

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480003023.2

[51] Int. Cl.

*C08F 8/00 (2006.01)*  
*C08F 10/10 (2006.01)*  
*C08F 10/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2006 年 3 月 8 日

[11] 公开号 CN 1745111A

[22] 申请日 2004.1.27

[21] 申请号 200480003023.2

[30] 优先权

[32] 2003.1.28 [33] DE [31] 10303275.4

[86] 国际申请 PCT/EP2004/000689 2004.1.27

[87] 国际公布 WO2004/067583 德 2004.8.12

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.28

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 G·朗 H·P·拉斯 H·马赫

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

利用硼氢化进行的异丁烯聚合物官能化

[57] 摘要

公开了一种通过用硼烷源与每摩尔硼烷为 0.5 - 1.8 当量的分子量低于 250 的烯烃的反应产物进行处理, 或通过在该烯烃存在下用硼烷源处理具有末端烯属不饱和度的异丁烯聚合物而官能化该异丁烯聚合物的方法。反应混合物保持低粘度并易于搅拌。

1. 一种通过使具有至少一个末端烯属不饱和度的异丁烯聚合物与硼氢化试剂反应,或通过使在 0.5-1.8 当量的分子量低于 250 的烯烃存在下使该异丁烯聚合物与硼烷源反应而官能化异丁烯聚合物的方法,其中所用硼氢化试剂是硼烷源与每摩尔硼烷为 0.5-1.8 当量的分子量小于 250 的烯烃的反应产物。

2. 如权利要求 1 所要求的方法,其中烯烃的碳-碳双键带有三个氢以外的取代基。

3. 如权利要求 2 所要求的方法,其中烯烃为 2-甲基-2-丁烯和/或 1-甲基环己烯。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所要求的方法,其中硼烷源为硼氢化钠与醚合三氟化硼的组合。

5. 如前述权利要求中任一项所要求的方法,其中初始硼氢化产物用氧化剂处理。

6. 如权利要求 5 所要求的方法,其中氧化剂为在碱性介质中的过氧化氢。

7. 如前述权利要求中任一项所要求的方法,其中异丁烯聚合物具有 1.8-3 个末端烯属不饱和度。

8. 如前述权利要求中任一项所要求的方法,其中同时将烯烃和异丁烯聚合物加入初始加料的硼烷源中。

9. 如权利要求 1-7 中任一项所要求的方法,其中使硼烷源与一部分异丁烯聚合物反应,该部分异丁烯聚合物的用量低于使异丁烯聚合物的每个双键可以利用的硼烷源低于 1 当量所需要的量,并且剩余量的异丁烯聚合物可以在混入烯烃之后或与烯烃同时加入。

## 利用硼氢化进行的异丁烯聚合物官能化

本发明涉及一种利用硼氢化以官能化异丁烯聚合物的方法，例如制备羟基封端的远螯聚异丁烯的方法。

在线性聚合物情况下在两个末端带有羟基或在星形聚合物情况下在支链的所有末端带有羟基的聚异丁烯是有价值的化合物，例如用于制备聚氨酯。已知具有末端不饱和度的聚异丁烯(“远螯聚异丁烯烯烃”)可以与硼氢化试剂反应且所得聚异丁烯基硼烷可以用氧化剂处理以获得对应于烯烃的反马氏水合产物的醇。

例如，US 4,316,973 和 US 4,342,849 公开了通过末端不饱和的聚异丁烯与 9-硼杂双环[3.3.1]壬烷(9-BBN)反应而区域选择性硼氢化  $\alpha,\omega$ -二(异丁烯基)聚异丁烯。然后用碱性过氧化氢处理硼氢化产物。

US 4,939,184 描述了聚氨酯泡沫的制备。多元醇组分是多羟基封端的聚异丁烯，其通过在四氢呋喃中用硼烷硼氢化末端不饱和的聚异丁烯并随后用碱性过氧化氢氧化而得到。

