



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102448970 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201080024062. 6

F·涅夫 J·蒂耶

(22) 申请日 2010. 06. 01

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314

(30) 优先权数据

0902652 2009. 06. 02 FR

代理人 程伟 周玉梅

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 01

(51) Int. Cl.

C07F 3/00(2006. 01)

C07F 3/02(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/003307 2010. 06. 01

C08F 4/622(2006. 01)

C08F 2/00(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/139450 FR 2010. 12. 09

(56) 对比文件

(73) 专利权人 米其林集团总公司

地址 法国克莱蒙-费朗

专利权人 米其林研究和技术股份有限公司

法国国家科学研究中心

巴黎综合理工大学

Sjoerd Harder, et al., Dimeric Benzylcalcium Complexes: Influence of THF in Stereoselective Styrene Polymerization, 《Organometallics》, 2002, 第 21 卷 (第 11 期), 2268-2274.

审查员 郝鹏

(72) 发明人 G·科蒂亚尔 P·勒弗洛克

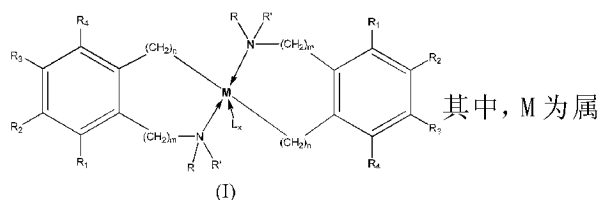
权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

包含属于周期表第二列的金属的有机金属化合物及其制备方法

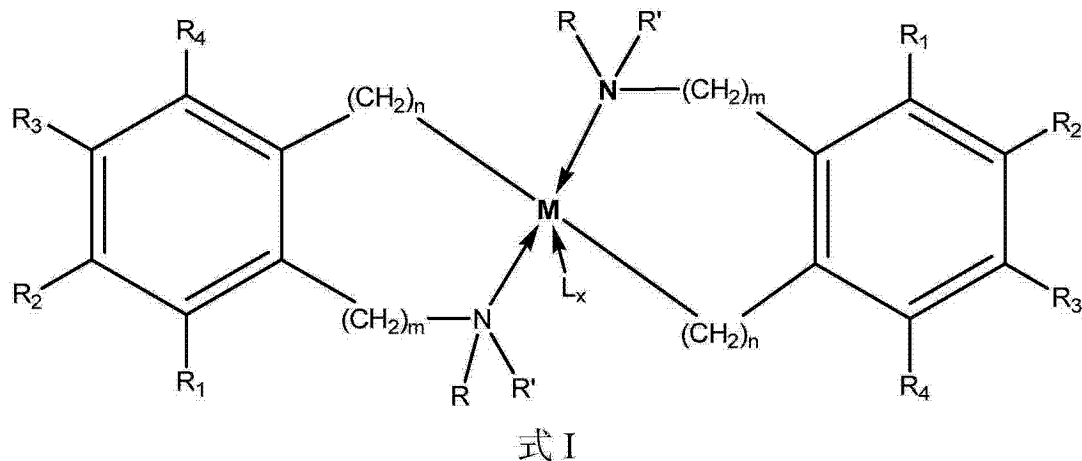
(57) 摘要

本发明涉及新型有机金属化合物, 其包含基于属于周期表第 2 列的二价金属, 该有机金属化合物可在稀土金属催化体系中用作烷基化剂。所述新型化合物具有下式 (I):



于周期表第二列的金属, 其选自 Be、Mg、Sr、Ba 和 Ra; R₁、R₂、R₃、R₄ 为氢原子或烷基取代基或芳基取代基, 其任选地键合在一起以形成至少一个环系或至少一个芳环; R 和 R' 表示烷基取代基或芳基取代基; L 为路易斯碱; x 为 0 至 4 的整数; m 为大于或等于 0 的整数; 以及 n 为大于或等于 1 的整数。

1. 有机金属化合物,其符合式 (I) :



其中 :

-M 为 Mg ;

-R₁、R₂、R₃、R₄ 相同且代表氢原子 ;

-R 和 R' 相同并且代表甲基、乙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基 ;

-L 为 THF ;

-x 为等于 0、1、2、3 或 4 的整数 ;

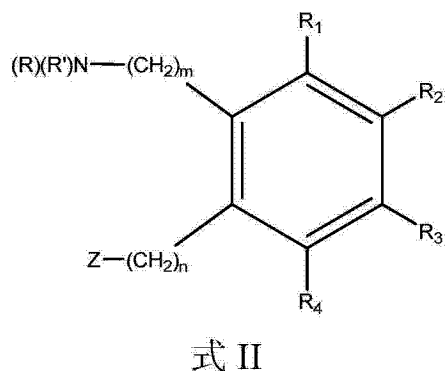
-m 为整数,其值为 0 至 3 ;

-n 为整数,其值为 1 至 3。

2. 根据权利要求 1 所述的有机金属化合物,其特征在于,所述式 (I) 的有机金属化合物为双 (邻 -N,N- 二甲基苄基) 镁。

3. 根据权利要求 1 所述的式 (I) 的有机金属化合物的制备方法,其包括以下步骤 :

(a) 合成基于碱金属且符合如下式 (II) 的盐 :



