



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101291944 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200680038690. 3
 (22) 申请日 2006. 10. 17
 (30) 优先权数据
 306026/2005 2005. 10. 20 JP
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2008. 04. 17
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/JP2006/320613 2006. 10. 17
 (87) PCT申请的公布数据
 W02007/046352 JA 2007. 04. 26
 (73) 专利权人 三井化学株式会社
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 落合贵志 大川佑一 须永忠弘
 (74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
 代理人 钟晶
 (51) Int. Cl.
 C07F 11/00 (2006. 01)
 B01J 31/22 (2006. 01)
 C08F 4/69 (2006. 01)
 C08G 61/10 (2006. 01)

(56) 对比文件
 JP 7-258390 A, 1995. 10. 09, 说明书
 [0057]-[0059] 节, 实施例 24, 27-28, 49, 54, 74.
 Lourdes Pia H. Lopez, et al.. Formation
 of Dimers That Contain Unbridged W(IV)/
 W(IV) Double Bonds. 《J. AM. CHEM.
 SOC. 》. 2004, 第 126 卷 (第 31 期), 9526-9527.
 Amritanshu Sinha, et al.. Reactions
 of Mo(NAr) (CH-t-Bu) (CH2-t-Bu)2 with
 Alcohols To Give Metathesis Catalysts of
 the Type Mo(NAr) (CH-t-Bu) (CH2-t-Bu) (OR).
 《Organometallics》. 2004, 第 23 卷 (第 8
 期), 1643-1645.
 Richard R. Schrock, et al.. Molybdenum
 and Tungsten Imido Alkylidene Complexes
 as Efficient Olefin-Metathesis Catalysts.
 《Angew. Chem. Int. Ed. 》. 2003, 第 42 卷 4592 -
 4633.
 Guy Schoettel, et al.. A Simple Route
 to Molybdenum-Carbene Catalysts for
 Alkene Metathesis. 《J. CHEM. SOC., CHEM.
 COMMUN. 》. 1989, 1062-1063.

审查员 温国永

权利要求书 1 页 说明书 26 页 附图 1 页

(54) 发明名称

有机过渡金属配位化合物的制造方法、通过该方法制造的复分解催化剂、由其得到的开环复分解聚合物以及聚合物的制造方法

(57) 摘要

本发明提供在不使具有供质子性的化合物成为金属盐的情况下,可在工业上或经济上有利地合成具有供电子性原子团的有机过渡金属配位化合物的制造方法以及通过该方法制造的复分解催化剂。本发明提供在碱性化合物的存在下,通过使用具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物接触具有供质子性的化合物,使吸电子性原子团转变成供电子性更强的原子团的有机过渡金属配位化合物的制造方法,以及通过该制造方法合成得到的减少碱金属含量的复分解催化剂。

CN 101291944 B

1. 一种 (C) 有机过渡金属配位化合物的制造方法, 包含如下工序: 在碱性化合物的存在下, 通过使 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物接触 (B) 具有供质子性的化合物, 将所述 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物中的吸电子性原子团转变成来源于所述 (B) 具有供质子性的化合物的吸电子性原子团;

所述 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物是具有至少一个以上吸电子性原子团的化合物, 所述吸电子性原子团可以用比 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物中的吸电子性原子团的供电子性更强的、来源于 (B) 具有供质子性的化合物的吸电子性原子团取代,

所述 (B) 具有供质子性的化合物为选自醇及硫醇中的至少一种以上,

所述 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物是具有金属亚烷基或金属次烷基的有机过渡金属配位化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的有机过渡金属配位化合物的制造方法, 所述 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物是具有金属亚烷基或金属次烷基的有机过渡金属配位化合物。

3. 一种复分解催化剂的制造方法, 其使用权利要求 1 所述的有机过渡金属配位化合物的制造方法。

有机过渡金属配位化合物的制造方法、通过该方法制造的复分解催化剂、由其得到的开环复分解聚合物以及聚合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机过渡金属配位化合物的制造方法和通过该方法制造的复分解催化剂以及使用该复分解催化剂聚合得到的开环复分解聚合物及其聚合物的制造方法。

背景技术

[0002] 通常,有机过渡金属配位化合物容易受到氧、水、具有供质子性的化合物的影响。根据不同的有机过渡金属配位化合物的种类,有些在与氧、水、具有供质子性的化合物接触时,由于氧化分解、水解或脱附分解等而被分解。

[0003] 为了合成具有环戊二烯基、烷氧基、羧基等供电子性强的原子团的有机过渡金属配位化合物,将具有供质子性的化合物转变成不具有供质子性的烷基碱金属盐,用作为供电子性更强的原子团的反应试剂的情况很多。但是,用这些方法制造有机过渡金属配位化合物时,由于碱金属的强阳离子性,不与有机过渡金属配位化合物的希望部位反应而使有机过渡金属配位化合物分解,或产生副反应,有时不能得到期望的有机过渡金属配位化合物。另外,根据不同的碱金属离子和配对阴离子原子团的种类,配位基交换的反应性也不同,因此可制造的有机过渡金属配位化合物被限制,从这些理由出发,希望不发生分解反应或副反应的有机过渡金属配位化合物的制造方法的改善。

[0004] 另一方面,就具有环戊二烯基等烃基系配位基的有机过渡金属配位化合物来说,由 Jordan 等人报道了如下方法:不进行在以往方法中使用的使环戊二烯和丁基锂等有机金属化合物或氢化碱金属化合物反应得到的环戊二烯基金属盐与过渡金属氯化物的合成反应,而是通过使特定的供质子性的环戊二烯与过渡金属二甲酰胺化合物接触,在不使用碱金属盐的条件下合成有机过渡金属配位化合物。通过该合成方法,可抑制由于碱金属盐引起的有机过渡金属配位化合物合成时的副反应,但需要在高温下长时间的反应条件,制造成本高(参照专利文献 1、2 及非专利文献 1)。

[0005] 近年来, Schrock 等人报道了如下的技术:通过使用以钨或钼为中心金属的复分解催化剂,来进行以开环复分解聚合为首的各种复分解反应(参照非专利文献 2、3 及 4)。这些复分解催化剂为烷氧基等的,具有供电子性更强的原子团的有机过渡金属亚烷基配位化合物,是通过使醇等具有供质子性的化合物与钠、锂、钾或它们的氢化金属化合物、进而与丁基锂等有机金属化合物接触得到的烷基碱金属盐,接触于以作为吸电子性原子团的卤素或三氟甲磺酸盐作为配位基来具有的有机过渡金属配位化合物,交换成供电子性更强的烷氧基等来进行合成,此时,作为副产物生成卤化碱金属或三氟甲磺酸碱金属盐。

[0006] 因此,被制造的复分解催化剂中残留有作为反应试剂的过剩的烷基碱金属盐,当使用残留有这些副产物或反应试剂的复分解催化剂进行复分解反应时,由于副产物或反应试剂的强离子性,导致副产物或反应试剂成为阴离子聚合的聚合引发剂使得反应基质聚合,或者复分解反应的活性物种与配位基发生交换反应使得复分解催化剂变质,或者分解。

另外,通过复分解反应制造的制品中残留有金属时,会对制品的物性或色调带来不良影响。

[0007] 在复分解聚合反应中,通常通过加氢反应将聚合后形成于主链的不饱和键转变为饱和键。此时,来源于复分解催化剂合成反应的碱金属盐即副产物或反应试剂混入到产物中的话,副产物或反应试剂就会与加氢反应催化剂反应而变质或分解,存在阻碍正常的加氢反应的情况。

[0008] 在以往的复分解催化剂的合成法中由于使用离子性高的碱金属而存在各种问题,因此希望开发出使用碱金属的复分解催化剂制造法。

[0009] 专利文献 1:国际公开第 95/32979 号小册子

[0010] 专利文献 2:美国专利 5597935 号说明书

[0011] 非专利文献 1:Gary M. Diamond 等 2 人,“Synthesis of Group 4 Metallocenes (EBI) M(NR₂)₂ Complexes by Amine Elimination. Scope and Limitations”,*Organometallics*, 15, 4030 ~ 4037 (1996)

[0012] 非专利文献 2:Richard R. Schrock, “Living Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalyzed by Well-Characterized Transition-Metal Alkylidene Complexes”, *Acc. Chem. Res.*, 23, 158 (1990)

[0013] 非专利文献 3:R. R. Schrock 等 14 人, “Further Studies of Imido Alkylidene Complexes of Tungsten, Well-Characterized Olefin Metathesis Catalysts with Controllable”, *Organometallics*, 9, 2262 (1990)

[0014] 非专利文献 4:Richard R. Schrock 等 6 人, “Synthesis of Molybdenum Imido Alkylidene Complexes and Some Reactions Involving Acyclic Olefins”, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 3875 (1990)

发明内容

[0015] 本发明提供一种不使具有供质子性的化合物成为金属盐,就可以在碱性化合物的存在下在工业上或经济上有利地合成具有供电子性的原子团的有机过渡金属配位化合物的制造方法以及通过该方法制造的复分解催化剂,进而使用该复分解催化剂聚合得到的开环复分解聚合物和其聚合物的制造方法。

[0016] 本发明人为了解决前述课题进行深入研究,结果发现在任意的碱性化合物的存在下,通过使任意的具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物接触任意的具有供质子性的化合物,可以使任意的具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物中的吸电子性原子团,转变成来源于任意的具有供质子性的化合物的、供电子性更强的吸电子性原子团的新的有机过渡金属配位化合物的制造方法,以及通过该方法制造得到的减少了碱金属含量的复分解催化剂,进而使用该复分解催化剂将环状烯烃聚合得到的开环复分解聚合物和其聚合物的制造方法,至此完成了本发明。

[0017] 即本发明,提供如下的技术方案。

[0018] (C) 有机过渡金属配位化合物的制造方法,包含以下工序:在碱性化合物的存在下,通过使 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物接触 (B) 具有供质子性的化合物,使所述 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物中的吸电子性原子团,转变成来源于所述 (B) 具有供质子性的化合物的吸电子性原子团;

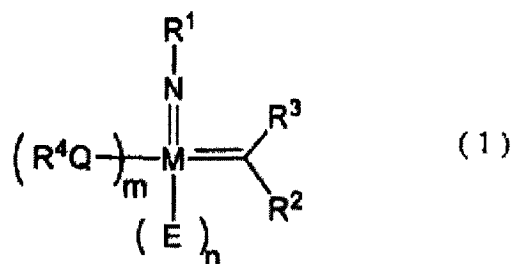
[0019] 根据 [1] 所述的有机过渡金属配位化合物的制造方法,所述 (B) 具有供质子性的化合物为选自醇及硫醇中的至少一种以上;

[0020] 根据 [1] 或 [2] 所述的有机过渡金属配位化合物的制造方法,所述 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物为具有金属亚烷基(メタルアルキリデン)或金属次烷基(メタルアルキリジン)的有机过渡金属配位化合物;

[0021] 下述通式 (1) 表示的复分解催化剂,其是通过 [1] ~ [3] 的任一项所述的有机过渡金属配位化合物的制造方法合成得到的,

[0022] [化学式 1]

[0023]



[0024] 上述通式 (1) 中, R^1 选自烷基、芳基、取代芳基; R^2 及 R^3 分别独立地选自氢、烷基、芳基、取代芳基、烷基甲硅烷基、链烯基,这些取代基可以相同或不同; R^4 选自烷基、卤化烷基、芳基、取代芳基; N 为氮原子, Q 为氧或硫原子; E 为配位性的分子,选自醚、烷基膦、芳基膦、烷氧基膦、吡啶、烷基胺、亚烷基胺(アルキリデンアミン); M 为选自周期表第 3 族(IIIB) ~ 第 12 族(IIB) 的过渡金属原子; m 为 1 ~ 3 的整数, m 为 2 或 3 时, R^4 可互相结合;另外, n 为 0 ~ 2 的整数;

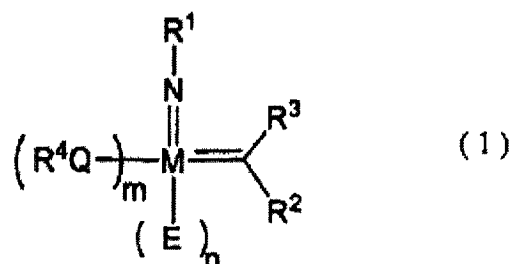
[0025] 根据 [4] 所述的复分解催化剂,在所述通式 (1) 表示的复分解催化剂中,选自周期表第 3 族 ~ 第 12 族的所述过渡金属原子 M 为选自由钽、钒、钼、钨、铈、钕及钇组成的组中的一种; m 为 1 或 2, n 为 0 或 1;

