2-Ind-CH), 4.00~3.91 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.63~3.53 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.29 (dd, $J=14.4$, 4.4 Hz, 2H, Ind-CH₂-Cy), 2.52 (s, 6H, CH₃), 2.49 (s, 6H, CH₃), 2.18 (dd, $J=14.4$, 9.2 Hz, 2H, Ind-CH₂-Cy), 1.77~1.55 (m, 10H, Cy-H), 1.36~1.01 (m, 10H, Cy-H), 0.92~0.84 (m, 2H, Cy-H); ^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 133.9, 132.3, 129.5, 128.6, 126.3, 125.4, 124.1, 118.8, 116.3, 40.2, 39.1, 34.1, 32.8, 31.9, 26.6, 26.3, 21.1, 20.8. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Zr}\cdot 0.05\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 68.09, H 7.22; found C 67.59, H 7.27.

于其母液中进一步加入正己烷约 2 mL, 加大正己烷在混合溶剂中的比例, 得到另一种橘黄色粉末(0.15 g, 26.0%). *rac*-C3: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 6.77 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.68 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 5.90 (s, 2H, 2-Ind-CH), 4.15~4.07 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.65~3.56 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.05 (dd, $J=14.4$, 4.0 Hz, 2H, Ind-CH₂-Cy), 2.66 (s, 6H, CH₃), 2.40 (s, 6H, CH₃), 2.20 (dd, $J=14.8$, 9.6 Hz, 2H, Ind-CH₂-Cy), 1.70~1.47 (m, 10H, Cy-H), 1.30~0.99 (m, 10H, Cy-H), 0.84~0.78 (m, 2H, Cy-H); ^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 134.2, 130.9, 128.4, 128.1, 126.6, 125.3, 118.7, 115.2, 39.9, 39.2, 34.1, 32.7, 30.3, 26.6, 26.3, 21.9, 21.0. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Zr}\cdot 0.10\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 67.75, H 7.19; found C 67.52, H 7.36.

4.3.4 $\{\text{C}_2\text{H}_4$ -1,2-[4,7-(CH₃)₂-3-Bn-C₉H₃]₂ZrCl₂ (*meso*-4 和 *rac*-4) 的合成

合成过程同配合物 1, 采用 L^4H_2 (0.77 g, 1.5 mmol)、正丁基锂的正己烷溶液(1.3 mL, 2.39 mol/L, 3.1

mmol)和四氯化锆(0.36 g, 1.5 mmol)反应. 约10 mL 二氯甲烷溶解后加入正己烷约10 mL 结晶得到黄色小晶体(0.15 g, 30.1%). *meso*-4: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 7.32~7.21 (m, 6H, ArH), 7.12 (d, $J=7.2$ Hz, 4H, ArH), 6.78 (d, $J=6.8$ Hz, 2H, ArH), 6.69 (d, $J=6.8$ Hz, 2H, ArH), 6.10 (s, 2H, 2-Ind-CH), 4.60 (d, $J=16.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.29 (d, $J=16.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.97~3.87 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 3.51~3.41 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 2.53 (s, 6H, CH_3), 2.52 (s, 6H, CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 140.6, 134.0, 132.5, 129.9, 129.0, 128.8, 128.7, 126.59, 126.56, 124.8, 124.5, 118.7, 117.0, 36.7, 31.9, 21.0, 20.9. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Zr}\cdot 0.06\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 69.27, H 5.52; found C 68.87, H 5.56.

剩余母液继续浓缩, 进一步加入正己烷约2 mL, 加大正己烷在混合溶剂中的比例, -20°C 冰箱中重结晶得到橘黄色晶体(0.11 g, 22.5%). *rac*-4: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 7.25~7.16 (m, 6H, ArH), 6.96 (d, $J=7.2$ Hz, 4H, ArH), 6.82 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.69 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, ArH), 5.85 (s, 2H, 2-Ind-CH), 4.43 (d, $J=16.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.24 (d, $J=16.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.06~3.96 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 3.56~3.47 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 2.44 (s, 6H, CH_3), 2.41 (s, 6H, CH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 140.6, 134.1, 131.2, 128.8, 128.6, 128.5, 128.4, 127.8, 126.8, 126.2, 125.7, 119.5, 115.2, 36.8, 30.0, 21.8, 20.9. Anal. calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Zr}\cdot 0.10\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 68.99, H 5.50; found C 68.68, H 5.52.