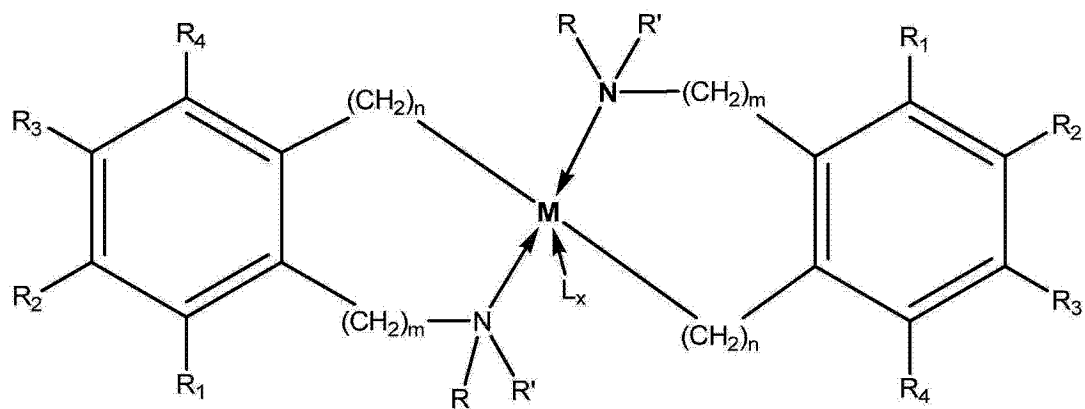
其中, R₁、R₂、R₃、R₄、R、R'、n 和 m 与权利要求 1 中的限定相同,而 Z 为锂、钠或钾原子 ;

(b) 使前述步骤中得到的式 (II) 的化合物与 Mg 的盐反应 ;

(c) 回收所得的式 (I) 的有机金属化合物。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法,其特征在于,在步骤 (a) 中,所述碱金属盐是在有机锂和醇钾的存在下从二甲基氨基甲苯出发而合成的。

5. 式 (III) 的有机金属化合物在用于聚合的基于稀土金属盐的催化体系中作为烷基化助催化剂的用途 :



式 III

其中：

-M 为 Mg；

-R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 相同且代表氢原子；

-R 和 R' 相同并且代表甲基、乙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基；

-L 为 THF；

-x 为等于 0、1、2、3 或 4 的整数；

-m 为整数，其值为 0 至 3；

-n 为整数，其值为 1 至 3。

6. 根据权利要求 5 所述的用途，其特征在于所述式 (III) 的化合物 / 稀土金属的摩尔比的值为 1.5 至 20。

包含属于周期表第二列的金属的有机金属化合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及新型有机金属化合物,其基于属于周期表第 2 列的二价金属,该有机金属化合物可在用于聚合的基于稀土的催化体系中用作烷基化助催化剂。本发明还涉及用于制备所述新型有机金属化合物的方法。

背景技术

[0002] 由于节约燃料和保护环境的需求已成为优先问题,需要制备具有机械性能优良且滞后性尽可能低的混合物,以便能够以橡胶组合物的形式使用该混合物,该橡胶混合物可用于制造包含于轮胎组合物中的各种半成品,例如内衬层、胎侧或胎面,并为了获得滚动阻力不断降低的轮胎。为了实现这个目标,已提出了在聚合末期通过官能化剂、偶联剂或星形支化剂来改变二烯聚合物和共聚物的结构,以便向该弹性体引入与用于该橡胶组合物的填料(或多种填料)相互作用的官能团。

[0003] 为了获得由此改性的聚合物和碳黑之间的良好相互作用的目的,这些解决方案中的绝大部分首先集中在官能化聚合物的使用上,该官能化聚合物对于碳黑而言具有活性。

[0004] 最近,为了获得由此改性的聚合物和二氧化硅之间的良好相互作用的目的,已经开发出对二氧化硅具有活性的改性弹性体。

[0005] 在通过基于稀土的催化体系存在下的单体聚合来获得二烯弹性体时(特别地,如本申请人的专利文件 EP 1355960A1 或 EP 1509557B1 中所描述的),有可能想到用包含官能团的试剂来进行官能化,该官能团适于该官能化二烯弹性体所设想的应用。

[0006] 作为可用于此官能化步骤的官能化剂,有可能想到在现有技术中用于使二烯弹性体官能化的那些官能化剂,该二烯弹性体获自基于碱金属的有机化合物的催化剂存在下的阴离子聚合过程。

[0007] 作为这种涉及与碳黑的相互作用的现有技术的举例说明,可提及例如在专利文件 US-B-4, 550, 142 中描述的通过如 4,4'-双(二乙氨基)苯甲酮的试剂进行链端改性的二烯弹性体,或者可提及锡的卤化衍生物,或者也可提及沿着聚合物链接枝对于碳黑具有活性的官能团。

[0008] 作为这种涉及与二氧化硅相互作用的现有技术的举例说明,可提及例如美国专利 US-A-5, 066, 21, 其中描述了包含二烯聚合物的橡胶组合物,该二烯聚合物通过具有至少一个未水解的烷氧基残基的烷氧基硅烷进行官能化。在本申请人名下的专利文件 EP 0692492A1 和 EP 0692493A1 中描述了用烷氧基硅烷基团来使二烯弹性体官能化(使用官能化剂如环氧化烷氧基硅烷)。文件 EP 0778311A1 公开了二烯聚合物,其在链末端包含硅醇官能团,或者包含具有硅醇末端的聚硅氧烷嵌段,该二烯聚合物通过在聚合末期使环状聚硅氧烷与活性聚合物反应而获得。

[0009] 使用基于稀土的催化体系来合成官能化聚合物的方法具有的优势为:使得二烯弹性体在不同结构的链端具有化学官能团(取决于所用官能化剂的选择)。

[0010] 然而,一个缺陷在于,该合成过程包括数个步骤,这可导致以工业规模(例如,其关系到使用较大数目的反应器并因此关系到复杂的辅助设备)制造这种聚合物时的较高成本。

