(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104592425 B
(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201510059201.3

(22)申请日 2015.02.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104592425 A

(43)申请公布日 2015.05.06

(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号北京理工大学

(72)发明人 李晓芳 周玥宁 张绍文 杜改霞 贺剑云

(51)Int.Cl.
C08F 4/52(2006.01)
C08G 63/08(2006.01)
C08G 63/84(2006.01)
C08F 138/02(2006.01)
C08G 64/34(2006.01)
C08F 132/08(2006.01)
C08F 112/08(2006.01)
C08F 110/02(2006.01)
C08F 136/08(2006.01)
C08F 212/08(2006.01)
C08G 65/16(2006.01)
C07F 5/00(2006.01)

审查员 陈晓雨

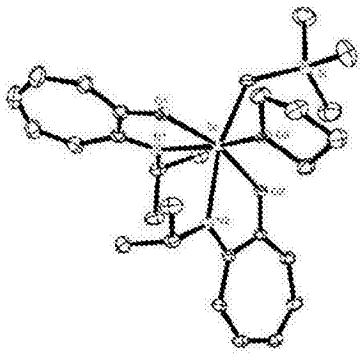
权利要求书3页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称

一种环庚三烯基稀土金属催化剂、制备方法及应用

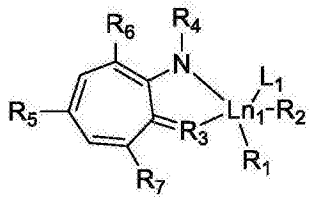
(57)摘要

本发明公开了一种环庚三烯基稀土金属催化剂、制备方法及应用，属于催化剂领域。所述方法步骤如下：首先，将环庚三烯酚酮、对甲苯磺酰氯和三乙胺加入到反应器中，在氮气氛围下反应一段时间，再将胺基取代物加入其中，过夜反应，重结晶得纯产物后，和Et_3OBF_4的溶液反应几小时后，再滴加胺基取代物，搅拌过夜，柱层析纯化得环庚三烯基配体；其次，将配体滴加到溶有LnR_3的甲苯溶液中，室温下搅拌反应一段时间后过滤，浓缩，重结晶后得环庚三烯基稀土金属催化剂。所述催化剂原料易得，可应用到多种单体的聚合反应，包括烯烃、炔烃、极性单体的均聚及共聚合反应，或分别与CO_2的共聚反应；所述催化剂制备方法简单，经济环保，应用范围广，适合工业化生产。

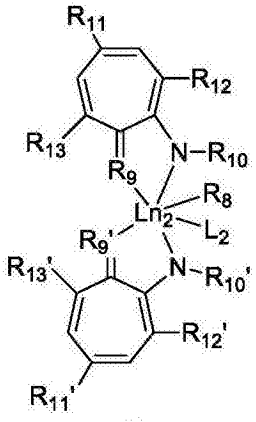


CN 104592425 B

1.一种环庚三烯基稀土金属催化剂，其特征在于：所述环庚三烯基稀土金属催化剂结构式有如下Ⅰ、Ⅱ两种：



Ⅰ



Ⅱ

其中，R_1、R_2和R_8是与稀土金属相连的引发基团；L_1和L_2是与稀土金属相连的配位基团；R_4、R_{10}和R_{10}'是与环庚三烯基骨架碳原子相连的N原子上的取代基团；R_3、R_9和R_9'是与环庚三烯基骨架碳原子相连的取代基团；R_5、R_6、R_7、R_{11}、R_{11}'、R_{12}、R_{12}'、R_{13}和R_{13}'是环庚三烯配体骨架上的取代基；Ln_1、Ln_2是稀土金属；

R_1、R_2、R_8均为烷基、三甲基硅基、胺基、亚胺基、烷氧基、苄基、环戊二烯基、茚基、芴基和卤素F、Cl、Br或I中的一种；

L1、L2均为醚类配体、中性胺基配体，其中，所述醚类配体为四氢呋喃、乙醚中的一种；所述中性胺基配体为吡啶、咪唑、咔唑、恶唑、DMF中的一种；

R_4为2,6-二甲基苯基、2,6-二异丙基苯基、2-叔丁基苯基、2-甲基-6-叔丁基苯基、2,6-二苯基苯基、五氟苯基、2,6-二溴苯基、3,5-三氟甲基苯基、2-甲基苯基、2-甲基-6-三氟甲基苯基、2,6-二氟苯基中的一种；

R_{10}为异丙基、叔丁基、正丁基中的一种；

R_3为2,6-二甲基苯胺基、2,6-二异丙基苯胺基、2-叔丁基苯胺基、2-甲基-6-叔丁基苯胺基、2,6-二苯基苯胺基、五氟苯胺基、2,6-二溴苯胺基、3,5-三氟甲基苯胺基、2-甲基苯胺基、2-甲基-6-三氟甲基苯胺基、2,6-二氟苯胺中的一种；

R_9和R_9'均为氧原子、异丙胺基、叔丁胺基中的一种；其中，R_9和R_9'相同；

R_5、R_{11}和R_{11}'均为氢原子、甲基、乙基、烷氧基、异丙基、叔丁基、正丁基、硝基、氨基、碘原子、溴原子、苯基、苄基、腈基、硫苯基、苯胺基、苯酚基、苯硫基和3,5-二氟甲烷苯硫基中的一种；其中，R_{11}和R_{11}'相同；

R_6、R_7均为苯基、苄基、蒽基、萘基、菲基、硫苯基、苯胺基、苯酚基、苯硫基和3,5-二氟甲烷苯硫基中的一种；

R_{12}、R_{12}'、R_{13}和R_{13}'均为氢原子、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正丁基、烷氧基、腈基、氨基、碘原子、溴原子、硝基、腈基中的一种；其中，R_{12}和R_{12}'相同，R_{13}和R_{13}'相同；

Ln_1、Ln_2均为钪(Sc)、镥(Lu)、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)或镱(Yb)。

2.一种如权利要求1所述的环庚三烯基稀土金属催化剂结构式Ⅱ的制备方法，其特征在于：所述方法步骤和条件如下：

(1)合成环庚三烯基配体：

首先，称取环庚三烯酚酮、对甲苯磺酰氯到反应器中，室温下加入良溶剂二氯甲烷，开始搅拌混合物，再向混合物中逐滴加入三乙胺，此时就会产生黄色泥浆状物质，另再加入良溶剂稀释反应；在室温下在氮气保护的氛围下，搅拌约32h后，得到化合物a；其中环庚三烯酚酮、对甲苯磺酰氯和三乙胺的摩尔比为1:1:1；

其次，在低温下，将胺基取代物缓慢滴加入a中，混合物在室温下搅拌过夜，用良溶剂和不良溶剂进行重结晶后，即得到含双键O的产物b；

最后，将b产物的CH_2Cl_2溶液慢慢加入到将Et_3OBF_4溶液中，在室温下搅拌一定时间后，再把胺基取代物缓缓的滴加入上述混合物中，待反应恢复至室温后，搅拌过夜，得到含有目标产物的混合物c；向混合物c中加入良溶剂25～35mL，分层得到水相和有机相，向有机相中加入固体干燥剂5～10g后，过滤，旋干，得到粗产物，再通过柱层析纯化产物的方法得到所述环庚三烯基配体；

