

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08F 32/00
C08G 61/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96195035.8

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1210317C

[22] 申请日 1996.5.21 [21] 申请号 96195035.8
[30] 优先权
[32] 1995. 5. 25 [33] US [31] 08/449,876
[86] 国际申请 PCT/US1996/007313 1996.5.21
[87] 国际公布 WO1996/037526 英 1996.11.28
[85] 进入国家阶段日期 1997.12.25
[71] 专利权人 住友电木株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 B·L·谷德戴尔 W·瑞思
J·P·马斯陆
审查员 李茂家

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 任宗华

权利要求书 19 页 说明书 44 页

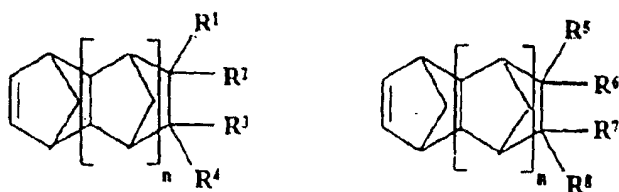
[54] 发明名称 含有官能取代基的多环烯烃的加聚物

[57] 摘要

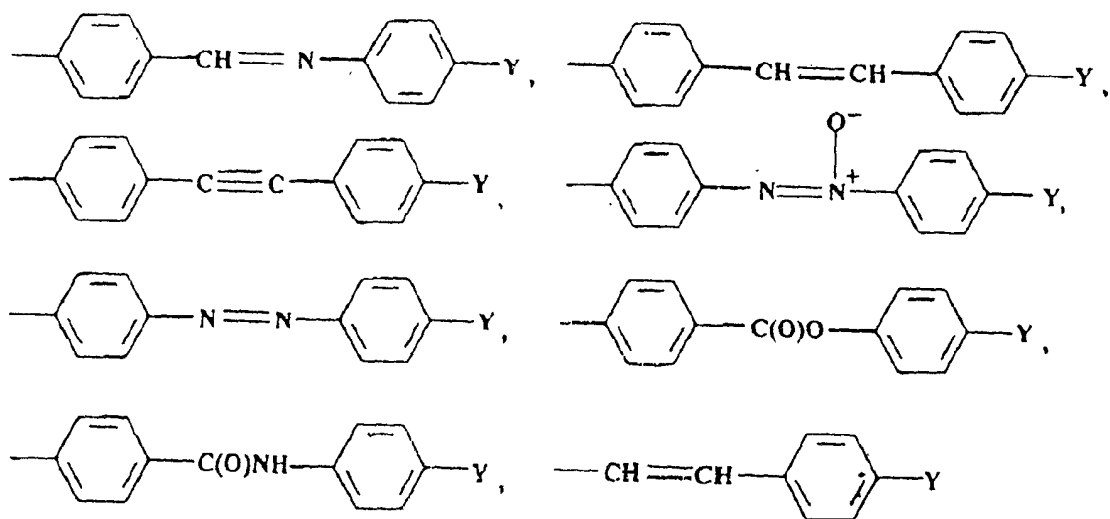
含有官能取代的多环重复单元的加聚物在含有钨金属离子源的单或多组分催化剂体系存在下制备。该催化剂不因官能取代基而中毒，且对聚合取代的单体的内和外异构体均表现出良好的催化活性。可选地，该聚合物以烯属端基封端。

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

1. 一种主要由一或多种官能取代的多环烯烃单独或与一或多种烃基取代的多环烯烃组合形成的重复单元组成的分子量高于 10,000 (M_n) 的多环加聚物, 其中所述官能取代的多环烯烃和所述烃基取代的多环烯烃由下式表示:

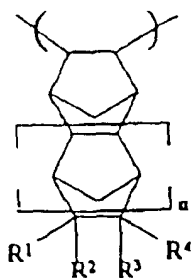


其中加入所述聚合物中的 50-95mol%wt 所述官能取代的多环烯烃由内异构体聚合, 和其中 R^1 至 R^4 独立地代表氢; 选自线性 and 支链 (C_1 - C_{20}) 烷基、(C_6 - C_{12}) 芳基的烃基; 或选自 $-(CH_2)_m-OH$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)-OH$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_m-OR''$ 、 $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)R''$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$ 、 $-(CH_2)_mOR''$ 的官能取代基, 其中 m 独立地为 0 至 10, 和 R'' 代表线性或支链的 (C_1 - C_{10}) 烷基或基团:



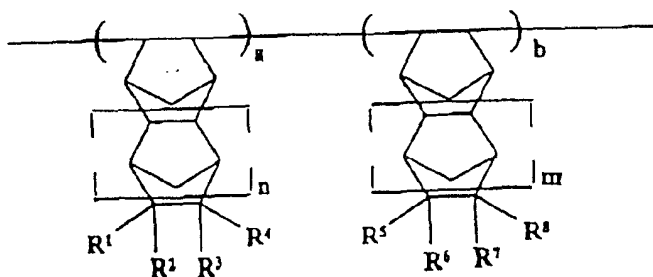
其中 Y 为氢、 C_2H_{2z+1} 、C、 H_{2z+1} 、O、 $C_nH_{2n+1}OC(O)$ 、或-CN，其中 z 为 1 至 12 的整数； R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 可合起来代表 (C_1-C_{10}) 亚烷基； R^1 和 R^4 可与与之相连的环碳原子合起来形成酞或二羧酐亚胺基；其中 R^1 至 R^4 至少之一必须是官能取代基； R^5 至 R^8 独立地代表氢、线性和支链 (C_1-C_{20}) 烷基、羟基取代和未取代的 (C_5-C_{12}) 环烷基、(C_6-C_{40}) 芳基、(C_7-C_{15}) 芳烷基、(C_3-C_{20}) 炔基、线性和支链 (C_3-C_{20}) 链烯基、或乙烯基； R^5 和 R^6 或 R^7 和 R^8 之任一可合起来形成 (C_1-C_{10}) 亚烷基； R^5 和 R^8 与与之相连的两个环碳原子合在一起时可代表含 4 至 12 个碳原子的饱和及不饱和环基或含 6 至 17 个碳原子的芳环；和 n 为 0、1、2、3 或 4。

2. 权利要求 1 的聚合物，其中所述重复单元由以下结构的官能取代的多环烯烃衍生：



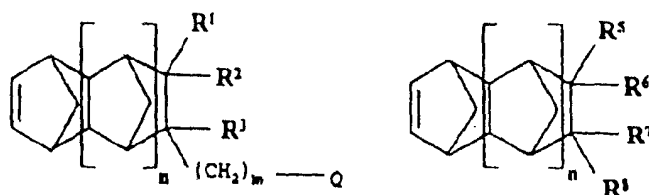
其中 R^1 至 R^4 和 n 如上所定义。

3. 权利要求 1 的聚合物，其中所述重复单元由以下结构的官能取代的多环烯烃和羟基取代的多环烯烃衍生：



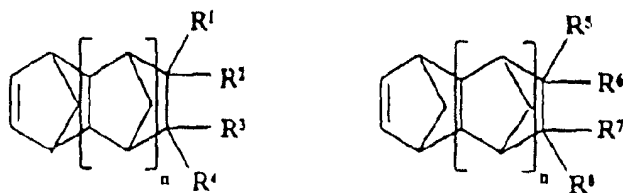
其中 R^1 至 R^8 如上所定义; n 和 m 独立地为 0、1、2、3 或 4; 和 a 和 b 代表所述聚合物主链中无规重复单元数。

4. 一种主要由一或多种官能取代的多环烯烃单独或与一或多种烃基取代的多环烯烃组合形成的重复单元组成的分子量高于 10,000 (M_n) 的多环加聚物, 其中所述官能取代的多环烯烃和所述烃基取代的多环烯烃由下式表示:

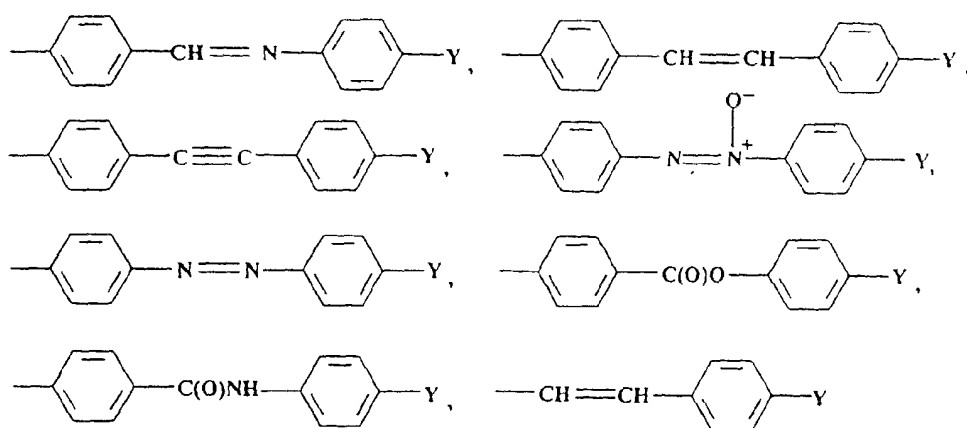


其中加入所述聚合物中的 50-95mol%wt 所述官能取代的多环烯烃由内异构体聚合, 和其中 n 为 0 或 1; m 为 0 至 10; R^1 至 R^3 独立地代表氢; 选自线性 and 支链 (C_1 - C_{20}) 烷基的烃基; (C_6 - C_{12}) 芳基; R^1 和 R^2 合在一起代表 (C_1 - C_{10}) 亚烷基; 和 Q 为选自 $-OH$ 、 $-C(O)-OH$ 、 $-C(O)OR''$ 、 $-OR''$ 、 $-OC(O)OR''$ 、 $-C(O)R''$ 、 $-O-(CH_2)_n-OH$ 、 $-OR''$ 和 $-O-C(O)-R''$ 的官能取代基, 其中 R'' 为线性或支链的 (C_1 - C_{10}) 烷基; R^5 至 R^8 独立地代表氢、线性和支链 (C_1 - C_{20}) 烷基; (C_2 - C_{20}) 链烯基; R^5 和 R^6 或 R^7 和 R^8 之任一可合起来形成 (C_1 - C_{10}) 亚烷基; R^5 和 R^8 可与与之相连的环碳原子合起来形成 4 至 12 个碳原子的饱和或不饱和环基。

5. 一种主要由一或多种官能取代的多环烯烃单独或与一或多种烃基取代的多环烯烃组合形成的重复单元组成的多环加聚物, 由除苯乙烯、乙烯基醚和共轭二烯之外有在相邻碳原子之间的末端烯属双键的化合物衍生的烯烃部分封端, 所述相邻碳原子至少之一有两个氢原子与之相连, 和其中由所述链转移剂衍生的部分仅位于所述聚合物的一端, 其中所述官能取代的多环烯烃和所述烃基取代的多环烯烃由下式表示:

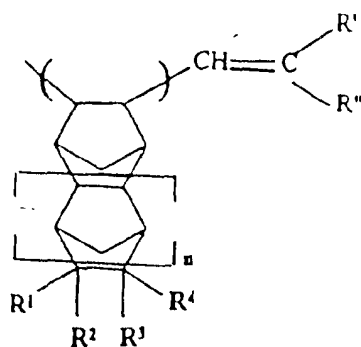


其中 R^1 至 R^4 独立地代表氢; 选自线性和支链 (C_1 - C_{20}) 烷基、(C_6 - C_{12}) 芳基的烃基; 或选自 $-(CH_2)_m-OH$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)-OH$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_m-OR''$ 、 $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)R''$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$ 、 $-(CH_2)_mOR''$ 的官能取代基, 其中 m 独立地为 0 至 10, 和 R'' 代表线性或支链的 (C_1 - C_{10}) 烷基或基团:

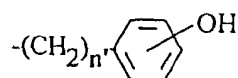
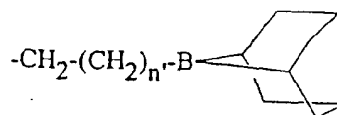
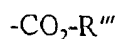
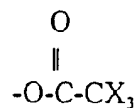
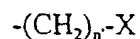
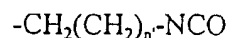
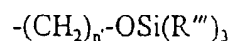
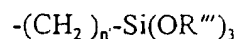
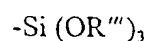
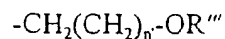


其中 Y 为氢、 C_zH_{2z+1} 、 $C_zH_{2z+1}O$ 或 $C_nH_{2z+1}OC(O)$ 、或 $-CN$, 其中 z 为 1 至 12 的整数; R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 合起来形成 (C_1 - C_{10}) 亚烷基; R^1 和 R^4 可与与之相连的环碳原子合起来形成酞或二羧酰亚胺基; 其中 R^1 至 R^4 至少之一必须是官能取代基; R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 独立地代表氢、线性和支链 (C_1 - C_{20}) 烷基、烃基取代和未取代的 (C_3 - C_{12}) 环烷基、(C_6 - C_{40}) 芳基、(C_7 - C_{15}) 芳烷基、(C_3 - C_{20}) 炔基、线性和支链 (C_3 - C_{20}) 链烯基、或乙烯基; R^5 和 R^6 或 R^7 和 R^8 之任一可合起来形成 (C_1 - C_{10}) 亚烷基; R^5 和 R^8 与与之相连的两个环碳原子合在一起时可代表含 4 至 12 个碳原子的饱和及不饱和环基或含 6 至 17 个碳原子的芳环; 和 n 为 0、1、2、3 或 4。

6. 权利要求 5 的聚合物, 其中所述重复单元由以下结构的官能取代的多环烯烃衍生:

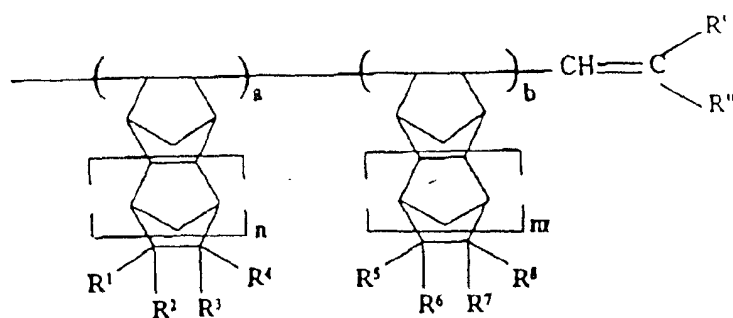


其中 R^1 至 R^4 和 n 如上所定义, 和 R' 和 R'' 独立地代表氢、支链或无支链的 (C_1 - C_{40}) 烷基、支链或无支链的 (C_2 - C_{40}) 链烯基、卤素或以下基团:



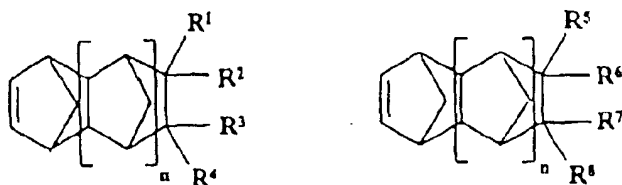
其中 R''' 为支链或无支链的 (C_1 - C_{10}) 烷基、或无支链的 (C_3 - C_{90}) 链烯基、取代或未取代的 (C_6 - C_{15}) 芳基、和卤素, 其中所述取代基如存在则选自支链或无支链的 (C_1 - C_{10}) 烷基或卤代烷基, X 为氯、氟、溴或碘, 和 n' 为 0 至 20。

7. 权利要求 5 的聚合物, 其中所述重复单元由以下结构的官能取代的多环烯烃和烃基取代的多环烯烃衍生:



其中 R^1 至 R^8 和 R' 和 R'' 如上所定义； n 和 m 独立地为 0、1、2、3 或 4；
和 a 和 b 代表所述聚合物主链中无规重复单元数。

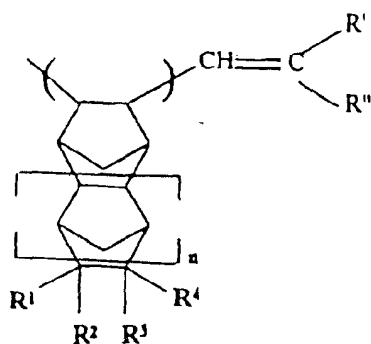
8. 一种主要由一或多种官能取代的多环烯烃单独或与一或多种烃基取代的多环烯烃组合形成的 4 至 50 个相连的重复单元组成的多环加成低聚物，由除苯乙烯、乙烯基醚和共轭二烯之外有在相邻碳原子之间的末端烯属双键的化合物衍生的烯烃部分封端，所述相邻碳原子至少之一有两个氢原子与之相连，和其中由所述链转移剂衍生的部分仅位于所述聚合物的一端，其中所述官能取代的多环烯烃和所述烃基取代的多环烯烃由下式表示：



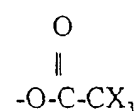
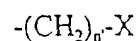
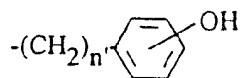
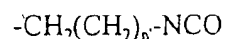
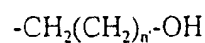
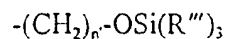
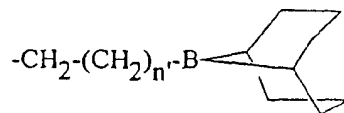
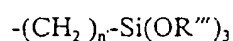
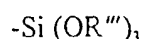
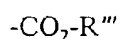
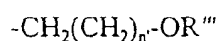
其中 R^1 至 R^4 独立地代表氢；选自线性和支链 (C_1 - C_{20}) 烷基、(C_6 - C_{12}) 芳基的烃基；或选自 $-(CH_2)_m-OH$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)-OH$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_m-OR''$ 、 $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)R''$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$ 、 $-(CH_2)_mOR''$ 、 $-(CH_2)_m-OC(O)R''$ 的官能取代基，其中 m 独立地为 0 至 10，和 R'' 代表线性或支链的 (C_1 - C_{10}) 烷基； R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 合起来形成 (C_1 - C_{10}) 亚烷基； R^1 和 R^4 可与与之相连的环碳原子合起来形成马来酸酐或二羧酰亚胺基；其中 R^1 至 R^4 至少之一必须是官能取代基； R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 独立地代表氢、线性和支链 (C_1 - C_{20}) 烷基、烃基取代和未取代的 (C_5 - C_{12}) 环烷基、(C_6 - C_{40}) 芳基、(C_7 - C_{15}) 芳烷基、(C_3 - C_{20}) 炔基、线性和支链 (C_3 - C_{20}) 链烯基、

或乙烯基； R^5 和 R^6 或 R^7 和 R^8 之任一可合起来形成 (C_1-C_{10}) 亚烷基； R^5 和 R^8 与与之相连的两个环碳原子合在一起时可代表含4至12个碳原子的饱和及不饱和环基或含6至17个碳原子的芳环；和 n 为0、1、2、3或4。

9. 权利要求8的低聚物，其中所述重复单元由以下结构的官能取代的多环烯烃衍生：



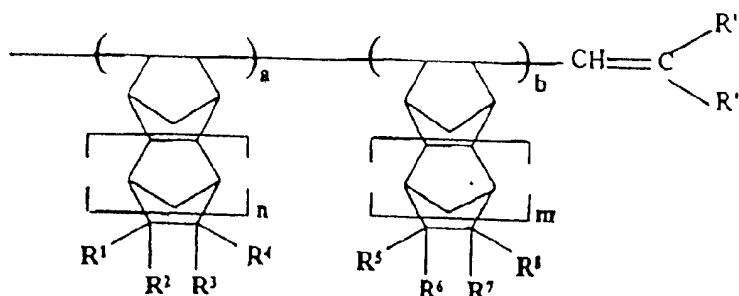
其中 R^1 至 R^4 和 n 如上所定义，和 R' 和 R'' 独立地代表氢、支链或无支链的 (C_1-C_{40}) 烷基、支链或无支链的 (C_2-C_{40}) 链烯基、卤素或以下基团：



其中 R''' 为支链或无支链的 (C_1-C_{10}) 烷基、或无支链的 (C_3-C_{90}) 链烯

基、取代或未取代的 (C_6-C_{15}) 芳基、和卤素, 其中所述取代基如存在则选自支链或无支链的 (C_1-C_{10}) 烷基或卤代烷基, X 为氯、氟、溴或碘, 和 n' 为 0 至 20.

10. 权利要求 9 的低聚物, 其中所述重复单元由以下结构的官能取代的多环烯烃和烃基取代的多环烯烃衍生:



其中 R^1 至 R^8 和 R' 和 R'' 如上所定义; n 和 m 独立地为 0、1、2、3 或 4; 和 a 和 b 代表所述聚合物主链中无规重复单元数。

11. 权利要求 5 或 8 的聚合物, 其中所述末端烯烃部分由选自有 2 至 30 个碳原子的 α -烯烃、异丁烯、1,7-辛二烯和 1,6-辛二烯的化合物衍生。

12. 权利要求 11 的聚合物, 其中所述末端烯烃部分选自乙烯、丙烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-癸烯和 1-十二碳烯。

13. 一种形成多环加聚物的反应混合物, 包括一或多种官能取代的多环烯烃单体, 可选地与一或多种烃基取代的多环烯烃单体组合, 其中在所述反应混合物中所述官能取代的多环烯烃的 50-95mol%wt 以内异构体形式存在, 和加入所述聚合物中的 50-95mol%wt 官能重复单元由所述内异构体聚合; 一种溶剂; 和一种单组分催化剂体系, 所述催化剂体系选自下式所示的催化剂:



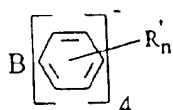
其中 L 代表含有 1、2 或 3 个 π -键的配位体; X 代表含有 1 个 σ -键和 0 至 3 个 π -键的配位体; n 为 0、1 或 2 和 m 为 0 或 1, 其中 n 和 m 不能同时为 0, 当 m 为 0 时, a 为 2, 当 m 为 1 时, a 为 1; 和 CA 为弱配合的抗衡阴离子。

14. 权利要求 13 的反应混合物, 其中 L 选自 (C₂-C₁₂) 单烯烃、(C₄-C₁₂) 线性和环二烯烃、(C₆-C₂₀) 芳香化合物。

15. 权利要求 14 的反应混合物, 其中 L 选自 2, 3-二甲基-2-丁烯、环辛二烯、降冰片二烯、和二苯并 COD。

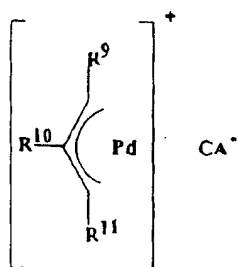
16. 权利要求 13 的反应混合物, 其中 X 选自线性或支链 (C₁-C₁₀) 烷基; 未取代和取代的非环、单环、和多环 (C₃-C₂₀) 链烯基, 其中所述取代基选自线性和支链 (C₁-C₂₀) 烷氧基、(C₆-C₁₅) 芳氧基或卤素。