[0011] 另一个缺陷在于该官能化剂纯度的控制,根据情况,该纯度可导致生长中的聚合物链末端的失活反应或终止反应,这引起未官能化的弹性体链的比例较高或较低。

发明内容

[0012] 本发明旨在有助于克服在制备官能化弹性体的现有技术中所遇到的缺陷。

[0013] 本发明人已经在他们的研究中发现了基于属于周期表第二列的二价金属的新型有机金属化合物。此新型有机金属化合物可与稀土金属盐结合形成用于聚合的催化体系,特别地,该催化体系使得有可能削减用于合成链端经官能化的二烯弹性体的步骤的数目,同时确保最优的官能化,即接近或等于 100% 的官能化。

[0014] 此新型有机金属化合物在用于聚合的基于稀土金属盐的催化体系中的用途,更特别地是在用于制备官能化二烯弹性体的基于稀土金属盐的催化体系中的用途,使得有可能免除与官能化剂反应的后续步骤。由此得到的官能化二烯弹性体具有高水平的官能化(直至 100%),并且可有利地用于包含增强填料且旨在用于轮胎应用的橡胶组合物中。

[0015] 因此,本发明的第一主题是基于周期表第二列的金属的新型有机金属化合物。

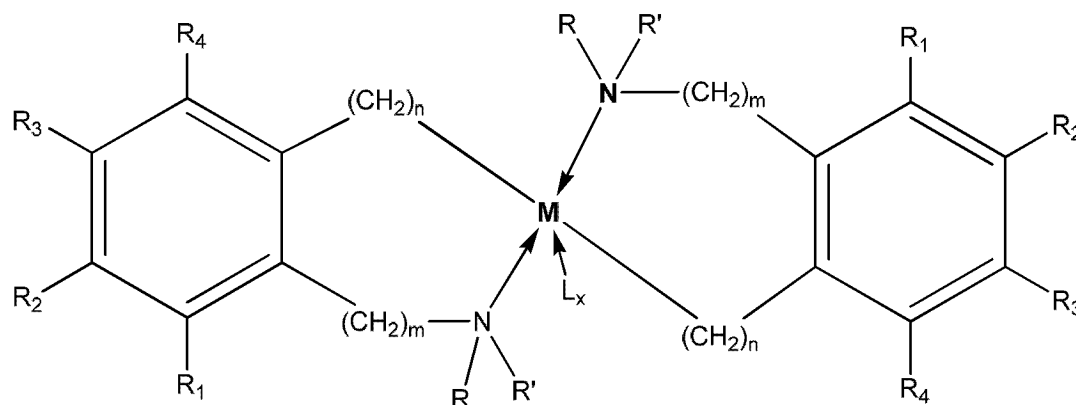
[0016] 本发明的另一主题是用于制备此新型化合物的方法。

[0017] 本发明的另一主题是此新型化合物在基于稀土金属盐的催化体系中作为助催化剂的用途。

[0018] 当然,用于限定催化体系组分的表述“基于”理解为意指这些组分和/或这些组分间的反应产物的混合物。另外,以“a 至 b 之间”的表述来表示的任何数值范围代表从大于 a 到小于 b 的数值范围(换言之,限定值 a 和 b 不包括在内),而以“a 至 b”的表述来表示的任何数值范围意指从 a 直到 b 的数值范围(换言之,包括严格限定值 a 和 b)。

[0019] 因此,本发明的第一主题是基于属于周期表第二列的金属并且符合式(I)的有机金属化合物:

[0020]



[0021] 式 I

[0022] 其中:

[0023] M 为属于周期表第二列的金属,其选自 Be、Mg、Sr、Ba 和 Ra;

[0024] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 彼此相同或彼此不同,其为氢原子或者烷基取代基或者芳基取代基,

该烷基取代基为线性的或支化的,该芳基取代基 为取代的或非取代的, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 任选地键合在一起 (此时 R_i 与 R_{i+1} 键合) 以形成至少一个由 5 个或 6 个原子组成的环或形成至少一个芳环;

[0025] R 和 R' 表示烷基取代基或芳基取代基,该烷基取代基为线性的或支化的,该芳基取代基为取代的或非取代的, R 和 R' 彼此相同或彼此不同;

[0026] L 为路易斯碱;

[0027] x 为等于 0、1、2、3 或 4 的整数;

[0028] m 为大于或等于 0 且小于或等于 3 的整数;

[0029] n 为大于或等于 1 且小于或等于 3 的整数;

[0030] 在此式 (I) 中, M 优选地为镁。

[0031] 当 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 表示烷基取代基时,此烷基取代基优选地为 C_1 - C_{12} 的烷基取代基,并且还更优选地为 C_1 - C_6 的烷基取代基。

[0032] 当 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 表示芳基取代基时,此芳基取代基优选地为 C_6 - C_{12} 的芳基取代基,并且还更优选地为 C_6 - C_{10} 的芳基取代基。

[0033] 当 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 键合在一起形成包含 5 或 6 个碳原子的环时,所得的单元优选地由 2 至 4 个共轭芳环组成,并且更优选地由 2 至 3 个环组成。

[0034] 优选地, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为氢原子。

[0035] 当 R 或 R' 表示烷基取代基时,此烷基取代基优选地为 C_1 - C_6 的烷基取代基,并且更优选地为 C_1 - C_4 的烷基取代基。

[0036] 当 R 或 R' 表示芳基取代基时,此芳基取代基优选地为 C_6 - C_{12} 的芳基取代基,并且更优选地为 C_5 - C_6 的芳基取代基。

