



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104163836 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201310183027. 4

(22) 申请日 2013. 05. 17

(71) 申请人 华东师范大学

地址 200062 上海市普陀区中山北路 3663
号

(72) 发明人 谢美然 金瓯悦 高丹怡 宋卫

(74) 专利代理机构 上海麦其知识产权代理事务
所(普通合伙) 31257

代理人 董红曼

(51) Int. Cl.

C07F 19/00(2006. 01)

C08G 61/08(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

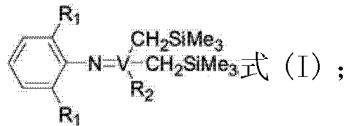
(54) 发明名称

含芳氧基配体的钒络合物及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种式(I)所示的含芳氧基的钒络合物及其制备方法,在氮气氛围下,2,6-二甲基苯基异氰酸酯或2,6-异丙基苯基异氰酸酯与钒酰氯反应得到三氯钒酰亚胺,再与(三甲基硅烷)甲基化锂反应得到三烷基钒酰亚胺,再与含羟基配体反应得到二烷基钒酰亚胺化合物。本发明还公开了所述钒络合物在降冰片烯的开环易位聚合反应中的应用。本发明通过改变配体的电子效应和空间位阻因素来改变催化剂活性和热稳定性,实现催化剂对开环易位聚合反应过程、聚合物的分子量与分布以及聚合物微结构的控制。

1. 一种含芳氧基配体的钒络合物,其特征在于,其结构如式 (I) 所示:



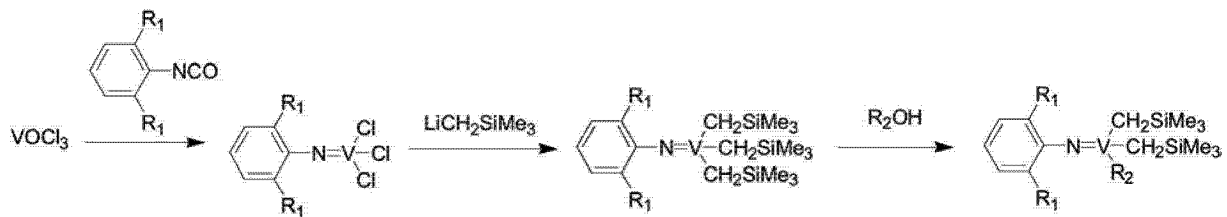
其中, R_1 为甲基、或异丙基;

R_2 为苯酚类衍生芳氧基、萘酚类衍生芳氧基、或羟基喹啉类衍生芳氧基。

2. 一种含芳氧基配体的钒络合物的制备方法,其特征在于,在氮气氛围下,2,6-二甲基苯基异氰酸酯或2,6-异丙基苯基异氰酸酯与钒酰氯反应得到三氯钒酰亚胺;再与(三甲基硅烷)甲基化锂反应得到三烷基钒酰亚胺;再与含羟基配体反应得到二烷基钒酰亚胺化合物,反应制得如权利要求1所述的含芳氧基配体的钒络合物;

其中,所述含羟基配体为苯酚类衍生物、萘酚类衍生物、或羟基喹啉类衍生物;

其反应路线如反应式 (II) 所示:



反应式 (II) ;

反应式 (II) 中, R_1 为甲基或异丙基, R_2 为苯酚类衍生芳氧基、萘酚类衍生芳氧基、或羟基喹啉类衍生芳氧基。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:在氮气氛围下,

(1) 将2,6-二甲基苯基异氰酸酯或2,6-异丙基苯基异氰酸酯与钒酰氯按1:1.2~1:1.4的投料比依次加入正辛烷中搅拌,120℃温度下反应20~24小时,减压抽干溶剂,经重结晶得到三氯钒酰亚胺;其中,

(2) 将上述得到的三氯钒酰亚胺与(三甲基硅烷)甲基化锂按1:1~1:1.5摩尔比溶解于第一溶剂中,-40℃冷浴下反应12小时,减压抽干溶剂,得到三烷基钒酰亚胺;

(3) 将上述得到的三烷基钒酰亚胺和含羟基配体按1:0.7~1:1摩尔比溶解于第二溶剂中,室温下搅拌,反应20~24小时,得到二烷基钒酰亚胺化合物;其中,所述含羟基配体为苯酚类衍生物、萘酚类衍生物、或羟基喹啉类衍生物;制得如权利要求1所述的含芳氧基配体的钒络合物。

4. 如权利要求3所述的钒络合物的制备方法,其特征在于,

所述第一溶剂为正己烷、甲苯或四氢呋喃;其用量为20~30mL/mmol三氯钒酰亚胺;

所述第二溶剂为甲苯、四氢呋喃、二氯乙烷、二氯甲烷或氯仿;其用量为20~30mL/mmol三烷基钒酰亚胺。

5. 如权利要求1所述的含芳氧基配体的钒络合物在降冰片烯的开环易位聚合反应中的应用。

6. 如权利要求5所述的应用,其特征在于,包括如下步骤:在氮气氛围下,将降冰片烯和钒络合物分别加入反应管中用有机溶剂溶解,将钒络合物加入到降冰片烯溶液中,并加入2至5倍当量的三甲基磷,反应温度为25~80℃,反应时间为15分钟~24小时。

7. 如权利要求 6 所述的应用,其特征在于,所述降冰片烯与钒络合物的摩尔比为聚合物的聚合度。

8. 如权利要求 6 所述的应用,其特征在于,所述有机溶剂为苯、甲苯、四氢呋喃、二氯乙烷、二氯甲烷或氯仿;所述有机溶剂的用量为 1 ~ 3mL/mmol 钒酰亚胺络合物。

含芳氧基配体的钒络合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钒催化剂及其制备方法,特别涉及一种含芳氧基配体的钒络合物及其制备方法和应用。

