



(10) 授权公告号 CN 113286830 B

(45) 授权公告日 2024.11.19

(21) 申请号 201980069972.7

(22) 申请日 2019.10.03

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113286830 A

(43) 申请公布日 2021.08.20

(30) 优先权数据  
62/740,443 2018.10.03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.04.23

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2019/054503 2019.10.03

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/072776 EN 2020.04.09

(73) 专利权人 马特里亚公司  
地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 J·A·比尔曼 A·K·邓肯  
B·D·埃奇库姆 K·古里尼安  
J·R·赫伦 J·H·菲利普斯

(74) 专利代理机构 深圳永慧知识产权代理事务  
所(普通合伙) 44378  
专利代理师 黄鑫

(51) Int.Cl.  
C08F 4/80 (2006.01)  
C08G 61/06 (2006.01)  
C08G 61/08 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2005/0065255 A1, 2005.03.24  
JP 特開2016-190987 A, 2016.11.10  
JP 特開2016-190988 A, 2016.11.10

审查员 张旋

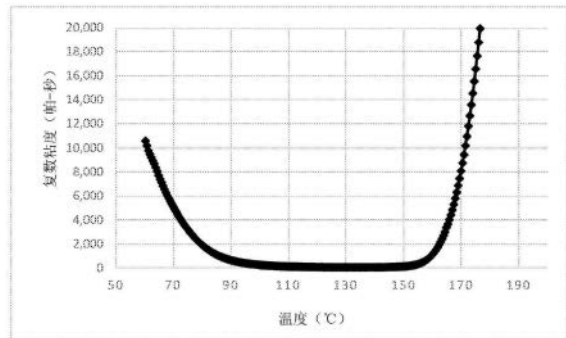
权利要求书9页 说明书57页 附图1页

(54) 发明名称

用于特殊应用的聚合物

(57) 摘要

本发明涉及制造适用于电子工业的聚合物的开环易位聚合 (ROMP) 反应。特别地,本发明涉及适用于更小、更轻、速度更高且传输频率更高的电子产品的具有低介电常数 ( $D_k$ ) 和低介电损耗 ( $D_f$ ) 的新型聚合物。这种聚合物可用于印刷电路板 (PCB) 工业的各种材料和复合材料。

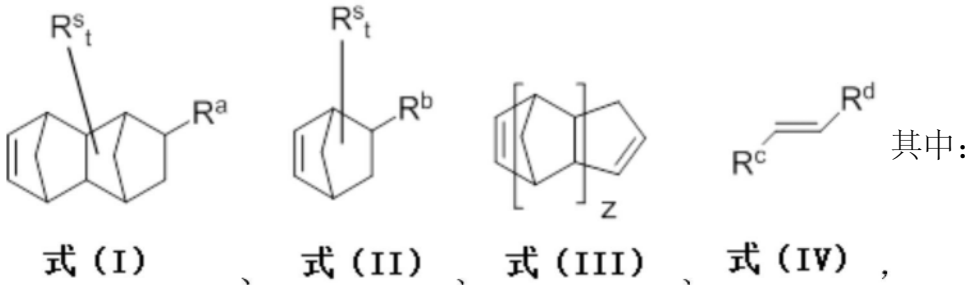


1. 一种聚合物,在1-100GHz下介电常数 $D_k < 3$ ,在1-100GHz下介电损耗 $D_f < 0.01$ ,由开环复分解反应合成,所述开环复分解反应包括:

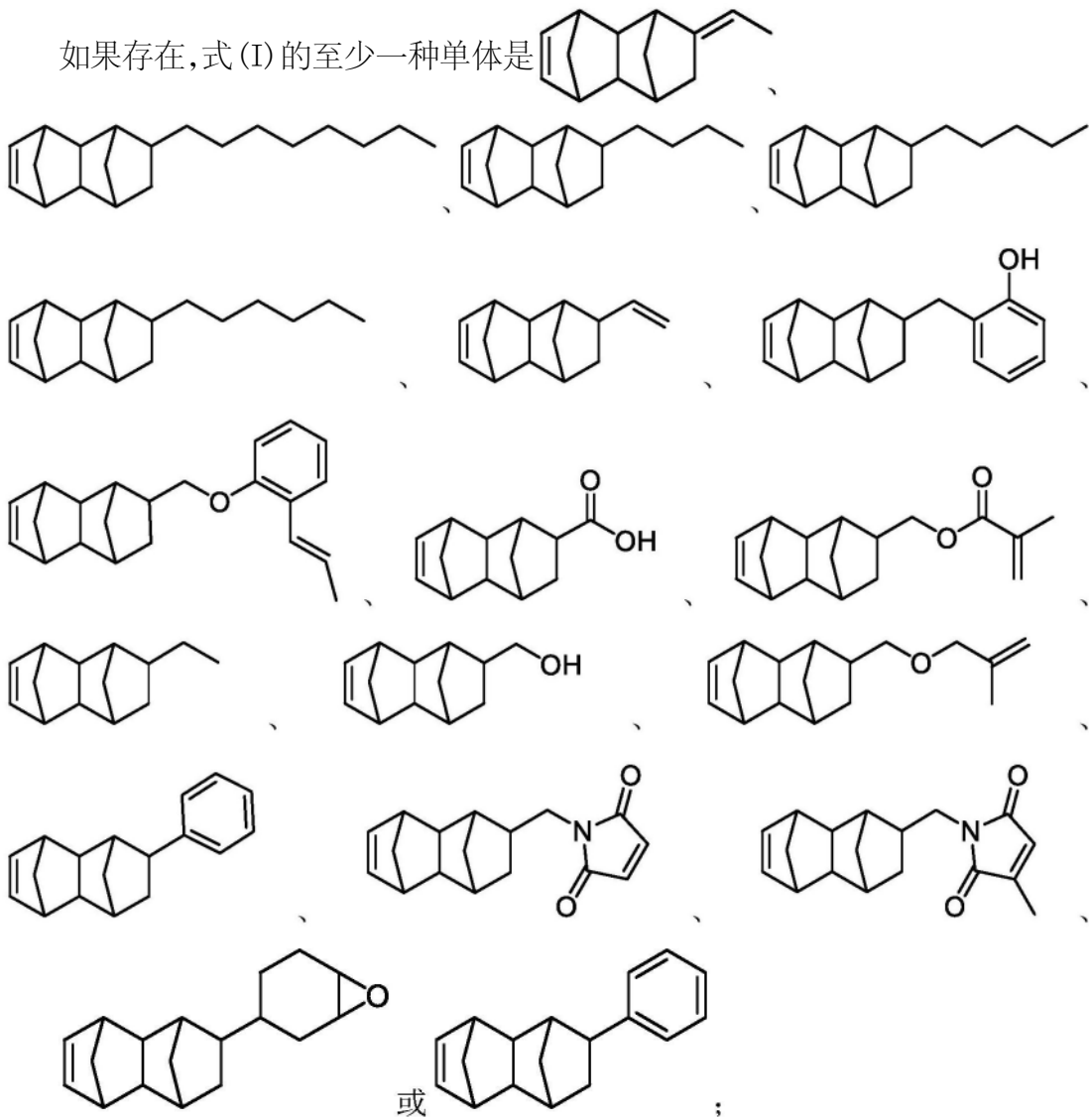
(1) 式(I)、(II)和(III)的至少一种单体;或

(2) 式(II)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体,和任选地式(I)和/或(IV)的烯烃;以及

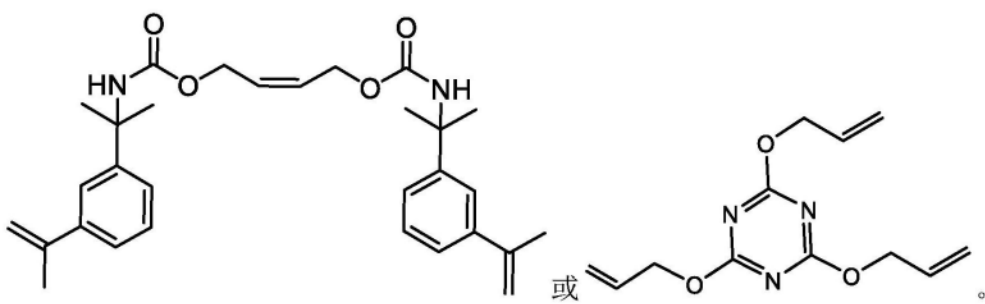
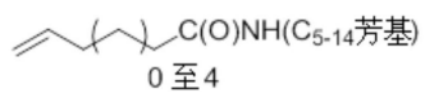
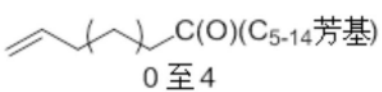
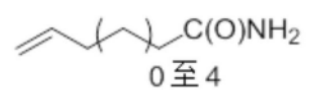
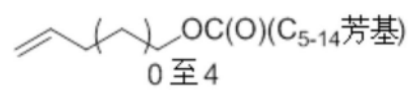
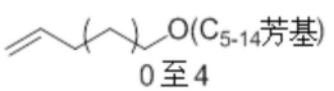
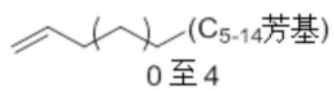
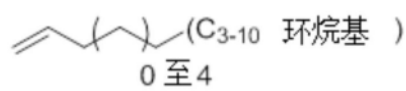
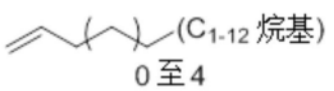
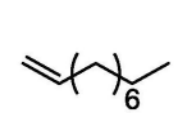
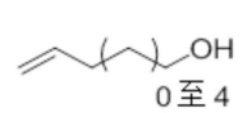
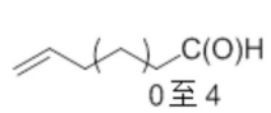
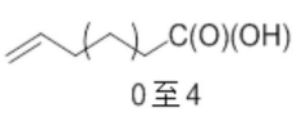
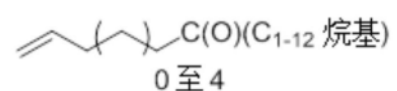
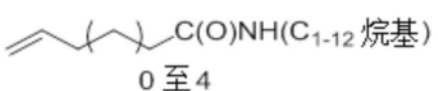
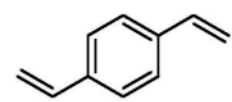
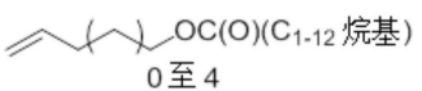
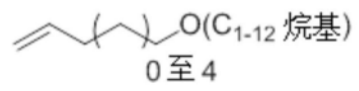
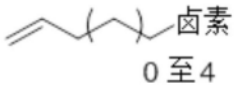
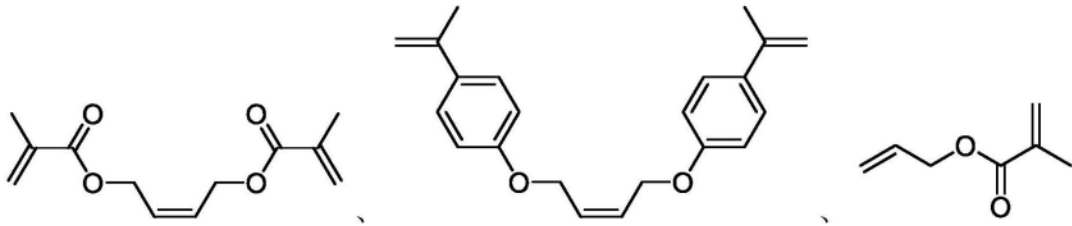
至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂,



如果存在,式(I)的至少一种单体是

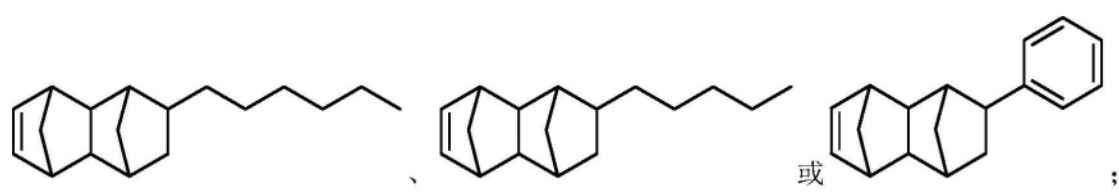






2. 如权利要求1所述的聚合物,其中:

如果存在,式(I)的所述至少一种单体为



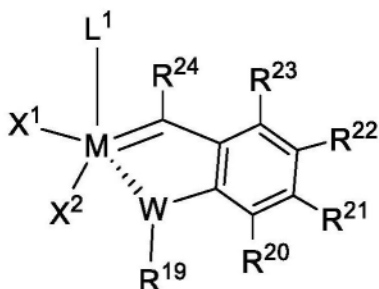


k为0或1;

$X^1$ 和 $X^2$ 独立地为阴离子配体;并且

$R^1$ 和 $R^2$ 独立地为氢、任选取代的烃基、任选取代的含杂原子的烃基;或 $R^1$ 和 $R^2$ 连接在一起形成一或多个环状基团。

4.如权利要求1或2所述的聚合物,其中所述至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂具有式(2)的所述结构:



式 (2)

其中:

$L^1$ 独立地为中性的给电子配体;

$X^1$ 和 $X^2$ 独立地为阴离子配体;

W为O、卤素、 $NR^{33}$ 或S;

$R^{19}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、 $-C(R^{34})(R^{35})COOR^{36}$ 、 $-C(R^{34})(R^{35})C(O)H$ 、 $-C(R^{34})(R^{35})C(O)R^{37}$ 、 $-C(R^{34})(R^{35})CR^{38}(OR^{39})(OR^{40})$ 、 $-C(R^{34})(R^{35})C(O)NR^{41}R^{42}$ 、 $-C(R^{34})(R^{35})C(O)NR^{41}OR^{40}$ 、 $-C(O)R^{25}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基,或当W为 $NR^{33}$ 时,那么 $R^{19}$ 与 $R^{33}$ 一起可形成任选取代的杂环,或当W为卤素时,那么 $R^{19}$ 为零;

$R^{20}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、 $CN$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基,或与 $R^{21}$ 一起可形成多核环;

$R^{21}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、 $CN$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基,或与 $R^{20}$ 一起或与 $R^{22}$ 一起可形成多核环;

$R^{22}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、 $CN$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基,或与 $R^{21}$ 一起或与 $R^{23}$ 一起可形成多核环;

$R^{23}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、 $CN$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基,或与 $R^{22}$ 一起可形成多核环;

$R^{24}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、 $CN$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

$R^{25}$ 为OH、 $OR^{30}$ 、 $NR^{27}R^{28}$ 、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、

任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>26</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>27</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>28</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>29</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、OR<sup>26</sup>、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>30</sup>为任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>31</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>33</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>34</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>35</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>36</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>37</sup>为任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>38</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

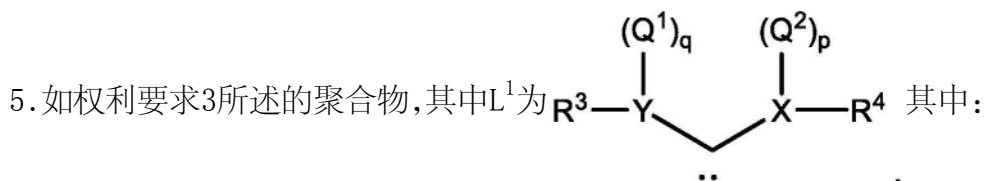
R<sup>39</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>40</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>41</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>42</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；并且

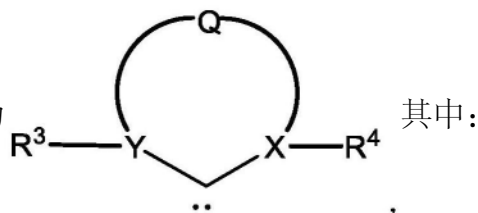
x为1或2。



X和Y独立地为C、CR<sup>3a</sup>、N、O、S或P；

$Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $R^3$ 、 $R^{3a}$ 和 $R^4$ 独立地为氢任选取代的烃基、任选取代的含杂原子的烃基；  
当X为O或S时，p为0，当X为N、P或 $CR^{3a}$ 时，p为1，并且当X为C时，p为2；并且  
当Y为O或S时，q为0，当Y为N、P或 $CR^{3a}$ 时，q为1，并且当X为C时，q为2。

6. 如权利要求3所述的聚合物，其中 $L^1$ 为

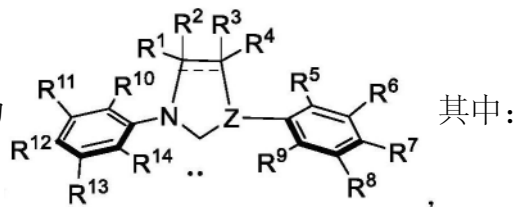


Q为双原子键，所述双原子键具有 $-[CR^{11}R^{12}]_s-[CR^{13}R^{14}]_t-$ 或 $-[CR^{11}=CR^{13}]-$ 结构，其中  
 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 独立地为氢、任选取代的烃基、任选取代的含杂原子的烃基；

s和t独立地为1或2；或

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 中任意两个任选地连接在一起并可形成任选取代的饱和或不饱和的多核环结构。

7. 如权利要求3所述的聚合物，其中 $L^1$ 为



Z为N或 $CR^{32}$ ；

$R^1$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、 $CN$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基，或与 $R^2$ 一起可形成螺环化合物，或与 $R^3$ 一起或与 $R^4$ 一起可形成多核环；

$R^2$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、 $CN$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基，或与 $R^1$ 一起可形成螺环化合物，或与 $R^3$ 一起或与 $R^4$ 一起可形成多核环；

$R^3$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、 $CN$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基，或与 $R^2$ 一起或与 $R^1$ 一起可形成多核环，或与 $R^4$ 一起可形成螺环化合物；

$R^4$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、 $CN$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基，或与 $R^3$ 一起可形成螺环化合物，或与 $R^2$ 一起或与 $R^1$ 一起可形成多核环；

$R^5$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、 $CN$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基，或与 $R^6$ 一起可形成任选取代的多核环；

$R^6$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、 $CN$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P$

(O) (OH)<sub>2</sub>、-OP(O) (OH)<sub>2</sub>、-SR<sup>31</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基,或与R<sup>5</sup>一起或与R<sup>7</sup>一起可形成任选取代的多核环;

R<sup>7</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、卤素、-C(O)R<sup>25</sup>、-OR<sup>26</sup>、CN、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-S(O)<sub>x</sub>R<sup>29</sup>、-P

(O) (OH)<sub>2</sub>、-OP(O) (OH)<sub>2</sub>、-SR<sup>31</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基,或与R<sup>6</sup>一起或与R<sup>8</sup>一起可形成任选取代的多核环;

R<sup>8</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、卤素、-C(O)R<sup>25</sup>、-OR<sup>26</sup>、CN、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-S(O)<sub>x</sub>R<sup>29</sup>、-P

(O) (OH)<sub>2</sub>、-OP(O) (OH)<sub>2</sub>、-SR<sup>31</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基,或与R<sup>7</sup>一起或与R<sup>9</sup>一起可形成任选取代的多核环;

R<sup>9</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、卤素、-C(O)R<sup>25</sup>、-OR<sup>26</sup>、CN、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-S(O)<sub>x</sub>R<sup>29</sup>、-P

(O) (OH)<sub>2</sub>、-OP(O) (OH)<sub>2</sub>、-SR<sup>31</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基,或与R<sup>8</sup>一起可形成任选取代的多核环;

R<sup>10</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、卤素、-C(O)R<sup>25</sup>、-OR<sup>26</sup>、CN、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-S(O)<sub>x</sub>R<sup>29</sup>、-P

(O) (OH)<sub>2</sub>、-OP(O) (OH)<sub>2</sub>、-SR<sup>31</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基,或与R<sup>11</sup>一起可形成任选取代的多核环;

R<sup>11</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、卤素、-C(O)R<sup>25</sup>、-OR<sup>26</sup>、CN、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-S(O)<sub>x</sub>R<sup>29</sup>、-P

(O) (OH)<sub>2</sub>、-OP(O) (OH)<sub>2</sub>、-SR<sup>31</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基,或与R<sup>10</sup>一起或与R<sup>12</sup>一起可形成任选取代的多核环;

R<sup>12</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、卤素、-C(O)R<sup>25</sup>、-OR<sup>26</sup>、CN、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-S(O)<sub>x</sub>R<sup>29</sup>、-P

(O) (OH)<sub>2</sub>、-OP(O) (OH)<sub>2</sub>、-SR<sup>31</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基,或与R<sup>11</sup>一起或与R<sup>13</sup>一起可形成任选取代的多核环;

R<sup>13</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、卤素、-C(O)R<sup>25</sup>、-OR<sup>26</sup>、CN、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-S(O)<sub>x</sub>R<sup>29</sup>、-P

(O) (OH)<sub>2</sub>、-OP(O) (OH)<sub>2</sub>、-SR<sup>31</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基,或与R<sup>14</sup>一起或与R<sup>12</sup>一起可形成任选取代的多核环;

R<sup>14</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、卤素、-C(O)R<sup>25</sup>、-OR<sup>26</sup>、CN、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-S(O)<sub>x</sub>R<sup>29</sup>、-P

(O) (OH)<sub>2</sub>、-OP(O) (OH)<sub>2</sub>、-SR<sup>31</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基,或与R<sup>13</sup>一起可形成多核环;

R<sup>32</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

R<sup>25</sup>为OH、OR<sup>30</sup>、NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

R<sup>26</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

R<sup>27</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

R<sup>28</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

R<sup>29</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、OR<sup>26</sup>、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

R<sup>30</sup>为任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>

芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

R<sup>31</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；并且

x为1或2。

8. 如权利要求3所述的聚合物,其中所述开环复分解反应包括式(I)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体、式(IV)的至少一种烯烃和式(1)、式(2)的至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂或其混合物。

9. 如权利要求3所述的聚合物,其中所述开环复分解反应包括式(I)的至少一种单体、式(II)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体、式(IV)的至少一种烯烃、和式(1)、式(2)的至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂或其混合物。

10. 如权利要求3所述的聚合物,其中所述开环复分解反应包括式(I)的至少一种单体、式(II)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体和式(1)、式(2)的至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂或其混合物。

11. 如权利要求3所述的聚合物,其中所述开环复分解反应包括式(II)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体、式(IV)的至少一种烯烃和式(1)、式(2)的至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂或其混合物。

12. 如权利要求3所述的聚合物,其中所述开环复分解反应包括式(I)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体和式(1)、式(2)的至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂或其混合物。

13. 如权利要求3所述的聚合物,其中所述开环复分解反应包括式(II)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体和式(1)、式(2)的至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂或其混合物。

14. 一种制造品,包括如权利要求1至13中任一项所述的聚合物。

15. 如权利要求14所述的制造品,其中所述制造品选自由以下组成的群组:预浸料、纤维复合层板、溶剂型涂料、熔融挤压部件、薄膜和液体化合物。

16. 如权利要求1或2所述的聚合物,其中所述聚合物在自由基引发剂、阳离子引发剂、其他固化剂或其混合物的存在下任选地交联。

## 用于特殊应用的聚合物

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2018年10月3日提交的第62/740,443号美国临时专利申请的权益,该申请的内容通过引用并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及制造适用于电子工业的聚合物的开环易位聚合 (ROMP) 反应。特别地,本发明涉及适用于更小、更轻、速度更高且传输频率更高的电子产品的具有低介电常数 ( $D_k$ ) 和低介电损耗 ( $D_f$ ) 的新型聚合物。这种聚合物可用于印刷电路板 (PCB) 工业的各种材料和复合材料。

### 背景技术

[0004] 由于定义明确的催化剂的发展,烯烃复分解已成为用于烯烃互转变的一种独特而有力的转化方法。参见Grubbs,R.H.《复分解手册 (Handbook of Metathesis)》(Wiley-VCH: Weinheim,德国,2003)。与传统的有机合成技术相比,由于底物范围非常广泛、功能基团有耐受性,烯烃复分解成为一种快速高效地产生原本难以制造的分子的有价值的技术。特别地,某些钨和钼烯烃复分解催化剂,被称为“格拉布催化剂”,已经被确认为烯烃复分解反应 (诸如交叉复分解 (CM)、关环复分解 (RCM)、开环复分解 (ROM)、开环交叉复分解 (ROCM)、开环复分解聚合 (ROMP) 和无环二烯复分解 (ADMET) 聚合) 的有效催化剂。由于增加了有机官能度对水和氧气的耐受性,这种催化剂的使用大大扩大了烯烃复分解的范围。