[0026] 根据 [4] 或 [5] 所述的复分解催化剂,碱金属的含量为 10ppm 以下;

[0027] 由下述通式 (1) 表示并且碱金属的含量为 10ppm 以下的复分解催化剂,

[0028] [化学式 2]

[0029]



[0030] 上述通式 (1) 中, R^1 选自烷基、芳基、取代芳基; R^2 及 R^3 分别独立地选自氢、烷基、芳基、取代芳基、烷基甲硅烷基、链烯基,这些取代基可以相同或不同; R^4 选自烷基、卤化烷基、芳基、取代芳基; N 为氮原子, Q 为氧或硫原子; E 为配位性的分子,选自醚、烷基膦、芳基膦、烷氧基膦、吡啶、烷基胺、亚烷基胺; M 为选自周期表第 3 族 ~ 第 12 族的过渡金属原子; m 为 1 ~ 3 的整数, m 为 2 或 3 时, R^4 可互相结合;另外, n 为 0 ~ 2 的整数;

[0031] 一种复分解催化剂的制造方法,其使用 [1] ~ [3] 的任一项所述的有机过渡金属

配位化合物的制造方法；

[0032] 一种开环复分解聚合物,其是在 [4] ~ [7] 的任一项所述的复分解催化剂的存在下,将环状烯烃聚合得到的;以及

[0033] 一种开环复分解聚合物的制造方法,其包含在 [4] ~ [7] 的任一项所述的复分解催化剂的存在下,将环状烯烃聚合的工序。

[0034] 通过本发明的有机过渡金属配位化合物的制造方法,可有效地在工业上且经济地进行该有机过渡金属配位化合物的制造。

[0035] 另外,通过本发明的有机过渡金属配位化合物的制造方法合成得到的复分解催化剂,由于减少了碱金属的含量,所以使用该催化剂聚合的开环复分解聚合物,事先不除去碱金属也可以进行加氢反应。

[0036] 进而,该开环复分解聚合物或其加氢物,例如还适合用于对碱金属的含量具有严格限制的电子材料等用途,在工业上极具价值。

附图说明

[0037] 上述的目的、以及其他目的、特征和优点,可以通过以下所述适宜的实施方式、以及其附属的以下附图来进一步明确。

[0038] 图 1 是表示在实施例得到的有机过渡金属配位化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱的图。

具体实施方式

[0039] 以下,具体说明本发明的有机过渡金属配位化合物的制造方法及通过该方法制造得到的复分解催化剂、进而使用该复分解催化剂将环状烯烃聚合得到的开环复分解聚合物和该聚合物的制造方法。

[0040] 本发明的有机过渡金属配位化合物的制造方法,包含:在碱性化合物的存在下,通过对于 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物接触 (B) 具有供质子性的化合物,将 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物中的吸电子性原子团转变成来源于 (B) 具有供质子性的化合物的吸电子性原子团,由此得到 (C) 有机过渡金属配位化合物的工序。通过在任意的碱性化合物的存在下,使任意的具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物接触任意的具有供质子性的化合物,可将任意的吸电子性原子团转变成供电子性更强的原子团。

[0041] 以下,使用具体例对本发明使用的各成分进行说明,但本发明并不限于以下的例示化合物。另外,在本发明中关于各成分,可单独使用例示化合物,也可将多个组合使用。

[0042] 另外,在本说明书中,没有特别事先说明时,Me 表示甲基, ^iPr 表示异丙基、 ^tBu 表示叔丁基、Ph 表示苯基、Ad 表示金刚烷基。另外, PMe_3 表示三甲基膦、 $\text{P}(\text{OMe})_3$ 表示三甲氧基膦。另外,dme 表示 1,2-二甲氧基乙烷,thf 表示四氢呋喃。

[0043] 在本发明中,所谓碱性化合物是具有进行配位的非共有电子对的分子或质子受体,例如碱性有机化合物。另外,碱性化合物优选不含有碱金属。

[0044] 作为有机碱性化合物的具体例,可举出氨、甲基胺等伯胺;

[0045] 二苯基胺等仲胺;

[0046] 三乙胺、乙基二异丙基胺等叔胺;以及

[0047] 1,4-二氮杂二环 [2,2,2] 辛烷、吡啶、卢剔啶等含氮杂环类；

[0048] 等含氮碱性有机化合物；以及

[0049] 膦等含磷碱性有机化合物。

[0050] 这些化合物中，特别优选三乙胺、乙基二异丙基胺、吡啶、卢剔啶以及 1,4-二氮杂二环 [2,2,2] 辛烷。进而，这些碱性化合物以任意比例使用两种以上也可以。

[0051] 另外，所谓吸电子性是电负性强。另外，所谓吸电子性原子团是电负性强的原子团，可举出卤素、含卤素的烷基或芳基磺酸盐、烷基或芳基磺酸盐、含卤素的磷酸盐、含卤素的烷基或芳基羧酸盐以及烷基或芳基羧酸盐等。作为吸电子性的原子团，进一步具体地可例示氟、氯、溴、碘、三氟甲磺酸盐即 triflate、甲苯磺酸盐、六氟磷酸盐以及三氟乙酸盐等。这些原子团中，特别优选氯、三氟甲磺酸盐及甲苯磺酸盐。另外，也可将这些物质两种以上混合使用。

[0052] 本发明的 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物是具有至少一个以上吸电子性原子团的化合物，所述吸电子性原子团可以用比 (A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物中的吸电子性原子团的供电子性更强的、来源于 (B) 具有供质子性的化合物的吸电子性原子团取代。进而，(A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物，除了吸电子性原子团以外，还可以有任何配位基，可举出含有单原子或多原子的中性、阳离子性、或阴离子性的原子团的配位基。

[0053] 另外，(A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物，优选为具有金属亚烷基或金属次烷基的有机过渡金属配位化合物或其前体。

[0054] 所谓具有金属亚烷基或金属次烷基的有机过渡金属配位化合物，是具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物中，具有在过渡中心金属原子与 α 位的碳原子之间形成具有 2 价或 3 价的游离原子价的双键或三键而进行结合的金属亚烷基或金属卡宾，或具有在过渡金属 - 碳原子之间具有三键的金属次烷基或金属卡拜的有机过渡金属配位化合物。

[0055] 另外，所谓具有金属亚烷基或金属次烷基的有机过渡金属配位化合物的前体，是虽然其本身不形成在过渡中心金属原子与 α 位碳原子之间具有 2 价或 3 价的游离原子价的双键或三键，但作为催化剂进行烷基化等处理后，通过加热或与有机金属试剂接触，便可形成金属亚烷基或金属次烷基的有机过渡金属配位化合物。

[0056] 作为具有金属亚烷基或金属次烷基的有机过渡金属配位化合物，可举出例如 $W(=CH^tBu)(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(dme)Cl_2$ 、 $W(=CH^tBu)(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)Cl_2(dme)$ 、 $W(=CHCH=CPh_2)(O)Cl_2(thf)$ 、 $W(=CHCH=CPh_2)(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)Cl_2(PMe_3)$ 、 $W(=CHCH=CPh_2)(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)Cl_2(P(OMe)_3)$ 、 $W(=CHCH=CMePh)(=N-2,6-Me_2C_6H_3)Cl_2(PMe_3)_2$ 、 $Mo(=CHCMe_2Ph)(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、 $Mo(=CHCMe_2Ph)(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、 $Mo(=CH^tBu)(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、 $Mo(=CHCMe_3)(=N-2,6-Cl_2C_6H_3)(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、 $Mo(=CHSiMe_3)(=N-Ad)(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、 $Ta(=CHCMe_3)Cl_2(OCMe(CH_2PPh_2)_2)$ 、 $Mo(=CHSiMe_3)(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(OCMe_2CF_3)_2(PMe_3)$ 、 $W(\equiv C^tBu)(O^tBu)_2(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、 $W(\equiv C^tBu)(dme)Cl_2$ 、 $W(NH-2,6-^iPr_2C_6H_3)(\equiv C^tBu)(dme)Cl_2$ 、 $Re(\equiv C^tBu)(=CHMe)(OCMe_2CF_3)_2(dme)$ 、 $W(\equiv C^tBu)(O^tBu)_3$ 等。

[0057] 作为具有金属亚烷基或金属次烷基的有机过渡金属配位化合物的前体，可举出

[0068] 另外,相对于 (B) 具有供质子性的化合物 1 摩尔,碱性化合物的使用量例如为 0.1 摩尔以上,优选为 0.2 摩尔以上。另外,相对于 (B) 具有供质子性的化合物 1 摩尔,碱性化合物的使用量例如为 100 摩尔以下,优选为 10 摩尔以下。但是,碱性化合物兼作溶剂时不在此范围。

[0069] 进而,(A) 具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物和 (B) 具有供质子性的化合物的接触形式没有特别限制,可以是无溶剂的接触、有机溶剂中的悬浮接触、在这些介质中的均匀溶液接触、以及气相中的接触等的任一种。

[0070] 使用有机溶剂时,作为其具体例,可举出戊烷、己烷、甲苯、二甲苯等烃;

[0071] 二乙基醚、四氢呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷等醚;

[0072] 二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯等卤代烃;以及

[0073] 吡啶、哌啶等碱性化合物。这些物质可以单独使用或将两种以上混合使用。

[0074] 进而,接触这些物质的温度例如为 -100°C 以上,优选为 -80°C 以上。另外,接触温度例如为 200°C 以下,优选为 100°C 以下。

[0075] 另外,接触可在氮气、氩气等惰性气体气氛下进行,接触压力例如为常压以上。另外,接触压力例如为 10MPa 以下,优选为 1.0MPa 以下。

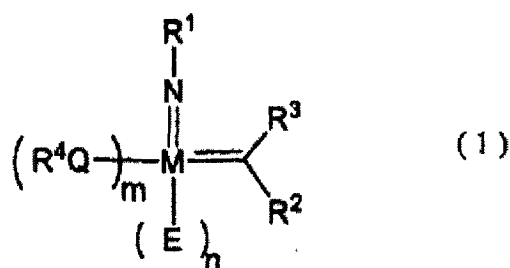
[0076] 另外,接触时间例如为 0.1 小时以上,优选为 0.5 小时以上,进而优选为 1 小时以上。接触时间例如为 1 个月以下,优选为 200 小时以下,进而优选为 50 小时以下。

[0077] 另外,通过本发明的制造方法得到的 (C) 有机过渡金属配位化合物,根据需要可进行离析和分离来精制。该精制由通常的蒸馏、萃取、分液、浓缩、析出、重结晶、过滤、洗涤或干燥等公知的方法来适当组合进行。另外,这些方法的操作温度为 $-100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 左右,压力为 $1 \times 10^{-6} \sim 10\text{MPa}$ 左右,可选择适应各方法的条件。

[0078] 本发明的制造方法,例如可适合用作下述通式 (1) 表示的复分解催化剂的制造方法。另外,在本发明中,(C) 有机过渡金属配位化合物也可以是复分解催化剂。

[0079] [化学式 3]

[0080]



[0081] 上述通式 (1) 中, R^1 选自烷基、芳基、取代芳基,特别优选碳原子 4 ~ 30、进而优选碳原子数 4 ~ 20 的烷基、芳基、取代芳基。具体地可优选例示叔丁基、苯基、4-叔丁基苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二异丙基甲基、1-萘基、2,6-二氯苯基、4-氟-2,6-二甲基苯基、金刚烷基等。

[0082] 另外,在上述通式 (1) 中, R^2 及 R^3 是选自氢、烷基、芳基、取代芳基、烷基甲硅烷基、链烯基,这些取代基可以相同或不同,特别优选碳原子 4 ~ 20 的烷基、芳基、取代芳基、烷基甲硅烷基、链烯基,具体地可优选例示氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、2-苯基-2-丙基、苯基、1-萘基、三甲基甲硅烷基、2,2-二甲基乙烯基、2-甲基-2-苯基乙烯基、2,2-二苯基乙