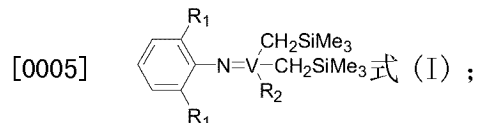
背景技术

[0002] 经典的 Ziegler- 型钒络合物 VCl_4-AlEt_3 、 $VOCl_3-Et_2AlCl$ 或 $V(acac)_3-Et_2AlCl$ 催化烯烃易位聚合的活性低,而且得到的是易位聚合与乙烯基加成聚合的混合物。高氧化态(五价)钒络合物用于烯烃易位聚合的实例屈指可数。虽然含芳酰亚胺和酰基酮亚胺配体的钒络合物,具有较高的催化活性和热稳定性,能得到单分散性高分子量 ROMP 聚合物。但是,大多数含芳酰亚胺和芳氧基配体的二烷基钒(五价)络合物的催化活性低,稳定性不好,限制了这类钒络合物在易位聚合领域的应用。

发明内容

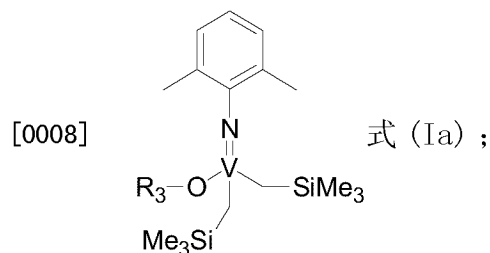
[0003] 本发明克服现有技术的上述不足,提出了一类新的含芳氧基配体的钒络合物,利用具有不同电子效应和空间位阻的几种芳氧基配体以制备得到所述含芳氧基配体的钒络合物。

[0004] 本发明公开了一种含芳氧基配体的钒络合物,其结构如式 (I) 所示:

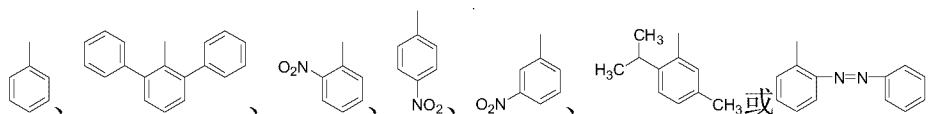


[0006] 其中, R_1 为甲基 ($-CH_3$)、或异丙基 ($-CH(CH_3)_2$); R_2 为苯酚类衍生芳氧基、萘酚类衍生芳氧基、或羟基喹啉类衍生芳氧基。

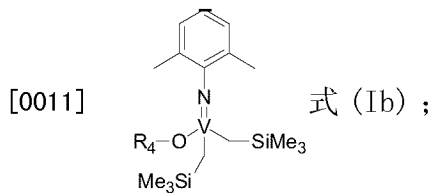
[0007] 其中,当 R_1 为甲基 ($-CH_3$), R_2 为苯酚类衍生芳氧基时,所述含芳氧基配体的钒络合物如式 (Ia) 所示:



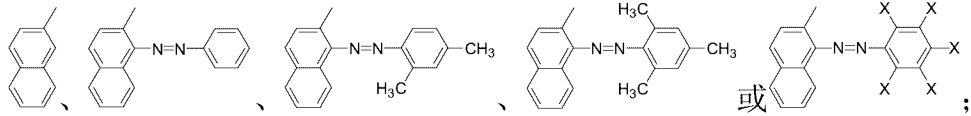
[0009] 式 (Ia) 中, R_3 为



[0010] 其中,当 R_1 为 $-CH_3$, R_2 为萘酚类衍生芳氧基时,所述含芳氧基配体的钒络合物如式 (Ib) 所示:

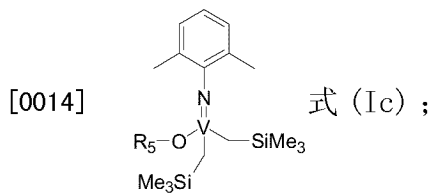


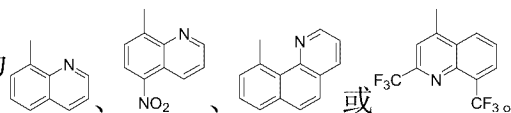
[0012] 式 (Ib) 中, R_4 为



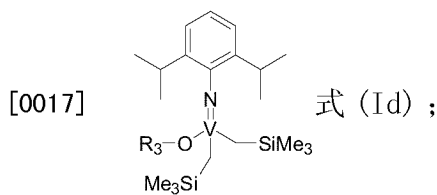
其中, X 表示卤素。

[0013] 当 R_1 为 $-CH_3$, R_2 为羟基喹啉类衍生芳氧基时,所述含芳氧基配体的钒络合物如式 (Ic) 所示:

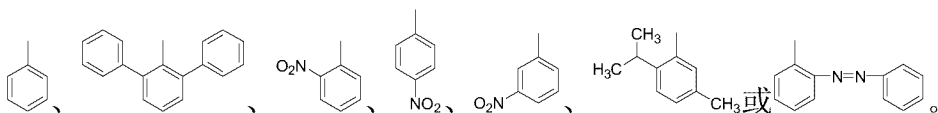


[0015] 式 (Ic) 中, R_5 为  或

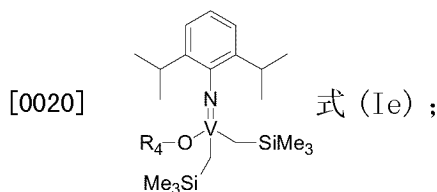
[0016] 当 R_1 为异丙基 ($-CH(CH_3)_2$), R_2 为苯酚类衍生芳氧基时,所述含芳氧基配体的钒络合物如式 (Id) 所示:



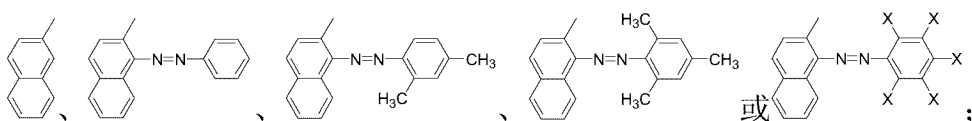
[0018] 式 (Id) 中, R_3 为



[0019] 当 R_1 为 $-CH(CH_3)_2$, R_2 为萘酚类衍生芳氧基时,所述含芳氧基配体的钒络合物如式 (Ie) 所示:



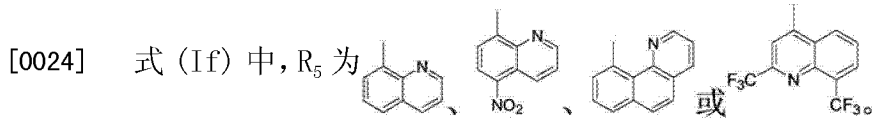
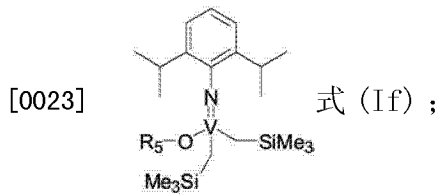
[0021] 式 (Ie) 中, R_4 为



其中, X 表示卤素。

[0022] 当 R_1 为 $-CH(CH_3)_2$, R_2 为羟基喹啉类衍生芳氧基时,所述含芳氧基配体的钒络合物

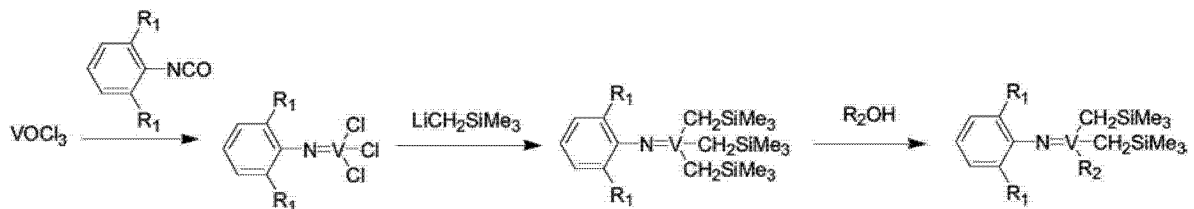
如式 (If) 所示：



[0025] 本发明还提出了一种含芳氧基配体的钒络合物的制备方法,在氮气氛围下,2,6-二甲基苯基异氰酸酯或2,6-异丙基苯基异氰酸酯与钒酰氯反应得到三氯钒酰亚胺,再与(三甲基硅烷)甲基化锂反应得到三烷基钒酰亚胺,再与含羟基配体反应,制得如式(I)所示的含芳氧基配体的钒络合物。

[0026] 本发明制备方法的反应路线如反应式(II)所示：

[0027]



[0028] 反应式(II)；

[0029] 反应式(II)中, R_1 为甲基(-CH₃)或异丙基(-CH(CH₃)₂), R_2 为苯酚类衍生芳氧基、萘酚类衍生芳氧基、或羟基喹啉类衍生芳氧基。

[0030] 本发明制备方法始终保持反应在氮气氛围下进行,包括如下步骤：

[0031] (1) 将2,6-二甲基苯基异氰酸酯或2,6-异丙基苯基异氰酸酯与钒酰氯按1:1.2~1:1.4的投料比依次加入正辛烷中搅拌,120℃温度下反应20~24小时,减压抽干溶剂,经重结晶得到三氯钒酰亚胺；

[0032] (2) 将上述得到的三氯钒酰亚胺与(三甲基硅烷)甲基化锂按1:1~1:1.5摩尔比溶解于第一溶剂中,-40℃冷浴下反应12小时,减压抽干溶剂,反应得到三烷基钒酰亚胺；

[0033] (3) 将上述得到的三烷基钒酰亚胺和含羟基配体按1:0.7~1:1摩尔比溶解于第二溶剂中,室温下搅拌,反应20~24小时,反应得到二烷基钒酰亚胺化合物；其中,所述含羟基配体为苯酚类衍生物、萘酚类衍生物、或羟基喹啉类衍生物,制得所述含芳氧基配体的钒络合物。

[0034] 经核磁共振方法检测,实验结果证明所得到的二烷基芳氧钒酰亚胺络合物为钒络合物。

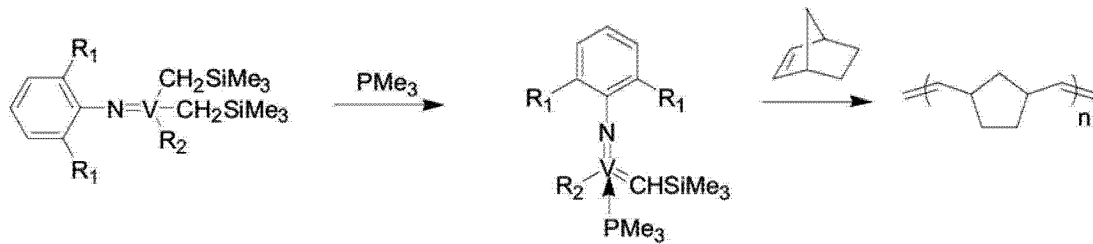
[0035] 本发明制备方法中,所述第一溶剂为正己烷、甲苯或四氢呋喃；所述第一溶剂的用量为20~30mL/mmol三氯钒酰亚胺。

[0036] 本发明制备方法中,所述第二溶剂为甲苯、四氢呋喃、二氯乙烷、二氯甲烷或氯仿；所述第二溶剂的用量为20~30mL/mmol三烷基钒酰亚胺。

[0037] 本发明制备方法的各步骤均在氮气氛围下进行,全部各溶剂均经过干燥纯化。

[0038] 本发明还提出了一种式 (I) 所示的含芳氧基配体的钒络合物在降冰片烯的开环易位聚合反应中的应用。

[0039]



[0040] 本发明应用中, 式 (I) 所示的芳氧基配体的钒络合物直接作用于降冰片烯的开环易位聚合反应, 生成降冰片烯聚合物。

[0041] 本发明应用方法始终保持反应在氮气氛围下进行, 包括如下步骤: 在氮气氛围下, 将降冰片烯和钒络合物分别加入反应管中用有机溶剂溶解, 将钒络合物加入到降冰片烯溶液中 (降冰片烯与钒卡宾催化剂的摩尔比为所设计的聚合物的聚合度), 并加入 2 至 5 倍当量的三甲基磷, 反应温度为 25 ~ 80°C, 反应时间为 15 分钟到 24 小时。所用的有机溶剂为苯、甲苯、四氢呋喃、二氯乙烷、二氯甲烷或氯仿, 其用量为 1 ~ 3mL/mmol 钒酰亚胺络合物。