[0037] 优选地, R 和 R' 为甲基、乙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。

[0038] 在式 (I) 中, n 为整数,其优选地等于 1。

[0039] 在式 (I) 中, m 为整数,其优选地等于 0 或 1, m 更优选地等于 1。

[0040] 在式 (I) 中, L 为路易斯碱。根据本发明,该路易斯碱优选地选自胺或醚。优选地,该路易斯碱为吡啶或四氢呋喃 (THF)。

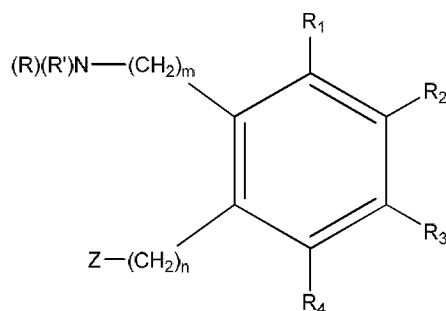
[0041] 作为式 (I) 的有机金属化合物,作为例子,可提及双 (邻- N , N -二甲基氨基苄基) 镁,其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 为氢原子, R 和 R' 为甲基, m 等于 0, n 等于 1, x 等于 1 并且 L 为 THF。

[0042] 本发明的另一主题是合成上述式 (I) 的化合物的方法。

[0043] 这些根据本发明的式 (I) 的化合物的制备方法包括以下步骤:

[0044] (a) 合成基于碱金属且符合式 (II) 的盐:

[0045]



[0046] 式 II

[0047] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R 、 R' 、 n 和 m 如上文的式 (I) 中的限定。

[0048] Z 为锂、钠或钾原子；

[0049] (b) 使前述步骤中得到的式 (II) 的化合物与属于周期表第二列的金属的盐反应，该金属选自 Be、Mg、Sr、Ba 和 Ra；

[0050] (c) 回收所得的式 (I) 的有机金属化合物。

[0051] 各个步骤在极性或非极性溶剂中发生，或者在极性溶剂与非极性溶剂的混合物中发生。

[0052] 作为举例说明，在步骤 (a) 中，可从二甲基氨基甲苯出发，在有机锂化合物和任选的醇钾的存在下合成该碱金属盐。

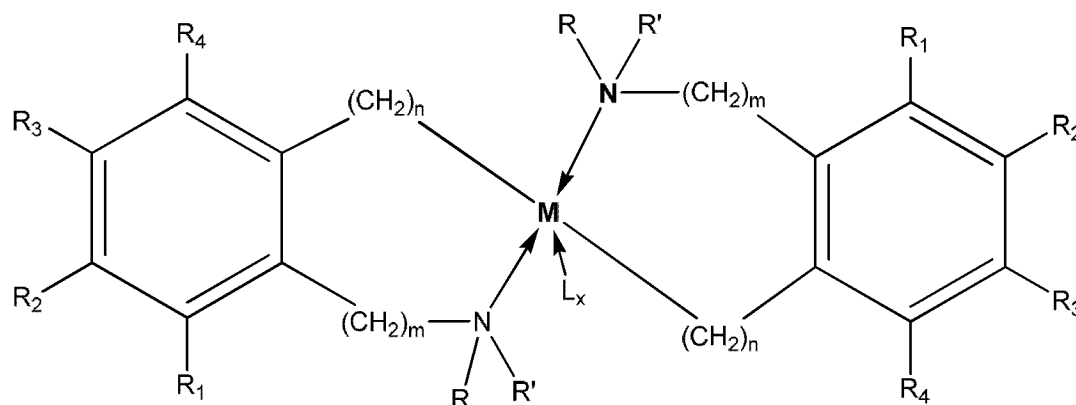
[0053] 在步骤 (b) 中，该属于周期表第二列的金属的盐优选地为卤化物，更有选地为氯化物。该属于周期表第二列的金属优选地为镁。该属于周期表第二列的金属的盐的使用比例使得式 (II) 的化合物 / 盐的摩尔比为 1.5 至 2.5，优选地为 1.8 至 2.2，更优选地，基本上等于 2。

[0054] 在步骤 (c) 中，以本身已知的方式来进行对前述步骤中得到的式 (I) 的有机金属化合物的回收，例如通过蒸发该合成溶剂，或者通过在溶剂或溶剂混合物中重结晶。

[0055] Bailey 等人在文件 Chem. Eur. J. 2003, 9, 4820-4828 中特别地描述了类似的方法。

[0056] 本发明的另一主题是式 (III) 的有机金属化合物在用于聚合的基于稀土金属盐的催化体系中作为烷基化助催化剂的用途：

[0057]



[0058] 式 III

[0059] 其中：

[0060] $-M$ 为属于周期表第二列的金属，换言之， M 选自 Be、Mg、Sr、Ba、Ra 和 Ca；

[0061] $-R_1$ 、 R_2 、 R_3 、 R_4 彼此相同或彼此不同，其为氢原子或者烷基取代基或者芳基取代基，该烷基取代基为线性的或支化的，该芳基取代基为取代的或非取代的， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 任选地键合在一起以形成至少一个由 5 个或 6 个原子组成的环或形成至少一个芳环；