17. 权利要求 13 的反应混合物, 其中所述弱配合的抗衡阴离子选自 BF₄⁻、PF₆⁻、AlF₃O₃SCF₃⁻、SbF₆⁻、SbF₅SO₃F⁻、AsF₆⁻、全氟乙酸根 (CF₃CO₂⁻)、全氟丙酸根 (C₂F₅CO₂⁻)、全氟丁酸根 (CF₃CF₂CF₂CO₂⁻)、高氯酸根 (ClO₄⁻ · H₂O)、对甲苯磺酸根 (p-CH₃C₆H₄SO₃⁻) 和下式所代表的四苯硼酸根:



其中 R' 独立地代表氢、氟和三氟甲基, 和 n 为 1 至 5。

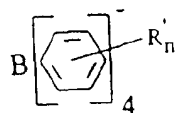
18. 权利要求 13 的反应混合物, 其中所述单组分催化剂体系选自下式所示的催化剂:



其中 R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 独立地为氢, 支链或无支链的 (C₁-C₅) 烷基; (C₆-C₁₄) 芳基; (C₇-C₁₀) 芳烷基; -COOR¹³; -(CH₂)_nOR¹³; Cl⁺; 和 (C₅-C₆) 环脂基, R¹³ 为 (C₁-C₅) 烷基; 和 n 为 1 至 5; R⁹、R¹⁰ 和 R¹¹ 之任意二个可连在一起形成 (C₅-C₂₀) 的碳环或杂环; 和其中 CA 代表弱配合的抗衡阴离子。

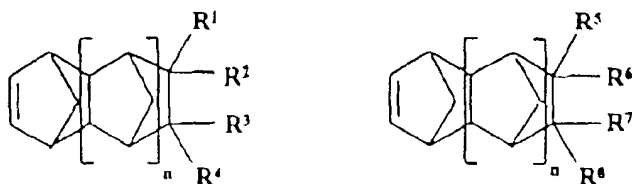
19. 权利要求 18 的反应混合物, 其中所述弱配合的抗衡阴离子选自

BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{AlF}_3\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ 、 SbF_6^- 、 $\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}^-$ 、 AsF_6^- 、全氟乙酸根 (CF_3CO_2^-)、全氟丙酸根 ($\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2^-$)、全氟丁酸根 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2^-$)、高氯酸根 ($\text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$)、对甲苯磺酸根 ($\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$) 和下式所代表的四苯硼酸根:

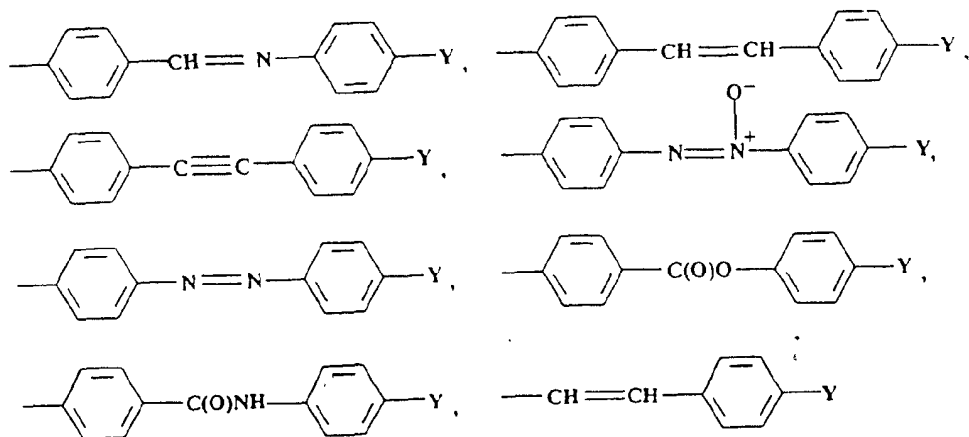


其中 R' 独立地代表氢、氟和三氟甲基, 和 n 为 1 至 5。

20. 权利要求 13、14、15、16、17、18、和 19 的反应混合物, 其中所述多环烯烃单体选自下式所示化合物:



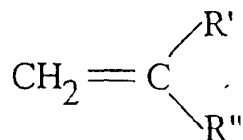
其中 R^1 至 R^4 独立地代表氢; 选自线性和支链 (C_1 - C_{20}) 烷基、(C_6 - C_{12}) 芳基的烃基; 或选自 $-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})\text{OR}''$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{OR}''$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{OC}(\text{O})\text{OR}''$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}(\text{O})\text{R}''$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_m\text{OR}''$ 的官能取代基, 其中 m 独立地为 0 至 10, 和 R'' 代表线性或支链的 (C_1 - C_{10}) 烷基或基团:



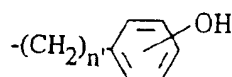
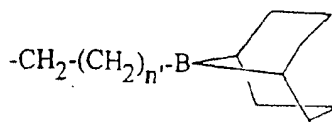
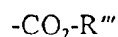
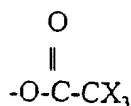
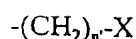
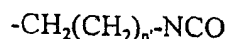
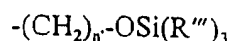
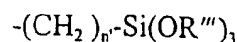
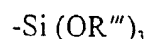
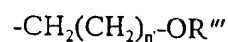
其中 Y 为 C_zH_{2z+1} 、 $C_zH_{2z+1}O$ 或 $C_nH_{2z+1}OC(O)$ 、或 $-CN$ ，其中 z 为 1 至 12 的整数； R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 合起来形成 (C_1-C_{10}) 亚烷基； R^1 和 R^4 可与与之相连的环碳原子合起来形成酞或二羧酰亚胺基；其中 R^1 至 R^4 至少之一必须是官能取代基； R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 独立地代表氢、线性和支链 (C_1-C_{20}) 烷基、烃基取代和未取代的 (C_5-C_{12}) 环烷基、 (C_6-C_{40}) 芳基、 (C_7-C_{15}) 芳烷基、 (C_3-C_{20}) 炔基、线性和支链 (C_3-C_{20}) 链烯基、或乙烯基； R^5 和 R^6 或 R^7 和 R^8 之任一可合起来形成 (C_1-C_{10}) 亚烷基； R^5 和 R^8 与与之相连的两个环碳原子合在一起时可代表含 4 至 12 个碳原子的饱和及不饱和环基或含 6 至 17 个碳原子的芳环；和 n 为 0、1、2、3 或 4。

21. 权利要求 20 的反应混合物，其中所述多环烯烃单体选自 5-羟-2-降冰片烯、5-羟甲基-2-降冰片烯、5-甲氧基-2-降冰片烯、5-叔丁氧基羰基-2-降冰片烯、5-甲氧基-羰基-2-降冰片烯、5-羧基-2-降冰片烯、5-羧甲基-2-降冰片烯、5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的正戊酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的苯基肉桂酸酯；N-苯基降冰片二甲酰亚胺、和 5-降冰片烯-2, 3-二羧酸酐；2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯、5-苯基-2-降冰片烯、5-萘基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、二羟二环戊二烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、四环十二碳二烯、二甲基四环十二碳烯、乙基四环十二碳烯、亚乙基四环十二碳烯、苯基四环十二碳烯、和环戊二烯的三聚物。

22. 权利要求 13 和 18 的反应混合物，还包括一种链转移剂，选自下式所示化合物：



其中 R' 和 R'' 独立地代表氢、支链或无支链的 (C_1-C_{40}) 烷基、支链或无支链的 (C_2-C_{40}) 链烯基、卤素或以下基团：



其中 R''' 为支链或无支链的 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、或无支链的 $(\text{C}_3-\text{C}_{90})$ 链烯基、取代或未取代的 $(\text{C}_6-\text{C}_{15})$ 芳基、和卤素，其中所述取代基如存在则选自支链或无支链的 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基或卤代烷基， X 为氯、氟、溴或碘，和 n' 为 0 至 20。

23. 权利要求 22 的反应混合物，其中所述链转移剂为选自有 2 至 30 个碳原子的 α -烯烃、异丁烯、1,7-辛二烯和 1,6-辛二烯的化合物。

24. 权利要求 23 的聚合物，其中所述末端烯烃部分选自乙烯、丙烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-癸烯和 1-十二碳烯。

25. 一种形成多环加聚物的反应混合物，包括一或多种官能取代的多环烯烃单体，可选地与一或多种烷基取代的多环烯烃单体组合，其中在所述反应混合物中所述官能取代的多环烯烃的 50-95mol%wt 以内异构体形式存在，和加入所述聚合物中的 50-95mol%wt 官能重复单元由所述内异构体聚合；一种溶剂；和一种多组分催化剂体系，所述催化剂体系包括：

钪金属离子源，与以下之一或之二组合：

(i) 有机铝化合物；

(ii) 选自路易斯酸、强布朗斯台德酸、卤代化合物、选自脂族和环脂族二烯烃的供电子化合物、及其混合物的第三组分。

26. 权利要求 25 的反应混合物，其中所述路易斯酸选自 $\text{BF}_3 \cdot \text{醚合物}$ 、

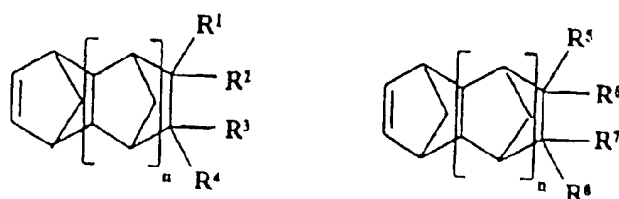
TiCl₄、SbF₅、BCl₃、B(OCH₂CH₃)₃、三(全氟苯基)硼; 所述强布朗斯台德酸选自HSbF₆、HPF₆、CF₃CO₂H、FSO₃H·SbF₅、H₂C(SO₂CF₃)₂、CF₃SO₃H、和对甲苯磺酸; 所述卤代化合物选自六氯丙酮、六氟丙酮、3-丁酸-2, 2, 3, 4, 4-五氯丁基酯、六氟戊二酸、六氟异丙醇、和氯醚; 其中所述供电子化合物选自脂族和环脂族二烯烃、膦和亚磷酸盐, 及其混合物。

27. 权利要求 25 的反应混合物, 其中所述有机铝化合物选自三烷基铝、卤化二烷基铝、二卤化单烷基铝、和倍半卤化烷基铝; 及其混合物。

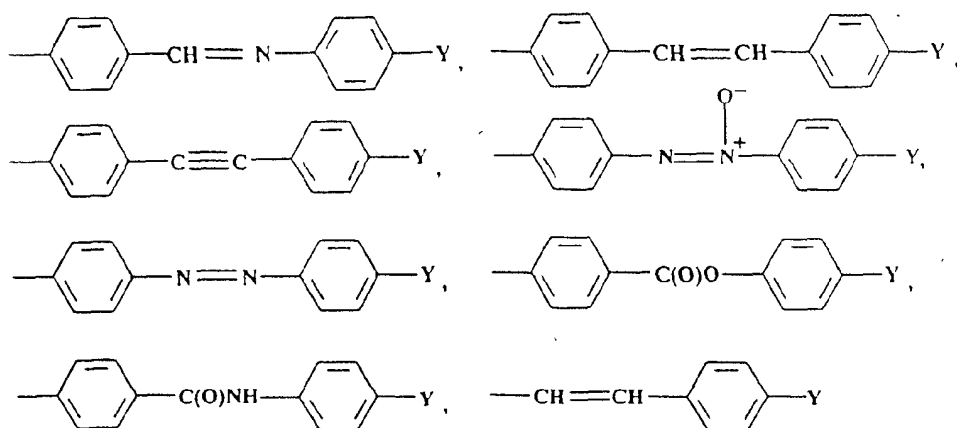
28. 权利要求 25 的反应混合物, 其中所述钯金属化合物包括与一或多个选自单齿、双齿和多齿离子或中性配位体的部分键合的钯金属离子, 及其混合物。

