



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105348415 B

(45)授权公告日 2019.01.11

(21)申请号 201510690192.8

(22)申请日 2015.10.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105348415 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(73)专利权人 北京理工大学  
地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72)发明人 李晓芳 蔡贵龙 黄瑛达 杜亭亭

(74)专利代理机构 北京理工大学专利中心  
11120

代理人 杨志兵 李爱英

(51)Int.Cl.  
C08F 4/52(2006.01)  
C08F 126/06(2006.01) (续)

(56)对比文件  
WO 2010/148381 A2,2010.12.23,  
CN 1834116 A,2006.09.20,

审查员 于诗宇

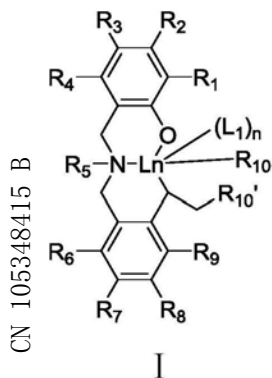
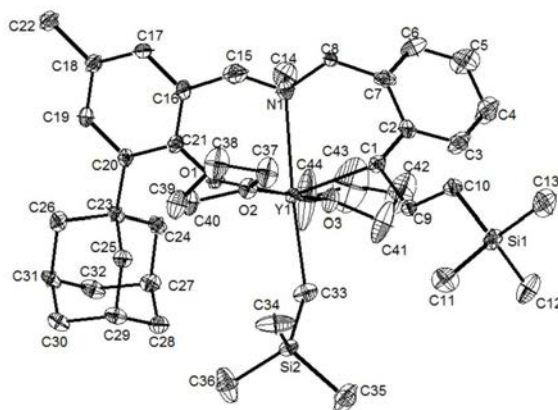
权利要求书3页 说明书12页 附图2页

## (54)发明名称

一种水杨醛胺基稀土金属催化剂、制备方法及应用

## (57)摘要

本发明公开了一种水杨醛胺基稀土金属催化剂、制备方法及应用,属于催化剂技术领域。所述催化剂结构式如式I所示;所述催化剂是先将反应物a、反应物b、低聚甲醛和甲醇加入到反应器1中反应,降温,去除甲醇,纯化,得到水杨醛胺配体;再将水杨醛胺配体溶于甲苯中后加入金属源,低温下搅拌反应6~12h后升至室温,过滤,浓缩,重结晶,得到所述催化剂;所述催化剂单独使用,或与烷基铝试剂和有机硼盐组成的催化体系,可用于直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体的均聚反应,或其中两种或三种的共聚反应,或直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体中的一种或两种与CO<sub>2</sub>的共聚反应。

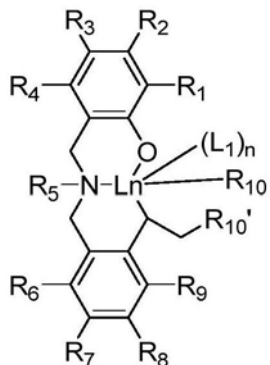


[接上页]

(51) Int.Cl.

<i>C08F 136/08</i> (2006.01)	<i>C08F 212/08</i> (2006.01)
<i>C08F 138/00</i> (2006.01)	<i>C08F 232/06</i> (2006.01)
<i>C08G 63/08</i> (2006.01)	<i>C08F 232/08</i> (2006.01)
<i>C08G 63/84</i> (2006.01)	<i>C08F 236/06</i> (2006.01)
<i>C08G 65/18</i> (2006.01)	<i>C08F 136/04</i> (2006.01)
<i>C08F 236/08</i> (2006.01)	<i>C07F 7/10</i> (2006.01)
	<i>C07F 5/00</i> (2006.01)

1. 一种水杨醛胺基稀土金属催化剂,其特征在於:所述水杨醛胺基稀土金属催化剂结构式如下:



其中,所述Ln为 钪、钇、镧、铈、镨、钕、钐、钆、铽、镱、镱、铟、铪、铪或镧;

所述R<sub>10</sub>为甲基、乙基、异丙基、三甲基硅甲基、苄基,甲氧基、乙氧基、苯氧基、苄氧基、二(三甲基硅)氨基、三甲基硅氨基、烯丙基、SY、PY<sub>2</sub>、氟、氯、溴和碘中的一种,所述R<sub>10'</sub> = R<sub>10</sub>;所述SY中Y为甲基、乙基、异丙基、三甲基硅甲基和苄基中的一种;所述PY<sub>2</sub>中Y为甲基、乙基、异丙基、三甲基硅甲基和苄基中的一种或两种;

所述R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>分别独立为氢原子、甲基、乙基、烷氧基、氨基、金刚烷基、腈基或生物素;

所述R<sub>5</sub>为氢原子、烷基、烷氧基、苄基、苄基、胺基、吡啶基、恶唑基或生物素;

所述L<sub>1</sub>为三苯基磷、乙醚、乙二醇二甲醚、四氢呋喃、吡啶、苯或苯的衍生物;

所述n取1或2。

2. 一种如权利要求1所述的水杨醛胺基稀土金属催化剂的制备方法,其特征在於:所述方法步骤如下:

(1) 制备水杨醛胺配体;

将反应物a、反应物b、低聚甲醛和甲醇加入到反应器1中,于55~75℃下搅拌反应36~72h;降温至18~30℃,去除甲醇,纯化,得到水杨醛胺配体;

其中,所述反应物a、反应物b、低聚甲醛与甲醇的摩尔比为1:1:1.5:35;所述反应物a为甲酚或甲酚衍生物,反应物b为2-乙烯基苄胺或2-乙烯基苄胺衍生物;

(2) 制备水杨醛胺基稀土金属催化剂

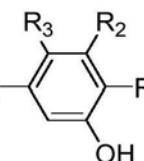
将水杨醛胺配体溶于甲苯中,得到溶液a;将反应器2置于手套箱中,将金属源的甲苯溶液添加到反应器2中,在搅拌下,逐滴加入溶液a,将反应器2密封转移到-25~-35℃下搅拌反应6~12h;升温至18~30℃,将反应器2放回手套箱中,过滤反应器2中的反应液,取滤液进行浓缩和重结晶处理,得到所述水杨醛胺基稀土催化剂;

其中,所述甲苯中的水含量小于5ppm;所述水杨醛胺配体与金属源的摩尔比为1:1。

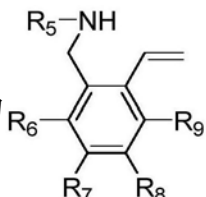
3. 根据权利要求2所述的一种水杨醛胺基稀土金属催化剂的制备方法,其特征在於:步骤(1)所述纯化采用柱层析色谱法,洗脱剂为乙酸乙酯和石油醚的混合溶液,其中,乙酸乙酯与石油醚的体积比为1:50;所述低聚甲醛的相对分子量为90.08;

步骤(2)所述金属源为二四氢呋喃-三(三甲基硅甲基)稀土金属化合物。

4. 根据权利要求2所述的一种水杨醛胺基稀土金属催化剂的制备方法,其特征在於:所

述甲酚衍生物为 ，其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>分别独立为氢原子、甲基、乙基、烷氧基、