[0062] $-R$ 和 R' 彼此相同或彼此不同，其表示烷基取代基或芳基取代基，该烷基取代基为线性的或支化的，该芳基取代基为取代的或非取代的；

[0063] $-L$ 为路易斯碱；

[0064] $-x$ 为等于 0、1、2、3 或 4 的整数；

[0065] $-m$ 为整数，其值为 0 至 3；

[0066] $-n$ 为整数，其值为 1 至 3；

[0067] 此式 (III) 的化合物的优选方面与上文限定的新型式 (I) 化合物的那些优选方面相同。

[0068] 根据本发明,该稀土金属盐可用式 $\text{Ln}(\text{A})_3(\text{B})_n$ 来表示,其中 Ln 为稀土元素,A 选自卤化物、羧酸酯、有机磷酸酯、醇化物、酰胺、烷基或氢硼化物,而 B 为一个或多个与该稀土金属络合的溶剂分子,并且 n 为 0 至 3 之间的整数。

[0069] 根据本发明的表述“稀土”理解为意指来自镧系的族、钪或钇的任何元素。优选地,该稀土元素选自元素钪、钇、镧或铈,更优选地为钇或镧。

[0070] 在 B 的限定中,表述“络合的溶剂”特别地理解为意指醚、胺、磷酸酯和硫醚。例如,作为胺,可提及三烷基胺族和芳族胺族,如吡啶或哌嗪及其衍生物。作为磷酸酯,可提及例如三-正丁基磷酸酯。作为硫醚,可提及二烷基硫化物族,如二甲基硫化物。作为醚,可提及例如二乙基醚、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二-正丙氧基乙烷、1,2-二-正丁氧基乙烷、四氢呋喃、二氧己环和四氢吡喃。更特别地,B 为醚,优选地为四氢呋喃 (THF)。

[0071] 当 A 为卤化物时,其优选地为氯化物。此时,B 优选地为 THF 分子,而 n 等于 2。

[0072] 当 A 为羧酸酯时,该羧酸酯选自线性的或支化的在直链上具有 6 至 16 个碳原子的脂族羧酸的酯,以及取代的或未取代的具有 6 至 12 个碳原子之间的芳族羧酸的酯。作为例子,可提及线性的或支化的新癸酸酯(叔碳酸酯)、2-乙基己酸酯或己酸酯,或者取代的或未取代的环烷酸酯。在羧酸酯的族中,A 优选地为稀土 2-乙基己酸酯、环烷酸酯或新癸酸酯。

[0073] 当 A 选自有机磷酸酯时,该有机磷酸酯包括通式为 $(\text{R}')_2(\text{R}'')\text{PO}(\text{OH})$ 的磷酸二酯,其中 R' 和 R'' 相同或不同,代表烷基、芳基或烷基芳基。在这些磷酸二酯中, R' 和 R'' 相同或不同,优选地为正丁基、异丁基、戊基、正戊基、异戊基、2,2-二甲基己基、1-乙基己基、2-乙基己基、甲苯基或壬苯氧基。在有机磷酸盐的族中,该盐更优选地为稀土双(2-乙基己基)磷酸盐。

[0074] 当 A 选自醇化物时,所包括的醇或多元醇的醇化物源自于脂族或环状烃,且特别地源自于线性的或支化的在直链上具有 1 至 10 个碳原子的脂族烃,更特别地源自于线性的或支化的在直链上具有 4 至 8 个碳原子的脂族烃。例如,可提及新戊酸酯。

[0075] 当 A 选自酰胺的族时,该酰胺特别地包括二烷基酰胺、N,N-双(二烷基甲硅烷基)酰胺和 N,N-双(三烷基甲硅烷基)酰胺,该烷基具有 1 至 10 个之间的碳原子。

[0076] 当 A 选自二烷基酰胺时,B 优选地为 THF,而 n 优选地等于 1。此时 A 优选地为二异丙基酰胺和二甲基酰胺。

[0077] 当 A 选自 N,N-双(三烷基甲硅烷基)酰胺时,n 优选地等于 0。此时 A 优选地为式 $-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ 的 N,N-双(三甲基甲硅烷基)酰胺。

[0078] 当 A 选自 N,N-双(二烷基甲硅烷基)酰胺时,B 优选地为 THF,而 n 优选地等于 2 或 3。此时 A 优选地为式 $-\text{N}[\text{SiH}(\text{CH}_3)_2]$ 的 N,N-双(二甲基甲硅烷基)酰胺。

[0079] 当 A 选自烷基的族时,A 优选地为(三烷基甲硅烷基)烷基,如(三甲基甲硅烷基)甲基或双(三甲基甲硅烷基)甲基。

[0080] 当 A 选自氢硼化物时,A 优选地为四氢硼化物,B 优选地为 THF,而 n 优选地等于 2 或 3。

[0081] 该稀土金属盐优选地选自稀土三[二(2-乙基己基)磷酸盐],稀土三[N,N-双

(三甲基甲硅烷基)酰胺]或者稀土三(氢硼化物)。

[0082] 优选地,该式(III)的新型化合物可按照如下比例用于基于稀土金属盐的催化体系中:该比例使得式(III)的化合物/稀土金属的摩尔比的值为1.5至20(包括限定值),更优选地为2至12。

[0083] 根据本发明的其他方面,式(III)的化合物可与至少一种组分相结合地用于基于稀土金属盐的催化体系中,该至少一种组分任选地存在于此类型的催化体系之内,并特别地选自其他烷基化剂、卤素供体和预制的共轭二烯。

[0084] 将注意到,与稀土金属盐相结合的该式(III)的有机金属化合物能够形成用于共轭二烯聚合的催化体系,特别地,这使得有可能削减用于合成链端经官能化的二烯弹性体的步骤,同时确保所述弹性体的最优的官能化,换言之,其官能化程度为75%(或甚至90%)至100%。