29. 权利要求 28 的反应混合物, 其中所述钯金属化合物选自乙基己酸钯, 反式-PdCl₂(PPh₃)₂, 二(三氟乙酸)钯(II), 二(乙酰丙酮)钯(II), 2-乙基己酸钯(II), Pd(乙酸)₂(PPh₃)₂, 溴化钯(II), 氯化钯(II), 碘化钯(II), 氧化钯(II), 四氟硼酸一乙腈·三(三苯基膦)合钯(II), 四氟硼酸四(乙腈)合钯(II), 二氯·二乙腈合钯(II), 二氯·二(三苯基膦)合钯(II), 二氯·二苯腈合钯(II), 乙酰丙酮钯, 二氯化二(乙腈)合钯, 二氯化二(二甲亚砜)合钯。

30. 权利要求 25、26、27、28 和 29 的反应混合物, 其中所述多环烯烃单体选自下式所示化合物:



其中 R¹ 至 R⁴ 独立地代表氢; 选自线性和支链 (C₁-C₂₀) 烷基、(C₆-C₁₂) 芳基的烃基; 或选自 -(CH₂)_m-OH、-(CH₂)_m-C(O)-OH、-(CH₂)_m-C(O)OR''、-(CH₂)_m-OR''、-(CH₂)_m-OC(O)OR''、-(CH₂)_m-C(O)R''、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_n-OH、-(CH₂)_mOR'' 的官能取代基, 其中 m 独立地为 0 至 10, 和 R'' 代表线性或支链的 (C₁-C₁₀) 烷基或基团:

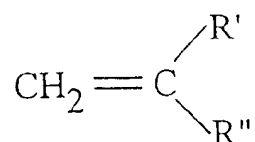


其中 Y 为 C_zH_{2z+1} 、 $C_zH_{2z+1}O$ 或 $C_nH_{2z+1}OC(O)$ 、或 $-CN$ ，其中 z 为 1 至 12 的整数； R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 合起来形成 (C_1-C_{10}) 亚烷基； R^1 和 R^4 可与与之相连的环碳原子合起来形成酞或二羧酰亚胺基；其中 R^1 至 R^4 至少之一必须是官能取代基； R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 独立地代表氢、线性和支链 (C_1-C_{20}) 烷基、烃基取代和未取代的 (C_5-C_{12}) 环烷基、 (C_6-C_{40}) 芳基、 (C_7-C_{15}) 芳烷基、 (C_3-C_{20}) 炔基、线性和支链 (C_3-C_{20}) 链烯基、或乙烯基； R^5 和 R^6 或 R^7 和 R^8 之任一可合起来形成 (C_1-C_{10}) 亚烷基； R^5 和 R^8 与与之相连的两个环碳原子合在一起时可代表含 4 至 12 个碳原子的饱和或不饱和环基或含 6 至 17 个碳原子的芳环；和 n 为 0、1、2、3 或 4。

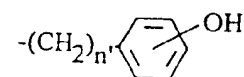
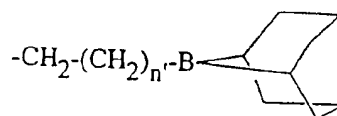
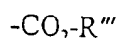
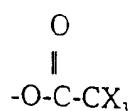
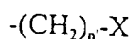
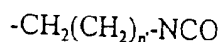
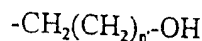
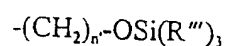
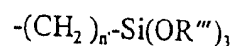
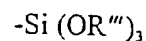
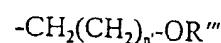
31. 权利要求 30 的反应混合物，其中所述多环烯烃单体选自 5-羟-2-降冰片烯、5-羟甲基-2-降冰片烯、5-甲氧基-2-降冰片烯、5-叔丁氧基羰基-2-降冰片烯、5-甲氧基-羰基-2-降冰片烯、5-羧基-2-降冰片烯、5-羧甲基-2-降冰片烯、5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的正戊酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的苯基肉桂酸酯；N-苯基降冰片二甲酰亚胺、和 5-降冰片烯-2, 3-二羧酸酐；2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯、5-苯基-2-降冰片烯、5-萘基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、二氢二环戊二烯、四环十二碳烯、甲基四

环十二碳烯、四环十二碳二烯、二甲基四环十二碳烯、乙基四环十二碳烯、亚乙基四环十二碳烯、苯基四环十二碳烯、和环戊二烯的三聚物。

32. 权利要求 25、26、27、28、29、和 31 的反应混合物，还包括一种链转移剂，选自下式所示化合物：



其中 R' 和 R'' 独立地代表氢、支链或无支链的 (C₁-C₄₀) 烷基、支链或无支链的 (C₂-C₄₀) 链烯基、卤素或以下基团：



其中 R''' 为支链或无支链的 (C₁-C₁₀) 烷基、或无支链的 (C₃-C₉₀) 链烯基、取代或未取代的 (C₆-C₁₅) 芳基、和卤素，其中所述取代基如存在则选自支链或无支链的 (C₁-C₁₀) 烷基或卤代烷基，X 为氯、氟、溴或碘，和 n' 为 0 至 20。

33. 权利要求 32 的反应混合物，其中所述链转移剂为选自有 2 至 30 个碳原子的 α-烯烃、异丁烯、1,7-辛二烯和 1,6-辛二烯的化合物。

34. 权利要求 33 的反应混合物，其中所述末端烯烃部分选自乙烯、丙烯、

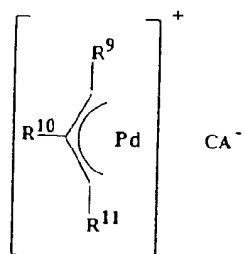
4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-癸烯和1-十二碳烯。

35. 一种聚合多环加聚物的方法, 所述多环加聚物主要由一或多种官能取代的多环烯烃单独或与一或多种烷基取代的多环烯烃组合形成的重复单元组成, 其中所述聚合物中的 50-95mol%wt 所述官能重复单元由内异构体聚合, 所述方法包括在单组分催化剂体系存在下聚合一或多种官能取代的多环烯烃单体, 可选地与一或多种烷基取代的多环烯烃单体组合, 其中所述反应混合物中的 50-95mol%wt 所述官能取代的多环烯烃以内异构体形式存在, 所述催化剂体系选自下式所示的化合物:



其中 L 代表含有 1、2 或 3 个 π -键的配位体; X 代表含有 1 个 σ -键和 0 至 3 个 π -键的配位体; n 为 0、1 或 2 和 m 为 0 或 1, 其中 n 和 m 不能同时为 0, 当 m 为 0 时, a 为 2, 当 m 为 1 时, a 为 1; 和 CA 为弱配合的抗衡阴离子。

36. 权利要求 35 的方法, 其中所述单组分催化剂由下式所示:



其中 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地为氢, 支链或无支链的 (C_1-C_5) 烷基; (C_6-C_{14}) 芳基; (C_7-C_{10}) 芳烷基; $-COOR^{13}$; $-(CH_2)_nOR^{13}$; Cl; 和 (C_5-C_6) 环脂基, R^{13} 为 (C_1-C_5) 烷基; 和 n 为 1 至 5; R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 之任意二个可连在一起形成 (C_5-C_{20}) 的碳环或杂环; 和其中 CA 代表弱配合的抗衡阴离子。

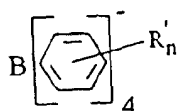
37. 权利要求 35 或 36 的方法, 其中 L 选自 (C_2-C_{12}) 单烯烃、 (C_4-C_{12}) 线性和环二烯烃、 (C_6-C_{20}) 芳香化合物。

38. 权利要求 37 的方法, 其中 L 选自 2,3-二甲基-2-丁烯、环辛二烯、降冰片二烯、和二苯并环辛二烯。

39. 权利要求 35 或 36 的方法, 其中 X 选自线性或支链 (C_1-C_{10}) 烷基;

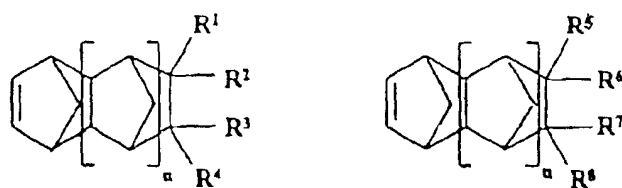
未取代和取代的非环、单环、和多环 (C_3-C_{20}) 链烯基, 其中所述取代基选自线性和支链 (C_1-C_{20}) 烷氧基、(C_6-C_{15}) 芳氧基或卤素。

40. 权利要求 35 或 36 的方法, 其中所述弱配合的抗衡阴离子选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $AlF_3O_3SCF_3^-$ 、 SbF_6^- 、 $SbF_5SO_3F^-$ 、 AsF_6^- 、全氟乙酸根 ($CF_3CO_2^-$)、全氟丙酸根 ($C_2F_5CO_2^-$)、全氟丁酸根 ($CF_3CF_2CF_2CO_2^-$)、高氯酸根 ($ClO_4^- \cdot H_2O$)、对甲苯磺酸根 ($p-CH_3C_6H_4SO_3^-$) 和下式所代表的四苯硼酸根:

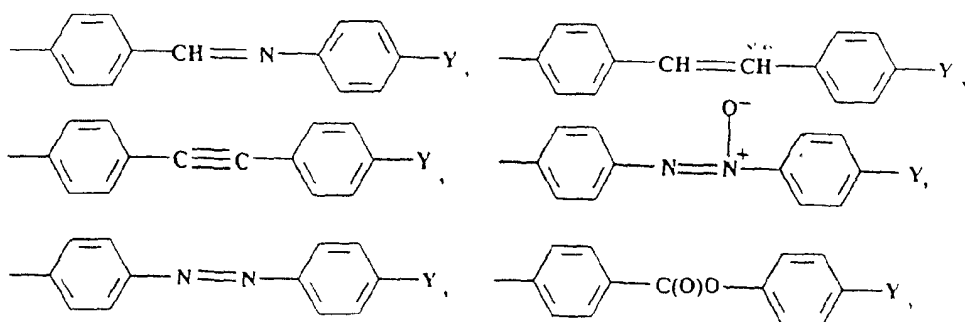


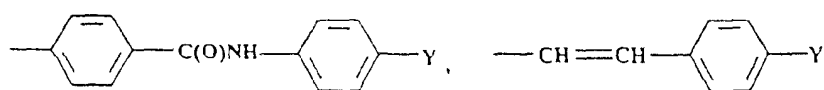
其中 R 独立地代表氢、氟和三氟甲基, 和 n 为 1 至 5。

41. 权利要求 40 的方法, 其中所述官能取代的多环烯烃和所述烃基取代的多环烯烃由下式表示:



其中 R^1 至 R^4 独立地代表氢; 选自线性和支链 (C_1-C_{20}) 烷基、(C_6-C_{12}) 芳基的烃基; 或选自 $-(CH_2)_m-OH$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)-OH$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_m-OR''$ 、 $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)R''$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$ 、 $-(CH_2)_mOR''$ 的官能取代基, 其中 m 独立地为 0 至 10, 和 R'' 代表线性或支链的 (C_1-C_{10}) 烷基或基团:

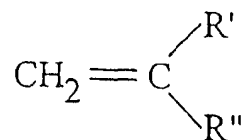




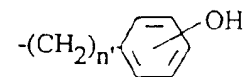
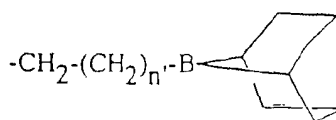
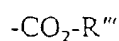
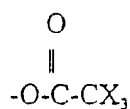
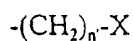
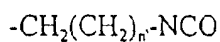
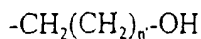
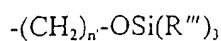
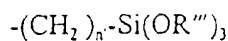
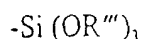
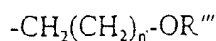
其中 Y 为氢、 C_2H_{2z+1} 、 $C_2H_{2z+1}O$ 、 $C_nH_{2z+1}OC(O)$ 、或 $-CN$ ，其中 z 为 1 至 12 的整数； R^1 和 R^2 可合起来形成 (C_1-C_{10}) 亚烷基； R^1 和 R^4 可与与之相连的环碳原子合起来形成酞或二羧酰亚胺基；其中 R^1 至 R^4 至少之一必须是官能取代基。

42. 权利要求 41 的方法，其中所述官能取代的和烃基取代的多环烯烃选自 5-羟-2-降冰片烯、5-羟甲基-2-降冰片烯、5-甲氧基-2-降冰片烯、5-叔丁氧基羰基-2-降冰片烯、5-甲氧基-羰基-2-降冰片烯、5-羧基-2-降冰片烯、5-羧甲基-2-降冰片烯、5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的正戊酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的苯基肉桂酸酯；N-苯基降冰片二甲酰亚胺、和 5-降冰片烯-2, 3-二羧酸酐；2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯、5-苯基-2-降冰片烯、5-萘基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、二氢二环戊二烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、四环十二碳二烯、二甲基四环十二碳烯、乙基四环十二碳烯、亚乙基四环十二碳烯、苯基四环十二碳烯、和环戊二烯的三聚物。

43. 权利要求 35、36 和 41 任一项的方法，其中所述方法还在链转移剂存在下进行，所述链转移剂选自下式所示的化合物：



其中 R' 和 R'' 独立地代表氢、支链或无支链的 (C_1-C_{40}) 烷基、支链或无支链的 (C_2-C_{40}) 链烯基、卤素或以下基团：



其中 R''' 为支链或无支链的 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基、或无支链的 $(\text{C}_3-\text{C}_{90})$ 链烯基、取代或未取代的 $(\text{C}_6-\text{C}_{15})$ 芳基、和卤素，其中所述取代基如存在则选自支链或无支链的 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 烷基或卤代烷基， X 为氯、氟、溴或碘，和 n' 为 0 至 20。

44. 权利要求 43 的方法，其中所述链转移剂为选自有 2 至 30 个碳原子的 α -烯烃、异丁烯、1,7-辛二烯和 1,6-辛二烯的化合物。

45. 权利要求 44 的方法，其中所述末端烯烃部分选自乙烯、丙烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-癸烯和 1-十二碳烯。

含有官能取代基的多环烯烃的加聚物

发明领域

本发明一般地涉及由官能取代的降冰片烯型单体衍生的多环加聚物及其制备方法。更具体地，本发明涉及在含有钪金属离子源的单或多组分催化剂体系存在下制备的官能取代的加聚物。本发明的官能取代的或官能降冰片烯型单体可任选地在链转移剂存在下聚合。

发明背景

没有任何主链内不饱和的直接连接多环重复单元的高分子量多环加聚物，从其固有的热氧化稳定性和高玻璃化转变温度分布的观点出发是希望的。聚（二环[2.2.1]-2-庚烯）（通常称为聚降冰片烯）是这些聚合物中最简单的。该聚合物由二环[2.2.1]-2-庚烯（即降冰片烯）在过渡金属催化剂存在下衍生得到。

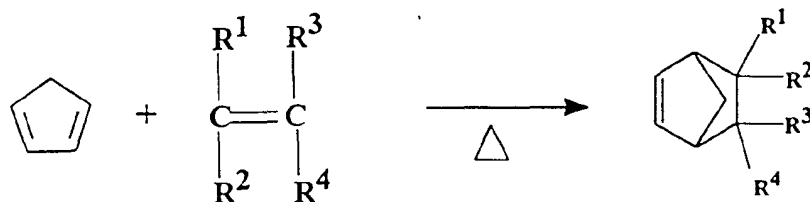
EPA 0 445 755 A2 (755) 目的是提供一种能够催化取代和未取代的降冰片烯单体及环结构高于降冰片烯的取代和未取代的多环单体如 1, 4, 5, 8-二甲桥-1, 4, 4a, 5, 8, 8a-八氢化萘（常称为四环十二碳烯）的加成聚合的过渡金属催化剂体系。所述取代基可以是烃基或含有卤素、氧、或氮原子的官能基。所公开的含氧和氮的基团选自烷氧基、苯氧基、烷氧基羰基、烷基氨基、和氰基取代基。虽然在 755 专利中提出了各种官能取代的降冰片烯型单体，但应注意到在说明书中未举出任何相应官能化多环聚合物的实例。唯一列举的聚合物实施方案是由降冰片烯在含有过渡金属组分和铝氧烷组分的双组分催化剂体系存在下聚合衍生出的聚降冰片烯。

以前利用过渡金属催化加成聚合官能降冰片烯型单体的努力均产生低分子量的聚合物。例如，在 US3, 330, 815 (815) 中，利用钪金属催化聚合官能降冰片烯型单体的努力产生低分子量的聚合物，如其中公开的实施例所证明的。由 815 专利所公开的催化剂体系未制备出高于 10,000M_w 的分子量。

聚合物合成中的目标仍包括有极性官能基的单体的聚合。将官能取代基加入烃聚合物主链中是改良聚合物化学和物理性质的适用方法。然而,已知含有官能取代基的聚合物难以制备,因为官能基有使催化剂中毒的倾向。官能取代基上的自由电子对(例如,特别是氮和氧原子)与活性催化位配合而使催化剂失活。因此,催化剂的活性降低而抑制单体的聚合。

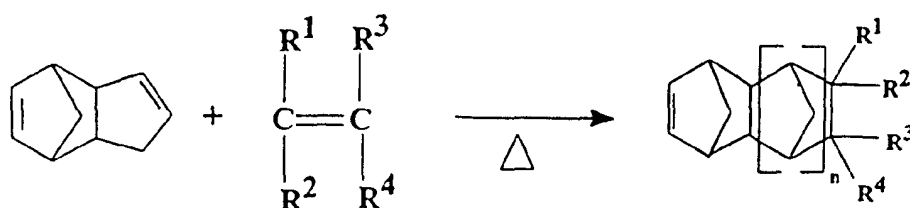
除上述聚合官能降冰片烯型单体的固有困难之外,单体上取代基的立构构型在单体转化成聚合物中起重要作用。Breuning 和 Risse 已报道了在过渡金属催化剂存在下聚合时酯官能化降冰片烯的外异构体的聚合速率产生明显高于相应内异构体的聚合物产率,大分子化学 (Makromol. Chem.) 193, 2915-2927 (1992)。虽然已表明官能降冰片烯的过渡金属催化工艺对外异构体的选择性,但内异构体一般更有经济价值。

制备官能降冰片烯单体的经济以至有利的路线依靠第尔斯-阿德尔反应,其中环戊二烯 (CPD) 或取代的 CPD 与适用的亲二烯体在升温下反应生成官能取代的降冰片烯加合物,一般由以下反应过程表示:



其中 R¹ 和 R⁴ 独立地代表氢、烃基和极性官能基,和 R¹ 至 R⁴ 至少之一为极性官能基。

其它降冰片烯型加合物可通过二环戊二烯 (DCPD) 在适用的亲二烯体存在下热解制备。该反应这样进行: DCPD 先热解成 CPD, 然后 CPD 和亲二烯体经第尔斯-阿德尔加成得到加合物, 如下所示:



其中 R^1 至 R^4 如上所定义, 和 n 代表二环重复单元数。

上述第尔斯-阿德尔加成反应有立体选择性, 一般以较大比例形成内异构体加合物。已知过渡金属加成催化剂利于取代的降冰片烯型单体的外异构体的插入和官能取代基有使活性催化位中毒的倾向, 所以现有的催化体系在聚合这些单体至高转化率和高分子量方面无效是不令人吃惊的。

因此需要能够催化官能降冰片烯型单体的加成聚合至高转化率和高分子量而不受官能基团和/或立体异构抑制的过渡金属催化剂体系。

发明概述

因此, 本发明的一般目的是提供由官能取代的降冰片烯型单体(官能 NB-型单体)衍生的有多环重复单元的官能取代的降冰片烯型(NB-型)加聚物。

本发明的另一目的是提供一种分子量高于 10,000 (M_n) 的官能取代的 NB-型加聚物。

本发明的再一目的是提供一种提高在单或多组分催化剂体系存在下形成的官能取代的 NB-型聚合物的分子量的方法。

本发明的再另一目的是提供一种抗官能基失活的催化体系。

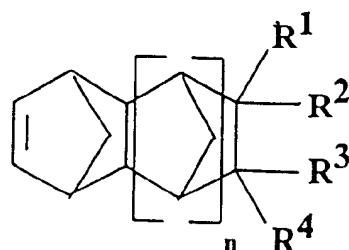
本发明的还另一目的是聚合官能取代的 NB-型单体的内异构加合物至高分子量和高转化率。

本发明的还另一目的是提供有由链转移剂衍生的端基的官能取代的 NB-型加聚物, 所述链转移剂含有非苯乙烯、非乙烯基醚的末端烯属双键, 除其末端之外所述链转移剂未引入所述聚合物链中, 和其中所述双键被保护。

本发明的这些和其它目的这样实现: 聚合一种反应混合物形成官能取代的 NB-型聚合物, 所述反应混合物包括至少一种官能 NB 型单体、一种溶剂、一种包含钪离子源的单或多组分催化剂体系、和可选地一种链转移剂(CTA), 所述链转移剂选自除苯乙烯、乙烯基醚和共轭二烯之外在相邻碳原子之间有末端烯属双键且所述相邻碳原子至少之一连有两个氢原子的化合物。

本说明书中所用术语降冰片烯型单体或 NB-型单体意指包括降冰片烯及

其任何较高环的衍生物，只要所述单体含有至少一个降冰片烯部分。本说明书中所用术语官能取代的降冰片烯型单体或官能 NB-型单体意指如以下结构式所示的含有至少一个含氧和/或氮原子的官能取代基的 NB 型单体：

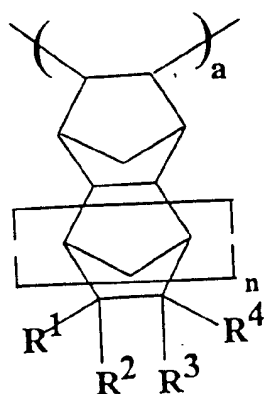


I

其中 R^1 至 R^4 独立地代表氢、烃基、和含氧和/或氮原子的官能基， R^1 至 R^4 至少之一选自所述官能基，和 n 为 0、1、2、3、或 4。本发明的官能 NB 型单体将在后面的发明详述中进一步详细描述。

由本发明的 NB 型单体衍生的结构重复单元借助由所述双键衍生的键（即 2，3-键）插入聚合物主链中。所述重复单元直接相互连接，在所述重复单元之间没有任何中间键。所述聚合物主链无不饱和性。