[0042] 本发明公开的新的含芳氧基配体的钒络合物及其制备方法, 以钒酰氯 (VOCl_3) 为起始原料, 先将其转变为三烷基钒酰亚胺结构, 再选用含有芳羟基的化合物作为配体, 制备得到各种配体 - 二烷基钒酰亚胺络合物, 作为钒卡宾催化剂的前体, 然后, 加入三甲基磷活化试剂, 形成金属 - 碳卡宾结构, 通过改变配体的电子效应和空间位阻因素, 提高了催化剂活性和热稳定性, 进一步改善催化剂对开环易位聚合 (ROMP) 反应过程、聚合物的分子量与分布以及聚合物微结构的控制性能。

具体实施方式

[0043] 结合以下具体实施例, 对本发明作进一步的详细说明, 本发明的保护内容不局限于以下实施例。在不背离发明构思的精神和范围下, 本领域技术人员能够想到的变化和优点都被包括在本发明中, 并且以所附的权利要求书为保护范围。实施本发明的过程、条件、试剂、实验方法等, 除以下专门提及的内容之外, 均为本领域的普遍知识和公知常识, 本发明没有特别限制内容。

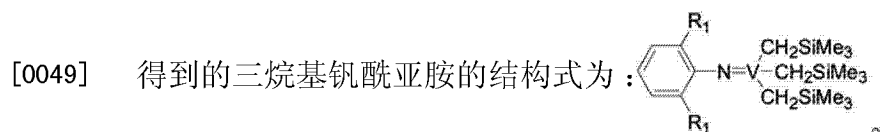
[0044] 本发明含芳氧基配体的钒络合物的制备方法, 具体的顺序及步骤如下:

[0045] (1) 用注射器吸取正辛烷 (20 ~ 30mL/mmol VOCl_3) 于 Schlenk 反应管中, 将 2,6-二甲基 (或异丙基) 苯基异氰酸酯 (ArNCO) 与钒酰氯 (VOCl_3) 按照 1 : 1.2 ~ 1 : 1.4 的投料比依次加入正辛烷中搅拌, 反应温度为 120°C, 反应时间为 20 ~ 24h。减压抽干溶剂, 用正己烷重结晶, 得到三氯钒酰亚胺。

[0046] 得到的三氯钒酰亚胺的结构式为:

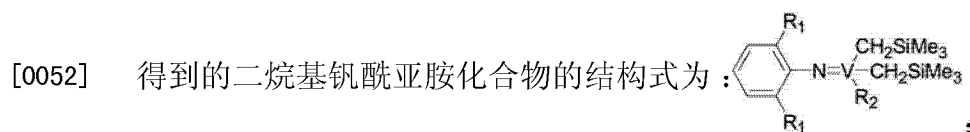
[0047] (2) 将步骤 (1) 中所得的三氯钒酰亚胺与 (三甲基硅烷) 甲基化锂 ($\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$) 按 1 : 1 ~ 1 : 1.5 的摩尔比, 在第一有机溶剂中搅拌溶解, -40°C 冷浴下反应 12h, 减压抽干溶剂, 制得三烷基钒酰亚胺。

[0048] 其中,所述第一有机溶剂为正己烷、甲苯或四氢呋喃,其用量为 20 ~ 30mL/mmol 三氯钒酰亚胺。



[0050] (3) 将步骤 (2) 中所得的三烷基钒酰亚胺与含有羟基的配体按 1 : 0.7 ~ 1 : 1 摩尔比,溶解于第二有机溶剂中,室温下搅拌,反应时间为 20 ~ 24h,生成二烷基钒酰亚胺化合物。所用羟基配体为苯酚类衍生物、萘酚类衍生物或羟基喹啉类衍生物。

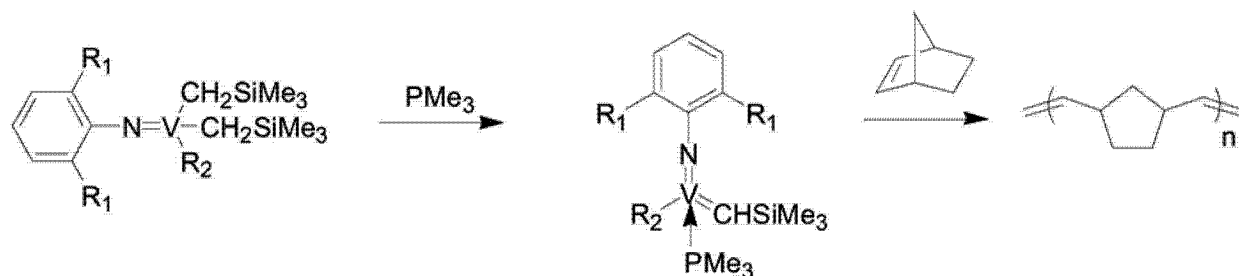
[0051] 其中,所述第二有机溶剂为甲苯、四氢呋喃、二氯乙烷、二氯甲烷或氯仿,其用量为 20 ~ 30mL/mmol 三烷基钒酰亚胺。



[0053] 其中, R_1 为甲基 ($-CH_3$) 或异丙基 ($-CH(CH_3)_2$), R_2 为苯酚类衍生芳氧基、萘酚类衍生芳氧基或羟基喹啉类衍生芳氧基。

[0054] 本发明芳氧基配体的钒络合物应用于降冰片烯的开环易位聚合反应。

[0055]

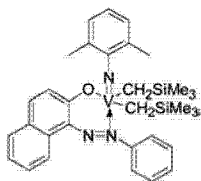


[0056] 具体地,本发明的式 (I) 所示的芳氧基配体的钒络合物可直接作用于降冰片烯的开环易位聚合反应。本发明应用方法始终保持反应在氮气氛围下进行,包括如下步骤:在氮气氛围下,将降冰片烯和钒络合物分别加入反应管中用有机溶剂溶解,将钒络合物加入至降冰片烯溶液中,(降冰片烯于钒卡宾催化剂的摩尔比为所设计的聚合物的聚合度),并加入 2 至 5 倍当量的三甲基磷,反应温度为 25 ~ 80°C,反应时间为 15 分钟到 24 小时。所用的有机溶剂为苯、甲苯、四氢呋喃、二氯乙烷、二氯甲烷或氯仿,其用量为 1 ~ 3mL/mmol 二烷基钒酰亚胺络合物。

[0057] 实施例 1

[0058] $V(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CH_2SiMe_3)_2(O-2-C_{10}H_6-1-N=NC_6H_5)$ 的合成