(= N-2, 6-ⁱPr₂C₆H₃) (S^tBu) 等的 Mo(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (SR⁹)₂、包括 Mo(= CHSiMe₃) (= N-Ad) (0-2, 6-ⁱPr₂C₆H₃)₂ 等的 Mo(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (OR⁸)₂、Mo(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (SR⁹)₂、Mo(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (OR⁸)₂P(R¹¹)₃、Mo(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (SR⁹)₂P(R¹¹)₃、Mo(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (OR⁸)₂P(R¹¹)₃、Mo(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (SR⁹)₂P(R¹¹)₃、Mo(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (OR⁸)₂Py、Mo(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (SR⁹)₂Py、Mo(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (OR⁸)₂Py、Mo(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (SR⁹)₂Py (在这里, R⁵、R⁶ 为 H、ⁱPr、Me、^tBu 等烷基、OMe 等烷氧基或卤素, R⁷ 为 ^tBu、CMe₂Ph、CH = CMe₂、CH = CMePh、CH = CPh₂、Ph、SiMe₃ 等烷基、芳基、硅残基, R⁸ 为 ^tBu、CMe₂CF₃、CMe(CF₃)₂、C(CF₃)₃、C₆H₅、2-^tBuC₆H₄、2-^tBu-4, 5-Me₂C₆H₂ 等烷基、卤化烷基、芳基, 两个 R⁸ 可以互相结合。R⁹ 为 ^tBu、CMe₂CF₃、CMe(CF₃)₂、C(CF₃)₂、Ph、2-^tBuC₆H₄、2-^tBu-4, 5-Me₂C₆H₂ 等烷基、卤化烷基、芳基, 两个 R⁹ 可以互相结合。R¹⁰ 为 ^tBu、金刚烷基等烷基, R¹¹ 为 H、Me 等烷基、OMe 等烷氧基或 Ph 等芳基, Py 表示吡啶、卢剔啶等吡啶衍生物或三乙胺、亚丙基胺等胺衍生物, Me 表示甲基, ⁱPr 表示异丙基, ^tBu 表示叔丁基, OMe 表示甲氧基, Ph 表示苯基。) 等钼系亚烷基催化剂;

[0090] V(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (OR⁸)、V(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (SR⁹)、V(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (OR⁸)₂、V(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (SR⁹)、V(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (OR⁸) P(R¹¹)₃、V(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (SR⁹) P(R¹¹)₃、V(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (OR⁸) P(R¹¹)₃、V(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (SR⁹) P(R¹¹)₃、V(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (OR⁸) Py、V(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (SR⁹)₂Py、V(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (OR⁸) Py、V(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (SR⁹) Py (在这里, R⁵、R⁶ 为 H、ⁱPr、Me、^tBu 等烷基、OMe 等烷氧基或卤素, R⁷ 为 ^tBu、CMe₂Ph、CH = CMe₂、CH = CMePh、CH = CPh₂、Ph、SiMe₃ 等烷基、芳基、硅残基, R⁸ 为 ^tBu、CMe₂CF₃、CMe(CF₃)₂、C(CF₃)₃、C₆H₅、2-^tBuC₆H₄、2-^tBu-4, 5-Me₂C₆H 等烷基、卤化烷基、芳基, R⁹ 为 ^tBu、CMe₂CF₃、CMe(CF₃)₂、C(CF₃)₃、Ph、2-^tBuC₆H₄、2-^tBu-4, 5-Me₂C₆H 等烷基、卤化烷基、芳基, R¹⁰ 为 ^tBu、金刚烷基等烷基, R¹¹ 为 H、Me 等烷基、OMe 等烷氧基或 Ph 等芳基, Py 表示吡啶、卢剔啶等吡啶衍生物或三乙胺、亚丙基胺等胺衍生物, Me 表示甲基, ⁱPr 表示异丙基, ^tBu 表示叔丁基, OMe 表示甲氧基, Ph 表示苯基。) 等钒系亚烷基催化剂;

[0091] 包括 Os(= N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CH₂^tBu)₂ (O^tBu)₂ 等的 Os(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (OR⁸)₂、Os(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (SR⁹)₂、Os(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (OR⁸)₂、Mo(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (SR⁹)₂、Os(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (OR⁸)₂P(R¹¹)₃、Os(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (SR⁹)₂P(R¹¹)₃、Os(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (OR⁸)₂P(R¹¹)₃、Os(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (SR⁹)₂P(R¹¹)₃、Os(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (OR⁸)₂Py、Os(= N-2, 6-R⁵R⁶C₆H₃) (= CHR⁷) (SR⁹)₂Py、Os(= N-R⁶) (= CHR⁷) (OR⁸)₂Py、Os(= N-R¹⁰) (= CHR⁷) (SR⁹)₂Py (在这里, R⁵、R⁶ 为 H、ⁱPr、Me、^tBu 等烷基、OMe 等烷氧基或卤素, R⁷ 为 ^tBu、CMe₂Ph、CH = CMe₂、CH = CMePh、CH = CPh₂、Ph、SiMe₃ 等烷基、芳基、硅残基, R⁸ 为 ^tBu、CMe₂CF₃、CMe(CF₃)₂、C(CF₃)₃、C₆H₅、2-^tBuC₆H₄、2-^tBu-4, 5-Me₂C₆H 等烷基、卤化烷基、芳基, R⁹ 为 ^tBu、CMe₂CF₃、CMe(CF₃)₂、C(CF₃)₃、Ph、2-^tBuC₆H₄、2-^tBu-4, 5-Me₂C₆H 等烷基、卤化烷基、芳基, R¹⁰ 为 ^tBu、金刚烷基等烷基, R¹¹ 为 H、Me 等烷基、OMe 等烷氧基或 Ph 等芳基, Py 表示吡啶、卢剔啶等吡啶衍生物或三乙胺、亚丙基胺等胺衍生物, Me 表示甲基, ⁱPr 表示异丙基, ^tBu 表示叔丁基, OMe 表示甲氧基, Ph 表示苯基。) 等铱系亚烷基催化剂; 以及

[0092] Ru(= CHCH = CPh₂) (PPh₃)₂Cl₂ (这里, 式中的 Ph 表示苯基。) 等钌系亚烷基催化

剂。

[0093] 另外,作为(C)有机过渡金属配位化合物,还可举出由作为复分解催化剂前体的有机过渡金属配位化合物和作为助催化剂的路易斯酸的组合构成的催化剂。另外,可举出包括 $W(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(O^tBu)_2Cl_2$ 等的 $W(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(thf)(O^tBu)_2X_2$ 、 $Mo(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)(thf)(O^tBu)_2X_2$ 、包括 $V(=N-2,6-Me_2C_6H_3)[OC(CF_3)_3]Cl_2$ 等的 $V(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(O^tBu)X_2$ 、 $Os(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)(O^tBu)_2X_2$ 、 $W(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(thf)(O^tBu)_2R_2$ 、 $Mo(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)(thf)(O^tBu)_2R_2$ 、 $V(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(PR^3)(O^tBu)R_2$ 、 $Os(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)(O^tBu)_2R_2$ 等有机过渡金属配位化合物和三甲基铝、二乙基氯化铝、甲基铝氧烷等有机铝化合物、四甲基锡等有机锡化合物等助催化剂。在这里,上述式中的 iPr 表示异丙基, tBu 表示叔丁基,R表示烷基,X表示卤素,thf表示四氢呋喃。进而,这些开环复分解聚合催化剂可以单独使用,或将两种以上组合使用。

[0094] 另外,在本发明的(C)有机过渡金属配位化合物的制造方法中,可使用碱性化合物和(B)具有供质子性的化合物,将(A)具有吸电子性原子团的有机过渡金属配位化合物的吸电子性原子团转变为供电子性更强的原子团。在该方法中,不需要使具有供质子性的化合物成为碱金属盐,因此不使用含碱金属的化合物就可得到(C)有机过渡金属配位化合物。因此,可减少(C)有机过渡金属配位化合物中的碱金属的浓度。

[0095] 例如在上述通式(1)表示的复分解催化剂中,碱金属的含量例如为10ppm以下,优选为5ppm以下,进一步优选为2ppm以下。

[0096] 另外,复分解催化剂中的碱金属的含量,例如为0ppm以上。另外,碱金属的含量,从进一步确实抑制由于碱金属的影响产生副反应的观点出发,优选越少越好,在不损害本发明的目的的范围内容含有也可,例如含有0.001ppm左右也可。

[0097] 在这里,对于由以往的制造方法得到的复分解催化剂来说,复分解催化剂中的碱金属是作为碱金属盐含有的,因此碱金属的含量过多时,如上所述,在复分解聚合反应时与反应基质发生副反应,对生成的聚合物物性带来影响的可能性变高。另外,如果进行使用碱金属含量过多的复分解催化剂来生成的聚合物的加氢反应,则残留于聚合物中的碱金属盐与加氢催化剂反应而变质或分解,阻碍正常的加氢反应的可能性变高。

[0098] 通过使复分解催化剂中的碱金属浓度在上述范围,可确实抑制在复分解聚合反应时、或其后加氢时的产物品质下降。

[0099] 另外,在本发明中,所谓碱金属是锂、钠及钾,碱金属的含量是复分解催化剂中的上述碱金属的合计量。

[0100] 另外,由于不使用含有碱金属的化合物就可得到上述通式(1)表示的复分解催化剂,所以在复分解催化剂中,除了不可避免地含有的物质以外,还可基本上不含有碱金属。具体地说,可使复分解催化剂中的碱金属浓度小于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)的检测限度,进一步具体地小于10ppb。由此,可进一步确实防止复分解聚合反应时、或其后加氢时的产物品质的下降。

[0101] 接着,对于使用上述通式(1)表示的复分解催化剂的复分解聚合物及其制造方法进行说明。

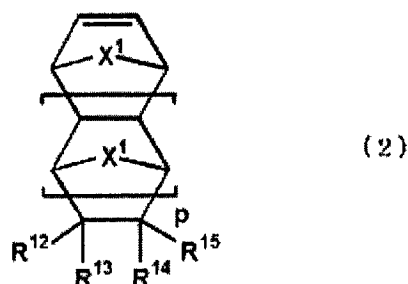
[0102] 在本发明中,开环复分解聚合物是在上述通式(1)表示的复分解催化剂的存在下将环状烯烃聚合得到的。

[0103] 另外,本发明的开环复分解聚合物的制造方法,包含在上述通式(1)表示的复分解催化剂的存在下将环状烯烃聚合的工序。

[0104] 例如,在本发明中,可使用上述通式(1)表示的复分解催化剂将下述通式(2)或下述通式(3)表示的环状烯烃聚合,得到开环复分解聚合物。另外,可使用由作为复分解催化剂前体的上述有机过渡金属配位化合物和作为助催化剂的路易斯酸的组合构成的复分解催化剂。

[0105] [化学式 4]

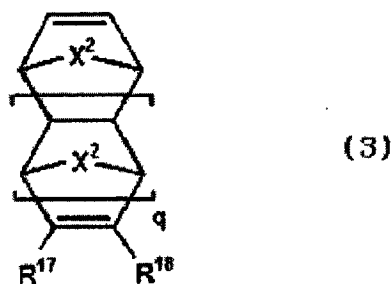
[0106]



[0107] 上述通式(2)中, $R^{12} \sim R^{15}$ 分别独立地为选自由氢、碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、卤素、碳原子数1~20的卤化烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数2~20的烷氧基烷基、碳原子数2~20的烷氧基羰基、碳原子数6~20的芳基氧基羰基、羟基、碳原子数1~20的羟基烷基、酸酐、氰基以及含硅基团组成的组中的基团, $R^{12} \sim R^{15}$ 也可以互相结合形成环结构。 X^1 选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{16}-$ 、 $-PR^{16}-$ 及 $-CR^{16}_2-$ (R^{16} 表示氢、碳原子数1~20的烷基),可以相同或不同。 p 表示0~3的整数。

[0108] [化学式 5]

[0109]



[0110] 上述通式(3)中, $R^{17} \sim R^{18}$ 分别独立地为选自由氢、碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、卤素、碳原子数1~20的卤化烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数2~20的烷氧基烷基、碳原子数2~20的烷氧基羰基、碳原子数6~20的芳基氧基羰基、羟基、碳原子数1~20的羟基烷基、酸酐、氰基以及含硅基团组成的组中的基团, $R^{17} \sim R^{18}$ 也可以互相结合形成环结构。 X^2 选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{19}-$ 、 $-PR^{19}-$ 及 $-CR^{19}_2-$ (R^{19} 表示氢、碳原子数1~20的烷基),可以相同或不同。 q 表示0或1~3的整数。