US 5,242,983 描述了用甲基丙烯酰氯酯化聚异丁烯三醇并随后将该甲基丙烯酸酯与甲基丙烯酸甲酯自由基聚合。聚异丁烯三醇通过用 9-BBN 硼氢化并碱性氧化而得到。

B. Ivan, J. P. Kennedy, V. S. C. Chang, J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1980, 18, 3177-3191 描述了通过硼氢化和随后的碱性氧化来制备  $\alpha,\omega$ -二(3-羟基-2-甲基丙基)聚异丁烯。硼氢化使用过量 9-BBN 或硼烷-四氢呋喃进行。使用该聚合物在四氢呋喃中的 2 重量%溶液。

B. Ivan, J. P. Kennedy, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1990, 28, 89-104 描述了在四氢呋喃中用 9-BBN 硼氢化双(烯丙基)封端的聚异丁烯。

JP 3 115 402 公开了在儿茶酚存在下在四氢呋喃中用硼氢化钠和醚合三氟化硼硼氢化摩尔质量为 2300 的聚异丁烯。

现有方法具有一些缺点。当将硼烷用作硼氢化试剂时，作为中间体形

成高分子量的三烷基硼烷。为了使反应混合物保持低粘度并可以搅拌，必须用大量溶剂高度稀释后操作。尤其在多官能聚异丁烯的情况下，三烷基硼烷还可以按照类似橡胶的方式交联，这导致形成麻烦的沉淀和沉积物并且还导致产率损失。硼氢化试剂如 9-BBN 是昂贵的且因此不适于工业规模的工艺。此外，每摩尔的硼氢化试剂仅有一个硼氢化当量可以使用。

本发明的目的是提供一种用于异丁烯聚合物的官能化方法，该方法使用工业规模下可以采用的化学品并且允许使用较少量的硼氢化试剂和较少量的溶剂以基本定量地官能化异丁烯聚合物。

我们发现该目的由一种通过使具有至少一个末端烯属不饱和度的异丁烯聚合物与硼氢化试剂反应而官能化异丁烯聚合物的方法实现，其中所用硼氢化试剂是硼烷源与每摩尔硼烷为 0.5-1.8 当量，优选 0.8-1.5 当量的分子量低于 250，优选为 70-200 的烯烃的反应产物，或由一种通过在 0.5-1.8 当量，优选 0.8-1.5 当量的该烯烃存在下使该异丁烯聚合物与硼烷源反应而官能化异丁烯聚合物的方法实现。

本发明方法可以在较少量溶剂或稀释剂存在下硼氢化高分子量的异丁烯聚合物；反应混合物仍保持低粘度和良好的搅拌性。该方法还能够有效使用硼氢化试剂。

硼氢化的基本原理描述于 J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 第 4 版, John Wiley & Sons, 第 783-789 页中, 该文献作为参考引入本文中。合适的硼烷源尤其包括硼烷( $\text{BH}_3$ )本身。本领域熟练技术人员了解硼烷主要以其二聚体一乙硼烷( $\text{B}_2\text{H}_6$ )形式存在。对本申请而言, 术语“硼烷”用于包括硼烷的二聚体和更高级的低聚物。摩尔数基于  $\text{BH}_3$  结构式单元。

有利的是, 硼烷通过合适前体, 尤其是  $\text{BH}_4^-$  阴离子的碱金属或碱土金属盐与三卤化硼的反应而就地产生。通常使用硼氢化钠和醚合三氟化硼, 因为它们是易于得到且可储存的物质。因此, 硼烷源优选为硼氢化钠与醚合三氟化硼的组合。

在烯烃的碳-碳双键处的取代基类型并不特别关键, 尤其在将烯烃与异丁烯聚合物或其一部分一起加入初始加料的硼烷源中的本发明方法的实施方案中。例如, 合适的是 1-戊烯、1-己烯、2-己烯、环戊烯或环己烯。然