(2)制备环庚三烯基稀土金属催化剂：

首先，将反应器置于手套箱中，将步骤(1)所述环庚三烯配体逐滴加入到溶有稀土金属源的溶液中，室温下搅拌反应6h，得到混合物，将所述混合物过滤，取所得液体进行浓缩，得到环庚三烯基稀土催化剂粗产品，将所述粗产品重结晶后得到环庚三烯基稀土金属催化剂。

3.如权利要求2所述的环庚三烯基稀土金属催化剂的制备方法，其特征在于：步骤(1)中固体干燥剂为无水硫酸镁；步骤(2)中金属源是二四氢呋喃-三(三甲基硅甲基)-稀土金属化合物，分子式为$[Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2]$，所述Ln为钪、钇、镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕、钆、铽、镝、钬、铒、铥、镱和镥中的一种；Me为甲基；THF为四氢呋喃。

4.一种权利要求1所述的环庚三烯基稀土金属催化剂的应用，其特征在于：所述环庚三烯基稀土金属催化剂与烷基铝试剂和有机硼盐组成催化体系，用于催化烯烃、环烯烃、炔烃、极性单体的均聚及共聚合反应，或烯烃、环烯烃、炔烃、极性单体分别与CO_2的共聚反应；

其中，烷基铝试剂、有机硼盐与环庚三烯基稀土金属催化剂的摩尔比为2～100∶1～100∶1；烷基铝试剂是分子式为AlR_3的烷基铝、分子式为$HAlR_2$的烷基氢化铝、分子式为AlR_2Cl的烷基氯化铝或铝氧烷中的一种，R为烷基。

5.根据权利要求4所述的一种环庚三烯基稀土金属催化剂的应用，其特征在于：所述均聚反应的步骤如下：

将反应瓶置于手套箱中，在反应瓶中依次加入所述环庚三烯基稀土催化剂，5～10mL良溶剂，烷基铝，烯烃、炔烃或极性单体，有机硼盐，在搅拌下反应0.3～6h后，将反应瓶取出，加入链终止剂，使反应中止；将反应液倒入乙醇中沉降，析出固体物质，将所述固体物质在30℃下用真空干燥箱除去溶剂至恒重，得到均聚产物；

其中烯烃、炔烃或极性单体，烷基铝试剂，有机硼盐与环庚三烯基稀土催化剂的摩尔比为200～600∶2～100∶1～100∶1；反应温度为25～90℃。

6.根据权利要求4所述的一种环庚三烯基稀土金属催化剂的应用，其特征在于：所述共聚反应的步骤如下：

将反应瓶置于手套箱中，在反应瓶中依次加入所述环庚三烯基稀土催化剂，1～40mL良溶剂，烷基铝，反应物a或反应物b，有机硼盐，在搅拌下反应3～24h后，将反应瓶取出，加入

链终止剂，使反应中止；将反应液倒入乙醇中沉降，析出固体物质，将所述固体物质在30℃下用真空干燥箱除去溶剂至恒重，得到共聚产物；

其中，反应物a或反应物b，烷基铝试剂，有机硼盐与环庚三烯基稀土催化剂的摩尔比为200～5000：2～100：1～100：1；反应温度为25～70℃；反应物a为支链烯烃、环烯烃、炔烃、极性单体中的两种，反应物b为支链烯烃、环烯烃、炔烃、极性单体中的一种和CO_2。

7.根据权利要求4所述的环庚三烯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、乙基二对甲苯基铝和二乙基苄基铝中的一种；

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、氢化乙基苄基铝和氢化乙基对甲苯基铝中的一种；

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、氯化乙基苄基铝和氯化乙基对甲苯基铝中的一种；

所述铝氧烷为：甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷和正丁基铝氧烷中的一种；

所述的有机硼盐为三苯基(甲基)-四(五氟苯)硼盐($[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$)、苯基-二甲基氨基-四(五氟苯)硼盐($[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$)、三(五氟苯)硼盐($B(C_6F_5)_3$)中的一种；

所述烯烃为乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-二十碳烯，苯乙烯、α-甲基苯乙烯、3-氯甲基苯乙烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-环己二烯、1,5-戊二烯、1,6-己二烯和二乙烯基苯中的一种；

所述环烯烃为降冰片烯、极性降冰片烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、苯基降冰片烯、乙烯基降冰片烯和双环戊二烯中的一种；

所述的炔烃为乙炔、苯乙炔、对苯乙炔和二乙炔基芳烃中的一种；

所述的极性单体分为环氧烷烃和内酯，其中环氧烷烃为环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、异环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、甲基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、2-乙基亚己基缩水甘油醚、三氟环氧丙烷，内酯为ε-己内酯、β-丁内酯、δ-戊内酯、丙交酯、乙交酯和3-甲基-乙交酯中的一种。

8.根据权利要求5或6所述的一种环庚三烯基稀土金属催化剂的应用，其特征在于：所述链终止剂为含2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的乙醇，以乙醇的体积为100％计，其中，2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚所占体积比为5％；良溶剂为甲苯。

一种环庚三烯基稀土金属催化剂、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种环庚三烯基稀土金属催化剂、制备方法及应用，属于催化剂技术领域。

背景技术

[0002] 共轭效应指在共轭体系中由于原子间的相互影响而使体系内的π电子(或p电子)分布发生变化的一种电子效应，是有机化学中一种重要的电子效应。它能使分子中电子云密度的分布发生改变(共平面化)，内能减少，键长趋于平均化，折射率升高，整个分子更趋稳定。对于这些分子的结构及其性质的研究，在理论上和实用上都具有非常重要的意义，因此这类化合物引起了人们的广泛兴趣。

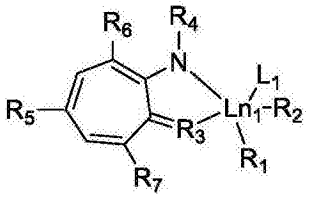
[0003] 环庚三烯基配体作为非茂类配体已经广泛的使用在配位化学领域。这种配体是高度共轭的10π电子体系，开创了非苯环芳香族化合物的新领域。近年来，以环庚三烯基为配体的过渡金属配合物的制备一直以来受到科学家们的广泛关注。Saman Damavandi等人最早报道了环庚三烯基过渡钛金属催化剂在烯烃聚合反应中的应用，用于催化乙烯聚合。Philip J.Bailey研究小组合成了镁、铝和铟的环庚三烯基金属有机化合物;Brookhart等人也合成了环庚三烯基配体支撑的镍金属配合物;Peter W.Roesky和Siegfried Blechert等人报道了钙类、锌类环庚三烯基金属配合物，并用其催化了带胺基取代基的端烯烃的氢胺化反应，有很高的活性;Selvarajan Nagendran等人报道合成了锗的环庚三烯基金属配合物，Nathan M.West研究小组成功合成出环庚三烯基配体支撑的铂金属配合物。综上所述，该配体和部分主族金属(如Zn,Mg,Ca,Al等)以及过渡金属(Ni,Ti,Pt等)合成的催化剂已经在有机小分子反应和乙烯聚合中得到了应用。但环庚三烯基金属配合物的制备路线较为复杂，通常是从环庚三烯基配体出发，用KH在-78℃下反应以脱去环庚三烯配体上的氢原子，再加入金属卤化物反应。此过程反应耗时较长，使该方法不具备大规模工业化过程的可能，因此，本领域的技术人员迫切希望找到更为经济、环保且适合工业化的制备环庚三烯基金属化合物的方法。目前，环庚三烯基稀土金属催化剂、制备方法及其在聚合反应中的应用尚未有人报道。