[0111] 在本发明中,作为使用复分解催化剂聚合的上述通式(2)或上述通式(3)表示的环状烯烃,可举出 p 或 q 为0的双环庚烯的衍生物、 p 或 q 为1的四环十二碳烯的衍生物、 p 或 q 为2的六环十七碳烯的衍生物、 p 或 q 为3的八环二十二碳烯的衍生物等。

[0112] 以下,进一步具体说明上述通式(2)和(3)。

[0113] 首先,说明上述通式(2)。

[0114] 作为上述通式 (2) 中的 $R^{12} \sim R^{15}$, 进一步具体地可举出以下物质。

[0115] 作为 $R^{12} \sim R^{15}$, 可举出例如氢。

[0116] 另外, 作为碳原子数 1 ~ 20 的烷基, 可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己基、薄荷基等。

[0117] 作为碳原子数 6 ~ 20 的芳基, 可举出苯基、萘基、甲基等烷基取代芳基。

[0118] 作为卤素, 可举出氯原子、溴原子、碘原子、氟原子等。

[0119] 作为碳原子数 1 ~ 20 的卤化烷基, 可举出氟甲基、氯甲基、溴甲基、二氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基等。

[0120] 作为碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基, 可举出甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、薄荷氧基等。

[0121] 作为碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基烷基, 可举出甲氧基甲基、甲氧基乙基、叔丁氧基甲基、叔丁氧基乙基、甲氧基薄荷醇、甲基葡萄糖等烷氧基糖类等。

[0122] 作为碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基羰基, 可举出甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、1- 甲基环戊基氧基羰基、1- 乙基环戊基氧基羰基、1- 乙基降冰片基氧基羰基、1- 乙基金刚烷基氧基羰基、环己基氧基羰基、四氢吡喃-2- 基氧基羰基、四氢呋喃-2- 基氧基羰基、1- 乙氧基乙氧基羰基、1- 丁氧基乙氧基羰基等。

[0123] 作为碳原子数 6 ~ 20 的芳基氧基羰基, 可举出苯氧基羰基等。

[0124] 另外, 可举出羟基。

[0125] 作为碳原子数 1 ~ 20 的羟基烷基, 可举出包括羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、羟己基、薄荷醇、或葡萄糖等糖类的羟基烷基等。

[0126] 作为酸酐, 可举出羧酸酐等。

[0127] 作为氰基, 可举出腈基、氰甲基或氰乙基等碳原子数 1 ~ 20 的氰基等。

[0128] 另外, 作为含硅基团, 可举出三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三异丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三戊基甲硅烷基、三己基甲硅烷基等碳原子数 3 ~ 20 的三烷基甲硅烷基;

[0129] 三甲基甲硅烷基氧基、三乙基甲硅烷基氧基、三丙基甲硅烷基氧基、三异丙基甲硅烷基氧基、三丁基甲硅烷基氧基、三异丁基甲硅烷基氧基、三叔丁基甲硅烷基氧基、三戊基甲硅烷基氧基、三己基甲硅烷基氧基等碳原子数 3 ~ 20 的三烷基甲硅烷基氧基;

[0130] 三甲基甲硅烷基氧基羰基、三乙基甲硅烷基氧基羰基、三丙基甲硅烷基氧基羰基、三丁基甲硅烷基氧基羰基、三异丁基甲硅烷基氧基羰基、三叔丁基甲硅烷基氧基羰基、三戊基甲硅烷基氧基羰基、三己基甲硅烷基氧基羰基等碳原子数 3 ~ 20 的三烷基甲硅烷基氧基羰基等。

[0131] 另外, 上述通式 (2) 中 $R^{12} \sim R^{15}$ 也可互相结合形成环结构, 可举出例如可形成环己基环的环状烷基结构、可形成内酯环的环状酯结构或可形成苯基马来酰亚胺环的环状酰亚胺结构、可形成羧酸酐的酸酐结构等。

[0132] 在上述通式 (2) 中, 进而, X^1 是选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{16}-$ 、 $-PR^{16}-$ 及 $-CR^{16}_2-$ 。这里, R^{16} 表示氢、碳原子数 1 ~ 20 的烷基。p 为 0 或 1 ~ 3 的整数, 优选为 0 或 1。另外, 当 p 为 1 ~ 3 的整数时, X^1 可以相同或不同。作为 $-NR^{16}-$ 、 $-PR^{16}-$ 及 $-CR^{16}_2-$ 的 R^{16} , 作为具体例可举出氢、

碳原子数 1 ~ 20 的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己基、或薄荷基的烷基。

[0133] 作为本发明的上述通式 (2) 的具体例,可举出将二环 [2. 2. 1] 庚 -2- 烯作为基本骨架的二环庚烯类;

[0134] 将四环 [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3- 十二碳烯作为基本骨架的四环十二碳烯类;

[0135] 将六环 [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-4- 十七碳烯作为基本骨架的六环十七碳烯类;

[0136] 将八环 [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}]-5- 二十二碳烯作为基本骨架的八环二十二碳烯类的环状烯烃。

[0137] 另外,作为上述通式 (2) 记载的 R¹² ~ R¹⁵ 的取代基,为含有选自碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 6 ~ 20 的芳基、卤素、碳原子数 1 ~ 20 的卤化烷基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基烷基、碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基羰基、碳原子数 6 ~ 20 的芳基氧基羰基、羟基、碳原子数 1 ~ 20 的羟基烷基、酸酐或氰基的取代基的环状烯烃, X¹ 选自 -O-、-S-、-NR¹⁶-、-PR¹⁶- 及 -CR¹⁶- (R¹⁶ 表示氢、碳原子数 1 ~ 20 的烷基), 上述物质中, 可例示将二环庚烯类的亚甲基 (-CH₂-) 替换为甲基亚甲基 (-CH(甲基)-) 的 7- 甲基二环庚烯类、将亚甲基 (-CH₂-) 替换为 7- 氧杂的 7- 氧杂二环庚烯类、将亚甲基 (-CH₂-) 替换为硫杂 (-S-) 的 7- 硫杂二环庚烯类、将亚甲基 (-CH₂-) 替换为氮杂 (-NH-)、甲基氮杂 (-N(甲基)-) 的 7- 氮杂二环庚烯类、7- 甲基 -7- 氮杂二环庚烯类、将亚甲基 (-CH₂-) 替换为磷杂 (-PH-)、甲基磷杂 (-P(甲基)-) 的 7- 磷杂二环庚烯类、7- 甲基 -7- 磷杂二环庚烯类等。

[0138] 另外, R¹² ~ R¹⁵ 也可互相结合形成环结构, 例如, 作为形成环己基环的环状烷基结构, 可举出 1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a- 八氢 -1, 4- 亚甲基萘等, 作为可形成内酯环的环状酯结构, 可举出例如 4- 氧杂 - 三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}]-8- 癸烯 -3- 酮或 4, 10- 二氧杂 - 三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}]-8- 癸烯 -3- 酮等, 作为可形成苯基马来酰亚胺环的环状酰亚胺结构, 可举出例如 4- 环己基 -4- 氮杂三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}]-8- 癸烯 -3, 5- 二酮、4- 环己基 -4- 氮杂 -10- 氧杂 - 三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}]-8- 癸烯 -3, 5- 二酮等, 进而, 作为可形成羧酸酐的酸酐结构, 可举出例如 4- 氧杂 - 三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}]-8- 癸烯 -3, 5- 二酮或 4, 10- 二氧杂 - 三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}]-8- 癸烯 -3, 5- 二酮、4- 氧杂 -10- 硫杂 - 三环 [5. 2. 1. 0^{2,6}]-8- 癸烯 -3, 5- 二酮等。

[0139] 进而, 四环十二碳烯类、六环十七碳烯类、或八环二十二碳烯类也与二环庚烯类同样, 可举出例如将这些物质的 X¹ 的亚甲基替换成甲基亚甲基 (-CH(甲基)-) 的甲基四环十二碳烯类、甲基六环十七碳烯类或甲基八环二十二碳烯类, 将亚甲基替换为氧杂 (-O-) 的氧杂四环十二碳烯类、氧杂六环十七碳烯类或氧杂八环二十二碳烯类, 将亚甲基替换为硫杂 (-S-) 的硫杂四环十二碳烯类、硫杂六环十七碳烯类或硫杂八环二十二碳烯类, 替换为氮杂 (-NH-) 或甲基氮杂 (-N(甲基)-) 的氮杂四环十二碳烯类或甲基氮杂四环十二碳烯类、氮杂六环十七碳烯类或甲基氮杂六环十七碳烯类、氮杂六环十七碳烯类或甲基氮杂六环十七碳烯类, 进而, 替换为磷杂 (-PH-) 或甲基磷杂 (-P(甲基)-) 的磷杂四环十二碳烯类、甲基磷杂四环十二碳烯类, X¹ 可以相同或不同。

[0140] 接着, 进一步具体说明上述通式 (3)。

[0141] 作为上述通式 (3) 中的 R¹⁷ ~ R¹⁸, 进一步具体地可举出以下物质。

[0142] 作为 R¹⁷ ~ R¹⁸, 例如可举出氢。

[0143] 另外, 作为碳原子数 1 ~ 20 的烷基, 例如可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己基、薄荷基等。

[0144] 作为碳原子数 6 ~ 20 的芳基,例如可举出苯基、萘基、或甲基等烷基取代芳基等。

[0145] 作为卤素,可举出氯原子、溴原子、碘原子、氟原子等。

[0146] 作为碳原子数 1 ~ 20 的卤化烷基,例如可举出氟甲基、氯甲基、溴甲基、二氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基等。

[0147] 进而,作为碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基,例如可举出甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丁氧基、叔丁氧基、薄荷氧基等。

[0148] 作为碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基烷基,例如可举出甲氧基甲基、甲氧基乙基、叔丁氧基甲基、叔丁氧基乙基、甲氧基薄荷醇、甲基葡萄糖等烷氧基糖类等。

[0149] 作为碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基羰基,例如可举出甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、异丙氧基羰基、正丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、1- 甲基环戊基氧基羰基、1- 乙基环戊基氧基羰基、1- 乙基降冰片基氧基羰基、1- 乙基金刚烷基氧基羰基、环己基氧基羰基、四氢吡喃 -2- 基氧基羰基、四氢呋喃 -2- 基氧基羰基、1- 乙氧基乙氧基羰基、1- 丁氧基乙氧基羰基等。

[0150] 作为碳原子数 6 ~ 20 的芳基氧基羰基,可举出例如苯氧基羰基等。

[0151] 另外,可举出羟基。

[0152] 作为碳原子数 1 ~ 20 的羟基烷基,可举出包含例如羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、羟己基、薄荷醇、或葡萄糖等糖类的羟基烷基等。

[0153] 进而,作为酸酐,可举出例如羧酸酐等。

[0154] 作为氰基,可举出例如腈基、氰甲基或氰乙基等碳原子数 1 ~ 20 的氰基。

[0155] 另外,作为含硅基团,可举出例如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三异丙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三异丁基甲硅烷基、三叔丁基甲硅烷基、三戊基甲硅烷基、三己基甲硅烷基等碳原子数 3 ~ 20 的三烷基甲硅烷基;

[0156] 三甲基甲硅烷基氧基、三乙基甲硅烷基氧基、三丙基甲硅烷基氧基、三异丙基甲硅烷基氧基、三丁基甲硅烷基氧基、三异丁基甲硅烷基氧基、三叔丁基甲硅烷基氧基、三戊基甲硅烷基氧基、三己基甲硅烷基氧基等碳原子数 3 ~ 20 的三烷基甲硅烷基氧基;

[0157] 三甲基甲硅烷基氧基羰基、三乙基甲硅烷基氧基羰基、三丙基甲硅烷基氧基羰基、三丁基甲硅烷基氧基羰基、三异丁基甲硅烷基氧基羰基、三叔丁基甲硅烷基氧基羰基、三戊基甲硅烷基氧基羰基、三己基甲硅烷基氧基羰基等碳原子数 3 ~ 20 的三烷基甲硅烷基氧基羰基等。

[0158] 另外, $R^{17} \sim R^{18}$ 也可互相结合形成环结构,可举出例如可形成环己基环的环状烷基结构、可形成内酯环的环状酯结构或可形成苯基马来酰亚胺环的环状酰亚胺结构、可形成羧酸酐的酸酐结构等。

