



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105348424 B

(45)授权公告日 2017. 12. 05

(21)申请号 201510691066.4

(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 105348424 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(66)本国优先权数据
201510436146.5 2015.07.23 CN

(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 彭德乾 张绍文 贺剑云
杜改霞

(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 136/22(2006.01)
- C08F 112/08(2006.01)
- C08F 210/02(2006.01)
- C08F 236/22(2006.01)
- C08F 212/08(2006.01)
- C08F 232/08(2006.01)
- C08F 4/58(2006.01)

(56)对比文件

- EP 2070904 A1, 2009.06.17,
- US 2009227747 A1, 2009.09.10,
- CN 104203966 A, 2014.12.10,
- CN 103464207 A, 2013.12.25,

审查员 谢思远

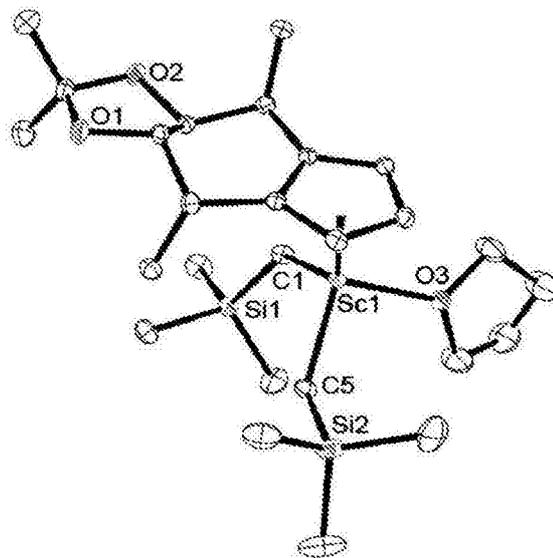
权利要求书5页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

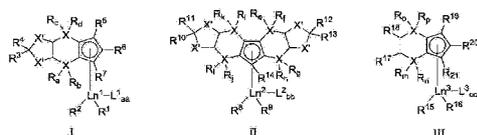
手性单茂稀土金属催化剂、制备方法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种手性单茂稀土金属化合物、制备方法及应用,属于催化剂技术领域。所述的单茂稀土金属化合物结构如式I、II和III所示。所述方法先制备手性单茂配体;再将反应器置于手套箱中,向反应中加入金属源的甲苯溶液和手性单茂配体,于20~30℃下搅拌反应6~24h,过滤,浓缩,重结晶,得到所述的手性单茂稀土金属化合物;所述化合物与有机硼化物和烷基铝试剂作用,生成相应的催化体系,用于链状烯烃、环状烯烃、炔烃或极性单体的均聚合、共聚或三元聚合反应。所述化合物结构新颖、合成产率高、易于制备;所述方法操作简单、原子经济效益高、环境友好且成本低廉,适合于产业化生产。



CN 105348424 B



L^3_{cc} 的个数为0、1或2；

所述 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R_m 、 R_n 、 R_o 和 R_p 分别独立为氢原子、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、苯基衍生物、环己基、金刚烷基、乙烯基、烯丙基、烯丁基、乙炔基、苯乙炔基和腈基中的一种；

所述 m 、 n 、 o 和 p 分别为 R_m 、 R_n 、 R_o 和 R_p 中 R 的个数，取值为0或1；

所述 X 为碳、氮、氧、硫和磷中的一种；

其中，式I、式II和式III中所述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_2 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。

2. 根据权利要求1所述的手性单茂稀土金属催化剂，其特征在于：所述苯的衍生物中苯环上的取代基为甲基、乙基、异丙基和叔丁基中的一种以上。

3. 如权利要求1或2所述的手性单茂稀土金属催化剂的制备方法，其特征在于：所述方法具体步骤如下：

(1) 制备手性单茂配体；

方法一：

①将D-甘露醇和干燥的丙酮加入到反应器1中，在搅拌下，将浓硫酸滴加到反应器1中，反应5~24h，加入氨水，反应1~60min，加入碳酸钠，反应5~60min，过滤，浓缩，重结晶，干燥，得到中间产物A；

其中，所述D-甘露醇、丙酮、浓硫酸、氨水和碳酸钠固体的摩尔比值为1:10~50:0.1~0.5:0.1~0.5:0.3~1；

②将中间产物A和弱酸加入到反应器2中，于40℃下搅拌反应1~20h，浓缩，纯化，得到中间产物B；

其中，所述中间产物A和弱酸摩尔比为1:2~6；

③在保护气体的作用下，将中间产物B和无水四氢呋喃加入到反应器3中，在搅拌下，向反应器3中滴加酰氯，0.5~24h后，加入饱和食盐水，用有机溶剂萃取，向有机层中加入干燥剂，过滤，浓缩，得到粗产物；将粗产物和良溶剂1添加到反应器4中，加入还原剂，反应5~24h，加入去离子水，用有机溶剂萃取，向有机层中加入干燥剂，过滤，浓缩，纯化，得到中间产物C；

其中，所述中间产物B、酰氯、还原剂和去离子水的摩尔比为1:2~5:2~10:6~40；

所述良溶剂1为正己烷、正庚烷、苯、甲苯、环己烷、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、三氯苯和四氢呋喃中的一种以上；

所述还原剂为二异丁基氢化铝、四氢铝锂和硼氢化钠中的一种；

④在保护气体的作用下，将中间产物C、无水二氯甲烷和缚酸剂加入到反应器5中，将反应器5置于冰水浴中，在搅拌下，向反应器5中滴加二氯亚砷，0.5~24h后，加入饱和食盐水，用有机溶剂萃取，向有机层中加入干燥剂，过滤，浓缩，得到粗产物；将粗产物和良溶剂2添加到反应器6中，并将反应器6置于冰水浴中，在搅拌下，加入氧化剂和催化剂，0.5~24h后，用有机溶剂萃取，向有机层中加入干燥剂，过滤，浓缩，纯化，得到中间产物D；

其中，所述中间产物C、缚酸剂、饱和食盐水和二氯亚砷的摩尔比为1:0.1~2:5~50:1~10；所述粗产物、氧化剂和催化剂的摩尔比为1:1~10:0.05~0.5；

所述缚酸剂为三乙胺或吡啶；

所述良溶剂2为四氯化碳、乙腈和去离子水的混合溶液,其中,四氯化碳、乙腈和去离子水体积比为2:2:1;

⑤在保护气体的作用下,将拔氢试剂、无水四氢呋喃和环戊二烯基钠加入到反应器7中,并将反应器7置于冰水浴中,在搅拌下,向反应器7中加入中间产物D,于70~100℃下回流反应3~24h,降温至0~-78℃下反应5min,加入饱和食盐水后,搅拌反应10~40min用有机溶剂萃取,向有机层中加入干燥剂,过滤,浓缩,纯化,得到所述手性单茂配体E;

其中,所述拔氢试剂、环戊二烯基钠、饱和食盐水和中间产物D的摩尔比为1:1~10:5~20:1~5;

所述拔氢试剂为氢氧化钠、氢氧化钾、甲基锂和正丁基锂中的一种;

方法二:

①在保护气体的保护下,将2,2-二甲氧基丙烷、对甲苯磺酸、酒石酸二甲酯和甲醇加入到反应器8中,于65~90℃下搅拌回流反应0.5~36h后,降温至20~30℃,加入碳酸盐,搅拌5~25min后,过滤,浓缩,减压蒸馏,得到中间产物F;

其中,所述2,2-二甲氧基丙烷、对甲苯磺酸、酒石酸二甲酯和碳酸盐的摩尔比为1:0.05~0.5:1~10:1~10;

②在保护气体的保护下,将中间产物F和溶剂加入到反应器9中,加入亲核试剂进行反应,得到中间产物C或中间产物G,具体为:

所述亲核试剂为还原剂和格氏试剂中的一种或两种;

当亲核试剂为还原剂和格氏试剂中的一种时,在0~-78℃下,加入亲核试剂后,搅拌下反应1~24h,升温至25℃,加入饱和食盐水,过滤,取滤液用有机溶剂a萃取,向有机层中加入干燥剂,过滤,浓缩,纯化,得到中间产物G;

所述中间产物F、亲核试剂和饱和食盐水的摩尔比为1:4~50:4~100;

当亲核试剂为还原剂和格氏试剂中的两种时,在0~-78℃下,加入还原剂后,搅拌下反应1~24h,加入格氏试剂,升温至25℃,反应1~24h,加入饱和食盐水,过滤,取滤液用有机溶剂b萃取,向有机层中加入干燥剂,过滤,浓缩,纯化,得到中间产物C;

其中,所述中间产物F、还原剂、格氏试剂和饱和食盐水的摩尔比为1:2~50:2~50:4~200;

所述溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳和乙酸乙酯中的一种;

所述还原剂为二异丁基氢化铝、四氢铝锂和硼氢化钠中的一种;

所述格氏试剂为甲基溴化镁、乙基溴化镁、环己基溴化镁、苯基溴化镁、异丙基溴化镁和烯丙基溴化镁中的一种;

其余步骤与方法一的步骤④和步骤⑤相同;

方法三:

在保护气体的保护下,将草酸酯类化合物、无水四氢呋喃和拔氢试剂加入到反应器10中,在搅拌下,向反应器10中滴加戊二腈或戊二腈衍生物,于20~40℃下反应0.5~24h,过滤,洗涤,得到粗产物;将所述粗产物用醇类溶剂溶解,搅拌反应1~10h后,浓缩,加入乙二醇,在100~150℃下,反应1~24h后,降温到20~30℃,用有机溶剂萃取,向有机层中加入干燥剂,过滤,浓缩,纯化,得到单茂配体;

其中,所述戊二腈或戊二腈衍生物、草酸酯类化合物和拔氢试剂的摩尔比为1:1:2~

10;

所述拔氢试剂为叔丁醇钾或叔丁醇钠;

(2) 制备手性单茂稀土金属催化剂

将反应器11置于手套箱中,向反应器11中加入金属源的甲苯溶液和单茂配体,于20~30℃下搅拌反应6~24h,过滤,浓缩,重结晶,得到所述的手性单茂稀土金属催化剂;

其中,所述金属源和单茂配体的摩尔比为1:1;金属源为 $L_n(CH_2Si(CH_3)_3)(L)_2$, L_n 为钪、钇、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟、铪、铌、钽、钨、钼、铀和镧中的一种; L 为四氢呋喃、乙醚、吡啶和三苯基膦中的一种。

4. 根据权利要求3所述的手性单茂稀土金属催化剂的制备方法,其特征在于:方法步骤①中所述浓硫酸的体积浓度为98%;步骤②中所述弱酸为醋酸、甲酸和苯甲酸中的一种;弱酸的体积浓度为70%;步骤③中所述酰氯为对甲基苯磺酰氯;步骤④中所述氧化剂为高碘酸钠,催化剂为水合三氯化钨;

方法二步骤①中所述碳酸盐为碳酸钠或碳酸钾;步骤②中所述有机溶剂a为四氢呋喃或甲苯;所述有机溶剂b为苯、甲苯或氯苯;

方法三中所述草酸酯类化合物为草酸二甲酯或草酸二乙酯;所述醇类溶剂为甲醇或乙醇。

5. 根据权利要求3所述的手性单茂稀土金属催化剂的制备方法,其特征在于:所述干燥剂为无水硫酸钠和无水硫酸镁;

所述保护气体为氮气和氩气中的一种;

所述纯化采用柱层析色谱法;