而，烯烃优选在其碳-碳双键处带有三个氢以外的取代基。合适的烯烃可以由式  $R^1R^2C=CHR^3$  表达，其中  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各自独立地为  $C_1$ - $C_6$  烷基且  $R^1$  和  $R^3$  一起还可以为  $C_3$ - $C_5$  亚烷基。尤其合适的烯烃例如为 2-甲基-2-丁烯和 1-甲基环己烯。

在一个实施方案中，使硼烷源预先与烯烃反应。为此，例如可以通过在烯烃存在下首先与烯烃一起加入  $NaBH_4$  并混入  $BF_3$  而就地制备硼烷源。

在优选的实施方案中，在烯烃存在下使异丁烯聚合物与硼烷源反应。对本发明而言，“在烯烃存在下反应”是指在异丁烯聚合物与硼烷源完全反应之前的任何给定的时间点将烯烃加入反应混合物中。这样可以大约同时将烯烃和异丁烯聚合物加入初始加料的硼烷源中。另外，硼烷源可以与一部分的异丁烯聚合物反应，该部分异丁烯聚合物的用量低于使异丁烯聚合物的每个双键可以利用的硼烷源低于 1 当量所需要的量，并且剩余量的异丁烯聚合物可以在混入烯烃之后或与烯烃同时加入。

通常而言，硼氢化试剂过量使用，例如 1.05-2.5 倍于化学计量所需量使用，该量按照基于待硼氢化的异丁烯聚合物的双键的硼氢化当量计算。硼氢化当量在从硼烷源的氢化物氢原子的摩尔量中减去烯烃的摩尔量后得到。

通常而言，硼氢化在溶剂中进行。适于硼氢化的溶剂例如是无环醚类如乙醚、甲基叔丁基醚、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚，环醚类如四氢呋喃或二噁烷，以及烃类如己烷或甲苯或其混合物。反应温度由异丁烯聚合物中的烯属不饱和度的反应性和硼氢化试剂的反应性确定且通常位于反应混合物的熔点和沸点之间，优选为  $0$ - $60^\circ\text{C}$ 。

通常不分离形成的聚异丁烯基硼烷，而是通过随后的反应将其直接转化成有价值的所需产物。非常重要的反应是用氧化剂，尤其是碱性过氧化氢处理初始硼氢化产物，从而得到优选在形式上对应于不饱和异丁烯聚合物的反马氏水合产物的醇。此外，所得的聚异丁烯基硼烷可以在氢氧根离子存在下与溴反应而得到溴化物。

所用异丁烯聚合物具有至少一个末端烯属不饱和度。烯属不饱和基团例如可以是具有 2-6 个碳原子的脂族不饱和基团，如乙烯基、烯丙基、甲

基乙烯基、甲代烯丙基、丙烯基、2-甲基丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基；或环状不饱和烃基如环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基和环己烯基。优选具有末端烯丙基、甲代烯丙基、2-甲基丙烯基或环戊烯基的异丁烯聚合物。当异丁烯聚合物具有的官能度为 1.8-3，即每分子含有 1.8-3 个末端烯属不饱和度时得到对许多应用领域特别有价值的官能化产物。

异丁烯聚合物的数均分子量有利地为 500-50 000，通常为 1000-20 000。

合适的异丁烯聚合物可以通过描述于 US 4,946,889、US 4,327,201、US 5,169,914、EP-A-206 756、EP-A-265 053 中的方法以及通过概述于 J. P. Kennedy, B. Ivan, "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering" (利用碳正离子大分子工程设计的聚合物), Oxford University Press, New York, 1991 中的方式制备。异丁烯聚合物通过异丁烯的活性阳离子聚合而制备。所用引发剂体系通常包含路易斯酸和“引发-转移剂(inifer)”，即带有易于置换的离去基团且形成碳正离子或与路易斯酸形成阳离子络合物的有机化合物。该引发转移剂通常为叔卤化物、叔酯或醚或在烯丙基位置带有卤原子或在烯丙基位置带有烷氧基或酰氧基的化合物。碳正离子或阳离子络合物通常将异丁烯分子加成于阳离子中心而形成增长聚合物链，该链的末端由碳正离子或该引发-转移剂的离去基团封端。该引发-转移剂可以是单官能的或具有更高官能度，且在后一情况下聚合物链可以在不止一个方向上增长。