[0005] 由于其电性能,由环烯烃的ROMP制备的聚合物 (特别是基于冰片烯的聚合物) 适用于PCB预浸料 (树脂浸渍玻璃纤维织物) 和覆铜层压板 (CCL)。

[0006] 现代多层PCB的两个主要“结构单元”是CCL和预浸料。CCL是在稳定的电绝缘衬底上提供铜的主要结构,其中电绝缘衬底在光刻步骤后产生铜走线。在光刻、钻孔和镀铜等工艺步骤完成后,预浸料将多层CCL粘合在一起以实现多层PCB。预浸料具有类似于将多层CCL粘在一起的“双面胶带”的作用,但由于在高温粘接步骤中熔化和流动,预浸料具有真正一致的额外优点。事实上,CCL是通过在特殊印刷机中的热固化步骤由预浸料和铜箔直接生产的。PCB上铜走线之间的电气绝缘质量/有效性取决于CCL和预浸料的 $D_k$ 和 $D_f$ 。 $D_k$ 和 $D_f$ 的主要贡献者是聚合物。

[0007] 发明人已发现了一系列易于溶解的低到中等分子量的聚合物,这些聚合物适用于PCB预浸料和CCL制造工艺。这些聚合物是用特殊单体和金属卡宾烯烃复分解催化剂的ROMP制备的。正如本文描述和例证的,本发现在本领域的教导中是出乎意料的。

### 发明内容

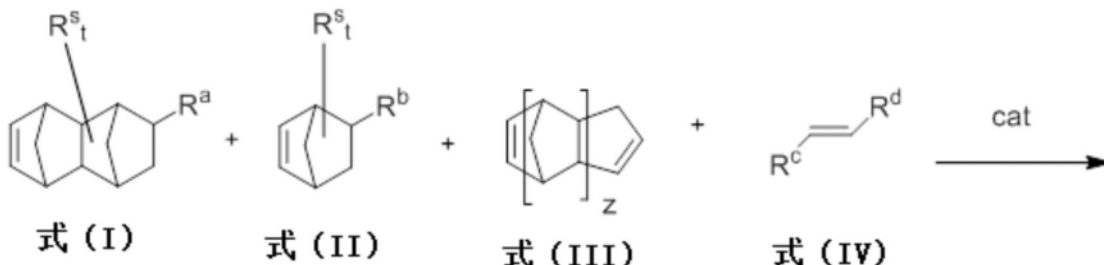
[0008] 本发明提供了聚合物,与现有技术相比,所述聚合物具有改进的介电常数 ( $D_k$ ) 和介电损耗 ( $D_f$ )。本发明的其他方面和优点包含具有良好的可加工性、交联性和高玻璃化温度 ( $T_g$ ) 的聚合物。所述聚合物可以在溶剂基清漆或熔融加工步骤中适当地配制,以改善其

他性能,诸如对铜箔的附着力或热膨胀系数(CTE)。

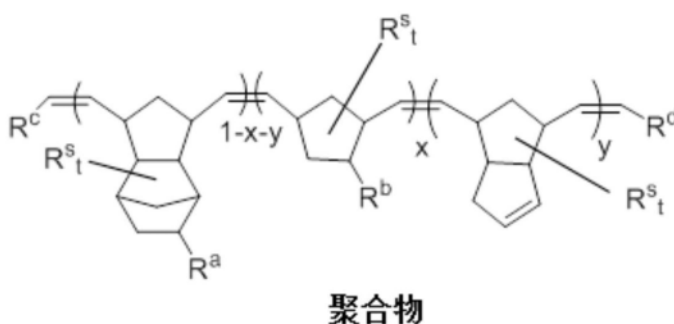
[0009] 用于生产所述聚合物的工艺基于开环易位聚合,此开环易位聚合在至少一种功能化的单体、至少一种任选的烯烃和至少一种任选的溶剂存在的情况下,使用至少一种金属卡宾烯炔复分解催化剂。所述聚合物可以从未反应的催化剂和单体中分离出来。

[0010] 本发明的聚合物可以按照合成方案1合成:

[0011] 方案1



[0012]



[0013] 其中:

[0014] “cat”代表金属卡宾烯炔复分解催化剂;

[0015] z为0、1、2或3;

[0016] x和y相互独立,摩尔分数在0到1之间或等于0或1,

[0017]  $R^a$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-24}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂环、 $-CH_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基)、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烯基或 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基);

[0018]  $R^b$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-24}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂环、 $-CH_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基)、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基或 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基);

[0019]  $R^c$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-24}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂环、 $-CH_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基)、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基)、 $-C(R^h)(R^i)COOR^j$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)H$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)R^k$ 、 $-C(R^h)(R^i)CR^l(OR^m)$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^p$ 或 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^pOR^n$ ;

[0020]  $R^d$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-24}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂环、 $-CH_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基)、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基)、 $-C(R^h)(R^i)COOR^j$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)H$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)R^k$ 、 $-C(R^h)(R^i)CR^l(OR^m)(OR^n)$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oR^p$ 或 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oOR^n$ ;

[0021] 每个 $R^s$ 独立地为任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-24}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂环、 $-CH_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基)、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基)、 $-C(R^h)(R^i)COOR^j$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)H$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)R^k$ 、 $-C(R^h)(R^i)CR^l(OR^m)(OR^n)$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oR^p$ 或 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oOR^n$ ;

[0022]  $t$ 为0、1、2、3、4、5或6;

[0023]  $R^f$ 为OH、 $OR^k$ 、 $NR^sR^h$ 、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0024]  $R^g$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基、 $-C(O)-$ (任选取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基)或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0025]  $R^h$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0026]  $R^i$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0027]  $R^j$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0028]  $R^k$ 为任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0029]  $R^l$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0030]  $R^m$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0031]  $R^n$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0032]  $R^o$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;并且

[0033]  $R^p$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基。

## 附图说明

[0034] 图1描述了聚合物26的复数粘度随温度的变化。

## 具体实施方式

[0035] 术语和定义

[0036] 除非另有说明,本发明不限于特定的反应物或反应条件等,因为它们可以变化。还应理解的是,本文使用的术语是为了描述特定的实施例,而不解释为限制。

[0037] 在说明书和所附权利要求中使用的单数形式“一个”、“一种”和“所述”包含复数指代,除非上下文另有明确规定。因此,例如,对“取代基”的引用既包括一个取代基,也包括两个或多个取代基,等等。

[0038] 在说明书和所附权利要求中使用的术语“例如”、“如”、“诸如”或“包含”意在引入示例,进一步阐明更一般的主题。除非另有说明,这些示例仅作为帮助理解本发明而提供,并不意味着以任何方式加以限制。

[0039] 在说明书和随附权利要求中,可以参考若干术语,这些术语应定义为具有本文所述的含义。

[0040] 术语“烷基”指的是通常含有1到24个碳原子的直链、支链饱和烃基团,优选地为1到12个碳原子,更优选地为1到6个碳原子:诸如甲基(Me)、乙基(Et)、正丙酯基(Pr或n-Pr)、异丙基(i-Pr)、正丁基(Bu或n-Bu)、异丁基(i-Bu)、叔丁基(t-Bu)、辛基(Oct)、癸基等。

[0041] 术语“环烷基”指的是环烷基基团,可以是单环、双环或多环,通常有3到10个碳原子,优选地为5到7个碳原子,一般来说,环烷基基团是环戊基(Cp)、环己基(Cy)或金刚烷基。

[0042] 术语“取代的烷基”指的是由一或多个取代基团取代的烷基,术语“含杂原子的烷基”和“杂烷基”指的是至少一个碳原子被一个杂原子取代的烷基。

[0043] 术语“烯烷基”指的是双官能直链、支链烷基,其中“烷基”的定义如上所述。

[0044] 术语“烯基”指的是2到24个碳原子的至少含有一个双键的直链、支链烃基,诸如乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁基、异丁烯基、辛烯基、癸烯基、十四烯基、十六烯基等。本文中优选的烯基基团含有2到12个碳原子,本文中更优选的烯基基团包含2到6个碳原子。

[0045] 术语“取代的烯基”指的是由一或多个取代基团取代的烯基,术语“含杂原子的烯基”和“杂烯基”指的是至少一个碳原子被一个杂原子取代的烯基。

[0046] 术语“环烯基”指的是环烯基基团,优选地有3到8个碳原子。

[0047] 术语“亚烯基”指的是双官能直链、支链,其中“烯基”的定义如上所述。

[0048] 术语“炔基”指的是2到24个碳原子的至少含有一个三键的直链、支链烃基团,诸如乙炔基、正丙炔基等。本文中优选的炔基含有2到12个碳原子,本文中更优选的炔基含有2到6个碳原子。

[0049] 术语“取代的炔基”指的是由一或多个取代基团取代的炔基,术语“含杂原子的炔基”和“杂炔基”指的是至少一个碳原子被一个杂原子取代的炔基。

[0050] 术语“烯炔基”指的是双官能炔基基团,其中“炔基”的定义如上所述。

[0051] 术语“烷氧基”指的是通过单个端醚连接键而结合的烷基团。也就是说,“烷氧基”基团可以表示为-O-烷基,其中“烷基”的定义如上所述。类似地,术语“烯氧基”指的是通过单个端醚连接键而结合的烯基团,而术语“炔氧基”指的是通过单个端醚连接键而结合的炔基。

[0052] 除非另有说明,术语“芳基”指的是含有单个芳环或融合在一起、直接连接或间接连接(因此不同的芳环结合到一个共同的基团,诸如亚甲基或乙烯部分)的多个芳环的芳香

取代基。优选的芳基基团含有5到24个碳原子,更优选的芳基基团含有6到10个碳原子。典型的芳基基团含有一个芳环或两个融合或连接的芳环,例如苯基(Ph)、萘基、联苯基、二苯醚、二苯胺、苯甲酮、菲基等。

[0053] “取代的芳基”指的是被一或多个取代基团取代的芳基部分,术语“含杂原子的芳基”和“杂芳基”指的是至少一个碳原子被杂原子取代的芳基取代基,本文将进一步详细描述。

[0054] 术语“芳氧基”指的是通过单个端醚连接键而结合的芳基基团,其中“芳基”的定义如上所述。“芳氧基”基团可以用表示为-O-芳基,其中芳基的定义如上所述。优选的芳氧基基团含有5到24个碳原子,特别优选的芳氧基基团含有6到10个碳原子。芳氧基基团的示例包括但不限于:苯氧基、邻卤-苯氧基、间卤-苯氧基、对卤-苯氧基、邻甲氧基-苯氧基、间甲氧基-苯氧基、对甲氧基-苯氧基、2,4-二甲氧基-苯氧基、3,4,5-三甲氧基-苯氧基等。

[0055] 术语“烷芳基”指的是带有烷基取代基的芳基基团,术语“芳烷基”指的是带有芳基取代基的烷基基团,其中“芳基”和“烷基”的定义如上所述。优选的烷芳基基团和芳烷基基团含有6到24个碳原子,特别优选的烷芳基基团和芳烷基基团含有6到16个碳原子。烷芳基基团包含但不限于对甲基苯基、2,4-二甲基苯基、对环己基苯基、2,7-二甲基萘基、7-环辛基萘基、3-乙基-环戊-1,4-二烯等。芳烷基的示例包含但不限于:苄基、2-苯基乙基、3-苯基丙基、4-苯基丁基、5-苯基戊基、4-苯基环己基、4-苄基环己基、4-苯基环己基甲基、4-苄基环己基甲基等。

[0056] 术语“烷芳基氧基”和“芳烷基氧基”指的是式-OR的取代基,其中R分别为烷芳基和芳烷基,如本文所定义。

[0057] 术语“酰基”指的是具有式-(CO)-烷基、-(CO)-芳基、-(CO)-芳烷基、-(CO)-烷芳基、-(CO)-烯基或-(CO)-炔基的取代基,术语“酰氧基”指的是具有式-O(CO)-烷基、-O(CO)-芳基、-O(CO)-芳烷基、-O(CO)-烷芳基、-O(CO)-烯基或-(CO)-炔基的取代基,其中“烷基”、“芳基”、“芳烷基”、“烷芳基”、“烯基”和“炔基”的定义如上所述。乙酰氧基基团(-O(CO))CH<sub>3</sub>,通常缩写为-OAc),是酰氧基基团的常见示例。

[0058] 术语“环(cyclic)”和“环(ring)”指的是可能被取代或可能不被取代和/或含有杂原子的脂环基团或芳香基团,所述脂环基团或芳香基团可以是单环、双环或多环。术语“脂环”在传统意义上指的是脂肪族环部分,而不是芳香族环部分,可以是单环、双环或多环。

[0059] 术语“多核环”指的是可能被取代或可能不被取代和/或含有杂原子的脂环基团或芳香基团,所述脂环基团或芳香基团至少具有两个通过单键系住、融合或连接在一起的或桥接在一起的闭环。多核环包含但不限于萘基、联苯基、菲基等。

[0060] 术语“螺环化合物”指的是呈现两个或多个环的扭曲结构(环系)的化合物,其中2个或3个环由一个共同的原子连接在一起。

[0061] 术语“卤”、“卤素”和“卤化物”在传统意义上指的是氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)取代基。

[0062] “烃基”指的是含有1到24个碳原子的单价烃基部分,优选地含有1到12个碳原子,包含直链、支链、环状、饱和和不饱和基团,诸如烷基团、烯基团、炔基团、芳基团等。“取代的烃基”指的是由一或多个取代基团取代的烃基。

[0063] “亚烃基”指的是含有1到24个碳原子的二价烃基部分,优选地含有1到12个碳原

子,包含直链、支链、环状、饱和和不饱和基团,由烃基除去两个氢形成。“取代的亚烃基”指的是由一或多个取代基团取代的亚烃基。

[0064] 术语“含杂原子”(如在“含杂原子的烃基基团”中)指的是烃类分子或烃基分子片段,其中一或多个碳原子替换为除了碳原子之外的原子,例如氮、氧、硫、磷或硅,通常为氮、氧或硫。术语“含杂原子的亚烃基”和“杂亚烃基”指的是至少一个碳原子替换为杂原子的亚烃基。类似地,术语“杂烷基”指的是含有杂原子的烷基取代基,术语“杂环”指的是含有杂原子的环取代基,术语“杂芳基”和“芳杂环”分别指的是含有杂原子的“芳基”和“芳烃”取代基等。需要指出的是,“杂环”基团或化合物可能是芳香族,也可能不是芳香族,相对于上文所述“芳基”,“杂环”可以是单环、双环或多环。杂烷基基团的示例包含但不限于烷氧芳基、烷基磺基取代的烷基、N-烷基化氨基烷基等。杂芳基取代基的示例包含但不限于吡咯基、吡咯烷基、吡啶基、喹啉基、吲哚基、嘧啶基、咪唑基、1,2,4-三唑基、四唑基等,含杂原子的脂环基团的示例包含但不限于吡咯烷基、吗啡啉、哌嗪基、哌啶基等。

[0065] 此外,如果特定基团允许,上述取代基团可以进一步被如上述具体列举的一或多个额外取代基团或一或多个烃基部分取代。类似地,上述烃基部分可进一步被如上述具体提到的一或多个取代基团或额外的烃基部分取代。类似地,上述亚烃基可进一步被如上所述的一或多个取代基团或额外的烃基部分取代。

[0066] 如一些上述定义所述,在“取代的烃基”、“取代的烷基”和“取代的芳基”等中的“取代的”意味着在烃基、烷基、芳基或其他部分中,至少有一个结合到碳原子(或其他)的氢原子替换为一或多个非氢取代基。这种取代基的示例包含但不限于:卤素、羟基、巯氧基、 $C_1-C_{24}$ 烷氧基、 $C_2-C_{24}$ 烯氧基、 $C_2-C_{24}$ 炔氧基、 $C_5-C_{24}$ 芳氧基、 $C_6-C_{24}$ 芳烷基氧基、 $C_6-C_{24}$ 烷芳基氧基、酰基(包含 $C_2-C_{24}$ 烷基羰基(-CO-烷基)和 $C_6-C_{24}$ 芳基羰基(-CO-芳基))、酰氧基(-O-酰基,包含 $C_2-C_{24}$ 烷基羰氧基(-O-CO-烷基)和 $C_6-C_{24}$ 芳基羰氧基(-O-CO-芳基))、 $C_2-C_{24}$ 烷氧基羰基(-CO)-O-烷基)、 $C_6-C_{24}$ 芳氧基羰基(-CO)-O-芳基)、卤代羰基(-CO)-X,其中X为卤素)、 $C_2-C_{24}$ 碳酸烷基(-O-(CO)-O-烷基)、 $C_6-C_{24}$ 碳酸芳基(-O-(CO)-O-芳基)、羧酸(-COOH)、氨基甲酰基(-CO)-NH<sub>2</sub>)、单-( $C_1-C_{24}$ 烷基)-取代的氨基甲酰基(-CO)-NH( $C_1-C_{24}$ 烷基))、双-( $C_1-C_{24}$ 烷基)-取代的氨基甲酰基(-CO)-N( $C_1-C_{24}$ 烷基)<sub>2</sub>)、单-( $C_1-C_{24}$ 卤代烷基)-取代氨基甲酰基(-CO)-NH( $C_1-C_{24}$ 卤代烷基))、双-( $C_1-C_{24}$ 卤代烷基)-取代的氨基甲酰基(-CO)-N( $C_1-C_{24}$ 卤代烷基)<sub>2</sub>)、单-( $C_5-C_{24}$ 芳基)-取代氨基甲酰基(-CO)-NH-芳基)、双-( $C_5-C_{24}$ 芳基)-取代的氨基甲酰基(-CO)-N( $C_5-C_{24}$ 芳基)<sub>2</sub>)、N( $C_1-C_{24}$ 烷基)( $C_5-C_{24}$ 芳基)-取代的氨基甲酰基(-CO)-N( $C_1-C_{24}$ 烷基)( $C_5-C_{24}$ 芳基))、氨基硫羰基(-CS)-NH<sub>2</sub>)、单-( $C_1-C_{24}$ 烷基)-取代的氨基硫羰基(-CS)-NH( $C_1-C_{24}$ 烷基))、双-( $C_1-C_{24}$ 烷基)-取代的氨基硫羰基(-CS)-N( $C_1-C_{24}$ 烷基)<sub>2</sub>)、单-( $C_5-C_{24}$ 芳基)-取代的氨基硫羰基(-CS)-NH-芳基)、双-( $C_5-C_{24}$ 芳基)-取代的氨基硫羰基(-CS)-N( $C_5-C_{24}$ 芳基)<sub>2</sub>)、N( $C_1-C_{24}$ 烷基)( $C_5-C_{24}$ 芳基)-取代的氨基硫羰基(-CS)-N( $C_1-C_{24}$ 烷基)( $C_5-C_{24}$ 芳基))、脲基(-NH-(CO)-NH<sub>2</sub>)、氰基(-C≡N)、氰酰(-O-C≡N)、氰硫基(-S-C≡N)、异氰酸酯基(-NCO)、硫异氰酸酯基(-NCS)、甲酰基(-CO)-H)、硫醛基(-CS)-H)、氨基(-NH<sub>2</sub>)、单-( $C_1-C_{24}$ 烷基)-取代的氨基(-NH( $C_1-C_{24}$ 烷基))、双-( $C_1-C_{24}$ 烷基)-取代的氨基((-N( $C_1-C_{24}$ 烷基)<sub>2</sub>)、单-( $C_5-C_{24}$ 芳基)-取代的氨基(-NH( $C_5-C_{24}$ 芳基))、双-( $C_5-C_{24}$ 芳基)-取代的氨基(-N( $C_5-C_{24}$ 芳基)<sub>2</sub>)、 $C_2-C_{24}$ 烷基氨基(-NH-(CO)-烷基)、 $C_6-C_{24}$ 芳基氨基(-NH-(CO)-芳基)、亚氨基(-CRNH,其中R包含但不限于H、 $C_1-C_{24}$ 烷基、 $C_5-C_{24}$ 芳基、 $C_6-C_{24}$ 烷芳基、 $C_6-C_{24}$ 芳烷

基等)、 $C_2-C_{20}$ 烷基亚氨基(-CRN(烷基),其中R包含但不限于H、 $C_1-C_{24}$ 烷基、 $C_5-C_{24}$ 芳基、 $C_6-C_{24}$ 烷芳基、 $C_6-C_{24}$ 芳烷基等)、芳基亚氨基(-CRN(芳基),其中R包含但不限于H、 $C_1-C_{20}$ 烷基、 $C_5-C_{24}$ 芳基、 $C_6-C_{24}$ 烷芳基、 $C_6-C_{24}$ 芳烷基等)、硝基(-NO<sub>2</sub>)、亚硝基(-NO)、磺基(-S(O)<sub>2</sub>OH)、 $C_1-C_{24}$ 烷基磺胺基(-S-烷基;也叫“烷磺基”)、 $C_5-C_{24}$ 芳基磺胺基(-S-芳基;也叫“芳磺基”)、 $C_1-C_{24}$ 烷基亚磺酰基(-SO-烷基)、 $C_5-C_{24}$ 芳基亚磺酰基(-SO-芳基)、 $C_1-C_{24}$ 烷基磺酰基(-SO<sub>2</sub>-烷基)、 $C_1-C_{24}$ 单烷基磺酰基(-SO<sub>2</sub>-N(H)烷基)、 $C_1-C_{24}$ 双烷基磺酰基(-SO<sub>2</sub>-N(烷基)<sub>2</sub>)、 $C_5-C_{24}$ 芳基磺酰基(-SO<sub>2</sub>-芳基)、硼基(-BH<sub>2</sub>)、二羟硼基(-B(OH)<sub>2</sub>)、硼酰(-B(OR)<sub>2</sub>),其中R包含但不限于烷基或其他烃基)、膦羧基(-P(O)(OH)<sub>2</sub>)、二氧膦基(-PO<sub>2</sub>)、膦基(-PH<sub>2</sub>)、甲硅烷基(-SiR<sub>3</sub>,其中R为H或烃基)和甲硅烷氧基(-O-甲硅烷基);烃基部分 $C_1-C_{24}$ 烷基(优选地 $C_1-C_{12}$ 烷基,更优选地 $C_1-C_6$ 烷基)、 $C_2-C_{24}$ 烯基(优选地 $C_2-C_{12}$ 烯基,更优选地 $C_2-C_6$ 烯基)、 $C_2-C_{24}$ 炔基(优选地 $C_2-C_{12}$ 炔基,更优选地 $C_2-C_6$ 炔基)、 $C_5-C_{24}$ 芳基(优选地 $C_6-C_{10}$ 芳基)、 $C_6-C_{24}$ 烷芳基(优选地 $C_6-C_{16}$ 烷芳基)或 $C_6-C_{24}$ 芳烷基(优选地 $C_6-C_{16}$ 芳烷基)。

[0067] 在“官能化烃基”、“官能化烷基”、“官能化烯烃”、“官能化环烯烃”等中的“官能化”意味着在烃基、烷基、烯烃、环烯烃或其他部分中,至少一个结合到碳原子(或其他)的H原子替换为如上文所述的一或多个官能团。术语“官能团”是指包含适合于本文所述用途的任何官能团。在一些情况下,术语“取代基”和“官能团”是可以互换使用的。

[0068] “任选的”或“任选地”指的是后文描述的情况可能发生或可能不发生,因此描述包含情况发生的实例和不发生的实例。例如,短语“任选取代的”指的是非氢取代基可能存在于一个给定的原子上,也可能不存在,因此,描述包含存在非氢取代基的结构和不存在非氢取代基的结构。