发明内容

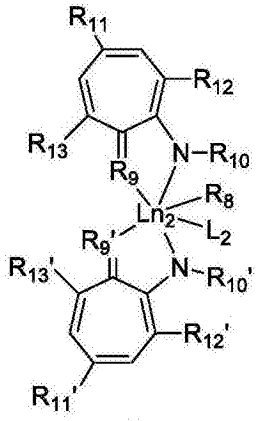
[0004] 本发明的目的之一在于提供一种环庚三烯基稀土金属催化剂;本发明的目的之二在于提供一种环庚三烯基稀土金属催化剂的制备方法;本发明的目的之三在于提供一种环庚三烯基稀土金属催化剂的应用。

[0005] 本发明的目的由以下技术方案实现：

[0006] 一种环庚三烯基稀土金属催化剂，所述环庚三烯基稀土金属催化剂结构式结有如下Ⅰ、Ⅱ两种：

[0007] 

I



II

[0008] 式I、II中，R_1、R_2和R_8是与稀土金属相连的引发基团；L_1和L_2是与稀土金属相连的配位基团；R_4、R_{10}和R_{10}’是环庚三烯骨架N原子上的取代基团；R_3、R_9和R_9’是环庚三烯骨架双键上的取代基团；R_5、R_6、R_7、R_{11}、R_{11}’、R_{12}、R_{12}’、R_{13}和R_{13}’是环庚三烯配体骨架上的取代基；Ln_1、Ln_2是稀土金属；

[0009] 其中，R_1、R_2、R_8均优选烷基、三甲基硅基、胺基、亚胺基、烷氧基、苄基、环戊二烯基、茚基、芴基和卤素F、Cl、Br或I中的一种；

[0010] L_1、L_2优选磷基配体(如三苯基磷)、醚类配体(如四氢呋喃、乙醚)、中性胺基配体(如吡啶)、咪唑、咔唑、恶唑、DMF中的一种；

[0011] R_4优选2,6-二甲基苯、2,6-二异丙基苯、2-叔丁基苯、2-甲基-6-叔丁基苯、2,6-二苯基苯、五氟苯、2,6-二溴苯、3,5-三氟甲基苯、2-甲基苯、2-甲基-6-三氟甲基苯、2,6-二氟苯中的一种；

[0012] R_{10}优选异丙基、叔丁基、正丁基中的一种；

[0013] R_3优选2,6-二甲基苯胺、2,6-二异丙基苯胺、2-叔丁基苯胺、2-甲基-6-叔丁基苯胺、2,6-二苯基苯胺、五氟苯胺、2,6-二溴苯胺、3,5-三氟甲基苯胺、2-甲基苯胺、2-甲基-6-三氟甲基苯胺、2,6-二氟苯胺中的一种；

[0014] R_9和R_9’优选氧原子、异丙胺、叔丁胺中的一种；

[0015] R_5、R_{11}和R_{11}’优选氢原子、甲基、乙基、烷氧基、异丙基、叔丁基、正丁基、硝基、氨基、碘原子、溴原子、苯基、苄基、腈基、硫苯基、苯胺基、苯酚基、苯硫基和3,5-二氟甲烷苯硫基中的一种；

[0016] R_6、R_7优选苯基、苄基、蒽基、萘基、菲基、硫苯基、苯胺基、苯酚基、苯硫基和3,5-二氟甲烷苯硫基中的一种；

[0017] R_{12}、R_{12}’、R_{13}和R_{13}’优选氢原子、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正丁基、烷氧基、腈基、氨基、碘原子、溴原子、硝基、腈基中的一种；

[0018] Ln_1、Ln_2优选钪(Sc)、镥(Lu)、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)或镱(Yb)；

[0019] 一种环庚三烯基稀土金属催化剂的制备方法，所述方法步骤如下：

[0020] (1)制备环庚三烯基配体；

[0021] 首先，称取环庚三烯酚酮、对甲苯磺酰氯到反应器中，室温下加入良溶剂，良溶剂优选二氯甲烷，开始搅拌混合物，再向混合物中逐滴加入三乙胺，此时就会产生黄色泥浆状

物质；另再加入良溶剂稀释反应；在室温下在氮气保护的氛围下，搅拌约32h后，得到化合物a。其中环庚三烯酚酮、对甲苯磺酰氯和三乙胺的摩尔比为1:1:1；

[0022] 其次，在低温下，将胺基取代物缓慢滴加入a中；混合物在室温下搅拌过夜。用良溶剂和不良溶剂进行重结晶后，即得到含双键O的产物b；

[0023] 最后，将b产物的CH_2Cl_2溶液慢慢加入到将Et_3OBF_4溶液中，在室温下搅拌一定时间后，再把胺基取代物缓缓的滴加入上述反应瓶中，待反应恢复至室温后，搅拌过夜，得到含有目标产物的混合物c；向混合物c中加入良溶剂25～35mL，分层得到水相和有机相，向有机相中加入固体干燥剂5～10g后，过滤，旋干，得到粗产物。再通过柱层析纯化产物的方法得到所述环庚三烯基配体；

[0024] (2)制备环庚三烯基稀土金属催化剂；

[0025] 首先，将反应器置于手套箱中，将步骤(1)所述环庚三烯配体逐滴加入到溶有金属源的溶液中，室温下搅拌反应6h，得到混合物，将所述混合物过滤，取所得液体进行浓缩，得到环庚三烯基稀土催化剂粗产品，将所述粗产品重结晶后得到环庚三烯基稀土金属催化剂；

[0026] 其中，反应温度为20～25℃，环庚三烯基配体与金属源的摩尔比为1:1或2:1；步骤(1)中良溶剂优选二氯甲烷；优选无水硫酸镁($MgSO_4$)对所述有机相进行干燥；步骤(2)中金属源优选二四氢呋喃-三(三甲基硅甲基)-稀土金属化合物，分子式为$[Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2]$；

