

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 4/62 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480023077.5

[45] 授权公告日 2009年12月9日

[11] 授权公告号 CN 100567343C

[22] 申请日 2004.7.26

[21] 申请号 200480023077.5

[30] 优先权

[32] 2003.8.13 [33] FR [31] 0309930

[86] 国际申请 PCT/EP2004/008336 2004.7.26

[87] 国际公布 WO2005/028526 法 2005.3.31

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.13

[73] 专利权人 米其林技术公司

地址 法国克莱蒙-费朗

共同专利权人 米其林研究和技术股份有限公司  
道达尔石化费卢依研究公司

[72] 发明人 C·布瓦松 V·蒙泰伊  
R·施皮茨

[56] 参考文献

US6569799B1 2003.5.27

JP8-245711A 1996.9.24

EP0891993A1 1999.1.20

CN1240796A 2000.1.12

" Preliminary investigations . . . . . methylaluminumoxane". Liqiang Cui, et al. Polymer Bulletin, Vol. 40 . 1998

审查员 冯 刚

[74] 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

代理人 程 伟

权利要求书 6 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

用于生产共轭二烯/单烯烃共聚物的催化体系和所述共聚物

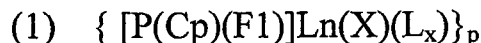
[57] 摘要

本发明涉及一种用于共聚共轭二烯和至少一种单烯烃的催化体系，一种生产所述催化体系的方法，一种使用所述催化体系生产共轭二烯和至少一种单烯烃的共聚物的方法和所述共聚物。该催化体系包括：(i) 用通式 (1)  $\{ [P(Cp)(F1)L_n(X)(L_x)]_p \}$  表示的有机金属络合物，其中  $L_n$  表示镧系元素原子，它是与包括环戊二烯基(Cp)和苄基(F1)的配位体分子连接的，所述配位体它们每个彼此通过具有化学式  $MR^1R^2$  的桥(P)连接，其中 M 是 IVA 族的元素，并且其中  $R^1$  和  $R^2$  独立地 = 具有 1 到 20 个碳原子的烷基、或者环烷基或具有 6 到 20 个碳原子的苯基，其中 X = 可以是氯、氟、溴或碘的卤原子，其中 L 包括任选的络合分子如醚和，任选地基本上较少络合的分子如甲苯，其中 p 是大于或等于

1 的自然整数，且 x 是大于或等于 0 的自然整数和 (ii) 辅助催化剂，属于烷基镁、烷基锂、烷基铝、格里雅试剂和这些组分混合物。

1. 一种催化体系，其适用于获得共轭二烯与至少一种单烯烃的共聚物，其特征在于其包括：

(i) 用下列通式表示的有机金属络合物：



其中 Ln 表示原子数从 57 到 71 的镧系元素原子，与 Ln 连接的配位体分子包括环戊二烯基 Cp 和苄基 F1，它们每个独立地是取代的或未取代的并且彼此通过具有化学式 SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> 的桥 P 连接，其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 是相同的或不同的，每一个 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 表示具有 1 到 20 个碳原子的烷基或者环烷基或具有 6 到 20 个碳原子的苯基，

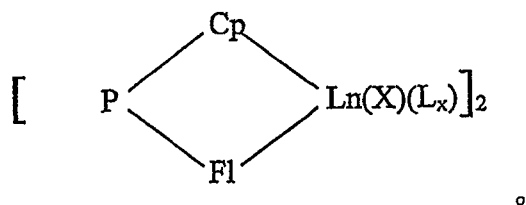
其中 X 表示卤原子，它可以是氯、氟、溴或碘；

其中 L 包括选自醚或甲苯的任意的络合分子；

其中 p 等于 2，且 x 大于或等于 0；和

(ii) 辅助催化剂，属于烷基镁、烷基锂、烷基铝、或这些组分的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的催化体系，其特征在于：所述有机金属络合物是 p 等于 2 的有机金属络合物，它由下列化学式表示：



3. 根据权利要求 1 所述的催化体系，其特征在于：所述环戊二烯基 Cp 和苄基 F1 都是未取代的，分别满足化学式 C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> 和 C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>。

4. 根据权利要求 1 所述的催化体系，其特征在于：每个 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地是烷基。

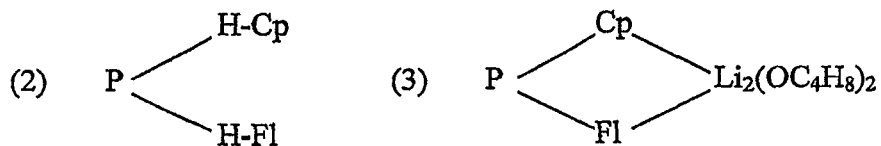
5. 根据权利要求 4 所述的催化体系，其特征在于：所述的烷基是甲基。

6. 根据权利要求1所述的催化体系，其特征在于：所述有机金属络合物中的Ln是钕。
7. 根据权利要求1所述的催化体系，其特征在于：所述的络合分子是醚。
8. 根据权利要求1所述的催化体系，其特征在于：所述的络合分子是甲苯。
9. 根据权利要求1所述的催化体系，其特征在于：所述辅助催化剂是烷基镁，或烷基铝与烷基锂的混合物，其中在所述混合物中烷基铝和烷基锂以化学计量的量存在。
10. 根据权利要求9所述的催化体系，其特征在于：所述的烷基镁是丁基辛基镁。
11. 根据权利要求9所述的催化体系，其特征在于：所述的烷基铝是二异丁基铝氢化物。
12. 根据权利要求9所述的催化体系，其特征在于：所述的烷基锂是丁基锂。
13. 根据权利要求1所述的催化体系，其特征在于：所述的辅助催化剂/有机金属络合物的摩尔比小于或等于5，因此能够使用所述催化体系以使所述合成的共聚物具有大于30,000g/mol的数均分子量Mn。
14. 根据权利要求13所述的催化体系，其特征在于：所述的辅助催化剂/有机金属络合物的摩尔比小于或等于2，因此能够使用所述催化体系以使所述合成的共聚物具有大于60,000g/mol的数均分子量Mn。
15. 一种制备权利要求1-14任一项所述催化体系的方法，其特征在于

它包括：

a) 制备所述有机金属络合物，包括：

(i) 在四氢呋喃溶剂中使烷基锂与用下式(2)表示的氢化配位体分子反应以获得满足下式(3)的锂盐：



(ii) 在络合溶剂中使所述盐与具有化学式  $\text{LnX}_3$  的所述镧系元素的无水三卤化合物反应，其中 X 是所述卤素。

(iii) 蒸发所述络合溶剂，然后在溶剂中抽提由(ii)获得的产品，该溶剂比在(ii)中所用的溶剂较少络合，然后任选地，

(iv) 结晶在(iii)中抽提的产品以获得完全没有所述络合溶剂的所述有机金属络合物，然后

b) 向在 a) 中制备的所述有机金属络合物中添加所述辅助催化剂。

16. 根据权利要求 15 所述的制备催化体系的方法，其特征在于：满足至少一个下列条件：

- 所述在 a)(i) 中使用的烷基锂是丁基锂，和/或
- 所述在 a)(ii) 中使用的络合溶剂是四氢呋喃，和/或
- 所述在 a)(iii) 中使用的较少络合的溶剂是庚烷或甲苯。

17. 根据权利要求 15 所述的制备催化体系的方法，其特征在于：所述环戊二烯基 Cp 和苄基 F1 都是未取代的，分别满足化学式  $\text{C}_5\text{H}_4$  和  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ 。

18. 根据权利要求 15 所述的制备催化体系的方法，其特征在于：所述桥 P 满足化学式  $\text{SiR}^1\text{R}^2$ 。

19. 根据权利要求 18 所述的制备催化体系的方法，其特征在于：每个  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  独立地是烷基。

20. 根据权利要求 19 所述的制备催化体系的方法，其特征在于：所述的烷基是甲基。

21. 根据权利要求 15 所述的制备催化体系的方法，其特征在于：所述镧系元素 Ln 是钆。

22. 根据权利要求 15 所述的制备催化体系的方法，其特征在于：所述辅助催化剂是烷基镁，或烷基铝和烷基锂的混合物，其中在所述混合物中它们以化学计量的量存在。

23. 根据权利要求 22 所述的制备催化体系的方法，其特征在于：所述的烷基镁是丁基辛基镁。

24. 根据权利要求 22 所述的制备催化体系的方法，其特征在于：所述的烷基铝是二异丁基铝氢化物。

25. 根据权利要求 22 所述的制备催化体系的方法，其特征在于：所述的烷基锂是丁基锂。

26. 根据权利要求 15 所述的制备催化体系的方法，其特征在于：所述的辅助催化剂的摩尔数/所述有机金属络合物的摩尔数的摩尔比小于或等于 5，因此能够使用所述催化体系以使所述合成的共聚物具有大于 30,000g/mol 的数均分子量  $M_n$ 。

27. 根据权利要求 26 权利要求所述的制备催化体系的方法，其特征在于：所述的辅助催化剂/有机金属络合物的摩尔比小于或等于 2，因此能够使用所述催化体系以使所述合成的共聚物具有大于 60,000g/mol 的数均分子量  $M_n$ 。

28. 一种制备至少一种共轭二烯与至少一种单烯烃的共聚物的方法，包括在所述一种或多种共轭二烯和所述一种或多种单烯烃的存在下，在惰性烃溶剂中反应催化体系，其特征在于所述催化体系是如权利要

求 1 至 14 任一项中所定义的。

29. 根据权利要求 28 所述的制备共聚物的方法，其特征在于所述共聚物包括源于共轭二烯的单元，和包括源于至少一种单烯烃的单元，所述单烯烃属于乙烯、 $\alpha$ -烯烃或乙烯基芳族化合物。

30. 根据权利要求 29 所述的制备共聚物的方法，其特征在于：所述的共轭二烯是丁二烯或异戊二烯。

31. 根据权利要求 29 所述的制备共聚物的方法，其特征在于所述共聚物包括摩尔含量大于或等于 10%的源于具有 3 到 18 个碳原子  $\alpha$ -烯烃的单元。

32. 根据权利要求 29 所述的制备共聚物的方法，其特征在于所述共聚物包括源于所述共轭二烯的单元、源于乙烯的单元和摩尔含量大于或等于 10%的源于具有 3 到 18 个碳原子  $\alpha$ -烯烃的单元。

33. 根据权利要求 29 所述的制备共聚物的方法，其特征在于源于所述共轭二烯的单元以摩尔含量大于 40%的量存在于所述共聚物中。

34. 根据权利要求 28 所述的制备共聚物的方法，其特征在于源于所述一种或多种共轭二烯的单元具有大于 70%的反式-1,4 键的含量。

35. 根据权利要求 28 所述的制备共聚物的方法，其特征在于所述的辅助催化剂/有机金属络合物的摩尔比小于或等于 5，以使所述共聚物具有大于 30,000g/mol 的数均分子量  $M_n$ 。