所述有机溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳和乙酸乙酯中的一种。

6. 如权利要求1或2所述的手性单茂稀土金属催化剂的应用,其特征在于:所述催化剂与有机硼化物和烷基铝试剂作用,生成相应的催化体系,用于链状烯烃、环状烯烃、炔烃或极性单体的均聚合、共聚合或三元聚合反应;其中,单茂稀土金属催化剂、有机硼化物和烷基铝的摩尔比为1:1:1~200。

7. 根据如权利要求6所述的手性单茂稀土金属催化剂的应用,其特征在于:所述聚合反应的具体步骤如下:

将反应器12置于手套箱中,向反应器12中依次加入良溶剂3、烷基铝试剂、单体、手性单茂稀土金属催化剂和有机硼化合物,于-60~150℃搅拌下反应1min~80h,取出反应器12,加入链终止剂,终止聚合反应,将反应液倾倒入乙醇溶液中进行沉降,析出固体物质,干燥至恒重,得到聚合产物;

其中,所述烷基铝试剂、单体、手性单茂稀土金属催化剂和有机硼化物的摩尔比为1~200:100~100000:1:1;所述单体和良溶剂3的体积比为1:5~50;

当聚合反应为均聚合反应时,所述单体为链状烯烃、环状烯烃、炔烃和极性单体中的一种;

当聚合反应为共聚合反应时,所述单体为链状烯烃、环状烯烃、炔烃、极性单体和二氧化碳中的两种;

当聚合反应为三元聚合反应时,所述单体为链状烯烃、环状烯烃、炔烃、极性单体中的两种和二氧化碳,或链状烯烃、环状烯烃、炔烃和极性单体中的三种。

8. 根据如权利要求7所述的手性单茂稀土金属催化剂的应用,其特征在于:所述烷基铝试剂为三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三正戊基铝、三正己基铝、三辛基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三异戊基铝、三环己基铝、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、二甲基氢化铝、二乙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二正丁基氢化铝、二异丙基氢化铝、二异丁基氢化铝、二戊基氢化铝、二己基氢化铝、二环己基氢化铝、二辛基氢化铝、二苯基氢化铝、二对甲苯基氢化铝、二苄基氢化铝、乙基苄基氢化铝、二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二正丙基氯化铝、二正丁基氯化铝、二异丙基氯化铝、二异丁基氯化铝、二戊基氯化铝、二己基氯化铝、二环己基氯化铝、二辛基氯化铝、二苯基氯化铝、二对甲苯基氯化铝、二苄基氯化铝、乙基苄基氯化铝、甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、四乙基二铝氧烷、正丙基铝氧烷和正丁基铝氧烷中的一种以上;

所述有机硼化合物为 $B(C_6F_5)_3$ 、 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 、 $[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$ 、 $1,2-[C_6F_4B(C_6F_5)]_2$ 、 BCl_3 和 $HB(C_6F_5)_2$ 中的一种以上,其中,Ph为苯基,Me为甲基;

所述链状烯烃为乙烯、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,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;

所述环状烯烃为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、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、 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;

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;

所述良溶剂3为正己烷、正庚烷、苯、甲苯、环己烷、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、三氯苯和四氢呋喃中的一种以上。

9. 根据如权利要求8所述的手性单茂稀土金属催化剂的应用,其特征在于:所述链状烯烃为罗勒烯。

手性单茂稀土金属催化剂、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及手性单茂稀土金属催化剂、制备方法及应用,属于催化剂技术领域。

背景技术

[0002] 随着社会的发展,聚烯烃在人们的日常生活中起着重要的作用,并且聚烯烃的市场需求量逐年增加。尤其值得指出的是,聚烯烃中的天然橡胶供不应求,并且只在热带地区生长,在生长的过程中,还要喷洒很多含砷农药防治害虫,给环境带来了沉重的负担。基于这些,通过制备立体选择性高的合成橡胶(一般由共轭二烯烃聚合得到),替代天然橡胶,刻不容缓。因此,精确控制共轭二烯烃(异戊二烯、丁二烯、月桂烯和罗勒烯)的聚合已经成为了非常吸引人的研究课题,因为共轭二烯烃可以有多种聚合方式,得到不同选择性的聚合物,这些聚合物具有不一样的性质,其决定了应用前景。

[0003] 在共轭二烯烃的均聚合中,人们发现通过催化剂分子结构的改变,能够制备很多高选择性的合成橡胶。例如,通过修饰配体的结构,改变配体的空间位阻和电子效应,找到一个合适的结构控制烯烃配位到催化剂的金属中心进而达到控制高立体选择性的效果。另外,除了考虑配体之外,还可以通过选择不同的金属作为调控的因素。不同的金属中心具有不同的电子效应和半径,这些微小的差别很容易引起聚合物立体选择性的不同。还可以通过使用不同的阴离子基团或铝化合物来得到不同选择性的聚合物。

[0004] 目前,人们通过金属有机催化剂催化共轭二烯烃聚合,得到选择性很好的聚合物。比如,崔冬梅等通过NCN-Pincer稀土金属催化剂催化丁二烯的聚合,得到cis-1,4-选择性为100%聚丁二烯,Vernon C.Gibson等通过NNN-亚胺三齿配体金属有机物催化丁二烯的聚合,得到trans-1,4-选择性为99%的聚丁二烯;而对于丁二烯的类似物月桂烯,Marc Visseaux等通过稀土金属钆化合物催化月桂烯的聚合,得到cis-1,4-选择性高达98.5%的聚月桂烯,崔冬梅等则通过稀土金属镱化合物催化月桂烯聚合,得到3,4-选择性为100%的聚月桂烯;对于异戊二烯,我们课题组则是通过稀土金属有机物制备了100%的3,4-、cis-1,4-和trans-1,4-选择性的聚异戊二烯;但是对于异戊二烯的类似物罗勒烯来说,据我们所知,目前还未见相关的文献报道。另外,在共轭二烯烃参与的共聚合研究领域中,几十年来,共轭二烯烃和单烯烃单体如乙烯、苯乙烯或 α -烯烃的共聚得到的共聚物,具有巨大的实用性和潜在的工业应用价值,吸引了科研工作者和工业研究者的注意。一些催化剂可以促进共轭二烯烃和苯乙烯共聚合反应,但是单体选择性和序列控制性较差。在共轭二烯烃和乙烯共聚合反应中,由于共轭二烯烃和乙烯是两种不同的单体,具有不一样的反应活性,有时候,共轭二烯烃会抑制乙烯和催化剂金属中心的配位;因此,通过过渡金属催化剂的修饰对共轭二烯烃和乙烯的选择性进行控制,但得到的共聚物单体选择性和序列控制性不好。在共轭二烯烃和 α -烯烃聚合较少见。此外,在位阻较小的丁二烯、异戊二烯聚合反应中,人们均已通过修饰配体的结构,改变配体的空间位阻和电子效应,达到控制高立体选择性的效果;而位阻大的月桂烯、罗勒烯和乙烯的共聚还未见报道。

[0039] 所述 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R_m 、 R_n 、 R_o 和 R_p 分别独立为氢原子、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、苯基衍生物、苄基、环己基、金刚烷基、乙烯基、烯丙基、烯丁基、乙炔基、苯乙炔基和腈基中的一种；

[0040] 其中，所述苯基衍生物苯环上的取代基位于对位或间位时，取代基优选甲基、乙基、异丙基或叔丁基；所述苯基衍生物苯环上的取代基位于邻位时，取代基优选甲基、乙基、异丙基、叔丁基、均三甲基或均三乙基；

[0041] 所述X为碳、氮、氧、硫和磷中的一种；所述m、n、o和p为 R_m 、 R_n 、 R_o 和 R_p 中R的个数，取值为0或1；

[0042] 当X为碳时，所述m、n、o和p的取值均为1；

[0043] 当X为氮或磷时，所述m和n的取值不同，且o和p的取值不同；

[0044] 当X为氧或硫时，所述m、n、o和p的取值均为0。

[0045] 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂的制备方法，所述方法具体步骤如下：

[0046] (1) 制备手性单茂配体；

[0047] 方法一：

[0048] ①将D-甘露醇和干燥的丙酮加入到反应器1中，在搅拌下，将浓硫酸滴加到反应器1中，反应5~24h，加入氨水，反应1~60min，加入碳酸钠，反应5~60min，过滤，浓缩，重结晶，干燥，得到中间产物A；

[0049] 其中，所述D-甘露醇、丙酮、浓硫酸、氨水和碳酸钠的摩尔比值为1:10~50:0.1~0.5:0.1~0.5:0.3~1；

[0050] 所述浓硫酸的体积浓度优选98%；

[0051] ②将中间产物A和弱酸加入到反应器2中，于40℃下搅拌反应1~20h，浓缩，纯化，得到中间产物B；

[0052] 其中，所述中间产物A和弱酸摩尔比为1:2~6；

[0053] 所述弱酸优选醋酸、甲酸和苯甲酸中的一种；体积浓度优选70%；

[0054] ③在保护气体的作用下，将中间产物B和无水四氢呋喃加入到反应器3中，在搅拌下，向反应器3中滴加酰氯，0.5~24h后，加入饱和食盐水，用有机溶剂萃取，向有机层中加入干燥剂，过滤，浓缩，得到粗产物；将粗产物和良溶剂1添加到反应器4中，加入还原剂，反应5~24h，加入去离子水，用有机溶剂萃取，向有机层中加入干燥剂，过滤，浓缩，纯化，得到中间产物C；

[0055] 其中，所述中间产物B、酰氯、还原剂和去离子水的摩尔比为1:2~5:2~10:6~40；

[0056] 所述酰氯优选对甲基苯磺酰氯；

[0057] 所述良溶剂1为正己烷、正庚烷、苯、甲苯、环己烷、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对二氯苯、三氯苯和四氢呋喃中的一种以上；

[0058] 所述还原剂为二异丁基氢化铝、四氢铝锂和硼氢化钠中的一种；

[0059] ④在保护气体的作用下，将中间产物C、无水二氯甲烷和缚酸剂加入到反应器5中，将反应器5置于冰水浴中，在搅拌下，向反应器5中滴加二氯亚砷，0.5~24h后，加入饱和食盐水，用有机溶剂萃取，向有机层中加入干燥剂，过滤，浓缩，得到粗产物；将粗产物和良溶剂2添加到反应器6中，并将反应器6置于冰水浴中，在搅拌下，加入氧化剂和催化剂，0.5~24h后，用有机溶剂萃取，向有机层中加入干燥剂，过滤，浓缩，纯化，得到中间产物D；

[0060] 其中,所述中间产物C、缚酸剂、饱和食盐水和二氯亚砷的摩尔比为1:0.1~2:5~50:1~10;所述粗产物、氧化剂和催化剂的摩尔比为1:1~10:0.05~0.5;

[0061] 所述缚酸剂为三乙胺或吡啶;

[0062] 所述良溶剂2为四氯化碳、乙腈和去离子水的混合溶液,其中,四氯化碳、乙腈和去离子水体积比为2:2:1;

[0063] 所述氧化剂优选高碘酸钠;

[0064] 所述催化剂优选水合三氯化钨;

[0065] ⑤在保护气体的作用下,将拔氢试剂、无水四氢呋喃和环戊二烯基钠加入到反应器7中,并将反应器7置于冰水浴中,在搅拌下,向反应器7中加入中间产物D,于70~100℃下回流反应3~24h,降温至0~-78℃下反应5min,加入饱和食盐水后,搅拌反应10~40min,用有机溶剂萃取,向有机层中加入干燥剂,过滤,浓缩,纯化,得到所述手性单茂配体;