[0027] 一种环庚三烯基稀土金属催化剂的应用，所述环庚三烯基稀土金属催化剂与烷基铝试剂和有机硼盐组成催化体系，用于催化烯烃、炔烃、极性单体的均聚及共聚合反应，或烯烃、炔烃、极性单体分别与CO_2的共聚反应；

[0028] 其中，烷基铝试剂、有机硼盐与环庚三烯基稀土金属催化剂的摩尔比为2～100:1～100:1；烷基铝试剂是分子式为AlR_3的烷基铝、分子式为$HAlR_2$的烷基氢化铝、分子式为AlR_2Cl的烷基氯化铝或铝氧烷中的一种，R为烷基；

[0029] 所述均聚反应的步骤如下：

[0030] 将反应瓶置于手套箱中，在反应瓶中依次加入所述环庚三烯基稀土催化剂，5～10mL良溶剂，烷基铝，烯烃、炔烃或极性单体，有机硼盐，在搅拌下反应0.3～6h后，将反应瓶取出，加入链终止剂，使反应中止；将反应液倒入乙醇中沉降，析出固体物质，将所述固体物质在30℃下用真空干燥箱除去溶剂至恒重，得到均聚产物；

[0031] 其中烯烃、炔烃或极性单体，烷基铝试剂，有机硼盐与环庚三烯基稀土催化剂的摩尔比为200～600:2～100:1～100:1；反应温度为25～90℃。

[0032] 所述共聚反应的步骤如下：

[0033] 将反应瓶置于手套箱中，在反应瓶中依次加入所述环庚三烯基稀土催化剂，1～40mL良溶剂，烷基铝，反应物a或反应物b，有机硼盐，在搅拌下反应3～24h后，将反应瓶取出，加入链终止剂，使反应中止；将反应液倒入乙醇中沉降，析出固体物质，将所述固体物质在30℃下用真空干燥箱除去溶剂至恒重，得到共聚产物；

[0034] 其中，反应物a或反应物b，烷基铝试剂，有机硼盐与环庚三烯基稀土催化剂的摩尔比为200～5000:2～100:1～100:1；反应温度为25～70℃；反应物a为支链烯烃、环烯烃、炔烃、极性单体中的两种，反应物b为支链烯烃、环烯烃、炔烃、极性单体中的一种和CO_2。

[0035] 所述烷基铝优选三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三已基铝、三环已基铝、三辛基铝、三苯基铝、三对甲苯基铝、三苄基铝、乙基二苄基铝、乙基二对甲苯基铝和二乙基苄基铝中的一种；

[0036] 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、氢化二已基铝、氢化二环已基铝、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、氢化乙基苄基铝和氢化乙基对甲苯基铝中的一种；

[0037] 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、氯化二已基铝、氯化二环已基铝、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、氯化乙基苄基铝和氯化乙基对甲苯基铝中的一种；

[0038] 所述铝氧烷优选：甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、正丙基铝氧烷和正丁基铝氧烷中的一种；

[0039] 所述的有机硼盐优选三苯基(甲基)-四(五氟苯)硼盐([Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$])、苯基-二甲基氨基-四(五氟苯)硼盐([$PhMe_2NH$][$B(C_6F_5)_4$])、苯基-二甲基氨基-四苯基硼盐([$PhMe_2NH$][BPh_4])或三(五氟苯)硼盐($B(C_6F_5)_3$)中的一种；

[0040] 所述支链烯烃优选乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-二十碳烯，苯乙烯、α-甲基苯乙烯、3-氯甲基苯乙烯、1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-环已二烯、1,5-戊二烯、1,6-已二烯和二乙烯基苯中的一种；

[0041] 所述环烯烃优选降冰片烯、极性降冰片烯、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、苯基降冰片烯、乙烯基降冰片烯和双环戊二烯中的一种；

[0042] 所述的炔烃优选乙炔、苯乙炔、对苯乙炔和二乙炔基芳烃中的一种；

[0043] 所述的极性单体分为环氧烷烃和内酯，其中环氧烷烃优选环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、异环氧丁烷、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷、甲基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、2-乙基亚已基缩水甘油醚、三氟环氧丙烷，内酯为ε-己内酯、β-丁内酯、δ-戊内酯、丙交酯、乙交酯和3-甲基-乙交酯中的一种；

[0044] 所述链终止剂优选含5％2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的乙醇，以乙醇的体积为100％计，其中，2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚所占体积比为5％；良溶剂优选甲苯。

[0045] 有益效果

[0046] (1)本发明所述的环庚三烯基稀土金属催化剂，是以环庚三烯酚酮为初始原料，原料价廉易得，且易于修饰；

[0047] (2)本发明所述的环庚三烯基稀土金属催化剂的制备方法，经济效率高、环保性好，适合工业化生产；

[0048] (3)本发明所述的环庚三烯基稀土金属催化剂、烷基铝试剂以及有机硼盐组成的催化体系，可进行支链烯烃、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_2的共聚反应，得到一系列具有特定结构的新型聚合材料；

[0049] (4)本发明所述的环庚三烯基稀土金属催化剂，在催化L-丙交酯和ε-己内酯聚合时，能使ε-己内酯的均聚的产率达到74.9％，对L-丙交酯的均聚的产率可达100％。

[0050] (5)本发明所述的环庚三烯基稀土金属催化剂，在催化异戊二烯聚合时，产率可以达到100％，顺1,4-结构的选择性最高可达94.34％。这是一种尚未报道的新型异戊二烯橡胶材料，对其理化性质的进一步研究将会有助于为其寻找合适的应用用途。

附图说明

[0051] 图1为环庚三烯基钪催化剂的X-射线单晶衍射表征的晶体结构图。

具体实施方式

[0052] 下面结合附图和具体实施例对本发明做进一步说明，但不限于此。

[0053] 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。

[0054] 表1

[0055]

药品名称	CAS 号	试剂纯度	试剂公司
正己烷	110-54-3	色谱纯 95%	百灵威化学技术有限公司
二氯甲烷	75-09-2	分析纯	韦斯试剂公司
甲苯	108-88-3	分析纯	北京化工厂
D-氯仿	865-49-6	99.8%	百灵威化学技术有限公司
D-苯	1076-43-3	99.5%	百灵威化学技术有限公司
D-1,1,2,2 四氯乙烷	79-34-5	99.8%	百灵威化学技术有限公司
四氢呋喃	109-99-9	分析纯	北京化工厂
4-甲基苯磺酰氯	98-59-9	98%	百灵威化学技术有限公司
环庚三烯酚酮	533-75-5	98%	百灵威化学技术有限公司
异丙胺	75-31-0	98%	百灵威化学技术有限公司
三乙基氧鎓四氟硼酸盐	368-39-8	98%	Alfa
硅胶	68909-20-6	100-200 目	韦斯试剂公司
石英砂	14808-60-7	-	韦斯试剂公司
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
无水三氯化钪	10361-84-9	99%	百灵威(J&K)
无水三氯化钇	10361-92-9	99%	百灵威(J&K)
无水三氯化镥	10099-66-8	99%	百灵威(J&K)
无水硫酸镁	7478-88-9	分析纯	韦斯试剂公司
氮气	7727-37-9	>99.999%	氦普北分气体有限公司
液氮	7727-37-9	高纯	万方气体
甲苯	108-88-3	分析纯	北京化工厂
$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$	136040-19-2	98%	百灵威(J&K)