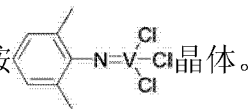
[0059]



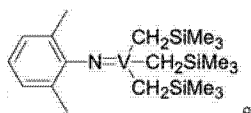
[0060] 本实施例中始终保持反应管处于氮气氛围,所使用的溶剂均经过干燥纯化。

[0061] 用注射器吸取 30mL 正辛烷于 100ml Schlenk 反应管中,然后将 2,6-二甲基苯基异氰酸酯 ($ArNCO$) (3.1mL, 22.5mmol) 与钒酰氯 ($VOCl_3$) (2.8mL, 30mmol) 依次加入到正辛烷

中,置于 120℃油浴中反应 20h。减压抽干溶剂,加入 20mL 正己烷室温搅拌 20min 后溶液呈墨绿色,置于 -40℃冷浴下重结晶,得到三氯钒酰亚胺



[0062] 称取三氯钒酰亚胺 (276mg, 1mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中,加入 30mL 正己烷室温搅拌使其溶解呈墨绿色溶液,加入 (三甲基硅烷) 甲基化锂 ($\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$) (3.06mL, 3.06mmol) 并置于 -40℃冷浴下反应 12h,减压抽干溶剂,制得三烷基钒酰亚胺

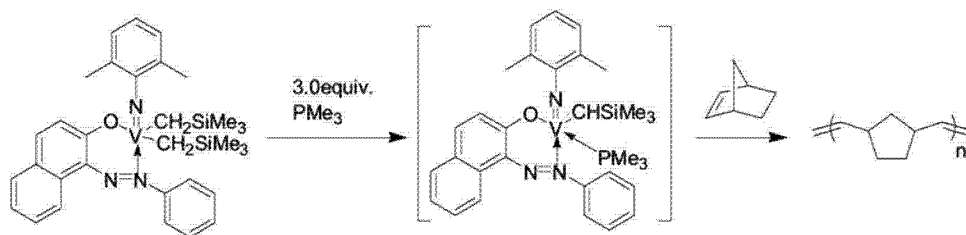


[0063] 称取三烷基钒酰亚胺 ($\text{V}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$) 的红棕色粘液 (390mg, 0.9mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中,加入 5mL 二氯乙烷使之溶解,体系清亮,呈红棕色。缓慢滴加 10mL 含苏丹红 -I 配体 (198mg, 0.8mmol) 的二氯乙烷溶液,滴加完毕后使其在冷浴中自然升至室温。搅拌反应 12h 后,体系呈红棕色。室温下搅拌 24h,停止反应,得到红棕色液体,减压抽干溶剂,得到红棕色粘液,即为二烷基萘氧偶氮苯钒酰亚胺。

[0064] 实施例 2

[0065] $\text{V}(\text{CHSiMe}_3)(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{O}-2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{-1-N}=\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)$ 卡宾结构的原位形成及其开环易位聚合催化活性

[0066]



[0067] 本实施例中始终保持反应管处于氮气氛围,所使用的溶剂均经过干燥纯化。

[0068] 称取实施例 1 所制备得到的二烷基萘氧偶氮苯钒酰亚胺红棕色液体 $\text{V}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{O}-2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{-1-N}=\text{NC}_6\text{H}_5)$ (425mg, 0.72mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中,加入 22mL 二氯乙烷 (0.033mmol/mL),溶解后取出 3mL (0.1mmol) 加入到一支 15mL Schlenk 反应管中。

[0069] 在另一支 25mL Schlenk 反应管中加入降冰片烯单体 (470mg, 5mmol) 和 1mL 二氯乙烷,使单体完全溶解。反应管液氮冷冻,经抽真空、充氮气循环三次后自然解冻,用注射器将催化剂溶液加入到单体中。加入 0.31 μL (0.3mmol) 的 PMe_3 ,分别于 60℃和 80℃油浴中加热搅拌反应不同时间。终止反应,向体系滴加 2 滴苯甲醛后继续搅拌 0.5h,体系呈黄绿色。将其滴加到 50mL 甲醇中,有白色絮状沉淀析出。60℃聚合所得的聚降冰片烯的反式双键占总双键数的 68.5%,80℃聚合所得的聚降冰片烯的反式双键占总双键数的 71.5%。

[0070] 上述所得聚合物收率数据如下:60℃:0.5h, 5.5%; 1h, 25.3%; 3h, 45.3%。80℃:0.25h, 33.6%; 0.5h, 39.4%; 3h, 61.7%。

[0071] 凝胶渗透色谱 (GPC) 测试不同条件下所得聚合物的分子量 (M_n) 和分子量分布 (PDI) 如下:60℃:0.5h, $M_n = 19000$, PDI = 3.72; 1h, $M_n = 40000$, PDI = 4.16; 3h, $M_n = 48000$, PDI = 3.66。80℃:0.25h, $M_n = 82000$, PDI = 3.8; 0.5h, $M_n = 95000$, PDI = 2.9,

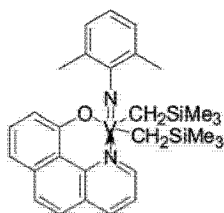
3h, $M_n = 110000$, PDI = 3.9。

[0072] 聚合物的核磁共振表征数据如下： ^1H NMR(CDCl_3)： δ (ppm) 5.52-5.39(m, trans-CH = CH), 5.31-5.22(d, cis-CH = CH), 2.26(s, CH = CHCH), 1.72-1.64, 1.39-1.47(m, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.05-0.97(m, CHCH_2CH)。 ^{13}C NMR(CDCl_3)： δ (ppm) 134.0, 133.9, 133.8, 133.7, and 133.1, 133.0, and 132.8(olefinic), 68.0, 50.8, 43.4, 43.2, 42.7, 42.1, 41.3, 38.6, 38.4, 33.1, 32.9, 32.3, 32.2, 25.6, 21.3。通常情况下, 正反双键数近似相等, 因此可以说明该催化剂对聚合物的链结构具有较好的控制性。

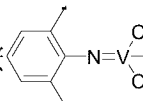
[0073] 实施例 3

[0074] $\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{O}-10\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{N})$ 的合成