由此可见，含有由这些官能 NB-型单体衍生的重复单元（即二环亚庚基、四环亚十二烷基、六环亚十七烷基等）的加聚物可如下表示：



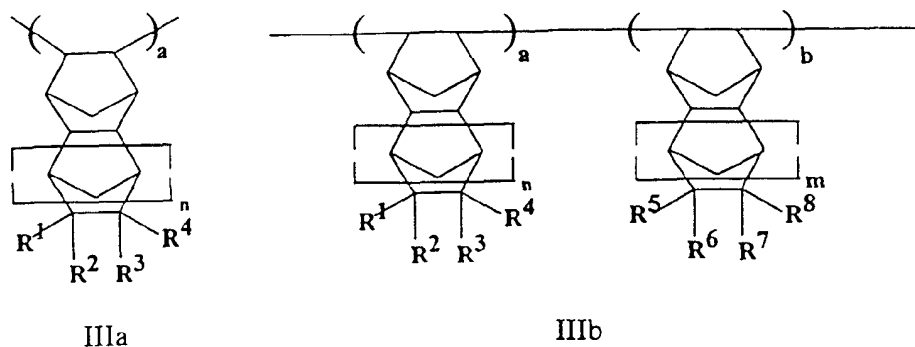
II

其中 R^1 至 R^4 和 n 如上所定义，和 a 代表聚合物主链中重复单元的数量。

本发明涉及由官能 NB-型单体衍生的均聚物和共聚物，和由官能 NB-型

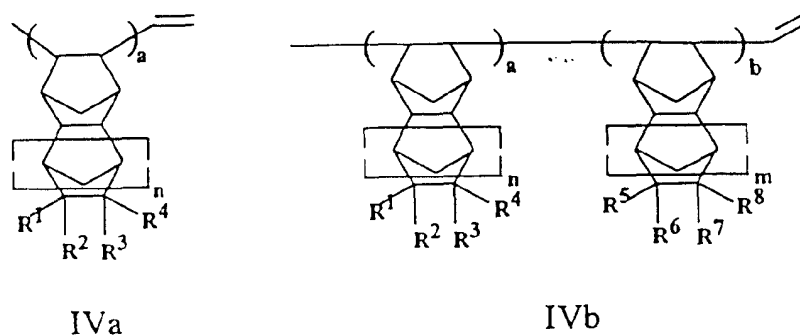
单体和烃基取代的 NB-型单体（即不含官能取代基的单体）衍生的共聚物。

由官能 NB-型单体衍生的聚合物和官能 NB-型单体与烃基取代的 NB-型单体组合衍生的聚合物可表示如下：



其中 R¹ 至 R⁴ 如上所定义，m 和 n 独立地代表 0、1、2、3、或 4；R⁵ 至 R⁸ 独立地代表氢和烃基；和 a 和 b 独立地代表聚合物中存在的重复单元数。

一般以式 II 和 III 描述的官能 NB-型聚合物任选地可用烯属端基封端，如以下结构所示：



其中 R¹ 至 R⁸、m、n、a 和 b 如上所定义。本领域技术人员很容易理解，如果重复单元“a”在增长聚合物链的末端插入，则式 IV 的端烯基（在此具体实施中由乙烯衍生）可与重复单元“a”相连。

所述烯属端基由链转移剂衍生，所述链转移剂选自除苯乙烯、乙烯基醚

和共轭二烯之外在相邻碳原子之间有末端烯属双键的化合物，其中所述相邻碳原子至少之一连有两个氢原子。因此，所述加聚物可由除苯乙烯、乙烯基醚和共轭二烯之外有在相邻碳原子之间的末端烯属双键的化合物衍生的烯烃部分封端，所述相邻碳原子至少之一有两个氢原子与之相连，和其中由所述链转移剂衍生的部分仅位于所述聚合物的一端。末端烯属双键意指有 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})_2$ 的烯烃，其中 R 独立地代表氢、烷基、或如后面发明详述中所定义的基团。

所产生的官能 NB-型聚合物可被热成型、压塑、吹塑、加压模塑、由溶液铸塑、溶剂处理、和烧结、和/或挤塑、注塑真空成型和成纤成各种形态和形式。最终应用包括汽车和运输应用如照明设备、窗用玻璃、机罩零部件、车身仪表板、缓冲器、和隔板等；医药应用如流体输送装置等；电气和电子应用如计算机外壳、绝缘体等；建筑应用如窗用玻璃、和涂层等；仪表板和装饰物；消费品如家用器皿；微波设备；包装；工业零部件；和光学元件。通过挤出聚合物也可形成任意长度和横截面的板、管和其它形式。由于可控制聚合物的分子量，这种形式可适于用作从液体中分离气体的膜装置，如渗透汽化膜；或用于分离有不同分子量的液体如毫微过滤或反渗透膜。此外，本发明的官能 NB-型聚合物可与含有与 NB-型重复单元上的官能基团共反应的侧基的常规化合物和聚合物反应。这些官能化聚合物可用于可水溶胀的应用中、作为离聚物、粘合应用及用于其它聚合物体系的增容剂。

发明详述

上述聚合物体系由反应混合物聚合，所述反应混合物包括一种官能 NB-型单体或一种官能 NB-型单体和一种烷基取代的 NB-型单体、一种溶剂、和一种含有钯离子源的催化剂体系、和可选地一种链转移剂。所述催化剂体系可以是预形成的单组分钯基催化剂或多组分钯基催化剂。

单组分催化剂体系

本发明的单组分催化剂体系包括钯阳离子配合物和弱配合的抗衡阴离子，如下式所示：



阳离子配合物 抗衡阴离子

其中 L 代表含有 1、2 或 3 个 π -键配位体；X 代表含有 1 个 σ -键和 0 至 3 个 π -键的配位体；n 为 0、1 或 2 和 m 为 0 或 1，其中 n 和 m 不能同时为 0，当 m 为 0 时，a 为 2，当 m 为 1 时，a 为 1；和 CA 为弱配合的抗衡阴离子。

短语“弱配合的抗衡阴离子”意指仅微弱地与阳离子配合从而留有足够被中性路易斯碱置换的不稳定性的阴离子。更具体地，该短语意指在本发明催化剂体系中起稳定阴离子的作用时不将阴离子取代基或其片段转换成阳离子从而形成中性产物的阴离子。所述抗衡阴离子是不氧化、不还原、不亲核和相对惰性的。

L 是与所述钪阳离子配合物弱配合的中性配位体。换言之，该配位体相对惰性，易被增长的聚合物链中插入的单体从所述阳离子配合物中置换出。适用的含 π -键配位体包括(C_2 - C_{12})单烯烃(例如2, 3-二甲基-2-丁烯)、二烯烃(C_4 - C_{12})(例如降冰片二烯)和(C_6 - C_{20})芳香部分。优选地，配位体L是整合的二齿环(C_6 - C_{12})二烯，例如环辛二烯(COD)或二苯并COD，或芳香化合物如苯、甲苯、或1, 3, 5-三甲基苯。

配位体X选自(i)为阳离子配合物中的钪提供单个金属-碳 σ -键(无 π -键)的部分或(ii)为阳离子配合物中的钪提供单个金属-碳 σ -键和1至3个 π -键的部分。具体实施时(i)部分通过单个金属-碳 σ -键而无 π -键与钪键联。在此实施方案下定义的代表性配位体包括(C_1 - C_{10})烷基部分，选自甲基、乙基、线性和支链的部分如丙基、丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基，和(C_7 - C_{15})芳烷基如苄基。此实施方案中(ii)一般如上所定义，所述阳离子有通过单个金属-碳 σ -键、也通过至少1个但不多于3个 π -键与钪直接键合的烃基。该烃基意指能够通过提供金属-碳 σ -键和1至3个烯 π -键(可以是共轭或非共轭的)而稳定钪金属阳离子配合物的基团。代表性的烃基是(C_3 - C_{20})链烯基，其可以是非环、单环或多环状的，并可被线性和支链的(C_1 - C_{20})烷氧基、(C_6 - C_{15})芳氧基或卤基(如Cl和F)取代。

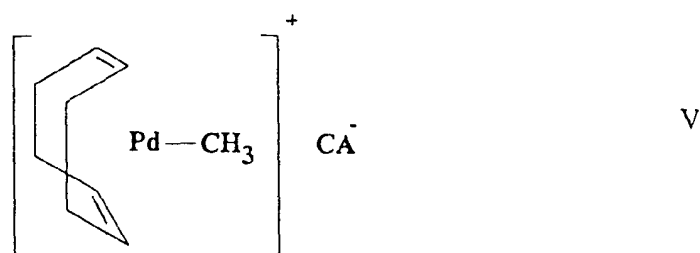
优选X为单烯丙基配位体或其正规形式，其提供 σ -键和 π -键；或与该金属形成至少一个烯属 π -键、由与每个烯属碳原子间隔至少两个碳-碳单键的远侧碳原子与该金属形成一个 σ -键的化合物(实施方案iii)。

本领域技术人员显而易见：当配位体L或X不存在(即n或m为零)时，进行反应中所用的溶剂将使所述钪阳离子配合物形成弱配合物。代表性的溶剂包括但不限于卤代烃如四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1, 2-二氯乙烷和芳香溶剂如苯、甲苯、1, 3, 5-三甲基苯、氯苯和硝基苯等。后面将

更详细地论述适合的溶剂。

本发明单组分催化剂体系的钯阳离子配合物的所选实施方案示于下文。

结构 V 说明实施方案(i)，其中配位体 X 为通过单个金属-碳 σ -键与钯金属键合的甲基，和配位体 L 为通过两个烯 π -键与钯金属弱配合的 COD。

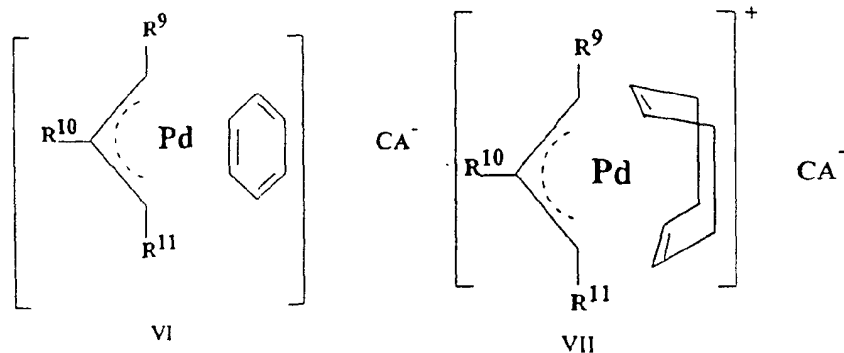


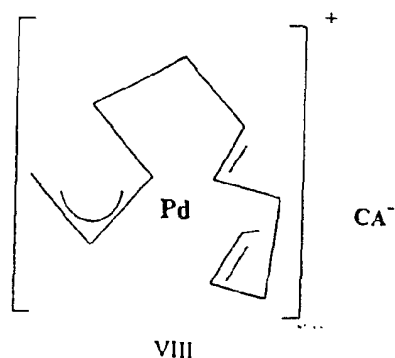
结构 VI、VII 和 VIII 说明实施方案(ii)的各种实例，其中 X 为通过单个金属-碳 σ -键和至少一个但不多于三个 π -键与钯金属键合的烯丙基。