[0069] 术语“零”指的是没有或不存在。

[0070] 术语“巯氢基”指的是式“-SH”的基团。

[0071] 术语“羟基”指的是式“-OH”的基团。

[0072] 术语“羰基”指的是式“-C(O)-”的基团。

[0073] 术语“酮”表示具有与碳原子连接的羰基集团的有机化合物,诸如-C(O)R<sup>x</sup>,其中R<sup>x</sup>可以为上文定义的烷基、芳基、环烷基、环烯基或杂环。

[0074] 术语“酯”表示具有与碳原子连接的羰基集团的有机化合物,诸如-C(O)OR<sup>x</sup>,其中R<sup>x</sup>可以为上文定义的烷基、芳基、环烷基、环烯基或杂环。

[0075] 术语“胺”表示式“-NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup>”的基团,其中R<sup>x</sup>和R<sup>y</sup>可以为上文定义的相同或独立的H、烷基、芳基、环烷基、环烯基或杂环。

[0076] 术语“羧基”表示式“-C(O)O-”的基团。

[0077] 术语“磺酰”表示式“-SO<sub>2</sub>-”的基团。

[0078] 术语“硫酸盐”表示式“-O-S(O)<sub>2</sub>-O-”的基团。

[0079] 术语“磺酸盐”表示式“-S(O)<sub>2</sub>-O-”的基团。

[0080] 术语“酰胺”表示式“-C(O)NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup>”的基团,其中R<sup>x</sup>和R<sup>y</sup>可以为上文定义的相同或独立的H、烷基、芳基、环烷基、环烯基或杂环。

[0081] 术语“磺酰胺”表示式“-S(O)<sub>2</sub>NR<sup>x</sup>R<sup>y</sup>”的基团,其中R<sup>x</sup>和R<sup>y</sup>可以为上文定义的相同或独立的H、烷基、芳基、环烷基、环烯基或杂环。

[0082] 术语“亚砷”表示式“-S(O)-”的基团。

[0083] 术语“磷酸”表示式“-P(O)(OH)<sub>2</sub>”的基团。

[0084] 术语“磷酸”表示式“-OP(O)(OH)<sub>2</sub>”的基团。

[0085] 术语“磺酸”表示式“-S(O)<sub>2</sub>OH”的基团。

[0086] 式“H”表示氢原子。

[0087] 式“O”表示氧原子。

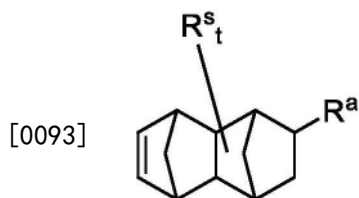
[0088] 式“N”表示氮原子。

[0089] 式“S”表示硫原子。

[0090] 在官能团干扰金属卡宾烯烃复分解催化剂的情况下,官能团可以得到保护,并且可以采用本领域中常用的任何保护基团。例如,在Greene等人的《有机合成中的保护基团(Protective Groups in Organic Synthesis)》第5版(纽约:Wiley,2014)中提到的可用保护基团。保护基团的示例包含缩醛、环缩醛、硼酰酯(硼酰)、环硼酰酯(环硼酰)、碳酸酯等。保护基团的示例包含环缩醛或环硼酰酯。

[0091] 本发明的单体

[0092] 在一个实施例中,本发明的单体具有式(I)的结构:



式(I)

[0094] 其中:

[0095] R<sup>a</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的直链或支链C<sub>2-24</sub>烯基、卤素、-C(O)R<sup>f</sup>、-CH<sub>2</sub>-C(O)R<sup>f</sup>、-OR<sup>g</sup>、-CH<sub>2</sub>-OR<sup>g</sup>、-CN、-NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-P(O)(OH)<sub>2</sub>、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>、任选取代的杂环、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的杂环)、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基)、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基)、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)COOR<sup>j</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)H、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)R<sup>k</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)CR<sup>l</sup>(OR<sup>m</sup>)(OR<sup>n</sup>)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>R<sup>p</sup>或-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>OR<sup>n</sup>;

[0096] 每个R<sup>s</sup>独立地为任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的直链或支链C<sub>2-24</sub>烯基、卤素、-C(O)R<sup>f</sup>、-CH<sub>2</sub>-C(O)R<sup>f</sup>、-OR<sup>g</sup>、-CH<sub>2</sub>-OR<sup>g</sup>、-CN、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-P(O)(OH)<sub>2</sub>、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>、任选取代的杂环、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的杂环)、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基)、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基)、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)COOR<sup>j</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)H、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)R<sup>k</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)CR<sup>l</sup>(OR<sup>m</sup>)(OR<sup>n</sup>)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>R<sup>p</sup>或-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>OR<sup>n</sup>;

[0097] t为0、1、2、3、4、5或6;

[0098] R<sup>f</sup>为OH、OR<sup>k</sup>、NR<sup>g</sup>R<sup>h</sup>、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0099] R<sup>g</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基、-C(O)- (任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基)、-C(O)- (任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基)或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0100]  $R^h$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；

[0101]  $R^i$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；

[0102]  $R^j$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；

[0103]  $R^k$ 为任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；

[0104]  $R^l$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；

[0105]  $R^m$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；

[0106]  $R^n$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；

[0107]  $R^o$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；并且

[0108]  $R^p$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基。

[0109] 在一个实施例中，本发明的单体具有式(I)的结构，其中：

[0110]  $R^a$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-12}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂环、 $-CH_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基)、 $-C(R^h)(R^i)COOR^j$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)H$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)R^k$ 、 $-C(R^h)(R^i)CR^l(OR^m)(OR^n)$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oR^p$ 或 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oOR^n$ ；

[0111] 每个 $R^s$ 独立地为任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-12}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂环、 $-CH_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基)、 $-C(R^h)(R^i)COOR^j$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)H$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)R^k$ 、 $-C(R^h)(R^i)CR^l(OR^m)(OR^n)$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oR^p$ 或 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oOR^n$ ；

[0112]  $t$ 为0、1、2、3、或4；

[0113]  $R^f$ 为OH、 $OR^k$ 、 $NR^gR^h$ 、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；

[0114]  $R^g$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基、任选取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基、 $-C(O)-$ (任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、 $-C(O)-$ (任选取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基)或任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；

[0115]  $R^h$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；

[0116]  $R^i$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；

[0117]  $R^j$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；

[0118]  $R^k$ 为任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；

[0119]  $R^l$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；

[0120]  $R^m$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；

[0121]  $R^n$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；

[0122]  $R^o$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；并且

[0123]  $R^p$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基。

[0124] 在一个实施例中,本发明的单体具有式(I)的结构,其中:

[0125]  $R^a$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-6}$ 烷基、任取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基、卤素、-C(O) $R^f$ 、-CH<sub>2</sub>-C(O) $R^f$ 、-OR<sup>g</sup>、-CH<sub>2</sub>-OR<sup>g</sup>、CN、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-P(O)(OH)<sub>2</sub>、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>、任取代的杂环、-CH<sub>2</sub>- (任取代的杂环)、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、-CH<sub>2</sub>- (任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基)、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基、-CH<sub>2</sub>- (任取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基或-CH<sub>2</sub>- (任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基)；

[0126]  $t$ 为0；

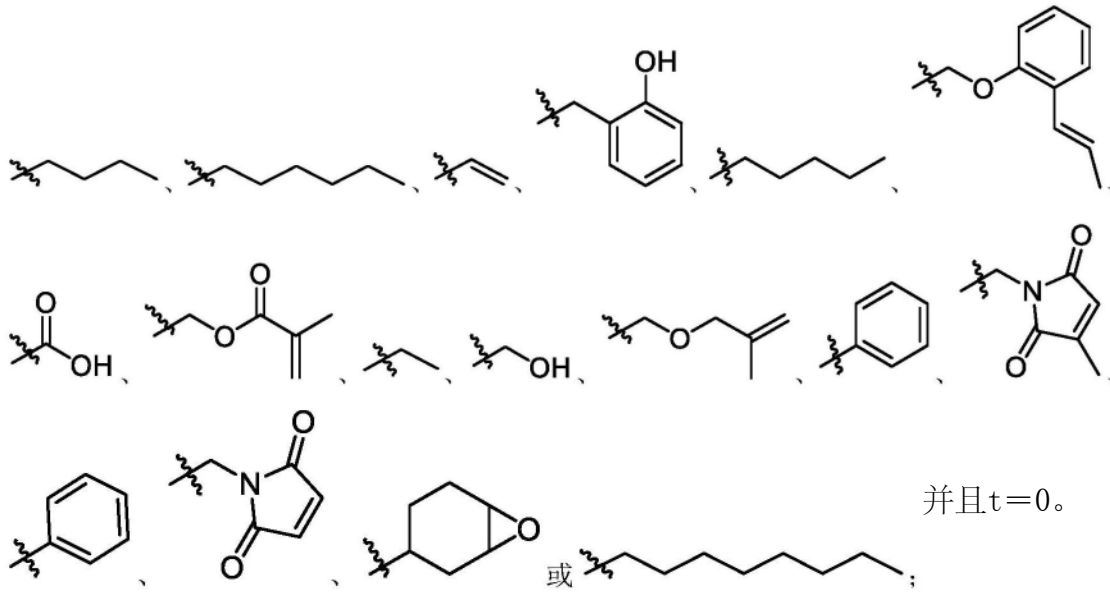
[0127]  $R^f$ 为OH、OR<sup>k</sup>、NR<sup>g</sup>R<sup>h</sup>、任取代的直链或支链 $C_{1-6}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；

[0128]  $R^g$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-6}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基、任取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基、-C(O)- (任取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、-C(O)- (任取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基)或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；并且

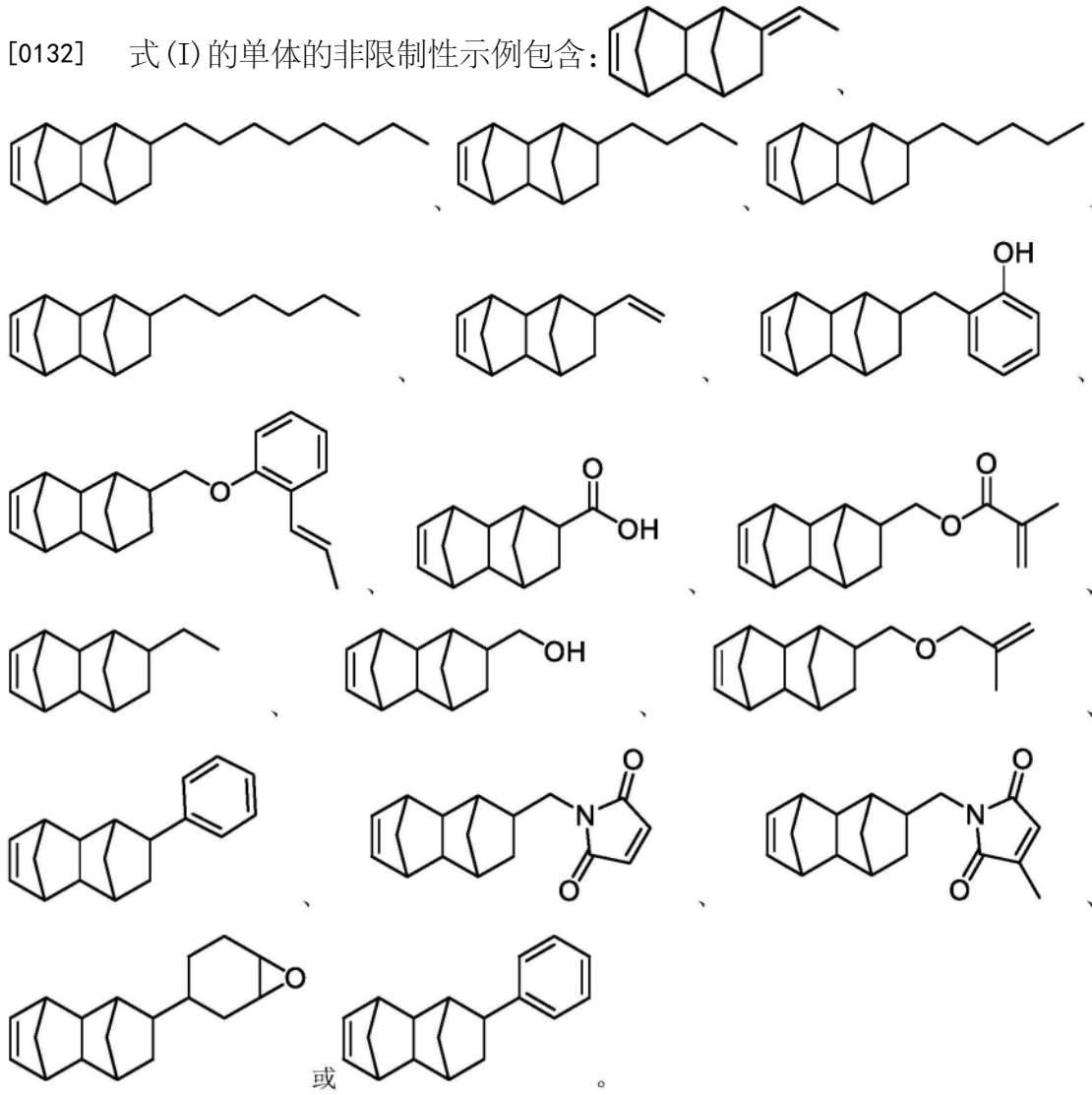
[0129]  $R^h$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-6}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基；并且

[0130]  $R^k$ 为任取代的直链或支链 $C_{1-6}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基。

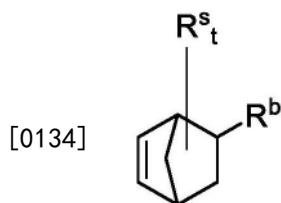
[0131] 在一个实施例中,本发明的单体具有式(I)的结构,其中: $R^a$ 为 



[0132] 式(I)的单体的非限制性示例包含:



[0133] 在一个实施例中,本发明的单体具有式(II)的结构:



式 (II)

[0135] 其中:

[0136]  $R^b$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-24}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-\text{CH}_2-C(O)R^f$ 、 $-\text{OR}^g$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OR}^g$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{P(O)}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{OP(O)}(\text{OH})_2$ 、任选取代的杂环、螺环任选取代的杂环、 $-\text{CH}_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、 $-\text{CH}_2-$ (任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、 $-\text{CH}_2-$ (任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基)、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烯基、 $-\text{CH}_2-$ (任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基)、 $-C(R^h)(R^i)\text{COOR}^j$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)H$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)R^k$ 、 $-C(R^h)(R^i)CR^l(OR^m)(OR^n)$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^pR^q$ 或 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^pOR^q$ ;

[0137] 每个 $R^s$ 独立地为任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-24}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-\text{CH}_2-C(O)R^f$ 、 $-\text{OR}^g$ 、 $-\text{CH}_2-\text{OR}^g$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{P(O)}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{OP(O)}(\text{OH})_2$ 、任选取代的杂环、 $-\text{CH}_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、 $-\text{CH}_2-$ (任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、 $-\text{CH}_2-$ (任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基)、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基、 $-\text{CH}_2-$ (任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基)、 $-C(R^h)(R^i)\text{COOR}^j$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)H$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)R^k$ 、 $-C(R^h)(R^i)CR^l(OR^m)(OR^n)$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^pR^q$ 或 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^pOR^q$ ;

[0138]  $t$ 为0、1、2、3、4、5或6;

[0139]  $R^f$ 为OH、 $OR^k$ 、 $NR^gR^h$ 、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0140]  $R^g$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基、 $-C(O)-$ (任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基)、 $-C(O)-$ (任选取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基)或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0141]  $R^h$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0142]  $R^i$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0143]  $R^j$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0144]  $R^k$ 为任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0145]  $R^l$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

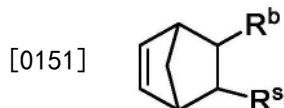
[0146]  $R^m$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0147]  $R^n$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基;

[0148]  $R^o$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；并且

[0149]  $R^p$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基。

[0150] 在一个实施例中,本发明的单体具有式(II)的结构:



[0152] 其中 $t=1$ ,并且 $R^s$ 和 $R^b$ 可以一起形成任选取代的多环结构。

[0153] 在一个实施例中,本发明的单体具有式(II)的结构,其中:

[0154]  $R^b$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-12}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂环、螺环任选取代的杂环、 $-CH_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基)、 $-C(R^h)(R^i)COOR^j$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)H$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)R^k$ 、 $-C(R^h)(R^i)CR^l(OR^m)(OR^n)$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oR^p$ 或 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oOR^n$ ;

[0155] 每个 $R^s$ 独立地为任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-12}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂环、 $-CH_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基)、 $-C(R^h)(R^i)COOR^j$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)H$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)R^k$ 、 $-C(R^h)(R^i)CR^l(OR^m)(OR^n)$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oR^p$ 或 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oOR^n$ ;

[0156]  $t$ 为0、1、2、3、或4;

[0157]  $R^f$ 为OH、 $OR^k$ 、 $NR^sR^h$ 、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0158]  $R^g$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基、任选取代的直链或支链 $C_{2-12}$ 烯基、 $-C(O)-$ (任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、 $-C(O)-$ (任选取代的直链或支链 $C_{2-12}$ 烯基)或任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0159]  $R^h$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0160]  $R^i$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0161]  $R^j$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0162]  $R^k$ 为任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0163]  $R^l$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任选取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0164]  $R^m$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任选取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任选取代的杂环、

任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基；

[0165] R<sup>n</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-12</sub>烷基、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基；

[0166] R<sup>o</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-12</sub>烷基、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基；并且

[0167] R<sup>p</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-12</sub>烷基、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基。

[0168] 在一个实施例中，本发明的单体具有式(II)的结构，其中：

[0169] R<sup>b</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-6</sub>烷基、任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基、卤素、-C(O)R<sup>f</sup>、-CH<sub>2</sub>-C(O)R<sup>f</sup>、-OR<sup>g</sup>、-CH<sub>2</sub>-OR<sup>g</sup>、CN、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-P(O)(OH)<sub>2</sub>、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>、任选取代的杂环、螺环任选取代的杂环、-CH<sub>2</sub>-（任选取代的杂环）、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、-CH<sub>2</sub>-（任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基）、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基、-CH<sub>2</sub>-（任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基）、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基或-CH<sub>2</sub>-（任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基）；

[0170] t为0；

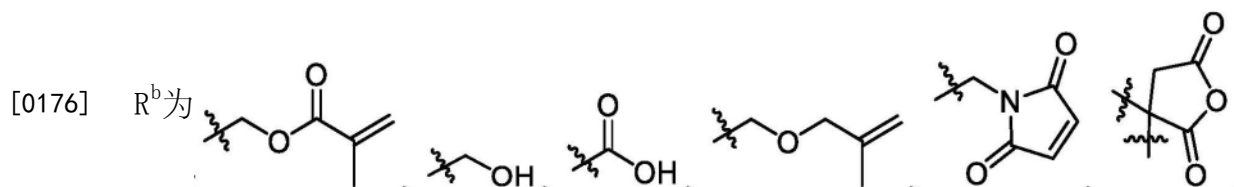
[0171] R<sup>f</sup>为OH、OR<sup>k</sup>、NR<sup>g</sup>R<sup>h</sup>、任选取代的直链或支链C<sub>1-6</sub>烷基、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基；

[0172] R<sup>g</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-6</sub>烷基、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基、任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基、-C(O)-（任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基）、-C(O)-（任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基）或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基；

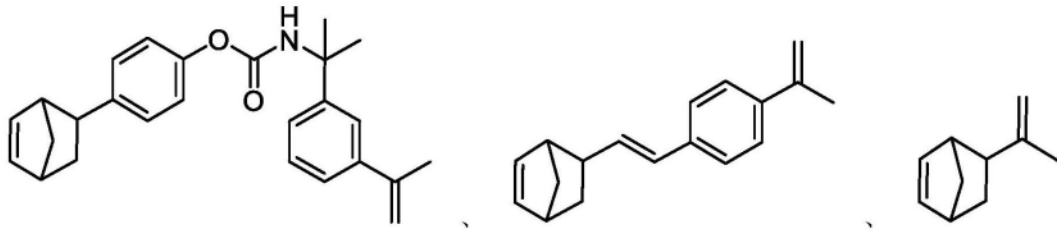
[0173] R<sup>h</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-6</sub>烷基、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基；并且

[0174] R<sup>k</sup>为任选取代的直链或支链C<sub>1-6</sub>烷基、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基。

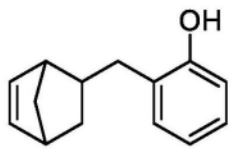
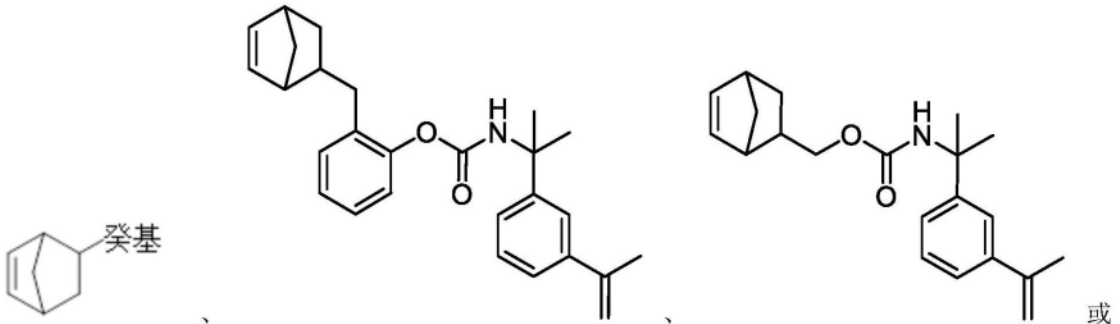
[0175] 在一个实施例中，本发明的单体具有式(II)的结构，其中：





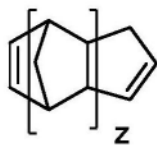


[0179]



[0180] 在一个实施例中,本发明的单体具有式(III)的结构:

[0181]



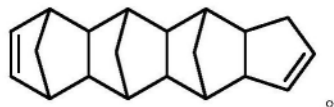
**式(III)**

[0182] 其中z为0、1、2、或3。

[0183] 在一个实施例中,本发明的单体具有式(III)的结构,其中z为1或2。

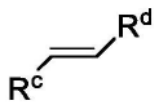
[0184] 在一个实施例中,本发明的单体具有式(III)的结构,其中z为2。

[0185] 式(III)的单体的非限制性示例包含: 或



[0186] 在一个实施例中,本发明的烯烃具有式(IV)的结构:

[0187]



**式(IV)**

[0188] 其中:

[0189] R<sup>c</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的直链或支链C<sub>2-24</sub>烯基、卤素、-C(O)R<sup>f</sup>、-CH<sub>2</sub>-C(O)R<sup>f</sup>、-OR<sup>g</sup>、-CH<sub>2</sub>-OR<sup>g</sup>、CN、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-P(O)(OH)<sub>2</sub>、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>、任选取代的杂环、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的杂环)、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基)、任选

取代的C<sub>5-24</sub>芳基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基)、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)COOR<sup>j</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)H、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)R<sup>k</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)CR<sup>l</sup>(OR<sup>m</sup>)(OR<sup>n</sup>)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>R<sup>p</sup>或-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>OR<sup>n</sup>;

[0190] R<sup>d</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的直链或支链C<sub>2-24</sub>烯基、卤素、-C(O)R<sup>f</sup>、-CH<sub>2</sub>-C(O)R<sup>f</sup>、-OR<sup>g</sup>、-CH<sub>2</sub>-OR<sup>g</sup>、CN、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-P(O)(OH)<sub>2</sub>、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>、任选取代的杂环、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的杂环)、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基)、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基)、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)COOR<sup>j</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)H、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)R<sup>k</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)CR<sup>l</sup>(OR<sup>m</sup>)(OR<sup>n</sup>)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>R<sup>p</sup>或-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>OR<sup>n</sup>;

[0191] R<sup>f</sup>为OH、OR<sup>k</sup>、NR<sup>g</sup>R<sup>h</sup>、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0192] R<sup>g</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基、-C(O)- (任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基)、-C(O)- (任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基)或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0193] R<sup>h</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0194] R<sup>i</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0195] R<sup>j</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0196] R<sup>k</sup>为任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0197] R<sup>l</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0198] R<sup>m</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0199] R<sup>n</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0200] R<sup>o</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;并且