[0159] 在上述通式 (3) 中,进而, X^2 选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{19}-$ 、 $-PR^{19}-$ 及 $-CR^{19}_2-$ 。这里, R^{19} 表示氢、碳原子数 1 ~ 20 的烷基。 q 为 0 或 1 ~ 3 的整数,优选为 0 或 1,另外, q 为 1 ~ 3 的整数时, X^2 可以相同或不同。作为 $-NR^{19}-$ 、 $-PR^{19}-$ 或 $-CR^{19}_2-$ 的 R^{19} ,可举出例如碳原子数 1 ~ 20 的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己基、或薄荷基的烷基。 X^2 优选为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CH_2-$ 。

[0160] 作为本发明的上述通式 (3) 的具体例,可举出将二环 [2.2.1] 庚 -2,5- 二烯作为基本骨架的二环庚二烯类;

[0161] 将四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,7- 十二碳二烯作为基本骨架的四环十二碳二烯类；

[0162] 将六环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-4,11- 十七碳二烯作为基本骨架的六环十七碳二烯类；

[0163] 将八环 [8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5,14- 二十二碳二烯作为基本骨架的八环二十二碳二烯类的环状烯烃。

[0164] 另外,作为上述通式 (3) 记载的 R¹⁷ ~ R¹⁸ 的取代基,为含有选自氢、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 6 ~ 20 的芳基、卤素、碳原子数 1 ~ 20 的卤化烷基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基烷基、碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基羰基、碳原子数 6 ~ 20 的芳基氧基羰基、羟基、碳原子数 1 ~ 20 的羟基烷基、酸酐或氰基的取代基的环状烯烃, X² 选自 -O-、-S-、-NR¹⁹-、-PR¹⁹- 及 -CR¹⁹- (R¹⁹ 表示氢、碳原子数 1 ~ 20 的烷基), 上述物质中,可例示将二环庚二烯类的亚甲基 (-CH₂-) 替换为甲基亚甲基 (-CH(甲基)-) 的 7- 甲基二环庚二烯类、将亚甲基 (-CH₂-) 替换为 7- 氧杂的 7- 氧杂二环庚二烯类、将亚甲基 (-CH₂-) 替换为硫杂 (-S-) 的 7- 硫杂二环庚二烯类、将亚甲基 (-CH₂-) 替换为氮杂 (-NH-)、甲基氮杂 (-N(甲基)-) 的 7- 氮杂二环庚二烯类、7- 甲基-7- 氮杂二环庚二烯类、将亚甲基 (-CH₂-) 替换为磷杂 (-PH-)、甲基磷杂 (-P(甲基)-) 的 7- 磷杂二环庚二烯类、7- 甲基-7- 磷杂二环庚二烯类等。

[0165] 另外, R¹⁷ ~ R¹⁸ 也可互相结合形成环结构,例如,作为可形成环己基环的环状烷基结构,可举出 1,4,5,6,7,8- 六氢-1,4- 亚甲基萘等,作为可形成内酯环的环状酯结构,可举出例如 4- 氧杂- 三环 [5.2.1.0^{2,6}]-2,8- 癸二烯-3- 酮或 4,10- 二氧杂- 三环 [5.2.1.0^{2,6}]-2,8- 癸二烯-3- 酮等,作为可形成苯基马来酰亚胺环的环状酰亚胺结构,可举出例如 4- 环己基-4- 氮杂三环 [5.2.1.0^{2,6}]-2,8- 癸二烯-3,5- 二酮、4- 环己基-4- 氮杂-10- 氧杂- 三环 [5.2.1.0^{2,6}]-2,8- 癸二烯-3,5- 二酮等,进而,作为可形成羧酸酐的酸酐结构,可举出例如 4- 氧杂- 三环 [5.2.1.0^{2,6}]-2,8- 癸二烯-3,5- 二酮或 4,10- 二氧杂- 三环 [5.2.1.0^{2,6}]-2,8- 癸二烯-3,5- 二酮、4- 氧杂-10- 硫杂- 三环 [5.2.1.0^{2,6}]-2,8- 癸二烯-3,5- 二酮等。

[0166] 进而,四环十二碳二烯类、六环十七碳二烯类、或八环二十二碳二烯类也与二环庚二烯类同样,可举出例如将这些物质的 X² 的亚甲基替换成甲基亚甲基 (-CH(甲基)-) 的甲基四环十二碳二烯类、甲基六环十七碳二烯类或甲基八环二十二碳二烯类,将亚甲基替换为氧杂 (-O-) 的氧杂四环十二碳二烯类、氧杂六环十七碳二烯类或氧杂八环二十二碳二烯类,将亚甲基替换为硫杂 (-S-) 的硫杂四环十二碳二烯类、硫杂六环十七碳二烯类或硫杂八环二十二碳二烯类,替换为氮杂 (-NH-) 或甲基氮杂 (-N(甲基)-) 的氮杂四环十二碳二烯类或甲基氮杂四环十二碳二烯类、氮杂六环十七碳二烯类或甲基氮杂六环十七碳二烯类、氮杂六环十七碳二烯类或甲基氮杂六环十七碳二烯类,进而,替换为磷杂 (-PH-) 或甲基磷杂 (-P(甲基)-) 的磷杂四环十二碳二烯类、甲基磷杂四环十二碳二烯类, X² 可以相同或不同。

[0167] 进而,作为用于聚合的其他环状烯烃,可举出例如二环戊二烯、环丙烯、环丁烯、环戊烯、环庚烯、环辛烯等环烯烃类；

[0168] 环己-1,4- 二烯、环己-1,3- 二烯、环辛-1,5- 二烯、环辛-1,4- 二烯、环辛-1,3- 二烯等环二烯类；环辛-1,3,5- 三烯、环辛-1,3,6- 三烯等环三烯类等。

[0169] 在本发明中,开环复分解聚合物也可以是将上述通式 (2)、上述通式 (3) 以及环烯

烃类、环二烯类或环三烯类等环状烯烃中的至少一种环状烯烃聚合的物质,或者是与这些物质中至少两种环状烯烃共聚的物质。

[0170] 另外,在使用上述通式(1)表示的复分解催化剂的聚合中作为环状烯烃以外的单体,可将乙炔及其衍生物和联乙炔衍生物均聚或与环状烯烃共聚,进而,可使用由作为复分解催化剂前体的上述有机过渡金属配位化合物和作为助催化剂的路易斯酸的组合构成的复分解催化剂。

[0171] 在使用本发明的上述通式(1)表示的复分解催化剂的聚合中,至于环状烯烃与复分解催化剂的摩尔比,相对于钽、钒、钼、钨、铈、钕及铪的催化剂1摩尔,环状烯烃以摩尔比计例如为2以上,优选为10以上。另外,环状烯烃和复分解催化剂的摩尔比,相对于上述催化剂1摩尔,例如为30000以下,优选为20000以下。

[0172] 另外,在使用由作为复分解催化剂前体的上述有机过渡金属配位化合物和作为助催化剂的路易斯酸的组合构成的复分解催化剂的聚合中,相对于有机过渡金属配位化合物1摩尔,环状烯烃以摩尔比计例如为2以上,优选为10以上。另外,相对于有机过渡金属配位化合物1摩尔,环状烯烃以摩尔比计例如为10000以下,优选为5000以下。

[0173] 另外,作为助催化剂的有机金属化合物,相对于有机过渡金属配位化合物1摩尔,以摩尔比计例如为0.01以上,优选为0.1以上,更优选为1以上。另外,作为助催化剂的有机金属化合物,相对于有机过渡金属配位化合物1摩尔,以摩尔比计例如为100以下,优选为10以下,更优选为5以下。

[0174] 另外,本发明中通过复分解催化剂进行的环状烯烃聚合可以无溶剂,也可以使用溶剂进行聚合。此时,作为使用的溶剂,可举出四氢呋喃、二乙基醚、二丁基醚、二甲氧基乙烷或二噁烷等醚类;

[0175] 苯、甲苯、二甲苯或乙基苯等芳香族烃;

[0176] 戊烷、己烷或庚烷等脂肪族烃;

[0177] 环戊烷、环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷或萘烷等脂肪族环状烃;

[0178] 或者二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯或三氯苯等卤化烃等,这些物质也可并用两种以上。

[0179] 进而,在本发明中为了提高催化剂效率,或者为了通过控制环状烯烃与催化剂的摩尔比来得到具有希望的分子量、分子量分布的聚合物,可在作为链转移剂的烯烃类或二烯类的共存下进行聚合。

[0180] 作为链转移剂使用的烯烃,可举出例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等 α -烯烃,进而,可举出乙烯基三甲基硅烷、烯丙基三甲基硅烷、烯丙基三乙基硅烷、烯丙基三异丙基硅烷等含硅烯烃,另外,作为二烯,可举出1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯等非共轭系二烯。进而,可将这些烯烃或二烯分别单独使用或将两种以上并用。

[0181] 关于在本发明中共存的烯烃或二烯的使用量,相对于环状烯烃1摩尔,烯烃或二烯以摩尔比计例如为0.001以上,优选为0.01以上。另外,相对于环状烯烃1摩尔,烯烃或二烯以摩尔比计例如为1000以下,优选为100以下。

[0182] 另外,相对于复分解催化剂1当量,烯烃或二烯例如为0.01当量以上,优选为0.1当量以上,更优选为1当量以上。另外,相对于复分解催化剂1当量,烯烃或二烯例如为10000当量以下,优选为1000当量以下,更优选为500当量以下。

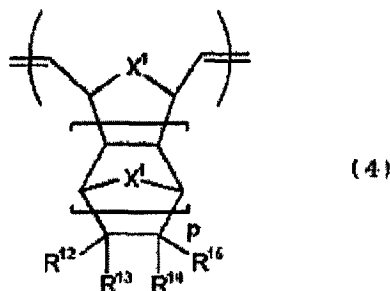
[0183] 通过复分解催化剂进行的环状烯烃的聚合中,至于环状烯烃的溶剂聚合浓度,根据环状烯烃的反应性及对聚合溶剂的溶解性而有所不同,优选为 0.1 ~ 100 摩尔/升左右的范围,通常在 -30 ~ 150°C 左右的反应温度下进行 1 分钟 ~ 10 小时左右反应,通过丁醛等醛类、丙酮等酮类、甲醇等醇类等失活剂来停止反应,就可得到开环复分解聚合物溶液。

[0184] 接着,表示将环状烯烃聚合得到的开环复分解聚合物的具体例。

[0185] 将上述通式 (2) 或上述通式 (3) 表示的环状烯烃聚合得到的开环复分解聚合物的重复单元,用下述通式 (4) 或下述通式 (5) 表示。

[0186] [化学式 6]

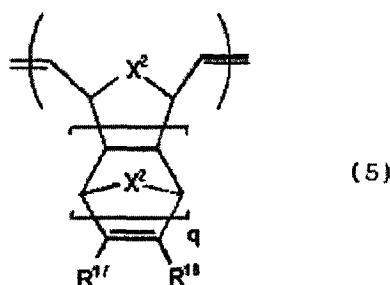
[0187]



[0188] 上述通式 (4) 中, $R^{12} \sim R^{15}$ 分别独立地为选自由氢、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 6 ~ 20 的芳基、卤素、碳原子数 1 ~ 20 的卤化烷基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基烷基、碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基羰基、碳原子数 6 ~ 20 的芳基氧基羰基、羟基、碳原子数 1 ~ 20 的羟基烷基、酸酐、氰基以及含硅基团组成的组中的基团, $R^{12} \sim R^{15}$ 可以互相结合形成环结构。 X^1 选自 -O-、-S-、-NR¹⁶-、-PR¹⁶- 及 -CR¹⁶₂- , 可以相同或不同。这里, R^{16} 表示氢、碳原子数 1 ~ 20 的烷基。 p 表示 0 或 1 ~ 3 的整数。

[0189] [化学式 7]

[0190]



[0191] 上述通式 (5) 中, $R^{17} \sim R^{18}$ 分别独立地为选自由氢、碳原子数 1 ~ 20 的烷基、碳原子数 6 ~ 20 的芳基、卤素、碳原子数 1 ~ 20 的卤化烷基、碳原子数 1 ~ 20 的烷氧基、碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基烷基、碳原子数 2 ~ 20 的烷氧基羰基、碳原子数 6 ~ 20 的芳基氧基羰基、羟基、碳原子数 1 ~ 20 的羟基烷基、酸酐、氰基以及含硅基团组成的组中的基团, $R^{17} \sim R^{18}$ 可以互相结合形成环结构。 X^2 选自 -O-、-S-、-NR¹⁹-、-PR¹⁹- 及 -CR¹⁹₂- (R^{19} 表示氢、碳原子数 1 ~ 20 的烷基), 可以相同或不同。 q 表示 0 或 1 ~ 3 的整数。