36. 根据权利要求 35 所述的制备共聚物的方法，其特征在于所述的辅助催化剂/有机金属络合物的摩尔比小于或等于 2，以使所述共聚物具有大于 60,000g/mol 的数均分子量  $M_n$ 。

37. 一种至少一种共轭二烯与至少一种具有 3 到 18 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃

的共聚物，所述共聚物能够通过权利要求 28 至 36 任一项所述的方法获得，其特征在于它同时满足下列条件：

-所述共聚物的数均分子量大于 60,000 g / mol，

-所述共聚物包括摩尔含量大于 40%且小于或等于 90%的源于所述一种或多种共轭二烯的单元，和摩尔含量小于 60%且大于或等于 10%的源于所述一种或多种  $\alpha$ -烯烃的单元，

-源于所述一种或多种共轭二烯的所述单元具有大于 70%的反式-1,4 键含量，和

-所述共聚物没有环单元。

38. 根据权利要求 37 所述的至少一种共轭二烯与至少一种  $\alpha$ -烯烃的共聚物，其特征在于它包括摩尔含量大于 60%且小于或等于 80%的源于所述一种或多种共轭二烯的单元，和摩尔含量小于 40%且大于或等于 20%的源于所述一种或多种  $\alpha$ -烯烃的单元。

39. 根据权利要求 37 所述的至少一种共轭二烯与至少一种  $\alpha$ -烯烃的共聚物，其特征在于它是由共轭二烯和具有 3 到 18 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的共聚物组成的，其中所述共轭二烯是丁二烯或异戊二烯，所述  $\alpha$ -烯烃是丙烯、丁烯、己烯或辛烯。

40. 根据权利要求 37 所述的至少一种共轭二烯与至少一种  $\alpha$ -烯烃的共聚物，其特征在于它是由共轭二烯、乙烯和具有 3 到 18 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的三聚物组成的，其中所述共轭二烯是丁二烯或异戊二烯，所述  $\alpha$ -烯烃是丙烯、丁烯、己烯或辛烯。

41. 根据权利要求 37 至 40 任一项所述的至少一种共轭二烯与至少一种  $\alpha$ -烯烃的共聚物，其特征在于将每个源于所述一种或多种  $\alpha$ -烯烃的单元插入在源于所述或每个共轭二烯的两个单元之间的所述共聚物链中，以使整个所述共聚物单元显示出拟-交替种类的正规分布。

## 用于生产共轭二烯/单烯烃共聚物的催化体系和所述共聚物

本发明涉及一种可用于至少一种共轭二烯和至少一种单烯烃共聚的催化体系、一种制备这种催化体系的方法、一种包括使用所述催化体系制备至少一种共轭二烯与至少一种单烯烃的共聚物的方法、和上述共聚物。本发明尤其适用于具有 $\alpha$ -烯烃和/或乙烯的共轭二烯的共聚。

由于共轭二烯和单烯烃在过渡金属基齐格勒纳塔类催化体系方面显示出不同的配位指数，在很长时间内很难进行共轭二烯和单烯烃如 $\alpha$ -烯烃（即包括根据定义至少三个碳原子，不同于不是 $\alpha$ -烯烃的乙烯）的共聚。

自二十世纪七十年代以后，通过上述钒或钛基的催化体系制备共轭二烯如丁二烯或异戊二烯与 $\alpha$ -烯烃如丙烯的共聚物是已知的。可参考文献，例如，论文“Furukawa, J. in Alternating Copolymers, Cowie, J.M.G., ed.; Plenum Press : New York, 1985, 第 153 - 187 页”提到通过利用钒衍生物和铝化合物基的催化体系来获得这些共聚物。

这些催化体系的一个主要缺点是它们必须在极低的温度下(大约 $-70^{\circ}\text{C}$ )制备，而且它们需要使用同样低的 $-30^{\circ}\text{C}$ 到 $-50^{\circ}\text{C}$ 的共聚温度。对该共聚作用使用更高的温度会导致这些催化体系的失活作用和所获得共聚物分子量的减小。

为了获得显示出较高的分子量并具有改进的活性和交替度的更大控制性的丁二烯与丙烯的交替共聚物，德国专利说明书 DE-A-270 6118 教导使用包括钒的二烷氧基卤化物和三烷基铝的催化系统。

这个钒基的催化体系的一个主要缺点同样也是共聚必须在低温度下进行。

过去也生产过非交替的共轭二烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物，例如丁二烯/丙烯或丁二烯/乙烯/丙烯共聚物，在比室温高的温度下进行共聚。为此目的，

使用基于卤化三烷基铝和钒衍生物的均相催化体系(参见德国专利说明书 DE - A - 253 4496 和 DE - A - 200 1367, 它们涉及获得具有减少含量的反式 1,4 丁二烯单元的丁二烯/乙烯/丙烯三元共聚物)或一种钛和二氯化碳的衍生物(参见论文“ Furukawa, J. 等人, J. Polym.Sci.Polym. Chem.Ed.1973.11, 第 629 页”(它涉及获得无规共聚物), 或在卤化镁载体上  $TiCl_4$  基的催化体系(参见欧洲专利说明书 EP-A-171 025) 中的任何一个。

要注意到后者的载体催化体系具有两个缺点, 一方面, 在合成的共聚物中形成凝胶; 另一方面, 减少了插入丁二烯的摩尔量, 一般小于 15%。

已经尝试用均相催化体系制备丁二烯/乙烯/丙烯三元共聚物, 所述均相催化体系包括元素周期表 IV 族的且满足化学式  $Cp_2MX_2$  的常用  $AAAAACp_2MX_2$  (见国际专利说明书 WO-A-88/04672 和论文“ Galimberti 等人, Makromol. Chem. 1991. 192, 2591 页”)。

这些具有化学式  $Cp_2MX_2$  的催化体系的一个主要缺点是丁二烯显著限制活性并仅仅插入非常少的量。要注意到以这种方式获得的共聚物包括环状的单元(环戊烷单元)。

欧洲的专利说明书 EP-A-891 993 提供了一种用于具有 2 到 12 个碳原子的单烯烃和至少一种共轭二烯单体进行共聚的催化体系, 该体系包括如下组分(a)和至少一种选自下列组分(b)、(c)和(d)的化合物:

(a)满足下列任何一种化学式的过渡金属络合物:

$(Cp_1-Z-Y)MX^1X^2$  或者  $(Cp_1Cp_2-Z)MX^1X^2$ , 其中

M 是下列任何一种金属: Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、Sm、Ru,

每一个  $Cp_1$  和  $Cp_2$  是环戊二烯基、茛基或芴基基团,

Y 是包含氧、氮、磷或硫原子的配位体,

Z 代表 C、O、B、S、Ge、Si、Sn 或包含这些原子中任何一个的基团,

每个  $X^1$  和  $X^2$  代表是路易斯碱的阴离子或中性配位体;

(b)与(a)的金属 M 起反应形成离子配合物的化合物;

(c)有机铝化合物; 和

(d)铝氧烷;

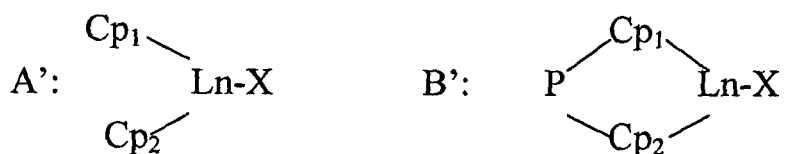
要注意到在这篇文献 EP-A-891 993 中获得的共聚物包括低摩尔量的插入共轭二烯（小于 10%），而且它们始终包括环状的单元（环戊烷和环丙烷类型的）。

具体地说，包括镧系元素络合物和使共轭二烯和  $\alpha$ -烯烃能够共聚的催化体系在文献中也有记录。Kaulbach 等人在 *Angew. Makromol. Chem.* 1995, 226, 101 页描述了用钹辛酸盐络合物共聚丁二烯/辛烯或十二烯。Visseaux M. 等人在 *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 2485 页中描述了使用镧系元素烯丙基络合物共聚  $\alpha$ -烯烃/共轭二烯（丁二烯或异戊二烯）。

后者的催化体系的一个主要缺点是插入的  $\alpha$ -烯烃的摩尔量总是比较低，少于 20%。

用卤代镧系元素络合物来共聚合乙烯和共轭二烯如丁二烯是公知的，所述配合物可以就地在聚合介质中通过辅助催化剂烷基化。因此，由本申请人申请的欧洲专利说明书 EP - A - 1 092 731 教导了为此使用的催化体系，所述催化体系包括：

- 一方面，由下列化学式之一表示的有机金属络合物：



其中 Ln 表示原子数从 57 到 71 范围的镧系元素金属，

其中 X 表示可以是氯、氟、溴或碘的卤素，

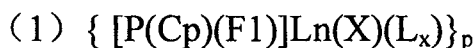
其中，在化学式 A' 中，两个配位体分子  $\text{Cp}_1$  和  $\text{Cp}_2$  与金属 Ln 连接，每个  $\text{Cp}_1$  和  $\text{Cp}_2$  包括取代或未取代的环戊二烯基或茱基基团，

其中，在化学式 B' 中，配位体分子连接到金属 Ln，所述配位体分子包括通过具有化学式  $\text{MR}_2$  的桥 P 连接彼此的两个取代或未取代的环戊二烯基或茱基基团  $\text{Cp}_1$  和  $\text{Cp}_2$ ，其中 M 是门捷列夫周期表 IVa 栏的元素，并且，其中 R 是一个包括 1 到 20 碳原子的烷基，和

- 另一方面，选自烷基镁、烷基锂、烷基铝、格利雅试剂和这些组分的混合物的辅助催化剂。

本发明的目的在于提供一种新的催化体系，其改善了上述缺陷，并且申请人意外地发现，可以使用包括下列组分的催化体系来实现这个目的：

(i) 一种用下列通式表示的有机金属络合物：



其中 Ln 表示原子序从 57 到 71 的镧系元素原子，与 Ln 连接的配位体分子包括环戊二烯基 Cp 和芴基 F1，它们每个独立地是取代的或未取代的并且彼此通过具有化学式 MR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> 的桥 P 连接，其中 M 是来自门捷列夫周期表 IVa 栏的元素，其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup>，可以是相同的或不同的，每一个表示具有 1 到 20 个碳原子的烷基或者环烷基或具有 6 到 20 个碳原子的苯基，

