

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 4/42

C08F 32/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01120533.4

[43] 公开日 2002 年 2 月 13 日

[11] 公开号 CN 1335325A

[22] 申请日 2001.7.19 [21] 申请号 01120533.4
[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号
[72] 发明人 李悦生 李艳荣

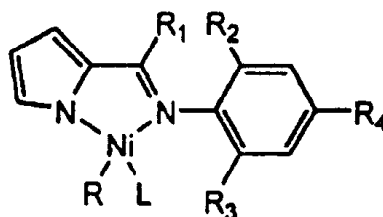
[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 中性吡咯亚胺镍环烯烃聚合催化剂

[57] 摘要

本发明公开了一种中性 Ni(II) 环烯烃聚合催化剂, 它具有如下结构: 式中 L 为三苯基膦; R 为苯基; R₁ 为 H 或甲基; R₂、R₃ 和 R₄ 可以相同或不同, 分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基。在甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷的活化下, 本发明的中性 Ni(II) 可催化降冰片烯及其衍生物聚合制备高分子量聚环烯烃。

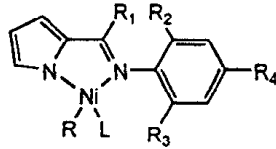


I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 一种中性 Ni(II)环烯烃聚合催化剂，它具有如下结构：

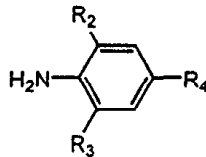


式中 L 为三苯基膦； R 为苯基； R₁ 为 H 或甲基； R₂、R₃ 和 R₄ 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基。

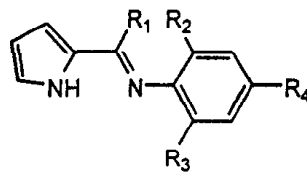
2. 按照权利要求 1 所述的中性 Ni(II)环烯烃聚合催化剂，其中，L 为三苯基膦； R 为苯基； R₁ 为甲基； R₂、R₃ 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基； R₄ 为 H。

3. 一种制备权利要求 1 所述的中性 Ni(II)环烯烃聚合催化剂的方法，其制备过程如下：

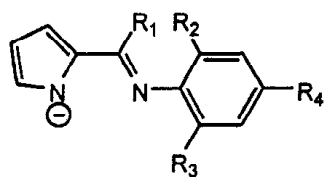
HCOOH 或 CF₃COOH 的作用下，在醇溶液中进行吡咯-2-甲醛或吡咯-2-乙酮与下式所示的取代芳胺的缩合反应，



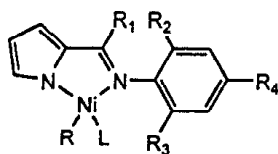
得到下式所示的西佛碱，



在无水无氧条件下，进行上述西佛碱与氢氧化钠的反应，得到下式所示的负离子配体



在无水无氧条件下，进行上述负离子配体与反式苯基双三苯基磷氯化镍的配位反应，得到如下式所示的中性 Ni(II) 化合物



式中 L 为三苯基膦； R 为苯基； R₁ 为 H 或甲基； R₂、R₃ 和 R₄ 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基。

4. 一种合成聚环烯烃的方法，其中包括使用权利要求 1 所述的中性 Ni(II) 催化剂。

说明书

中性吡咯亚胺镍环烯烃聚合催化剂

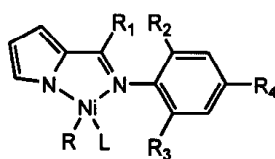
技术领域：本发明涉及一种环烯烃聚合催化剂，其制备方法及其在催化环烯烃聚合中的应用。

背景技术：加成型聚降冰片烯是一类高性能聚合物，具有很高的耐热性(其玻璃化可高达 380°C 以上)、良好的力学性能(如低挠曲性，高弹性模量)、高透明性(几乎无双折射，且可透过紫外光)、低介电常数、低吸水性、高阻透性、抗酸碱和耐化学腐蚀等特点，在光学、微电子、药物和食品、药品包装方面具有广泛的应用前景。