[0066] 其中,所述拔氢试剂、环戊二烯基钠、饱和食盐水和中间产物D的摩尔比为1:1~10:5~20:1~5;

[0067] 所述拔氢试剂优选氢化钠、氢化钾、甲基锂和正丁基锂中的一种;

[0068] 其中,方法一中所述干燥剂优选无水硫酸钠和无水硫酸镁;所述保护气体优选氮气和氩气中的一种;所述纯化优选采用柱层析色谱法;所述有机溶剂优选二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳和乙酸乙酯中的一种;

[0069] 方法二:

[0070] ①在保护气体的保护下,将2,2-二甲氧基丙烷、对甲苯磺酸、酒石酸二甲酯和甲醇加入到反应器8中,于65~90℃下搅拌回流反应0.5~36h后,降温至20~30℃,加入碳酸盐,搅拌5~25min后,过滤,浓缩,减压蒸馏,得到中间产物F;

[0071] 其中,所述2,2-二甲氧基丙烷、对甲苯磺酸、酒石酸二甲酯和碳酸盐的摩尔比为1:0.05~0.5:1~10:1~10;

[0072] 所述碳酸盐优选碳酸钠或碳酸钾;

[0073] ②在保护气体的保护下,将中间产物F和溶剂加入到反应器9中,加入亲核试剂进行反应,得到中间产物C或中间产物G,具体为:

[0074] 所述亲核试剂为还原剂和格氏试剂中的一种或两种;

[0075] 当亲核试剂为还原剂和格氏试剂中的一种时,在0~-78℃下,加入亲核试剂后,搅拌下反应1~24h,升温至25℃,加入饱和食盐水,过滤,取滤液用有机溶剂a萃取,向有机层中加入干燥剂,过滤,浓缩,纯化,得到中间产物G;

[0076] 所述中间产物F、亲核试剂和饱和食盐水的摩尔比为1:4~50:4~100;所述有机溶剂a优选四氢呋喃或甲苯;

[0077] 当亲核试剂为还原剂和格氏试剂中的两种时,在0~-78℃下,加入还原剂后,搅拌下反应1~24h,加入格氏试剂,升温至25℃,反应1~24h,加入饱和食盐水,过滤,取滤液用有机溶剂b萃取,向有机层中加入干燥剂,过滤,浓缩,纯化,得到中间产物C;

[0078] 所述中间产物F、还原剂、格氏试剂和饱和食盐水的摩尔比为1:2~50:2~50:4~200;所述有机溶剂b优选苯、甲苯或氯苯;

[0079] 所述还原剂为二异丁基氢化铝、四氢铝锂和硼氢化钠中的一种;

[0080] 所述格氏试剂为甲基溴化镁、乙基溴化镁、环己基溴化镁、苯基溴化镁、异丙基溴

化镁和烯丙基溴化镁中的一种；

[0081] 其余步骤与方法一的步骤④和步骤⑤相同；

[0082] 其中，方法二中所述干燥剂优选无水硫酸钠和无水硫酸镁；所述保护气体优选氮气和氩气中的一种；所述溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳和乙酸乙酯中的一种；所述纯化优选采用柱层析色谱法；

[0083] 方法三：

[0084] 在保护气体的保护下，将草酸酯类化合物、无水四氢呋喃和拔氢试剂加入到反应器10中，在搅拌下，向反应器10中滴加戊二腈或戊二腈衍生物，于20~40℃下反应0.5~24h，过滤，洗涤，得到粗产物；将所述粗产物用醇类溶剂溶解，搅拌反应1~10h后，浓缩，加入乙二醇，在100~150℃下，反应1~24h后，降温到20~30℃，用有机溶剂萃取，向有机层中加入干燥剂，过滤，浓缩，纯化，得到单茂配体；

[0085] 其中，所述戊二腈或戊二腈衍生物、草酸酯类化合物和拔氢试剂的摩尔比为1:1:2~10；

[0086] 所述拔氢试剂为叔丁醇钾或叔丁醇钠；

[0087] 所述保护气体优选氮气和氩气中的一种；

[0088] 所述草酸二酯类化合物优选草酸二甲酯或草酸二乙酯；

[0089] 所述醇类溶剂优选甲醇或乙醇；

[0090] 所述有机溶剂优选二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳和乙酸乙酯中的一种；

[0091] 所述干燥剂优选无水硫酸钠和无水硫酸镁；

[0092] 所述纯化优选采用柱层析色谱法；

[0093] (2) 制备手性单茂稀土金属催化剂

[0094] 将反应器11置于手套箱中，向反应器11中加入金属源的甲苯溶液和单茂配体，于20~30℃下搅拌反应6~24h，过滤，浓缩，重结晶，得到本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂；

[0095] 其中，所述金属源和单茂配体的摩尔比为1:1；金属源为 $\text{Ln}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{L})_2$ ，Ln为钪、钇、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、镱、铟和镱中的一种；L为四氢呋喃、乙醚、吡啶和三苯基膦中的一种。

[0096] 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂的应用，所述催化剂与有机硼化物和烷基铝试剂作用，生成相应的催化体系，用于链状烯烃、环状烯烃、炔烃或极性单体的均聚合、共聚或三元聚合反应；其中，单茂稀土金属催化剂、有机硼化合物和烷基铝的摩尔比为1:1:1~200；

[0097] 所述聚合反应的具体步骤如下：

[0098] 将反应器12置于手套箱中，向反应器12中依次加入良溶剂3、烷基铝试剂、单体、手性单茂稀土金属催化剂和有机硼化合物，于-60~150℃搅拌下反应1min~80h，取出反应器12，加入链终止剂，终止聚合反应，将反应液倾倒入200ml体积浓度为5%的乙醇溶液中进行沉降，析出固体物质，干燥至恒重，得到聚合产物；

[0099] 其中，所述烷基铝试剂、单体、手性单茂稀土金属催化剂和有机硼化物的摩尔比为1~200:100~100000:1:1；所述单体和良溶剂3的体积比为1:5~50；

[0100] 所述良溶剂3优选正己烷、正庚烷、苯、甲苯、环己烷、氯苯、邻二氯苯、间二氯苯、对

二氯苯、三氯苯和四氢呋喃中的一种以上；

[0101] 所述干燥优选真空干燥；

[0102] 当聚合反应为均聚合反应时，所述单体为链状烯烃、环状烯烃、炔烃和极性单体中的一种；

[0103] 当聚合反应为共聚合反应时，所述单体为链状烯烃、环状烯烃、炔烃、极性单体和二氧化碳中的两种；

[0104] 当聚合反应为三元聚合反应时，所述单体为链状烯烃、环状烯烃、炔烃、极性单体中的两种和二氧化碳，或链状烯烃、环状烯烃、炔烃和极性单体中的三种；

[0105] 所述的烷基铝试剂优选三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三正丁基铝、三正戊基铝、三正己基铝、三辛基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三异戊基铝、三环己基铝、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、二甲基氢化铝、二乙基氢化铝、二正丙基氢化铝、二正丁基氢化铝、二异丙基氢化铝、二异丁基氢化铝、二戊基氢化铝、二己基氢化铝、二环己基氢化铝、二辛基氢化铝、二苯基氢化铝、二对甲苯基氢化铝、二苄基氢化铝、乙基苄基氢化铝、二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、二正丙基氯化铝、二正丁基氯化铝、二异丙基氯化铝、二异丁基氯化铝、二戊基氯化铝、二己基氯化铝、二环己基氯化铝、二辛基氯化铝、二苯基氯化铝、二对甲苯基氯化铝、二苄基氯化铝、乙基苄基氯化铝、甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、四乙基二铝氧烷、正丙基铝氧烷和正丁基铝氧烷中的一种以上；

[0106] 所述有机硼化合物优选 $B(C_6F_5)_3$ 、 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 、 $[PhMe_2NH][B(C_6F_5)_4]$ 、 $1,2-[C_6F_4B(C_6F_5)]_2$ 、 BCl_3 和 $HB(C_6F_5)_2$ 中的一种以上；

[0107] 所述链状烯烃优选乙烯、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；

[0108] 所述环状烯烃优选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；

[0109] 所述炔烃优选乙炔、对苯乙二炔、二乙炔基芳烃或苯基乙炔；

[0110] 所述极性单体优选环氧乙烷、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、 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；

[0111] 所述链终止剂优选质量浓度均为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。

[0112] 有益效果

[0113] (1) 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂结构新颖、合成产率高、易于制备。

[0114] (2) 本发明所述手性单茂配体制备方法操作简单、原子经济效益高、环境友好且成本低廉，起始原料价格低廉，成本合理，适合于产业化生产。

[0115] (3) 本发明所述催化剂与助催化剂(和催化剂反应形成离子对的化合物),有机硼化物,和有机硼化物和烷基铝混合试剂作用,生成相应的催化体系,可以促进链状烯烃、环状烯烃、炔烃或极性单体的均聚合反应,链状烯烃、环状烯烃、炔烃、极性单体或二氧化碳中不同的两种单体的共聚合反应,链状烯烃、环状烯烃、炔烃或极性单体分别和二氧化碳共聚合反应或链状烯烃、环状烯烃、炔烃或极性单体中不同的三种单体的三元聚合反应,得到一系列含有不同结构单元的聚合物,含有双键的聚合物,还可以通过化学修饰,得到一系列含有不同结构的聚合物材料。

[0116] (4) 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂,在烷基铝和有机硼化合物作用下,促进罗勒烯均聚合反应,得到聚罗勒烯。尤其通过这样的手性单茂稀土金属催化剂,选择不同的金属(Sc、Lu、Y)离子作为化合物的金属中心,在烷基铝和有机硼化合物工作作用下,可以很好地调控罗勒烯的定向聚合,得到立体构型不同的聚合物(Sc:1,2-聚罗勒烯(98%);Lu和Y:顺-1,4-聚罗勒烯-反-1,4-聚罗勒烯(94%)),数均分子量(M_n)为5000~900万的范围,具有单峰模型的分子量分布(PDI)为1.01~12.05,玻璃化温度为-50~11℃。

[0117] (5) 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂,在烷基铝和有机硼化合物作用下,可以促进罗勒烯和乙烯的共聚反应,得到聚罗勒烯-乙烯共聚物。根据使用不同的有机硼化物,可以得到具有不同的分子量分布峰模型;当使用苯基-二甲基氨基-四(五氟苯)硼盐作为助催化剂时,可以得到具有单峰模型且分子量分布由宽变窄的共聚物,分子量分布为50.21~2.03,分子量为4000~1000000,罗勒烯含量为2~98mol%;而使用三苯基(甲基)-四(五氟苯)硼盐作为助催化剂时,催化体系可以根据共单体的不同浓度来调控分子量分布(PDI),通过这样的方法,可以制备各种性能不同的共聚物材料,以及可以选择最佳的工艺进行加工。根据罗勒烯与手性单茂钪催化剂摩尔比由小变大,可以得到分子量分布的峰模型为双峰到单峰的变化,分子量分布为61.17~1.13,分子量为7000~2800000,罗勒烯含量为2.5~90mol%。根据不同的反应体系,既可以获得宽或窄的分子量分布,也可以得到具有单峰或双峰模型的分子量分布,通过这样的反应体系制备一些高性能且易于加工的共聚物材料。