具有末端不饱和度的异丁烯聚合物可以各种方式得到。可以由烯属不饱和引发-转移剂分子开始。为了得到每分子具有不止一个末端不饱和度的聚异丁烯分子，同样可以在远链端引入烯属不饱和度或将两个或更多个活性聚合物链偶联。这两种可能情况详细描述如下。

另外一种选择是由不具有烯属不饱和度的引发-转移剂分子开始并通过例如使反应性链端与向该链端添加烯属不饱和基团的终止试剂反应，或通过以适于将反应性链端转化成该基团的方式进行处理而终止远链端以形成烯属不饱和基团。

合适的不具有烯属不饱和度的引发-转移剂分子可以由式  $AY_n$  表示，其中 A 为 n 价的芳族基团，该基团具有 1-4 个未稠合的苯环(如苯、联苯或三

联苯)或稠合的苯环(如萘、蒽、菲或芘),或A为n价的具有3-20个碳原子的脂族线性或支化基团。Y为 $C(R^4)(R^5)X$ ,其中 $R^4$ 和 $R^5$ 各自独立地为氢, $C_1-C_4$ 烷基,尤其是甲基,或苯基,且X是卤素、 $C_1-C_6$ 烷氧基或 $C_1-C_6$ 酰氧基,条件是在A为脂族基团时 $R^4$ 为苯基。n为1-4,优选2-4,尤其是2或3的整数。合适的例子是对-二枯基氯、间-二枯基氯或1,3,5-三枯基氯。

具有烯属不饱和度的引发-转移剂分子的实例为式I的化合物:



其中X为卤素、 $C_1-C_6$ 烷氧基或 $C_1-C_6$ 酰氧基,和n为1、2或3。

特别合适的式I化合物是3-氯环戊烯。

有用的路易斯酸包括具有电子对空位的共价金属卤化物和半金属卤化物。它们通常选自钛、锡、铝、钒或铁的卤素化合物,以及硼的卤化物。优选氯化物且在铝的情况下,还优选二氯化单烷基铝和氯化二烷基铝。优选的路易斯酸是四氯化钛、三氯化硼、三氟化硼、四氯化锡、三氯化铝、五氯化钒、三氯化铁、二氯化烷基铝和氯化二烷基铝。特别优选的路易斯酸是四氯化钛、三氯化硼和三氟化硼,尤其是四氯化钛。

已经证明有用的是在电子给体存在下进行聚合。有用的电子给体是具有位于氮、氧或硫原子上的自由电子对的非质子有机化合物。优选的电子给体化合物选自吡啶类化合物,如吡啶本身、2,6-二甲基吡啶以及空间位阻吡啶如2,6-二异丙基吡啶和2,6-二叔丁基吡啶;酰胺,尤其是脂族或芳族羧酸的N,N-二烷基酰胺,如N,N-二甲基乙酰胺;内酰胺,尤其是N-烷基内酰胺,如N-甲基吡咯烷酮;醚,例如二烷基醚如乙醚和二异丙醚,环醚如四氢呋喃;胺,尤其是三烷基胺如三乙胺;酯,尤其是脂族 $C_1-C_6$ 羧酸的 $C_1-C_4$ 烷基酯,如乙酸乙酯;硫醚,尤其是二烷基硫醚或烷基芳基硫醚,甲基苯基硫醚;亚砷,尤其是二烷基亚砷,如二甲亚砷;腈,尤其是烷基腈,如乙腈和丙腈;膦,尤其是三烷基膦或三芳基膦,如三甲基膦、三乙