其中 X 表示卤原子，它可以是氯、氟、溴或碘；

其中 L 包括任选的络合分子如醚和任选地基本上较少络合的分子如甲苯；

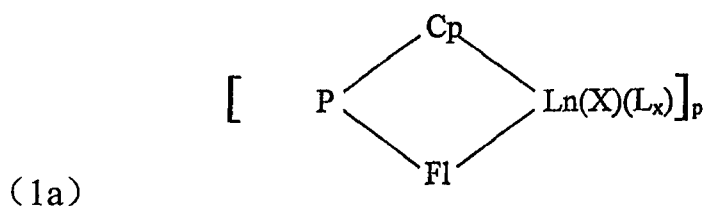
其中 p 是大于或等于 1 的自然整数，且 x 大于或等于 0；和

(ii) 辅助催化剂，属于烷基镁、烷基锂、烷基铝、格里雅试剂和这些组分的混合物；

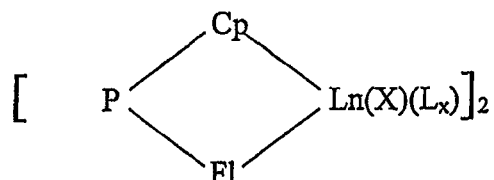
使用所述催化剂体系可以获得共轭二烯与至少一种单烯烃如  $\alpha$ -烯烃和/或乙烯的共聚物、更尤其至少一种共轭二烯与至少一种具有 3 到 18 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的共聚物，所述共聚物可以具有大于 30000 g/mol、或甚至大于 60000g/mol 的数均分子量并且它包括摩尔含量大于 40%的源于一种或多种所述共轭二烯的单元和摩尔含量大于或等于 10%的源于一种或多种所述  $\alpha$ -烯烃的单元。

注意到，可以将所述有机金属络合物在该聚合介质中就地通过所述辅助催化剂活化，它具有产生金属-碳键和纯化该聚合介质的两个作用。

所述有机金属络合物例如由下列化学式表示：



根据本发明的一个实施方案，所述有机金属络合物的  $p$  等于 2，而在这样的情况下它是由下列化学式表示的二聚物：



同样优选，所述环戊二烯基 Cp 和苄基 Fl 在上述化学式中均是未取代的，分别满足化学式  $\text{C}_5\text{H}_4$  和  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ 。

根据本发明对上述任一特征来说，同样优选，所述桥 P 满足化学式  $\text{SiR}^1\text{R}^2$ 。更优选， $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  各自独立地是烷基如甲基。

根据本发明对于上述任一特征来说，同样优选，所述有机金属络合物的镧系 Ln 是钪。

根据本发明对于上述任一特征来说，同样优选，所述辅助催化剂是烷基镁如丁基辛基镁、或烷基铝如二异丁基铝氢化物与烷基锂如丁基锂的混合物，它们基本上以化学计量的量存在于这混合物中。

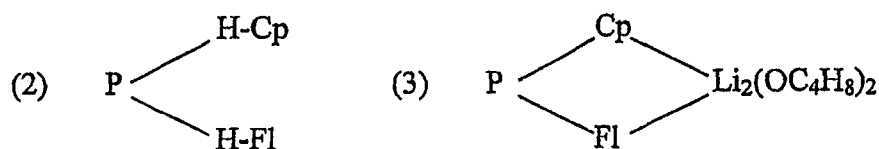
根据本发明对于上述任一特征来说，同样优选，(辅助催化剂/有机金属络合物)的摩尔比小于或等于 5，以使所述合成的共聚物可以具有大于 30,000 克/摩尔的数均分子量  $M_n$ 。

更优选，所述(辅助催化剂/有机金属络合物)摩尔比小于或等于 2，以使所述合成的共聚物可以具有大于 60,000 g/mol 的数均分子量  $M_n$ 。

一种制备根据本发明所述的催化剂体系的方法，所述方法包括：

a) 制备所述有机金属络合物，包括：

(1) 将烷基锂与用下式 (2) 表示的氢化配位体分子反应，以获得满足下式(3)的锂盐：



(ii) 在络合溶剂中使所述盐与具有化学式  $\text{LnX}_3$  的所述镧系元素无水三卤化合物反应，其中 X 是所述卤素。

(iii) 蒸发所述络合溶剂，然后在溶剂中抽提由 (ii) 获得的产品，该溶剂比在 (ii) 所用的溶剂基本上较少络合，然后任选地，

(iv) 结晶在 (iii) 中抽提的产品以获得完全没有所述络合溶剂的所述有机金属络合物，然后

b) 向在 a) 中制备的所述有机金属络合物中添加所述辅助催化剂。

优选，满足至少一个下列条件：

-用于 a) (i) 的所述烷基锂是丁基锂、和/或

-用于 a) (ii) 的所述络合溶剂是四氢呋喃，和/或

-用于 a) (iii) 的所述基本上较少络合的溶剂是庚烷（实质上非络合）或甲苯（“中等”络合）。

优选，该方法中所述环戊二烯基  $\text{Cp}$  和苄基  $\text{F1}$  都是未取代的，分别满足化学式  $\text{C}_5\text{H}_4$  和  $\text{C}_{13}\text{H}_8$ 。

对于任一上述特征来说，该方法中同样优选，所述桥 P 满足化学式  $\text{SiR}^1\text{R}^2$ 。

更优选，该方法中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  各自独立地是烷基，如甲基。

对于上述任一特征来说，该方法中同样优选，所述镧系元素 Ln 是钹。

对于上述任一特征来说，在该方法中同样优选，所述辅助催化剂是烷基镁如丁基辛基镁、或者烷基铝如二异丁基铝氢化物与烷基锂如丁基锂的混合物，它们以基本上化学计量的量存在于这混合物中。

对于任一上述特征来说，该方法中优选，所述(辅助催化剂的摩尔数/所述有机金属络合物的摩尔数) 的摩尔比小于或等于 5，该催化剂体系是有效的以使合成的共聚物可以具有大于 30,000 克/摩尔的数均分子量  $M_n$ 。

更优选，在该方法中所述(辅助催化剂/有机金属络合物)摩尔比小于或等于 2，该催化剂体系是有效的以使所述合成的共聚物可以具有大于 60,000 g/mol 的数均分子量  $M_n$ 。

本发明涉及一种制备至少一种共轭二烯与至少一种单烯烃的共聚

物的方法，包括在所述一种或多种共轭二烯和所述一种或多种单烯烃的存在下，在惰性烃溶剂中反应如先前定义的所述催化体系。

优选，在该方法中所述共聚物包括源于共轭二烯如丁二烯或异戊二烯的单元，和源于至少一种单烯烃的单元，所述单烯烃属于乙烯、 $\alpha$ -烯烃或乙烯基芳族化合物。

有利地，对任一个上述特征来说，在该方法中所述共聚物包括摩尔含量大于或等于 10%的源于具有 3 到 18 个碳原子  $\alpha$ -烯烃的单元，或者它包括源于乙烯的单元和摩尔含量大于或等于 10%的源于具有 3 到 18 个碳原子  $\alpha$ -烯烃的单元。

在后两个情况的任一个中，有利地，该方法中源于所述共轭二烯的单元在所述共聚物中的摩尔含量大于 40%、优选大于 50%。

有利地，对于任一个上述特征来说，该方法中源于所述一种或多种共轭二烯的单元具有大于 70%的反式-1,4 键含量。

有利地，对于任一个上述特征来说，该方法中所述（辅助催化剂/有机金属络合物）摩尔比小于或等于 5，以使共聚物的分子量  $M_n$  大于 30,000g/mol。

更有利地，该方法中所述（辅助催化剂/有机金属络合物）摩尔比小于或等于 2，以使共聚物的分子量  $M_n$  大于 60,000g/mol。

根据本发明，至少一种共轭二烯与至少一种具有 3 到 18 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃的共聚物能够通过如先前定义的共聚方法获得，并且根据本发明的这个共聚物优选同时满足下列条件：

- 所述共聚物的数均分子量大于 60,000 g / mol，
- 所述共聚物包括摩尔含量大于 40%且小于或等于 90%的、源于所述一种或多种共轭二烯的单元，和摩尔含量小于 60%且大于或等于 10%的、源于所述一种或多种  $\alpha$ -烯烃的单元，
- 源于所述一种或多种共轭二烯的所述单元具有大于 70%的反式-1,4 键含量，和
- 所述共聚物没有环状单元。

根据本发明一个有利的实施方案，对上述两个特征的任一个来说，

所述共聚物由共轭二烯如丁二烯或异戊二烯与具有 3 到 18 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃例如丙烯、丁烯、己烯或辛烯的共聚物组成。

更优选，根据本发明所述共聚物包括摩尔含量大于 60%且小于或等于 80%的源于所述一种或多种共轭二烯的单元，和摩尔含量小于 40%且大于或等于 20%的源于所述一种或多种  $\alpha$ -烯烃的单元。

根据本发明的一个有利的变化，所述共聚物由共轭二烯如丁二烯或异戊二烯，乙烯和具有 3 到 18 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃如丙烯、丁烯、己烯或辛烯的三元共聚物组成。

根据本发明另外的特征，所述共聚物中每个源于所述一种或多种  $\alpha$ -烯烃的单元插入在源于所述或每个共轭二烯的两个单元之间的所述共聚物链中，以致整个所述共聚物单元显示出几乎交替种类的正规分布（所属技术领域的专业人员亦称为“拟-交替”）。

在阅读与两个最后说明现有技术的比较实施例相比较的、本发明几个实施方案的下列说明的基础上，会很好地理解本发明的上述特征以及其它的特征，这些实施方案作为非限制的说明给出。

在氩的条件下进行所有下列实施例，并用 3Å 分子筛在氩气流下预先干燥溶剂。在  $\text{CaH}_2$  或  $\text{NaH}$  上干燥液体  $\alpha$ -烯烃和苯乙烯，然后蒸馏。

使用  $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 方法测定在这些实施例中获得的共聚物的微结构。可以使用“BRUKER DRX 400”光谱仪来达到这个目的，对  $^1\text{H}$  NMR 来说在 400 MHz 的频率下以及对  $^{13}\text{C}$  NMR 来说在 100.6 MHz 的频率下。为了说明这些方法，参考所附的附件。

通过 DSC（差示扫描量热法）使用“Setaram DSC 131”仪器测定玻璃化转变温度。使用的温度程序对应于 10°C/min 的速度从 -120°C 升温到 150°C。

通过尺寸排阻层析法使用下述仪器和分析条件测定分子量  $M_n$  和  $M_w$ （数均分子量和重均分子量）以及多分散指数（ $I_p = M_w / M_n$ ）。在下列实施例中所述的分子量值规定为聚苯乙烯当量。