[0192] 本发明的开环复分解聚合物通过凝胶渗透色谱法 (Gel Permeation Chromatography :GPC) 测定的聚苯乙烯换算的重均分子量 (Mw), 例如为 2000 以上, 优选为 5000 以上。另外, 上述 Mw, 例如为 1000000 以下, 优选为 300000 以下。

[0193] 另外, 作为重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn) 的比的分子量分布 (Mw/Mn), 优选

为 1.0 ~ 5.0。

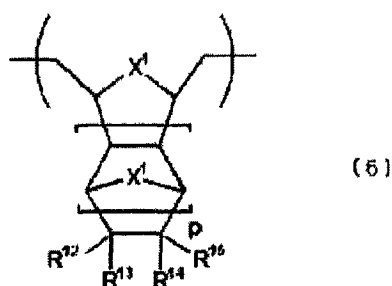
[0194] 进而,本发明的开环复分解聚合物,因为复分解催化剂中不含有碱金属盐,所以不进行除去碱金属的工序操作,就可以对于聚合反应液直接地,在开环复分解聚合物的主链双键中进行加氢。此时,在加氢催化剂的存在下,氢添加率(聚合物中含有的双键数与进行加氢的双键数的比的百分率)优选为 50%~100%,更优选为 80%~100%的比例来添加氢。

[0195] 该加氢物对于紫外线区域的波长的光透过性,可通过对开环复分解聚合物的主链双键进行加氢,以任意的比例制成饱和键来控制。另外,由于加氢而对于氧化的稳定性增加,根据用途减少这些主链双键,由此可提高耐候性、热稳定性,在实际应用上能更容易使用开环复分解聚合物。

[0196] 上述通式(4)或上述通式(5)表示的开环复分解聚合物的加氢物,用下述通式(6)或通式(7)表示。

[0197] [化学式 8]

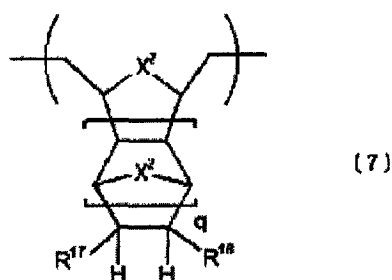
[0198]



[0199] 上述通式(6)中, $R^{12} \sim R^{15}$ 分别独立地为选自由氢、碳原子数 1~20 的烷基、碳原子数 6~20 的芳基、卤素、碳原子数 1~20 的卤化烷基、碳原子数 1~20 的烷氧基、碳原子数 2~20 的烷氧基烷基、碳原子数 2~20 的烷氧基羰基、碳原子数 6~20 的芳基氧基羰基、羟基、碳原子数 1~20 的羟基烷基、酸酐、氰基以及含硅基团组成的组中的基团, $R^{12} \sim R^{15}$ 可以互相结合形成环结构。 X^1 选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{16}-$ 、 $-PR^{16}-$ 及 $-CR^{16}_2-$ (R^{16} 表示氢、碳原子数 1~20 的烷基),可以相同或不同。 p 表示 0 或 1~3 的整数。

[0200] [化学式 9]

[0201]



[0202] 上述通式(7)中, $R^{17} \sim R^{18}$ 分别独立地为选自由氢、碳原子数 1~20 的烷基、碳原子数 6~20 的芳基、卤素、碳原子数 1~20 的卤化烷基、碳原子数 1~20 的烷氧基、碳原子数 2~20 的烷氧基烷基、碳原子数 2~20 的烷氧基羰基、碳原子数 6~20 的芳基氧基羰基、羟基、碳原子数 1~20 的羟基烷基、酸酐、氰基以及含硅基团组成的组中的基团, $R^{17} \sim R^{18}$ 可以互相结合形成环结构。 X^2 选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{19}-$ 、 $-PR^{19}-$ 及 $-CR^{19}_2-$ (R^{19} 表示氢、碳原

子数 1 ~ 20 的烷基), 可以相同或不同。q 表示 0 或 1 ~ 3 的整数。

[0203] 本发明的开环复分解聚合物加氢物用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的苯乙烯换算的重均分子量 (Mw) 优选为 2000 以上, 更优选为 5000 以上。另外, 上述 Mw 优选为 1000000 以下, 更优选为 300000 以下。

[0204] 另外, 开环复分解聚合物加氢物的作为重均分子量 (Mw) 和数均分子量 (Mn) 的比的分子量分布 (Mw/Mn), 优选为 1.0 以上。另外, (Mw/Mn) 优选为 5.0 以下。

[0205] 本发明的开环复分解聚合物的加氢反应中, 可使用公知的加氢催化剂。

[0206] 作为对于开环复分解聚合物的主链双键部分进行加氢的加氢催化剂的具体例, 不均匀体系催化剂可举出将钨、铂、镍、铑、钌等金属负载于碳、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化镁、硅藻土、合成沸石等载体的负载型金属催化剂等。另外, 均匀体系催化剂可举出环烷酸镍 / 三乙基铝、乙酰丙酮镍 / 三异丁基铝、辛烯酸钴 / 正丁基锂、二氯二茂钛 / 二乙基氯化铝、醋酸铑、二氯双(三苯基膦)钨、三(三苯基膦)氯化铑、二氢化四(三苯基膦)钌等。

[0207] 进而, 作为均匀体系催化剂的具体例, 可举出二氯双(三苯基膦)镍、二氯双(三苯基膦)钨、二氯双(三苯基膦)铂、三(三苯基膦)氯化铑、二氯三(三苯基膦)钨、二氯氢化双(三苯基膦)钨、二氯三(三苯基膦)钌、二氯四(三苯基膦)钌、三氯亚硝酰双(三苯基膦)钌、二氯二(乙腈)双(三苯基膦)钌、二氯二(四氢呋喃)双(三苯基膦)钌、氯化氢(甲苯)三(三苯基膦)钌、氯化氢羰基三(三苯基膦)钌、氯化氢羰基三(二乙基苯基膦)钌、氯化氢亚硝酰三(三苯基膦)钌、二氯三(三甲基膦)钌、二氯三(三乙基膦)钌、二氯三(三环己基膦)钌、二氯三(三苯基膦)钌、二氯三(三甲基二苯基膦)钌、二氯三(三二甲基苯基膦)钌、二氯三(三邻甲苯基膦)钌、二氯三(二氯乙基膦)钌、二氯三(二氯苯基膦)钌、二氯三(三甲基膦)钌、二氯三(三苯基膦)钌等。

[0208] 另外, 可将这些均匀体系催化剂和胺化合物并用。

[0209] 作为胺化合物的具体例, 可举出甲胺、乙胺、苯胺、乙二胺、1,3-二氨基环丁烷等伯胺化合物;

[0210] 二甲胺、甲基异丙基胺、N-甲基苯胺等仲胺化合物;

[0211] 三甲胺、三乙胺、三苯基胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、4-甲基吡啶等叔胺化合物等。这些化合物中, 优选使用叔胺化合物, 特别是使用三乙胺时加氢率显著提高。另外, 这些均匀体系催化剂或胺化合物, 可分别两者以上以任意的比例并用。

[0212] 在使用将本发明的开环复分解聚合物加氢的上述公知的加氢催化剂时, 至于开环复分解聚合物和加氢催化剂的使用量, 相对于开环复分解聚合物, 公知的加氢催化剂例如为 5ppm 以上, 优选为 100ppm 以上。另外, 相对于开环复分解聚合物, 公知的加氢催化剂例如为 50000ppm 以下, 优选为 1000ppm 以下。

[0213] 另外, 使用由均匀体系催化剂和胺化合物构成的加氢催化剂时, 均匀体系催化剂相对于开环复分解聚合物例如为 5ppm 以上, 优选为 10ppm 以上, 特别优选为 50ppm 以上。另外, 均匀体系催化剂相对于开环复分解聚合物例如为 50000ppm 以下, 优选为 10000ppm 以下, 特别优选为 1000ppm 以下。

[0214] 另外, 相对于使用的均匀体系催化剂 1 当量, 胺化合物例如为 0.1 当量以上, 优选为 0.5 当量以上, 特别优选为 1 当量以上。另外, 相对于使用的均匀体系催化剂 1 当量, 胺

化合物例如为 1000 当量以下,优选为 500 当量以下,特别优选为 100 当量以下。

[0215] 由均匀体系催化剂和胺化合物构成的加氢催化剂,可以使用预先将均匀体系催化剂和胺化合物进行接触处理的物质,也可不预先将均匀体系催化剂和胺化合物进行接触处理,而是分别直接添加于反应体系中。

[0216] 作为在开环复分解聚合物的加氢反应中使用的溶剂,只要是可溶解开环复分解聚合物并且溶剂自身不进行加氢的溶剂,则任何溶剂都可以,可举出例如四氢呋喃、二乙基醚、二丁基醚、二甲氧基乙烷等醚类;苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烃;戊烷、己烷、庚烷等脂肪族烃;环戊烷、环己烷、甲基环己烷、二甲基环己烷、萘烷等脂肪族环烃;二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯、三氯苯等卤化烃等,这些物质可并用两种以上。

[0217] 在开环复分解聚合物的加氢反应中,氢气压力通常为常压以上,优选为 0.5MPa 以上,特别优选为 2MPa 以上。另外,氢气压力通常为 30MPa 以下,优选为 20MPa 以下,特别优选为 15MPa 以下的范围进行。

[0218] 加氢反应的反应温度通常为 0℃ 以上、室温以上,特别优选为 50℃ 以上、另外,反应温度通常为 300℃ 以下,优选为 250℃ 以下,特别优选为 200℃ 以下。

[0219] 另外,可以根据期望的加氢率来设定这些条件和反应时间。

[0220] 开环复分解聚合物的加氢反应终止后,可通过公知的方法除去残存于聚合物中的开环复分解催化剂或加氢催化剂。另外,关于从开环复分解聚合物加氢物溶液中回收聚合物加氢物的回收法没有特别限定,可使用公知的方法。例如可举出:在搅拌下的不良溶剂中排出反应溶液使聚合物加氢物凝固后,通过过滤法、离心分离法、倾析法等进行回收的方法;在反应溶液中吹入蒸汽使聚合物加氢物析出的汽提法;通过加热等从反应溶液中直接除去溶剂的方法等

[0221] 本发明的复分解催化剂当作为环状烯烃的聚合以外的乙炔类的炔烃聚合、或具有双键或三键的有机化合物的闭环复分解反应、交叉复分解反应等有机合成反应的反应催化剂使用时,也与聚合反应同样,可以在不发生副反应的条件下进行复分解反应。这些复分解反应,可以是无溶剂或有机溶剂中的悬浮聚合或溶液聚合,另外,关于温度、压力、时间及浓度等反应条件没有特别限制。

[0222] 通过本发明的有机过渡金属配位化合物的制造方法,可在工业上和经济上有效地制造该有机过渡金属配位化合物。本发明的有机过渡金属配位化合物,还可用作例如亚烷基配位化合物、次烷基配位化合物、费歇尔型卡宾配位化合物、茂金属配位化合物及后茂金属化合物等,进而也可作为有机合成反应的催化剂使用。

[0223] 另外,用本发明的有机过渡金属配位化合物的制造方法合成得到的复分解催化剂,可减少碱金属的含量,例如,还可使碱金属的含量在 10ppm 以下。使用该催化剂聚合的环状烯烃等的开环复分解聚合物,例如事先不除去碱金属就可以进行加氢反应,进而,该开环复分解聚合物或加氢物,还可适合于例如对碱金属含量有严格限制的电子材料用途等,在工业上极具价值。

[0224] 实施例

[0225] 以下表示实施例来进一步说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0226] 另外,在以下实施例和比较例中,关于得到的有机过渡金属配位化合物,是溶解于氘化苯,使用 270MHz 或 500MHz 的 $^1\text{H-NMR}$ 进行分析。

[0227] 另外,碱金属的含量是通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)进行定量。另外,碱金属的检测限度为10ppb。