在结构 VI 中，不存在 L，但提供三个 π -键的芳基与钯金属弱配合；X 为与钯形成单个金属-碳 σ -键和烯属 π -键的烯丙基。

在结构 VII 中，L 为 COD，X 为与钯形成一个金属-碳 σ -键和一个烯属 π -键的烯丙基。

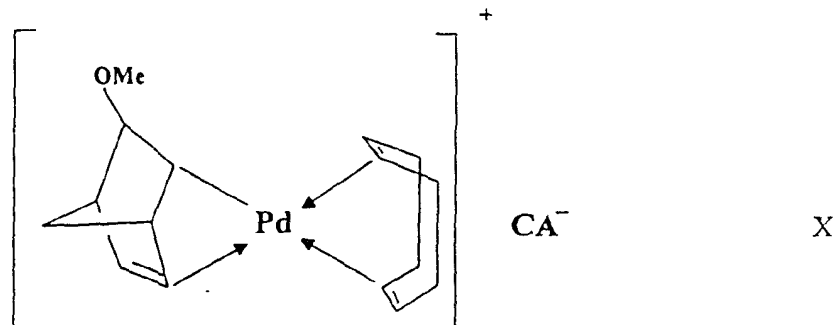
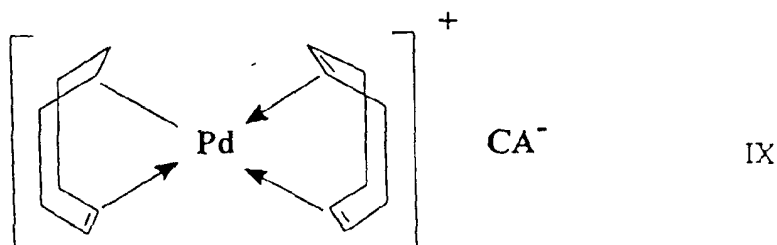
结构 VIII 说明一种实施方案，其中配位体 X 为与钯形成 σ -金属-碳 σ -键、一个共轭 π -键和两个其它 π -键的不饱和烃基；L 不存在。





取代基 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 将在后面详述。

结构 IX 和 X 说明实施方案 (iii) 的实例，其中 L 为 COD 和 X 为与钯金属形成至少一个烯属 π -键并由与每个烯属碳原子间隔至少两个碳-碳单键的远侧碳原子与该金属形成一个 σ -键的配位体。

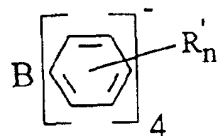


上述钯阳离子配合物涉及弱配合或非配合的抗衡阴离子 CA^- ，其是相对惰性、不亲核的，而形成在反应溶剂中有必要溶解度的阳离子配合物。阴离子设计的关键是要求其易变，而在最终催化剂形式中对于与阳离子钯配合物反应是稳定和惰性的，并要求其使所述单组分催化剂溶解于本发明的溶剂。对于与水或布朗斯台德酸反应是稳定的且没有位于阴离子外部的酸性质子的阴离子（即不与强酸或碱反应的阴离子配合物）具有有资格作为本催化剂体系中稳定阴离子所需的稳定性。对于最大不稳定性是重要的阴离子性能包括总尺寸、形状（即大曲率半径）、和亲核性。

一般地，适用的阴离子可以是使催化剂可溶解于所选溶剂中并有以下特

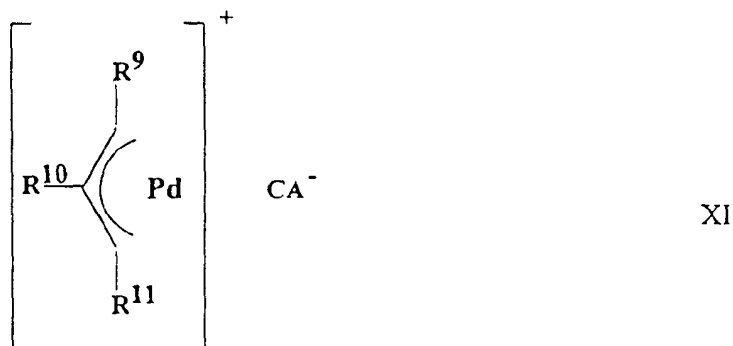
性的任何稳定的阴离子: (1) 该阴离子应与上述路易斯酸、布朗斯台德酸、可还原的路易斯酸、质子化路易斯碱、铊和银阳离子形成稳定的盐;
(2) 该阴离子上的负电荷应不位于阴离子的骨架上或位于阴离子的芯内;
(3) 该阴离子的亲核性相对较差; 和 (4) 该阴离子不应是强还原或氧化剂。

满足上述限制的阴离子可选自 Ga、Al 或 B 的四氟化物阴离子; P、Sb 或 As 的六氟化物阴离子; 全氟-乙酸根、丙酸根和丁酸根, 水合高氯酸根; 甲苯磺酸根、和三氟甲基磺酸根; 和取代的四苯硼酸根, 其中苯环被氟或三氟甲基部分取代。所选抗衡阴离子的例子包括 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{AlF}_3\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ 、 SbF_6^- 、 $\text{SbF}_5\text{SO}_3\text{F}^-$ 、 AsF_6^- 、三氟乙酸根 (CF_3CO_2^-)、五氟丙酸根 ($\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2^-$)、七氟丁酸根 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2^-$)、高氯酸根 ($\text{ClO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$)、对甲苯磺酸根 ($\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$) 和下式所代表的四苯硼酸根:



其中 R'_n 独立地代表氢、氟和三氟甲基, 和 n 为 1 至 5。

下式代表本发明优选的单组分催化剂:

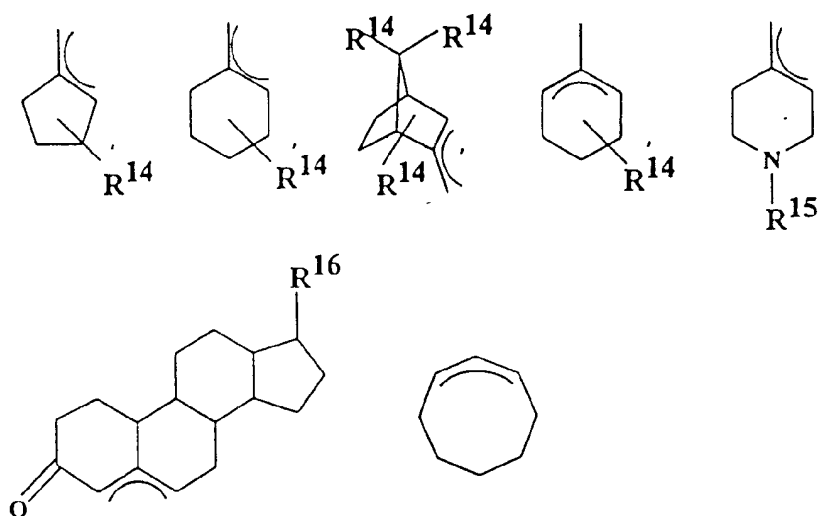


该催化剂含与抗衡阴离子弱配合的 π -烯丙基钯配合物。该阳离子配合物的烯丙基由含有烯丙基官能团的化合物提供, 该官能团通过单个碳-钯 σ -键和一个烯属 π -键与钯键合。意外地, 已发现其中阳离子配合物的钯金属除

所述烯丙基官能团外无配位体 (即 $L_n=0$) 的这些单组分催化剂, 对官能 NB-型单体的聚合表现出极好的活性。如上所述, 将理解反应稀释剂使这些催化剂成溶剂化物, 可认为稀释剂是阳离子配合物中钪金属的非常弱的配位体。

上面结构 VI、VII 和 XI 中提出的烯丙基上的取代基 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 独立地为氢, 支链或无支链的 (C_1-C_5) 烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基和叔丁基, (C_6-C_{14}) 芳基如苯基和萘基, (C_7-C_{10}) 芳烷基如苄基、 $-COOR^{13}$ 、 $-(CH_2)_nOR^{13}$ 、Cl 和 (C_5-C_6) 环脂基, 其中 R^{13} 为 (C_1-C_5) 烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和异丁基, 和 n 为 1 至 5。

可选地, R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 中任意两个可合在一起形成环或多环结构。该环结构可以是碳环或杂环。优选 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 中任意两个由碳原子连在一起形成 5 至 20 原子的环。代表性的杂原子包括氮、硫和羰基。有烯丙基官能团的环基的说明性例子是以下结构:



其中 R^{14} 为氢、线性或支链的 (C_1-C_5) 烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和戊基, R^{15} 为甲基羰基, 和 R^{16} 为线性或支链的 (C_1-C_{20}) 烷基。抗衡阴离子 CA^- 如上所定义。

π -烯丙基金属配合物的其它例子见 R. G. Guy and B. L. Shaw, 无机化学及放射化学进展 (Advances in Inorganic Chemistry and

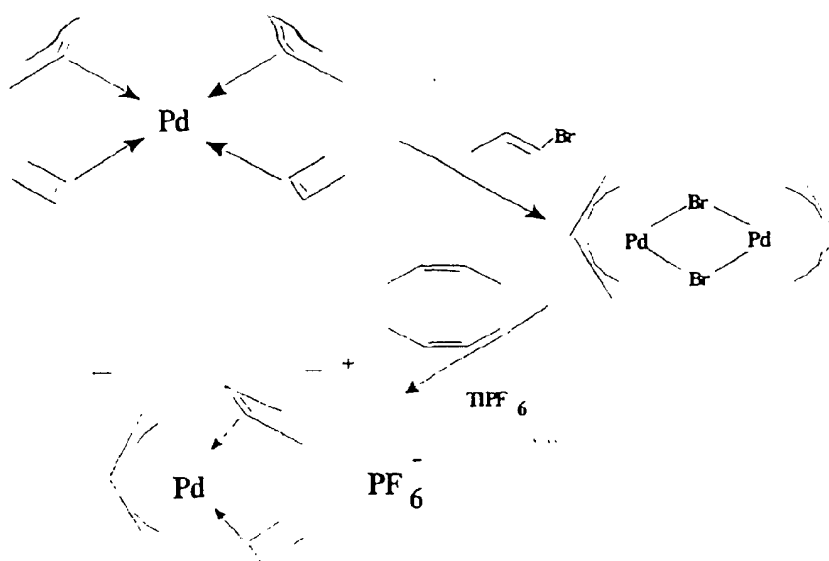
Radiochemistry), Vol. 4, Academic Press Inc., New York, 1962; J. Birmingham, E. de Boer, M. L. H. Green, R. B. King, R. Köster, P. L. I. Nagy, G. N. Schrauzer, 有机金属化学进展 (Advances in Organometallic Chemistry), Vol. 2, Academic Press Inc., New York, 1964; W. T. Dent, R. Long and A. J. Wilkinson, 化学会志 (J. Chem. Soc.), (1964) 1585; 和 H. C. Volger, Rec. Trav. Chim. Pay Bas, 88 (1969) 225; 这些文献均引入供参考。

本发明的单组分催化剂可这样制备: 使成配合物的卤化钯组分与为随后形成的钯阳离子配合物提供抗衡阴离子的盐化合。成配合物的卤化钯组分、提供抗衡阴离子的盐、和可选的含 π -键的组分(如 COD)在能使形成的单组分催化剂成溶剂化物的溶剂中化合。所用溶剂优选与反应介质所选溶剂相同。该催化剂可在溶剂中预形成, 或者可在反应介质中就地形成。

适用的提供抗衡阴离子的盐是能提供上述抗衡阴离子的任何盐。例如, 钠、锂、钾、银、铯和铷盐, 其中阴离子选自前面定义的抗衡阴离子(CA^-)。提供抗衡阴离子的盐的说明性例子包括 $TlPF_6$ 、 $AgPF_6$ 、 $AgSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 NH_4PF_6 、 $KAsF_6$ 、 $AgC_2F_5CO_2$ 、 $AgBF_4$ 、 $AgCF_3CO_2$ 、 $AgClO_4 \cdot H_2O$ 、 $AgAsF_6$ 、 $AgCF_3CF_2CF_2CO_2$ 、 $AgC_2F_5CO_2$ 和