[0118] (6) 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂,在烷基铝和有机硼化合物作用下,促进苯乙烯均聚合反应,得到聚苯乙烯。尤其通过这样的手性单茂稀土金属催化剂,选择不同的金属(Sc、Lu、Y)离子作为化合物的金属中心,在烷基铝和有机硼化合物工作作用下,可以很好地调控苯乙烯的定向聚合,得到间规度为100%的聚苯乙烯,分子量分布为1.12~5.12,分子量为1000~5000000, T_m 为265~272℃。

[0119] (7) 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂,在烷基铝和有机硼化合物作用下,可以促进苯乙烯和乙烯的共聚反应,得到聚苯乙烯-乙烯共聚物,具有单峰模型且分子量分布宽的共聚物,苯乙烯含量为15~98mol%,分子量分布为21.12~1.51,分子量为2000~1000000, T_m =95~135℃。

[0120] (8) 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂,在烷基铝和有机硼化合物作用下,促进降冰片烯均聚合反应,得到立体规整度较高的聚降冰片烯,数均分子量(M_n)为100000~5000000的范围,具有单峰模型的分子量分布(PDI)为1.25~6.13, T_m 为427~477℃。

[0121] (9) 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂,在烷基铝和有机硼化合物作用下,可以促进降冰片烯和乙烯的共聚反应,得到聚降冰片烯-乙烯共聚物,具有单峰模型且分子量

分布宽的共聚物,降冰片烯含量为15~98mol%,分子量分布为10.12~2.51,分子量为50000~120000, $T_g=100\sim 150^\circ\text{C}$ 。

[0122] (10) 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂,在烷基铝和有机硼化合物作用下,促进月桂烯均聚合反应,得到立体规整度较高的聚月桂烯,数均分子量(M_n)为100000~2000000的范围,具有单峰模型的分子量分布(PDI)为1.23~2.31,玻璃化温度为 $-60\sim -20^\circ\text{C}$ 。

[0123] (11) 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂,在烷基铝和有机硼化合物作用下,可以促进月桂烯和乙烯的共聚反应,得到聚月桂烯-乙烯共聚物,具有单峰模型且分子量分布宽的共聚物,月桂烯含量为23~90mol%,分子量分布为1.36~2.67,分子量为500000~1200000, $T_g=50\sim 100^\circ\text{C}$ 。

[0124] (12) 本发明所述的手性单茂稀土金属催化剂,在烷基铝和有机硼化合物作用下,可以促进月桂烯、苯乙烯和乙烯的三元聚合反应,得到聚月桂烯、苯乙烯和乙烯的三元聚合反应,得到聚月桂烯-苯乙烯-乙烯三元聚合物,具有单峰模型且分子量分布宽的三元共聚物,月桂烯含量为23~33mol%,苯乙烯的含量为13~53mol%,分子量分布为1.02~2.89,分子量为10000~1500000, $T_g=50\sim 230^\circ\text{C}$ 。

附图说明

[0125] 图1为实施例1中单茂铈催化剂的X-射线衍射表征的晶体结构图;

[0126] 图2为实施例2中单茂镧催化剂的X-射线衍射表征的晶体结构图;

[0127] 图3为实施例3中单茂铈催化剂的X-射线衍射表征的晶体结构图。

具体实施方式

[0128] 下面结合附图和具体实施例来详述本发明,但不限于此。

[0129] 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。

[0130] 表1

[0131]

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
甲苯	108-88-3	分析纯	北京化工厂
二甲基甲酰胺	68-12-2	分析纯	北京化工厂
乙腈	75-05-8	分析纯	北京化工厂
石油醚	8032-82-4	分析纯	北京化工厂
乙酸乙酯	141-78-6	分析纯	北京化工厂
二氯甲烷	75-09-2	分析纯	北京化工厂
2-溴苯胺	615-36-1	99%	百灵威(J&K)
邻碘溴苯	583-55-1	99%	百灵威(J&K)
醋酸钯	3375-31-3	95%	百灵威(J&K)
双(2-二苯基膦)苯醚	166330-10-5	分析纯	百灵威(J&K)
正丁醇钠	2372-45-4	99%	百灵威(J&K)
咪唑	288-32-4	99%	百灵威(J&K)
碘化亚铜	7681-65-4	99%	百灵威(J&K)
碳酸钯	534-17-8	99%	百灵威(J&K)
碘代正丁烷	542-69-8	99%	百灵威(J&K)
碘代异丙烷	75-30-9	99%	百灵威(J&K)
六甲基二硅基胺基钾	40949-94-8	1.0M in THF	百灵威(J&K)
氯化锂	7447-41-8	95%	北京市通广精细化工公司
氯化钠	764-14-5	分析纯	北京市通广精细化工公司
三甲基硅甲基锂	1822-00-0	0.56M 戊烷溶液	上虞华伦化工
无水三氯化铊	10361-84-9	99%	百灵威(J&K)
无水三氯化铋	10361-92-9	99%	百灵威(J&K)
无水三氯化镨	10099-66-8	99%	百灵威(J&K)
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
异戊二烯	78-79-5	分析纯	TCI
降冰片烯	498-66-8	分析纯	TCI
乙烯	74-85-1	分析纯	TCI
[Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]	136040-19-2	98%	百灵威(J&K)
[PhMe ₂ NH][B(C ₆ F ₅) ₄]	118612-00-3	98%	百灵威(J&K)

[0132]

乙醇	64-17-5	分析纯	北京化工厂
氮气	7727-37-9	>99.999%	万方气体

[0133] 表2

[0134]

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
手套箱	LABstar 1250/1000	德国 MBRAUN 公司
真空泵	RV3, RV5, RV8	英国 BOC EDWARDS
电子天平	BS223S/BS124S	北京赛多利斯科学仪器公司
核磁共振仪	AVAN CE 400	瑞典 BRUKER 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

[0135] 以下实施例中所涉及到的物理量由以下方法得到:

[0136] (1) 产率: 实际得到产量/理论得到产量 $\times 100\%$

[0137] (2) 聚合物产率: 实际得到的聚合物质量/加入反应单体的质量 $\times 100\%$

[0138] (3) 聚合物选择性计算: 通过聚合物的核磁碳谱, 由以下公式计算:

[0139] $1,2\text{-}0\text{cP}0\text{c}\% = [0\text{c}\text{c}_2 / (0\text{c}\text{c}_1 + 0\text{c}\text{c}_2 + 0\text{c}\text{c}_3)] \times 100$

[0140] $\text{cis-}1,4\text{-}0\text{cP}0\text{c}\% = [0\text{c}\text{c}_1 / (0\text{c}\text{c}_1 + 0\text{c}\text{c}_2 + 0\text{c}\text{c}_3)] \times 100$

[0141] $\text{trans-}1,4\text{-}0\text{cP}0\text{c}\% = [0\text{c}\text{c}_3 / (0\text{c}\text{c}_1 + 0\text{c}\text{c}_2 + 0\text{c}\text{c}_3)] \times 100$

[0142] 其中, P0c 表示聚罗勒烯;

[0143] 0c_{c1} 指在碳谱中 26.90ppm 处的积分;

[0144] 0c_{c2} 指在碳谱中 18.49ppm 处的积分;

[0145] 0c_{c3} 指在碳谱中 12.18ppm 处的积分;

[0146] (4) 数均分子量 (Mn): 由渗透凝胶色谱测得;

[0147] (5) 分子量分布 (PDI): 由渗透凝胶色谱测得;

[0148] (6) 聚合物的玻璃化温度 (T_g): 由示差扫描量热法测得;

[0149] (7) 聚合物的熔点 (T_m): 由示差扫描量热法测得;

[0150] (8) 活性 (act.): 实际得到的聚合物质量 / (催化剂的摩尔量 \times 聚合反应时间), 单位为 g (Kg) / (mol \cdot h)

[0151] 以下实施例中所述 THF 为四氢呋喃, 所述 AlⁱBu₃ 为三异丁基铝。

[0152] 实施例 1

[0153] 手性单茂钨催化剂及应用:

[0154] (1) 制备手性单茂配体 E1:

[0155] ① 将 1mmol D-甘露醇和 10mmol 干燥的丙酮加入到 5ml 反应瓶中, 在搅拌下, 将 0.1mmol 体积浓度为 98% 的浓硫酸滴加到该反应瓶中, 反应 5h 后, 加入 0.1mmol 氨水, 反应 1min, 加入 0.3mmol 碳酸钠, 反应 5min, 过滤, 浓缩, 重结晶, 用 3g 无水硫酸钠干燥, 得到 0.62mmol 中间产物 A, ¹H NMR (400MHz, DMSO) δ 4.15 (m, 2H, CH), 4.03 (m, 2H, CH), 3.85 (m, 4H, CH₂), 1.32 (d, J = 2.8Hz, 12H, CH₃), 1.27 (s, 6H, CH₃), 所述中间产物 A 通过核磁氢谱鉴定为 1, 2:3, 4:5, 6-三亚异丙基化合物, 产率为 62%。

[0156] ② 将 1mmol 1, 2:3, 4:5, 6-三亚异丙基化合物和 2mmol AcOH-H₂O 加入到 10ml 单口瓶中, 于 40 $^{\circ}$ C 搅拌反应 1h, 浓缩, 以体积比为 8:1 的乙酸乙酯和甲醇的混合液为洗脱剂, 通过

硅胶柱层析法纯化,得到0.3mmol中间产物B,¹H NMR (400MHz, DMSO) δ5.07 (d, J=4.4Hz, 2H), 4.45 (t, J=5.6Hz, 2H), 3.87 (m, 2H), 3.60-3.44 (m, 4H, -OH), 1.29 (s, 6H), 所述中间产物B通过核磁氢谱鉴定为3,4-亚异丙基化合物,产率为30%。

[0157] ③在氮气保护下,将1mmol 3,4-亚异丙基化合物和2ml无水四氢呋喃加入到干燥的5ml反应瓶中,在搅拌下,加入2mmol对甲基苯磺酰氯,反应0.5h后,加入饱和食盐水,用乙酸乙酯萃取3次,每次乙酸乙酯的用量为3ml,合并乙酸乙酯层,加入3g无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩,得到粗产物;将该粗产物用四氢呋喃溶解到反应瓶中,加入2mmol四氢铝锂,搅拌反应5h,加入6mmol去离子水,搅拌10min,用乙酸乙酯萃取3次,每次乙酸乙酯的用量为3ml,合并乙酸乙酯层,加入3g无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩,以体积比为1:1的石油醚和乙酸乙酯的混合液为洗脱剂,通过硅胶柱层析法纯化,得到0.4mmol中间产物C,¹H NMR (400MHz, DMSO) δ4.98 (d, J=4.4Hz, 2H, -OH), 3.57 (m, 2H), 1.27 (s, 6H), 1.09 (d, J=5.6Hz, 6H), 所述中间产物C通过核磁氢谱鉴定为二羟基化合物,产率为40%。