[0201] R<sup>p</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基。

[0202] 在一个实施例中,本发明的烯烃具有式(IV)的结构,其中:

[0203] R<sup>c</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-12</sub>烷基、任选取代的直链或支链C<sub>2-12</sub>烯基、卤素、-C(O)R<sup>f</sup>、-CH<sub>2</sub>-C(O)R<sup>f</sup>、-OR<sup>g</sup>、-CH<sub>2</sub>-OR<sup>g</sup>、CN、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-P(O)(OH)<sub>2</sub>、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>、任选取代的杂环、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的杂环)、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基)、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基)、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)COOR<sup>j</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)H、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)R<sup>k</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)CR<sup>l</sup>(OR<sup>m</sup>)(OR<sup>n</sup>)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>R<sup>p</sup>或-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>OR<sup>n</sup>;

[0204]  $R^d$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的直链或支链 $C_{2-12}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任取代的杂环、 $-CH_2-$ (任取代的杂环)、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基)、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基、 $-CH_2-$ (任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基)、 $-C(R^h)(R^i)COOR^j$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)H$ 、 $-C(R^h)(R^i)C(O)R^k$ 、 $-C(R^h)(R^i)CR^l(OR^m)$ ( $OR^n$ )、 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oR^p$ 或 $-C(R^h)(R^i)C(O)NR^oOR^n$ ;

[0205]  $R^f$ 为 $OH$ 、 $OR^k$ 、 $NR^gR^h$ 、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0206]  $R^g$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基、任取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基、 $-C(O)-$ (任取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、 $-C(O)-$ (任取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基)或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0207]  $R^h$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0208]  $R^i$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0209]  $R^j$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0210]  $R^k$ 为任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0211]  $R^l$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0212]  $R^m$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0213]  $R^n$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;

[0214]  $R^o$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基;并且

[0215]  $R^p$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-12}$ 烷基、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、任取代的杂环、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基或任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基。

[0216] 在一个实施例中,本发明的烯烃具有式(IV)的结构,其中:

[0217]  $R^c$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-6}$ 烷基、任取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任取代的杂环、 $-CH_2-$ (任取代的杂环)、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基)、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基或 $-CH_2-$ (任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基);

[0218]  $R^d$ 为H、任取代的直链或支链 $C_{1-6}$ 烷基、任取代的直链或支链 $C_{2-6}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任取代的杂环、 $-CH_2-$ (任取代的杂环)、任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任取代的 $C_{5-7}$ 环烷基)、任取代的 $C_{6-10}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任取代的 $C_{6-10}$ 芳基)、任取代的 $C_{5-7}$ 环烯基或 $-CH_2-$ (任取代的

C<sub>5-7</sub>环烯基)；

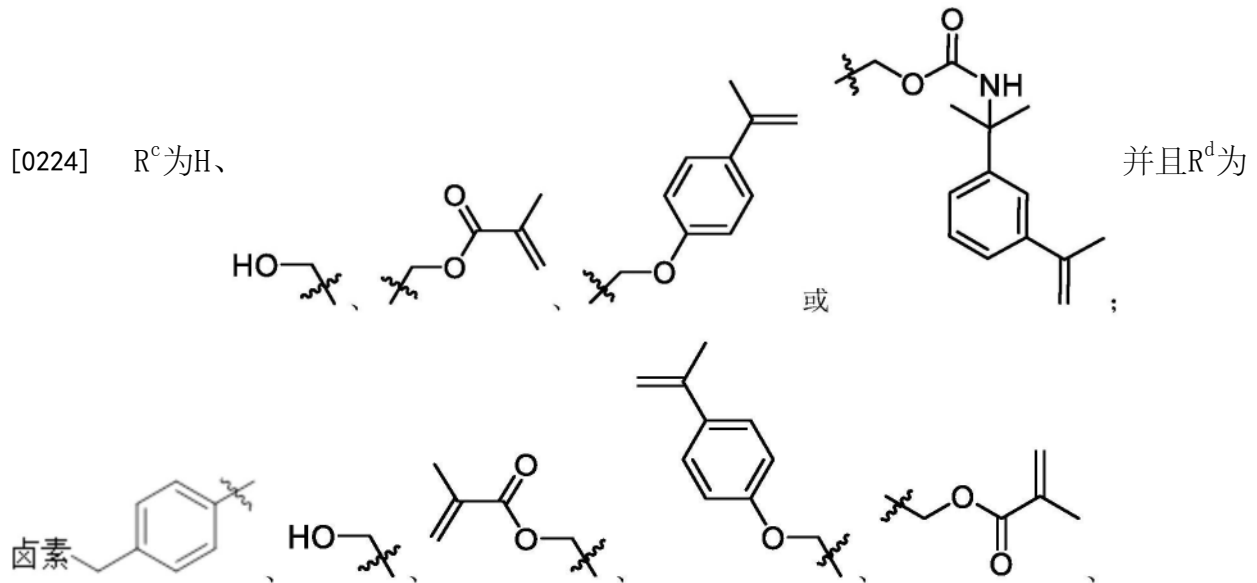
[0219] R<sup>f</sup>为OH、OR<sup>k</sup>、NR<sup>g</sup>R<sup>h</sup>、任选取代的直链或支链C<sub>1-6</sub>烷基、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基；

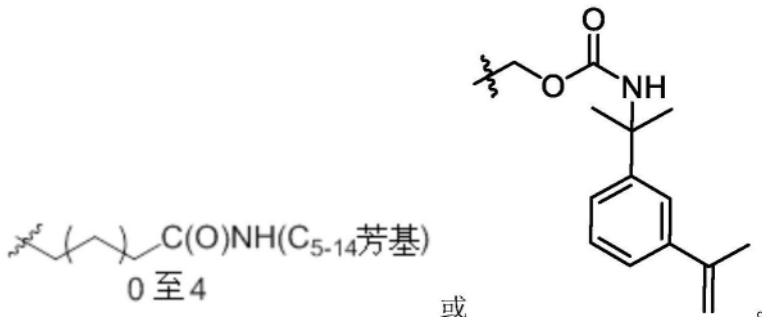
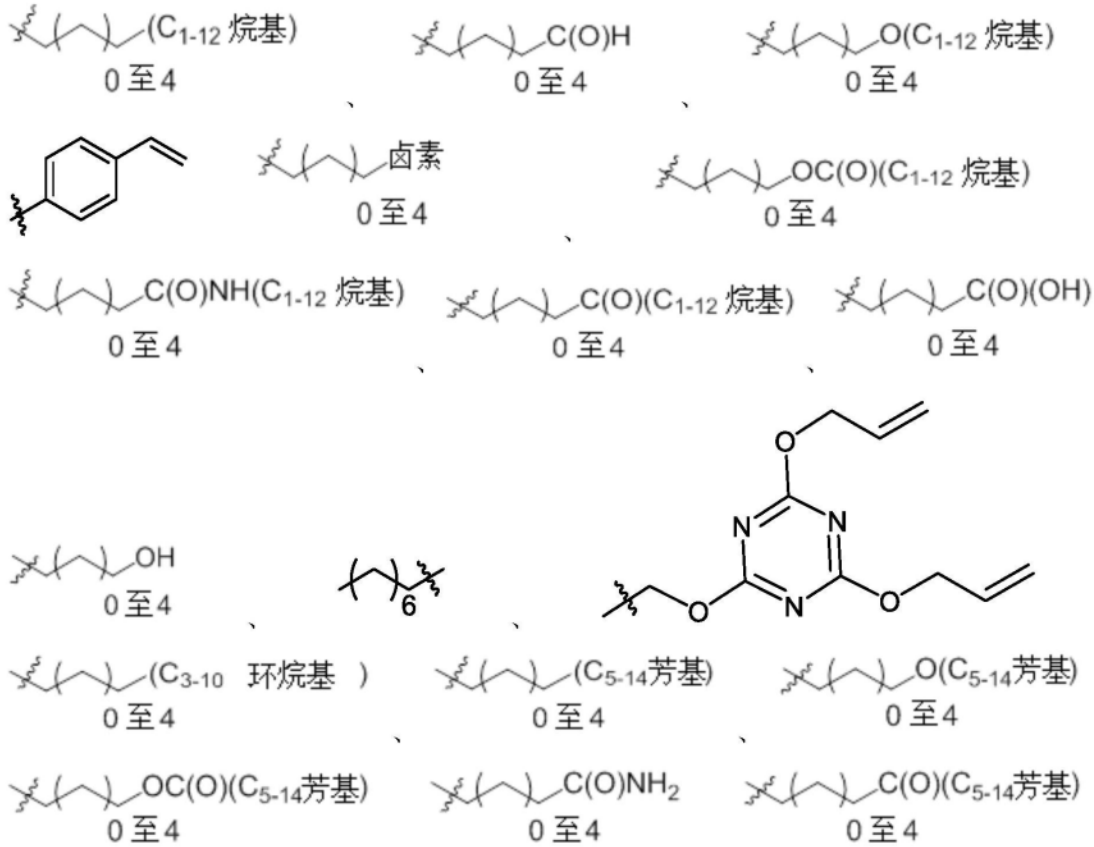
[0220] R<sup>g</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-6</sub>烷基、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基、任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基、-C(O)-(任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基)、-C(O)-(任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基)或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基；

[0221] R<sup>h</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-6</sub>烷基、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基；并且

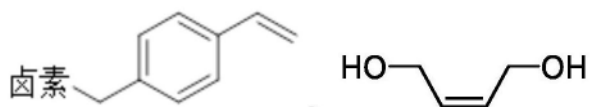
[0222] R<sup>k</sup>为任选取代的直链或支链C<sub>1-6</sub>烷基、任选取代的C<sub>5-7</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基或任选取代的C<sub>5-7</sub>环烯基。

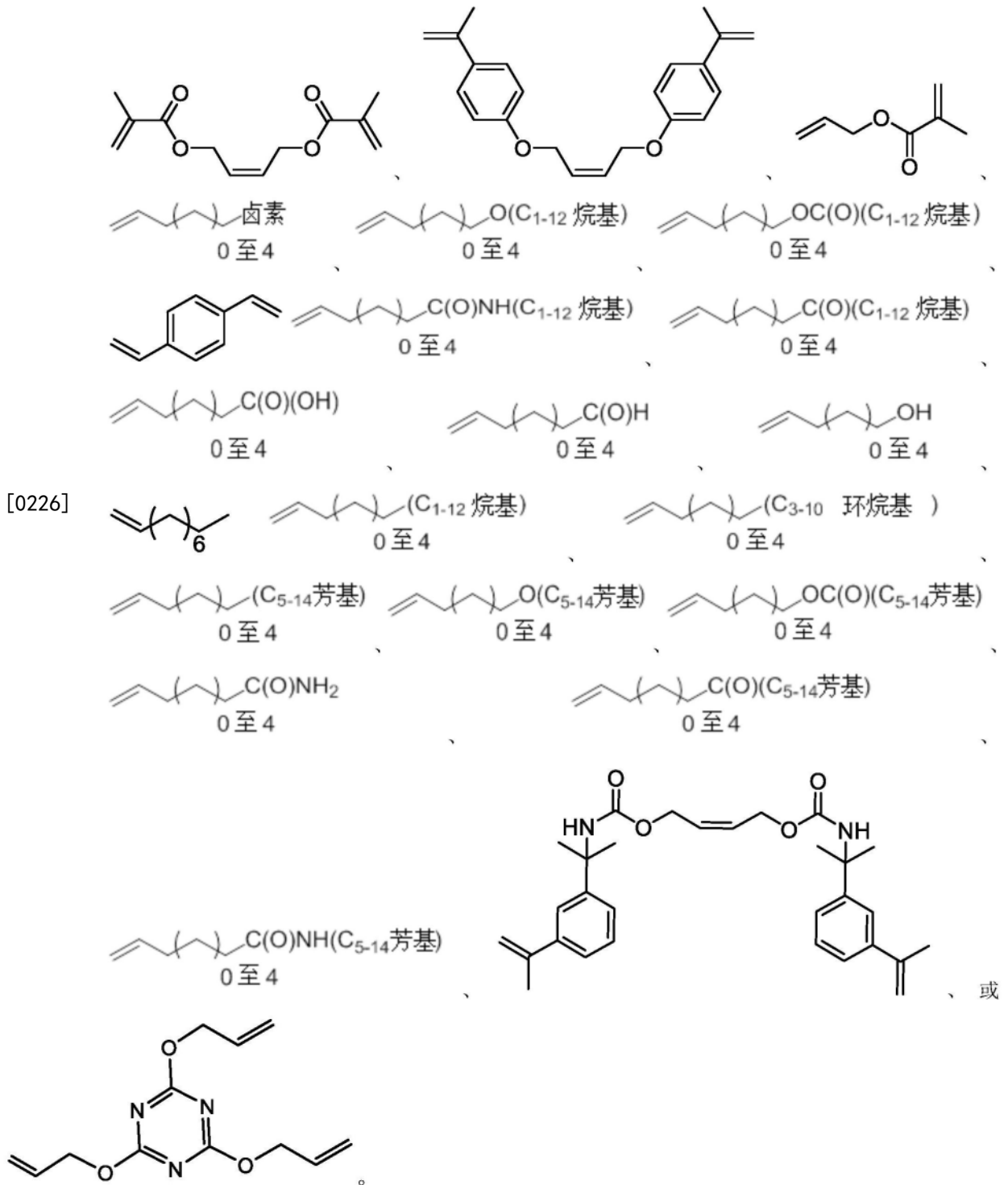
[0223] 在一个实施例中,本发明的烯烃具有式(IV)的结构,其中:





[0225] 式(IV)的非限制性示例包含:





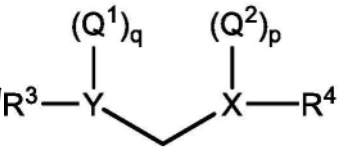
[0227] 本领域技术人员能很好地理解,本文所公开的双环和多环烯烃可由各种结构异构体和/或立体异构体组成,其中任何一种和所有都适合用于本发明。除非特别说明,本文中提及的双环和多环烯烃包含任何一种和所有此类结构异构体和/或立体异构体的混合物。

[0228] 因此,单体的示例包含但不限于二环戊二烯;三环戊二烯;四环戊二烯;冰片烯;5-甲基-2-冰片烯;5-乙基-2-冰片烯;5-异丁基-2-冰片烯;5,6-二甲基-2-冰片烯;5-苯基冰片烯;5-苄基冰片烯;5-乙酰基冰片烯;5-甲氧羰基冰片烯;5-乙氧羰基-1-冰片烯;5-甲基-5-甲氧基-羰基冰片烯;5-氰基冰片烯;5,5,6-三甲基-2-冰片烯;环-己烯基冰片烯;内、外-5,6-二甲氧基冰片烯;内、内-5,6-二甲氧基冰片烯;内、外-5-6-二甲氧基羰基冰片烯;内、

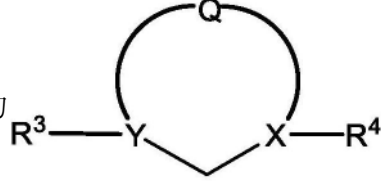


任选取代的C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>芳基；典型地，R<sup>x</sup>、R<sup>y</sup>、R<sup>w</sup>和R<sup>z</sup>独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、氢、任选取代的苯基或卤素；或R<sup>x</sup>和R<sup>y</sup>连接到一起形成任选取代的双环或多环芳基；或R<sup>w</sup>和R<sup>z</sup>连接到一起形成任选取代的双环或多环芳基；或R<sup>y</sup>和R<sup>w</sup>连接到一起形成任选取代的双环或多环芳基；

[0243] 在一个实施例中，L<sup>1</sup>和L<sup>2</sup>分别独立地选自膦、磺化膦、亚磷酸、次亚磷酸、亚膦酸、胂、锑化氢、醚（包含环醚）、胺、酰胺、亚胺、亚砷、羧基、亚硝基、吡啶、取代的吡啶、咪唑、取代的咪唑、吡嗪、取代的吡嗪和硫醚。示例性的配体为三取代的膦。优选的三取代的膦式为PR<sup>H1</sup>R<sup>H2</sup>R<sup>H3</sup>，其中R<sup>H1</sup>、R<sup>H2</sup>和R<sup>H3</sup>都是独立地任选取代的C<sub>6-10</sub>芳基或C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基，或C<sub>3-10</sub>环烷基。最优选地，L<sup>1</sup>和L<sup>2</sup>分别独立地选自自由以下组成的群组：三甲基膦(PMe<sub>3</sub>)、三乙基膦(PEt<sub>3</sub>)、三丁基膦(PBu<sub>3</sub>)、三(苯甲基)膦(P-o-tolyl<sub>3</sub>)、三叔丁基膦(P-tert-Bu<sub>3</sub>)、三环戊基膦(PCp<sub>3</sub>)、三环己基膦(PCy<sub>3</sub>)、三异丙基膦(P-i-Pr<sub>3</sub>)、三辛基膦(POct<sub>3</sub>)、三异丁基膦(P-i-Bu<sub>3</sub>)、三苯基膦(PPh<sub>3</sub>)、三(五氟苯基)膦(P(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)、甲基二苯基膦(PMePh<sub>2</sub>)、二甲基苯基膦(PMe<sub>2</sub>Ph)和二乙基苯基膦(PEt<sub>2</sub>Ph)。

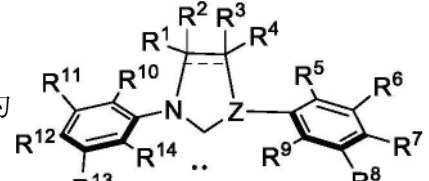
[0244] 在一个实施例中，L<sup>1</sup>为  其中X和Y独立地为C、CR<sup>3a</sup>、N、O、S

或P；X和Y只有一个可以是C或CR<sup>3a</sup>；典型地，X和Y独立地为N；Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3a</sup>和R<sup>4</sup>独立地为氢任选取代的烃基、任选取代的含杂原子的烃基；一般地，Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3a</sup>和R<sup>4</sup>任选地通过键连接到X或Y，键可以是诸如任选取代的亚烃基、任选取代的含杂原子的亚烃基或-(CO)-；典型地，Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>3a</sup>和R<sup>4</sup>直接连接到X或Y；并且当X为O或S时，p为0，当X为N、P或CR<sup>3a</sup>时，p为1，并且当X为C时，p为2；当X为O或S时，q为0，当Y为N、P或CR<sup>3a</sup>时，q为1，并且当X为C时，q为2。

[0245] 在一个实施例中，L<sup>1</sup>为  其中Q为具有-[CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>]<sub>s</sub>-

[CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>]<sub>t</sub>-或-[CR<sup>11</sup>=CR<sup>13</sup>]-结构的双原子键；典型地，Q为-[CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>]<sub>s</sub>-[CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>]<sub>t</sub>，其中R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>独立地为氢、任选取代的烃基、任选取代的含杂原子的烃基；典型地，R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>独立地为氢、任选取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、任选取代的C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>杂烷基、任选取代的C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>芳基；

[0246] “s”和“t”独立地为1或2；典型地，“s”和“t”独立地为1；或R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>中的任意两个任选地连接在一起可形成任选取代的饱和或不饱和的多核环结构。

[0247] 在一个实施例中，L<sup>1</sup>为  其中Z为N或CR<sup>32</sup>；

[0248] R<sup>1</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、卤素、-C(O)R<sup>25</sup>、-OR<sup>26</sup>、CN、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-S(O)<sub>x</sub>R<sup>29</sup>、-P(O)(OH)<sub>2</sub>、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>、-SR<sup>31</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基，或与R<sup>2</sup>一起可形成螺环化合物，或与R<sup>3</sup>一起或与R<sup>4</sup>一起可



C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基,或与R<sup>14</sup>一起或与R<sup>12</sup>一起可形成任选取代的多核环;

[0261] R<sup>14</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、卤素、-C(O)R<sup>25</sup>、-OR<sup>26</sup>、CN、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-S(O)<sub>x</sub>R<sup>29</sup>、-P(O)(OH)<sub>2</sub>、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>、-SR<sup>31</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的

C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基,或与R<sup>13</sup>一起可形成多核环;

[0262] R<sup>32</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0263] R<sup>25</sup>为OH、OR<sup>30</sup>、NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0264] R<sup>26</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

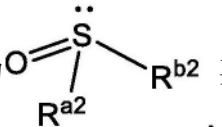
[0265] R<sup>27</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0266] R<sup>28</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0267] R<sup>29</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、OR<sup>26</sup>、-NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;


[0268] R<sup>30</sup>为任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0269] R<sup>31</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;并且x为1或2。

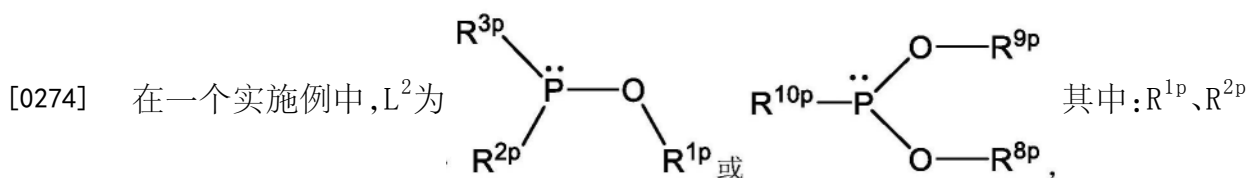
[0270] 在一个实施例中,L<sup>2</sup>为  其中:

[0271] R<sup>a2</sup>为氢、任选取代的烃基或任选取代的含杂原子的烃基;一般地,R<sup>a2</sup>为任选取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、任选取代的C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>环烷基或任选取代的C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>芳基;典型地,R<sup>a2</sup>为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己基或苯基;并且

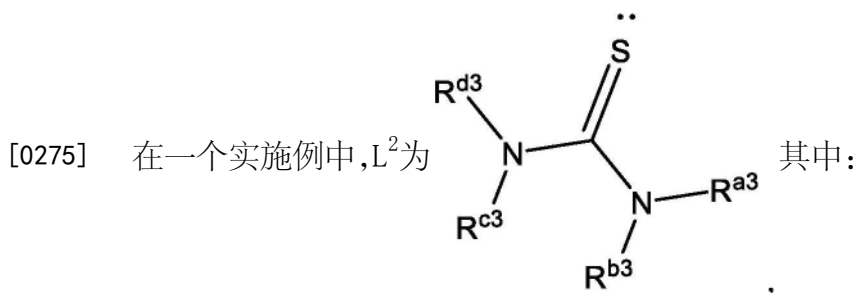
[0272] R<sup>b2</sup>为氢、任选取代的烃基或任选取代的含杂原子的烃基;一般地,R<sup>b2</sup>为任选取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、任选取代的C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>环烷基或任选取代的C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>芳基;典型地,R<sup>b2</sup>为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己基或苯基;或R<sup>a2</sup>和R<sup>b2</sup>连接在一起形成带有亚砷基团[-S(O)-]的五或六杂元环。

[0273] 在一个实施例中,L<sup>2</sup>为  其中:R为任选取代的烃基或任选取代的含杂原子的烃

基;一般地,R为任选取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基、任选取代的C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>环烷基或任选取代的C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>芳基;典型地,R为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基或苯基。



和  $R^{3p}$  分别独立地为任选取代的  $C_6-C_{10}$  芳基、任选取代的  $C_1-C_{10}$  烷基或任选取代的  $C_3-C_{10}$  环烷基。 $R^{8p}$ 、 $R^{9p}$  和  $R^{10p}$  分别独立地为任选取代的  $C_6-C_{10}$  芳基、任选取代的  $C_1-C_{10}$  烷基或任选取代的  $C_3-C_{10}$  环烷基。