在甲基铝氧烷(MAO)的活化下，茂金属可催化环烯烃的加成聚合反应，其活性较低，所得聚环烯烃为高熔点的结晶性聚合物，不溶于有机溶剂，也不能熔融加工。以 $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$ 为代表的阳离子钯可有效催化环烯烃的加成聚合反应，所得聚合物可溶于氯苯等有机溶剂，可进行溶液加工，但阳离子钯催化剂的成本较高。1997 年美国 BFGoodrich 公司报道了一种阳离子镍环烯烃高效催化剂[B. L. Goodall, D. A. Barnes, G. H. Benedikt, L. H. McIntosh and L. F. Rhodes, In *Proceedings of MetCon '97*(Wordwide Metallocene Conference)], 这种阳离子镍催化降冰片烯或其衍生物，可得超高分子量、可溶性聚环烯烃，但阳离子镍催化剂稳定性差，且使用昂贵的含硼负离子。

发明内容：本发明的目的是提供一种中性 Ni(II)环烯烃聚合催化剂，这种催化剂制备方便，性质稳定，在 MAO、MMAO 等中性 Lewis 酸的活化下，催化环烯烃聚合，得到高分子量的聚环烯烃。

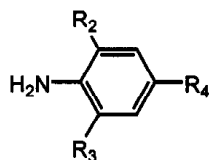
本发明公开的中性 Ni(II)环烯烃聚合催化剂结构如下：



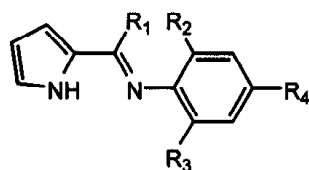
式中 L 为三苯基膦； R 为苯基； R₁ 为 H 或甲基； R₂、R₃ 和 R₄ 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基。

催化剂的制备过程如下：

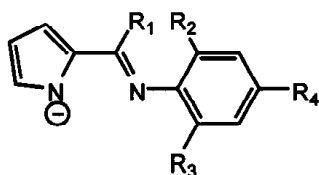
HCOOH 或 CF₃COOH 的作用下，在醇溶液中进行吡咯-2-甲醛或吡咯-2-乙酮与下式所示的取代芳胺的缩合反应，



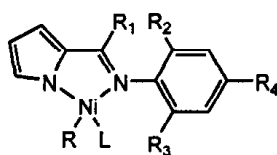
得到下式所示的西佛碱，



在无水无氧条件下，进行上述西佛碱与氢氧化钠的反应，得到下式所示的负离子配体



在无水无氧条件下，进行上述负离子配体与反式苯基双三苯基磷氯化镍的配位反应，得到如下式所示的中性 Ni(II)化合物



式中 L 为三苯基膦； R 为苯基； R₁ 为 H 或甲基； R₂、R₃ 和 R₄ 可以相同或不同，分别为 H、甲基、乙基、异丙基或叔丁基。在甲基铝氧烷或改性甲基铝氧烷的活化下，本发明的双中性 Ni(II) 可催化降冰片烯及其衍生物聚合制备高分子量聚环烯烃。

本发明公开的双核 α -二亚胺 Ni(II)配合物在 MAO 或 MMAO 等中性 Lewis 酸的作用下，催化降冰片烯聚合，得到高分子量的聚环烯烃。

具体实施方式：

实施例 1：

在干燥的 100 ml 反应瓶中加入吡咯-2-甲醛 0.95 g (10.0 m mol)、2,6-二甲基苯胺 1.21 (10.0 m mol)、乙醇 20 ml、甲酸 3 滴，室温反应 24 h。过滤、己烷重结晶、60℃真空干燥 48 h，得西佛碱(C₁₃H₁₄N₂) 1.66 g，收率 84%。

实施例 2：

用 2,4,6-三甲基苯胺 1.35 g (10.0 m mol) 代替实施例 1 中的 2,6-二甲基苯胺，操作同实施例 1，得西佛碱(C₁₄H₁₆N₂) 1.82 g，收率 86%。

实施例 3：

用 2,6-二甲基-4-异丙基苯胺 1.77 g (10.0 m mol) 代替实施例 1 中 2,6-二甲基苯胺，操作同实施例 1，得西佛碱(C₁₇H₂₂N₂) 2.11 g，收率 83%。

实施例 4：

用 2,6-二乙丙基苯胺 1.49 g (10.0 m mol) 代替实施例 1 中的 2,6-二甲基苯胺，操作同实施例 1，得西佛碱(C₁₅H₁₈N₂) 2.00 g，收率 88%。