具体实施方式

[0085] 通过对照附录阅读对本发明的数个示例性具体实施方案所作的如下描述,将更好地理解本发明的上述特征以及其他特征,这些具体实施方案作为举例说明而给出,但并非限制性的。

[0086] 实施例

[0087] 在惰性氩气气氛下,使用 Schlenk 技术或手套箱来进行所有的有机金属合成。根据常规技术(经过钠或分子筛蒸馏)使这些合成过程中所用的所有溶剂干燥,并将其保存于惰性气氛下。例如,戊烷和 THF 是新近经过钠/苯甲酮蒸馏的。所有的反应物均来自 Sigma-Aldrich、Strem 和 Fluka。

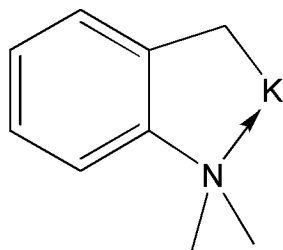
[0088] 合成

[0089] 镧系盐的合成

[0090] 根据以下文献中所述的流程来制备 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$: S. Cendrowski-Guillaume、M. Nierlich、M. Lance、M. Ephritikhine, *Organometallics*, 1998, 17, 786。

[0091] 邻-二甲基氨基苄基钾 $[\text{K}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{邻}-\text{NMe}_2)_3]$ 的合成

[0092]

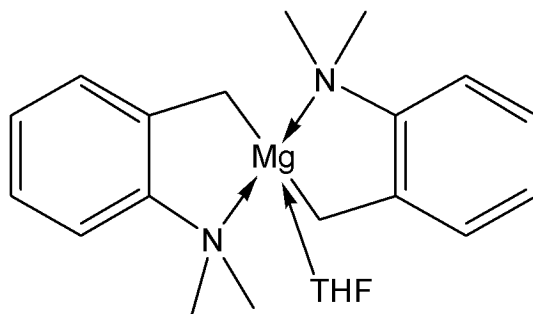


[0093] 将 13.4 克的邻-二甲基氨基甲苯(或 N,N-二甲基-邻-甲苯胺)($M = 135 \text{ 克} \cdot \text{摩尔}^{-1}$, 99 毫摩尔)溶解于 40 毫升己烷和 20 毫升二乙醚的混合物中。在环境温度下,在氮气下,加入 40 毫升的丁基锂溶液(2.5M, 在己烷中),并同时搅拌。经 3 小时后,在氩气下分步加入 1 当量的 tBuOK。将该溶液加热,出现黄色沉淀。维持搅拌过夜。将该溶液过滤并用己烷混合物($3 \times 40 \text{ 毫升}$)将该黄色沉淀清洗三次。经真空干燥后,研磨该固体并将其再次真空干燥过夜。获得 14.9 克邻-二甲基氨基苄基钾的黄色粉末(收率 = 80%)。 $^1\text{H NMR}(\text{THF}-d^8, 22^\circ\text{C})$: $\delta = 2.03$ 和 $2.57 (2 \times 1\text{H}, \text{s}, \text{KCH}_2-)$, $2.67 (\text{s}, 6\text{H}, -\text{NMe}_2)$, $5.11 (\text{t}, 1\text{H}, J_{\text{H-H}} = 7 \text{ 赫兹})$,

芳族 CH), 6.04(d, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7$ 赫兹, 芳族 CH), 6.16(t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7$ 赫兹, 芳族 CH), 6.26(t, 1H, $J_{\text{H-H}} = 7$ 赫兹, 芳族 CH)。

[0094] 双(邻-N,N-二甲基苄基)镁的合成

[0095]



[0096] 在氩气下,向 Schlenk 烧瓶中引入 0.20 克 MgCl_2 (2.1 毫摩尔) 和 0.70 克邻-N,N-二甲基苄基钾 (4.0 毫摩尔)。将约 25 毫升的 THF 在 -78°C 下的真空中再浓缩。在环境温度下将该混合物搅拌 30 分钟,随后在 50°C 下将其在静态真空中回流加热 5 小时。此时,不可溶的 MgCl_2 晶体消失。在 50°C 下经过一夜之后,将该混合物离心分离;去除灰白色的 KCl 离心分离小球,并将该橙色溶液浓缩至 1-2 毫升,随后加入约 0.5 毫升的石油醚。在该红色溶液中出现无色晶体。对该晶体中的一种所作的 XRD 分析 (附录 4) 表明该双(邻-N,N-二甲基苄基)镁络合物 (THF) 的单体结构。M = 0.30 克 (收率 = 42%)。 ^1H NMR (THF- d_8 , 22°C): $\delta = 7.00$ (d, 2H, CH(6), $J_{\text{(C-H)}} = 7$ 赫兹), 6.90 (d, 2H, CH(3), $J_{\text{(C-H)}} = 7$ 赫兹), 6.75 (t, 2H, CH(4), $J_{\text{(C-H)}} = 7$ 赫兹), 6.55 (t, 2H, CH(5), $J_{\text{(C-H)}} = 7$ 赫兹), 3.65 (t, 4H, 游离的非氘化 THF), 2.65 (s, 12H, C(8) 和 C(9), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.80 (m, 4H, 游离的非氘化 THF), 1.17 (s, 4H, C(1), $\text{Mg}-\text{CH}_2-$)。 ^{13}C NMR (THF- d_8): $\delta = 152.8$ (C(2)), 148.4 (C(7)), 128.9 (C(6)), 125.9 (C(4)), 118.9 (C(5)), 118.4 (C(3)), 45.7 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 19.0 ($\text{Mg}-\text{CH}_2-$)。