[0228] 聚合物或聚合物加氢物的分子量,是使用凝胶渗透色谱法(GPC),将聚合得到的开环复分解聚合物及其加氢物的粉末溶解于四氢呋喃中,使用日本分光制造的830-RI作为检测器,使用Shodexk-804、803、802.5作为柱,通过聚苯乙烯标准品校正分子量。

[0229] 另外,聚合物的玻璃化转变温度(T_g)是使用岛津制作所制造的DSC-50,在氮气下以 10°C /分钟的升温速度测定待测样品。

[0230] [实施例1]

[0231] 在氮气下在50ml的茄型烧瓶中加入 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSo}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})(1.00\text{g})$,悬浮于二乙基醚中,在室温、搅拌下加入三乙胺(0.27g)。其后,冷却至 -30°C ,一边搅拌一边滴加全氟叔丁醇(0.63g)。3小时后,除去溶剂,用戊烷萃取后,通过过滤、减压干燥,得到黄色固体1.09g。通过该固体的NMR谱,确认生成 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2$ 。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0232] [比较例1]

[0233] 在实施例1中,在氮气下使用由全氟叔丁醇(5.0g)和正丁基锂(1.6M己烷溶液13.2ml)合成并精制的全氟叔丁氧基锂(0.64g),来代替三乙胺(0.27g)和全氟叔丁醇(0.63g),除此以外,按照实施例1进行。得到的固体呈黑色,并且初始物质钼配位化合物和分解产物混合在了一起。另外,从得到的固体检测出锂230ppm。进而,将得到的固体用冷却至 -30°C 的5ml戊烷洗涤两次后,仍可检测出锂100ppm以上。

[0234] [比较例2]

[0235] 在实施例1中,除了不使用三乙胺以外,按照实施例1进行。得到的固体是初始原料钼配位化合物和使亚烷基消失的分解产物的混合物。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0236] [实施例2]

[0237] 实施例1中,除了使用1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇(0.48g)来代替全氟叔丁醇以外,按照实施例1进行,得到黄色固体0.95g。通过该固体的NMR谱,确认生成 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ 。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0238] [比较例3]

[0239] 在实施例2中,在氮气下使用由1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇(5.0g)和正丁基锂(1.6M己烷溶液18.9ml)合成并精制的1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基丙氧基锂(0.50g),来代替三乙胺(0.27g)和1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇(0.48g),除此以外,按照实施例2进行,得到黄色固体0.74g。

[0240] 通过该固体的NMR谱,确认生成 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ 。另外,从得到的固体中检测出锂200ppm。

[0241] [实施例3]

[0242] 在氮气下在50ml的茄型烧瓶中加入 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSo}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})(1.00\text{g})$,悬浮于约10ml二乙基醚中,在室温、搅拌下加入三乙胺(0.27g)。其后,冷却至 -30°C ,一边搅拌一边滴加2-甲基-2-丙硫醇(0.24g)。室温下搅拌3小时后,

除去溶剂,用戊烷萃取后,通过过滤、减压干燥,得到红褐色固体。通过该固体的 NMR 谱,确认生成 $\text{Mo}(\text{=CHCMe}_2\text{Ph})(\text{=N-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{S}^t\text{Bu})_2$ 。另外,将得到的固体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱示于图 1。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0243] [比较例 4]

[0244] 在实施例 3 中,在氮气下使用由 2-甲基-2-丙硫醇 (5.0g) 和氢化钾 (2.2g) 合成并精制的 2-甲基-2-丙硫代钾 (0.34g),来代替三乙胺 (0.27g) 和 2-甲基-2-丙硫醇 (0.24g),除此以外,按照实施例 3 进行。得到的固体为初始原料钼配位化合物和分解产物的混合物。另外,从得到的固体中检测出钾 300ppm。

[0245] [实施例 4]

[0246] 在氮气下在 50ml 的茄型烧瓶中加入 $\text{Mo}(\text{=CH}^t\text{Bu})(\text{=N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})$ (1.00g),悬浮于二乙基醚中,在室温、搅拌下加入三乙胺 (0.32g)。其后,冷却至 -30°C ,一边搅拌一边滴加 2-甲基-2-丙醇 (0.23g)。3 小时后,除去溶剂,用戊烷萃取后,通过过滤、减压干燥,得到黄色固体 0.65g。通过该固体的 NMR 谱,确认生成 $\text{Mo}(\text{=CHCMe}_3)(\text{=N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_2$ 。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0247] [实施例 5]

[0248] 在氮气下在 50ml 的茄型烧瓶中加入 $\text{Mo}(\text{=CHCMe}_2\text{Ph})(\text{=N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})$ (1.00g),悬浮于二乙基醚中,在室温、搅拌下加入三乙胺 (0.30g)。其后,冷却至 -30°C ,一边搅拌一边滴加全氟叔丁醇 (0.67g)。16 小时后,除去溶剂,用戊烷萃取后,通过过滤、减压干燥,得到黄色固体 1.02g。通过该固体的 NMR 谱,确认生成 $\text{Mo}(\text{=CHCMe}_2\text{Ph})(\text{=N-2,6-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2$ 。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0249] [实施例 6]

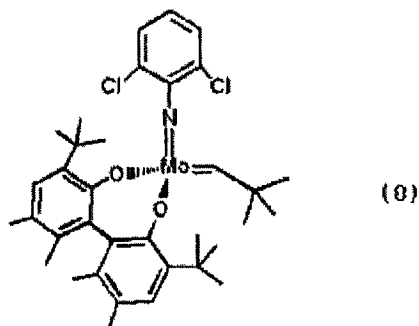
[0250] 在氮气下在 50ml 的茄型烧瓶中加入 $\text{Mo}(\text{=CHSiMe}_3)(\text{=N-Ad})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})$ (1.00g),悬浮于二乙基醚中,在室温、搅拌下加入三乙胺 (0.29g)。其后,冷却至 -30°C ,一边搅拌一边滴加 2,6-二异丙基苯酚 (0.50g)。3 小时后,除去溶剂,用戊烷萃取后,通过过滤、减压干燥,得到黄色固体 0.91g。通过该固体的 NMR 谱,确认生成 $\text{Mo}(\text{=CHSiMe}_3)(\text{=N-Ad})(\text{O-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ 。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。另外,Ad 表示金刚烷基。

[0251] [实施例 7]

[0252] 在氮气下在 50ml 的茄型烧瓶中加入 $\text{Mo}(\text{=CHCMe}_3)(\text{=N-2,6-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})$ (1.00g),悬浮于二乙基醚中,在室温、搅拌下加入三乙胺 (0.30g)。其后,冷却至 -30°C ,一边搅拌一边滴加 3,3'-二叔丁基-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-二羟基联苯 (0.51g)。3 小时后,除去溶剂,用戊烷萃取后,通过过滤、减压干燥,得到黄色固体 1.00g。通过该固体的 NMR 谱,确认生成下述化学式 (8) 表示的化合物。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0253] [化学式 10]

[0254]



[0255] [实施例 8]

[0256] 在氮气下在 50ml 的茄型烧瓶中加入 $W(=CHCH=CMePh)(=N-2,6-Me_2C_6H_3)Cl_2(PMe_3)_2$ (1.00g), 悬浮于约 10ml 二乙基醚中, 在室温、搅拌下加入三乙胺 (0.37g)。其后, 冷却至 $-30^\circ C$, 一边搅拌一边滴加 2-甲基-2-丙醇 (0.26g)。室温下搅拌 3 小时后, 除去溶剂, 用戊烷萃取后, 通过过滤、减压干燥, 得到黄褐色固体 0.90g。通过该固体的 NMR 谱, 确认生成 $W(=CHCH=CMePh)(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(O^tBu)_2PMe_3$ 。另外, 从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0257] [实施例 9]

[0258] 在氮气下在 50ml 的茄型烧瓶中加入 $W(=CH^tBu)(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)Cl_2(dme)$ (1.00g), 悬浮于约 10ml 二乙基醚中, 在室温、搅拌下加入三乙胺 (0.36g)。其后, 冷却至 $-30^\circ C$, 一边搅拌一边滴加 1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇 (0.63g)。室温下搅拌 3 小时后, 除去溶剂, 用戊烷萃取后, 通过过滤、减压干燥, 得到黄色固体 0.88g。通过该固体的 NMR 谱, 确认生成 $W(=CH^tBu)(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)[OCMe(CF_3)_2]_2$ 。另外, 从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0259] [实施例 10]

[0260] 在氮气下在 50ml 的茄型烧瓶中加入 $W(=N-2,6-Me_2C_6H_3)Cl_4(thf)$ (1.00g), 悬浮于约 10ml 二乙基醚中, 在室温、搅拌下加入三乙胺 (0.40g)。其后, 冷却至 $-30^\circ C$, 一边搅拌一边滴加 2-甲基-2-丙醇 (0.30g)。室温下搅拌 3 小时后, 除去溶剂, 用戊烷萃取后, 通过过滤、减压干燥, 得到黄色固体 0.95g。通过该固体的 NMR 谱, 确认生成 $W(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(O^tBu)_2Cl_2$ 。另外, 从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0261] [实施例 11]

[0262] 在氮气下在 50ml 的茄型烧瓶中加入 $[Et_4N][W(\equiv C^tBu)Cl_4]$ (1.00g), 悬浮于约 10ml 二乙基醚中, 在室温、搅拌下加入三乙胺 (0.40g)。其后, 冷却至 $-30^\circ C$, 一边搅拌一边滴加 2-甲基-2-丙醇 (0.29g)。室温下搅拌 3 小时后, 除去溶剂, 用戊烷萃取后, 通过过滤、减压干燥, 得到黄白色固体。通过该固体的 NMR 谱, 确认生成 $W(\equiv C^tBu)(O^tBu)_3$ 。另外, 从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0263] [实施例 12]

[0264] 在氮气下将四环 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -3-十二碳烯 (10.00g) 和 1,5-己二烯 (50mg) 溶解于干燥四氢呋喃 (60ml) 中, 室温下进行搅拌。对其加入将实施例 2 合成的 $Mo(=CHCMe_2Ph)(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)[OCMe(CF_3)_2]_2$ (47mg) 溶解于干燥四氢呋喃 (2ml) 的溶液, 室温下进行搅拌。一小时后, 加入将正丁醛 (18.5mg, 0.25mmol) 溶解于干燥四氢呋喃的溶液, 停止反应。取反应溶液 0.1g, 用 ^1H-NMR 测定反应率的结果, 聚合反应进行了 100%。

[0265] 进而,取反应溶液 1g,加入甲醇中使开环复分解聚合物沉淀,过滤分离后进行真空干燥,从而得到了白色粉末状的开环复分解聚合物。该开环复分解聚合物的用 GPC 测定的重均分子量 (Mw) 为 20100、分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.52。

[0266] [比较例 5]

[0267] 在实施例 12 中,使用比较例 3 合成的 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ 来代替实施例 2 合成的 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$,除此以外,按照实施例 12 进行。取反应停止后的反应溶液 0.1g,用 $^1\text{H-NMR}$ 测定反应率的结果,聚合反应进行了 98%。进而,取反应溶液 1g,加入甲醇中使开环复分解聚合物沉淀,过滤分离后进行真空干燥,从而得到了白色粉末状的开环复分解聚合物。该开环复分解聚合物的用 GPC 测定的重均分子量 (Mw) 为 23300、分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.70。

[0268] [实施例 13]

[0269] 在实施例 12 合成的反应溶液 50.0g 中加入 $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2$ (5mg) 和三乙胺 (1mg),在氢气压力 10MPa、125°C 下进行 7 小时加氢反应后,使温度返回至室温,接着放出氢气。将该开环复分解聚合物加氢物溶液加入于甲醇中使开环复分解聚合物加氢物沉淀,过滤分离后进行真空干燥,从而得到了白色粉末状的开环复分解聚合物加氢物 7.7g。由得到的开环复分解聚合物加氢物的 $^1\text{H-NMR}$ 算出的加氢率没有发现归属于主链的烯烃的质子的峰,其加氢率为 100%,用 GPC 测定的重均分子量 (Mw) 为 29200、分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.60。

[0270] [比较例 6]

[0271] 在实施例 13 中,除了使用比较例 5 合成的反应溶液代替实施例 12 合成的反应溶液以外,按照实施例 13 进行。将开环复分解聚合物加氢物溶液加入到甲醇中使开环复分解聚合物加氢物沉淀,通过过滤分离后进行真空干燥得到白色粉末状的开环复分解聚合物加氢物 6.9g。由得到的开环复分解聚合物加氢物的 $^1\text{H-NMR}$ 算出的加氢率发现归属于主链的烯烃的质子的峰,其加氢率为 80%,用 GPC 测定的重均分子量 (Mw) 为 32600、分子量分布 (Mw/Mn) 为 2.01。