[0056]

$[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$	118612-00-3	98%	百灵威(J&K)
$B(C_6F_5)_3$	1109-15-5	98%	百灵威(J&K)
异戊二烯	78-79-5	分析纯	TCI
苯乙烯	100-42-5	分析纯	百灵威化学技术有限公司
1,3-环己二烯	592-57-4	分析纯	百灵威化学技术有限公司
ε-己内酯	823-22-3	分析纯	百灵威化学技术有限公司
1-己烯	592-41-6	分析纯	百灵威化学技术有限公司
L-丙交酯	4511-42-6	分析纯	百灵威化学技术有限公司
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)

[0057] 表2

[0058]

仪器名称	仪器型号	仪器厂商
旋转蒸发仪	N-100DG-29	上海爱朗仪器有限公司
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
旋转蒸发仪用水浴	OSB-2000	上海爱朗仪器有限公司
电子天平	BS223S/BS124S	北京赛多利斯科学仪器公司
低温反应仪	PSL-1810	日本 EYELA 公司
核磁共振仪	AVAN CE 400	BRUKER
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
旋环水式真空泵	SHZ-D(III)	巩义市予华仪器有限公司
真空线	无	自组装
凝胶色谱仪	WATERS 1515	美国 WATERS 公司
真空干燥箱	DHG-9240A	上海飞越实验仪器公司

[0059] 以下实施例中聚合活性由公式Activity＝(m·yeild)/(n_{cat}·time)计算得出。其中，Activity为活性聚合，单位为kg·mol^{-1}·h^{-1}，m为支链烯烃、环烯烃、炔烃、极性单体或CO_2的质量，yield为产率，n_{cat}为催化剂物质的量，time为聚合所用时间。

[0060] 聚异戊二烯微观结构可以由^{1}H-NMR和^{13}C-NMR谱图给出，选择性具体计算公式如下：

[0061] (1)1,4-聚异戊二烯的选择性(所占比例)：

[0062] Mol 1,4-IP%＝{I_{H1}/(I_{H1}+0.5I_{H2})}×100

[0063] (2)3,4-聚异戊二烯的选择性(所占比例)：

[0064] Mol 3,4-IP%＝{0.5I_{H2}/(I_{H1}+0.5I_{H2})}×100

[0065] (3)顺1,4-聚异戊二烯的选择性(所占比例)：

[0066] Mol cis-1,4-IP%＝{I_{C1}/(I_{C1}+I_{C2}+I_{C3})}×100

[0067] (4)反1,4-聚异戊二烯的选择性(所占比例)：

[0068] Mol trans-1,4-IP%＝{I_{C3}/(I_{C1}+I_{C2}+I_{C3})}×100

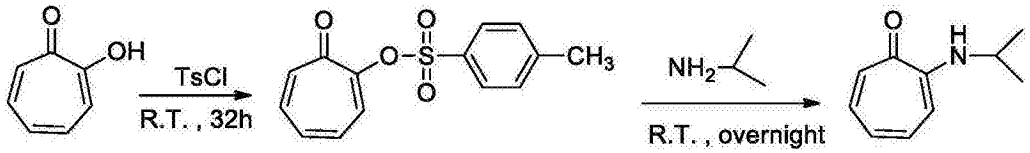
[0069] (5)3,4-聚异戊二烯的选择性(所占比例)：

[0070] Mol 3,4-IP%＝{I_{C2}/(I_{C1}+I_{C2}+I_{C3})}×100

[0071] 其中，IP为聚异戊二烯，I_{H1}为^1H谱中5.13ppm处的积分；I_{H2}为^1H谱中4.72ppm处的积分；I_{C1}为^{13}C谱中23.2ppm处的积分；I_{C2}为^{13}C谱中18.5ppm处的积分；I_{C3}为^{13}C谱中15.9ppm处的积分。

[0072] 实施例1

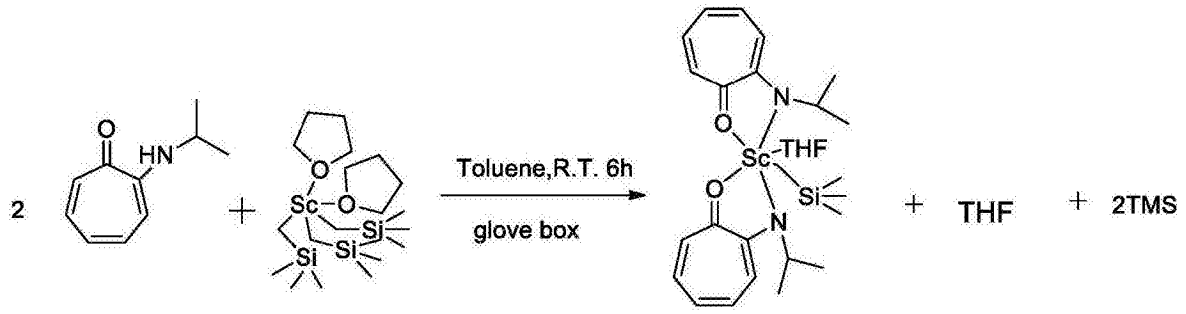
[0073] (1)制备环庚三烯基配体

[0074] 

[0075] 首先，称取环庚三烯酚酮5.3g(43mmol)和对甲苯磺酰氯8.2g(43mmol)到反应器中，室温下加入60mL二氯甲烷，开始搅拌混合物，再向混合物中逐滴加入6mL(43mmol)三乙胺，此时就会产生黄色泥浆状物质。另再加入60mL二氯甲烷。在室温下在氮气保护的氛围下，搅拌约32h后，得到化合物a。

[0076] 其次，在低温下，将异丙胺(60mL)缓慢滴加入a(10.92g，40.0mmol)中。混合物在室温下搅拌过夜后，减压旋蒸，得到的物质用2mol/L NaOH(60mL)和CH_2Cl_2(120mL)溶解，分层，分离出有机相。水相再用CH_2Cl_2(120mL)萃取2次。合并有机相，用20mL浓盐水洗涤，并用无水$MgSO_4$干燥，抽滤，滤液旋干，得到的固体用CH_2Cl_2和正己烷进行重结晶后，得到黄色固体b，即为环庚三烯基配体，产率为80.9%。

[0077] (2)制备环庚三烯基钪催化剂

[0078] 