[0097] 聚合

[0098] 流程

[0099] 使用装有瓶帽和气密且不漏的密封垫的“Steinie”瓶 (预先清洗并干燥) 作为聚合反应器。在 50°C 至 60°C 之间的温度下并在惰性气氛 (氮气) 中进行该丁二烯聚合反应。

[0100] 对于每次聚合,将甲基环己烷引入所述瓶中作为聚合溶剂。用氮气将此甲基环己烷冲洗 10 分钟,以消除挥发性杂质。

[0101] 使用 5 至 7 之间的“聚合溶剂 (甲基环己烷)/ 单体 (丁二烯)”重量比 (在下文中,此重量比称作 S/M)。

[0102] 该基于钨的前体 (换言之,三氢硼化钨) 和官能化助催化剂都是对空气敏感的化合物。为此原因,将它们通过在惰性气体下密封的玻璃安瓿来引入,该玻璃安瓿随后在聚合反应开始时破碎。

[0103] 由钨制成的催化基质的量以及烷基化剂的量均以微摩尔和 μMcm (每 100 克单体中的微摩尔数) 来表示。使用甲醇 (1 毫升) 或乙酰丙酮 (以过量使用) 来终止该聚合反应。使用 N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对-苯二胺 (6PPD) 和 A02246 作为所得聚合物溶液的保护剂 (各自以每 100 克弹性体 0.2 克的重量)。

[0104] 随后,通过 tamolate de calcium (无中译文) 存在下的气提并用在 100°C 下辊上

的干燥或在 60℃ 下的烘箱中用小股氮气真空干燥,或者通过在 50℃ 下用氮气吹洗来进行部分真空脱除挥发组分,从而从由此得到的聚合物溶液中提取出聚丁二烯。

[0105] 对照试验

[0106] 向 Steinie 瓶中连续引入 35 毫升的甲基环己烷溶剂、5.0 克的丁二烯、180 微摩尔的丁基辛基镁和一份含 20 微摩尔 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 的密封玻璃安瓿。

[0107] 在机械搅拌的作用下打破该安瓿,随后将反应介质加热至 60℃ 的温度。经 20 分钟后,通过加入甲醇而使该聚合反应终止,使该聚合物凝结、防氧化并随后干燥。由此获得 5.0 克的聚丁二烯。下表中给出了此聚合物的特征。

[0108] 试验 1

[0109] 向 Steinie 瓶中连续引入 35 毫升的甲基环己烷溶剂、5.2 克的丁二烯和两份各含 21 微摩尔 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 和 174 微摩尔双(邻-N,N-二甲基苄基)镁的密封玻璃安瓿。

[0110] 在机械搅拌的作用下打破该安瓿,随后将反应介质加热至 60℃ 的温度。经 20 分钟后,通过加入甲醇而使该聚合反应终止,使该聚合物凝结、防氧化并随后干燥。由此获得 5.2 克的聚丁二烯。下表中给出了此聚合物的特征。

[0111] 试验 2

[0112] 向 Steinie 瓶中连续引入 70 毫升的甲基环己烷溶剂、7.8 克的丁二烯和两份各含 20 微摩尔 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 和 181 微摩尔双(邻-N,N-二甲基苄基)镁的密封玻璃安瓿。

[0113] 在机械搅拌的作用下打破该安瓿,随后将反应介质加热至 55℃ 的温度。经 7 分钟后,通过加入甲醇而使该聚合反应终止,使该聚合物凝结、防氧化并随后干燥。由此获得 7.8 克的聚丁二烯。下表中给出了此聚合物的特征。

[0114]

结果列表

参 考 号	Nd(BH ₄) ₃ (THF) ₃ 微摩尔 (μMcm)	助催化剂		Nd/Mg 比例	S/M	转化率 (时间, 以 分钟计)	平均活性 以克/摩尔[Nd]/ 小时	以克/摩尔 ^b 计的 M _n (I _p)	1,2 ^c	1,4-反 ^c	1,4-顺 ^c	%经官能 化的链 ^d
		类型 ^a	微摩尔 (μMcm)									
对 照	20 (400)	BOMAG	180	9	5.4	100% (20)	750	29 250 (1.33)	46.1	29.4	24.5	na ^e
试 验 1	21 (404)	Mg(RN) ₂	174	8.3	5.2	100% (20)	780	27 500 (1.28)	46.6	28.7	24.7	100%
试 验 2	20 (256)	Mg(RN) ₂	181	9.1	6.9	100% (7)	3 343	30 000 (1.33)	42.1	33.3	24.6	100%

a: BOMAG = 丁基辛基镁; Mg(RN)2=双(邻-N,N-二甲基苄基)镁

b: M_n 和 I_p 通过尺寸排阻色谱法来确定 (附录 1)

c: 微观结构通过近红外方法来确定 (附录 2)

d: 经二甲基苄基官能化的链的比例通过 ¹H 和 ¹³C NMR 来确定 (参见附录 3)

e: na 表示 “不适用”

[0115] 附录 1 :

[0116] 通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 技术来确定所得的聚丁二烯的分子量分布

[0117] a) 测量原理：

[0118] 尺寸排阻色谱法 (SEC) 使得有可能在溶液中通过填充有多孔凝胶的色谱柱来使大分子根据其尺寸而分离。该大分子根据其水力学体积而分离, 具有最大体积的那些大分子首先洗脱。