基磷、三正丁基磷和三苯基磷；以及具有至少一个由氧键合的有机基团的不可聚合的非质子有机硅化合物。在上述给体中，优选吡啶和空间位阻吡啶的衍生物，以及尤其还有有机硅化合物如二甲氧基二异丙基硅烷、二甲氧基异丁基异丙基硅烷、二甲氧基二(异丁基)硅烷、二甲氧基二环戊基硅烷、二甲氧基异丁基-2-丁基硅烷、二乙氧基异丁基异丙基硅烷、三乙氧基苯基硅烷、三乙氧基苄基硅烷和三乙氧基苯基硅烷。

路易斯酸以足以形成引发剂络合物的量使用。路易斯酸与引发剂的摩尔比通常为 10:1-1:10，尤其是 1:1-1:4，特别是 1:1.5-1:4。

适于制备异丁烯聚合物的异丁烯源是异丁烯本身和异丁烯属的 C<sub>4</sub> 烃流，例如 C<sub>4</sub> 苯余液，异丁烯脱氢得到的 C<sub>4</sub> 级分，来自蒸汽裂化器、FCC 设备(FCC: 流化床催化裂化)的 C<sub>4</sub> 级分，只要它们基本不含 1,3-丁二烯。

除了异丁烯单元外，异丁烯聚合物还可含有在阳离子聚合条件下可以与异丁烯共聚的烯属不饱和单体单元。共聚单体可以在聚合物中无规分布或嵌段排列。异丁烯聚合物中的异丁烯含量优选大于 80 重量%，尤其大于 90 重量%，更优选大于 95 重量%。

有用的可共聚单体包括乙烯基芳族化合物，如苯乙烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯，C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 烷基苯乙烯如 2-、3-和 4-甲基苯乙烯，以及 4-叔丁基苯乙烯；具有 5-10 个碳原子的异烯烃，如 2-甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-己烯、2-乙基-1-戊烯、2-乙基-1-己烯和 2-丙基-1-庚烯。有用的共聚单体还有具有甲硅烷基的烯烃，如 1-三甲氧基甲硅烷基乙烯、1-(三甲氧基甲硅烷基)丙烯、1-(三甲氧基甲硅烷基)-2-甲基-2-丙烯、1-[三(甲氧基乙氧基)甲硅烷基]乙烯、1-[三(甲氧基乙氧基)甲硅烷基]丙烯和 1-[三(甲氧基乙氧基)甲硅烷基]-2-甲基-2-丙烯。

聚合通常在溶剂中进行，所述溶剂如脂族烃类，如乙烷、异丙烷和正丙烷、正丁烷及其异构体、正戊烷及其异构体、正己烷及其异构体、环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷、环庚烷、乙烯、异丙烯和正丙烯、正丁烯、正戊烯、正己烯和正庚烯、环戊烯、环己烯和环庚烯；芳族烃类，如甲苯、二甲苯、乙苯；或卤代烃类，如卤代脂族烃类，如氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷和 1-氯丁烷；以

及卤代芳烃如氯苯和氟苯。已经证明特别有用的溶剂是脂族或芳族烃类与卤代烃类的混合物，如二氯甲烷/正己烷、二氯甲烷/环己烷、二氯甲烷/甲苯、氯甲烷/正己烷等。

通常而言，聚合在低于 0°C，例如为 0°C 至 -140°C 的温度下进行。反应压力不太重要。

为了将烯属不饱和度引入远链端，使反应性链端与向该链端添加烯属不饱和基团的终止试剂反应或以适于将反应性链端转化成该基团的方式使其反应。

在最简单的实施方案中，例如通过热处理，例如加热到 70-200°C 的温度或通过用碱处理而使该链端进行脱卤化氢反应。合适的碱的实例是碱金属醇盐，如甲醇钠、乙醇钠和叔丁醇钾，碱性氧化铝，碱金属氢氧化物如氢氧化钠，以及叔胺如吡啶或三丁胺，参见 Kennedy 等人, *Polymer Bulletin* 1985, 13, 435-439。优选使用乙醇钠。