4.3.5 $\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-[4,7-(\text{CH}_3)_2\text{-3-(4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)\text{C}_9\text{H}_3]_2\}\text{-ZrCl}_2$ (*meso*-5 和 *rac*-5)的合成

合成过程同配合物 1, 采用 L^5H_2 (0.86 g, 1.6 mmol)、正丁基锂的正己烷溶液(1.3 mL, 2.50 mol/L, 3.2 mmol)和四氯化锆(0.38 g, 1.6 mmol)反应. 约10 mL 二氯甲烷溶解后加入正己烷约5 mL 结晶得到黄色晶体(0.16 g, 14.2%). *meso*-5: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 7.10 (d, $J=7.6$ Hz, 4H, ArH), 7.01 (d, $J=7.6$ Hz, 4H, ArH), 6.77 (d, $J=7.0$ Hz, 2H, Ind-H), 6.68 (d, $J=7.0$ Hz, 2H, Ind-H), 6.11 (s, 2H, 2-Ind-CH), 5.3 (s, 0.4H, CH_2Cl_2), 4.54 (d, $J=16.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.25 (d, $J=16.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.96~3.86 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 3.48~3.43 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 2.52 (s, 12H, CH_3), 2.33 (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 137.8, 135.5, 133.9, 130.8, 129.1, 128.5, 128.1, 127.0, 126.4, 125.4, 124.6, 116.4, 113.6, 54.0 (CH_2Cl_2), 36.1, 29.4, 21.7, 21.0, 20.8. Anal. calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Zr}\cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 68.99, H 5.82; found C 69.34, H 5.25.

进一步对清液进行浓缩, 并加入约2 mL 正己烷调节极性, 在 -20°C 条件下进行多次结晶得到黄色晶体

0.13 g, 产率 11.6%. *rac*-5: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 7.04 (d, $J=7.8$ Hz, 4H, ArH), 6.85 (d, $J=7.8$ Hz, 4H, ArH), 6.81 (d, $J=6.9$ Hz, 2H, Ind-H), 6.69 (d, $J=6.9$ Hz, 2H, Ind-H), 5.84 (s, 2H, 2-Ind-CH), 5.3 (s, 1.4H, CH_2Cl_2), 4.38 (d, $J=16.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.19 (d, $J=16.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.06~3.96 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 3.56~3.46 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 2.44 (s, 6H, CH_3), 2.40 (s, 6H, CH_3), 2.31 (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 137.6, 135.9, 133.8, 131.9, 129.2, 128.9, 128.7, 128.6, 126.0, 123.1, 122.4, 118.0, 113.1, 54.0 (CH_2Cl_2), 35.9, 31.1, 21.1, 20.9, 20.8. Anal. calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Zr}\cdot 0.7\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 65.85, H 5.62; found C 65.62, H 5.72.

4.3.6 $\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-[2-CH}_3\text{-5,6-(CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)-3-Bn-C}_9\text{H}_7]_2\}\text{-ZrCl}_2$ (*meso*-6)的合成