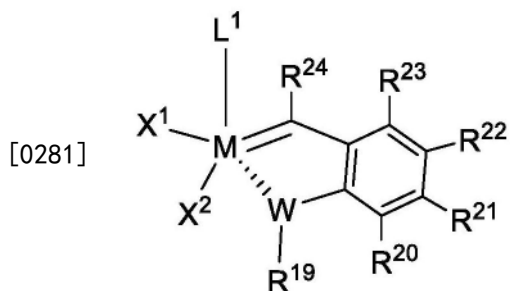
[0276]  $R^{a3}$  为氢、任选取代的烃基或任选取代的含杂原子的烃基;一般地,  $R^{a3}$  为任选取代的  $C_1-C_{10}$  烷基、任选取代的  $C_3-C_{10}$  环烷基或任选取代的  $C_5-C_{24}$  芳基;典型地,  $R^{a3}$  为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己基、苄基或苯基;

[0277]  $R^{b3}$  为氢、任选取代的烃基或任选取代的含杂原子的烃基;一般地,  $R^{b3}$  为任选取代的  $C_1-C_{10}$  烷基、任选取代的  $C_3-C_{10}$  环烷基或任选取代的  $C_5-C_{24}$  芳基;典型地,  $R^{b3}$  为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己基、苄基或苯基;或  $R^{a3}$  和  $R^{b3}$  可连接在一起与它们所连接的氮原子形成五、六或七元杂环;

[0278]  $R^{c3}$  为氢、任选取代的烃基或任选取代的含杂原子的烃基;一般地,  $R^{c3}$  为任选取代的  $C_1-C_{10}$  烷基、任选取代的  $C_3-C_{10}$  环烷基或任选取代的  $C_5-C_{24}$  芳基;典型地,  $R^{c3}$  为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己基、苄基或苯基;

[0279]  $R^{d3}$  为氢、任选取代的烃基或任选取代的含杂原子的烃基;一般地,  $R^{d3}$  为任选取代的  $C_1-C_{10}$  烷基、任选取代的  $C_3-C_{10}$  环烷基或任选取代的  $C_5-C_{24}$  芳基;典型地,  $R^{d3}$  为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、环己基、苄基或苯基;或  $R^{c3}$  和  $R^{d3}$  可连接在一起与它们所连接的氮原子形成五、六或七元杂环;或  $R^{b3}$  和  $R^{c3}$  可连接在一起它们所连接的氮原子形成五、六或七元杂环。

[0280] 在一个实施例中, 适用于本发明单体开环的金属卡宾烯烃复分解催化剂具有式 (2) 的一般结构:



[0282] 式 (2)

[0283] 其中:

- [0284]  $L^1$ 、 $X^1$ 和 $X^2$ 如本文定义；
- [0285] W为O、卤素、 $NR^{33}$ 或S；
- [0286]  $R^{19}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、 $-C(R^{34})(R^{35})COOR^{36}$ 、 $-C(R^{34})(R^{35})C(O)H$ 、 $-C(R^{34})(R^{35})C(O)R^{37}$ 、 $-C(R^{34})(R^{35})CR^{38}(OR^{39})(OR^{40})$ 、 $-C(R^{34})(R^{35})C(O)NR^{41}R^{42}$ 、 $-C(R^{34})(R^{35})C(O)NR^{41}OR^{40}$ 、 $-C(O)R^{25}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基，或当W为 $NR^{33}$ 时，那么 $R^{19}$ 与 $R^{33}$ 一起可形成任选取代的杂环，或当W为卤素时，那么 $R^{19}$ 为零；
- [0287]  $R^{20}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、CN、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基，或与 $R^{21}$ 一起可形成多核环；
- [0288]  $R^{21}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、CN、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基，或与 $R^{20}$ 一起或与 $R^{22}$ 一起可形成多核环；
- [0289]  $R^{22}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、CN、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基，或与 $R^{21}$ 一起或与 $R^{23}$ 一起可形成多核环；
- [0290]  $R^{23}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、CN、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基，或与 $R^{22}$ 一起可形成多核环；
- [0291]  $R^{24}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、卤素、 $-C(O)R^{25}$ 、 $-OR^{26}$ 、CN、 $-NR^{27}R^{28}$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-S(O)_xR^{29}$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、 $-SR^{31}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；
- [0292]  $R^{25}$ 为OH、 $OR^{30}$ 、 $NR^{27}R^{28}$ 、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；
- [0293]  $R^{26}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；
- [0294]  $R^{27}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；
- [0295]  $R^{28}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；
- [0296]  $R^{29}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、 $OR^{26}$ 、 $-NR^{27}R^{28}$ 、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；
- [0297]  $R^{30}$ 为任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；
- [0298]  $R^{31}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；
- [0299]  $R^{33}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基或任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基；
- [0300]  $R^{34}$ 为H、任选取代的 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、任选取代的杂环、任选取代

的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

[0301] R<sup>35</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

[0302] R<sup>36</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

[0303] R<sup>37</sup>为任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

[0304] R<sup>38</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

[0305] R<sup>39</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

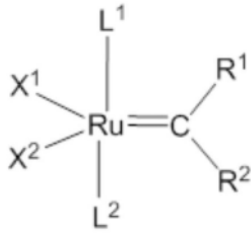
[0306] R<sup>40</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

[0307] R<sup>41</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；

[0308] R<sup>42</sup>为H、任选取代的C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基；并且

[0309] x为1或2。

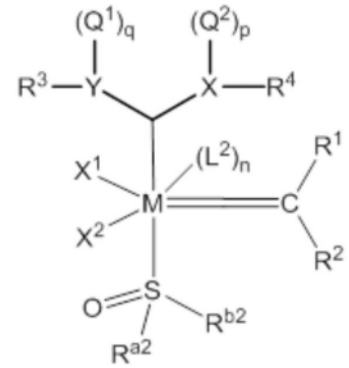
[0310] 在一些实施例中,本发明所使用的的金属卡宾烯烃复分解催化剂具有一般结构:



式 (3)

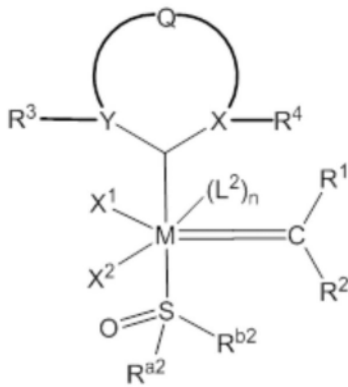


式 (4)

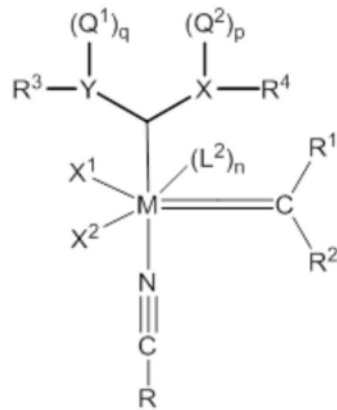


式 (5)

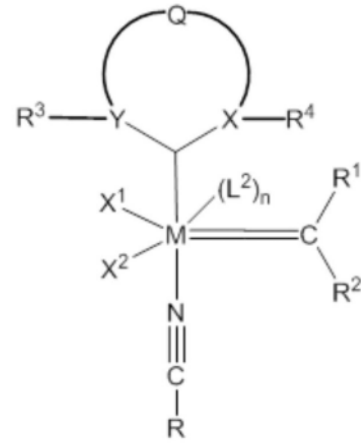
[0311]



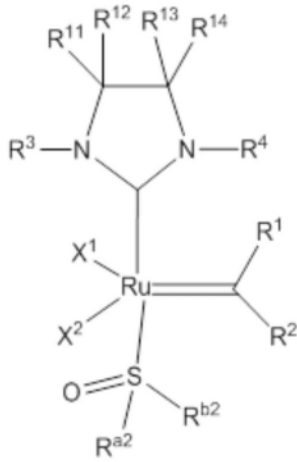
式 (6)



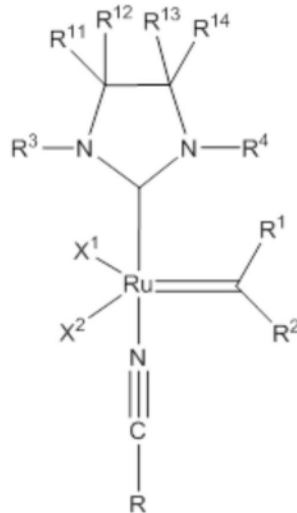
式 (7)



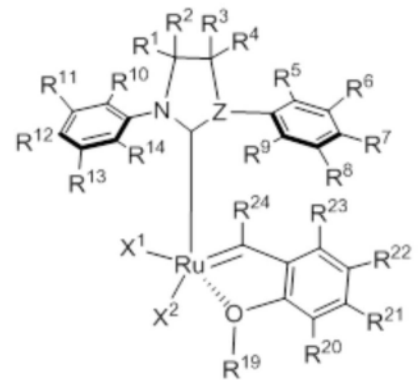
式 (8)



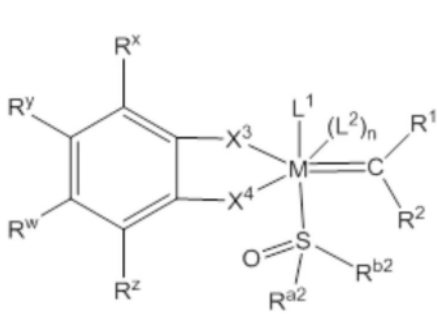
式 (9)



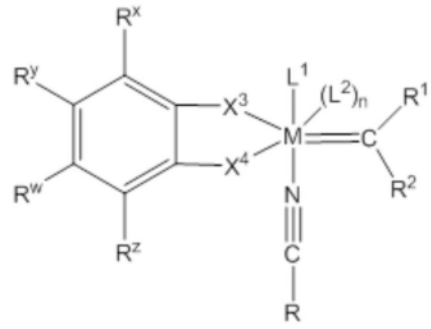
式 (10)



式 (11)

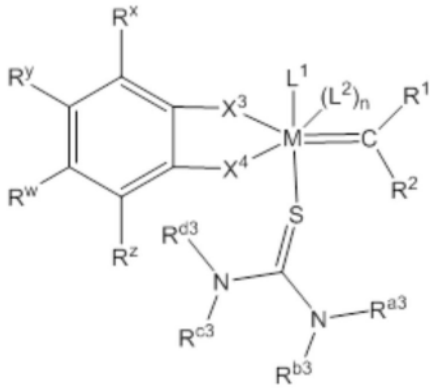


式 (12)

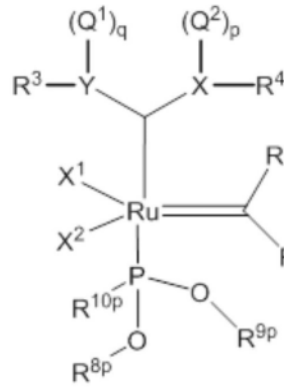


式 (13)

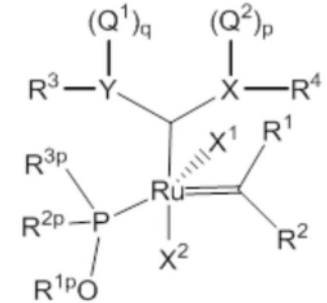
[0312]



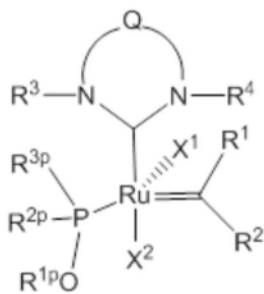
式 (14)



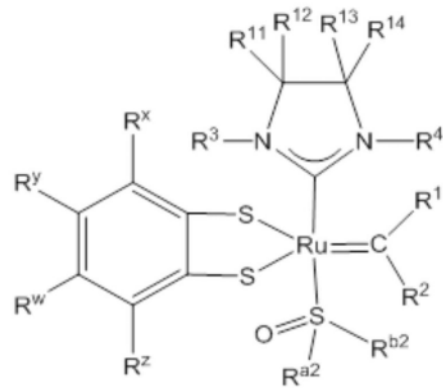
式 (15)



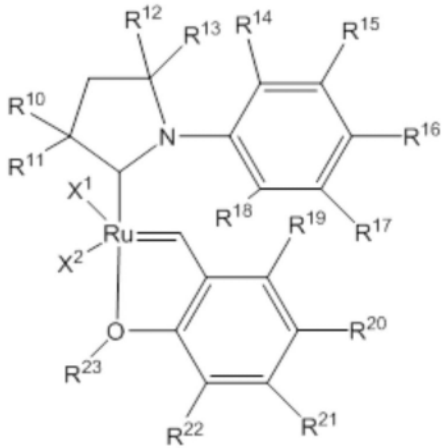
式 (16)



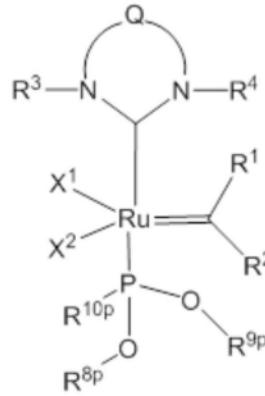
式 (17)



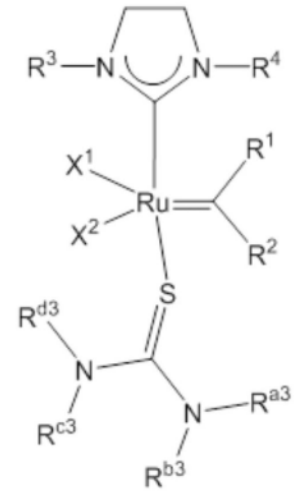
式 (18)



式 (19)

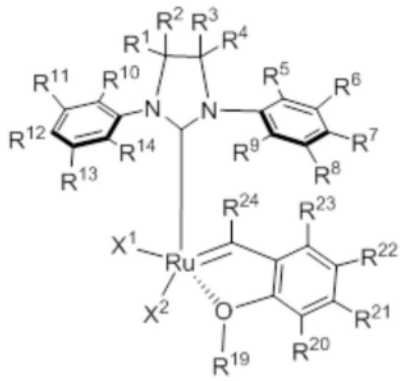


式 (20)

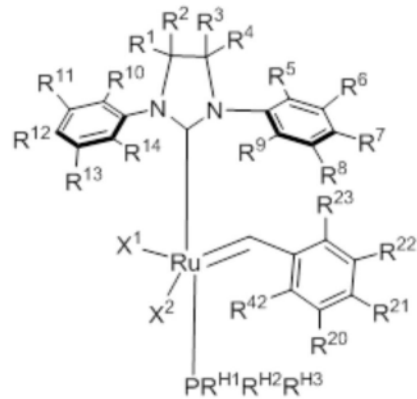


式 (21)

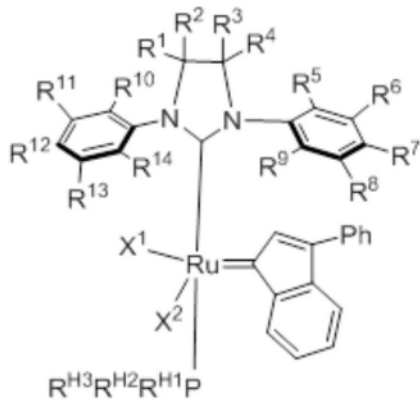
[0313]



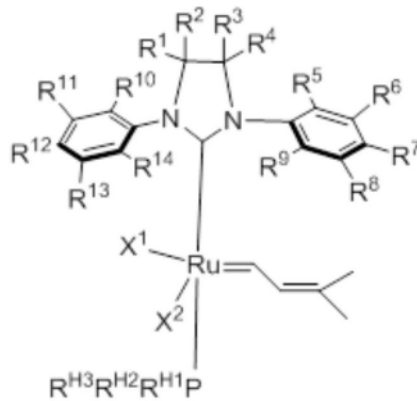
式 (22)



式 (23)



式 (24)



式 (25)

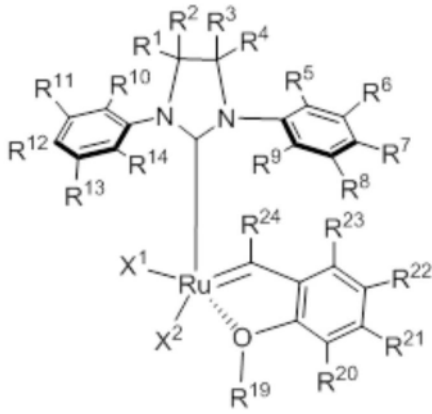
或

其中Q、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、p、q、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、

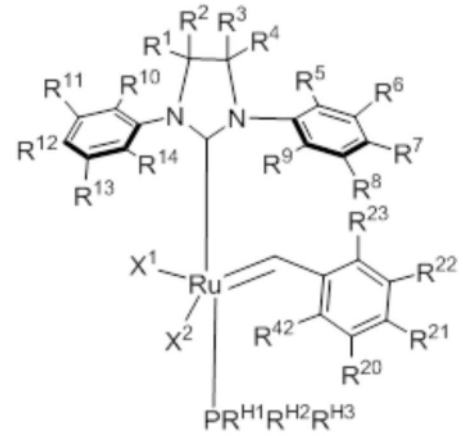
X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>a2</sup>、R<sup>b2</sup>、R<sup>a3</sup>、R<sup>b3</sup>、R<sup>c3</sup>、R<sup>d3</sup>、R<sup>1p</sup>、R<sup>2p</sup>、R<sup>3p</sup>、R<sup>H1</sup>、R<sup>H2</sup>、R<sup>H3</sup>、-(L<sup>2</sup>)<sub>n</sub>-和R<sup>42</sup>如本文定义。

[0314] 本发明所使用的优选的金属卡宾烯烃复分解催化剂涵盖式：

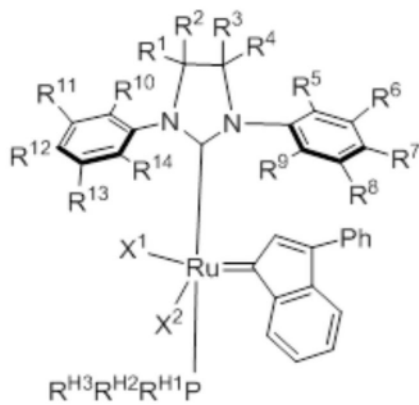
[0315]



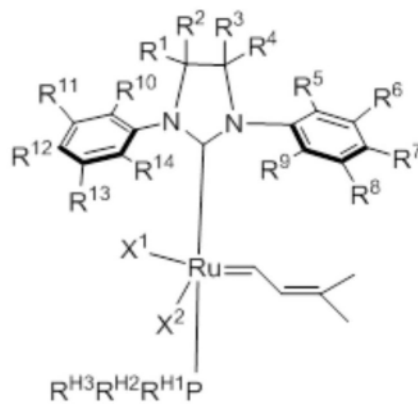
式 (22)



式 (23)



式 (24)



式 (25)

或

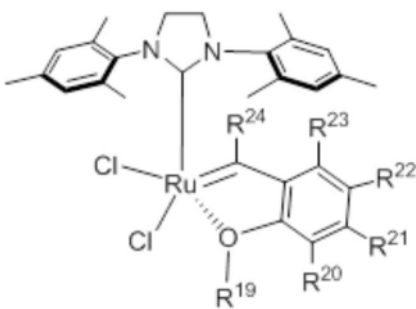
其中X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、R<sup>H1</sup>、R<sup>H2</sup>、R<sup>H3</sup>和R<sup>42</sup>如本文定义。

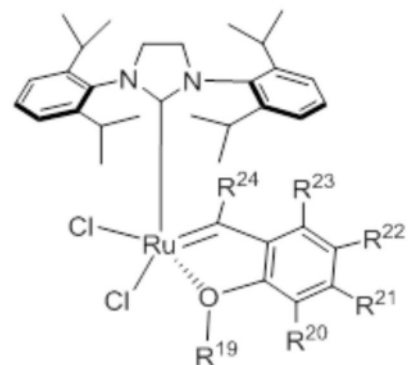
Formula:式

[0316] 本发明所使用的最优的金属卡宾烯烃复分解催化剂涵盖式:

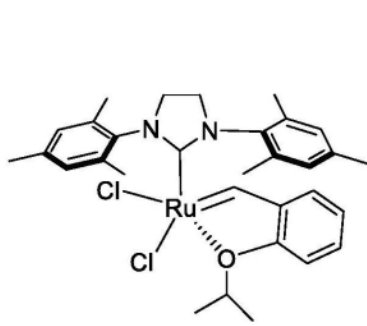
[0317]



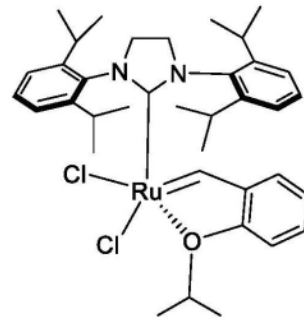
式 (22)



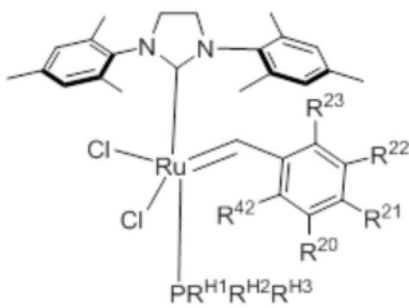
式 (22)



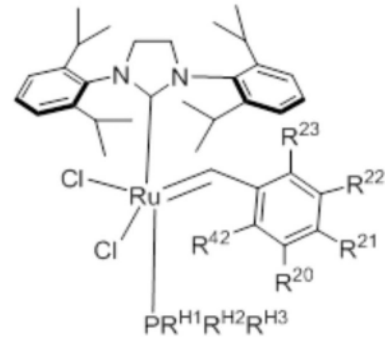
**C627**



**C711**

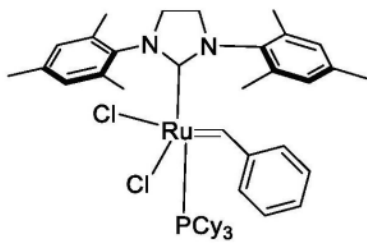


**式(23)**

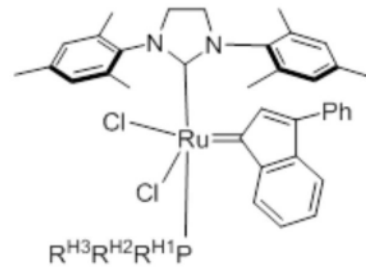


**式(23)**

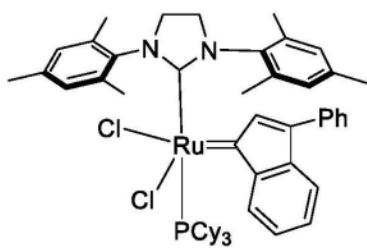
[0318]



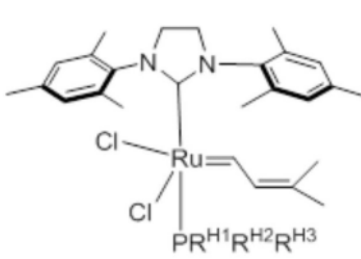
**C848**



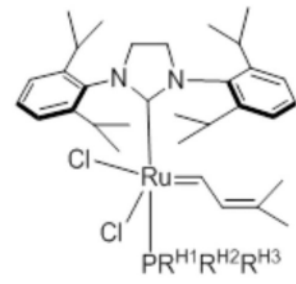
**式(24)**



**C949**

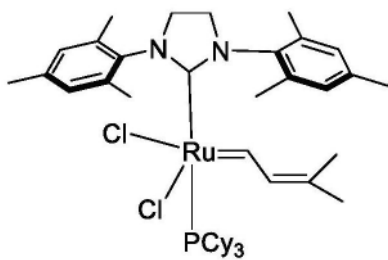


**式(25)**



**式(25)**

或



**C827**

其中R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>24</sup>、Cy、R<sup>H1</sup>、R<sup>H2</sup>、R<sup>H3</sup>和R<sup>42</sup>如本文定义。

[0319] 需要注意的是,反应中所使用的催化剂的量(即“催化剂装填”)取决于各种因素,诸如反应物的特性和所使用的反应条件。因此,可以理解,可以最佳地且独立地为每个反应选择催化剂装填。不过,一般地,相对于烯基质的量,催化剂量范围为从低点约0.1ppm、1ppm或5ppm到高点约10ppm、15ppm、25ppm、50ppm、100ppm、200ppm、500ppm或1000ppm。