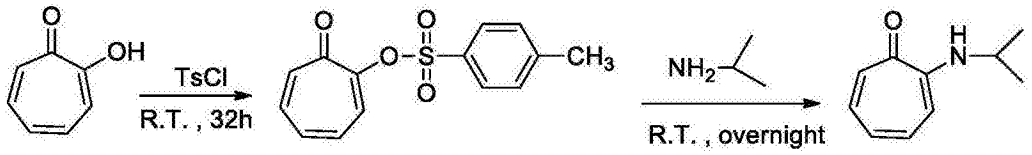
[0079] 首先，将反应器置于手套箱中，将步骤(1)制备的环庚三烯配体(665.9mg，4.08mmol)逐滴加入到溶有$Sc(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2$(920mg，2.04mmol)的甲苯溶液中，在搅拌下反应6h，得到混合物c；其中，反应温度为25℃；

[0080] 其次，将所述混合物c过滤，取所得液体进行浓缩，得到环庚三烯基钪催化剂粗产品，将所述粗产品重结晶后得到黄色粉末0.720g，即为环庚三烯基钪催化剂d，产率为65%。如附图所示为环庚三烯基钪催化剂d的X-射线单晶衍射表征的晶体结构图。

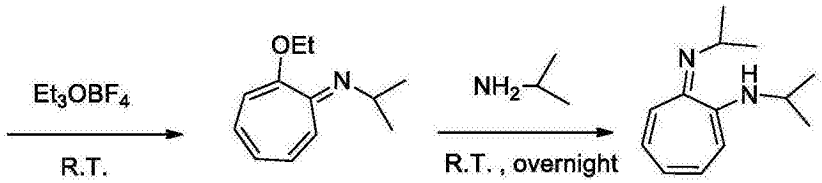
[0081] 以下实施例5～实施例11以及实施例16～实施例18为实施例1所述的环庚三烯基钪催化剂d的应用。

[0082] 实施例2

[0083] (1)制备环庚三烯基配体



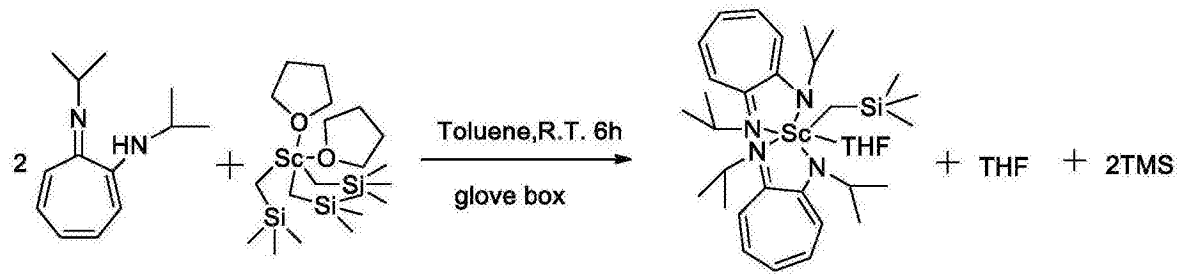
[0084]



[0085] 首先，称取环庚三烯酚酮5.3g(43mmol)和对甲苯磺酰氯8.2g(43mmol)到反应器中，室温下加入60mL二氯甲烷，再向混合物中逐滴加入4.4g(6mL，43mmol)三乙胺，另再加入60mL二氯甲烷。在室温氮气保护下，搅拌约32h后，得到化合物a。化合物b的操作同实施例1。其次，将b产物(1.37g，9.20mmol)的CH_2Cl_2溶液慢慢加入到将Et_3OBF_4(1.75g，9.21mmol)溶液中，在室温下搅拌3h后，点板，直至新产物点不再发生变化时，将反应冷却至0℃，再把异丙胺(20mL)缓缓的滴加入上述反应瓶中，待反应恢复至室温后，搅拌过夜，得到含有目标产物的混合物e。减压旋蒸后的油状物质用NaOH(10mL)和CH_2Cl_2(20mL)溶解，分离有机相。水相用CH_2Cl_2(20mL)萃取2次。合并有机相，用20mL浓盐水洗涤，并用无水$MgSO_4$干燥。抽滤，旋干。得到粗产物。再通过柱层析纯化产物的方法得到1.39g所述环庚三烯基配体f，产率为47.9%。

[0086] (2)制备环庚三烯基钪催化剂

[0087]



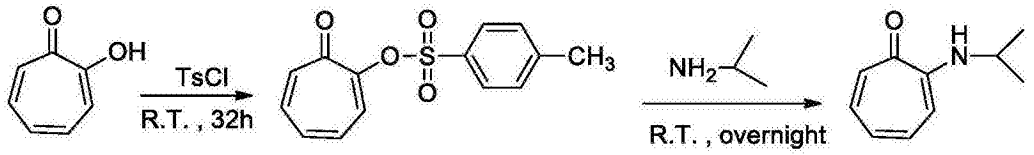
[0088] 首先，将反应器置于手套箱中，将步骤(1)制备的环庚三烯基配体f(613.0mg，3mmol)逐滴加入到溶有$Sc(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2$(676.2mg，1.5mmol)的甲苯溶液中，在搅拌下反应6h，得到混合物g；其中，反应温度为25℃；

[0089] 其次，将所述混合物g过滤后，进行浓缩，得到环庚三烯基钪催化剂粗产品，将所述粗产品重结晶后得到黄色粉末0.530g，即为环庚三烯基钪催化剂h，产率为58%。

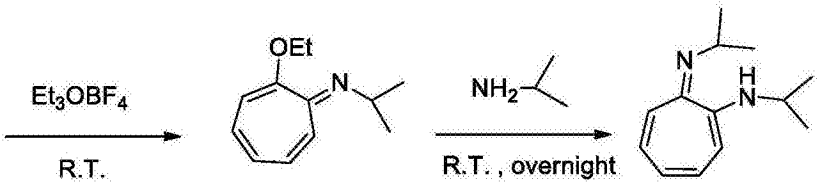
[0090] 以下实施例12～15为实施例2所述的环庚三烯基钪催化剂h的聚合应用。

[0091] 实施例3

[0092] (1)制备环庚三烯基配体



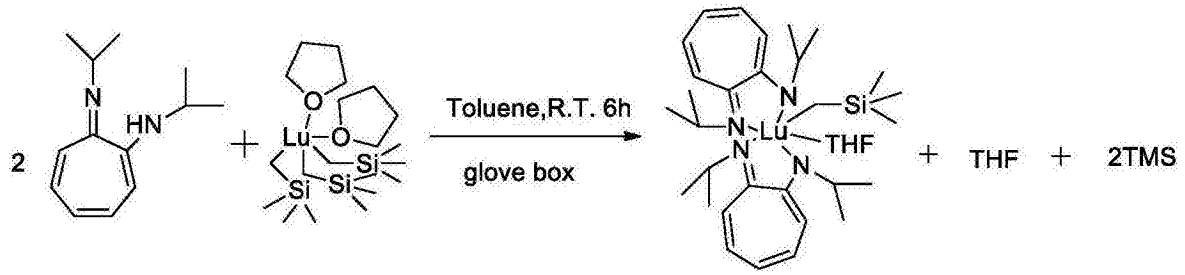
[0093]