合成过程同配合物 1, 采用 L^6H_2 (0.86 g, 1.6 mmol)、正丁基锂的正己烷溶液(1.3 mL, 2.50 mol/L, 3.2 mmol)和四氯化锆(0.37 g, 1.6 mmol)反应. 约10 mL 二氯甲烷溶解后加入约10 mL 正己烷结晶, 多次重结晶后得到黄色晶体(0.04 g, 3.6%), 为 *meso* 构型产物. *meso*-6: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 7.49 (s, 2H, ArH), 7.21~7.14 (m, 4H, ArH), 7.14~7.04 (m, 4H, ArH), 6.99 (d, $J=7.2$ Hz, 4H, ArH), 5.3 (s, 0.4H, CH_2Cl_2), 4.26 (d, $J=16.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.11 (d, $J=16.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.07~4.00 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 3.78~3.70 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 2.97~2.66 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 2.21 (s, 6H, CH_3), 2.02~1.90 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 141.1, 137.2, 134.2, 129.7, 127.7, 127.5, 126.3, 124.9, 124.8, 124.7, 124.5, 123.8, 123.7, 123.66, 122.6, 120.1, 120.0, 117.4, 109.1, 106.4, 101.7, 54.0 (CH_2Cl_2), 51.5, 36.7, 30.2, 27.4, 25.9, 24.0. Anal. calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Zr}\cdot 0.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C 70.02, H 5.63; found C 69.62, H 5.65.

4.3.7 $\{\text{C}_2\text{H}_4\text{-1,2-[4,7-(\text{CH}_3)_2\text{-3-Bn-C}_9\text{H}_7]_2\}\text{-HfCl}_2$ (*meso*-7 和 *rac*-7)的合成

合成过程同配合物 5, 采用 L^6H_2 (0.86 g, 1.6 mmol)、正丁基锂的正己烷溶液(1.3 mL, 2.50 mol/L, 3.2 mmol)和四氯化铪(0.53 g, 1.6 mmol)反应. 约10 mL 二氯甲烷溶解后加入约10 mL 正己烷结晶, 多次重结晶后得到橙色晶体(0.08 g, 6.3%). *meso*-7: ^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 7.10 (d, $J=7.8$ Hz, 4H, ArH), 6.99 (d, $J=7.8$ Hz, 4H, ArH), 6.71 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, Ind-H), 6.64 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, Ind-H), 6.05 (s, 2H, Ind-CH), 5.3 (s, 1.0 H, CH_2Cl_2), 4.61 (d, $J=16.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 4.28 (d, $J=16.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 3.96~3.86 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 3.56~3.46 (m, 2H, Ind- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Ind}$), 2.51 (s, 6H, CH_3), 2.50 (s, 6H, CH_3), 2.32 (s, 6H, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ : 140.5, 133.9,

132.4, 129.8, 128.9, 128.8, 128.7, 126.59, 126.56, 124.7, 124.5, 118.7, 116.9, 54.0 (CH₂Cl₂), 36.6, 31.9, 21.0, 20.8. Anal. calcd for C₄₀H₄₀Cl₂Hf•0.5CH₂Cl₂: C 59.86, H 5.09; found C 59.59, H 5.18.

进一步对清液进行浓缩, 并加入约 2 mL 正己烷调节极性, 在 -20 °C 条件下进行多次结晶得到黄色晶体 0.16 g, 产率 12.6%. *rac*-7: ¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃) δ: 7.03 (d, *J*=7.6 Hz, 4H, ArH), 6.83 (d, *J*=7.6 Hz, 4H, ArH), 6.76 (d, *J*=7.2 Hz, 2H, Ind-H), 6.64 (d, *J*=7.2 Hz, 2H, Ind-H), 5.77 (s, 2H, 2-Ind-CH), 4.42 (d, *J*=16.8 Hz, 2H, CH₂-Ph), 4.18 (d, *J*=16.8 Hz, 2H, CH₂-Ph), 4.04~3.94 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 3.71~3.61 (m, 2H, Ind-CH₂CH₂-Ind), 2.45 (s, 6H, CH₃), 2.40 (s, 6H, CH₃), 2.30 (s, 6H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, 298 K, CDCl₃) δ: 140.6, 134.0, 131.2, 128.8, 128.5, 128.4, 128.3, 127.8, 126.7, 126.2, 125.6, 119.4, 115.2, 36.8, 30.0, 21.7, 20.9. Anal. calcd for C₄₀H₄₀Cl₂Hf: C 62.33, H 5.24; found C 62.33, H 5.15.