另外，通过加入三烷基烯丙基硅烷化合物，如三甲基烯丙基硅烷将链端封闭。烯丙基硅烷的使用导致在聚合物链端引入烯丙基而终止聚合，参见 EP 264 214。

在另一实施方案中，使反应性链端与共轭二烯烃如丁二烯反应(参见 DE-A 40 25 961)或与非共轭二烯烃如 1,9-癸二烯或链烯氧基苯乙烯如对己烯氧基苯乙烯反应(参见 JP-A-4-288309)。

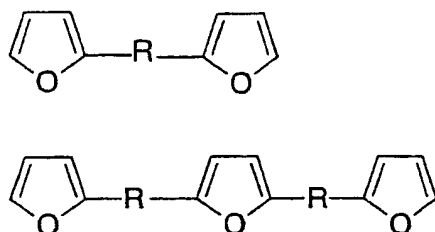
在另一实施方案中，通过加入偶联剂将两个或更多个活性聚合物链偶联。“偶联”是指在反应性链端之间形成化学键，从而将两个或更多个聚合物链连接在一起形成一个分子。通过偶联得到的分子是对称的远螯或星形分子，其在分子末端或星形分子的支链末端具有引发-转移剂的基团，例如环戊基。

合适的偶联剂例如在烯丙基位置具有连接到相同或不同双键上的至少两个亲电离去基团如三烷基甲硅烷基，从而可以在协同反应中对反应性链端的阳离子中心进行加成，在这个协同反应中同时发生离去基团的离去和双键的移动。其它偶联剂具有至少一个共轭体系，反应性链端的阳离子中心可以对该共轭体系发生亲电加成以形成稳定的阳离子。离去基团如质子

的离去形成与聚合物链相连的稳定  $\sigma$  键以及共轭结构的重整。许多这些共轭体系可以通过惰性间隔基连接在一起。

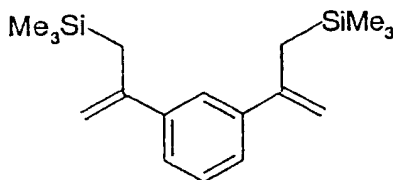
合适的偶联剂包括:

(i) 具有至少两个 5 元杂环的化合物, 该杂环具有选自氧、硫和氮的杂原子, 例如具有至少两个呋喃环的有机化合物, 如



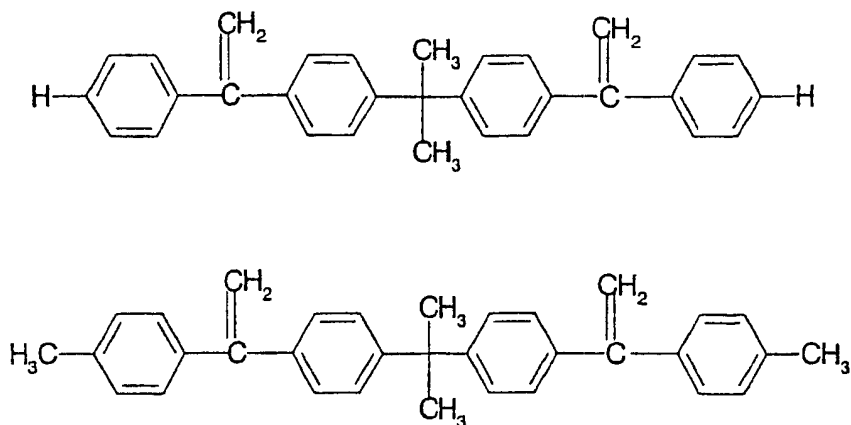
其中 R 为  $C_1$ - $C_{10}$  亚烷基, 优选亚甲基或 2,2-二取代基丙烷;