仪器: Waters, 515 HPLC (泵)和 IR 410 (指示器)。

柱: 1“Waters Styragel HR 4E”柱+ 2“Waters Styragel HR 5E”柱。

温度:  $T(\text{柱}) = 45^\circ\text{C}$ ,  $T(\text{指示器}) = 40^\circ\text{C}$ 。

溶剂: THF。

洗提率: 1 ml / min。

标准物: 聚苯乙烯 (Mn: 580 到 3,150,000 克/摩尔)。

### 实施例 1:

#### 有机金属络合物 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{NdCl}(\text{OC}_4\text{H}_8)_x$ 的合成

- 配位体  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$  的合成:

根据描述在文献 (Alt 等人 Organomet. Chem. 1996, 509, 第 63-71 页) 中的操作方法来合成该配位体  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ , 其中 Me 表示甲基。

- 盐  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{Li}_2(\text{OC}_4\text{H}_8)_2$  的合成:

在室温下将 12.1 ml 的 1.6 M BuLi 加入到 2.8 g 配位体  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$  在 150 ml THF 中的溶液。将该溶液搅拌 4 h, 然后蒸发该 THF。将残余物在真空中干燥, 然后当冷却时用两份 50 ml 庚烷部分洗涤。离析黄色固体。用“BRUKER 300 MHz”光谱仪在下述范围进行这个固体的  $^1\text{H}$  NMR 分析, 所述范围是 THF-d<sub>8</sub>: $\delta$ (以 ppm 表示的化学位移) =:

- 7.85 (d, J 8 Hz, 2H, F1),
- 7.77 (d, J 8 Hz, 2H, F1),
- 6.79 (dd, J 8 Hz 和 7 Hz, 2H, F1),
- 6.44 (dd, J 8 Hz 和 7 Hz, 2H, F1),
- 6.15 (m, 2H, Cp),
- 5.83 (m, 2H, Cp),
- 3.62 (THF),
- 1.78 (THF),
- 0.67 (s, 6H, SiMe<sub>2</sub>)。

获得的盐的结构是  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{Li}_2(\text{OC}_4\text{H}_8)_2$ 。

- 有机金属络合物  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{NdCl}(\text{OC}_4\text{H}_8)_x$  的合成:

当在 50 ml THF 中回流时搅拌 0.58 g (2.3 mmol) 的  $\text{NdCl}_3$ 。将 0.82 g 盐  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{Li}_2(\text{OC}_4\text{H}_8)_2$  在 50 ml THF 中的溶液在 -20°C 下加入得到的悬浮液中。然后将形成的溶液在室温下搅拌 24 h。蒸发 THF, 然后将残余物收集在甲苯中。滤出盐 (LiCl), 然后通过蒸发甲苯

回收具有化学式 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{NdCl}(\text{OC}_4\text{H}_8)_x$ 的有机金属络合物。

### 实施例 2:

用实施例 1 的有机金属络合物和各种辅助催化剂共聚丁二烯与乙烯。

根据如下所述的操作方法，与乙烯均聚合的“对照”试验一起进行根据本发明的乙烯与丁二烯共聚的三个试验。

由 300 ml 甲苯、特定量  $x_c(\text{mg})$  的具有化学式  $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{NdCl}(\text{OC}_4\text{H}_8)_x$  的在实施例 1 中制备的有机金属络合物和根据本发明的辅助催化剂构成一溶液，然后将乙烯与丁二烯的混合物在氩气氛下连续引入反应器中，所述混合物具有摩尔分数  $y(\%)$  的丁二烯。将反应器的内压力维持在 4 巴，当分数  $y$  的丁二烯如此允许时。将聚合反应器的温度维持在  $80^\circ\text{C}$ 。

在反应时间  $t(\text{min})$  之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后在甲醇中沉淀获得该共聚物。在干燥后，获得质量  $m(\text{g})$  的共聚物，该共聚物包括根据摩尔分数  $z(\%)$  的源于丁二烯的单元。

所使用的辅助催化剂是具有下列摩尔比例的丁基辛基镁(以下缩写成“BOMAG”)或丁基锂(“BuLi”)与二异丁基铝氢化物(“DiBAH”)的混合物:

钕/BuLi/DiBAH=1/10/10, 钕/ BOMAG = 1/20 (即, 相对于钕, 20 摩尔当量的辅助催化剂)。

这四个聚合试验描述于下表 1 中。

表 1

试验	$x_c(\text{mg})$	辅助催化剂	$m(\text{g})$	$t(\text{min})$	$y(\%)$	$z(\%)$	插入的丁二烯 (摩尔含量)	
							% 1,2	% 反式-1,4
2-1	34	BuLi/DiBAH	3.4	70	—	—	—	—
2-2	45	BuLi/DiBAH	4.2	50	20	28	4	96
2-3	40	BuLi/DiBAH	5.0	120	40	48	4	96
2-4	30	BOMAG	6.5	60	20	26	3	97

这些结果表明在试验 2-2 至 2-4 中获得的乙烯/丁二烯共聚物包括摩尔分数  $z$  大于 20%的源于丁二烯的单元, 和源于丁二烯这些单元的反式 1,4 单元的摩尔含量大于 90%。

### 实施例 3:

#### 用实施例 1 的有机金属络合物和各种辅助催化剂共聚丁二烯与辛烯

##### 实施例 3-1

由 10 ml 甲苯、100 ml 辛烯、35 mg 在实施例 1 中制备的所述络合物和相对于钨 20 摩尔当量的辅助催化剂组成一溶液, 所述辅助催化剂由具有钨/BuLi/ DiBAH = 1/10/10 的“BuLi/DiBAH 混合物”组成, 然后将 25 ml 的丁二烯在氩气氛下连续引入反应器中。将聚合反应器的温度调节到 80°C。

在反应时间 7.5h 之后, 通过将反应器冷却并脱气终止聚合, 然后在甲醇中沉淀获得该共聚物。在 70°C 下降压干燥以后, 收率是 11.4 g。该聚合物的分子量  $M_n$  是 11470 g/mol ( $I_p$  指数= 1.7)。玻璃化转变温度是 -71.5°C。通过  $^{13}C$  和  $^1H$  NMR 分析共聚物的结果 (摩尔含量) 如下:

辛烯= 32.0 mol%和丁二烯= 68.0%, 其中:

1,2-丁二烯= 7.0%和 1,4-丁二烯= 93.0%, 96.0%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

##### 实施例 3-2

由 10 ml 甲苯、100 ml 辛烯、37 mg 在实施例 1 中制备的所述络合物和相对于钨 20 摩尔当量的“BOMAG”辅助催化剂组成一溶液, 然后将 25 ml 的丁二烯在氩气氛下连续引入反应器中。将聚合反应器的温度调节到 80°C。

在反应时间 15h 之后, 通过将反应器冷却并脱气终止聚合, 然后在甲醇中沉淀获得该共聚物。在 70°C 下降压干燥以后, 收率是 13.3 g。该聚合物的分子量  $M_n$  是 8960 g/mol ( $I_p$  指数= 1.8)。玻璃化转变温度是 -65.4°C。通过  $^{13}C$  和  $^1H$  NMR 分析共聚物的结果 (摩尔含量) 如

下:

辛烯= 29.4%和丁二烯= 70.6%，其中:

1,2-丁二烯= 16.3%和 1,4-丁二烯= 83.7%，97.5%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

### 实施例 3-3

由 10 ml 甲苯、100 ml 辛烯、37 mg 在实施例 1 中制备的所述络合物和相对于钨 5 摩尔当量的“BOMAG”辅助催化剂组成一溶液，然后将 25 ml 的丁二烯在氩气氛下连续引入反应器中。将聚合反应器的温度调节到 80°C。

在反应时间 15h 之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后通过 在 甲醇 中 沉淀 获得 该 共聚物。在 70°C 下降压干燥以后，收率是 13.1 g。该聚合物的分子量 Mn 是 30650 g/mol (Ip 指数= 2.3)。玻璃化转变温度是 -69.0°C。通过  $^{13}\text{C}$  和  $^1\text{H}$  NMR 分析共聚物的结果 (摩尔含量) 如下:

辛烯= 28.8%和丁二烯= 71.2%，其中:

1,2-丁二烯= 10.3%和 1,4-丁二烯= 89.7%，96.6%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

### 实施例 3-4

由 10 ml 甲苯、100 ml 辛烯、33 mg 在实施例 1 中制备的所述络合物和相对于钨 2 摩尔当量的“BOMAG”辅助催化剂组成一溶液，然后将 25 ml 的丁二烯在氩气氛下连续引入反应器中。将聚合反应器的温度调节到 80°C。

在反应时间 15h 之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后通过 在 甲醇 中 沉淀 获得 该 共聚物。在 70°C 下降压干燥以后，收率是 6.8 g。该聚合物的分子量 Mn 是 67350 g/mol (Ip 指数= 1.9)。玻璃化转变温度是 -69.6°C。通过  $^{13}\text{C}$  和  $^1\text{H}$  NMR 分析共聚物的结果 (摩尔含量) 如下:

辛烯= 26.2%和丁二烯= 73.8%，其中:

1,2-丁二烯= 10.1%和 1,4-丁二烯= 89.9%，93.8%的 1,4-丁二烯是反

式-1,4。

### 实施例 3-5

由 200 ml 甲苯、50 ml 辛烯、30 mg 在实施例 1 中制备的所述络合物和相对于钨 20 摩尔当量的“BOMAG”辅助催化剂组成一溶液，然后将 30 ml 的丁二烯在氩气氛下连续引入反应器中。将聚合反应器的温度调节到 80℃。

在反应时间 22h 之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后在甲醇中沉淀获得该共聚物。在降压和 70℃ 下干燥以后，收率是 7.6 g。该聚合物的分子量  $M_n$  是 7120 g/mol ( $I_p$  指数= 2.0)。玻璃化转变温度是 -64℃。通过  $^{13}C$  和  $^1H$  NMR 分析共聚物的结果（摩尔含量）如下：

辛烯=13.7%和丁二烯= 86.3%，其中：

1,2-丁二烯= 24.7%和 1,4-丁二烯= 75.3%，95.2%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

从这些试验 3-1 到 3-5 中获得的结果表明，获得的共聚物具有 10 到 60%摩尔含量的源于辛烯的单元和 90 到 40%的摩尔含量的源于丁二烯的单元。

注意到，这些共聚物源于丁二烯的单元具有总是大于 70%的反式-1,4 单元摩尔含量。

此外注意到，由于使用非常低的（辅助催化剂/有机金属络合物）摩尔比（这些试验 3-3 和 3-4 中比值分别等于 5 和 2），试验 3-3 和 3-4 有利地产生相对高分子量  $M_n$ （分别大于 30000 和 60000 克/摩尔）的辛烯/丁二烯共聚物。

### 实施例 4:

#### 用实施例 1 的有机金属络合物和辅助催化剂共聚丁二烯和己烯

由 10 ml 甲苯、100 ml 己烯、39 mg 在实施例 1 中制备的所述络合物和相对于钨 20 摩尔当量的辅助催化剂组成一溶液，所述辅助催化剂由具有钨/BuLi/ DiBAH = 1/10/10 的“BuLi/DiBAH 混合物”组成，然后将 25 ml 的丁二烯在氩气氛下连续引入反应器中。将聚合反应器的温度调节