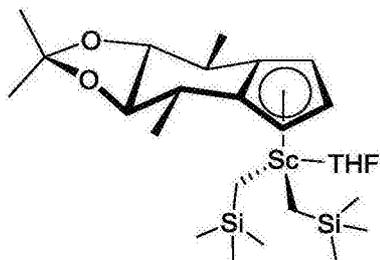
[0158] ④在氮气保护下,将1mmol二羟基化合物、2ml无水二氯甲烷和0.1mmol无水三乙胺加入到干燥的5ml反应瓶中,将该反应瓶置于冰水浴中,在磁力搅拌下,向该反应瓶中滴加1mmol二氯亚砷,搅拌反应0.5h后,加入5mmol饱和食盐水,用二氯甲烷萃取3次,每次二氯甲烷的用量为3ml,合并二氯甲烷层,用3g无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩,得到粗产物;将所述粗产物用2ml四氯化碳、2ml乙腈和1ml去离子水溶解于干燥的10ml三颈瓶中,并将三颈瓶置于冰水浴中,在搅拌下,加入1mmol高碘酸钠和0.05mmol水合三氯化钨,0.5h后,加入60ml去离子水,用二氯甲烷萃取3次,每次二氯甲烷的用量为3ml,合并二氯甲烷层,用3g无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩,以体积比为9:1的石油醚和乙酸乙酯的混合液为洗脱剂,通过硅胶柱层析法纯化,得到0.42mmol中间产物D,¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ4.51-4.39 (m, 2H), 4.04 (m, 2H), 1.59 (d, J=6.4Hz, 6H), 1.42 (s, 6H), 所述中间产物D,通过核磁氢谱鉴定为硫酸二酯化合物,产率为42%。

[0159] ⑤在氮气保护下,将1mmol氯化钠、2ml无水四氢呋喃、5mmol环戊二烯基钠添加到干燥的5ml三颈瓶中,并将三颈瓶置于冰水浴中,在磁力搅拌下,向三颈瓶中加入1mmol硫酸二酯化合物,升温至70℃,回流反应3h后,冷却至20℃,置于低温反应仪中,于0℃下反应5min,加入5mmol饱和食盐水,搅拌反应10min,用二氯甲烷萃取3次,每次二氯甲烷的用量为3ml,合并二氯甲烷层,用3g无水硫酸钠干燥,过滤,浓缩,以体积比为10:1的石油醚和乙酸乙酯的混合液为洗脱剂,通过硅胶柱层析法纯化,得到0.5mmol手性单茂配体E1,¹H NMR (400MHz, C₆D₆) δ6.33 (t, J=6.4Hz, 2H, =CH), 4.02 (m, 2H, -OCH-), 3.05 (d, J=23.2Hz, 1H, CH) 3.01-2.92 (m, 2H, -CH₂-), 2.76 (d, J=23.2Hz, 1H, CH), 1.46 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.38 (d, J=2.4Hz, 3H, CH₃), 130 (d, J=2.4Hz, 3H, CH₃), 产率为50%。

[0160] (2) 制备手性单茂钪催化剂

[0161] 将1mmol Sc(CH₂Si(CH₃)₃(THF)₂)溶解于5ml甲苯中,得到溶液a;将25ml反应瓶置于手套箱中,向反应瓶中加入溶液a和1mmol手性单茂配体E1,于30℃下搅拌反应6h,过滤,浓缩,重结晶,得到产物0.7mmol,产率为70%,通过X-射线衍射表征得出,所述产物的晶体结构见图1,结构式见式I,可知,所述产物为手性单茂钪催化剂。

[0162]



I

[0163] (3) 手性单茂钪催化剂的应用:

[0164] 本实施例所述手性单茂钪催化剂的应用包括如下几种:

[0165] ①将热的50ml单口瓶抽凉置于手套箱中,向单口瓶加入0.45ml甲苯、10.5 μmol Al^iBu_3 、1.05mmol罗勒烯、10.5 μmol 手性单茂钪催化剂和10.5 μmol $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,于下-60 $^\circ\text{C}$ 搅拌反应80h后,将单口瓶取出,加入200ml体积浓度为5%的2,6-二叔丁基苯酚的乙醇溶液,使聚合反应终止,将反应液倾倒入200ml体积浓度为5%的乙醇溶液中进行沉降,析出白色固体;将所述白色固体放于真空烘箱中干燥至恒重,得到31.3mg聚罗勒烯,聚合物产率为22%,通过核磁氢谱和碳谱检测得知,1,2-聚罗勒烯的含量为98%,cis-1,4-聚罗勒烯的含量为2%,没有trans-1,4-聚罗勒烯的生成,说明所述手性单茂钪催化剂、 Al^iBu_3 和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 组成的三元催化体系可以促进罗勒烯定向聚合,主要得到1,2-聚罗勒烯,选择性为98%,通过GPC检测, $M_n=900000\text{g/mol}$, $\text{PDI}=1.01$,通过DSC检测, $T_g=-50^\circ\text{C}$, $\text{act.}=37\text{g}/(\text{mol/h})$,表明该催化体系具有高选择性。

[0166] ②应用过程同实施例1中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为苯乙烯,得到聚苯乙烯50mg,聚合物产率为46%,通过核磁氢谱和碳谱检测得知,间规聚苯乙烯的选择性为100%,通过GPC检测, $M_n=1000\text{g/mol}$, $\text{PDI}=1.12$,通过DSC检测, $T_m=265^\circ\text{C}$ 。

[0167] ③应用过程同实施例1中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为月桂烯,得到45mg聚月桂烯,聚合物产率为32%,通过核磁氢谱和碳谱检测得知,1,2-聚月桂烯的含量为99%,cis-1,4-聚月桂烯的含量为1%,没有trans-1,4-聚月桂烯的生成,说明所述手性单茂钪催化剂、 Al^iBu_3 和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 组成的三元催化体系可以促进月桂烯定向聚合,主要得到1,2-聚月桂烯,选择性为99%,通过GPC检测, $M_n=100000\text{g/mol}$, $\text{PDI}=1.23$,通过DSC检测, $T_g=-60^\circ\text{C}$, $\text{act.}=53\text{g}/(\text{mol/h})$,表明该催化体系具有高选择性。

[0168] ④应用过程同实施例1中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为降冰片烯,得到聚降冰片烯50mg,聚合物产率为51%,通过GPC检测, $M_n=10\text{万g/mol}$, $\text{PDI}=1.25$,通过DSC检测, $T_m=427^\circ\text{C}$ 。

[0169] 实施例2

[0170] (1) 制备手性单茂配体E1

[0171] ①中间产物A的制备方法,其制备步骤同实施例1中的①,其不同的是干燥的丙酮替换为50mmol,反应瓶为25mmol,0.5mmol浓硫酸体积浓度为98%,反应时间为24h,0.5mmol,氨水反应60min,1mmol碳酸钠反应60min,得到0.72mmol中间产物A, $^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO) δ 4.15 (m, 2H, CH), 4.03 (m, 2H, CH), 3.85 (m, 4H, CH₂), 1.32 (d, $J=2.8\text{Hz}$, 12H, CH₃), 1.27 (s, 6H, CH₃), 所述中间产物A通过核磁氢谱鉴定为1,2:3,4:5,6-三亚异丙基化合物,产率为72%。

[0172] ②中间产物B的制备方法,其制备步骤同实施例1中的②,其不同的是6mmol AcOH-

H₂O加入到10ml单口瓶中,搅拌反应20h,得到0.76mmol中间产物B,¹H NMR (400MHz, DMSO) δ 5.07 (d, J=4.4Hz, 2H), 4.45 (t, J=5.6Hz, 2H), 3.87 (m, 2H), 3.60-3.44 (m, 4H, -OH), 1.29 (s, 6H), 所述中间产物B通过核磁氢谱鉴定为3,4-亚异丙基化合物,产率为76%。

[0173] ③中间产物C的制备方法,其制备步骤同实施例1中的③,其不同的是5ml无水四氢呋喃加入到干燥的10ml反应瓶中,在搅拌下,加入对5mmol甲基苯磺酰氯,反应时间为24h后,得到粗产物;10mmol四氢铝锂,搅拌反应24h,加入40mmol去离子水,得到0.58mmol中间产物C,¹H NMR (400MHz, DMSO) δ 4.98 (d, J=4.4Hz, 2H, -OH), 3.57 (m, 2H,), 1.27 (s, 6H), 1.09 (d, J=5.6Hz, 6H), 所述中间产物C通过核磁氢谱鉴定为二羟基化合物,产率为58%。

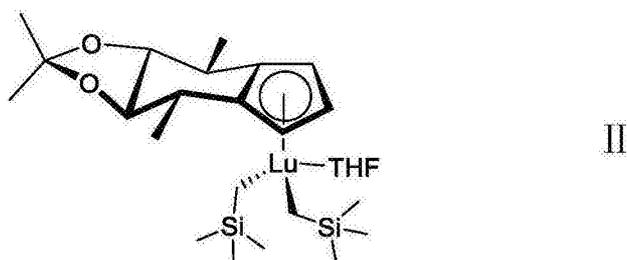
[0174] ④中间产物D的制备方法,其制备步骤同实施例1中的④,其不同的是3ml无水二氯甲烷,2mmol无水三乙胺,10ml反应瓶,10mmol二氯亚砷,搅拌反应24h后,加入50mmol饱和食盐水,得到粗产物;5ml四氯化碳、5ml乙腈和2.5ml去离子水,25ml三颈瓶,10mmol高碘酸钠,0.5mmol水合三氯化钨,搅拌反应24h后,得到0.60mmol中间产物D,¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 4.51-4.39 (m, 2H), 4.04 (m, 2H), 1.59 (d, J=6.4Hz, 6H), 1.42 (s, 6H), 所述中间产物D通过核磁氢谱鉴定为硫酸二酯化合物,产率为60%。

[0175] ⑤手性单茂配体E1的制备方法,其制备步骤同实施例1中的⑤,其不同的是3ml无水四氢呋喃、10mmol环戊二烯基钠,10ml三颈瓶,5mmol中间产物D,反应温度为100℃,回流反应24h后,冷却至30℃,置于低温反应仪中,于-78℃下反应5min,加入20mmol饱和食盐水,搅拌反应40min,得到0.54mmol手性单茂配体E1,¹H NMR (400MHz, C₆D₆) δ 6.33 (t, J=6.4Hz, 2H, =CH), 4.02 (m, 2H, -OCH-), 3.05 (d, J=23.2Hz, 1H, CH) 3.01-2.92 (m, 2H, -CH₂-), 2.76 (d, J=23.2Hz, 1H, CH), 1.46 (s, 6H, C(CH₃)₂), 1.38 (d, J=2.4Hz, 3H, CH₃), 130 (d, J=2.4Hz, 3H, CH₃), [α]_D²⁰ = -170.9 (c=0.4, CH₂Cl₂), 产率为54%。

[0176] (2) 制备手性单茂镧催化剂

[0177] 手性单茂镧催化剂的制备方法,其制备步骤同实施例1中的(2),其不同的是将Sc(CH₂Si(CH₃)₃(THF)₂替换为Lu(CH₂Si(CH₃)₃(THF)₂,反应温度为20℃,反应时间为24h,得到0.75mmol产物,产率为75%,通过X-射线衍射表征得出,所述产物的晶体结构见图2,结构式见式II,可知,所述产物为手性单茂镧催化剂。

[0178]



[0179] (3) 手性单茂镧催化剂的应用

[0180] 本实施例所述手性单茂镧催化剂的应用包括如下几种:

[0181] ①应用过程同实施例1中(3)的①,其不同之处如下:将实施例1中(3)的①中手性单茂钪催化剂替换为本实施例所述手性单茂镧催化剂,罗勒烯的用量为1mol,反应温度为28℃,反应时间为2h,得到120g聚罗勒烯,聚合物产率为88%,通过核磁氢谱和碳谱检测得知,1,4-聚罗勒烯的含量为94%, $M_n = 9000000 \text{ g/mol}$, $PDI = 12.05$, $T_g = 11^\circ\text{C}$, $act. = 6 \times 10^3 \text{ Kg/(mol/h)}$,表明该催化体系具有高选择性。