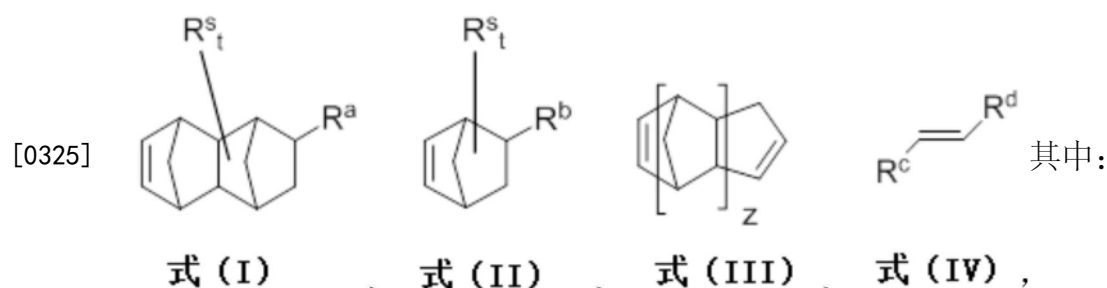
[0320] 一般地,相对于烯基质,催化剂量范围为从低点约0.00001mol%、0.0001mol%或0.0005mol%到高点约0.001mol%、0.0015mol%、0.0025mol%、0.005mol%、0.01mol%、0.02mol%、0.05mol%或0.1mol%。

[0321] 当表示为烯烃与催化剂的摩尔比时,一般地,催化剂(“烯烃与催化剂的比”)、装填量的范围将为从低点约10,000,000:1、1,000,000:1、500,000:1或20,000:1到高点约100,000:1、60,000:1、50,000:1、45,000:1、40,000:1、30,000:1、20,000:1、10,000:1、5,000:1或1,000:1。

[0322] 本发明的实施例

[0323] 本发明的聚合物可以按照合成方案1合成,其中式(I)、(II)和(III)的至少一种单体,以及任选地式(IV)的至少一种烯烃在至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂存在的条件下进行开环复分解反应。至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂可具有式(1)、式(2)或其混合物的结构。

[0324] 在一个实施例中,本发明提供了一种聚合物,所述聚合物在1-100GHz下介电常数 $D_k < 3$ ,在1-100GHz下介电损耗 $D_f < 0.01$ ,由开环复分解反应合成,所述开环复分解反应包括式(I)、(II)和(III)的至少一种单体、任选地式(IV)的烯烃以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂,



[0326] z为0、1、2或3;

[0327]  $R^a$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-24}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂环、 $-CH_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基)、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基或 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基);

[0328]  $R^b$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-24}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂环、 $-CH_2-$ (任选取代的杂环)、任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-10}$ 环烷基)、任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基、 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{5-24}$ 芳基)、任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基或 $-CH_2-$ (任选取代的 $C_{3-8}$ 环烯基);

[0329]  $R^c$ 为H、任选取代的直链或支链 $C_{1-24}$ 烷基、任选取代的直链或支链 $C_{2-24}$ 烯基、卤素、 $-C(O)R^f$ 、 $-CH_2-C(O)R^f$ 、 $-OR^g$ 、 $-CH_2-OR^g$ 、 $CN$ 、 $NO_2$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(O)(OH)_2$ 、 $-OP(O)(OH)_2$ 、任选取代的杂

环、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的杂环)、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基)、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基)、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)COOR<sup>j</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)H、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)R<sup>k</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)CR<sup>l</sup>(OR<sup>m</sup>)(OR<sup>n</sup>)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>R<sup>p</sup>或-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>OR<sup>n</sup>;

[0330] R<sup>d</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的直链或支链C<sub>2-24</sub>烯基、卤素、-C(O)R<sup>f</sup>、-CH<sub>2</sub>-C(O)R<sup>f</sup>、-OR<sup>g</sup>、-CH<sub>2</sub>-OR<sup>g</sup>、CN、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-P(O)(OH)<sub>2</sub>、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>、任选取代的杂环、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的杂环)、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基)、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基)、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)COOR<sup>j</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)H、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)R<sup>k</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)CR<sup>l</sup>(OR<sup>m</sup>)(OR<sup>n</sup>)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>R<sup>p</sup>或-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>OR<sup>n</sup>;

[0331] 每个R<sup>s</sup>独立地为任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的直链或支链C<sub>2-24</sub>烯基、卤素、-C(O)R<sup>f</sup>、-CH<sub>2</sub>-C(O)R<sup>f</sup>、-OR<sup>g</sup>、-CH<sub>2</sub>-OR<sup>g</sup>、CN、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-P(O)(OH)<sub>2</sub>、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>、任选取代的杂环、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的杂环)、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基)、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基)、任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)COOR<sup>j</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)H、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)R<sup>k</sup>、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)CR<sup>l</sup>(OR<sup>m</sup>)(OR<sup>n</sup>)、-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>R<sup>p</sup>或-C(R<sup>h</sup>)(R<sup>i</sup>)C(O)NR<sup>o</sup>OR<sup>n</sup>;

[0332] t为0、1、2、3、4、5或6;

[0333] R<sup>f</sup>为OH、OR<sup>k</sup>、NR<sup>g</sup>R<sup>h</sup>、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0334] R<sup>g</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基、任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基、-C(O)- (任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基)或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0335] R<sup>h</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0336] R<sup>i</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0337] R<sup>j</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0338] R<sup>k</sup>为任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0339] R<sup>l</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0340] R<sup>m</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

[0341] R<sup>n</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;

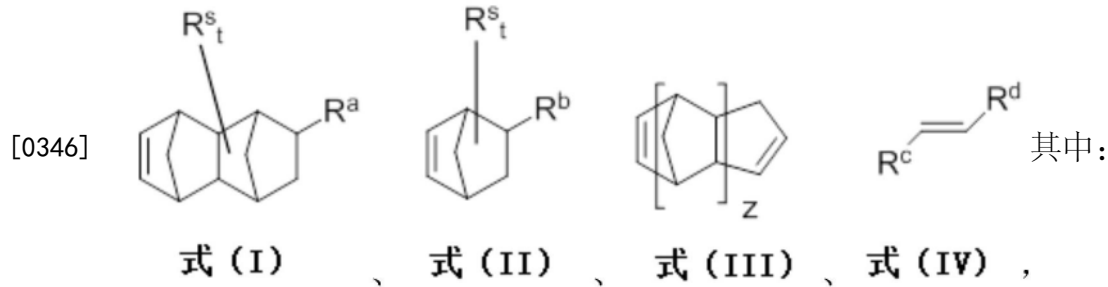
[0342] R<sup>o</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基;并且

[0343] R<sup>p</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、任选取代的C<sub>3-10</sub>环烷基、任选取代的杂

环、任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基或任选取代的C<sub>3-8</sub>环烯基。

[0344] 在一个实施例中,本发明的聚合物在10GHz时D<sub>k</sub>为2.42、2.44、2.46、2.47、2.5,在10GHz时D<sub>f</sub>为0.017、0.006、0.004、0.0033、0.0008、0.0009。

[0345] 在一个实施例中,本发明提供了一种聚合物,所述聚合物在1-100GHz下介电常数D<sub>k</sub><3,在1-100GHz下介电损耗D<sub>f</sub><0.01,由开环复分解反应合成,所述开环复分解反应包括式(I) (II) 和 (III) 的至少一种单体、任选地式 (IV) 的烯烃以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂,



[0347] z为2;

[0348] t为0;

[0349] R<sup>a</sup>为任选取代的直链或支链C<sub>2-24</sub>烯基、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基或任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基;

[0350] R<sup>b</sup>为任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、-CH<sub>2</sub>-OR<sup>g</sup>、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的杂环)、-C(O)R<sup>f</sup>、任选取代的杂环、螺环任选取代的杂环、-CH<sub>2</sub>- (任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基) 或 -CH<sub>2</sub>-OR<sup>g</sup>;

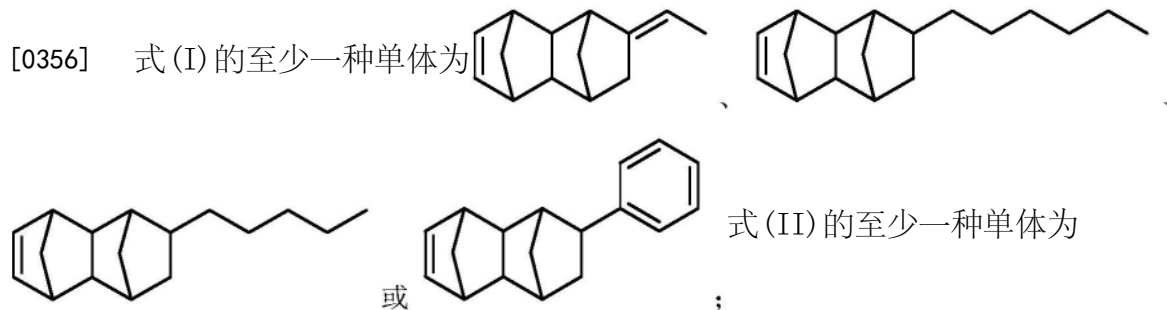
[0351] R<sup>c</sup>为H;

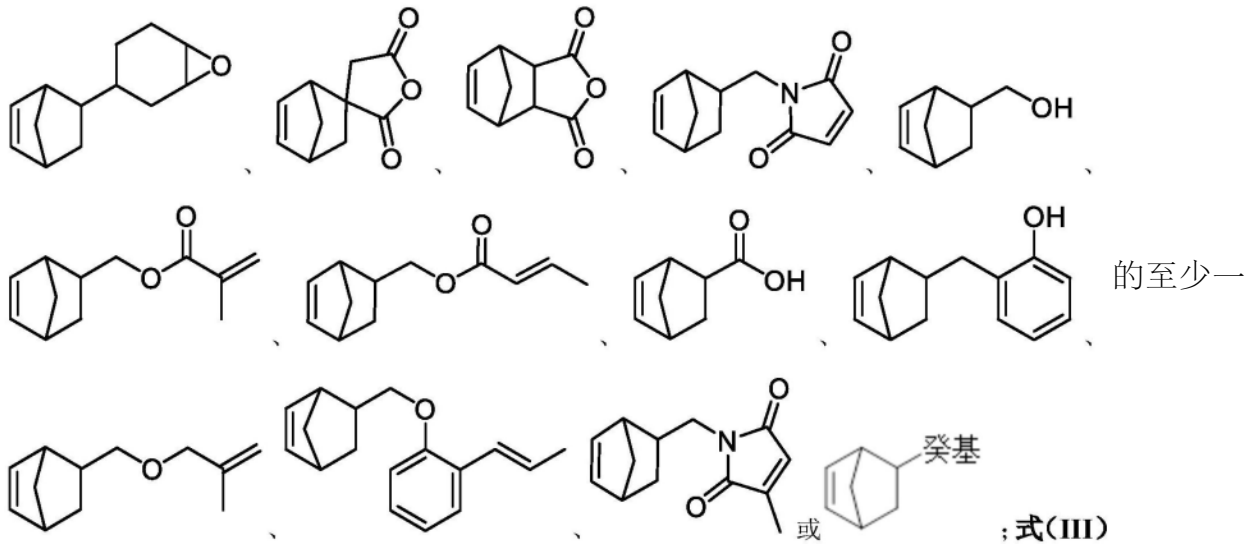
[0352] R<sup>d</sup>为任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基或-CH<sub>2</sub>- (任选取代的杂环);

[0353] R<sup>f</sup>为OH;并且

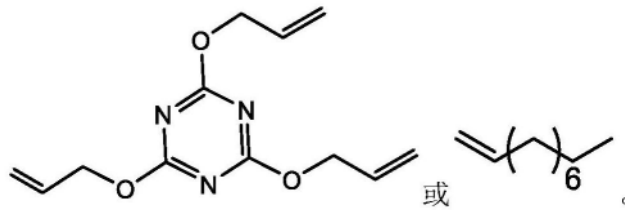
[0354] R<sup>g</sup>为H、任选取代的直链或支链C<sub>1-24</sub>烷基、-C(O)- (任选取代的直链或支链C<sub>2-6</sub>烯基) 或任选取代的C<sub>5-24</sub>芳基。

[0355] 在一个实施例中,本发明提供了一种聚合物,所述聚合物在1-100GHz下介电常数D<sub>k</sub><3,在1-100GHz下介电损耗D<sub>f</sub><0.01,由开环复分解反应合成,所述开环复分解反应包括式(I) (II) 和 (III) 的至少一种单体、任选地式 (IV) 的烯烃以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂,其中:





种单体为 并且式 (IV) 的至少一种烯烃为 ;

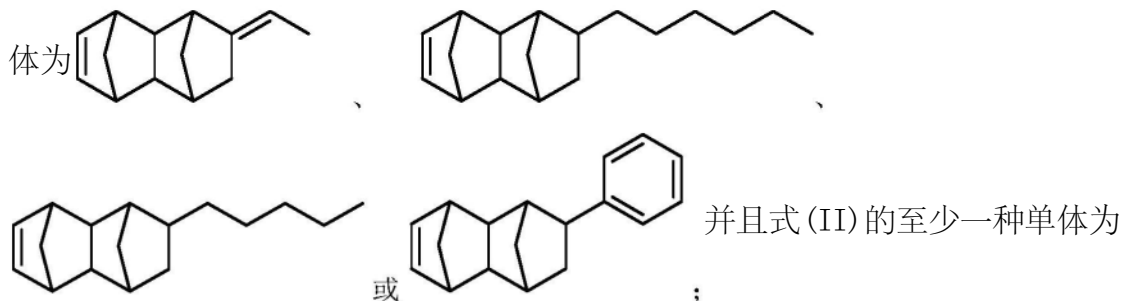


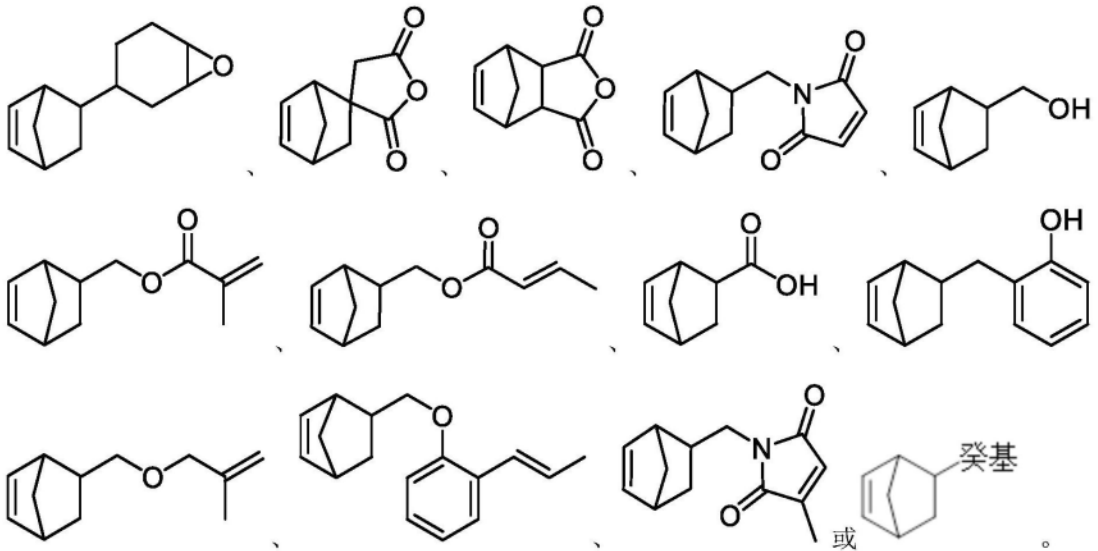
[0357] 表述“开环复分解反应包括式 (I) (II) 和 (III) 的至少一种单体、任选地式 (IV) 的烯烃”意味着以下含义。所述开环复分解反应包括式 (I) (II) 和 (III) 的每种单体中至少一种、任选地式 (IV) 的至少一种烯烃,或意味着所述开环复分解反应包括式 (I) (II) 或 (III) 的至少一种单体中的两个或三个的任意组合以及任选地式 (IV) 的烯烃。

[0358] 本发明的聚合物可以通过开环复分解反应合成,包括式 (I) (II) 和 (III) 的至少一种单体、任选地式 (IV) 的至少一种烯烃以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂。

[0359] 本发明的聚合物也可以通过开环复分解反应合成,包括式 (I) 的至少一种单体、式 (II) 的至少一种单体以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂。

[0360] 本发明的聚合物也可以通过开环复分解反应合成,包括式 (I) 的至少一种单体、式 (II) 的至少一种单体以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂,其中式 (I) 的至少一种单

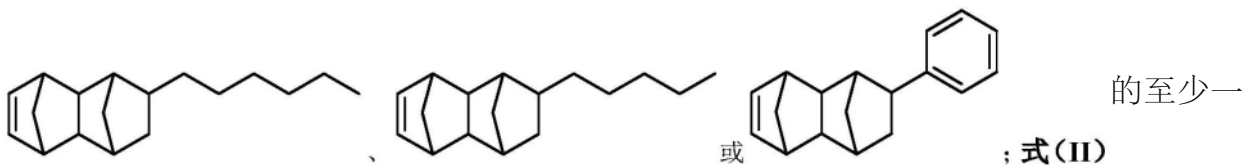




[0361] 本发明的聚合物也可以通过开环复分解反应合成,包括式(I)的至少一种单体、式(II)的至少一种单体、任选地式(IV)的至少一种烯烃以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂。

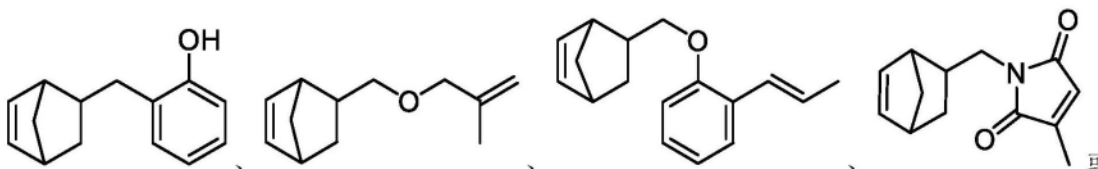
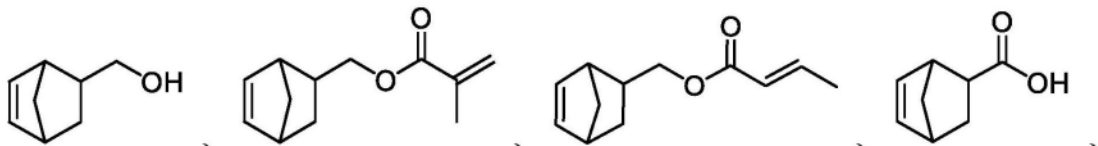
[0362] 本发明的聚合物也可以通过开环复分解反应合成,包括式(I)的至少一种单体、式(II)的至少一种单体、任选地式(IV)的至少一种烯烃以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催

化剂,其中式(I)的至少一种单体为



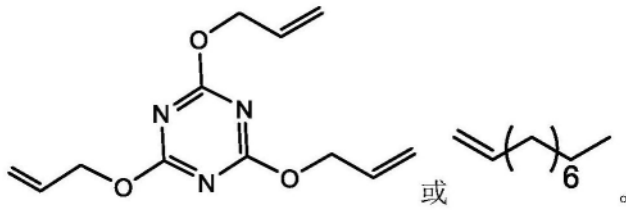
种单体为

Chemical structures shown include: bicyclic epoxide, bicyclic succinate, bicyclic succinate, bicyclic imidazole, and bicyclic alcohol.



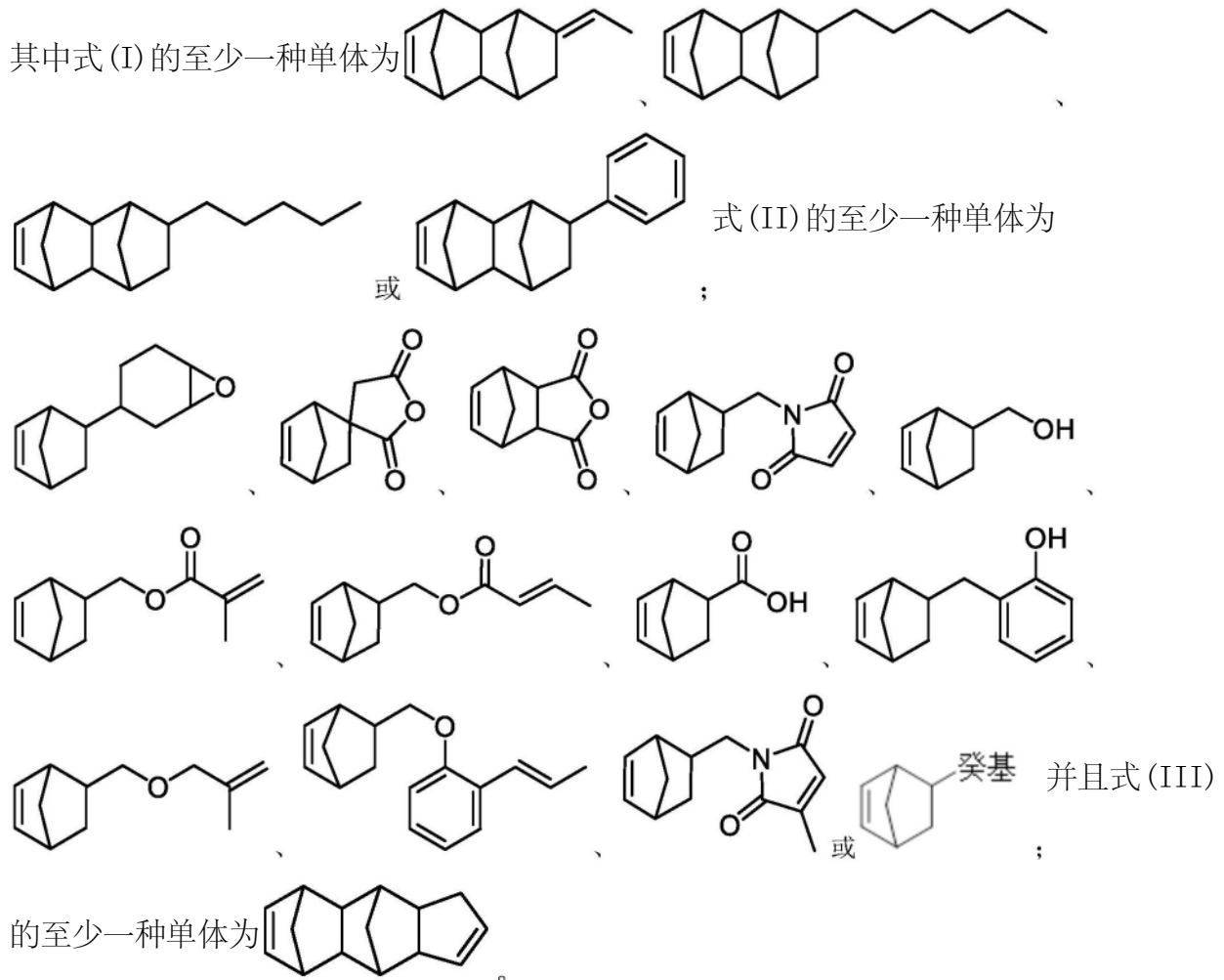
癸基 并且式(IV)的至少一种烯烃为

Chemical structure shown is a styrene derivative with a vinyl group and a phenyl ring.