到80℃。

在反应时间 17h 之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后通过甲醇中沉淀获得该共聚物。在 70℃下降压干燥以后，收率是 18.9 g。该聚合物的分子量 Mn 是 17500 g/mol (Ip 指数= 1.9)。玻璃化转变温度是-68.7℃。通过  $^{13}\text{C}$  和  $^1\text{H}$  NMR 分析共聚物的结果（摩尔含量）如下：

己烯= 29.8%和丁二烯= 70.2%，其中：

1,2-丁二烯= 7.5%和 1,4-丁二烯= 92.5%，95.0%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

#### 实施例 5:

##### 使用实施例 1 的有机金属络合物和辅助催化剂共聚丁二烯和丁烯

由100 ml甲苯、37 mg在实施例1中制备的所述络合物和相对于钕20摩尔当量的辅助催化剂组成一溶液，所述辅助催化剂由具有钕/BuLi/DiBAH = 1/10/10的“BuLi/DiBAH混合物”组成，然后将25 ml的丁二烯和25ml的丁烯在氩气氛下连续引入反应器中。将聚合反应器的温度调节到80℃。

在反应时间 18h 之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后通过甲醇中沉淀获得该共聚物。在 70℃下降压干燥以后，收率是 10.7 g。该共聚物的分子量 Mn 是 13200 g/mol (Ip 指数= 1.9)。玻璃化转变温度是-74.6℃。通过  $^{13}\text{C}$  和  $^1\text{H}$  NMR 分析共聚物的结果（摩尔含量）如下：

丁烯= 18.6%和丁二烯= 81.4%，其中：

1,2-丁二烯= 9.6%和 1,4-丁二烯= 90.4%，95.0%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

#### 实施例 6:

##### 使用实施例 1 的有机金属络合物和辅助催化剂共聚丁二烯和十六碳烯

由10 ml甲苯、100 ml十六碳烯、32 mg在实施例1中制备的所述络合物和相对于钕20摩尔当量的辅助催化剂组成一溶液，所述辅助催化剂由具有钕/BuLi/DiBAH = 1/10/10的“BuLi/DiBAH混合物”组成，然后

将25 ml的丁二烯在氩气氛下连续引入反应器中。将聚合反应器的温度调节到80°C。

在反应时间 7h 之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后在甲醇中沉淀获得该共聚物。在降压且在 70°C 下干燥和蒸馏任何剩余的十六碳烯以后，收率是 9.9 g。该共聚物的分子量 Mn 是 21530 g/mol (Ip 指数= 1.8)。由于非常宽的熔化范围(Tf(最高峰值) = -9°C)，不能测定玻璃化转变温度。通过 <sup>13</sup>C 和 <sup>1</sup>H NMR 分析共聚物的结果（摩尔含量）如下：

十六碳烯= 21.8%和丁二烯= 78.2%，其中：

1,2-丁二烯= 10.2%和 1,4-丁二烯= 89.8%，93.8%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

#### 实施例 7:

##### 使用实施例 1 的有机金属络合物和辅助催化剂共聚丁二烯和丙烯

由450 ml甲苯、25 mg在实施例1中制备的所述络合物和相对于钕20摩尔当量的辅助催化剂组成一溶液，所述辅助催化剂由具有钕/BuLi/DiBAH = 1/10/10的“BuLi/DiBAH混合物”组成，在反应器中在氩气氛下与适当量的丙烯一起连续引入30 ml丁二烯以便当T = 80°C时获得总压P = 7巴。

在反应时间15h之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后在甲醇中沉淀获得该共聚物。在70°C下降压干燥以后，收率是7.3 g。该共聚物的分子量Mn是9120 g/mol (Ip指数= 2.0)。玻璃化转变温度是-75.3°C。通过<sup>13</sup>C和<sup>1</sup>H NMR分析共聚物的结果（摩尔含量）如下：

丙烯= 35.8%和丁二烯= 64.2%，其中：

1,2-丁二烯= 6.1%和 1,4-丁二烯= 93.9%，97.4%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

#### 实施例 8:

##### 使用实施例 1 的有机金属络合物和辅助催化剂共聚丁二烯和苯乙烯

由50 ml甲苯、50 ml苯乙烯、30 mg在实施例1中制备的所述络合物和相对于钕20摩尔当量的“BOMAG”辅助催化剂组成一溶液，然后将25

ml的丁二烯在氩气氛下连续引入反应器中。将聚合反应器的温度调节到80℃。

在反应时间 14h 之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后通过甲醇中沉淀获得该共聚物。在降压且 70℃下干燥以后，收率是 46.4 g。该共聚物的分子量 Mn 是 25900 g/mol (Ip 指数= 2.0)。玻璃化转变温度是+16℃)。通过  $^{13}\text{C}$  和  $^1\text{H}$  NMR 分析共聚物的结果（摩尔含量）如下：

苯乙烯= 57%和丁二烯= 43%，其中：

1,4-丁二烯= 100%，100%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

#### 实施例 9:

使用实施例 1 的有机金属络合物和辅助催化剂三聚丁二烯、乙烯和辛烯

由10 ml甲苯、100 ml辛烯、37 mg在实施例1中制备的所述络合物和相对于钨20摩尔当量的辅助催化剂组成一溶液，所述辅助催化剂由具有钨/BuLi/ DiBAH = 1/10/10的“BuLi/DiBAH混合物”组成，在反应器中在氩气氛下连续引入25 ml丁二烯和最后一定量的乙烯以便当T =80℃时获得总压P = 4.5巴。反应器内的压力随后保持在4.5巴。

在反应时间 3.5h 之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后通过甲醇中沉淀获得该三聚物。在 70℃下干降压燥以后，收率是 25.7 g。该三聚物的分子量 Mn 是 13300 g/mol (Ip 指数= 2.9)。玻璃化转变温度是-78℃。通过  $^{13}\text{C}$  和  $^1\text{H}$  NMR 分析共聚物的结果（摩尔含量）如下：

辛烯= 14.4%，乙烯= 28.8%，和丁二烯=56.9%，其中：

1,2-丁二烯= 5.7%和 1,4-丁二烯= 94.3%，99.3%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

比较实施例 10:使用已知的有机金属络合物和辅助催化剂共聚丁二烯/己烯和三聚乙烯/丁二烯/己烯。

使用的催化体系是上述专利说明书 EP-A-1092731 所描述的、可用于乙烯和丁二烯共聚的催化体系的一种。

这种催化体系包括具有化学式 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_3)_2]\text{NdCl}$ 的有机金属络合物和 BuLi/DiBAH 辅助催化剂，其中 Me 表示甲基。

注意到，这个有机金属络合物包括两个取代的环戊二烯基，不同于根据本发明的分别包括一个环戊二烯基和一个苈基的有机金属络合物。

#### 实施例 10-1（丁二烯/己烯的共聚）

由 10 ml 甲苯、100 ml 己烯、42.3mg 具有化学式 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_3)_2]\text{NdCl}$ 的已知络合物和相对于钕20摩尔当量的辅助催化剂组成一溶液，所述辅助催化剂由具有钕/BuLi/ DiBAH = 1/10/10的“BuLi/DiBAH”混合物组成，在反应器中在氩气氛下连续引入30 ml 的丁二烯。将聚合反应器的温度调节到80℃。

在 28h 的反应时间之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后通过甲醇中沉淀获得该共聚物。在 70℃下降压干燥以后，收率是 5.0 g。该共聚物的分子量 Mn 是 5900 g/mol (Ip 指数= 2.5)。通过  $^{13}\text{C}$  和  $^1\text{H}$  NMR 分析共聚物的结果（摩尔含量）如下：

己烯= 11.6%，和丁二烯=88.4%其中：

1,2-丁二烯= 5.3%和 1,4-丁二烯= 94.7%，94.5%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

注意到，根据本发明实施例 4（使用根据实施例 1 的有机金属络合物）获得的丁二烯/己烯共聚物具有非常高摩尔含量的源于己烯的单元（29.8%，与这个实施例 10-1 中仅仅 11.6%相比），并且实施例 4 的共聚收率（18.9 g）大大高于这个比较实施例 10-1。

#### 实施例 10-2（乙烯/丁二烯/己烯的三聚合）

由 10 ml 甲苯、100 ml 己烯、33mg 具有化学式 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_3)_2]\text{NdCl}$ 的已知络合物和相对于钕20摩尔当量的辅助催化剂组成一溶液，所述辅助催化剂由具有钕/BuLi/ DiBAH = 1/10/10的“BuLi/DiBAH”混合物组成，在反应器中在氩气氛下连续引入一定量的丁二烯/乙烯混合物（包含20mol%的丁二烯）以便当温度 $T=80^\circ\text{C}$ 时获

得反应器的总压 $P=4$ 巴。然后将反应器的内压维持在4巴。

在反应时间2h之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后在甲醇中沉淀获得该三聚物。在70°C下降压干燥以后，收率是6.4 g。该三聚物的分子量 $M_n$ 是2600 g/mol ( $I_p$ 指数= 1.5)。通过 $^{13}C$ 和 $^1H$  NMR分析共聚物的结果（摩尔含量）如下：

己烯= 0.8%， 乙烯=76.0%和丁二烯= 23.2%， 其中：

1,2-丁二烯= 1.4%和 1,4-丁二烯= 98.6%， 100%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

注意到，源于己烯的单元的摩尔含量是很低的，小于1%。

### 比较实施例 11：使用另一个已知的有机金属络合物和辅助催化剂共聚丁二烯/己烯

使用的催化体系是上述专利说明书 EP-A-1092731 所描述的、可用于乙烯和丁二烯共聚的催化体系的一种。

这个催化体系包括具有化学式 $[Me_2Si(C_{13}H_8)_2]NdCl$ 的有机金属络合物，其中 Me 表示甲基，和 BuLi / DiBAH 辅助催化剂。

注意到，这个有机金属络合物包括两个苄基，不同于根据本发明的有机金属络合物。

由10 ml 甲苯、100 ml 己烯、28mg 具有化学式 $[Me_2Si(C_{13}H_8)_2]NdCl$ 的已知络合物和相对于钕20摩尔当量的辅助催化剂组成一溶液，所述辅助催化剂由具有钕/BuLi/ DiBAH = 1/10/10的“BuLi/DiBAH”混合物组成，在反应器中在氩气氛下连续引入25ml 丁二烯。将聚合反应器的温度调节到80°C。