(ii) 在烯丙基位置具有至少两个三烷基甲硅烷基的化合物, 例如 1,1-双(三烷基甲硅烷基甲基)乙烯如 1,1-双(三甲基甲硅烷基甲基)乙烯, 双[(三烷基甲硅烷基)丙烯基]苯, 例如



(其中 Me 为甲基),

(iii) 具有至少两个各自与两个芳环共轭的亚乙烯基的化合物, 如双(二苯基乙烯), 例如



合适偶联剂的描述可以在下列文献中找到; 偶联反应可以类似于其中

所述的反应的方式进行: R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 2000, 33, 730-733; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Macromolecules* 1999, 32, 6393-6399; R. Faust, S. Hadjikyriacou, *Polym. Bull.* 1999, 43, 121-128; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules* 1997, 30, 198; R. Faust, Y. Bae, *Macromolecules* 1998, 31, 2480; R. Storey, Maggio, *Polymer Preprints* 1998, 39, 327-328; WO 99/24480; US 5,690,861 和 US 5,981,785。

偶联通常在路易斯酸存在下进行,且合适的路易斯酸是也可以用于进行实际聚合反应的那些。与进行实际聚合反应所用相同的溶剂和温度也适于进行偶联反应。因此,偶联可以有利地在用于聚合的路易斯酸存在下在相同的溶剂中在聚合反应之后以单釜反应进行。

本发明通过下列实施例说明。

末端羟基如下测定:

在  $^1\text{H}$  NMR 光谱中,可以区分引发转移剂、端基( $\text{CH}_2\text{OH}$ )和主链的质子。每摩尔聚合物的 OH 基团数目可以由共振的强度比测定。OH 数通过与乙酸酐反应并随后用氢氧化钾溶液滴定[ $\text{mg KOH/g}$ ]而测定。

#### 实施例 1

首先向装有搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的 4L 三颈烧瓶中加入在 500ml 四氢呋喃中的 100mmol  $\text{NaBH}_4$  和 140mmol 2-甲基-2-丁烯并在室温下与 130mmol 醚合  $\text{BF}_3$  滴加混合。在室温下搅拌 1 小时后,滴加 472g 远螯烯属封端的聚异丁烯( $M_n=4550$ )(由 1,3-二枯基氯开始制备,用  $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  封端)在 800ml 四氢呋喃中的溶液。将该混合物在室温下搅拌 3 小时,然后通过小心加入 80ml 水而破坏过量氢化物。在加入 100ml 3N  $\text{NaOH}$  之后,通过加入 80g 30%过氧化氢而在  $40^\circ\text{C}$  下进行氧化。在室温下再搅拌 2 小时后,分离反应产物。GPC 在误差范围内与起始产物相同( $M_n=4550$ ,  $M_w/M_n=1.37$ )。由  $^1\text{H}$ -NMR 光谱可以确定出官能化程度为 1.8; OH 数为 22。

#### 实施例 2

首先向装有搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的 4L 三颈烧瓶中加入 130ml  $\text{BH}_3$  的 1 摩尔四氢呋喃溶液和 140mmol 在 350ml 四氢呋喃中的 2-甲基-2-丁烯。然后滴加 471g 远螯烯属封端的聚异丁烯( $M_n=4550$ ) 在 800ml 四氢呋

喃中的溶液。将该混合物在室温下搅拌 3 小时，然后通过小心加入 80ml 水而破坏过量氢化物。在加入 100ml 3N NaOH 之后，通过加入 80g 30% 过氧化氢而在 40°C 下进行氧化。在室温下再搅拌 2 小时后，分离反应产物。GPC 在误差范围内与起始产物相同( $M_n=4550$ ,  $M_w/M_n=1.37$ )。由  $^1\text{H-NMR}$  光谱可以确定出官能化程度为 1.8; OH 数为 22。