4.4 丙烯齐聚实验步骤

4.4.1 MAO 体系

将 50 mL 玻璃内衬置于带磁力搅拌的不锈钢高压釜体内, 密闭后釜体在 180 °C 油浴加热下抽真空, 期间用丙烯气体置换三次以除去釜体内的水汽及空气. 釜体干燥后, 调节丙烯压力约为 0.05 MPa, 并调节油浴温度至聚合所需. 以表 2 中 run 4 为例, 依次用注射器向釜体内加入计算好的甲苯 21.4 mL (保持溶液总体积为 25 mL)、MAO 的甲苯溶液 2.6 mL (0.77 mol/L, 2.0 mmol)、催化剂甲苯溶液 1.0 mL (1.25 mmol/L, 1.25 μmol). 让温度稳定约 10 min, 加入催化剂溶液, 迅速调节丙烯压力至聚合所需压力并记录为反应开始时间. 结束后, 停止加热, 反应釜迅速转移至冰盐浴中冷却 15 min. 放空釜体内的丙烯气体, 通过注射器向内加入 2 mL 甲醇淬灭反应, 再加入 200 μL 正庚烷作为内标. 留样用 GC 分析. 剩余聚合液继续加入质量分数为 10% 的 HCl 乙醇溶液 10 mL, 分液, 取有机相. 用水洗除去甲苯中残留的铝盐. 水相继续用甲苯萃取两次, 合并有机相, 无水 MgSO₄ 干燥 2 h 后. 过滤除去无水 MgSO₄. 蒸除溶剂甲苯后, 继续真空干燥至恒重称并计算催化活性.

4.4.2 TIBA/B(C₆F₅)₃ 或 TIBA/TrB 体系

将 50 mL 玻璃内衬置于带磁力搅拌的不锈钢高压釜体内, 密闭后釜体在 180 °C 油浴加热下抽真空, 期间用丙烯气体置换三次以除去釜体内的水汽及空气. 釜体干燥后, 调节丙烯压力约为 0.05 MPa, 并调节油浴温度至聚合所需. 以表 2 中 run 17 为例, 依次用注射器向釜体内加入计算好的甲苯 20.4 mL (保持溶液总体积为 25 mL)、TIBA 的甲苯溶液 2.3 mL (0.1 mol/L, 0.23 mmol), 让温度稳定约 10 min, 加入 TrB 的甲苯溶液 1.9 mL (1 mmol/L, 1.9 μmol) 及催化剂甲苯溶液 1.0 mL (1.25

mmol/L, 1.25), 迅速调节丙烯压力至聚合所需压力并记录为反应开始时间. 结束后, 停止加热, 将反应釜迅速转移至冰盐浴中冷却 15 min. 放空釜体内的丙烯气体, 通过注射器向内加入 2 mL 甲醇淬灭反应, 再加入 200 μL 正庚烷作为内标. 留样用 GC 分析. 剩余聚合液继续加入质量分数为 10% 的 HCl 乙醇溶液 10 mL, 分液, 取有机相. 用水洗除去甲苯中残留的铝盐. 水相继续用甲苯萃取两次, 合并有机相, 无水 MgSO₄ 干燥 2 h 后. 过滤除去无水 MgSO₄. 蒸除溶剂甲苯后, 继续真空干燥至恒重称并计算催化活性.