实施例 5：

用 2-甲基-6-异丙基苯胺 1.49 g (10.0 m mol) 代替实施例 1 中的 2,6-

二甲基苯胺，操作同实施例 1，得西佛碱($C_{15}H_{18}N_2$) 1.83 g，收率 81%。

实施例 6:

用 2,6-二异丙基苯胺 1.77 g (10.0 m mol) 代替实施例 1 中的 2,6-二甲基苯胺，操作同实施例 1，得西佛碱($C_{17}H_{22}N_2$) 2.26 g，收率 89%。

实施例 7:

用 2,4,6-三异丙基苯胺 2.19 g (10.0 m mol) 代替实施例 1 中的 2,6-二甲基苯胺，操作同实施例 1，得西佛碱($C_{20}H_{28}N_2$) 2.00 g，收率 78%。

实施例 8:

用 2-异丙基苯胺 1.35 g (10.0 m mol) 代替实施例 1 中的 2,6-二甲基苯胺，操作同实施例 1，得西佛碱($C_{14}H_{16}N_2$) 1.67 g，收率 79%。

实施例 9:

用 2-叔丁基苯胺 1.49 g (10.0 m mol) 代替实施例 1 中的 2,6-二甲基苯胺，操作同实施例 1，得西佛碱($C_{15}H_{18}N_2$) 1.72 g，收率 76%。

实施例 10:

在干燥的 100 ml 反应瓶中加入吡咯-2-乙酮 1.10 g (10.0 m mol)、2,6-二异丙基苯胺 1.21 (10.0 m mol)、乙醇 20 ml、三氟乙酸 3 滴，回流反应 24 h。过滤、己烷重结晶、60°C 真空干燥 48 h，得西佛碱($C_{18}H_{24}N_2$) 1.74 g，收率 65%。

实施例 11:

室温下，在干燥的 50 ml 反应瓶中加入氢化钠 96 mg (4 mmol)、实施例 1 得到的西佛碱 0.40 g (2.0 mmol) 和四氢呋喃 20 ml，室温搅拌反应 2h，滤出过量的氢化钠、蒸出溶剂，用少量干燥的戊烷洗涤。向反应产物中加入反式苯基双三苯基膦氯化镍 0.79 g (2.0 mmol) 和无水苯 20 ml，室温搅拌反应 8h，过滤，浓缩滤液至 5 ml，加入干燥的戊烷 30 ml，放置 2h，过滤、干燥，得橙黄色中性 Ni(II) 配合物 0.84 g，收率 71%。

实施例 12:

用实施例 2 得到的西佛碱 0.42 g (2.0 mmol) 代替实施例 1 得到的西佛碱，其它同实施例 11。得橙黄色中性 Ni(II)配合物 0.89 g，收率 73%。

实施例 13:

用实施例 3 得到的西佛碱 0.51 g (2.0 mmol) 代替实施例 1 得到的西佛碱，其它同实施例 11。得橙黄色中性 Ni(II)配合物 0.90 g，收率 69%。

实施例 14:

用实施例 4 得到的西佛碱 0.45 g (2.0 mmol) 代替实施例 1 得到的西佛碱，其它同实施例 11。得橙黄色中性 Ni(II)配合物 0.93 g，收率 75%。

实施例 15:

用实施例 5 得到的西佛碱 0.45 g (2.0 mmol) 代替实施例 1 得到的西佛碱，其它同实施例 11。得橙黄色中性 Ni(II)配合物 0.87 g，收率 70%。

实施例 16:

用实施例 6 得到的西佛碱 0.51 g (2.0 mmol) 代替实施例 1 得到的西佛碱，其它同实施例 11。得橙黄色中性 Ni(II)配合物 0.96 g，收率 74%。

实施例 17:

用实施例 7 得到的西佛碱 0.59 g (2.0 mmol) 代替实施例 1 得到的西佛碱，其它同实施例 11。得橙黄色中性 Ni(II)配合物 1.00 g，收率 72%。

实施例 18:

用实施例 8 得到的西佛碱 0.42 g (2.0 mmol) 代替实施例 1 得到的西佛碱，其它同实施例 11。得橙黄色中性 Ni(II)配合物 0.84 g，收率 69%。

实施例 19:

用实施例 8 得到的西佛碱 0.45 g (2.0 mmol) 代替实施例 1 得到的西佛碱，其它同实施例 11。得橙黄色中性 Ni(II)配合物 0.85 g，收率 68%。