氨基、金刚烷基、腈基或生物素；

所述2-乙烯基苄胺衍生物为 ，其中R<sub>5</sub>为氢原子、烷基、烷氧基、苯基、苄

基、胺基、吡啶基、嘧啶基或生物素；R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>分别独立为氢原子、甲基、乙基、烷氧基、氨基、金刚烷基、腈基或生物素。

5. 一种如权利要求1所述的水杨醛胺基稀土金属催化剂的应用，其特征在于：所述水杨醛胺基稀土金属催化剂，或水杨醛胺基稀土金属催化剂与烷基铝试剂和有机硼盐组成的催化体系，用于直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体的均聚反应，或其中两种或三种的共聚反应，或直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体中的一种或两种与CO<sub>2</sub>的共聚反应；

其中，所述催化体系中有有机硼盐、烷基铝试剂与水杨醛胺基稀土金属催化剂的摩尔比为1~100:2~100:1。

6. 根据权利要求5所述的一种水杨醛胺基稀土金属催化剂的应用，其特征在于：所述聚合反应的步骤如下：

方法一：

将反应器3置于手套箱中，并向反应器3中依次加入水杨醛胺基稀土金属催化剂，良溶剂和单体，于-30~90℃搅拌下反应0.3~72h；取出反应器3，并加入链终止剂，使反应中止；将反应液用不良溶剂进行沉降，析出固体物质；将所述固体物质于30~70℃下真空干燥至恒重，得到目标产物；

其中，所述单体与水杨醛胺基稀土金属催化剂的摩尔比为200~5000:1；单体与良溶剂形成的溶液浓度为0.2~0.5g/mL；

或方法二：

将反应器4置于手套箱中，并向反应器4中依次加入水杨醛胺基稀土金属催化剂，良溶剂，烷基铝试剂，单体和有机硼盐，于-30~90℃搅拌下反应0.3~72h；取出反应器4，并加入链终止剂，使反应中止；将反应液用不良溶剂进行沉降，析出固体物质；将所述固体物质于30~70℃下真空干燥至恒重，得到目标产物；

其中，所述单体，烷基铝，有机硼盐与水杨醛胺基稀土金属催化剂的摩尔比为200~5000:2~100:1~100:1；单体与良溶剂形成的溶液浓度为1~100×10<sup>-5</sup>g/mL；

当所述聚合反应为均聚时：所述单体为直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体中的一种；

当所述聚合反应为共聚时：所述单体为直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体中的两种或三种，或直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体中的一种或两种和CO<sub>2</sub>。

7. 根据权利要求6所述的一种水杨醛胺基稀土金属催化剂的应用，其特征在于：所述不

良溶剂为甲醇、乙醇、正己烷和石油醚溶剂中的一种；

所述烷基铝试剂为烷基铝、烷基氢化铝、烷基氯化铝或铝氧烷；

所述的有机硼盐为三苯基(甲基)-四(五氟苯)硼盐、苯基-二甲基氨基-四(五氟苯)硼盐、氯化硼、苯基-二甲基氨基-四苯基硼盐或三(五氟苯)硼盐；

所述链终止剂为质量浓度均为5%的2,6-二叔丁基对甲酚的乙醇溶液、2,3,4-三甲基苯酚的乙醇溶液、间二苯酚的乙醇溶液、2,6-二乙基苯酚的乙醇溶液或对叔丁基苯酚的乙醇溶液。

8. 根据权利要求5或6所述的一种水杨醛胺基稀土金属催化剂的应用,其特征在于:所述直链烯烃为乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、1-庚烯、2-庚烯、1-辛烯、2-辛烯、1-癸烯、2-癸烯、1-十二碳烯、2-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯、1,3-丁二烯、1,5-戊二烯和1,6-己二烯中的一种;所述支链烯烃为苯乙烯、1-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-氯甲基苯乙烯、异戊二烯、二乙烯基苯、月桂烯和罗勒烯中的一种;

所述环烯烃为1,3-环戊二烯、1,3-环己二烯、降冰片烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、苯基降冰片烯、降冰片烯碳酸甲酯、降冰片烯碳酸乙酯和二环戊二烯中的一种;

所述炔烃为乙炔、对苯乙二炔、二乙炔基芳烃或苯基乙炔;

所述极性单体为环氧乙烷、环氧丙烷、三氟环氧丙烷、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸乙酯、甲基缩水甘油醚、2-乙基亚己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、 $\epsilon$ -己内酯、 $\beta$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯,丙交酯,乙交酯和3-甲基-乙交酯中的一种。

9. 根据权利要求7所述的一种水杨醛胺基稀土金属催化剂的应用,其特征在于:所述烷基铝为三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三己基铝、三环己基铝、三辛基铝、三苯基铝、三对甲苯基铝、三苄基铝、乙基二苄基铝、乙基二对甲苯基铝或二乙基苄基铝;

所述烷基氢化铝为氢化二甲基铝、氢化二乙基铝、氢化二正丙基铝、氢化二正丁基铝、氢化二异丙基铝、氢化二异丁基铝、氢化二戊基铝、氢化二己基铝、氢化二环己基铝、氢化二辛基铝、氢化二苯基铝、氢化二对甲苯基铝、氢化二苄基铝、氢化乙基苄基铝或氢化乙基对甲苯基铝;

所述烷基氯化铝为氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二正丙基铝、氯化二正丁基铝、氯化二异丙基铝、氯化二异丁基铝、氯化二戊基铝、氯化二己基铝、氯化二环己基铝、氯化二辛基铝、氯化二苯基铝、氯化二对甲苯基铝、氯化二苄基铝、氯化乙基苄基铝或氯化乙基对甲苯基铝;

所述铝氧烷为甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷或正丁基铝氧烷。

## 一种水杨醛胺基稀土金属催化剂、制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种水杨醛胺基稀土金属催化剂、制备方法及应用,属于催化剂技术领域。

### 背景技术

[0002] 非茂配体与稀土金属配位合成稀土金属催化剂,一直以来都是非茂配体研究的主要方向。由于稀土金属中的镧系元素含有4f轨道,多数稀土金属在其化合物中一般是以+3价氧化态存在的。由于稀土金属离子半径大、配位数高,对底物的配位和活化极其有利,故稀土金属有机化合物有自己独特的性质。原子中的4f轨道有其自身的一些特性,主要表现在受到屏蔽作用后不再参与化学键的形成,所以d区过渡金属元素的许多规则例如18电子规则等也不能用于稀土金属有机化学。像氧化加成与还原消除这类在d区过渡金属有机配合物化学中典型的反应,在稀土金属有机配合物化学中却很少发生。虽然稀土金属是副族元素,但是稀土元素能与氮元素或者碳元素等形成 $\sigma$ 键,这些化学键往往表现出较强的离子性和高的反应活性。

[0003] 稀土金属离子是硬Lewis酸,表现出Lewis酸的一些特性,易于与含N、O原子的配体配位,表现出很强的亲氧性,而与烯烃、有机磷及一氧化碳等的软配位能力比较弱。