在 18h 的反应时间之后，通过将反应器冷却并脱气终止聚合，然后在甲醇中沉淀获得该共聚物。在 70°C 下降压干燥以后，收率是 0.5 g。获得两部分共聚物（非常低的收率），一个具有低分子量 $M_n$  (1830 g/mol,  $I_p = 1.3$ ) 和另一个具有高分子量 (91160 g/mol,  $I_p=1.75$ )。通过 $^{13}C$  和  $^1H$  NMR 分析共聚物的结果（摩尔含量）如下：

己烯= 1.8%， 和丁二烯=98.2%， 其中：

1,2-丁二烯= 12.8%和 1,4-丁二烯= 87.2%， 68.6%的 1,4-丁二烯是反式-1,4。

注意到,根据本发明实施例 4 (使用根据实施例 1 的有机金属络合物)获得的丁二烯/己烯共聚物具有高得多摩尔含量的源于己烯的单元 (29.8%, 与这个实施例 11 中仅仅 1.8%相比), 并且实施例 4 的共聚收率 (18.9 g) 大大高于这个比较实施例 11。

## 附件

### $\alpha$ 烯烃和丁二烯共聚物的 $^{13}\text{C}$ NMR 和 $^1\text{H}$ NMR 分析

用来进行这些分析的仪器是 Bruker DRX 400 光谱仪, 分析质子在 400 MHz 的频率下操作和分析碳在 100.6 MHz 的频率下操作。分析溶剂是氘化的四氯乙烯(TCE)和苯( $\text{C}_6\text{D}_6$ )的混合物。在 90°C 的温度下记录该光谱。

#### 1) 通过 $^1\text{H}$ NMR 分析共聚物

$\alpha$ -烯烃和丁二烯共聚物的  $^1\text{H}$  NMR 光谱分析显示了该共聚物的组分 (丁二烯和  $\alpha$  烯烃的含量) 以及在丁二烯的 1,2 和 1,4 插入物之间的比值而没有区别 1,4-反式和 1,4-顺式插入物。

光谱被分成与属于  $\alpha$ -烯烃 (称为 **O1**)、以 1,2 (**V**) 或以 1,4 (**L**) (参见表 1) 插入的丁二烯的各种质子不同特性谱线对应的 5 个区域 ( $\text{S}_0\text{-S}_4$ )。

在表 1 中定义的不同区域的积分使我们能够非常迅速发现丁二烯的总量 ( $\text{B} = \text{L} + \text{V}$ ) 和 1,2 / 1,4 比值:

$$- \text{S}_3 = 2\text{V} \text{ 即 } \text{V} = \text{S}_3/2$$

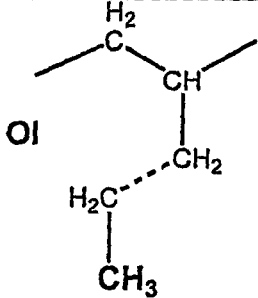
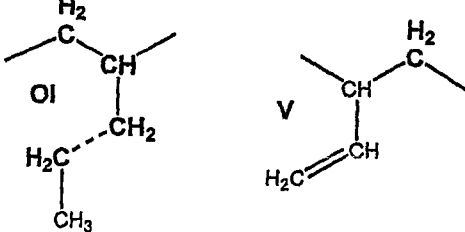
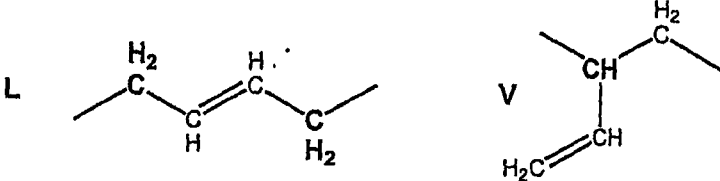
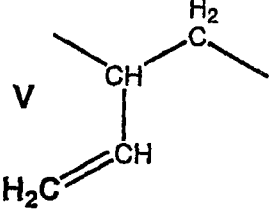
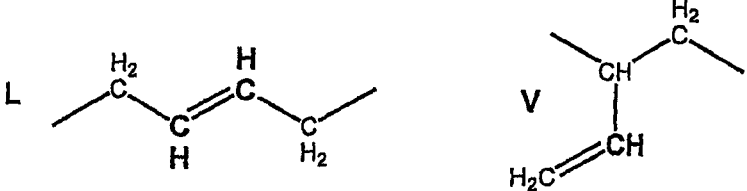
$$- \text{S}_4 = 2\text{L} + \text{V} \text{ 即 } \text{L} = (\text{S}_4 - \text{S}_3)/2, \text{ 因此}$$

$$\boxed{\text{B} = \text{S}_3/4 + \text{S}_4/2} \text{ (丁二烯的总量)}$$

$$\boxed{\text{V}/(\text{V}+\text{L}) = (\text{S}_3/2)/(\text{S}_3/4 + \text{S}_4/2)} \text{ (以 1,2 插入的丁二烯含量)}$$

通过  $^1\text{H}$  NMR 获得了分别涉及己烯-丁二烯和十六碳烯-丁二烯共聚物的两个光谱, 这两个共聚物的每个是使用实施例 1 中制备的具有化学式  $[(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)] \text{NdCl}(\text{OC}_4\text{H}_8)_x$  的有机金属络合物和辅助催化剂合成的, 所述辅助催化剂是由具有钕/ $\text{BuLi}/\text{DiBAH} = 1/10/10$  的“ $\text{BuLi}/\text{DiBAH}$ ”混合物组成的。下表 1 提供了在这些光谱上的谱线分配的细节。

表 1:

区域 ( $\delta$ (ppm) ) (质子数)	分配
S <sub>0</sub> (0.5-1ppm) 3H(OI)	
S <sub>1</sub> (1-1.65ppm) (2n-3) H(OI)+2H(V)	
S <sub>2</sub> (1.65-2.65ppm) 4H(L)+1H(V)	
S <sub>3</sub> (4.65-5.06ppm) 2H(V)	
S <sub>4</sub> (5.06-6.4ppm) 2H(L)+1H(V)	

为了获得共聚物中  $\alpha$ -烯烃的总量, 理论上使用两个区域 S<sub>0</sub> 或 S<sub>1</sub> 中的一个是不够的但是可以出现各种情况。

首先, 当共聚物的摩尔质量低时, 在 S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> 区域中发现了饱和的(丁基、辛基或异丁基)链端的特性谱线, 这是指这区域不再表示  $\alpha$ -烯烃插入率的特征。在这种情况下, 不得不根据共聚物的 <sup>13</sup>C NMR 测定插入

率。

就长的烯烃来说或当  $\alpha$ -烯烃的含量不是很高时，用于直接测定  $\alpha$ -烯烃含量的  $S_0$  谱线是太微弱的，应该换为使用  $S_1$  谱线或两个谱线 ( $S_0+S_1$ )。

最后，有时候， $S_0$ 、 $S_1$  和  $S_2$  表面面积的分辨率是差的，这样使它们不能分别积分，因此根据这些表面面积的总值测定  $\alpha$ -烯烃的插入率。

因此必须指出各种情况之间的区别。调节每个计算以适应一些上述情况，可以使用不同的方法证实获得的结果：

— 第一种情况:单独使用  $S_0$  (比较高的摩尔质量)

-  $S_0=3O_1$  因此:

$O_1 = S_0/3$  ( $\alpha$ -烯烃的量)

第二种情况:单独使用  $S_1$  (就长烯烃来说)

-  $S_1 = (2n-3)O_1 + 2V = (2n-3)O_1 + S_3$  ( $\alpha$ -烯烃的碳数量  $n$ )

$O_1 = (S_1 - S_3)/(2n-3)$  ( $\alpha$ -烯烃的量)

第三种情况:使用 ( $S_0+S_1$ )，因为  $S_0$  不可靠 (低  $\alpha$ -烯烃含量或长烯烃) 或  $S_0$  和  $S_1$  不充分地分解。

-  $(S_0 + S_1) = 3O_1 + (2n-3)O_1 + S_3 = 2nO_1 + S_3$

$O_1 = (S_0 + S_1 - S_3) / 2n$  ( $\alpha$ -烯烃的量)

第四种情况:使用 ( $S_1+S_2$ )，因为  $S_1$  和  $S_2$  不充分地分解。

-  $(S_1 + S_2) = (2n-3)O_1 + S_3 + 2S_4 - S_3/2 = (2n-3)O_1 + 2S_4 + S_3/2$

$O_1 = (S_1 + S_2 - 2S_4 - S_3/2) / (2n-3)$  ( $\alpha$ -烯烃的量)

第五种情况:使用 ( $S_0+S_1+S_2$ )

-  $(S_0 + S_1 + S_2) = 2nO_1 + S_3/2 + 2S_4$

$O_1 = ((S_0 + S_1 + S_2) - S_3/2 - 2S_4) / 2n$  ( $\alpha$ -烯烃的量)

根据以上计算的丁二烯和  $\alpha$ -烯烃的量可以轻易地推导出共聚物组分。

## 2)通过 $^{13}\text{C}$ NMR 分析共聚物:

共聚物的  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱分析使更确切地确定该共聚物的微结构成为可能。根据通过 NMR 分析的这个微结构 (即, 量化"单体的"单元的各种键序列, 也就是丁二烯二联体或三联体, 具体地说 1,2/1,4 -顺式丁二烯和 1,4 -反式-和-烯), 有可能显示共聚物的组分和丁二烯的 1,4

插入的顺式/反式比率。对每个  $\alpha$ -烯烃来说这个分析是特定的。

我们决定通过陈述整个方法来提供己烯-丁二烯共聚物的  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱分析的详细说明，在该方法中分配光谱的不同谱线然后量化该共聚物的组成。对所有其它的  $\alpha$ -烯烃来说，描述是简短的，但是使用的方法与用于己烯的方法是相同的。

我们也仅仅满足分析脂肪族的碳区域(高磁场)而没有注意烯烃碳区域(低磁场)，因为后者没有提供附加信息。

在本节中研究的所有共聚物具有较高的摩尔质量，这可能避免具有由对应于链端的峰值破坏的  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱。

### 2.1)己烯-丁二烯共聚物:

使用  $^{13}\text{C}$  NMR 来获得己烯-丁二烯共聚物的光谱，该己烯-丁二烯共聚物是使用在实施例 1 中制备的具有化学式的  $[(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{NdCl}(\text{OC}_4\text{H}_8)_x$  的有机金属络合物和辅助催化剂合成的，所述辅助催化剂是由具有钕/BuLi/DiBAH = 1/10/10 的“BuLi / DiBAH”混合物组成的。

在分别在丁二烯-丁二烯键中(如在聚丁二烯中)以 1,4 -顺式和 1,4 -反式位置插入的丁二烯双键  $\alpha$  位置中，在 27.83(谱线 4)和 33.10 ppm (谱线 8)处， $(\text{CH}_2)$ 碳的特性谱线立即是明显的。在聚丁二烯中以 1,2 位插入的丁二烯的特性谱线在 34.5 和 38.4 ppm 也以低含量存在。

另一方面，没有己烯-己烯键的特征信号(在 41.17 ppm  $(\text{CH}_2)$  处没有谱线，它是聚己烯中 HH 键的特征)。

因此其它未经确认的信号必须符合己烯-丁二烯(HB)键，其中己烯是单独的(BHB)。因此分析由这个催化剂得到的乙烯-丁二烯共聚物表明该丁二烯基本上是以 1,4 -反式位置插入的。因此，我们可以期待易于发现在丁二烯和  $\alpha$ -烯烃中的这类插入。

因此我们找到 1,4 -反式丁二烯/己烯/ 1,4 -反式丁二烯(THT)键的特性谱线。为此，我们将己烯-乙烯共聚物 EHE 键的化学位移用作起点，其中由于反式双键(T)的影响我们对它应用了增量，在试验室中测定了乙烯-丁二烯共聚物的化学位移：

$(\alpha(\text{反式}) = +2.84; \beta(\text{反式}) = 0; \gamma(\text{反式}) = -0.5; \delta(\text{反式}) = -0.15$  和  $\epsilon(\text{反式}) = -0.04$  ppm).