实施例 20:

用实施例 8 得到的西佛碱 0.54 g (2.0 mmol) 代替实施例 1 得到的西佛碱，其它同实施例 11。得橙黄色中性 Ni(II)配合物 0.96 g，收率 72%。

实施例 2:

在干燥的 100 ml 聚合瓶中加入实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物 1.20 mg (2 μ mol)、无水氯苯 40 ml, 搅拌溶解, 加入降冰片烯 3.6 g, 控制温度为 30 $^{\circ}$ C, 加入 1M 的 MAO 4 ml, 聚合反应 10 h。搅拌下将反应物倒入 200 ml 1% 盐酸的乙醇溶液中, 过滤、60 $^{\circ}$ C 真空干燥 24 h, 得白色聚合物 3.3 g, 收率 92%, 玻璃化温度为 375 $^{\circ}$ C, 重均分子量为 23 万。

实施例 22:

用实施例 12 制备的中性 Ni(II)配合物 1.22 mg (2 μ mol)代替实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物, 其它同实施例 21。得白色聚合物 3.4 g, 收率 94%, 玻璃化温度为 376 $^{\circ}$ C, 重均分子量为 21 万。

实施例 23:

用实施例 13 制备的中性 Ni(II)配合物 1.30 mg (2 μ mol)代替实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物, 其它同实施例 21。得白色聚合物 3.3 g, 收率 92%。

实施例 24:

用实施例 14 制备的中性 Ni(II)配合物 1.24 mg (2 μ mol)代替实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物, 其它同实施例 21。得白色聚合物 3.4 g, 收率 94%。

实施例 25:

用实施例 15 制备的中性 Ni(II)配合物 1.24 mg (2 μ mol)代替实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物, 其它同实施例 21。得白色聚合物 3.5 g, 收率 96%。

实施例 26:

用实施例 16 制备的中性 Ni(II)配合物 1.30 mg (2 μ mol)代替实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物, 其它同实施例 21。得白色聚合物 3.2 g, 收率 89%。

实施例 27:

用实施例 17 制备的中性 Ni(II)配合物 1.38 mg (2 μ mol)代替实施例

11 制备的中性 Ni(II)配合物，其它同实施例 21。得白色聚合物 3.1 g, 收率 86%。

实施例 28:

用实施例 18 制备的中性 Ni(II)配合物 1.22 mg (2 μ mol)代替实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物，其它同实施例 21。得白色聚合物 3.5 g, 收率 94%。

实施例 29:

用实施例 19 制备的中性 Ni(II)配合物 1.24 mg (2 μ mol)代替实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物，其它同实施例 21。得白色聚合物 3.5 g, 收率 94%。

实施例 30:

用实施例 20 制备的中性 Ni(II)配合物 1.33 mg (2 μ mol)代替实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物，其它同实施例 21。得白色聚合物 3.1 g, 收率 86%。

实施例 31:

用 5-十六烷基降冰片烯 4.0 g 代替实施例 21 中的降冰片烯，10°C 下聚合反应 15 h, 其它同实施例 21。得白色聚合物 3.5 g, 收率 88%。

实施例 32:

用实施例 18 制备的中性 Ni(II)配合物 1.22 mg (2 μ mol)代替实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物，用 5-正癸基降冰片烯 3.8 g 代替实施例 21 中的降冰片烯，10°C 下聚合反应 15 h, 其它同实施例 21。得白色聚合物 3.4 g, 收率 89%。

实施例 33:

用实施例 18 制备的中性 Ni(II)配合物 1.22 mg (2 μ mol)代替实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物，用 5-己基降冰片烯 3.6 g 代替实施例 21 中的降冰片烯，10°C 下聚合反应 20 h, 其它同实施例 21。得白色聚合物 3.4 g, 收率 94%。

实施例 34:

用实施例 18 制备的中性 Ni(II)配合物 1.22 mg (2 μ mol)代替实施例 11 制备的中性 Ni(II)配合物,用 5-十二烷基降冰片烯 4.0 g 代替实施例 21 中的降冰片烯, 5 $^{\circ}$ C 下聚合反应 16 h, 其它同实施例 21。得白色聚合物 3.6 g, 收率 90%, 玻璃化温度为 334 $^{\circ}$ C, 重均分子量为 25 万。