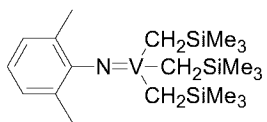
[0075]



[0076] 本实施例中始终保持反应管处于氮气氛围, 所使用的溶剂均经过干燥纯化。用注射器吸取 30mL 正辛烷于 100ml Schlenk 反应管中, 然后将 2,6-二甲基苯基异氰酸酯 (ArNCO) (3.1mL, 22.5mmol) 与钒酰氯 (VOCl_3) (2.8mL, 30mmol) 依次加入到正辛烷中, 置于 120°C 油浴中反应 20h。减压抽干溶剂, 加入 20mL 正己烷室温搅拌 20min 后溶液呈墨绿色,

置于 -40°C 冷浴下重结晶, 得到三氯钒酰亚胺  晶体。

[0077] 称取三氯钒酰亚胺 (276mg, 1mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中, 加入 30mL 正己烷室温搅拌使其溶解呈墨绿色溶液, 加入 (三甲基硅烷) 甲基化锂 ($\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$) (3.06mL, 3.06mmol) 并置于 -40°C 冷浴下反应 12h, 减压抽干溶剂, 制得三烷基钒酰亚胺

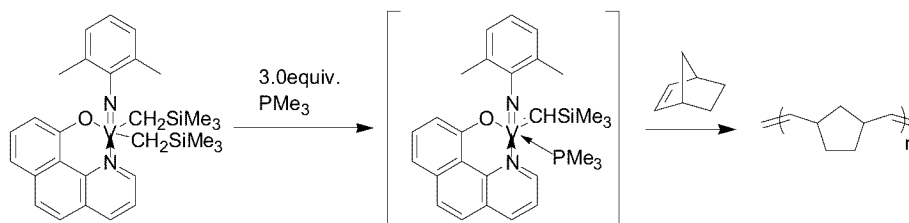


[0078] 称取三烷基钒酰亚胺 $\text{V}(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ 的红棕色粘液 (390mg, 0.9mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中, 加入 5mL 二氯乙烷使之溶解, 体系清亮。缓慢滴加 10mL 10-羟基苯并喹啉配体 (156mg, 0.8mmol) 的二氯乙烷溶液, 滴加完毕后使其在冷浴中自然升至室温。搅拌反应 12h 后, 体系呈红棕色。室温下搅拌 24h, 停止反应, 得到棕色液体, 减压抽干溶剂, 得到棕色粘液, 即为二烷基苯并喹啉氧钒酰亚胺。

[0079] 实施例 4

[0080] $\text{V}(\text{CHSiMe}_3)(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{O}-10\text{-C}_{13}\text{H}_8\text{N})(\text{PMe}_3)$ 卡宾结构的形成及开环易位聚合的催化活性

[0081]



[0082] 本实施例中始终保持反应管处于氮气氛围,所使用的溶剂均经过干燥纯化。

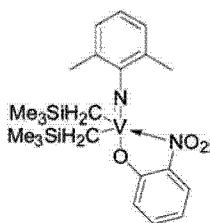
[0083] 反应条件一:称取实施例3制备得到的二烷基苯并喹啉氧钒酰亚胺棕色粘液(484mg,0.9mmol)于50mL Schlenk反应管中,加入27mL二氯乙烷,体系为棕色液体,取出3mL(0.1mmol)加入一支15mL Schlenk反应管中。在另一支25mL Schlenk反应管中加入降冰片烯单体(470mg,5mmol)和1mL二氯乙烷,使单体完全溶解。反应管液氮冷冻,经抽真空、充氮气循环三次后自然解冻,用注射器将催化剂溶液加入到单体中,体系呈棕色。加入0.31 μ L(0.3mmol)的 PMe_3 ,先后分别于60 $^\circ\text{C}$ 和80 $^\circ\text{C}$ 油浴中加热搅拌反应不同时间。终止反应(加入2滴苯甲醛,室温下搅拌30min),体系呈黄绿色。将其滴加到50mL甲醇中,有白色絮状沉淀析出。用甲醇浸泡二次,50 $^\circ\text{C}$ 真空干燥至恒重。60 $^\circ\text{C}$ 聚合所得的聚降冰片烯的反式双键占总双键数的60.5%,80 $^\circ\text{C}$ 聚合所得的聚降冰片烯的反式双键占总双键数的63%(通常情况下,正反双键数近似相等)。上述聚合物收率数据如下:60 $^\circ\text{C}$:0.5h,5%;3h,8.1%;6h,8.1%。80 $^\circ\text{C}$:0.25h,7.9%;3h,8.7%;6h,11.3%。GPC测试:60 $^\circ\text{C}$:0.5h, $M_n = 38000$, $\text{PDI} = 2.55$;3h, $M_n = 34000$, $\text{PDI} = 2.33$;6h, $M_n = 29000$, $\text{PDI} = 2.58$ 。80 $^\circ\text{C}$:0.25h, $M_n = 13000$, $\text{PDI} = 1.75$;3h, $M_n = 11000$, $\text{PDI} = 2.05$,6h, $M_n = 26000$, $\text{PDI} = 4.24$ 。

[0084] 反应条件二:称取实施例3制备得到的二烷基苯并喹啉氧钒酰亚胺棕色粘液(484mg,0.9mmol)于50mL Schlenk反应管中,加入18mL氘代氯仿,体系为棕色液体,取出2mL(0.1mmol)加入一支15mL Schlenk反应管中。在另一支25mL Schlenk反应管中加入降冰片烯单体(470mg,5mmol)和1mL二氯乙烷,使单体完全溶解。反应管液氮冷冻,经抽真空、充氮气循环三次后自然解冻,用注射器将催化剂溶液加入到单体中,体系呈棕色。加入0.31 μ L(0.3mmol)的 PMe_3 ,先后分别于60 $^\circ\text{C}$ 和80 $^\circ\text{C}$ 油浴中加热搅拌反应不同时间。终止反应(加入2滴苯甲醛,室温下搅拌30min),体系呈黄绿色。将其滴加到50mL甲醇中,有白色絮状沉淀析出。用甲醇浸泡二次,50 $^\circ\text{C}$ 真空干燥至恒重。上述聚合物收率数据如下:60 $^\circ\text{C}$:0.5h,46.3%;1h,54.2%;3h,98.3%。80 $^\circ\text{C}$:0.25h,58.1%;0.5h,76.8%;1h,83.6%;3h,98.3%。GPC测试:60 $^\circ\text{C}$:0.5h, $M_n = 31000$, $\text{PDI} = 2.28$;1h, $M_n = 77000$, $\text{PDI} = 3.19$;3h, $M_n = 101000$, $\text{PDI} = 4.39$ 。80 $^\circ\text{C}$:0.25h, $M_n = 38000$, $\text{PDI} = 2.16$;0.5h, $M_n = 57000$, $\text{PDI} = 2.97$,1h, $M_n = 90000$, $\text{PDI} = 3.38$;3h, $M_n = 96000$, $\text{PDI} = 4.28$ 。从上述聚合数据可以看出该催化剂所得到的聚合结果具有较高的产率,且在高温下(80 $^\circ\text{C}$)体现出更高的活性,说明该催化剂具有较高的耐热性能。