[0004] 上世纪50年代到90年代中期,茂稀土金属有机配体占据了稀土催化剂研究领域的主导地位,其代表是环戊二烯基和它的一系列衍生物。然而,茂稀土配体自身也存在许多缺陷,比如说制备步骤相对繁琐难以得到,生成的化合物结构相对较少,稳定性难以调控,反应活性与催化性能不够理想。为了解决这些挑战,稀土金属有机配体扩展到了茂配体体系之外的非茂体系。在非茂体系中,一系列杂原子基团被巧妙地运用,配体中的胺基、胍基、脒基、烷氧基、吡咯、吡啶和碳硼烷等的运用,可合成极具潜力的一系列配体。

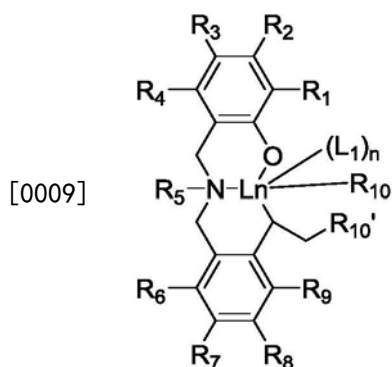
[0005] 目前报道的水杨醛胺配体已经与某些过渡金属形成有机金属化合物,尽管这些以水杨醛胺基为支撑的金属有机化合物对某些烯烃聚合反应表现出一定的活性和选择性,但是依然存在活性低和选择性差的问题。

### 发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明的目的之一在于提供一种水杨醛胺基稀土金属催化剂,所述催化剂具有较高的催化活性和选择性;本发明的目的之二在于提供一种水杨醛胺基稀土金属催化剂的制备方法,所述方法经济效率高、环保性好,适合工业化生产;本发明的目的之三在于提供一种水杨醛胺基稀土金属催化剂的应用,所述催化剂与烷基铝试剂和有机硼盐组成的催化体系,可进行直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃、极性单体的均聚及共聚反应或支链烯烃、环烯烃、炔烃、极性单体与CO<sub>2</sub>的共聚反应,得到一系列具有特定结构的聚合材料。

[0007] 本发明的目的由以下技术方案实现:

[0008] 一种水杨醛胺基稀土金属催化剂,所述水杨醛胺基稀土金属催化剂结构式如下:



[0010] 其中,所述Ln是稀土金属,优选为钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nb)、钷(Pm)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)或镱(Lu);

[0011] 所述R<sub>10</sub>是与Ln相连的引发基团,优选为甲基、乙基、异丙基、三甲基硅甲基、苄基,甲氧基、乙氧基、苯氧基、苄氧基、二(三甲基硅)氨基、三甲基硅氨基、烯丙基、四氢硼烷、八甲基二铝、SY、PY<sub>2</sub>、氟、氯、溴和碘中的一种;所述SY中Y为甲基、乙基、异丙基、三甲基硅甲基和苄基中的一种;所述PY<sub>2</sub>中Y为甲基、乙基、异丙基、三甲基硅甲基和苄基中的一种或两种;

[0012] 所述R<sub>10</sub>'是转移到水杨醛胺配体中烯烃端碳的基团,其中R<sub>10</sub>'=R<sub>10</sub>;

[0013] 所述R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>是水杨醛胺配体骨架上的取代基;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>分别独立优选为氢原子、甲基、乙基、烷氧基、氨基、金刚烷基、腈基或生物素;

[0014] 所述R<sub>5</sub>是水杨醛胺骨架中N原子上的取代基团,优选为氢原子、烷基、烷氧基、苄基、苄基、胺基、吡啶基、恶唑基或生物素;

[0015] 所述L<sub>1</sub>为三苯基磷、乙醚、乙二醇二甲醚、四氢呋喃、吡啶、苯或苯的衍生物;

[0016] 所述n取1或2;

[0017] 一种水杨醛胺基稀土金属催化剂的制备方法,所述方法步骤如下:

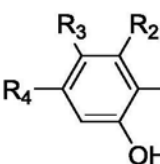
[0018] (1) 制备水杨醛胺配体;

[0019] 将反应物a、反应物b、低聚甲醛和甲醇加入到反应器1中,于55~75℃下搅拌反应36~72h;降温至18~30℃,去除甲醇,纯化,得到水杨醛胺配体;

[0020] 所述纯化优选采用柱层析色谱法,洗脱剂为乙酸乙酯和石油醚的混合溶液,其中乙酸乙酯与石油醚的体积比为1:50;

[0021] 其中,所述反应物a、反应物b、低聚甲醛与甲醇的摩尔比为1:1:1.5:35,所述1:1:1.5:3保留小数点后1位得到;

[0022] 所述反应物a为甲酚或甲酚衍生物,反应物b为2-乙烯基苄胺或2-乙烯基苄胺衍生物;

[0023] 所述甲酚衍生物优选 ,其中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>为氢原子、甲基、乙基、烷

氧基、氨基、金刚烷基、腈基或生物素;

[0024] 所述2-乙烯基苄胺衍生物优选 ，其中R<sub>5</sub>为氢原子、烷基、烷氧基、苯基、苄基、胺基、吡啶基、恶唑基或生物素；R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>和R<sub>9</sub>为氢原子、甲基、乙基、烷氧基、氨基、金刚烷基、腈基或生物素；

[0025] (2) 制备水杨醛胺基稀土金属催化剂

[0026] 将水杨醛胺配体溶于甲苯中，得到溶液a；将反应器2置于手套箱中，将金属源的甲苯溶液添加到反应器2中，在搅拌下，逐滴加入溶液a，将反应器2密封转移到-25~-35℃下搅拌反应6~12h；升温至18~30℃，将反应器2放回手套箱中，过滤反应器2中的反应液，取滤液进行浓缩和重结晶处理，得到本发明所述水杨醛胺基稀土催化剂；

[0027] 其中，所述甲苯中的水含量小于5ppm；所述低聚甲醛的相对分子量为90.08；

[0028] 所述金属源优选二四氢呋喃-三(三甲基硅甲基)稀土金属化合物  $(Ln(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2)$ ；

[0029] 水杨醛胺配体与金属源的摩尔比为1:1；

[0030] 一种水杨醛胺基稀土金属催化剂的应用，所述水杨醛胺基稀土金属催化剂，水杨醛胺基稀土金属催化剂与烷基铝试剂和有机硼盐组成的催化体系，可用于直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体的均聚反应，或其中两种或三种的共聚反应，或直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体中的一种或两种与CO<sub>2</sub>的共聚反应；

[0031] 其中，所述催化体系中有有机硼盐、烷基铝试剂与水杨醛胺基稀土金属催化剂的摩尔比为1~100:2~100:1；烷基铝试剂优选分子式为AlR<sub>3</sub>的烷基铝、分子式为HA1R<sub>2</sub>的烷基氢化铝、分子式为AlR<sub>2</sub>Cl的烷基氯化铝或铝氧烷；

[0032] 所述聚合反应的步骤如下：

[0033] 方法一：

[0034] 将反应器3置于手套箱中，并向反应器3中依次加入水杨醛胺基稀土金属催化剂，良溶剂和单体，于-30~90℃搅拌下反应0.3~72h；取出反应器3，并加入链终止剂，使反应中止；将反应液用不良溶剂进行沉降，析出固体物质；将所述固体物质于30~70℃下真空干燥至恒重，得到目标产物；