### 实施例 3

首先向装有搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的 4L 三颈烧瓶中加入在 500ml 四氢呋喃中的 188mmol  $\text{NaBH}_4$  和 275mmol 1-甲基-1-环己烯并在室温下与 250mmol 醚合  $\text{BF}_3$  滴加混合。在室温下搅拌 1 小时后，滴加 470g 远螯烯属封端的聚异丁烯( $M_n=4550$ ) 在 800ml 四氢呋喃中的溶液。将该混合物在室温下搅拌 3 小时，然后通过小心加入 80ml 水而破坏过量  $\text{NaBH}_4$ 。在加入 100ml 3N NaOH 之后，通过加入 80g 30% 过氧化氢而在 40°C 下进行氧化。在室温下再搅拌 2 小时后，分离反应产物。GPC 在误差范围内与起始产物相同( $M_n=4550$ ,  $M_w/M_n=1.37$ )。由  $^1\text{H-NMR}$  光谱可以确定出官能化程度为 1.9; OH 数为 23。

### 实施例 4

首先向装有搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的 4L 三颈烧瓶中加入 100mmol 在 500ml 四氢呋喃中的  $\text{NaBH}_4$  并在室温下与 130mmol 醚合  $\text{BF}_3$  滴加混合。在室温下搅拌 1 小时后，同时滴加 472g 远螯烯属封端的聚异丁烯( $M_n=4550$ )(由 1,3-二枯基氯开始制备，用  $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  封端)和 140ml 1-甲基-1-环己烯在 800ml 四氢呋喃中的溶液。将该混合物在室温下搅拌 3 小时，然后通过小心加入 80ml 水而破坏过量氢化物。在加入 100ml 3N NaOH 之后，通过加入 80g 30% 过氧化氢而在 40°C 下进行氧化。在室温下再搅拌 2 小时后，分离反应产物。GPC 在误差范围内与起始产物相同( $M_n=4550$ ,  $M_w/M_n=1.21$ )。由  $^1\text{H-NMR}$  光谱可以确定出官能化程度为 1.9; OH 数为 23。

### 实施例 5

首先向装有搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的 4L 三颈烧瓶中加入 85mmol 在 500ml 四氢呋喃中的  $\text{NaBH}_4$  并在室温下与 111mmol 醚合  $\text{BF}_3$  滴加混合。在室温下搅拌 1 小时后，滴加 150g 远螯烯属封端的聚异丁烯( $M_n=4550$ )(由

1,3-二枯基氯开始制备,用 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 封端)在 400ml 四氢呋喃中的溶液,然后加入 322g 相同 PIB 和 95mmol 1-甲基-1-环己烯的溶液。将该混合物在室温下搅拌 3 小时,然后通过小心加入 80ml 水而破坏过量氢化物。在加入 100ml 3N NaOH 之后,通过加入 80g 30%过氧化氢而在 40°C 下进行氧化。在室温下再搅拌 2 小时后,分离反应产物。GPC 在误差范围内与起始产物相同( $M_n=4550$ ,  $M_w/M_n=1.21$ )。由  $^1\text{H-NMR}$  光谱可以确定出官能化程度为 1.9; OH 数为 23。

#### 对比例

首先向装有搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的 4L 三颈烧瓶中加入 180ml  $\text{BH}_3$  的 1 摩尔四氢呋喃溶液。然后在 25 分钟内在 0°C 下滴加 420g 远螯烯属封端的聚异丁烯( $M_n=3000$ )在 1 L 四氢呋喃中的溶液。将该混合物在室温下搅拌 4 小时,然后通过小心加入 40ml 水而破坏过量氢化物。在加入 50ml 3N NaOH 之后,通过加入 40g 30%过氧化氢而在 40°C 下进行氧化。在搅拌 1 小时后,通过含水后处理而提纯反应产物并随后进行表征。在硼氢化前后 GPC 曲线的对比显示分子量分布加宽且分子量  $M_n$  上升。这些观察结果显示远螯物质发生二聚和三聚。