[0085] 实施例5

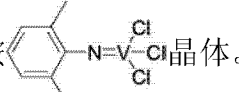
[0086] $\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{O}-2\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4)$ 的合成

[0087]

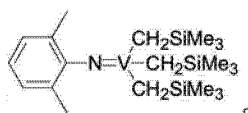


[0088] 本实施例中始终保持反应管处于氮气氛围,所使用的溶剂均经过干燥纯化。

[0089] 用注射器吸取 30mL 正辛烷于 100ml Schlenk 反应管中,然后将 2,6-二甲基苯基异氰酸酯 (ArNCO) (3.1mL, 22.5mmol) 与钒酰氯 (VOCl_3) (2.8mL, 30mmol) 依次加入到正辛烷中,置于 120°C 油浴中反应 20h。减压抽干溶剂,加入 20mL 正己烷室温搅拌 20min 后溶液呈

墨绿色,置于 -40°C 冷浴下重结晶,得到三氯钒酰亚胺  晶体。

[0090] 称取三氯钒酰亚胺 (276mg, 1mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中,加入 30mL 正己烷室温搅拌使其溶解呈墨绿色溶液,加入 (三甲基硅烷) 甲基化锂 ($\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$) (3.06mL, 3.06mmol) 并置于 -40°C 冷浴下反应 12h,减压抽干溶剂,制得三烷基钒酰亚胺

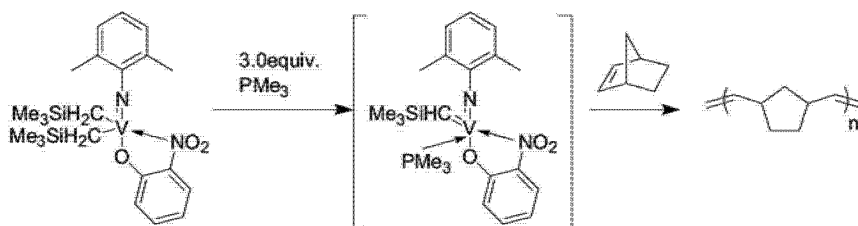


[0091] 称取三烷基钒酰亚胺 $\text{V}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ 的红棕色粘液 (390mg, 0.9mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中,加入 5mL 二氯乙烷使之溶解,体系清亮,呈红棕色。缓慢滴加 10mL 含邻硝基苯酚配体 (111mg, 0.8mmol) 的二氯乙烷溶液,滴加完毕后使其在冷浴中自然升至室温。搅拌反应 12h 后,体系呈黑色。室温下搅拌 24h,停止反应,得到黑色液体,减压抽干溶剂,得到黑色粘液,即为二烷基邻硝基酚氧钒酰亚胺。

[0092] 实施例 6

[0093] $\text{V}(\text{CHSiMe}_3)(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{O}-8-\text{C}_9\text{H}_6\text{N}-5-\text{NO}_2](\text{PMe}_3)$ 卡宾结构的形成及开环易位聚合的催化活性

[0094]



[0095] 本实施例中始终保持反应管处于氮气氛围,所使用的溶剂均经过干燥纯化。

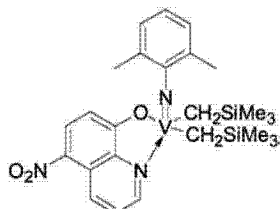
[0096] 称取实施例 5 制备得到的二烷基邻硝基酚氧钒酰亚胺 $\text{V}(\text{N}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{O}-2-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4)$ 黑色粘液 (347mg, 0.72mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中,加入 22mL 二氯乙烷 (0.033mmol/mL),溶解后取出 3mL (0.1mmol) 加入到一支 10mL Schlenk 反应管中。在另一支 25mL Schlenk 反应管中加入降冰片烯单体 (470mg, 5mmol) 和 1mL 二氯乙烷,使单体完全溶解。反应管液氮冷冻,经抽真空、充氮气循环三次后自然解冻,用注射器将催化剂溶液加入到单体中,体系呈棕色。加入 $0.31\ \mu\text{L}$ (0.3mmol) 的 PMe_3 ,分别于 40°C 和 60°C 油浴中加热搅拌反应不同时间。终止反应,向体系滴加 2 滴苯甲醛后继续搅拌 0.5h,

体系呈棕褐色。将其滴加到 50mL 甲醇中,有白色絮状沉淀析出。用甲醇浸泡二次,50℃真空干燥至恒重。上述聚合物收率数据如下:40℃:24h,7.9%。60℃:1h,10%;24h,11.5%。GPC 测试:40℃:24h, M_n 14000, PDI = 1.64。60℃:1h, M_n = 21000, PDI = 1.82;24h, M_n = 23000, PDI = 1.85。

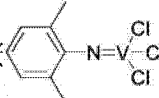
[0097] 实施例 7

[0098] $V(N-2,6-Me_2C_6H_3)(O-8-C_9H_6N-5-NO_2)(CH_2SiMe_3)_2$ 的合成

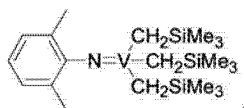
[0099]