[0035] 所述单体与水杨醛胺基稀土金属催化剂的摩尔比为200~5000:1；单体与良溶剂形成的溶液浓度为0.2~0.5g/mL；

[0036] 方法二：

[0037] 将反应器4置于手套箱中，并向反应器4中依次加入水杨醛胺基稀土金属催化剂，良溶剂，烷基铝试剂，单体和有机硼盐，于-30~90℃搅拌下反应0.3~72h；取出反应器4，并加入链终止剂，使反应中止；将反应液用不良溶剂进行沉降，析出固体物质；将所述固体物质于30~70℃下真空干燥至恒重，得到目标产物；

[0038] 所述单体，烷基铝，有机硼盐与水杨醛胺基稀土金属催化剂的摩尔比为200~5000:2~100:1~100:1；单体与良溶剂形成的溶液浓度为1~100×10<sup>-5</sup>g/mL；

[0039] 其中，所述不良溶剂优选甲醇、乙醇、正己烷和石油醚溶剂中的一种；



[0040] 当均聚时:所述单体为直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体中的一种;

[0041] 当共聚时:所述单体为直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体中的两种或三种,或直链烯烃、支链烯烃、环烯烃、炔烃和极性单体中的一种或两种和CO<sub>2</sub>;

[0042] 其中,所述链状烯烃优选为乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、1-戊烯、2-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、1-庚烯、2-庚烯、1-辛烯、2-辛烯、1-癸烯、2-癸烯、1-十二碳烯、2-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯,苯乙烯、1-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-氯甲基苯乙烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、1,5-戊二烯、1,6-己二烯、二乙烯基苯、月桂烯和罗勒烯中的一种;

[0043] 所述环状烯烃优选为1,3-环戊二烯、1,3-环己二烯、降冰片烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、乙烯基降冰片烯、苯基降冰片烯、降冰片烯碳酸甲酯、降冰片烯碳酸乙酯和二环戊二烯中的一种;

[0044] 所述炔烃优选为乙炔、对苯乙二炔、二乙炔基芳烃或苯基乙炔;

[0045] 所述极性单体优选为环氧乙烷、环氧丙烷、三氟环氧丙烷、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸乙酯、甲基缩水甘油醚、2-乙基亚己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、 $\epsilon$ -己内酯、 $\beta$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯,丙交酯,乙交酯和3-甲基-乙交酯中的一种;

[0046] 所述AlR<sub>3</sub>优选三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三己基铝、三环己基铝、三辛基铝、三苯基铝、三对甲苯基铝、三苄基铝、乙基二苄基铝、乙基二对甲苯基铝或二乙基苄基铝;

[0047] 所述烷基氢化铝优选氢化二甲基铝、氢化二乙基铝、氢化二正丙基铝、氢化二正丁基铝、氢化二异丙基铝、氢化二异丁基铝、氢化二戊基铝、氢化二己基铝、氢化二环己基铝、氢化二辛基铝、氢化二苯基铝、氢化二对甲苯基铝、氢化二苄基铝、氢化乙基苄基铝或氢化乙基对甲苯基铝;

[0048] 所述烷基氯化铝优选氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二正丙基铝、氯化二正丁基铝、氯化二异丙基铝、氯化二异丁基铝、氯化二戊基铝、氯化二己基铝、氯化二环己基铝、氯化二辛基铝、氯化二苯基铝、氯化二对甲苯基铝、氯化二苄基铝、氯化乙基苄基铝或氯化乙基对甲苯基铝;

[0049] 所述铝氧烷优选甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷或正丁基铝氧烷;

[0050] 所述的有机硼盐优选三苯基(甲基)-四(五氟苯)硼盐([Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>])、苯基-二甲基氨基-四(五氟苯)硼盐([PhMe<sub>2</sub>NH][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>])、苯基-二甲基氨基-四苯基硼盐([PhMe<sub>2</sub>NH][BPh<sub>4</sub>])、氯化硼(BCl<sub>3</sub>)或三(五氟苯)硼盐(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>);

[0051] 所述链终止剂为质量浓度均为5%的2,6-二叔丁基对甲酚的乙醇溶液、2,3,4-三甲基苯酚的乙醇溶液、间二苯酚的乙醇溶液、2,6-二乙基苯酚的乙醇溶液或对叔丁基苯酚的乙醇溶液。

[0052] 有益效果

[0053] (1) 本发明所述的水杨醛胺基稀土金属催化剂含有一个sp<sup>3</sup>杂化碳原子与稀土金属原子相连而形成的六元环结构,使得催化剂在催化活性、聚合产物选择性和聚合产物分子量方面有了明显提高;

[0054] (2) 本发明所述制备方法,经济效率高、环保性好,且所用配体的原料廉价易得,合

成方法简单,适合工业化生产。

[0055] (3) 本发明所述水杨醛胺基稀土金属催化剂,水杨醛胺基稀土金属催化剂与烷基铝试剂和有机硼盐组成的催化体系,可进行链状烯烃、环烯烃、炔烃、极性单体的均聚及共聚反应,或链状烯烃、环烯烃、炔烃、极性单体与CO<sub>2</sub>的共聚反应,得到一系列具有特定结构的聚合材料。

[0056] (4) 本发明所述水杨醛胺基稀土金属催化剂属于非茂稀土金属催化剂,同时在一些单体的聚合效果上超越了茂稀土金属催化剂,特别是单水杨醛胺基钪单烷基催化剂在2-乙烯基吡啶聚合反应中表现出高的聚合活性(最高可达  $1.3 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ),全同立构率达到95%,数均分子量为0.5~100万范围内,具有双峰模型的分子量分布 $M_w/M_n=1.48 \sim 6.07$ 。

### 附图说明

[0057] 图1为实施例1中制备的单水杨醛胺基钇催化剂的X-射线单晶衍射表征的晶体结构图;

[0058] 图2为实施例2中制备的单水杨醛胺基镱催化剂的X-射线单晶衍射表征的晶体结构图;

[0059] 图3为实施例3中制备的单水杨醛胺基铈催化剂的X-射线单晶衍射表征的晶体结构图。

### 具体实施方式

[0060] 下面结合附图和具体实施例来详述本发明,但不限于此。

[0061] 以下实施例中提到的主要试剂信息见表1;主要仪器与设备信息见表2。

[0062] 表1

[0063]

药品名称	CAS 号	试剂纯度	试剂公司
正己烷	110-54-3	分析纯	北京化工厂
四氢呋喃	109-99-9	分析纯	北京化工厂
三甲基铝	75-24-1	1.0M 正己烷溶液	百灵威(J&K)
三异丁基铝	100-99-2	1.1M 正己烷溶液	百灵威(J&K)
三甲基硅甲基锂	1822-00-0	0.56M 戊烷溶液	上虞华伦化工
无水三氯化钨	10361-84-9	99%	百灵威(J&K)
无水三氯化钼	10361-92-9	99%	百灵威(J&K)
无水三氯化镱	10099-66-8	99%	百灵威(J&K)
无水硫酸钠	15124-09-1	分析纯	北京化工厂
2-乙烯基吡啶	100-69-6	97%	百灵威(J&K)
冰醋酸	64-19-7	分析纯	北京化工厂
氮气	7727-37-9	>99.999%	万方气体
甲苯	108-88-3	分析纯	北京化工厂
[Ph <sub>3</sub> C][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	136040-19-2	98%	百灵威(J&K)
[PhMe <sub>2</sub> NH][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	118612-00-3	98%	百灵威(J&K)
B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1109-15-5	98%	百灵威(J&K)
1,5-己二烯	592-42-7	98%	百灵威(J&K)
异戊二烯	78-79-5	分析纯	TCI
降冰片烯	498-66-8	分析纯	TCI
乙醇	64-17-5	分析纯	北京化工厂
2,6-二叔丁基-4-甲基 苯酚	128-37-0	99%	百灵威(J&K)