[0094] 化合物a、b的操作同实施例1。之后，将b产物(1.37g，9.20mmol)的CH_2Cl_2溶液慢慢加入到将Et_3OBF_4(1.75g，9.21mmol)溶液中，在室温下搅拌3h后，点板，确定有新的产物生成，直至新产物点不再发生变化时，将反应冷却至0℃，再把异丙胺(20mL)以1s/滴的速度缓缓的滴加入上述反应瓶中，待反应恢复至室温后，搅拌过夜，得到含有目标产物的混合物e。再通过柱层析纯化产物的方法得到1.39g所述环庚三烯基配体f，产率为47.9％。

[0095] (2)制备环庚三烯基镥催化剂

[0096]

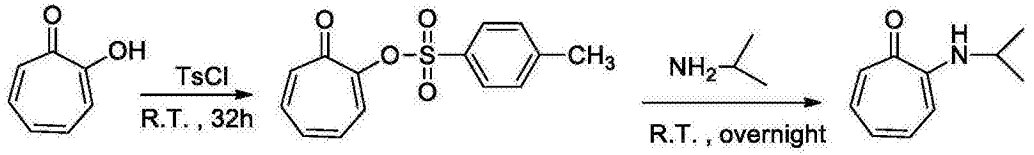


[0097] 首先，将反应器置于手套箱中，将步骤(1)制备的环庚三烯基配体f(326.9mg，3.0mmol)逐滴加入到溶有$Lu(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2$(676.2mg，1.5mmol)的甲苯溶液中，在搅拌下反应6h，得到混合物i；其中，反应温度为25℃；

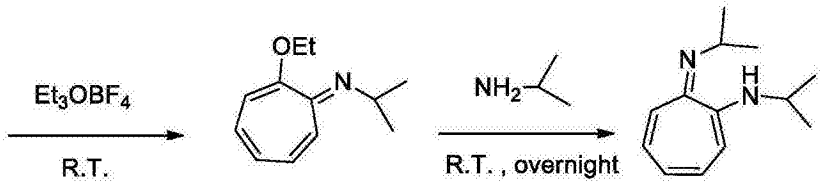
[0098] 其次，将所述混合物i过滤后，进行浓缩，得到环庚三烯基镥催化剂粗产品，将所述粗产品在-33℃下重结晶后得到0.699g的环庚三烯基镥催化剂j，产率为63％。

[0099] 实施例4

[0100] (1)制备环庚三烯基配体



[0101]

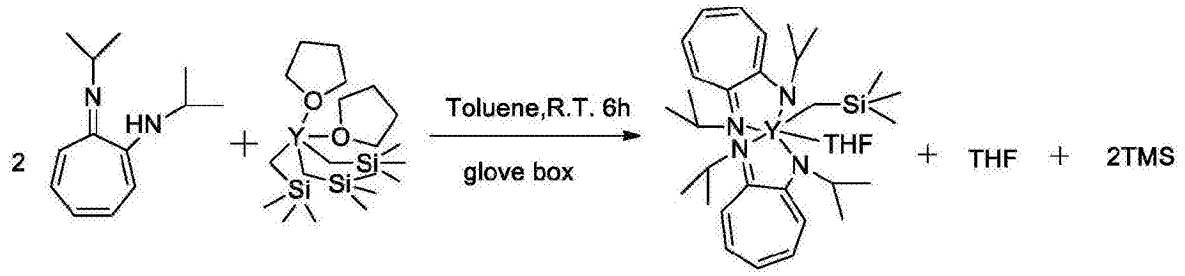


[0102] 化合物a的操作同实施例1。之后，在0℃下，将异丙胺(60mL)缓慢滴加入a(10.92g，40.0mmol)中。混合物在室温下搅拌过夜。后处理得到的固体用CH_2Cl_2和正己烷进行重结晶后，得到黄色固体b。最后，将b产物(1.37g，9.20mmol)的CH_2Cl_2溶液慢慢加入到将Et_3OBF_4(1.75g，9.21mmol)溶液中，在室温下搅拌3h后，点板，确定有新的产物生成时，将反应冷却

至0℃，再把异丙胺(20mL)缓缓的滴加入上述反应瓶中，待反应恢复至室温后，搅拌过夜，得到含有目标产物的混合物e。再通过柱层析纯化产物的方法得到1.39g所述环庚三烯基配体f，产率为47.9％。

[0103] (2)制备环庚三烯基钇催化剂

[0104]



[0105] 首先，将反应器置于手套箱中，将步骤(1)制备的环庚三烯基配体f(1175.2mg，4.7mmol)逐滴加入到溶有$Y(CH_2SiMe_3)_3(thf)_2$(1162.8mg，2.4mmol)的甲苯溶液中，在搅拌下反应6h，得到混合物k；其中，反应温度为25℃；

[0106] 其次，将所述混合物k过滤后，进行浓缩，得到环庚三烯基镥催化剂粗产品，将所述粗产品在-33℃下重结晶后得到0.989g的环庚三烯基镥催化剂1，产率为63％。

[0107] 实施例5

[0108] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入20μmol环庚三烯基钪催化剂d，40μmol的$^{i}PrOH$，加入2mL THF，室温搅拌10～30min后，将3mL含8mmol L-丙交酯的THF溶液，再加入催化剂混合物中，搅拌反应2.5h，反应温度25℃，待溶液变得粘稠后，加入体积分数10％的HCl的乙醇溶液中止反应，再倒入乙醇中沉降，过滤，洗涤得到白色聚合物，将所述固体物质在30℃下真空干燥，除去溶剂至恒重，得到聚丙交酯，净重0.055g，转化率5.8％，聚合活性为$1.64kg \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$；GPC分析聚丙交酯的数均分子量$M_n=23\times10^4$，分子量分布$M_w/M_n=1.58$。

[0109] 实施例6

[0110] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入20μmol环庚三烯基钪催化剂d，40μmol的EtONa，加入2mL的CH_2Cl_2，室温搅拌10～30min后，将3mL含8mmol L-丙交酯的CH_2Cl_2溶液，再加入催化剂混合物中，搅拌反应2.5h，反应温度25℃，其余操作同实施例5，得到聚丙交酯，净重1.179g，转化率为100％，聚合活性为$23.58kg \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$；GPC分析聚丙交酯的数均分子量$M_n=15\times10^4$，分子量分布$M_w/M_n=1.31$。

[0111] 实施例7

[0112] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入20μmol环庚三烯基钪催化剂d，40μmol的EtONa，加入2mL的THF，搅拌10～30min后，将3mL含8mmolε-己内酯的THF溶液，再加入催化剂混合物中，搅拌反应2.5h，其余操作同实施例5，得到聚己内酯0.683g，转化率为74.9％，聚合活性为$13.68kg \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$；GPC分析聚己内酯的数均分子量$M_n=9\times10^4$，分子量分布$M_w/M_n=1.69$。

[0113] 实施例8

[0114] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入20μmol环庚三烯基钪催化剂d，40μmol的EtONa，加入2mL的CH_2Cl_2，搅拌10～30min后，将3mL含4mmol的L-丙交酯和4mmol的ε-己内