[0100] 本实施例中始终保持反应管处于氮气氛围,所使用的溶剂均经过干燥纯化。用注射器吸取 30mL 正辛烷于 100ml Schlenk 反应管中,然后将 2,6-二甲基苯基异氰酸酯 ($ArNCO$) (3.1mL, 22.5mmol) 与钒酰氯 ($VOCl_3$) (2.8mL, 30mmol) 依次加入到正辛烷中,置于 120℃油浴中反应 20h。减压抽干溶剂,加入 20mL 正己烷室温搅拌 20min 后溶液呈墨绿色,

置于 -40℃冷浴下重结晶,得到三氯钒酰亚胺  晶体。

[0101] 称取三氯钒酰亚胺 (276mg, 1mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中,加入 30mL 正己烷室温搅拌使其溶解呈墨绿色溶液,加入 (三甲基硅烷) 甲基化锂 ($LiCH_2SiMe_3$) (3.06mL, 3.06mmol) 并置于 -40℃冷浴下反应 12h,减压抽干溶剂,制得三烷基钒酰亚胺

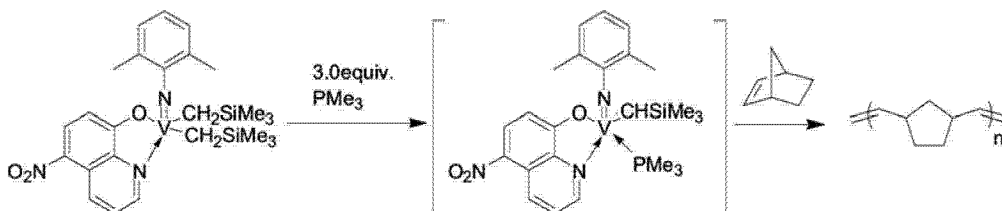


[0102] 称取三烷基钒酰亚胺 $V(N-2,6-Me_2C_6H_3)(CH_2SiMe_3)_3$ 的红棕色粘液 (390mg, 0.9mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中,加入 5mL 二氯乙烷使之溶解,体系清亮,呈红棕色。缓慢滴加 10mL 含 5-硝基-8-羟基喹啉配体 (190mg, 1mmol) 的二氯乙烷溶液,滴加完毕后使其在冷浴中自然升至室温。室温下搅拌 20h,停止反应,得到黄绿色液体,减压抽干溶剂,得到黄绿粘液,即为二烷基邻硝基酚氧钒酰亚胺。

[0103] 实施例 8

[0104] $V(CHSiMe_3)(N-2,6-Me_2C_6H_3)(O-8-C_9H_6N-5-NO_2)(PMe_3)$ 卡宾结构的形成及开环易位聚合的催化活性

[0105]



[0106] 本实施例中始终保持反应管处于氮气氛围,所使用的溶剂均经过干燥纯化。

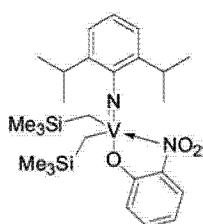
[0107] 称取实施例 7 制备得到的二烷基邻硝基酚氧钒酰亚胺 $V(N-2,6-Me_2C_6H_3)$

(CH₂SiMe₃)₂(0-8-C₉H₆N-5-NO₂) (534mg, 0.72mmol) 黑色粘液中加入 22mL 二氯乙烷 (0.033mmol/mL), 溶解后取出 3mL (0.1mmol) 加入到一支 10mL Schlenk 反应管中。在另一支 25mL Schlenk 反应管中加入降冰片烯单体 (470mg, 5mmol) 和 1mL 二氯乙烷, 使单体完全溶解。反应管液氮冷冻, 经抽真空、充氮气循环三次后自然解冻, 用注射器将催化剂溶液加入到单体中, 体系呈棕色。加入 0.31 μL (0.3mmol) 的 PMe₃, 于 60°C 油浴中加热搅拌反应不同时间。终止反应, 向体系滴加 2 滴苯甲醛后继续搅拌 0.5h, 体系呈黄绿色。将其滴加到 50mL 甲醇中, 有白色絮状沉淀析出。用甲醇浸泡二次, 50°C 真空干燥至恒重。上述聚合物收率数据如下: 60°C : 0.5h, 41.5%; 1h, 40.2%; 6h, 36.1%。GPC 测试: 60°C : 0.5h, M_n = 24000, PDI = 4.0; 1h, M_n = 15000, PDI = 2.2; 6h, M_n = 8000, PDI = 2.8。

[0108] 实施例 9

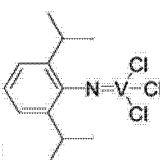
[0109] V(N-2,6-ⁱPr₂C₆H₃)(CH₂SiMe₃)₂(0-2-NO₂-C₆H₄) 的合成

[0110]

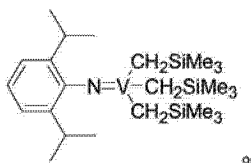


[0111] 本实施例中始终保持反应管处于氮气氛围, 所使用的溶剂均经过干燥纯化。

[0112] 用注射器吸取 30mL 正辛烷于 100mL Schlenk 反应管中, 然后将 2,6-二异丙基苯基异氰酸酯 (4.8mL, 22.5mmol) 与钒酰氯 (VOCl₃) (2.8mL, 30mmol) 依次加入到正辛烷中, 置于 120°C 油浴中反应 20h。减压抽干溶剂, 加入 20mL 正己烷室温搅拌 20min, 置于 -40°C 冷

浴下重结晶, 得到三氯钒酰亚胺  晶体。

[0113] 称取三氯钒酰亚胺 (332mg, 1mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中, 加入 30mL 正己烷室温搅拌使其溶解呈墨绿色溶液, 加入 (三甲基硅烷) 甲基化锂 (LiCH₂SiMe₃) (3.06mL, 3.06mmol) 并置于 -40°C 冷浴下反应 12h, 减压抽干溶剂, 制得三烷基钒酰亚胺



[0114] 称取三烷基钒酰亚胺 V(N-2,6-ⁱPr₂C₆H₃)(CH₂SiMe₃)₃ (438mg, 0.9mmol) 于 50mL Schlenk 反应管中, 加入 5mL 二氯乙烷使之溶解。缓慢滴加 10mL 含邻硝基苯酚配体 (111mg, 0.8mmol) 的二氯乙烷溶液, 滴加完毕后使其在冷浴中自然升至室温。室温下搅拌 24h, 得到二烷基邻硝基酚氧钒酰亚胺。