[0064] 表2

[0065]

仪器名称	仪器型号	仪器厂商
旋转蒸发器	N-100DG-29	上海爱朗仪器有限公司

[0066]

手套箱	LABstar 1250/1000	德国 MBRAUN 公司
真空泵	RV3, RV5, RV8	英国 BOC EDWARDS
X-射线单晶衍射仪	Bruker Smart Apex II	瑞典 BRUKER 公司
电子天平	BS223S/BS124S	北京赛多利斯科学仪器公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101	巩义市予华仪器有限公司
低温冷却循环泵	DL-1510	宁波新芝生物科技股份有限公司
电冰箱	FCD-270CSN	青岛海尔集团
真空干燥箱	DHG-9240A	上海飞越实验仪器公司
凝胶色谱仪	WATERS 1515	美国 WATERS 公司

[0067] 以下实施例中涉及到的物理量由以下方法得到:

[0068] (1) 产率:实际产量/理论产量。

- [0069] (2) 聚合物选择性:通过聚合物的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C核磁谱图得到。
- [0070] (3) M<sub>n</sub>:聚合物的分子量,通过渗透凝胶色谱(GPC)测试得到。
- [0071] (4) M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>:聚合物的分子量分布,通过GPC测试得到。
- [0072] (5) 聚合活性:(得到聚合物的质量/催化剂的摩尔量)/聚合时间,单位为 Kg/mol/h。

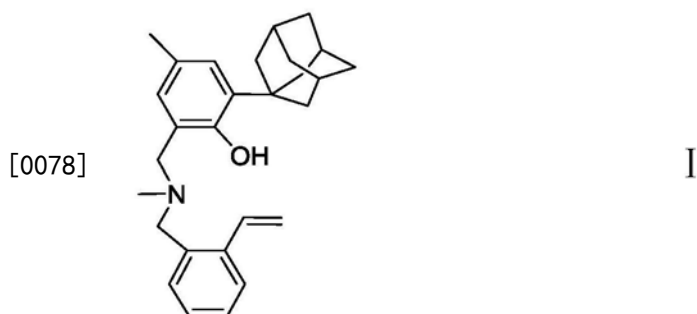
[0073] 以下实施例中所述的重蒸甲苯中的水含量小于5ppm;所述链终止剂为含 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的乙醇,以乙醇的质量为100%计,其中,2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚占5%;所述低聚甲醛的相对分子量为90.08。

[0074] 实施例1

[0075] 一种单水杨醛胺基钇催化剂的制备方法,所述方法步骤如下:

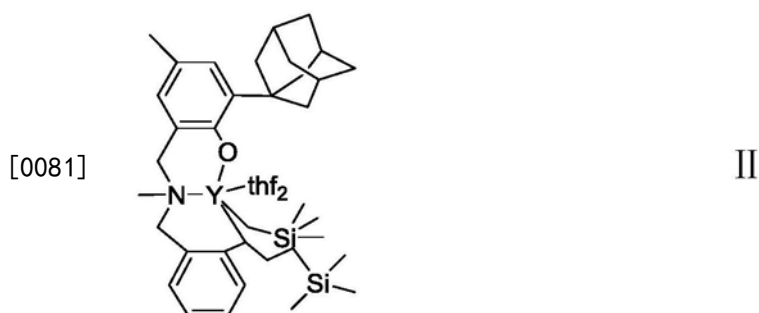
[0076] (1) 制备水杨醛胺配体

[0077] 将5.61mmol 2-(1-金刚烷基)-4-甲酚,5.55mmol N-甲基-1-(2-乙烯基)甲胺和8.59mmol低聚甲醛加入到25mL的茄瓶中,并加入8mL甲醇作为溶剂,将茄瓶放入65℃的油浴中,在搅拌下,反应48h;将茄瓶冷却恢复到25℃,在真空下将甲醇抽干,以体积比为1:50的乙酸乙酯和石油醚的混合溶液作为洗脱剂,采用柱层析色谱法进行纯化,得到无色液体,真空抽干溶剂得到白色固体,即为水杨醛胺配体;所述水杨醛胺配体的结构式如式I所示;



[0079] (2) 制备单水杨醛胺基钇催化剂

[0080] 将2.5mmol水杨醛胺配体溶解于20mL重蒸甲苯中,得到溶液a;将三口烧瓶置于手套箱中,将溶有2.5mmol Y(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(thf)<sub>2</sub>的重蒸甲苯溶液添加到三口烧瓶中,在搅拌下,逐滴加入溶液a,在氮气保护下,将三口烧瓶密封转移到转移到-30℃条件下,搅拌反应10h;升温至25℃,将反应器2放回手套箱中,过滤反应器2中的反应液,取滤液进行浓缩和重结晶处理,得到1.42g淡黄色粉末;所述淡黄色粉末的X-射线单晶衍射表征的晶体结构图如图1所示,结构式如式II所示,结合图1和式II可知,所述淡黄色粉末即为所述单水杨醛胺基钇,产率为86%。

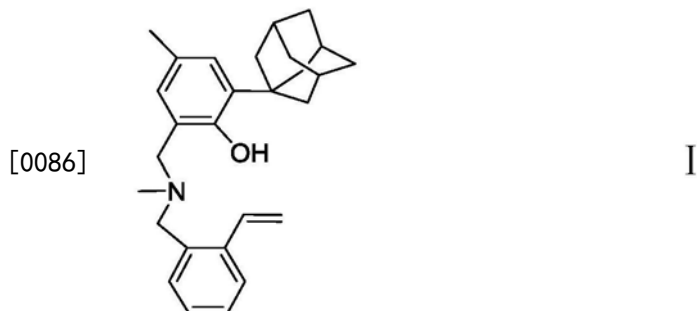


[0082] 实施例2

[0083] 一种单水杨醛胺基镧催化剂的制备方法,所述方法步骤如下:

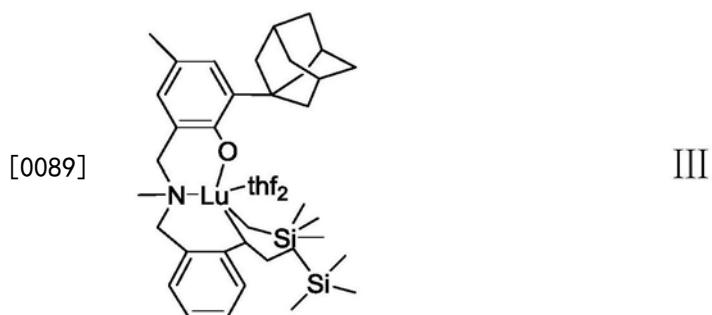
[0084] (1) 制备水杨醛胺配体

[0085] 将5.61mmol 2-(1-金刚烷基)-4-甲酚,5.55mmol N-甲基-1-(2-乙烯基)甲胺和8.59mmol低聚甲醛加入到25mL的茄瓶中,并加入8mL甲醇作为溶剂,将茄瓶放入55℃的油浴中,在搅拌下,反应72h;将茄瓶冷却恢复到18℃,在真空下将甲醇抽干,以体积比为1:50的乙酸乙酯和石油醚的混合溶液作为洗脱剂,采用柱层析色谱法进行纯化,得到无色液体,真空抽干溶剂得到白色固体,即为水杨醛胺配体;所述水杨醛胺配体的结构式如式I所示;



[0087] (2) 制备单水杨醛胺基镧催化剂

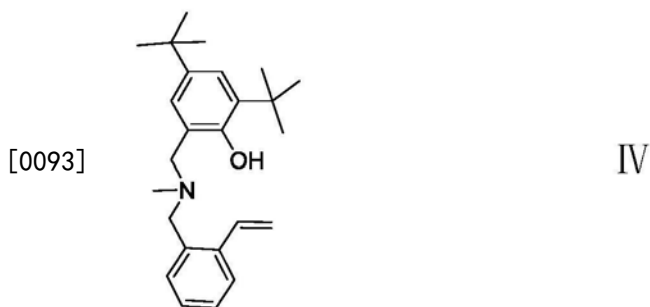
[0088] 将2.5mmol水杨醛胺配体溶解于20mL重蒸甲苯中,得到溶液a;将三口烧瓶置于手套箱中,将溶有2.5mmol  $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2$ 的重蒸甲苯溶液添加到三口烧瓶中,在搅拌下,逐滴加入溶液a,在氮气保护下,将三口烧瓶密封转移到-25℃条件下,搅拌反应6h;升温至18℃,将三口烧瓶放回手套箱中,三口烧瓶中的反应液,取滤液进行浓缩和重结晶处理,得到1.53g淡黄色粉末;所述淡黄色粉末的X-射线单晶衍射表征的晶体结构图如图2所示,结构式如式III所示,结合图2和式III可知,所述淡黄色粉末即为所述单水杨醛胺基镧,产率为82%。



[0090] 实施例3

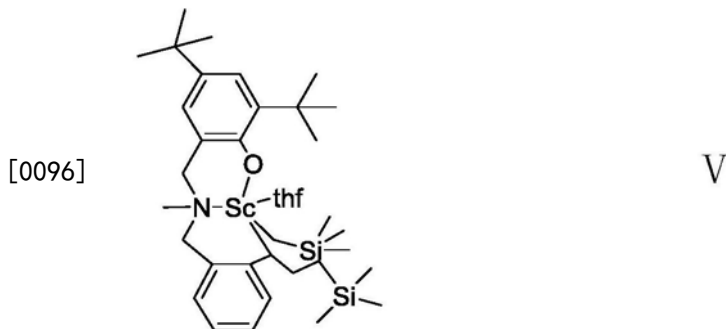
[0091] (1) 制备水杨醛胺配体

[0092] 将5.61mmol 2,4-二(三叔丁基)苯酚,5.55mmol N-甲基-1-(2-乙烯基)甲胺和8.59mmol低聚甲醛加入到25mL的茄瓶中,并加入8mL甲醇作为溶剂,将茄瓶放入75℃的油浴中,在搅拌下,反应36h;将茄瓶冷却恢复到30℃,在真空下将甲醇抽干,以体积比为1:50的乙酸乙酯和石油醚的混合溶液作为洗脱剂,采用柱层析色谱法进行纯化,得到无色液体,真空抽干溶剂得到白色固体,即为水杨醛胺配体;所述水杨醛胺配体的结构式如式IV所示;



[0094] (2) 制备单水杨醛胺基钪催化剂

[0095] 将2.74mmol水杨醛胺配体溶解于20mL重蒸甲苯中,得到溶液a;将三口烧瓶置于手套箱中,将溶有2.74mmol  $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{thf})_2$ 的重蒸甲苯溶液添加到三口烧瓶中,在搅拌下,逐滴加入溶液a,在氮气保护下,将三口烧瓶密封转移到转移到 $-35^\circ\text{C}$ 条件下,搅拌反应12h;升温至 $30^\circ\text{C}$ ,将反应器2放回手套箱中,过滤反应器2中的反应液,取滤液进行浓缩和重结晶处理,得到1.38g淡黄色粉末;所述淡黄色粉末的X-射线单晶衍射表征的晶体结构图如图3所示,结构式如式V所示,结合图3和式V可知,所述淡黄色粉末即为所述单水杨醛胺基钪,产率为86%。



[0097] 以下实施例4~实施例6为实施例1制备的单水杨醛胺基钪催化剂的应用。

[0098] 实施例4

[0099] 将茄瓶置于手套箱中,并向茄瓶中依次加入 $25\mu\text{mol}$ 单水杨醛胺基钪催化剂,2mL甲苯, $50\mu\text{mol}$   $\text{AlMe}_3$ ,5mmol异戊二烯及 $25\mu\text{mol}$   $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,于 $-30^\circ\text{C}$ 下搅拌反应24h后将茄瓶取出,加入30mL链终止剂,使反应中止;将反应液用乙醇进行沉降,析出白色固体物质,将所述固体物质在 $30^\circ\text{C}$ 下真空干燥,除去甲苯至恒重,得到聚异戊二烯,净重0.34g,转化率100%,聚合活性为 $0.57\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。GPC分析聚异戊二烯的数均分子量 $M_n=13\times 10^3$ ,分子量分布 $M_w/M_n=5.24$ 。顺-1,4-聚合选择性100%。

[0100] 实施例5

[0101] 将茄瓶置于手套箱中,并向茄瓶中依次加入 $25\mu\text{mol}$ 单水杨醛胺基钪催化剂,5mL甲苯及5mmol 2-乙烯基吡啶,于 $30^\circ\text{C}$ 下搅拌反应0.3h后将茄瓶取出,加入1mL链终止剂,使反应中止;将反应液用大量正己烷进行沉降,析出白色固体物质,将所述固体物质在 $70^\circ\text{C}$ 下真空干燥,得到聚2-乙烯基吡啶,净重0.53 g,转化率100%,聚合活性为 $0.013\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。GPC分析聚异戊二烯的数均分子量 $M_n=13\times 10^3$ ,分子量分布 $M_w/M_n=5.24$ 。全同立构选择性为95%。

[0102] 实施例6

[0103] 将茄瓶置于手套箱中,并向茄瓶中依次加入 $25\mu\text{mol}$ 单水杨醛胺基钪催化剂,5mL甲

苯, 50 $\mu\text{mol}$   $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ , 5mmol 苯乙炔及 25 $\mu\text{mol}$   $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 反应时间 0.3h, 反应温度 50 $^\circ\text{C}$ , 其余操作同实施例 4, 得到聚苯乙炔, 净重 0.51 g, 转化率 100%。GPC 分析聚苯乙炔的数均分子量  $M_n = 10 \times 10^3$ , 分子量分布  $M_w/M_n = 2.13$ 。