[0182] ②手性单茂钨催化剂的应用,其应用过程同实施例2中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为苯乙烯,得到聚苯乙烯100g,聚合物产率为96%,通过核磁氢谱和碳谱检测得知,间规聚苯乙烯的选择性为100%,通过GPC检测, $M_n=5000000\text{g/mol}$, $PDI=5.12$,通过DSC检测, $T_m=272^\circ\text{C}$ 。

[0183] ③手性单茂钨催化剂的应用,其应用过程同实施例2中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为月桂烯,得到131g聚月桂烯,聚合物产率为96%,通过核磁氢谱和碳谱检测得知,1,2-聚月桂烯的含量为8%,*cis*-1,4-聚月桂烯的含量为50%,*trans*-1,4-聚月桂烯的含量为42%,说明所述手性单茂钨催化剂、 Al^iBu_3 和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 组成的三元催化体系可以促进月桂烯定向聚合,主要得到1,4-聚月桂烯,选择性为92%,通过GPC检测, $M_n=120\text{万g/mol}$, $PDI=2.67$,通过DSC检测, $T_g=-20^\circ\text{C}$,表明该催化体系具有高选择性。

[0184] ④手性单茂钨催化剂的应用,其应用过程同实施例2中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为降冰片烯,得到聚降冰片烯50g,聚合物产率为64%,通过GPC检测, $M_n=5000000\text{g/mol}$, $PDI=6.13$,通过DSC检测, $T_g=477^\circ\text{C}$ 。

[0185] 实施例3

[0186] (1) 制备手性单茂配体E1;

[0187] ①中间产物A的制备方法,其制备步骤同实施例1中(1)的①,其不同的是干燥的丙酮替换为30mmol,反应瓶为25ml,0.3mmol浓硫酸体积浓度为98%,反应时间为10h,0.4mmol氨水反应10min,1mmol碳酸钠反应50min,得到0.67mmol中间产物A, $^1\text{H NMR}(400\text{MHz},\text{DMSO})\delta$ 4.15 (m, 2H, CH), 4.03 (m, 2H, CH), 3.85 (m, 4H, CH₂), 1.32 (d, $J=2.8\text{Hz}$, 12H, CH₃), 1.27 (s, 6H, CH₃), 所述中间产物A通过核磁氢谱鉴定为1,2:3,4:5,6-三亚异丙基化合物,产率为67%。

[0188] ②中间产物B的制备方法,其制备步骤同实施例1中(1)的②,其不同的是4mmol AcOH-H₂O, 25ml单口瓶,搅拌反应10h,得到0.72mmol中间产物B, $^1\text{H NMR}(400\text{MHz},\text{DMSO})\delta$ 5.07 (d, $J=4.4\text{Hz}$, 2H), 4.45 (t, $J=5.6\text{Hz}$, 2H), 3.87 (m, 2H), 3.60-3.44 (m, 4H, -OH), 1.29 (s, 6H), 所述中间产物B通过核磁氢谱鉴定为3,4-亚异丙基化合物,产率为72%。

[0189] ③中间产物C的制备方法,其制备步骤同实施例1中(1)的③,其不同的是3ml无水四氢呋喃,25ml反应瓶,3mmol对甲基苯磺酰氯,反应时间为5h,得到粗产物;6mmol四氢铝锂,搅拌反应10h,30mmol去离子水,得到0.61mmol中间产物C, $^1\text{H NMR}(400\text{MHz},\text{DMSO})\delta$ 4.98 (d, $J=4.4\text{Hz}$, 2H, -OH), 3.57 (m, 2H,), 1.27 (s, 6H), 1.09 (d, $J=5.6\text{Hz}$, 6H), 所述中间产物C通过核磁氢谱鉴定为二羟基化合物,产率为61%。

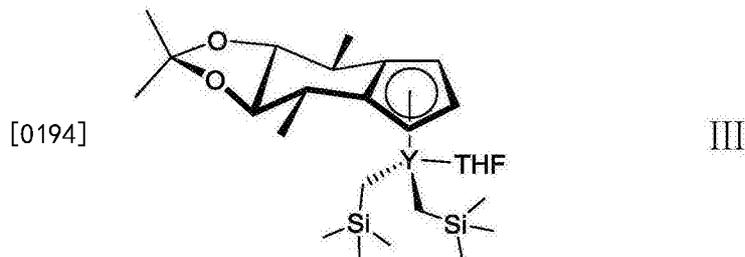
[0190] ④中间产物D的制备方法,其制备步骤同实施例1中(1)的④,其不同的是3ml无水二氯甲烷,0.5mmol无水三乙胺,5ml反应瓶,6mmol二氯亚砷,搅拌反应10h,10mmol饱和食盐水,得到粗产物;4ml四氯化碳、4ml乙腈和2ml去离子水,25ml三颈瓶,8mmol高碘酸钠,0.5mmol水合三氯化钨,搅拌反应10h,得到0.82mmol中间产物D, $^1\text{H NMR}(400\text{MHz},\text{CDCl}_3)\delta$ 4.51-4.39 (m, 2H), 4.04 (m, 2H), 1.59 (d, $J=6.4\text{Hz}$, 6H), 1.42 (s, 6H), 所述中间产物D,通过核磁氢谱鉴定为硫酸二酯化合物,产率为82%。

[0191] ⑤中间产物E的制备方法,其制备步骤同实施例1中(1)的⑤,其不同的是3ml无水四氢呋喃,5mmol环戊二烯基钠,10ml三颈瓶,3mmol中间产物D,反应温度为90°C,回流反应10h,冷却至30°C,于-50°C下反应5min,加入8mmol饱和食盐水,搅拌反应30min,得到

0.35mmol手性单茂配体E1, ^1H NMR (400MHz, C_6D_6) δ 6.33 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 2H, =CH), 4.02 (m, 2H, -OCH-), 3.05 (d, $J=23.2\text{Hz}$, 1H, CH) 3.01-2.92 (m, 2H, -CH₂-), 2.76 (d, $J=23.2\text{Hz}$, 1H, CH), 1.46 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (d, $J=2.4\text{Hz}$, 3H, CH₃), 1.30 (d, $J=2.4\text{Hz}$, 3H, CH₃), $[\alpha]_D^{20} = -170.9$ ($c=0.4$, CH_2Cl_2), 产率为70%。

[0192] (2) 制备手性单茂钪催化剂

[0193] 手性单茂钪催化剂的制备方法,其制备步骤同实施例1中的(2),其不同的是将Sc($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{THF})_2$)替换为Y($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{THF})_2$),得到0.78mmol产物,产率为78%,通过X-射线衍射表征得出,所述产物的晶体结构见图3,结构式见式III,可知,所述产物为手性单茂钪催化剂。



[0195] (3) 手性单茂钪催化剂的应用

[0196] 应用过程同实施例1中(3)的①,其不同之处如下:将实施例1中(3)的①手性单茂钪催化剂替换为本实施例所述手性单茂钪催化剂,罗勒烯的用量为0.1mol,温度替换为150℃,时间替换为2h,得到10.7g聚罗勒烯,聚合物产率为79%,通过核磁氢谱和碳谱检测得知,1,4-聚罗勒烯的含量为93%, $M_n=460000\text{g/mol}$, $\text{PDI}=2.15$, $T_g=-32^\circ\text{C}$,表明该催化体系具有高选择性。

[0197] 实施例4

[0198] (1) 制备手性单茂配体E2

[0199] ①在氮气保护下,将1mmol 2,2-二甲氧基丙烷、0.05mmol对甲苯磺酸、1mmol酒石酸二甲酯和2ml甲醇加入到干燥的10ml反应瓶中,于65℃下,搅拌回流反应36h后,降温至20℃,加入1mmol碳酸钠,搅拌反应5min后,过滤,浓缩,减压蒸馏,温度为96-100℃,压强为3mmHg,得到0.90mmol中间产物F,产率为90%, ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) 4.78 (s, 2H), 3.80 (s, 6H), 1.46 (s, 6H)。

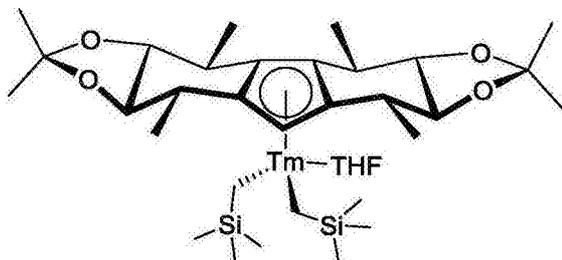
[0200] ②在氮气保护下,将1mmol中间产物F和2ml甲苯加入到干燥的10ml反应瓶中,在0℃下,向反应瓶中加入2mmol二异丁基氢化铝,搅拌反应1h后,加入2mmol甲基溴化镁,升温至25℃,搅拌反应1h后,加入4mmol饱和食盐水,过滤,取滤液用二氯甲烷萃取3次,每次二氯甲烷的用量为3ml,合并二氯甲烷层,并向二氯甲烷层中加入3g无水硫酸钠进行干燥,过滤,浓缩,以体积比为2:1的石油醚和乙酸乙酯的混合液为洗脱剂,通过硅胶柱层析法纯化,得到0.82mmol中间产物C, ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 4.98 (d, $J=4.4\text{Hz}$, 2H, -OH), 3.57 (m, 2H,), 1.27 (s, 6H), 1.09 (d, $J=5.6\text{Hz}$, 6H), 所述中间产物C的核磁氢谱可知,所述中间产物C为二羟基化合物,产率为82%。

[0201] ③中间产物D的制备方法,其制备步骤同实施例1中的④。

[0202] ④中间产物E2的制备方法,其制备步骤同实施例1中的⑤,其不同之处在于2mmol环戊二烯基钠,4mmol中间产物D,得到0.33mmol手性单茂配体E2,产率为66%。

[0203] (2) 制备手性单茂铥催化剂

[0204] 手性单茂铥催化剂的制备方法,其制备步骤同实施例1中的(2),其不同的是将Sc(CH₂Si(CH₃)₃(THF)₂)替换为Tm(CH₂Si(CH₃)₃(THF)₂),得到0.70mmol产物,产率为70%,通过核磁氢谱和碳谱表征得出,所述产物的结构式见式IV,由式IV可知,所述产物为手性单茂铥催化剂。



[0205]

IV

[0206] (3) 手性单茂铥催化剂的应用

[0207] 本实施例所述手性单茂铥催化剂的应用包括如下几种:

[0208] ①将50ml装有搅拌子的两口瓶置于手套箱中,并向两口瓶中加入15ml甲苯、10.5μmol AlⁱBu₃和1.05mmol罗勒烯,并通过真空线通入1atm乙烯气体,3min后,加入10.5μmol手性单茂铥催化剂和10.5μmol [Ph₃C][B(C₆F₅)₄],将两口瓶取出手套箱,并置于25℃的水浴锅中,搅拌反应15min后,加入200ml体积浓度为5%的2,6-二叔丁基苯酚的乙醇溶液,使反应终止,将反应液倾倒入200ml体积浓度为5%的乙醇溶液中进行沉降,析出白色固体;将白色固体置于真空烘箱中干燥至恒重,得到罗勒烯-乙烯共聚物100mg,活性为38Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚罗勒烯的含量为2.5mol%,由GPC测得M_n=7000g/mol, PDI=61.17,由DSC测得T_m=132℃。