References

- [1] Rosenthal, U. *ChemCatChem* **2020**, *12*, 41.
- [2] Sydora, O. L. *Organometallics* **2019**, *38*, 997.
- [3] Wang, M.; Wu, W.; Wang, X.; Huang, X.; Nai, Y.; Wei, X.; Mao, G. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 43640.
- [4] Bekmukhamedov, G. E.; Sukhov, A. V.; Kuchkaev, A. M.; Yakhvarov, D. G. *Catalysts* **2020**, *10*, 498.
- [5] Titova, Y. Y.; Schmidt, F. K. *Catalysts* **2021**, *11*, 1489.
- [6] Olivier-Bourbigou, H.; Breuil, P. A. R.; Magna, L.; Michel, T.; Pastor, M. F. E. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 7919.
- [7] Khamiyev, M.; Khanmetov, A.; Reza, V. A.; Aliyeva, R.; Hajiyeva-Atayi, K.; Akhundova, Z.; Khamiyeva, G. *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, e5409.
- [8] Bryliakov, K. P.; Antonov, A. A. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *867*, 55.
- [9] Zhong, X.; Liu, Z. *J. Mol. Catal. (Chin.)* **2022**, *36*, 374 (in Chinese). (钟绪琴, 刘振, 分子催化, **2022**, *36*, 374.)
- [10] Wang, Y.; Liu, Y.; Han, Q.; Lin, H.; Liu, F. *J. Membrane Sci.* **2022**, *649*, 120359.
- [11] Sung, Y.; Huang, P.; Huang, S.; Chiang, Y.; Tsai, J. *Polymers* **2022**, *14*, 4815.
- [12] Wang, L.; Ni, X.; Ren, H.; Gao, Y.; Gao, H. *Acta Polym. Sin.* **2021**, *52*, 1481 (in Chinese). (王凌志, 倪兴强, 任鹤, 高宇新, 高海洋, 高分子学报, **2021**, *52*, 1481.)
- [13] Zhang, Y.; Tang, Y.; Guo, Z.; Jia, X.; Wang, W.; Li, H.; Jiang, Z. *China Synth. Resin Plast.* **2023**, *40*, 62 (in Chinese). (张晔, 唐毓婧, 郭子芳, 贾雪飞, 王伟, 李昊坤, 姜志勇, 合成树脂及塑料, **2023**, *40*, 62.)
- [14] Nelkenbaum, E.; Kapon, M.; Eisen, M. S. *Organometallics* **2005**, *24*, 2645.
- [15] Dçtterla, M.; Alt, H. G. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 399.
- [16] Svejda, S. A.; Brookhart, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 65.
- [17] Benvenuti, F.; Carlini, C.; Marchionna, M.; Maria, A.; Galletti, R.; Sbrana, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *178*, 9.
- [18] Zhao, W.; Qian, Y.; Huang, J.; Duan, J. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2614.
- [19] Liu, L.; Liu, Z.; Cheng, R.; He, X.; Liu, B. *Organometallics* **2021**, *40*, 1682.
- [20] Lang, J. R. V.; Denner, C. E.; Alt, H. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *322*, 45.
- [21] Janiak, C. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 66.
- [22] Eshuis, J. J. W.; Tan, Y. Y.; Teuben, J. H. *J. Mol. Catal.* **1990**, *62*, 277.
- [23] Suzuki, Y.; Yasumoto, T.; Mashima, K.; Okuda, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13017.
- [24] Huang, W.; Wang, Y.; Ma, H.; Huang, J. *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *10*, 413.
- [25] Wang, Y.; Huang, W.; Ma, H.; Huang, J. *Polyhedron* **2014**, *76*, 81.
- [26] Zhang, L.; Zhang, B.; Ma, H. *Chin. J. Polym. Sci.* **2019**, *37*, 578.
- [27] Zhang, L.; Ma, H. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 778 (in Chinese). (张雷, 马海燕, 化学学报, **2020**, *78*, 778.)
- [28] Decker, P. J. W.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2516.
- [29] Suttill, J. A.; McGuinness, D. S.; Evans, S. J. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5278.
- [30] Tobisch, S.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9059.
- [31] Tobisch, S.; Ziegler, T. *Organometallics* **2004**, *23*, 4077.
- [32] Tobisch, S.; Ziegler, T. *Organometallics* **2005**, *24*, 256.

- [33] Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [34] Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Wang, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12402.
- [35] Stapleton, R. A.; Galan, B. R.; Collins, S.; Simons, R. S.; Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9246.
- [36] Busico, V.; Cipullo, R.; Pellecchia, R.; Talarico, G.; Razavi, A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1789.
- [37] Zhou Y.; Li, X. Y.; Xu, J. X.; Hou, S. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *365*, 203.
- [38] Aitola, E.; Surakka, M.; Repo, T.; Linnolahti, M.; Lappalainen, K.; Kervinen, K.; Klinga, M.; Pakkanen, T.; Leskela, M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 773.

(Zhao, C.)