[0104] 以下实施例 7~ 实施例 14 为实施例 2 制备的单水杨醛胺基钨催化剂的应用。

[0105] 实施例 7

[0106] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入 25 $\mu\text{mol}$  单水杨醛胺基钨催化剂, 20mL 甲苯, 50 $\mu\text{mol}$   $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ , 50mmol D,L-丙交酯及 25 $\mu\text{mol}$   $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 反应时间 2.5h, 反应温度 25 $^\circ\text{C}$ , 其余操作同实施例 4, 得到聚 D,L-丙交酯, 净重 6.3g, 转化率 87%。GPC 分析聚 D,L-丙交酯的数均分子量  $M_n = 9 \times 10^4$ , 分子量分布  $M_w/M_n = 2.55$ 。

[0107] 实施例 8

[0108] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入 25 $\mu\text{mol}$  单水杨醛胺基钨催化剂, 10mL 甲苯, 1.2mmol  $\text{AlMe}_3$ , 5mmol  $\epsilon$ -己内酯及 1.2mmol  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 反应时间 2.5h, 反应温度 25 $^\circ\text{C}$ , 其余操作同实施例 4, 得到聚  $\epsilon$ -己内酯, 净重 0.43g, 转化率 75%。GPC 分析聚  $\epsilon$ -己内酯的数均分子量  $M_n = 6 \times 10^4$ , 分子量分布  $M_w/M_n = 2.58$ 。

[0109] 实施例 9

[0110] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入 25 $\mu\text{mol}$  单水杨醛胺基钨催化剂, 35mL 甲苯, 50 $\mu\text{mol}$   $\text{AlMe}_3$ , 125mmol 环氧丙烷及 25 $\mu\text{mol}$   $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 反应时间 5h, 反应温度 50 $^\circ\text{C}$ , 其余操作同实施例 4, 得到聚环氧丙烷, 净重 6.5 g, 转化率 90%。GPC 分析聚环氧丙烷的数均分子量  $M_n = 13 \times 10^4$ , 分子量分布  $M_w/M_n = 2.62$ 。

[0111] 实施例 10

[0112] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入 21 $\mu\text{mol}$  单水杨醛胺基钨催化剂, 25mL 甲苯, 42 $\mu\text{mol}$   $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ , 5mmol 异戊二烯, 2.5mmol 降冰片烯及 21  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 反应时间 2h, 反应温度 25 $^\circ\text{C}$ , 加入 30mL 含 5% 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的乙醇, 使反应中止; 将反应液用乙醇进行沉降, 析出固体物质, 将所述固体物质在 30 $^\circ\text{C}$  下真空干燥, 除去甲苯至恒重, 得到异戊二烯与降冰片烯的共聚物, GPC 分析共聚物的数均分子量  $M_n = 12 \times 10^3$ , 分子量分布  $M_w/M_n = 2.91$ 。共聚物中异戊二烯与降冰片烯比例 = 91:9, 聚异戊二烯部分顺-1,4-聚合选择性 88%。

[0113] 实施例 11

[0114] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入 21 $\mu\text{mol}$  单水杨醛胺基钨催化剂, 25mL 甲苯, 42 $\mu\text{mol}$   $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ , 5mmol 异戊二烯, 5mmol 苯乙烯及 21  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 反应时间 72h, 反应温度 -30 $^\circ\text{C}$ , 其余操作同实施例 10, 得到异戊二烯与苯乙烯的共聚物, 转化率 93%。GPC 分析共聚物的数均分子量  $M_n = 4 \times 10^3$ , 分子量分布  $M_w/M_n = 2.29$ 。

[0115] 实施例 12

[0116] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入 21 $\mu\text{mol}$  单水杨醛胺基钨催化剂, 25mL 甲苯, 42 $\mu\text{mol}$   $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ , 5mmol 异戊二烯, 5mmol 1,3-环己二烯及 21  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 反应时间 72h, 反应温度 -30 $^\circ\text{C}$ , 其余操作同实施例 10, 得到异戊二烯与 1,3-环己二烯的共聚物, 转化率 90%。GPC 分析共聚物的数均分子量  $M_n = 12 \times 10^3$ , 分子量分布  $M_w/M_n = 2.45$ 。

[0117] 实施例 13

[0118] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入 21 $\mu\text{mol}$  单水杨醛胺基钨催化剂, 25mL

甲苯, 42 $\mu$ mol Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, 15mmol降冰片烯, 5mmol苯乙烯, 及21  $\mu$ mol [Ph<sub>3</sub>C] [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], 反应时间0.3h, 反应温度90 $^{\circ}$ C, 其余操作同实施例10, 得到降冰片烯与苯乙烯的共聚物, 转化率100%。GPC分析共聚物的数均分子量  $M_n=4\times 10^4$ , 分子量分布 $M_w/M_n=2.20$ 。

[0119] 实施例14

[0120] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入21 $\mu$ mol单水杨醛胺基钨催化剂, 25mL甲苯, 42 $\mu$ mol Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, 105mmol降冰片烯, 105mmol 1,3-环己二烯, 及21 $\mu$ mol [Ph<sub>3</sub>C] [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], 反应时间3h, 反应温度25 $^{\circ}$ C, 其余操作同实施例 10, 得到降冰片烯与1,3-环己二烯的共聚物, 转化率97%。GPC分析共聚物的数均分子量 $M_n=3\times 10^4$ , 分子量分布 $M_w/M_n=2.61$ 。

[0121] 以下实施例15~实施例22为实施例3制备的单水杨醛胺基钨催化剂的应用。

[0122] 实施例15

[0123] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入21 $\mu$ mol单水杨醛胺基钨催化剂, 25mL甲苯, 42 $\mu$ mol Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, 53mmol降冰片烯, 53mmol 1,4-丁二烯, 及 21 $\mu$ mol [Ph<sub>3</sub>C] [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], 反应时间3h, 反应温度25 $^{\circ}$ C, 其余操作同实施例10, 得到降冰片烯与1,4-丁二烯的共聚物, 转化率90%。GPC分析共聚物的数均分子量 $M_n=4.2\times 10^4$ , 分子量分布 $M_w/M_n=1.69$ 。

[0124] 实施例16

[0125] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入21 $\mu$ mol单水杨醛胺基钨催化剂, 25mL甲苯, 42 $\mu$ mol Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, 10.5mmol 1,5-己二烯及21 $\mu$ mol [Ph<sub>3</sub>C] [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], 反应时间24h, 反应温度25 $^{\circ}$ C, 其余操作同实施例4, 得到聚1,5-己二烯, 转化率88%。GPC分析共聚物的数均分子量 $M_n=11\times 10^4$ , 分子量分布 $M_w/M_n=1.45$ , 聚合物中环戊烷比率为98%, 3,4-顺式环戊烷: 3,4-反式环戊烷=7:3。

[0126] 实施例17

[0127] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入21 $\mu$ mol单水杨醛胺基钨催化剂, 25mL甲苯, 2.1mmol Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, 5mmol降冰片烯, 5mmol双环戊二烯, 及 2.1mmol [Ph<sub>3</sub>C] [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], 反应时间50h, 反应温度25 $^{\circ}$ C, 其余操作同实施例 10, 得到降冰片烯与双环戊二烯的共聚物, 转化率95%。GPC分析共聚物的数均分子量 $M_n=3.8\times 10^4$ , 分子量分布 $M_w/M_n=3.37$ 。