[0209] ②应用过程同实施例4中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为苯乙烯,得到苯乙烯-乙烯共聚物143mg,活性为54Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚苯乙烯的含量为15mol%,由GPC测得M_n=2000g/mol, PDI=21.12,由DSC测得T_m=135℃。

[0210] ③应用过程同实施例4中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为月桂烯,得到月桂烯-乙烯共聚物112mg,活性为43Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚月桂烯的含量为23mol%,由GPC测得M_n=500000g/mol, PDI=1.36,由DSC测得T_m=50℃。

[0211] ④应用过程同实施例4中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为降冰片烯,得到降冰片烯-乙烯共聚物112mg,活性为43Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚降冰片烯的含量为15mol%,由GPC测得M_n=50000g/mol, PDI=10.12,由DSC测得T_m=100℃。

[0212] ⑤应用过程同实施例4中(3)的①,其不同之处如下:三苯基(甲基)-四(五氟苯)硼盐替换为苯基-二甲基氨基-四(五氟苯)硼盐,罗勒烯的用量为10mmol,得到罗勒烯-乙烯共聚物2g,活性为760Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚罗勒烯的含量为98%,由GPC测得M_n=1000000g/mol, PDI=2.03,由DSC测得T_m=90℃。

[0213] 实施例5

[0214] (1) 制备单茂配体E2

[0215] ①中间产物F的制备方法,其制备步骤同实施例4中的①,其不同的是0.5mmol对甲苯磺酸、10mmol酒石酸二甲酯、3ml甲醇、反应瓶为25ml,反应温度为90℃,反应时间为0.5h,降温至30℃,10mmol碳酸钠,得到0.86mmol中间产物F,产率为86%,¹H NMR(400MHz, CDCl₃)

4.78 (s, 2H) , 3.80 (s, 6H) , 1.46 (s, 6H) 。

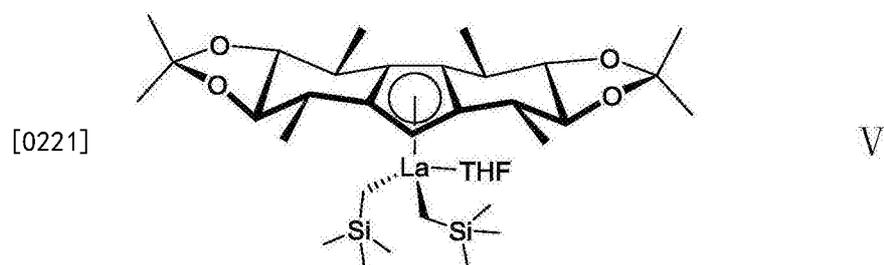
[0216] ②中间产物C的制备方法,其制备步骤同实施例4中的②,其不同的是3ml 甲苯,反应瓶为25ml,在-78℃下,加入50mmol 二异丁基氢化铝,50mmol 甲基溴化镁,200mmol 饱和食盐水,得到0.75mmol 中间产物C,产率为75%,所述中间产物C由核磁氢谱可知,所述中间产物C为二羟基化合物, $^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO) δ 4.98 (d, J=4.4Hz, 2H, -OH) , 3.57 (m, 2H,) , 1.27 (s, 6H) , 1.09 (d, J=5.6Hz, 6H) 。

[0217] ③中间产物D的制备方法,其制备步骤同实施例1中的④。

[0218] ④中间产物E2的制备方法,其制备步骤同实施例4中的④。

[0219] (2) 制备手性单茂镧催化剂

[0220] 手性单茂镧催化剂的制备方法,其制备步骤同实施例1中的(2),其不同的是将 $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{THF})_2)$ 替换为 $\text{La}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{THF})_2)$,得到0.68mmol 产物,产率为68%,通过核磁表征得出,所述产物的结构式见式V,由式V可知,所述产物为手性单茂镧催化剂。



[0222] (3) 手性单茂镧催化剂的应用

[0223] 应用过程同实施例4中(3)的①,其不同之处如下:将实施例4中(3)的①手性单茂镧催化剂替换为本发明所述手性单茂镧催化剂,三苯基(甲基)-四(五氟苯)硼盐替换为苯基-二甲基氨基-四(五氟苯)硼盐,罗勒烯的用量为20mmol,得到罗勒烯-乙烯共聚物200mg,活性为76Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚罗勒烯的含量为2%,由GPC测得 $M_n = 4000\text{g/mol}$, $\text{PDI} = 50.21$,由DSC测得 $T_m = 110^\circ\text{C}$ 。

[0224] 实施例6

[0225] (1) 制备单茂配体E2

[0226] ①中间产物F的制备方法,其制备步骤同实施例4中的①,其不同的是0.25mmol 对甲苯磺酸、5mmol 酒石酸二甲酯、3ml 甲醇,反应温度为80℃,降温至25℃,5mmol 碳酸钠,得到0.92mmol 中间产物F,产率为92%, $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) 4.78 (s, 2H) , 3.80 (s, 6H) , 1.46 (s, 6H) 。

[0227] ②中间产物C的制备方法,其制备步骤同实施例4中的②,其不同的是50ml 甲苯,反应瓶为250ml,在-50℃下,20mmol 二异丁基氢化铝,20mmol 甲基溴化镁,20mmol 饱和食盐水,得到0.75mmol 中间产物C,产率为75%,所述中间产物C由核磁氢谱可知,所述中间产物C为二羟基化合物, $^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO) δ 4.98 (d, J=4.4Hz, 2H, -OH) , 3.57 (m, 2H,) , 1.27 (s, 6H) , 1.09 (d, J=5.6Hz, 6H) 。

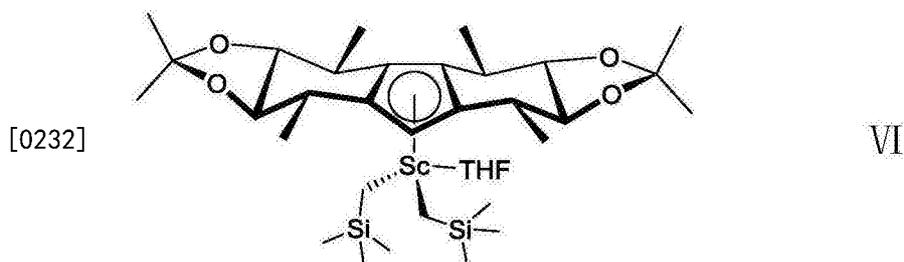
[0228] ③中间产物D的制备方法,其制备步骤同实施例1中的④。

[0229] ④中间产物E2的制备方法,其制备步骤同实施例4中的④。

[0230] (2) 制备手性单茂钪催化剂

[0231] 手性单茂钪催化剂的制备方法,其制备步骤同实施例1中的(2),得到0.70mmol 产

物,产率为70%,通过核磁表征得出,所述产物的结构式见式VI,由式VI可知,所述产物为手性单茂钪催化剂。



[0233] (3) 手性单茂钪催化剂的应用

[0234] 本实施例所述手性单茂钪催化剂的应用包括如下几种:

[0235] ①应用过程同实施例4中(3)的①,其不同之处如下:将实施例4中(3)中手性单茂钪催化剂替换为本实施例所述手性单茂钪催化剂,罗勒烯的用量为1mol,得到罗勒烯-乙烯共聚物30g,活性为11400Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚罗勒烯的含量为95.2%,由GPC测得 $M_n=2800000\text{g/mol}$, $PDI=5.26$,由DSC测得 $T_m=90^\circ\text{C}$ 。

[0236] ②应用过程同实施例6中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为苯乙烯,得到苯乙烯-乙烯共聚物15g,活性为5664Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚苯乙烯的含量为98mol%,由GPC测得 $M_n=1000000\text{g/mol}$, $PDI=1.51$,由DSC测得 $T_m=95^\circ\text{C}$ 。

[0237] ③应用过程同实施例6中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为月桂烯,得到月桂烯-乙烯共聚物20g,活性为7679Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚月桂烯的含量为90mol%,由GPC测得 $M_n=120\text{万g/mol}$, $PDI=2.67$,由DSC测得 $T_m=100^\circ\text{C}$ 。

[0238] ④应用过程同实施例6中(3)的①,其不同之处如下:罗勒烯替换为降冰片烯,得到降冰片烯-乙烯共聚物13g,活性为4991Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚降冰片烯的含量为98mol%,由GPC测得 $M_n=120000\text{g/mol}$, $PDI=2.51$,由DSC测得 $T_m=150^\circ\text{C}$ 。

[0239] 实施例7

[0240] (1) 制备单茂配体E3

[0241] ①中间产物D的制备方法,其制备步骤同实施例4中的①。

[0242] ②在氮气保护下,将1mmol中间产物F和5ml甲苯加入到干燥的25ml反应瓶中,在 -50°C 下,向反应瓶中加入4mmol甲基溴化镁,搅拌反应1h后,升温至 25°C ,搅拌反应1h,加入4mmol饱和食盐水,过滤,取滤液用二氯甲烷萃取3次,每次二氯甲烷的用量为3ml,合并二氯甲烷层,并向二氯甲烷层中加入3g无水硫酸钠进行干燥,过滤,浓缩,以体积比为2:1的石油醚和乙酸乙酯的混合液为洗脱剂,通过硅胶柱层析法纯化,得到0.85mmol中间产物G,产率为85%;

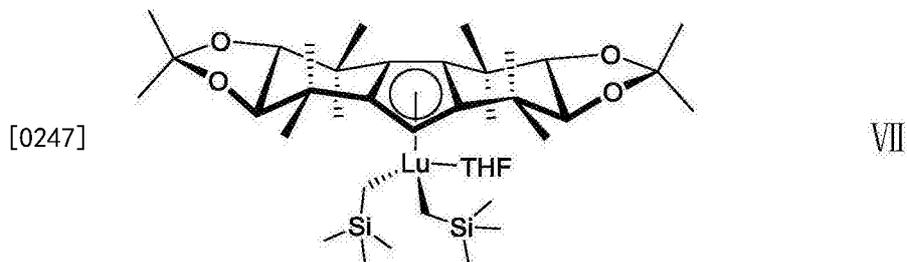
[0243] ③中间产物H的制备方法,其制备步骤同实施例1中的④,不同的是中间产物C替换为中间产物G,得到0.82mmol中间产物H,产率为82%;所述中间产物H由核磁氢谱可知,所述中间产物H为硫酸二酯化合物。

[0244] ④手性单茂配体E3的制备方法,其制备步骤同实施例1中的⑤,不同的是中间产物D替换为中间产物H,得到0.69mmol手性单茂配体E3,产率为69%。

[0245] (2) 制备手性单茂钪催化剂

[0246] 手性单茂钪催化剂的制备方法,其制备步骤同实施例1中的(2),其不同的是将Sc

($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{THF})_2$ 替换为 $\text{Lu}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{THF})_2$, 得到 0.73mmol 产物, 产率为 73% , 通过核磁氢谱和碳谱表征得出, 所述产物的结构式见式 VII, 由式 VII 可知, 所述产物为手性单茂镧催化剂。