通过下图 A 和表 2 说明这个方法。确定八个新信号(该光谱的谱线 1、2、5、6、9-12) 是不可能的, 它们是 THT 键(表 2)的特征。

图表 A: 从 EHE 键到 THT 键的变化(使用的注解)

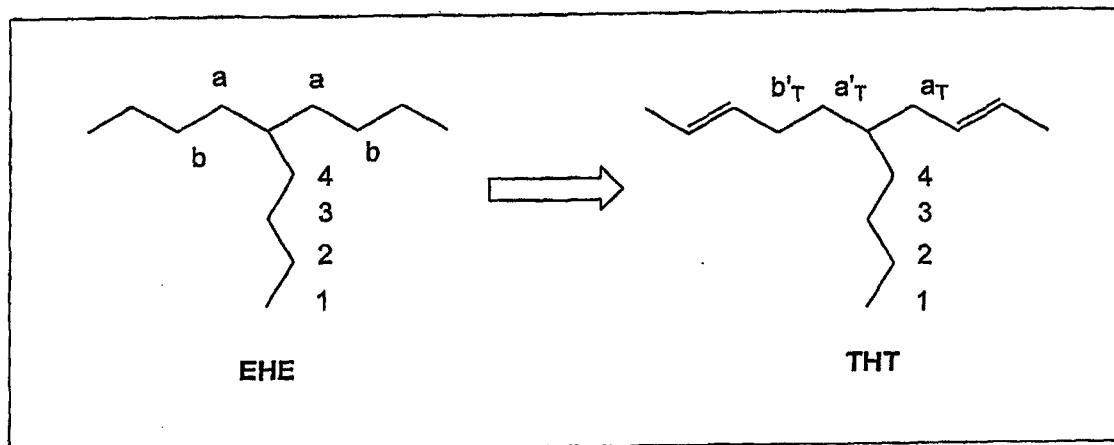


表 2: 计算和观测 THT 键特性谱线的化学位移

碳	$\delta(\text{EHE})_{\text{exp.}}$	增量	计算的 $\delta(\text{THT})$	观测的 $\delta(\text{THT})$	$\Delta\delta$
$a_T$	34.48 (a)	$\alpha+\delta$	37.17	37.25	+0.08
$a'_T$	34.48 (a)	$\beta+\gamma$	33.98	34.20	+0.22
$b'_T$	27.30 (b)	$\alpha+\delta$	29.99	30.32	+0.33
CH	38.11 (CH)	$\beta+\gamma$	37.61	37.89	+0.28
1	14.16(1)	-	14.16	14.11	-0.05
2	23.46 (2)	$\epsilon$	23.42	23.33	-0.09
3	29.54 (3)	$\delta+\epsilon$	29.35	29.41	+0.06
4	34.09 (4)	$\delta+\gamma$	33.44	33.61	+0.21

因此已经分配了己烯-丁二烯共聚物光谱的所有主要信号。同样将两个其它较少的强谱线(谱线 3 和 7)确定为是 BHB 键特有的, 在 BHB 键中丁二烯以 1,4-顺式(C)插入。

在这种情况下, 仅仅碳 a 或 b 受到丁二烯插入方式的影响, 无论双键是顺式或反式的, 其它的碳具有同样的移动。事实上, 通常可以接受除了在反式双键  $\alpha$  位置中的碳之外由于顺式和反式影响的增量是相同的。

根据通过扣除在聚丁二烯中顺式和反式双键  $\alpha$  位置的  $\text{CH}_2$  之间的观测差异 ( $\Delta\delta=5.15$  ppm) 对 THT 的测定, 获得与顺式双键(C)邻接的

碳的化学位移。

下表 3 显示了己烯-丁二烯共聚物的碳的全部化学位移(根据光谱)。

表 3:己烯-丁二烯共聚物的碳的化学位移  
(参见上述用于注解的图表 A)

光谱 no.	碳的类型	受影响的二联体	$\delta$ ppm
12	CH(H)	(T 或 C) <u>H</u>	37.89
11	$a_T$	<u>H</u> T	37.25
10	$a'_c + a'_T$	(T 或 C) <u>H</u>	34.20
9	H4	-	33.61
8	$\alpha_T$	2 <u>T</u> (T 或 C)	33.10
7	$a_c$	<u>H</u> C	32.12
6	$b'_T$	<u>T</u> H	30.32
5	H3	-	29.41
4	$a_c$	2 <u>C</u> (T 或 C)	27.83
3	$b'_c$	<u>C</u> H	25.11
2	H2	-	23.33
1	H1	-	14.11

通过使用碳 H3 (谱线 5)、H4 (谱线 9)或  $a'$  (谱线 10)量化己烯单元, 它们的积分比其它的谱线更可靠 (H1, H2 :没有完全衰减因为在支化端; 不同的 CH:NOE...)

因此:

$$\boxed{H = A_5 = A_9 = A_{10} \text{ (或这三个的平均数)}}$$

至于丁二烯, 必须指出在 1,4 -顺式(C)和 1,4 -反式(T)插入之间的不同。考虑到在该双键  $\alpha$  位置的所有碳导致:

$-2T = 2T(C \text{ 或 } T) + TH = 2T(C \text{ 或 } T) + \vec{TH} + \vec{HT}$  (在丁二烯-丁二烯和丁二烯-己烯二联体中 T 的  $\alpha$  位置中的碳),

$-2C = 2C(C \text{ 或 } T) + CH = 2C(C \text{ 或 } T) + \vec{CH} + \vec{HC}$  (在 C 位置中的碳).

在分配谱线 (参见上表 3) 之后, 这导致:

$$-2T(C \text{ 或 } T) = A_8, \vec{TH} + \vec{HT} = "b'_T + a_T" = A_6 + A_{11}$$

$$- 2C(\text{或 } T) = A_4, \vec{CH} + \vec{HC} = "b'_C + a_C" = A_3 + A_7$$

因此,

$$2T = A_8 + A_6 + A_{11} \text{ 和 } 2C = A_4 + A_3 + A_7$$

$$\text{和 } 2(T+C) = 2L = A_3 + A_4 + A_6 + A_7 + A_8 + A_{11}$$

因此我们可以测定在共聚物中己烯的插入率和丁二烯插入的立体化学性质:

- 己烯含量:

$H/(H+L) = 2A_{10}/(2A_{10} + A_3 + A_4 + A_6 + A_7 + A_8 + A_{11})$  (L = 1,4 丁二烯), 考虑到根据  $^1H$  NMR 测定的在 1,2 位置中丁二烯的  $\tau$  插入率必须将它校正, 变为:

$$H/(H+B) = 2A_{10}/(2A_{10} + (1/(1-\tau))(A_3 + A_4 + A_6 + A_7 + A_8 + A_{11}))$$

$$(= H/(H+L+V) = H/(H + (1/(1-\tau))L) )$$

- 丁二烯 1,4 插入:

$$\text{-在共聚物中顺式/顺式+反式比值} = (A_4 + A_3 + A_7) / (A_3 + A_4 + A_6 + A_7 + A_8 + A_{11})$$

$$\text{-在丁二烯-丁二烯二联体中顺式/顺式+反式的比值} = A_4 / (A_4 + A_8)$$

$$\text{-在丁二烯-己烯二联体中顺式/顺式+反式比值} = (A_3 + A_7) / (A_3 + A_6 + A_7 + A_{11})$$

## 2.2) 丙烯-丁二烯共聚物:

使用  $^{13}C$  NMR 来获得丙烯-丁二烯共聚物的光谱, 该丙烯-丁二烯共聚物是实施例 1 中制备的具有化学式的  $[(Me_2Si(C_3H_4)(C_{13}H_8)]NdCl(OC_4H_8)_x$  的有机金属络合物和辅助催化剂合成的, 所述辅助催化剂是由具有钕/BuLi/DiBAH = 1/10/10 的“BuLi / DiBAH”混合物组成的。

我们使用如上所述同样的方法来分配不同的谱线(参见下表 4)。观察到没有丙烯单元键, 丙烯单元在两个丁二烯单元之间总是孤立的。

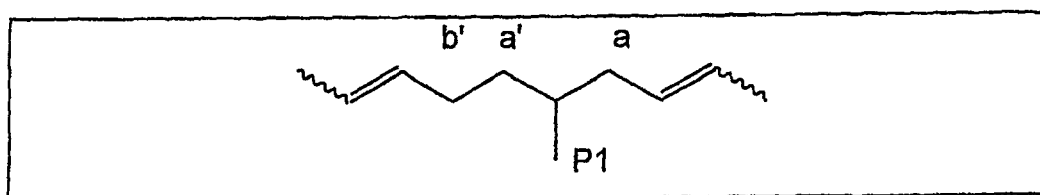
在下图表 B 中显示注解。

表 4

谱线 no.	碳的类型	$\delta$ ppm	受影响的二联体
7	$a_T$	40.29	PT
6	$a'_C + a'_T$	36.95	(T 或 C)P

不存在	$a_C$	35.07	$\underline{PC}$
5	$\alpha_T$	33.06	$2\underline{T}$ (T 或 C)
	次甲基(P)	33.00	(T 或 C) $\underline{P}$ (T 或 C)
4	$b'_T$	30.45	$\underline{TP}$
3	$\alpha_C$	27.80	$2\underline{C}$ (T 或 C)
2	$b'_c$	25.23	$\underline{CP}$
1	P1	19.57	-