[0128] 实施例18

[0129] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入21 $\mu$ mol单水杨醛胺基钨催化剂, 25mL甲苯, 1.2mmol Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, 5mmol异戊二烯, 5mmol 1,4-丁二烯, 及1.2 mmol [Ph<sub>3</sub>C] [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], 反应时间3h, 反应温度90 $^{\circ}$ C, 其余操作同实施例10, 得到异戊二烯与1,4-丁二烯的共聚物, 转化率99%。GPC分析共聚物的数均分子量 $M_n=4\times 10^4$ , 分子量分布 $M_w/M_n=1.77$ 。

[0130] 实施例19

[0131] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入21 $\mu$ mol单水杨醛胺基钨催化剂, 25mL甲苯, 42 $\mu$ mol Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, 5mmol异戊二烯, 5mmol双环戊二烯, 及21  $\mu$ mol [Ph<sub>3</sub>C] [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], 反应时间3h, 反应温度-30 $^{\circ}$ C, 其余操作同实施例10, 得到异戊二烯与双环戊二烯的共聚物, 转化率90%。GPC分析共聚物的数均分子量 $M_n=15\times 10^4$ , 分子量分布 $M_w/M_n=1.29$ 。

[0132] 实施例20

[0133] 将反应器置于手套箱中, 向茄瓶中依次加入21 $\mu$ mol单水杨醛胺基钨催化剂, 20mL甲苯, 42 $\mu$ mol Al<sup>i</sup>Bu<sub>3</sub>, 5mmol环氧乙烷, 5mmol环氧丙烷, 及21  $\mu$ mol [Ph<sub>3</sub>C] [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], 反应时



间3h,反应温度50℃,其余操作同实施例10,得到环氧乙烷与环氧丙烷的共聚物,转化率99%。GPC分析共聚物的数均分子量 $M_n=9\times 10^4$ ,分子量分布 $M_w/M_n=1.59$ 。

[0134] 实施例21

[0135] 将反应器置于手套箱中,向茄瓶中依次加入21 $\mu\text{mol}$ 单水杨醛胺基钪催化剂,15mL甲苯,42 $\mu\text{mol}$   $\text{Al}^i\text{Bu}_3$ ,5mmol D,L-丙交酯,5mmol  $\epsilon$ -己内酯,及21  $\mu\text{mol}$   $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,反应时间3h,反应温度25℃,其余操作同实施例10,得到D,L-丙交酯与 $\epsilon$ -己内酯的共聚物,转化率98%。GPC分析共聚物的数均分子量 $M_n=8\times 10^4$ ,分子量分布 $M_w/M_n=1.49$ 。

[0136] 实施例22

[0137] 将反应器置于手套箱中,向茄瓶中依次加入0.05mol单水杨醛胺基钪催化剂,1mL甲苯,20mol环氧丙烷,密封反应器,转移出手套箱,向反应器中通入 $\text{CO}_2$ ,调节压力至6MPa,然后加热至70℃,反应24小时,然后冷却至30℃,用氯仿溶解,加入甲醇得到白色固体,50℃真空烘干,得到环氧丙烷与 $\text{CO}_2$ 的共聚物。转化率23.0%。GPC分析共聚物的数均分子量 $M_n=41.0\times 10^3$ ,分子量分布 $M_w/M_n=2.0$ 。

[0138] 本发明包括但不限于以上实施例,凡是在本发明精神的原则之下进行的任何等同替换或局部改进,都将视为在本发明的保护范围之内。

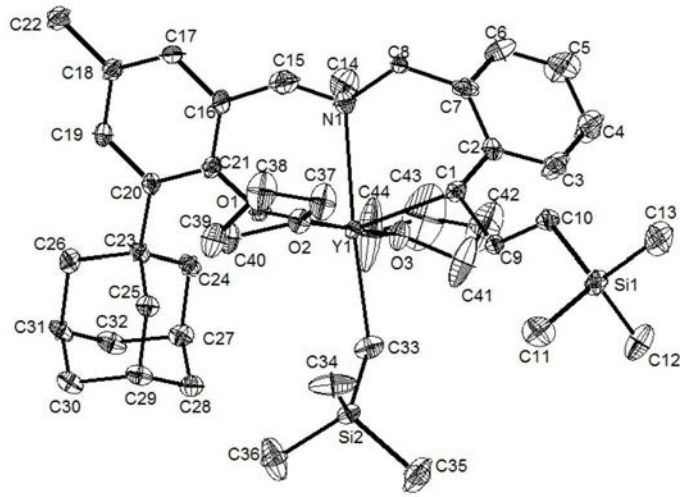


图1

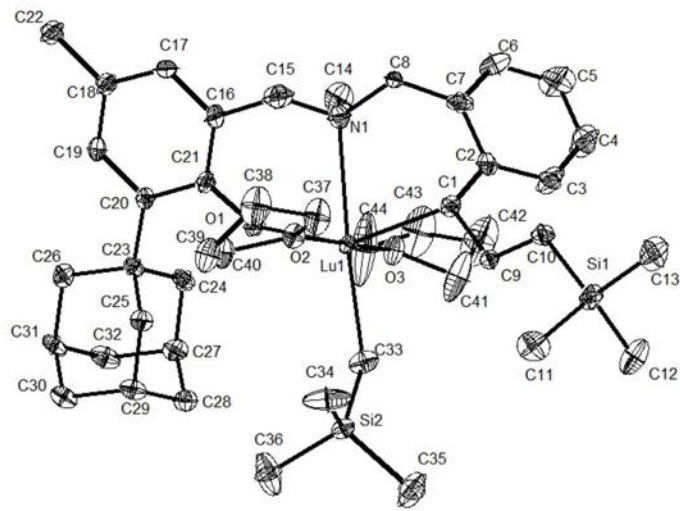


图2

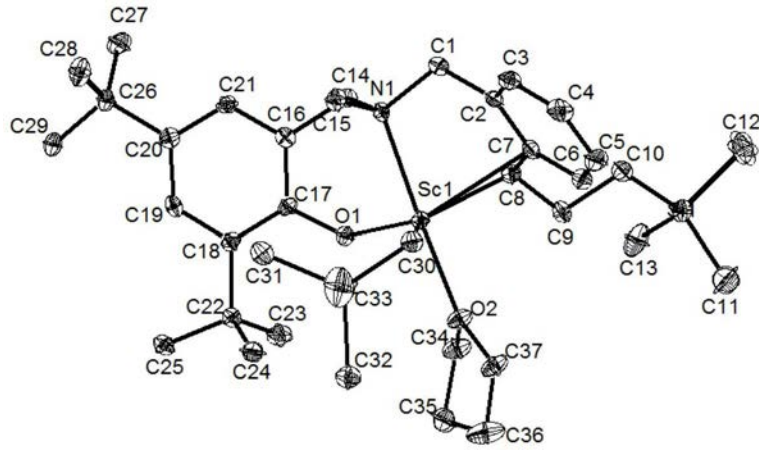


图3