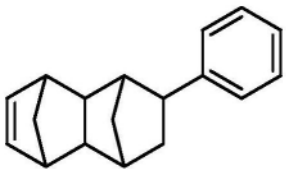
[0363] 本发明的聚合物也可以通过开环复分解反应合成,包括式(I)的至少一种单体、式(II)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂。

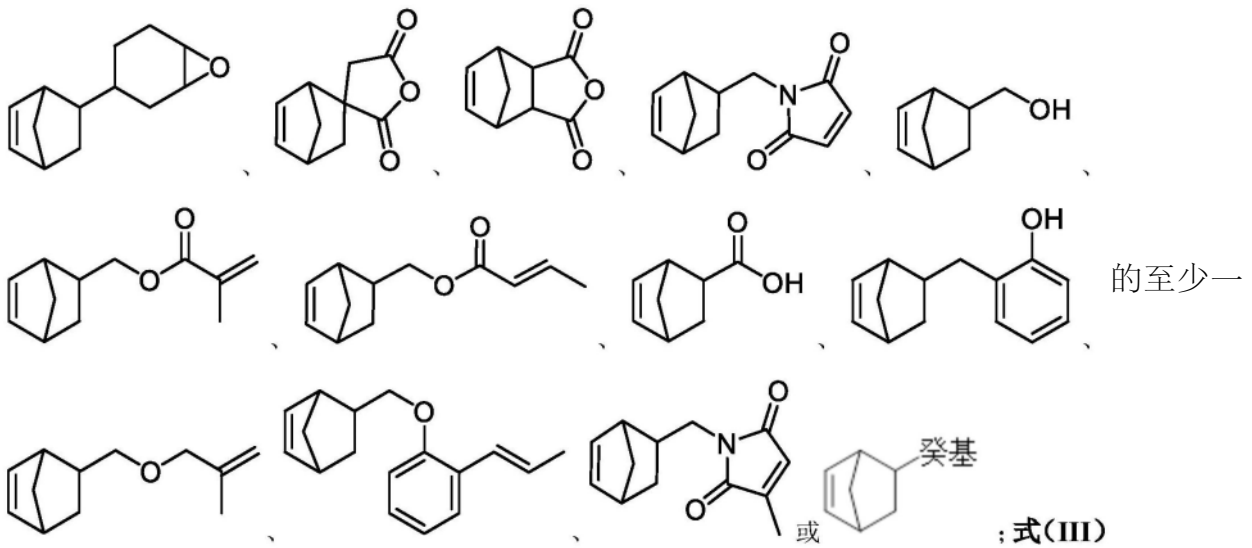
[0364] 本发明的聚合物也可以通过开环复分解反应合成,包括式(I)的至少一种单体、式(II)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂;

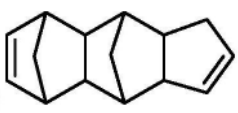
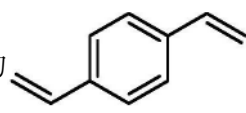


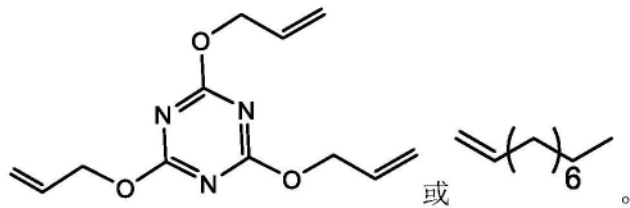
[0365] 本发明的聚合物也可以通过开环复分解反应合成,包括式(II)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体、任选地式(IV)的至少一种烯烃以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂。

[0366] 本发明的聚合物也可以通过开环复分解反应合成,包括式(II)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体、任选地式(IV)的至少一种烯烃以及至少一种金属卡宾烯烃复分解

解催化剂,其中:  
 式(II)的至少一种单体为

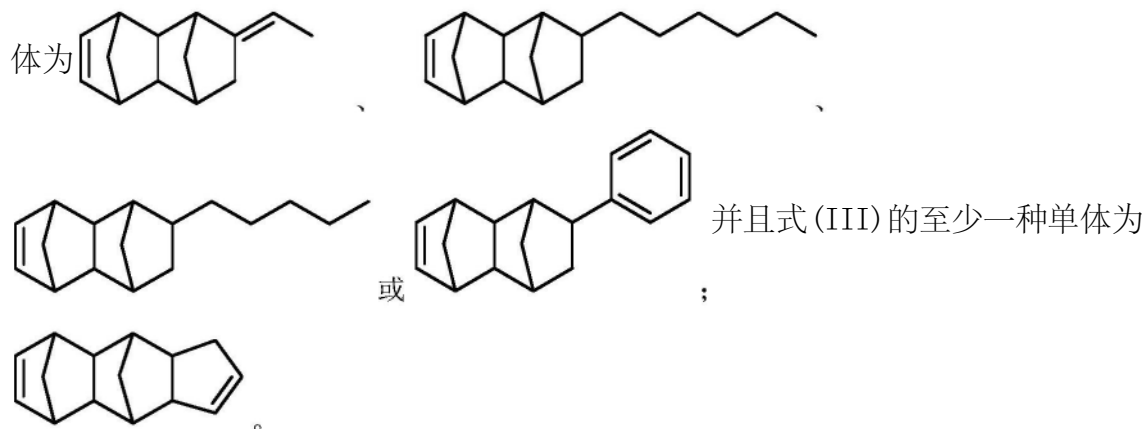


种单体为  并且式(IV)的至少一种烯烃为 



[0367] 本发明的聚合物也可以通过开环复分解反应合成,包括式(I)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂。

[0368] 本发明的聚合物也可以通过开环复分解反应合成,包括式(I)的至少一种单体、式(III)的至少一种单体以及至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂,其中式(I)的至少一种单



[0369] 在一个实施例中,至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂可以是本文所描述的金属卡宾烯烃复分解催化剂中的任意一种,具有式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、

(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)或(25)的结构。

[0370] 在一个实施例中,至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂具有式(22)、(23)、(24)或(25)的结构。

[0371] 在一个实施例中,优选的至少一种金属卡宾烯烃复分解催化剂为钌烯烃复分解催化剂。

[0372] 式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)、(24)、(25)、(I)、(II)、(III)和(IV)如本文所定义。

[0373] 本发明的聚合物可以进一步与添加剂反应。这些添加剂可以是:抗氧化剂、过氧化物、二氧化硅、阻燃剂、增强材料、光稳定剂、染料、弹性体、填料。一些添加剂诸如抗氧化剂可用于防止聚合物的热氧化;路易斯酸或布朗斯特德酸可以用来帮助配位官能团,从而减缓聚合反应。

[0374] 本发明的聚合物也可以交联,例如在高温条件下,并且任选地在自由基引发剂(这样的有机过氧化物)的存在下或其他固化剂(诸如二胺类、三胺类、多胺类、多羧酸类、酸酐类和多酸酐类、多巯基类)以及阳离子引发剂(如路易斯酸等)的存在下。

[0375] 应用

[0376] 本领域技术人员将领会本发明的聚合物可用于不同类型的应用,诸如:预浸料、纤维复合层板、溶剂型涂料、熔融挤压部件、薄膜和液体化合物。预浸料和层板的非限制性示例有:刚性印刷电路板、金属包层印刷电路板、柔性印刷电路板、混合(例如,刚性-挠性)印刷电路板、热界面材料、IC基板芯、天线罩、单向碳或玻璃纤维预浸带和电气绝缘复合材料。薄膜的非限制性示例有:FPC胶粘剂、IC基板建层、再分布层、模具附着薄膜、热界面材料、底充胶和封装。液体化合物的非限制性示例有:底充胶、灌封和封装、管芯连接粘合剂、光模塑、模化合物、晶片键合、焊接掩模、热界面材料、导电胶和油墨。本发明的聚合物可进一步氢化以形成具有低度不饱和和碳碳键的聚合物材料。

[0377] 实验

[0378] 下列示例仅作说明用途,并非意在、也不应解释为以任何方式限制本发明。本领域技术人员将领会可以在不超过发明的精神或范围的情况下对下列示例进行变更和修改。

[0379] 为了确保所用数字(例如,数量、温度等)的准确性,已经做出了努力,但一些实验误差和偏差也应考虑在内。除非另有说明,温度是摄氏度(°C),压力是或接近大气压力。

[0380] 除非另有说明,所有的玻璃器皿都在烘箱中干燥,并在环境条件下进行反应。所有溶剂和试剂均从商业供应商处购买,除非另有说明,否则按收到的情况使用。

[0381] 用GPC/SEC测定聚合物的平均分子量(Mn)和重平均分子量(Mw)数值。计算了多分散性指数 $PDI = Mw/Mn$ 。采用两个有10 $\mu$ m珠的Agilent PLgel MIXED-B 300 $\times$ 7.5mm色谱柱,连接到Agilent 1260系列泵、Wyatt 18角度DAWN HELEOS光散射检测器和Optilab rEX差示折射率检测器采集凝胶渗透色谱(GPC)/排阻色谱(SEC)数据。流动相为THF,流速为1mL/min。

[0382] 本文描述的任何金属卡宾烯烃复分解催化剂都可用于这些示例。其中一些单体是按照已知文献的方法合成的。

[0383] 一般GC方法条件:色谱柱:Agilent 122-5032E DB-5(30m x 250 $\mu$ m x 0.25 $\mu$ m),或等效。(5%苯基甲基硅氧烷)。注入温度,280 $^{\circ}$ C;探测器温度,310 $^{\circ}$ C;烘箱温度,启动温度,50 $^{\circ}$ C;保持时间,0.5min。斜坡速率为20 $^{\circ}$ C/min至210 $^{\circ}$ C,斜坡时间为5 $^{\circ}$ C/min至240 $^{\circ}$ C,斜坡时间为20 $^{\circ}$ C/min至280 $^{\circ}$ C,保持时间2.5min;模式=分流20.0:1.0;分流流量=20.0mL/min;压力=12.05psi;总流量=23.6mL/min;恒流载气=氦气@23.5mL/min。

[0384] 用Omic 9软件在装有ATR晶体的Thermoscientific Nicolet iS10 FTIR上;带ZnSe透镜的晶体型金刚石;pH值范围1-14下测定了FTIR(傅里叶变换红外)分析。采集红外晶体(FTIR传感器)表面的背景,然后加入50mg的聚合物粉末至完全覆盖晶体,采集数据共扫描32次。

[0385] 在示例中使用以下缩写:

[0386] Mn[kDa] 重量以千道尔顿计的平均分子量数

[0387] Mw[kDa] 重量以千道尔顿计的平均分子量

[0388] PDI 多分散性指数

[0389] Tg( $^{\circ}$ C) 玻璃化温度,单位是摄氏度

[0390] IPA 异丙醇

[0391] MeOH 甲醇

[0392] TGA 热重量分析

[0393] DMSO 二甲亚砜

[0394] NaOH 氢氧化钠

[0395] K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 碳酸钾

[0396] TBA • I 四丁基碘化铵

[0397] TBA • HSO<sub>4</sub> 四丁基酒石酸氢铵

[0398] TPP 三苯基膦

[0399] BHT 丁羟甲苯

[0400] THF 四氢呋喃

[0401] MEK 甲基乙基酮

[0402] CDCl<sub>3</sub> 氘氯仿

[0403] C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> 氘代苯

[0404] DI Water 去离子水

[0405] DCPD 二环戊二烯

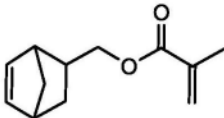
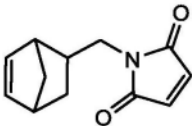
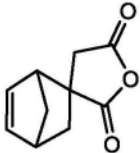
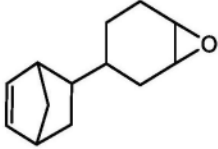
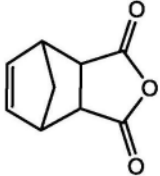
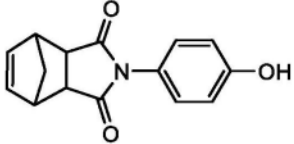
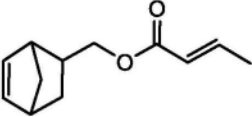
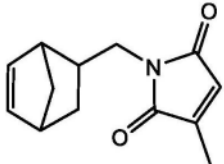
[0406] DCM 二氯甲烷

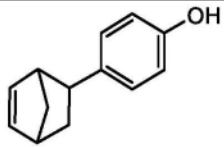
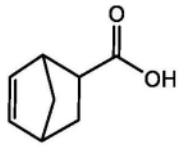
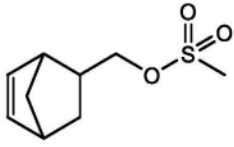
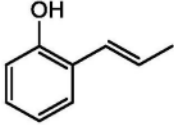
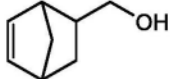
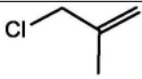
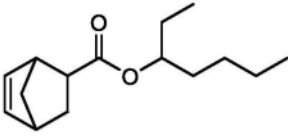
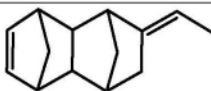
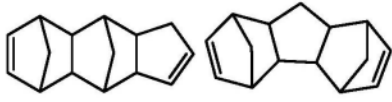

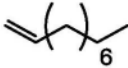
[0407] DSC 差示扫描量热法

[0408] 本发明聚合物合成中使用的单体和试剂的非限制性示例见表1:

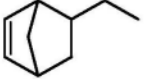
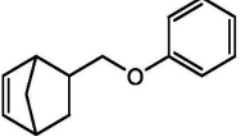
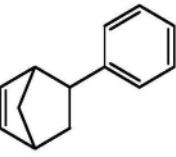
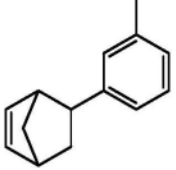
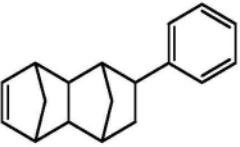
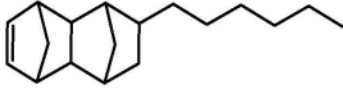
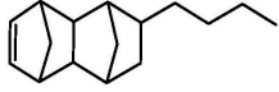
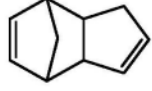
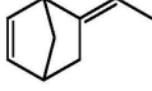
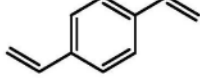
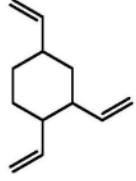
[0409] 表1:单体和试剂

[0410]

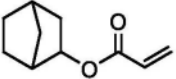
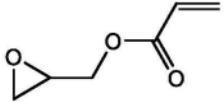
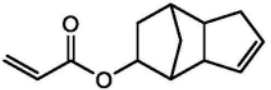
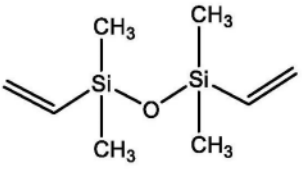
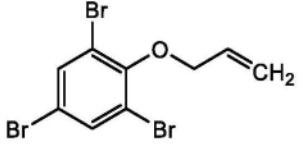
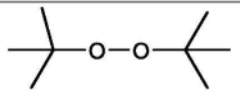
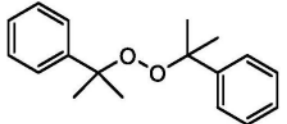
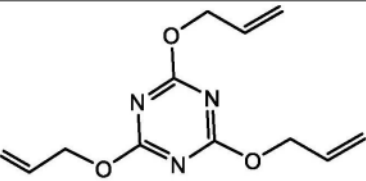
名称	结构	CAS号
2-丙烯酸,2-甲基-,二环 [2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基酯		36578-43-5
1 <i>H</i> -吡咯-2,5-二酮,1-(二环 [2.2.1]庚-5-烯-2-基亚甲基)-		442665-16-9
螺环[二环[2.2.1]庚-5-烯烃 -2,3'(4 <i>H</i> )-呋喃]-2',5'-二酮		58601-47-1
7-氧杂二环[4.1.0]庚烷,3-二 环[2.2.1]庚-5-烯-2-基-		96534-93-9
4,7-甲醇异苯并呋喃-1,3-二 酮,3a,4,7,7a-四氢-		826-62-0
4,7-甲醇-1 <i>H</i> -异吡啶-1,3 (2 <i>H</i> )-二酮,3a,4,7,7a-四氢 化-2-(4-羟苯基)-		10308-54-0
2-丁烯酸,二环[2.2.1]庚-5- 烯-2-基甲基酯		900185-05-9
1 <i>H</i> -吡咯-2,5-二酮,1-(二环 [2.2.1]庚-5-烯-2-基亚甲 基)-3-甲基-		1064312-51-1

名称	结构	CAS号
苯酚,4-二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基-		239132-95-7
二环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸		120-74-1
二环[2.2.1]庚-5-烯-2-甲磺酸甲酯		86646-41-5
苯酚,2-(1-丙烯-1-基)-		6380-21-8
2-羟甲基-5-冰片烯		95-12-5
甲基烯丙氯 1-丙烯,3-氯代-2-甲基-		563-47-3
二环[2.2.1]庚-5-烯-2-羧酸,2-辛酯 或 冰片烯羧酸 2-辛酯		66063-67-0
亚乙基四环十二烯 1,4:5,8-二甲桥萘,2-亚乙基 -1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-		38233-76-0
三环戊二烯		7158-25-0
1-辛炔		629-05-0
1-癸烯		872-05-9

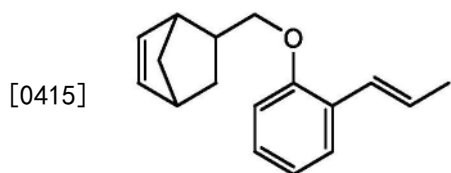
[0411]

名称	结构	CAS 号
二环[2.2.1]庚-2-烯炔,5-乙基-		15403-89-1
二环[2.2.1]庚-2-烯炔-5-(苯氧甲基)		75211-14-2
5-苯基-2-冰片烯		6143-30-2
二环[2.2.1]庚-2-烯炔-5-(3-甲基苯基)		51690-56-3
1,4:5,8-二甲桥萘,1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢-2-苯基- (9CI)		57467-58-0
1,4:5,8-二甲桥萘,2-己基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢		344396-70-9
1,4:5,8-二甲桥萘,2-丁基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢		1146980-03-1
二环戊二烯		77-73-6
二环[2.2.1]庚-2-烯炔,5-亚乙基-		16219-75-3
二乙烯基苯		105-06-6
三乙烯基环己烷		2855-27-8

[0412]

名称	结构	CAS 号
2-冰片基丙烯酸酯		10027-06-2
丙烯酸缩水甘油酯		106-90-1
二环戊烯丙烯酸酯		33791-58-1
二乙烯基四甲基硅氧烷		2627-95-4
[0413] 烯丙基-2,4,6-三溴苯基醚		3278-89-5
二叔丁基过氧化物		110-05-4
过氧化二异丙苯		80-43-3
2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪 或 TAC		101-37-1

[0414] 实例1

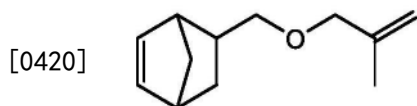


[0416] 5-((2-(丙-1-烯-1-基)苯氧基)甲基)二环[2.2.1]庚-2-烯烃

[0417] 在配备磁性搅拌棒的1L烧瓶中加入二环[2.2.1]庚-5-烯烃-2-甲醇、2-甲烷磺酸 [CAS号86646-41-5] (55g、271.91mmol)、2-(1-丙烯基)苯酚 [CAS号6380-21-8] (40g、298.12mmol)、碳酸钾 (10g、72.35mmol) 和DMSO (300mL)。将烧瓶置于氮气气氛下,加热至85℃过夜。反应冷却至室温,用正己烷萃取,用水洗(3次,每次500mL)。有机层用10%wt/wt的NaOH溶液(200ml)洗涤以去除多余的苯酚,然后用水(200ml)洗涤。有机层在硫酸钠上干燥,然后通过硅胶塞过滤。用高伏交流电除去溶剂,得到所需产品40.56g。得到了内外异构体的混合物。

[0418]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.60-0.65 (m, 1H), 1.24-1.37 (m, 2H), 1.47 (d,  $J=8.0\text{Hz}$ , 1H), 1.42 (dd,  $J=1.8\text{Hz}$ ,  $J=7.4\text{Hz}$ , 3H), 1.89-1.93 (m, 1H), 2.55-2.63 (m, 1H), 2.84 (br s, 0.7H), 2.88 (br s, 0.3H), 3.05 (br s, 1H), 3.52 (t,  $J=9.2\text{Hz}$ , 1H), 3.75 (dd,  $J=6.6\text{Hz}$ ,  $J=9.0\text{Hz}$ , 1H), 3.86 (t,  $J=9.0\text{Hz}$ , 0.3H), 4.05 (dd,  $J=6.2\text{Hz}$ ,  $J=9.2\text{Hz}$ , 0.3H), 5.78-5.87 (m, 1H), 5.95 (dd,  $J=3.0\text{Hz}$ ,  $J=5.8\text{Hz}$ , 0.7H), 6.10 (dd,  $J=3.0\text{Hz}$ ,  $J=5.8\text{Hz}$ , 0.3H), 6.15 (dd,  $J=3.0\text{Hz}$ ,  $J=5.8\text{Hz}$ , 1H), 6.60 (d,  $J=11.6\text{Hz}$ , 1H), 6.82 (t,  $J=8.0\text{Hz}$ , 1H), 6.91 (quint,  $J=6.9\text{Hz}$ , 1H), 7.18 (t,  $J=8.0\text{Hz}$ , 1H), 7.28 (d,  $J=7.2\text{Hz}$ , 1H)。

[0419] 实例2

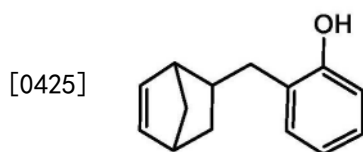


[0421] 5-(((2-甲代烯丙基)氧)甲基)二环[2.2.1]庚-2-烯烃

[0422] 在配备磁性搅拌棒的3颈圆底烧瓶中加入NaOH水溶液(564g, 50% wt/wt), 然后用冰(400g)稀释, 加入2-羟甲基-5-冰片烯[CAS号95-12-5](300g, 2.416mol)并搅拌。加入TBA·I(120g, 324.88mmol)和TBA·HSO<sub>4</sub>(18g, 53.01mmol), 将两相混合物加热至55℃。用添加漏斗滴加巴豆基氯(350g, 3.865mol)1小时, 在55℃搅拌过夜。混合物冷却至室温, 然后转移到分离漏斗中。除去水层, 有机层用去离子水3X冲洗(每层500mL)。将有机层倒入容器中, 用硫酸钠烘干。将混合物转移到1L圆底烧瓶中。烧瓶配有磁力搅拌棒、维格罗柱、蒸馏桥和冷凝器。锅温加热至90℃, 高真空=60mTorr, 并通过气相色谱监测分离段。蒸馏可得到320g所需产品。得到了内外异构体的混合物。

[0423]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  0.40-0.45 (m, 1H), 0.99-1.04 (m, 0.2H), 1.07 (d,  $J=7.6\text{Hz}$ , 0.8H), 1.14-1.22 (m, 0.4H), 1.32-1.34 (m, 0.2H), 1.42 (dd,  $J=2.0\text{Hz}$ ,  $J=8.4\text{Hz}$ , 0.8H), 1.61-1.68 (m, 3H), 1.74-1.79 (m, 0.2H), 2.29-2.37 (m, 0.8H), 2.58 (br s, 0.8H), 2.62 (br s, 0.2H), 2.79 (br s, 0.2H), 2.94-2.96 (m, 1.2H), 3.03-3.06 (m, 0.8H), 3.12-3.17 (m, 0.2H), 3.25-3.29 (m, 0.2H), 3.66-3.75 (m, 2H), 4.83 (br s, 1H), 5.02 (br s, 1H), 5.90-5.95 (m, 1H), 5.96-6.03 (m, 1H)。

[0424] 实例3



[0426] 2-(二环[2.2.1]庚-5-烯-2-基甲基)-2-苯酚

[0427] 在配备磁性搅拌棒、热电偶套管和冷凝器的2L 3颈烧瓶中充入DCPD(443g, 3.351mol)和2-烯丙基酚[CAS号1745-81-9](449.63g, 3.351mol)。将烧瓶置于氮气气氛下加热至内部温度170℃, 持续2天。反应冷却到室温, 然后烧瓶装备维格罗柱、蒸馏桥和冷凝器。锅温逐渐加热至170℃, 高真空=60mTorr, 并通过气相色谱监测分离段。蒸馏得到67.11g所需产物。得到了内外异构体的混合物。