[0248] (3) 手性单茂镧催化剂的应用

[0249] 应用过程同实施例4中(3)的①, 其不同之处如下: 将实施例4中(3)中手性单茂钪催化剂替换为本实施例手性单茂镧催化剂, 罗勒烯的用量为 10mmol , 得到罗勒烯-乙烯共聚物 400mg , 活性为 $152\text{Kg}/(\text{mol}/\text{h})$, 通过核磁氢谱和碳谱检测得知, 聚罗勒烯的含量为 80% , 由GPC测得 $M_n = 200000\text{g}/\text{mol}$, $\text{PDI} = 1.13$, 由DSC测得 $T_m = 50^\circ\text{C}$ 。

[0250] 实施例8

[0251] (1) 制备单茂配体E3

[0252] ①中间产物D的制备方法, 其制备步骤同实施例4中的①

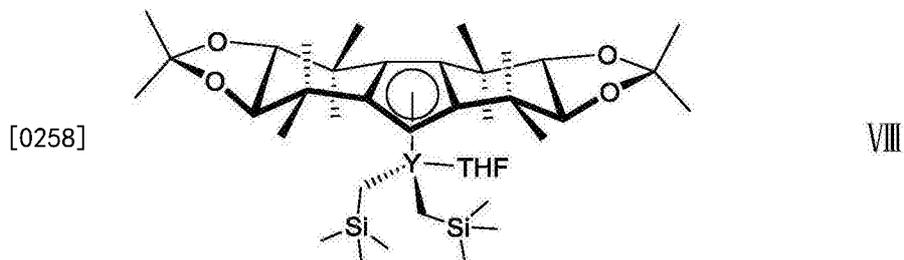
[0253] ②中间产物G的制备方法, 其制备步骤同实施例7中的②, 其不同的是 50mmol 甲基溴化镁, 得到 0.85mmol 中间产物G, 产率为 85% ;

[0254] ③中间产物G的制备方法, 其制备步骤同实施例1中的④, 其不同的是中间产物C替换为中间产物G, 得到 0.82mmol 中间产物G, 产率为 82% ; 所述中间产物G由核磁氢谱可知, 所述中间产物G为硫酸二酯化合物。

[0255] ④手性单茂配体E3的制备方法, 其制备步骤同实施例1中的⑤, 不同的是中间产物D替换为中间产物H, 得到 0.38mmol 手性单茂配体E3, 产率为 76% 。

[0256] (2) 制备手性单茂钪催化剂

[0257] 手性单茂钪催化剂的制备方法, 其制备步骤同实施例1中的(2), 其不同的是将 $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{THF})_2$ 替换为 $\text{Y}(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3(\text{THF})_2$, 得到 0.81mmol 产物, 产率为 81% , 通过核磁氢谱表征得出, 所述产物的结构式见式 VIII, 由式 VIII 可知, 所述产物为手性单茂钇催化剂。



[0259] (3) 手性单茂钪催化剂的应用

[0260] 应用过程同实施例4中(3)的①, 其不同之处如下: 将实施例4中(3)的①手性单茂钪催化剂替换为本实施例所述手性单茂钪催化剂, 罗勒烯的用量为 30mmol , 得到罗勒烯-乙烯共聚物 300mg , 活性为 $114\text{Kg}/(\text{mol}/\text{h})$, 通过核磁氢谱和碳谱检测得知, 聚罗勒烯的含量为 90% , 由GPC测得 $M_n = 500000\text{g}/\text{mol}$, $\text{PDI} = 2.10$, 由DSC测得 $T_m = 30^\circ\text{C}$ 。

[0261] 实施例9

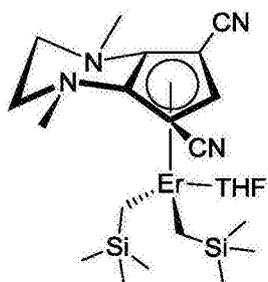
[0262] (1) 制备手性单茂配体I

[0263] 在氮气的保护下,将1mmol草酸二乙酯、2ml无水四氢呋喃和2mmol叔丁醇钾加入到10ml反应瓶中,在搅拌下,向反应瓶中滴加1mmol戊二腈,于20℃下反应0.5h,过滤,得到固体,用乙醚洗涤固体3次,得到粗产物;将所述粗产物用甲醇溶解,搅拌反应1h后,浓缩,加入乙二醇,在100℃下,反应1h后,降温到20℃,用二氯甲烷萃取3次,每次二氯甲烷的用量为3ml,合并二氯甲烷层,并向二氯甲烷层中加入3g无水硫酸钠进行干燥,过滤,浓缩,以体积比为10:1的石油醚和乙酸乙酯的混合液为洗脱剂,通过硅胶柱层析法纯化,得到0.73mmol手性单茂配体I,产率为73%。

[0264] (2) 制备手性单茂铒催化剂

[0265] 手性单茂铒催化剂的制备方法,其制备步骤同实施例1中的(2),其不同的是将Sc(CH₂Si(CH₃)₃(THF)₂替换为Er(CH₂Si(CH₃)₃(THF)₂,手性单茂配体E1替换为手性单茂配体H得到0.63mmol产物,产率为63%,通过核磁氢谱表征得出,所述产物的结构式见式IX,由式IX可知,所述产物为手性单茂铒催化剂。

[0266]



IX

[0267] (3) 制备手性单茂铒催化剂的应用

[0268] 本实施例所述手性单茂铒催化剂的应用包括如下几种:

[0269] ①应用过程同实施例4中(3)的①,其不同之处如下:将实施例4中(3)的①催化剂IV替换为催化剂IX,罗勒烯的用量为1.05mmol,得到罗勒烯-乙烯共聚物136mg,活性为52Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚罗勒烯的含量为3%,由GPC测得M_n=53000g/mol, PDI=6.03,由DSC测得T_m=105℃。

[0270] ②应用过程同实施例9中(3)的①,其不同之处如下:将实施例9中(3)的①,罗勒烯替换为月桂烯和苯乙烯,月桂烯的用量为1.05mmol,苯乙烯的用量为1.05mmol,得到月桂烯-苯乙烯-乙烯三元聚合物193mg,活性为74Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,月桂烯的含量为23%,苯乙烯的含量为53%,由GPC测得M_n=10000g/mol, PDI=2.89,由DSC测得T_m=230℃。

[0271] 实施例10

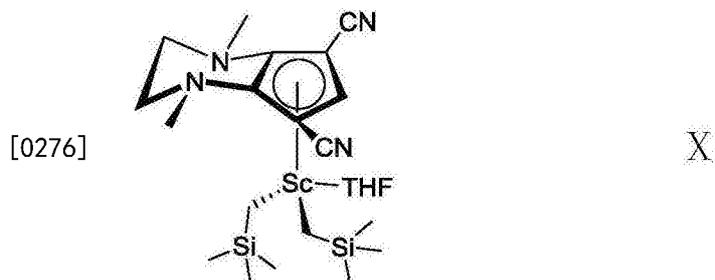
[0272] (1) 制备手性单茂配体I

[0273] 手性单茂配体H的制备方法,其制备步骤同实施例9中的(1),不同的是5ml无水四氢呋喃,10mmol叔丁醇钾,反应瓶为25ml,在搅拌下,向反应瓶中滴加1mmol戊二腈,反应温度为40℃,反应时间24h,反应温度为150℃降温为30℃,得到0.86mmol手性单茂配体I,产率为86%。

[0274] (2) 制备手性单茂铒催化剂

[0275] 手性单茂铒催化剂的制备方法,其制备步骤同实施例1中的(2),其不同的是手性

单茂配体E1替换为手性单茂配体H得到0.78mmol产物,产率为78%;通过核磁氢谱表征得出,所述产物的结构式见式X,由式X可知,所述产物手性单茂钪催化剂。



[0277] (3) 制备手性单茂钪催化剂的应用

[0278] 本实施例所述手性单茂钪催化剂的应用包括如下几种:

[0279] ①应用过程同实施例9中(3)的①手性单茂钪催化剂的应用,其不同之处如下:将实施例9中(3)的①手性单茂钪催化剂替换为本实施例所述手性单茂钪催化剂,罗勒烯的用量为1mol,得到罗勒烯-乙烯共聚物12g,活性为4544Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,聚罗勒烯的含量为95%,由GPC测得 $M_n=65$ 万g/mol, PDI=3.21,由DSC测得 $T_m=53^\circ\text{C}$ 。

[0280] ②应用过程同实施例10中(3)的①,其不同之处如下:将罗勒烯替换为月桂烯和苯乙烯,月桂烯的用量为1mol,苯乙烯的用量为1mol,得到月桂烯-苯乙烯-乙烯三元聚合物23g,活性为8818Kg/(mol/h),通过核磁氢谱和碳谱检测得知,月桂烯的含量为33%,苯乙烯的含量为13%,由GPC测得 $M_n=1500000$ g/mol, PDI=1.02,由DSC测得 $T_m=50^\circ\text{C}$ 。

[0281] 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。

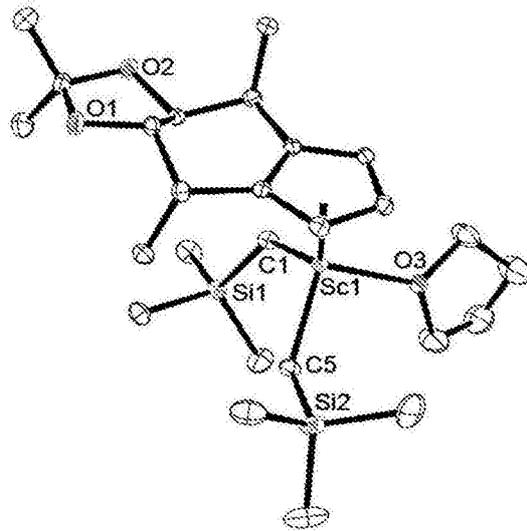


图1

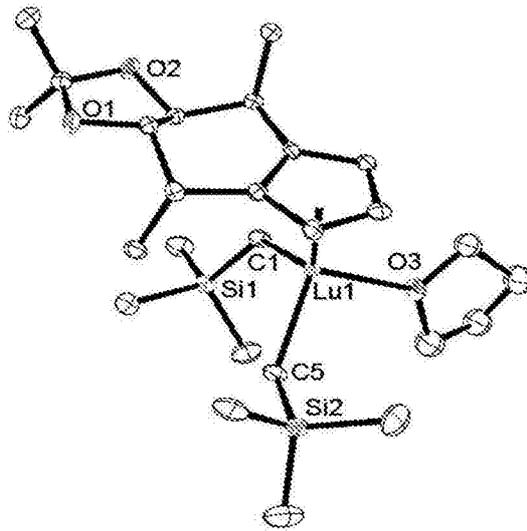


图2

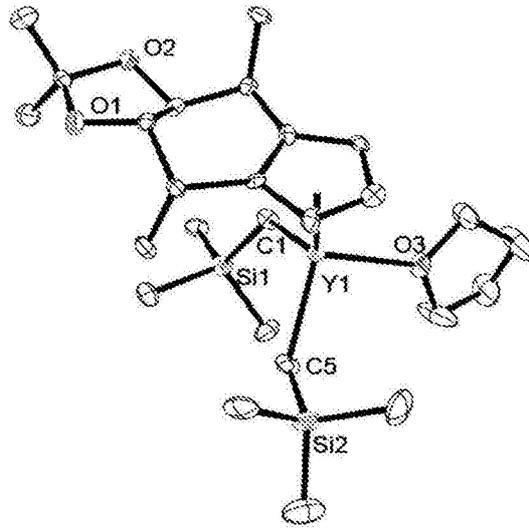


图3