酯的CH_2Cl_2溶液，再加入催化剂混合物中，搅拌反应4h，其余操作同实施例5，得到L-丙交酯和ε-己内酯的共聚物，净重0.859g，聚合活性为34.36kg·mol^{-1}·h^{-1}；GPC分析共聚物的数均分子量$M_n=8\times10^4$，分子量分布$M_w/M_n=1.33$。

[0115] 实施例9

[0116] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入25μmol环庚三烯基钪催化剂d，5mL甲苯，50μmol Al^iBu_3，5mmol苯乙炔及25μmol $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$，在50℃下反应0.3h后将茄瓶取出，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，析出白色固体物质，将所述固体物质在30℃下真空干燥，除去溶剂至恒重，得到聚苯乙炔，净重0.29g，转化率57%；GPC分析聚苯乙炔的数均分子量$M_n=2\times10^4$，分子量分布$M_w/M_n=1.73$。

[0117] 实施例10

[0118] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入25μmol环庚三烯钪催化剂d，5mL甲苯，50μmol $AlMe_3$，5mmol环氧丙烷及25μmol $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$，反应时间5h，反应温度50℃，其余操作同实施例9，得到聚环氧丙烷，净重0.26g，转化率90%；GPC分析聚环氧丙烷的数均分子量$M_n=17\times10^4$，分子量分布$M_w/M_n=1.62$。

[0119] 实施例11

[0120] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入21μmol环庚三烯基钪催化剂d，25mL甲苯，42μmol Al^iBu_3，53mmol降冰片烯，53mmol 1,4-丁二烯，及21μmol $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$，反应时间3h，反应温度25℃，其余操作同实施例9，得到降冰片烯与1,4-丁二烯的共聚物，转化率79%；GPC分析共聚物的数均分子量$M_n=3.5\times10^4$，分子量分布$M_w/M_n=1.69$。

[0121] 实施例12

[0122] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入25μmol环庚三烯基钪催化剂h，5mL甲苯，50μmol Al^iBu_3，15mmol异戊二烯及25μmol $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$，反应时间为6h，反应温度25℃，其余操作同实施例9，得到聚异戊二烯，净重0.714g，转化率70%，聚合活性为4.8kg·mol^{-1}·h^{-1}；GPC分析聚异戊二烯的数均分子量为$Mn=10\times10^3$，分子量分布$M_w/M_n=1.54$；顺1,4-聚合选择性为84%。

[0123] 实施例13

[0124] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入25μmol环庚三烯基钪催化剂h，5mL甲苯，50μmol Al^iBu_3，5mmol异戊二烯及25μmol $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$，反应时间为6h，反应温度25℃，其余操作同实施例9，得到聚异戊二烯，净重0.335g，转化率98.5%，聚合活性为2.2kg·mol^{-1}·h^{-1}；GPC分析聚异戊二烯的数均分子量为$Mn=15\times10^3$，分子量分布$M_w/M_n=1.76$；顺1,4-聚合选择性为94.34%。

[0125] 实施例14

[0126] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入25μmol环庚三烯基钪催化剂h，10mL甲苯，2.5mmol Al^iBu_3，5mmol异戊二烯及2.5mmol $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$，反应时间3h，反应温度25℃，其余操作同实施例9，得到聚异戊二烯，净重0.306g，转化率90%，聚合活性为4.1kg·mol^{-1}·h^{-1}；GPC分析聚异戊二烯的数均分子量为$Mn=18\times10^3$，分子量分布$M_w/M_n=1.98$；顺1,4-聚合选择性89%。

[0127] 实施例15

[0128] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入25μmol环庚三烯基钪催化剂h，10mL甲苯，2.5mmol Al^iBu_3，5mmol异戊二烯及2.5mmol $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$，反应时间3h，反应温度90℃，其余操作同实施例9，得到聚异戊二烯，净重0.34g，转化率100％，聚合活性为4.5kg·mol^{-1}·h^{-1}；GPC分析聚异戊二烯的数均分子量为$Mn=12\times10^3$，分子量分布$M_w/M_n=2.27$；顺1,4-聚合选择性76％。

[0129] 实施例16

[0130] 将反应器置于手套箱中，用20mL干净的小瓶称取2g降冰片烯单体放于50mL茄瓶中，加入4.57mL甲苯，用注射器加入0.5μmol环庚三烯基钪催化剂d，滴加$AlMe_3$甲苯溶液8μL。1h后，拿出手套箱用酸性乙醇(乙醇:浓盐酸＝20:1)30mL降解反应液，过滤，并用乙醇洗涤滤出固体；将固体尽量粉碎后，真空烘箱30℃真空干燥，除去溶剂至恒重，得到聚降冰片烯0.04g，产率2.0％，聚合活性为40.0kg·mol^{-1}·h^{-1}；GPC分析聚降冰片烯的数均分子量为$Mn=15\times10^3$，分子量分布$M_w/M_n=1.27$。

[0131] 实施例17

[0132] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入25μmol环庚三烯基钪催化剂d，5mL甲苯，250μmol Al^iBu_3，10mmol苯乙烯及25μmol $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$，反应时间为4h，反应温度25℃。其余操作同实施例9，得到聚苯乙烯；净重0.382g，转化率36.7％，聚合活性为3.82kg·mol^{-1}·h^{-1}；GPC分析聚苯乙烯的数均分子量为$Mn=90\times10^3$，分子量分布$M_w/M_n=1.49$。

[0133] 实施例18

[0134] 将反应器置于手套箱中，向茄瓶中依次加入50μmol环庚三烯基钪催化剂d，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CO_2，调节压力至6Mpa，然后加热至70℃，反应24h，然后冷却至室温，用氯仿溶解，加入甲醇得到白色固体，用甲醇洗，真空烘干、得到环氧丙烷与CO_2的共聚物；产率为43.0％，分子量为$Mn=31\times10^3$，分子量分布$M_w/M_n=1.40$。

[0135] 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。

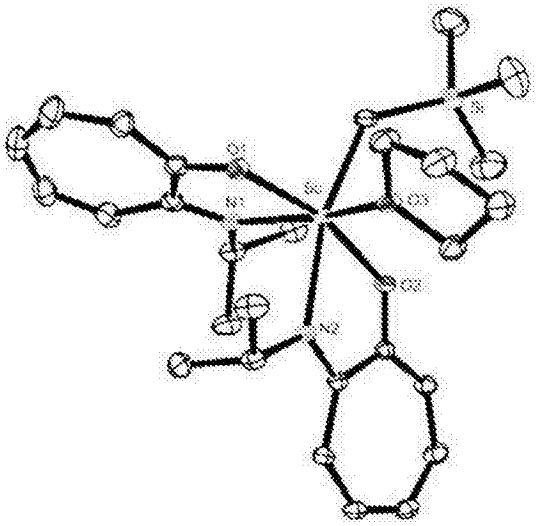


图1