[0119] SEC 并不是绝对法, SEC 使得有可能评估聚合物的分子量分布。由商用的校准产品, 可确定各种数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w), 并可通过门尼校正来计算多分散指数 ($I_p = M_w/M_n$)。

[0120] b) 聚合物的制备：

[0121] 在分析前, 不对该聚合物样品作特别的处理。简单地将该聚合物样品溶解于 (四氢呋喃 +1 体积%的二异丙胺 +1 体积%的三乙胺 +1 体积%的蒸馏水) 中直至浓度为约 1 克 / 升。随后, 在注射前, 使该溶液经 0.45 微米孔隙的过滤器过滤。

[0122] c) SEC 分析：

[0123] 所用的设备为 Waters Alliance 色谱。洗脱溶剂为 (四氢呋喃 +1 体积%的二异丙胺 +1 体积%的三乙胺), 其流速为 0.7 毫升 / 分钟, 系统温度为 35°C, 而分析时间为 90 分钟。使用一套四根串联的 Waters 色谱柱, 色谱柱的商品名为 Styragel HMW7、Styragel HMW6E 和两根 Styragel HT6E。

[0124] 该聚合物样品溶液的注射体积为 100 微升。检测器为 WATERS2410 差示折光计, 并且用于该色谱数据的操作软件为 Waters Empower 系统。

[0125] 算出的平均分子量与对于具有以下微观结构的聚丁二烯所产生的校正曲线相关联: 11 重量%的 1,2- 类型单元和 48 重量%的反-1,4- 类型单元。

[0126] 附录 2：

[0127] 通过近红外光谱 (NIR) 来确定制得的聚合物的微观结构

[0128] 使用被称作“近红外”(NIR) 的测试技术。这是使用“对照”弹性体的非直接方法, 该“对照”弹性体的微观结构已经通过 ^{13}C NMR 技术测量。使用弹性体中单体分布和此弹性体的 NIR 谱图形状之间所存在的定量关联 (比尔 - 朗伯定律)。此技术以两个阶段进行：

[0129] 1) 校正：

[0130] - 获得“对照”弹性体各自的图谱。

[0131] - 建立将微观结构与所得图谱相关联的数学模型, 这使用基于对该色谱数据进行因子分析的 PLS (偏最小二乘) 回归方法。以下两份文件深入讨论了这种“多变量”数据分析方法的理论和实践：

[0132] (1) P. GELADI 和 B. R. KOWALSKI

[0133] “Partial Least Squares regression: a tutorial”,

[0134] Analytica Chimica Acta, 第 185 卷, 1-17 (1986)。

[0135] (2) M. TENENHAUS

[0136] “La régression PLS-Théorie et pratique” [PLS 回归 - 理论和实践]

[0137] 巴黎, Editions Technip (1998)。

[0138] 2) 测量：

[0139] - 记录样品的图谱。

[0140] - 计算微观结构。

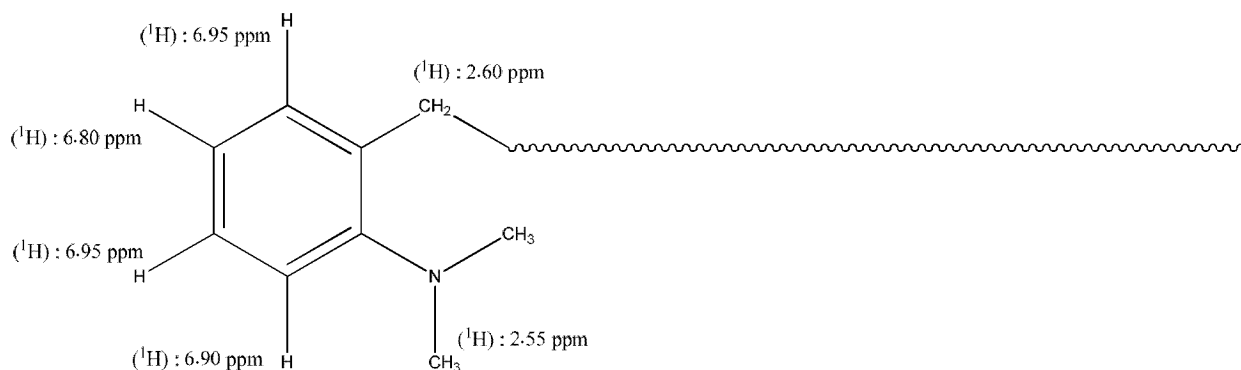
[0141] 附录 3 :

[0142] 通过 NMR 表征所制得的聚合物。存在于链端的官能团的确认和定量

[0143] 使用装有 BBI¹H-X 5 毫米探针的 Bruker AV500 能谱仪通过 ¹H 和 ¹³C NMR 来分析聚合物。用于分析的溶剂是 CS₂ 和 C₆D₁₂ 的混合物。从 CS₂ 的质子化杂质开始进行校正,其化学位移为 7.12ppm。

[0144] 该 ¹H 和 ²D NMR 谱图证实了二甲基氨基苄基在制得的聚丁二烯链端的存在。确定每种类型质子的化学位移的归属,该化学位移的信息在下图中给出 :

[0145]



[0146] 根据 6.80ppm 处的芳族质子信号 (其对一个质子积分),或者根据 2.7 至 2.3ppm 之间的宽峰 (在芳环的 α 位的 -N(CH₃)₂ 基团和 CH₂ 基团) (其对 8 个质子积分) 来进行官能化链数目的定量。这些值涉及到聚丁二烯的顺 -1,4-、反 -1,4- 和 1,2- 单元的特征信号的积分。两个计算方法得到的值在统计学上彼此相等。