[0272] [实施例 14]

[0273] 除了使用吡啶 (0.22g) 代替实施例 1 中的三乙胺 (0.27g) 以外,按照实施例 1 进行,得到黄色固体 1.07g。通过该固体的 NMR 谱,确认生成 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2$ 。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0274] [实施例 15]

[0275] 除了使用 2,6-二甲基吡啶 (0.29g) 代替实施例 1 中的三乙胺 (0.27g) 以外,按照实施例 1 进行,得到黄色固体 1.08g。通过该固体的 NMR 谱,确认生成 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2$ 。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0276] [实施例 16]

[0277] 在氮气下将 $\text{Os}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ (1.00g) 加入 50ml 的茄型烧瓶中,悬浮于约 10ml 二乙基醚中,在室温、搅拌下加入三乙胺 (0.37g)。其后,冷却至 -30°C,一边搅拌一边滴加 2-甲基-2-丙醇 (0.27g)。室温下搅拌 3 小时后,除去溶剂,用戊烷萃取后,通过过滤、减压干燥,得到黄色固体 0.84g。通过该固体的 NMR 谱,确认生成 $\text{Os}(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2(\text{O}^t\text{Bu})_2$ 。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0278] [实施例 17]

[0279] 在氮气下将 V(=N-2,6-Me₂C₆H₃)Cl₃ (1.00g) 加入 50ml 的茄型烧瓶中, 悬浮于约 10ml 二乙基醚中, 在室温、搅拌下加入三乙胺 (0.37g)。其后, 冷却至 -30℃, 一边搅拌一边滴加全氟叔丁醇 (0.86g)。室温下搅拌 3 小时后, 除去溶剂, 用戊烷萃取后, 通过过滤、减压干燥, 得到黄色固体 1.08g。通过该固体的 NMR 谱, 确认生成 V(=N-2,6-Me₂C₆H₃) [OC(CF₃)₃]Cl₂。另外, 从得到的固体中没有检测出碱金属。

[0280] [实施例 18]

[0281] 在氮气下将 8-叔丁基氧基羰基-四环 [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二碳烯 (15g) 和 4-氧杂-三环 [5.2.1.0^{2,6}]-8-癸烯-3,5-二酮 (8.8g) 溶解于干燥四氢呋喃 100ml 中, 加入 1,5-己二烯 300mg, 进行搅拌, 加入将实施例 5 合成的 Mo(=CHCMe₂Ph)(=N-2,6-Me₂C₆H₃) [OC(CF₃)₃]₂ (30mg) 溶解于干燥四氢呋喃 (2ml) 的溶液, 室温下进行搅拌。其后, 加入丁醛 (7mg) 搅拌 30 分钟。取反应溶液 0.1g, 用 ¹H-NMR 测定反应率的结果, 聚合反应进行了 100%。进而, 取反应溶液 1g, 加入水中使开环复分解聚合物沉淀, 通过过滤分离后进行真空干燥得到白色粉末状的开环复分解聚合物。该开环复分解聚合物的用 GPC 测定的重均分子量 (Mw) 为 14500、分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.68, Tg 为 155℃。

[0282] [实施例 19]

[0283] 在实施例 18 合成的反应溶液 50.0g 中加入 Ru(H)(CO)(PPh₃)₃Cl (4mg) 和三乙胺 (1mg), 在氢气压力 10MPa、125℃ 下进行 7 小时加氢反应后, 使温度返回至室温, 接着放出氢气。将该开环复分解聚合物加氢物溶液加入于甲醇中使开环复分解聚合物加氢物沉淀, 通过过滤分离后进行真空干燥得到粉末状的开环复分解聚合物加氢物 12.0g。由得到的开环复分解聚合物加氢物的 ¹H-NMR 算出的加氢率没有发现归属于主链的烯烃的质子的峰, 其加氢率为 100%, 用 GPC 测定的重均分子量 (Mw) 为 20200、分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.75, Tg 为 125℃。

[0284] [实施例 20]

[0285] 在氮气下在 5,5,6-三氟-6-(三氟甲基)二环 [2.2.1]庚-2-烯 (28.22g) 和 1,5-己二烯 (80mg) 的乙酸乙酯 (60ml) 溶液中, 加入将实施例 2 合成的 Mo(=CHCMe₂Ph)(=N-2,6-ⁱPr₂C₆H₃) [OCMe(CF₃)₂]₂ (20mg) 溶解于乙酸乙酯溶液 (2ml) 的溶液, 在 50℃ 进行搅拌。36 小时后加入丁醛 (7mg), 停止反应。取反应溶液 0.1g, 用 ¹H-NMR 测定反应率的结果, 聚合反应进行了 100%。进而, 取反应溶液 1g, 加入到甲醇中使开环复分解聚合物沉淀, 通过过滤分离后进行真空干燥得到粉末状的开环复分解聚合物。该开环复分解聚合物的用 GPC 测定的重均分子量 (Mw) 为 49300、分子量分布 (Mw/Mn) 为 2.42, Tg 为 138℃。

[0286] [实施例 21]

[0287] 将实施例 20 合成的反应溶液 50.0g 通过钨碳在 160℃、氢气压力 10MPa 下进行加氢反应后, 使温度返回至室温, 接着放出氢气。将该开环复分解聚合物加氢物溶液加入到甲醇中, 得到粉体状的开环复分解聚合物加氢物。得到的聚合物的加氢率为 100%, 重均分子量 (Mw) 为 53000、分子量分布 (Mw/Mn) 为 2.64, Tg 为 107℃。

[0288] [实施例 22]

[0289] 在氮气下在 1,5-环辛二烯 (5.22g) 的 THF (20ml) 溶液中, 加入将实施例 2 合成的 Mo(=CHCMe₂Ph)(=N-2,6-ⁱPr₂C₆H₃) [OCMe(CF₃)₂]₂ (360mg) 溶解于 THF (5ml) 的溶液, 在室温下进行搅拌。3 小时后将丁醛 (120mg) 加入溶液中, 停止反应。取反应溶液 0.1g, 用 ¹H-NMR

测定反应率的结果,聚合反应进行了 100%。进而,取反应溶液 1g,加入到甲醇中使开环复分解聚合物沉淀,通过过滤分离后进行真空干燥得到粉末状的开环复分解聚合物。该开环复分解聚合物的用 GPC 测定的重均分子量 (Mw) 为 74300、分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.54, Tg 为 -100°C。

[0290] [实施例 23]

[0291] 在氮气下在 2,3-双三氟甲基-7-氧杂-二环 [2.2.1] 庚-2,5-二烯 (7.4g) 的 THF (60ml) 溶液中,加入将实施例 2 合成的 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (40mg) 溶解于 THF (2ml) 的溶液,在室温下进行搅拌。40 小时后将丁醛 (15mg) 加入溶液中,停止反应。取反应溶液 0.1g,用 $^1\text{H-NMR}$ 测定反应率的结果,聚合反应进行了 100%。进而,取反应溶液 1g,加入到甲醇中使开环复分解聚合物沉淀,通过过滤分离后进行真空干燥得到粉末状的开环复分解聚合物。该开环复分解聚合物的用 GPC 测定的重均分子量 (Mw) 为 17600、分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.13, Tg 为 91°C。

[0292] [实施例 24]

[0293] 将实施例 23 合成的反应溶液 50.0g 通过钨碳在 130°C、氢气压力 9.5MPa 下进行加氢反应后,使温度返回至室温,接着放出氢气。将该开环复分解聚合物加氢物溶液加入到甲醇中,得到粉末状的开环复分解聚合物加氢物。得到的聚合物在主链双键和环内部双键都被进行加氢,其加氢率为 100%,重均分子量 (Mw) 为 190000、分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.21, Tg 为 38°C。

[0294] [实施例 25]

[0295] 在氮气下将 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})$ (1.00g) 加入 50ml 的茄型烧瓶中,悬浮于二乙基醚中,在室温、搅拌下加入吡啶 (Py) 0.33g。其后,冷却至 -30°C,一边搅拌一边滴加 2,6-二氯苯酚 ($2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$) 0.43g。3 小时后,除去溶剂,用戊烷萃取后,通过过滤、减压干燥,得到黄色固体 0.46g。通过该固体的 NMR 谱,确认生成 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{O}-2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2(\text{Py})$ 。另外,从得到的固体中没有检测出碱金属。

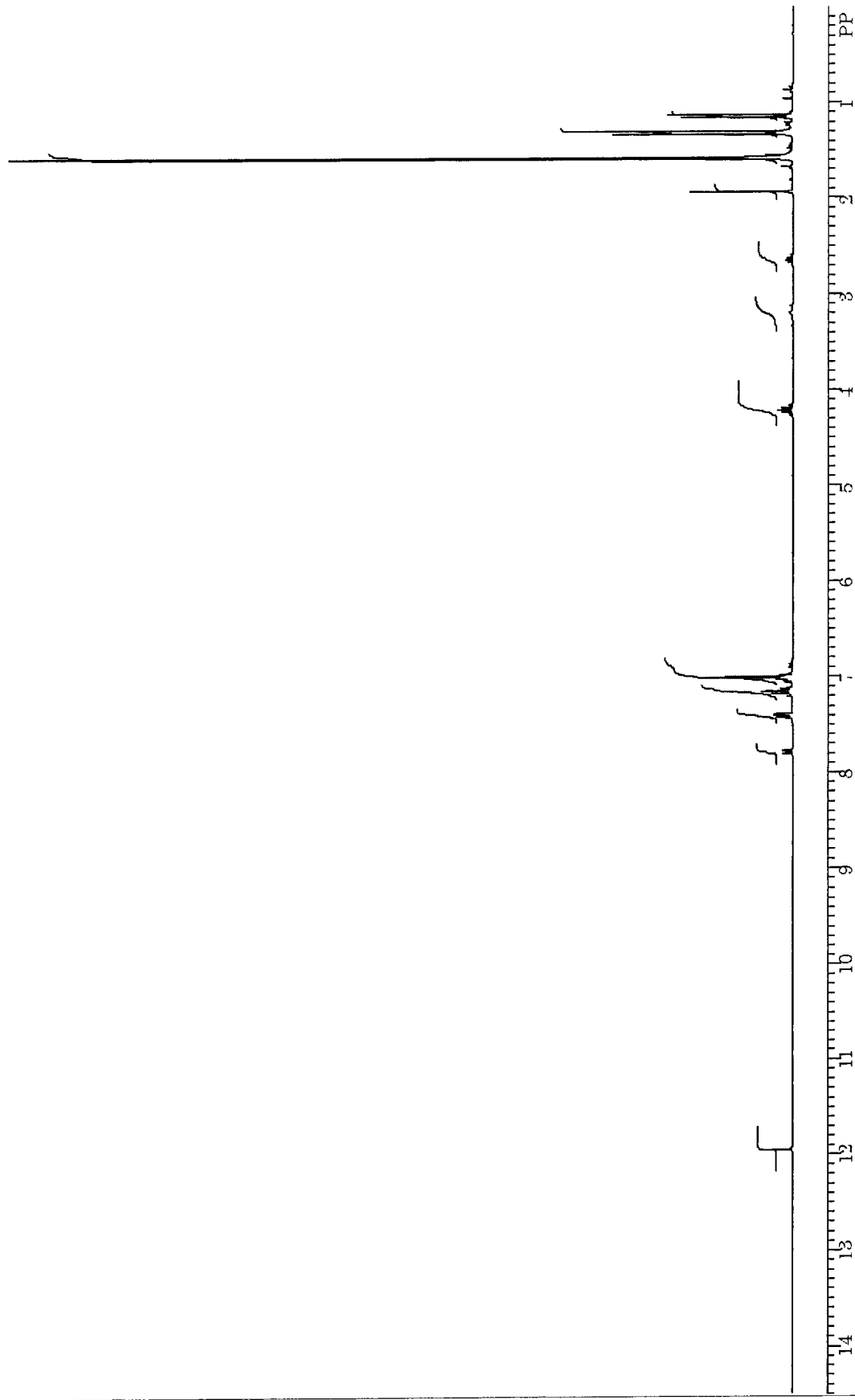


图 1