[0428]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.63-0.67 (m, 1H), 1.19-1.37 (m, 2H), 1.55 (d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 0.5H), 1.78-1.86 (m, 1H), 2.05 (quint,  $J=2.1\text{Hz}$ , 0.5H), 2.33-2.54 (m, 2H), 2.63-2.79 (m, 2H), 6.02 (br s, 0.5H), 6.09-6.11 (m, 0.75H), 6.17-6.20 (m, 0.75H), 6.73-6.78 (m, 1H),

6.81-6.84(m,1H) ,6.97-7.03(m,1H) ,7.06-7.12(m,1H) ,8.10(br s,1H) 。

[0429] 实例4

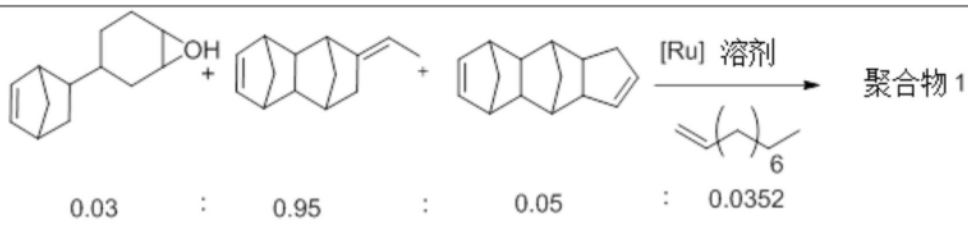
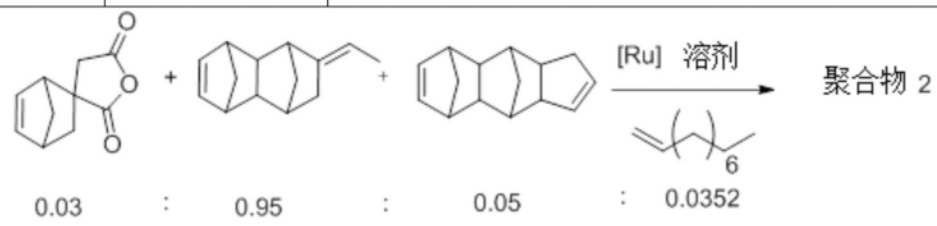
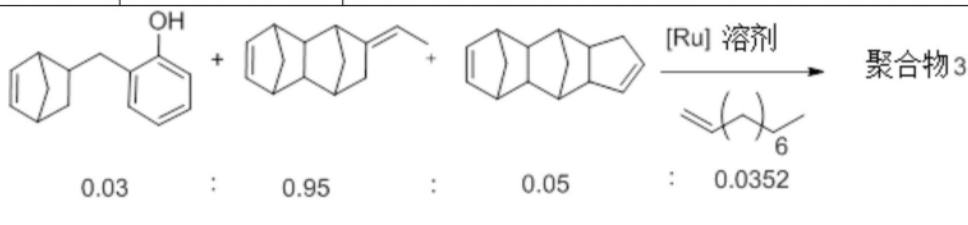
[0430] 合成本发明聚合物的一般步骤

[0431] 在配备热电偶套管和稀土磁力搅拌棒的3颈1L圆底烧瓶中充入溶剂(质量的85%)并氩气喷注15分钟。非限制性溶剂的示例有:甲苯、二DCM、THF、环己酮和环戊酮。将金属卡宾烯烃复分解催化剂加入烧瓶中,在室温(23℃)下搅拌。在加料漏斗中加入单体、烯烃溶液和任选的溶剂,然后用氩气喷注15分钟,然后慢慢加入到催化剂的搅拌溶液中。以1mL/min的速度加入单体溶液。在一些情况下,恢复到室温之前,观察到内部温度升高了几度。气相色谱之后反应,检测单体的消耗量。反应时间从几个小时到过夜。

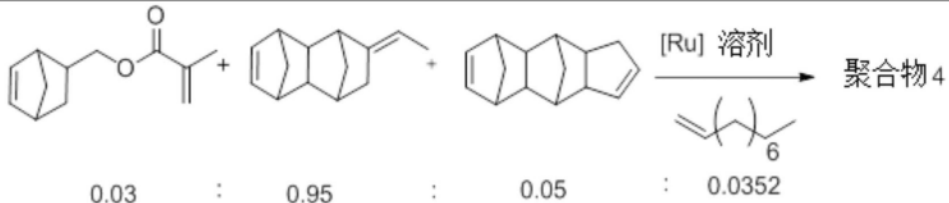
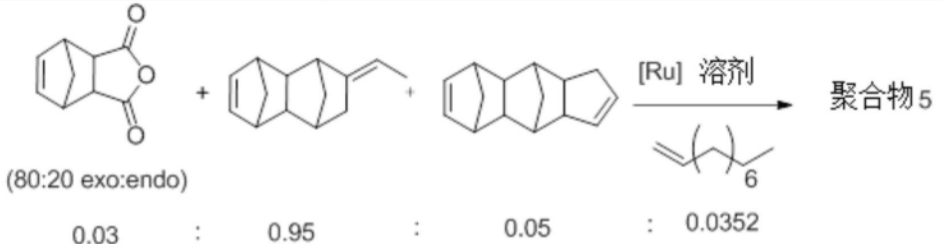
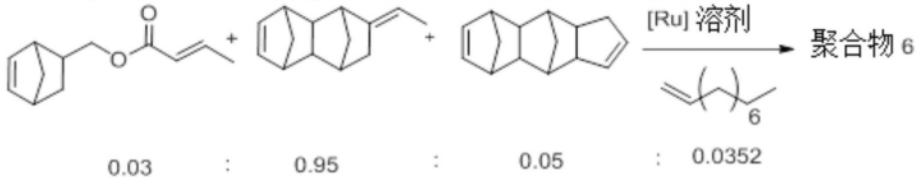
[0432] 一旦完成反应,用大量的抗溶剂和强烈的搅拌稀释反应混合物,并加入抗氧化剂。溶剂/抗溶剂比为1/6。非限制性抗溶剂的示例有:丙酮、IPA、MeOH、己烷、乙醇、庚烷、MEK或其混合物。形成聚合物悬浮液,搅拌1小时,然后用熔块漏斗过滤,用500mL抗溶剂清洗。得到的聚合物在N<sub>2</sub>下在真空烘箱中干燥:25-30℃、2小时,40-45℃、12小时。将烘箱冷却至室温后,将聚合物粉末除去。用热重法测试以确定TGA是否干燥。

[0433] 根据实例4实验中描述的一般步骤制备的聚合物列于表2中。结构下面的数字代表摩尔比。

[0434] 表2:本发明的聚合物

 <p>0.03 : 0.95 : 0.05 : 0.0352</p>		
聚合物 1	Mn[kDa]	12.7
	Mw[kDa]	27.6
	PDI	2.166
	聚合物 Tg (°C)	199
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2917, 2323, 1522, 1448, 1002, 974, 806, 739
 <p>0.03 : 0.95 : 0.05 : 0.0352</p>		
聚合物 2	Mn[kDa]	12.5
	Mw[kDa]	29.2
	PDI	2.329
	聚合物 Tg (°C)	184
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2956, 2917, 2359, 2343, 1790, 1473, 974, 749
 <p>0.03 : 0.95 : 0.05 : 0.0352</p>		
聚合物 3	Mn[kDa]	11.6
	Mw[kDa]	31.2
	PDI	2.774
	聚合物 Tg (°C)	189
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	3649, 2960, 2918, 2869, 2369, 1533, 1465, 1395, 974, 805, 748

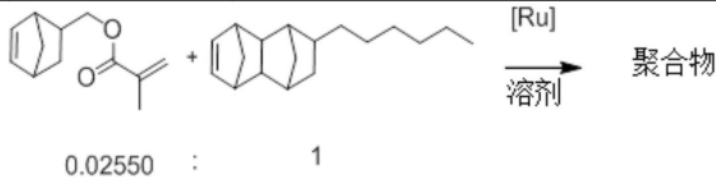
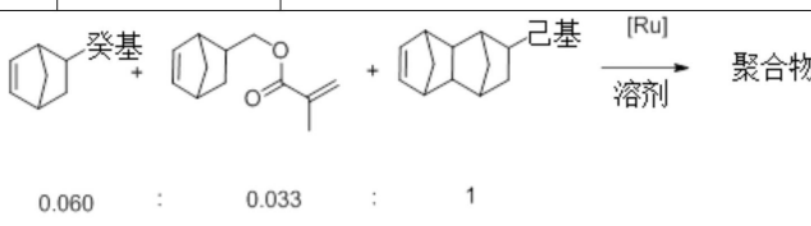
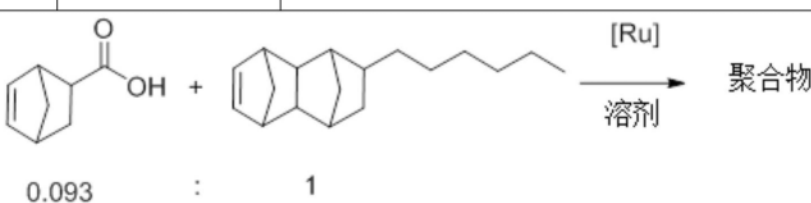
[0435]

 <p style="text-align: center;">0.03 : 0.95 : 0.05 : 0.0352</p>		
<b>聚合物 4</b>	Mn[kDa]	15.5
	Mw[kDa]	101.4
	PDI	6.53
	聚合物 Tg (°C)	99
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2959, 2912, 2361, 2343, 1698, 1540, 1489, 1448, 973, 805, 748
 <p style="text-align: center;">(80:20 exo:endo) 0.03 : 0.95 : 0.05 : 0.0352</p>		
<b>聚合物 5</b>	Mn[kDa]	10.7
	Mw[kDa]	59.1
	PDI	5.522
	聚合物 Tg (°C)	179
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2956, 2917, 2359, 2343, 1790, 1473, 974, 749
 <p style="text-align: center;">0.03 : 0.95 : 0.05 : 0.0352</p>		
<b>聚合物 6</b>	Mn[kDa]	15.5
	Mw[kDa]	101.4
	PDI	6.530
	聚合物 Tg (°C)	185
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2959, 2912, 2361, 2343, 1698, 1540, 1489, 1448, 973, 805, 748

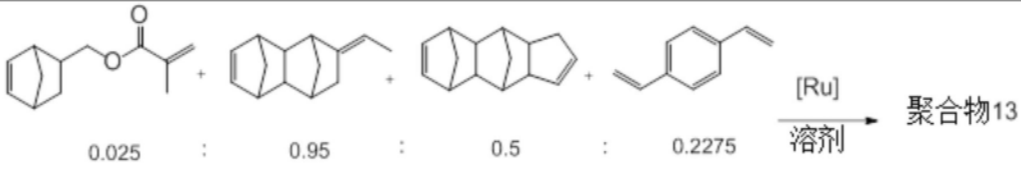
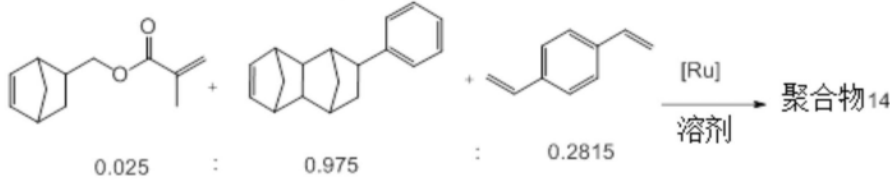
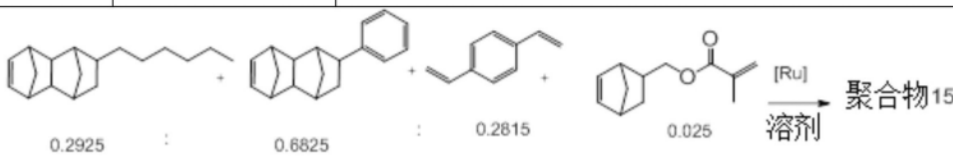
[0436]

<p>0.03 : 0.95 : 0.05 : 0.0352</p>		
聚合物 7	Mn[kDa]	14.4
	Mw[kDa]	62.5
	PDI	4.338
	聚合物 Tg (°C)	188
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2918, 2359, 2343, 1697, 1507, 1436, 1245, 975, 807, 752
<p>0.03 : 0.95 : 0.05 : 0.0352</p>		
聚合物 8	Mn[kDa]	19.9
	Mw[kDa]	42.4
	PDI	2.126
	聚合物 Tg (°C)	103
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	3859, 3656, 2959, 2912, 2360, 2343, 2331, 1733, 1716, 1558, 1540, 1473, 1457, 974, 805, 748
<p>0.03 : 0.95 : 0.05 : 0.0352</p>		
聚合物 9	Mn[kDa]	9.7
	Mw[kDa]	17
	PDI	1.752
	聚合物 Tg (°C)	94
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2957, 2918, 25359, 1473, 1457, 1448, 974, 806,

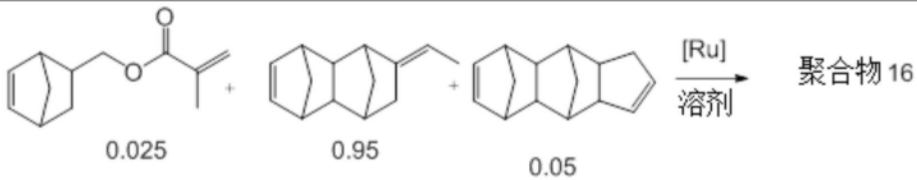
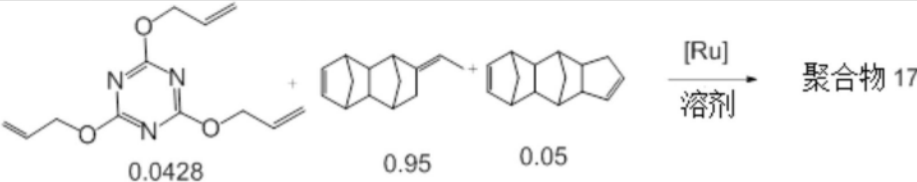
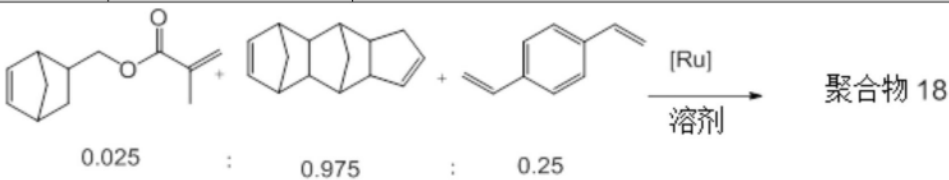
[0437]

		748
	 <p>0.02550 : 1</p>	
<b>聚合物 10</b>	Mn[kDa]	24.1
	Mw[kDa]	56
	PDI	2.329
	聚合物 Tg (°C)	101
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2921, 2853, 1717, 1540, 1457, 1339, 973, 751, 725
	 <p>0.060 : 0.033 : 1</p> <p>Solvent: 溶剂; polymer: 聚合物</p>	
<b>聚合物 11</b>	Mn[kDa]	13.8
	Mw[kDa]	22.1
	PDI	1.608
	聚合物 Tg (°C)	68
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2921, 2851, 2359, 1718, 1457, 1158, 987, 754, 722
	 <p>0.093 : 1</p>	
<b>聚合物 12</b>	Mn[kDa]	34.8
	Mw[kDa]	75.3
	PDI	2.162
	聚合物 Tg (°C)	80
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2920, 2854, 2360, 1704, 1456, 972, 751, 724

[0438]

 <p>0.025 : 0.95 : 0.5 : 0.2275 <math>\xrightarrow[\text{溶剂}]{[\text{Ru}]}</math> 聚合物13</p>		
聚合物 13	Mn[kDa]	3.5
	Mw[kDa]	5.9
	PDI	1.68
	聚合物 Tg (°C)	88
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2958, 2917, 2162, 1718, 1477, 1448, 1376, 974, 806, 749
 <p>0.025 : 0.975 : 0.2815 <math>\xrightarrow[\text{溶剂}]{[\text{Ru}]}</math> 聚合物14</p>		
聚合物 14	Mn[kDa]	3.2
	Mw[kDa]	6
	PDI	1.87
	聚合物 Tg (°C)	110
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2934, 2871, 1717, 1495, 1480, 1447, 1339, 1156, 973, 940, 785, 748
 <p>0.2925 : 0.6625 : 0.2815 : 0.025 <math>\xrightarrow[\text{溶剂}]{[\text{Ru}]}</math> 聚合物15</p>		
聚合物 15	Mn[kDa]	4.9
	Mw[kDa]	7.6
	PDI	1.54
	聚合物 Tg (°C)	109
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2928, 2869, 1717, 1495, 1480, 1457, 1339, 1156, 973, 905, 785, 748, 697

[0439]

		
聚合物 16	Mn[kDa]	19.1
	Mw[kDa]	83.6
	PDI	4.368
	聚合物 Tg (°C)	204
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2919, 2359, 2162, 1717, 1474, 1448, 974, 940, 805, 748, 697
		
聚合物 17	Mn[kDa]	28.9
	Mw[kDa]	86.3
	PDI	2.984
	聚合物 Tg (°C)	110
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	3735, 2958, 2916, 2360, 2162, 1992, 1868, 1684, 1559, 1541, 1473, 1127, 974, 806, 748
		
聚合物 18	Mn[kDa]	8.0
	Mw[kDa]	17.5
	PDI	2.2
	聚合物 Tg (°C)	106
	IR[cm <sup>-1</sup> ]	2941, 2871, 2360, 1717, 1507, 1474, 1457, 976, 941, 740, 699

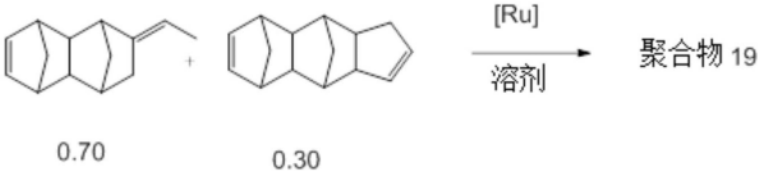
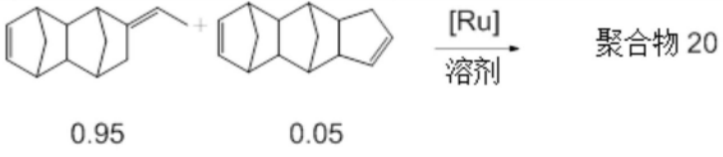
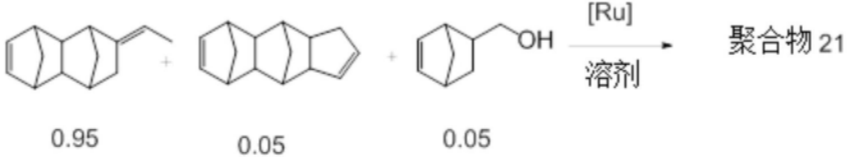
[0441] 实例5

[0442] 本体铸型聚合物的制备

[0443] 制备了本体铸型聚合物来测量Dk/Df。模制零件在厚腔为1/8"的铝板之间建造。液体单体样品按反应方案中规定的比例制备。在反应混合液中加入抗氧化剂、缓蚀剂、过氧化物等添加剂。然后在室温下搅拌对反应混合物进行脱气,加入催化剂,进一步脱气。将脱气

后的催化反应混合物倒入室温模具中,置于40℃预热的烘箱中。40℃烘干10分钟后,将烘箱温度提高到225℃,固化2小时。将硬化零件脱模,将测试样本加工成所需几何形状,并发送到CCN(连接社区网络公司)进行介电测量。通过DSC对内测热性能。数据见表3。

[0444] 表3:本体铸件样品数据

		
<b>聚合物 19</b>	聚合物 Tg (°C)	164
	Dk @ 10 GHz	2.46
	Df @ 10 GHz	0.0009
		
<b>聚合物 20</b>	聚合物 Tg (°C)	174
	Dk @ 10 GHz	2.42
	Df @ 10 GHz	0.001
		
<b>聚合物 21</b>	聚合物 Tg (°C)	167
	Dk @ 10 GHz	2.5
	Df @ 10 GHz	0.004

[0445]

[0446]

		
<b>聚合物 22</b>	聚合物 Tg (°C)	110
	Dk @ 10 GHz	2.64
	Df @ 10 GHz	0.017
		
<b>聚合物 23</b>	聚合物 Tg (°C)	177
	Dk @ 10 GHz	2.47
	Df @ 10 GHz	0.0008
		
<b>聚合物 24</b>	聚合物 Tg (°C)	163
	Dk @ 10 GHz	2.4
	Df @ 10 GHz	0.0033
		
<b>聚合物 25</b>	聚合物 Tg (°C)	175
	Dk @ 10 GHz	2.44
	Df @ 10 GHz	0.006

[0447] 实例6

[0448] 聚合物26的合成过程

[0449] 在配备热电偶套管和稀土磁搅拌棒的3颈12L圆底烧瓶中充入异丙醇(7L),然后用氩气喷注15分钟。将C627(0.11g)和抗氧化剂(3.0g)加入烧瓶中,继续用氩气吹扫5分钟。将PhNB(300g)、DNB(61.960g)和NB-MMA(33.876g)在1L锥形瓶中混合,用氩气雾化。将内容物转移到1L的加料漏斗中,然后连接到烧瓶。将系统抽真空并充入氩气3次。将加料漏斗中的混合物滴加到异丙醇溶液中。随着添加的继续,白色聚合物固体从溶液中析出。添加3-4小时。烧瓶中的最终温度达到30°C。用漏斗将固体分离出来,并用异丙醇清洗。固体在30°C的真空烘箱中进一步干燥16小时。产量:328g。数据见表4。

[0450] 表4:本发明的聚合物26

[0451]	<b>聚合物 26</b>	Mn[kDa]	4.99
		Mw[kDa]	9.37
		PDI	1.88
		聚合物 Tg (°C)	48
		IR[cm <sup>-1</sup> ]	3025, 3000, 2925, 2853, 1716, 1601, 1494, 1448, 1317, 1295, 1162, 1075, 1031, 965, 939, 905, 749, 696

[0452] 聚合物26交联性能表征方法

[0453] 将聚合物26溶解在甲苯与Luperox 101有机过氧化物中(重量为聚合物重量的1%)。将溶剂蒸发得到干燥的固体,将所述固体模压成用于平行板流变仪的25mm的圆盘。在TA Discovery HR-3流变仪中,圆盘在振动剪切下以每分钟5°C的速度从60°C加热到200°C以测量复数粘度随温度的变化。见图1。本领域技术人员可以识别出图1显示为典型的B级直链聚合物,随着温度升高,粘度降低,加热导致熔体流动,直到交联反应导致曲线到最小值,粘度急剧上升,导致凝胶化或交联。

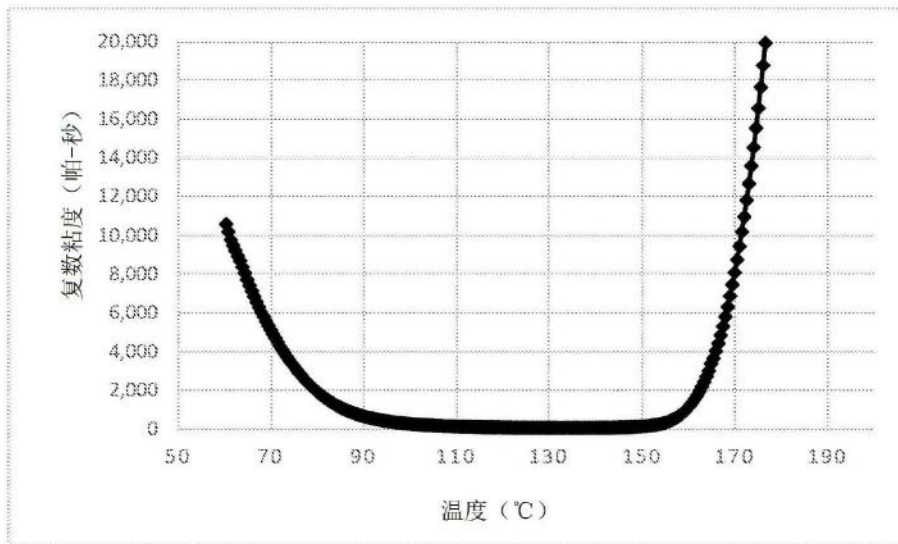


图1