图表 B：丙烯-丁二烯共聚物 BPB 键的注解



根据这些分配,我们测定该共聚物的组成和微结构:

$$-P=A_6,$$

$$-2T=2 T(C \text{ 或 } T)+TP \text{ 和 } 2C=2 C(C \text{ 或 } T)+CP$$

(TP 和 CP 是非定向的二联体)

$$\text{即 } 2(T+C)=2 T(C \text{ 或 } T)+2 C(C \text{ 或 } T)+(TP+CP)=(A_5-A_6)+A_3+2A_6$$

因此, 丙烯的含量是 :

$P/(P+L)=2A_6/(A_3+A_5+3A_6)$  (L = 1,4 丁二烯), 考虑到根据  $^1H$  NMR 测定的在 1,2 位置中丁二烯的  $\tau$  插入率必须将它校正, 变为:

$$\boxed{P/(P+B)=2A_6/(2A_6+(1/1-\tau)(A_3+A_5+A_6))}$$

对于丁二烯的插入, 很容易测定:

$$\boxed{\text{-在丁二烯-丁二烯二联体中顺式/顺式+反式的比值}=A_3 / (A_3 + A_5 + A_6)}$$

$$\boxed{\text{-在丁二烯-丙烯二联体中顺式/顺式+反式比值}=A_2 / (A_2 + A_4)}$$

### 2.3) 丁烯-丁二烯共聚物:

使用  $^{13}C$  NMR 来获得丁烯-丁二烯共聚物的光谱, 该丁烯-丁二烯共聚物是使用时在实施例 1 中制备的具有化学式的  $[(Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8))]NdCl(OC_4H_9)_x$  的有机金属络合物和辅助催化剂合成的, 所述辅助催化剂是由具有钕/BuLi/DiBAH = 1/10/10 的“BuLi / DiBAH”混合物组成的。

在下表 5 中描述了这个光谱谱线的分配。该丁烯在两个以 1,4 -反位插入的丁二烯单元 (TBT) 之间几乎总是孤立的。除了与支线烷基对应的碳 B1 和 B2 之外,使用的注解与丙烯相同。

表 5

谱线 no.	碳的类型	$\delta$ ppm	受影响的二联体
9	次甲基 (B)	39.45	(T 或 C) <u>B</u> (T 或 C)
8	$a_T$	36.76	<u>B</u> T
7	$a'_C + a'_T$	33.64	(T 或 C) <u>B</u>
6	$\alpha_T$	32.96	2 <u>T</u> (T 或 C)
不存在	$a_C$	31.54	<u>B</u> C
5	$b'_T$	30.31	<u>T</u> B
4	?(没有分配)	29.46	?
3	$\alpha_C$	27.81	2 <u>C</u> (T 或 C)
2	B2	26.27	-
实质上不存在	$b'_C$	25.11	<u>C</u> B
1	B1	11.09	-

根据这些分配,我们测定了该共聚物的组成和微结构:

$-B=A_5=A_7=A_8$ (或这三个的平均数)

$-2T = 2T(C \text{ 或 } T) + TB = A_6 + A_5 + A_8$  和  $2C = 2C(C \text{ 或 } T) + CB = A_3$

即  $2(T+C) = A_3 + A_6 + A_5 + A_8$

因此,丁烯的含量是:

$B/(B+L) = 2A_7/(2A_7 + A_3 + A_6 + A_5 + A_8)$  ( $L = 1,4$  丁二烯), 考虑到根据  $^1H$  NMR 测定的在 1,2 位置中丁二烯的  $\tau$  插入率,必须将它校正,变为:

$$B/(B + Bu) = 2A_7 / (2A_7 + (1/1-\tau) (A_3 + A_6 + A_5 + A_8))$$

对于丁二烯的插入,发现下列:

-在丁二烯-丁二烯二联体中顺式/顺式+反式的比值= $A_3 / (A_3 + A_6)$

-在丁二烯-丁烯二联体中没有 1,4-顺式

#### 2.4) 辛烯-丁二烯共聚物:

使用  $^{13}C$  NMR 来获得辛烯-丁二烯共聚物的光谱,该辛烯-丁二烯

共聚物是使用在实施例 1 中制备的具有化学式的 $[(\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]\text{NdCl}(\text{OC}_4\text{H}_8)_x$  的有机金属络合物和辅助催化剂合成的，所述辅助催化剂是由具有钕/ $\text{BuLi}/\text{DiBAH} = 1/10/10$  的“ $\text{BuLi} / \text{DiBAH}$ ”混合物组成的。

在下表 6 中描述了这个光谱谱线的分配。在两个以 1,4 -反式插入的丁二烯单元 (TOT) 之间该辛烯几乎总是孤立的。下图表 C 显示了使用的注解。

图表 C: 辛烯-丁二烯共聚物的 TOT 键的注解:

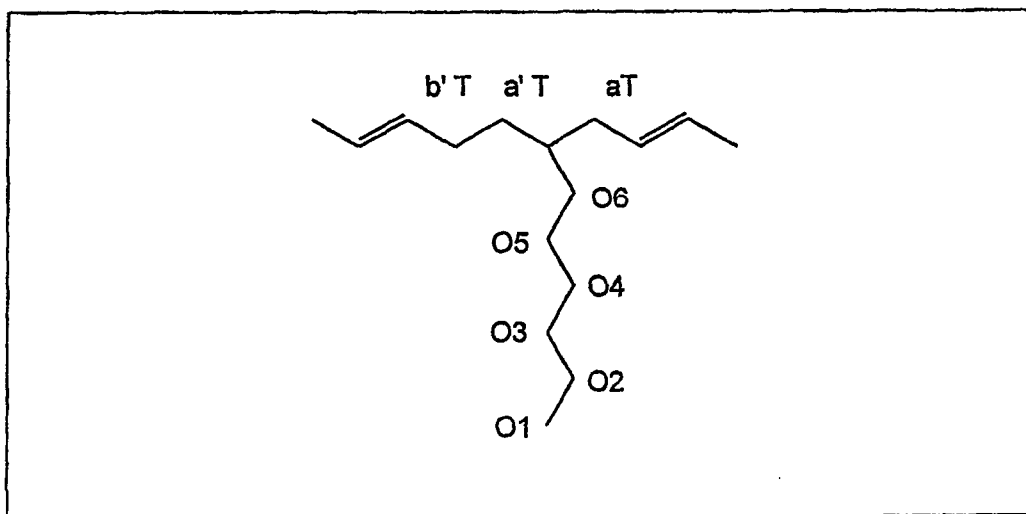


表 6:

谱线 no.	碳的类型	$\delta$ ppm	受影响的二联体
8	次甲基 (O)	37.97	(T 或 C)O
7	$a_T$	37.26	<u>O</u> T
6	$a'_C + a'_T$	34.20	(T 或 C)O
5	O6	34.00	-
4	$a_T$	33.03	2 <u>T</u> (T 或 C)
-	O3	32.30	
不存在	$a_C$	32.13	<u>O</u> C
-	O4	30.40	-
3	$b'_T$	30.04	<u>T</u> O
2	$a_C$	27.83	2 <u>C</u> (T 或 C)
1	O5	27.13	=
不存在	$b'_C$	24.79	<u>C</u> O
-	O2	22.94	-

根据这些分配，我们测定了该共聚物的组成和微结构：

$$-2O = A_1 + A_5$$

$$-2T = 2T(C \text{ 或 } T) + TO = A_4 + A_3 + A_7 \text{ 和 } 2C = 2C(C \text{ 或 } T) + CO = A_2$$

$$\text{即 } 2(T+C) = A_2 + A_4 + A_3 + A_7$$

因此，辛烯的含量是：

$O/(O+L) = (A_1 + A_5) / ((A_1 + A_5) + A_2 + A_4 + A_3 + A_7)$  (L = 1,4 丁二烯)，考虑到根据  $^1H$  NMR 测定的在 1,2 位置中丁二烯的  $\tau$  插入率，必须将它校正，变为：

$$O/(O+B) = (A_1 + A_5) / (A_1 + A_5 + (1/(1-\tau))(A_2 + A_4 + A_3 + A_7))$$

对于丁二烯的插入，发现下列：

-在丁二烯-丁二烯二联体中顺式/顺式+反式的比值 =  $A_2 / (A_2 + A_4)$

-在丁二烯-辛烯二联体中没有 1,4-顺式

## 2.5) 十六碳烯-丁二烯共聚物

使用  $^{13}C$  NMR 来获得十六碳烯-丁二烯共聚物的光谱，该十六碳烯-丁二烯共聚物是使用时在实施例 1 中制备的具有化学式的  $[(Me_2Si(C_5H_4)(C_{13}H_8))] NdCl(OC_4H_8)_x$  的有机金属络合物和辅助催化剂合成的，所述辅助催化剂是由具有钕/BuLi/DiBAH = 1/10/10 的“BuLi / DiBAH”混合物组成的。

在下表 7 中描述了这个光谱谱线的分配。

表 7

谱线 no.	碳的类型	$\delta$ ppm	受影响的二联体
8	次甲基(H)	38.00	(T 或 C)H
7	$a_T$	37.26	<u>HT</u>
6	$a'_C+a'_T$	34.20	(T 或 C)H
5	H14	34.02	
4	$\alpha_T$	33.03	<u>2T</u> (T 或 C)
-	H3	32.25	
实质上不存在	$a_C$	32.13	<u>HC</u>
3	H12	30.44-30.34	-
	H5-H11	30.04	-
	$b'_T$	29.98	<u>TH</u>
	H4	29.65	-
2	$\alpha_C$	27.83	<u>2C</u> (T 或 C)
1	H13	27.20	
不存在	$b'_C$	24.79	<u>CH</u>
-	H2	22.94	
-	H1	14.09	

如同辛烯的情况一样，在两个以 1,4 -反位插入的丁二烯单元 (THT) 之间该十六碳烯几乎总是孤立的。根据各种分配，可以推断：

$$- 2H = A_1 + A_5$$

$$- 2T = 2 T(C \text{ 或 } T) + TH = A_4 + 2A_6 \text{ 和 } 2C = 2 C(C \text{ 或 } T) + CH = A_2$$

$$\text{即 } 2(T+C) = A_2 + A_4 + 2A_6$$

因此，辛烯的含量是：

$$H/(H+L) = (A_1 + A_5) / ((A_1 + A_5) + A_2 + A_4 + 2A_6) (L = 1,4 \text{ 丁二烯}) ,$$

考虑到根据  $^1H$  NMR 测定的在 1,2 位置中丁二烯的  $\tau$  插入率，必须将它校正，变为：

$$\boxed{H/(H+B) = (A_1 + A_5) / ((A_1 + A_5) + (1/(1-\tau))(A_2 + A_4 + 2A_6))}$$

对于丁二烯的插入，发现下列：

$$\boxed{- \text{在丁二烯-丁二烯二联体中顺式/顺式+反式的比值} = A_2 / (A_2 + A_4)}$$

$\boxed{- \text{在丁二烯-十六碳烯二联体中没有 1,4-顺式}}$