具体的催化剂 [烯丙基-Pd-COD] $^+PF_6^-$ 这样预形成: 首先形成中性 Pd [COD] $_2$ 配合物, 使该配合物与烯丙基溴反应生成配合物的卤化钯组分, 即双(溴化烯丙基合钯), 然后用提供抗衡阴离子的盐-即 $TlPF_6$ 形式的卤化物提取剂使之裂解。反应次序如下:



分裂时，仅留下一个 COD 配位体，其通过两个 π -键与钯键合。烯丙基官能团通过一个金属-碳 σ -键和一个 π -键与钯键合。

为制备上面结构 XI 所代表的优选的 π -烯丙基钯/抗衡阴离子单组分催化剂，使氯化烯丙基钯与所要的提供抗衡阴离子的盐（优选抗衡阴离子的银盐）在适合的溶剂中化合。氯离子配位体作为氯化银（AgCl）沉淀从溶液中滤出而脱离烯丙基钯配合物。烯丙基钯阳离子配合物/抗衡阴离子单组分催化剂留在溶液中。该钯金属除所述烯丙基官能团外无任何配位体。

多组分催化剂体系

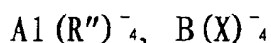
本发明多组分催化剂体系的实施方案包括钯金属离子源，有机铝化合物和第三组分中之一或二者。

钯金属离子源选自含钯化合物。对于含钯化合物没有限制，只要它提供有催化活性的钯金属离子源。优选地，该钯化合物溶于反应介质，或可使之溶于反应介质。

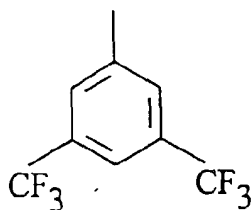
钯化合物包括与钯金属键合的离子和/或中性配位体。离子和中性配位体可选自各种单齿、双齿或多齿部分及其组合。

可与钯金属键合形成钯化合物的离子配位体的代表性例子是阴离子配位体，选自卤离子如氯、溴、碘或氟离子；拟卤离子如氰离子、氰酸根、硫氰酸根、氢负离子；阴碳离子如支链和无支链（C₁-C₄₀）烷基阴离子、苯基阴离子；环戊二烯基阴离子； π -烯丙基类； β -二羰基化合物的烯醇化物（enolates）如乙酰丙酮阴离子、2，4-戊二酸根和卤代乙酰丙酮阴离子如 1，1，1，5，5，5-六氟-2，4-戊二酸根、1，1，1-三氟-2，

4-戊二酸根; 碳的酸性氧化物的阴离子如羧酸根和卤代羧酸根(如乙酸根、2-乙基己酸根、新癸酸根、三氟乙酸根等)和氮的氧化物阴离子(如硝酸根、亚硝酸根等)、铋的氧化物阴离子(如铋酸根等)、铝的氧化物阴离子(如铝酸根等)、硅的氧化物阴离子(如硅酸根等)、磷的氧化物阴离子(如磷酸根、亚磷酸根、膦等)、硫的氧化物阴离子(如硫酸根如 triflate、对甲苯磺酸根、亚硫酸根等); 内镨盐; 酰胺; 酰亚胺; 氧化物; 磷化物; 硫化物; (C₆-C₂₄) 芳醚、(C₁-C₂₀) 醇盐、氢氧化物、羟(C₁-C₂₀) 烷基; 儿茶酚; 草酸根; 螯合醇盐和芳醚。钡化合物还可含有络阴离子如 PF₆⁻、AlF₃O₃SCF₃⁻、SbF₆⁻和下式所代表的化合物:



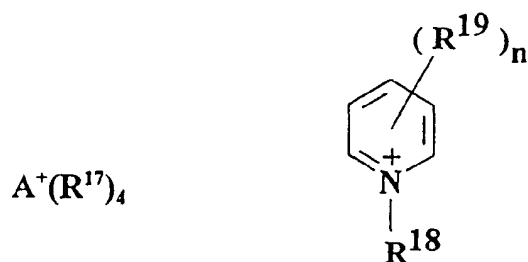
其中 R'' 和 X 独立地代表选自 Cl、F、I 和 Br 的卤原子, 或取代或未取代的烃基。烃基的代表性例子是 (C₁-C₂₅) 烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、及其异构形式; (C₂-C₂₅) 链烯基如乙烯基、烯丙基、巴豆基、丁烯基、戊烯基、己烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基、二十五碳烯基、及其异构形式。(C₆-C₂₅) 芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等; (C₇-C₂₅) 芳烷基如苄基、苯乙基、苯丙基、苯丁基、苯己基、萘辛基(naphthoctyl)等; (C₃-C₈) 环烷基如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、2-降冰片基(2-norbornyl)、2-降冰片烯基(2-norbornenyl)等。除以上定义之外, X 代表以下基:



术语取代烃基意指如上所定义的烃基, 其中一或多个氢被卤原子如 Cl、

F、Br 和 I（例如在全氟苯基中）；羟基；氨基；烷基；硝基；巯基等取代。

钇化合物还可含有阳离子如下式所代表的有机铵、有机铷、有机铯、和吡啶鎓化合物：



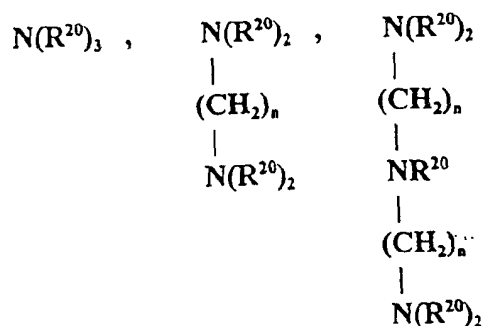
其中 A 代表氮、砷和磷，和 R^{17} 基可独立地选自氢、支链或无支链的（ C_1 - C_{20} ）烷基、支链或无支链的（ C_2 - C_{20} ）链烯基、和（ C_5 - C_{16} ）环烷基，如环戊基、环己基、环庚基、环辛基等。 R^{18} 和 R^{19} 独立地选自氢、支链和无支链的（ C_1 - C_{50} ）烷基、支链和无支链的（ C_2 - C_{50} ）链烯基、和如上所定义的（ C_5 - C_{16} ）环烷基；和 n 为 1 至 5，优选 n 为 1、2、或 3，最优选 n 为 1。 R^{19} 基优选连在吡啶环的 3、4 和 5 位。

应注意到增加 R^{17} 基中所含碳原子之总和可使过渡金属化合物在有机介质如有机溶剂和 NB-官能单体中的溶解度更高。优选地， R^{17} 基选自（ C_1 - C_{18} ）烷基，其中所有 R^{17} 基的碳原子数总和为 15 至 72，优选 25 至 48，更优选 21 至 42。 R^{18} 基优选选自支链和无支链（ C_1 - C_{50} ）烷基，更优选（ C_{10} - C_{40} ）烷基。 R^{19} 优选选自支链和无支链的（ C_1 - C_{40} ）烷基，更优选（ C_2 - C_{30} ）烷基。

有机铵阳离子的具体例子包括三（十二烷基）铵离子、甲基三辛基铵离子、三（十三烷基）铵离子和三辛基铵离子。有机铷和有机铯阳离子的具体例子包括三（十二烷基）铷和铯、甲基三辛基铷和铯、三（十三烷基）铷和铯、和三辛基铷和铯。具体的吡啶鎓阳离子包括二十烷基-4-（1-丁基苯基）吡啶鎓、二十二烷基-4-（13-二十五烷基）吡啶鎓、和二十烷基-4-（1-丁基苯基）吡啶鎓。

适用的可与钇过渡金属键合的中性配位体是烯烃类；乙炔类；一氧化碳；氧化氮，氮化合物如氨、烷基异氰化物、异氰酸烷基酯、异硫氰酸烷

基酯; 吡啶及吡啶衍生物 (例如 1, 10-菲咯啉、2, 2'-联吡啶), 1, 4-二烷基-1, 3-二氮丁二烯, 1, 4-二芳基-1, 3-二氮丁二烯, 下式所代表的胺:



其中 R^{20} 独立地为如前面所定义的烃基或取代的烃基, 和 n 为 2 至 10。尿素类; 腈类如乙腈、苄腈及其卤代衍生物; 有机醚类如二甘醇的二甲醚、二口恶烷、四氢呋喃、呋喃二烯丙基醚、二乙醚、环醚如二甘醇的环状低聚物; 有机硫化物如硫醚 (二乙基硫醚); 膦; 月第 膦如三芳基膦 (例如三苯膦), 三烷基膦 (例如三甲基、三乙基、三丙基、三二十五烷基及其卤代衍生物), 双 (二苯膦基) 乙烷, 双 (二苯膦基) 丙烷, 双 (二甲膦基) 丙烷, 双 (二苯膦基) 丁烷, (S) - (-) 2, 2'-双 (二苯膦基) -1, 1'-联萘, (R) - (+) -2, 2'-双 (二苯膦基) -1, 1'-联萘, 和双 (2-二苯膦基乙基) 苯膦; 氧化膦类, 卤化磷类; 下式所代表的亚磷酸酯:

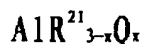


其中 R^{20} 独立地代表如前面所定义的烃基或取代的烃基; 卤氧化磷; 膦酸酯; phosphonites, 次膦酸酯类, 酮类; 亚砷类如 (C₁-C₂₀) 烷基亚砷; (C₆-C₂₀) 芳基亚砷, 和 (C₇-C₄₀) 烷芳基亚砷等。应知道上述中性配位体可用作可选的第三组分, 如后面所述。

适于用作钯离子源的钯金属化合物的例子包括: 乙基己酸钯, 反式-PdCl₂(PPh₃)₂, 二 (三氟乙酸) 钯 (II), 二 (乙酰丙酮) 钯 (II), 2-乙基己酸钯 (II), Pd (乙酸)₂(PPh₃)₂, 溴化钯 (II), 氯化钯 (II), 碘化钯 (II), 氧化钯 (II), 四氟硼酸一乙腈·三 (三苯基膦) 合钯 (II), 四氟硼酸四 (乙腈) 合钯 (II), 二氯·二乙腈合钯 (II),

二氯·二(三苯基膦)合钨(II), 二氯·二苯腈合钨(II), 乙酰丙酮钨, 二氯化二(乙腈)合钨, 二氯化二(二甲亚砜)合钨。

本发明多组分催化剂体系的有机铝组分由下式代表:



其中 R^{21} 独立地代表支链或无支链的 ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$) 烷基、($\text{C}_6\text{-C}_{24}$) 芳基、($\text{C}_7\text{-C}_{20}$) 芳烷基、($\text{C}_3\text{-C}_{10}$) 环烷基; Q 为选自氯、氟、溴、碘的卤化物或拟卤化物, 支链和无支链的 ($\text{C}_1\text{-C}_{20}$) 烷氧基, ($\text{C}_6\text{-C}_{24}$) 芳氧基; 和 x 为 0 至 2.5, 优选 0 至 2。

代表性的有机铝化合物包括三烷基铝如三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三-2-甲基丁基铝、三-3-甲基丁基铝、三-2-甲基戊基铝、三-3-甲基戊基铝、三-4-甲基戊基铝、三-2-甲基己基铝、三-3-甲基己基铝、三辛基铝、三-2-降冰片基铝等。

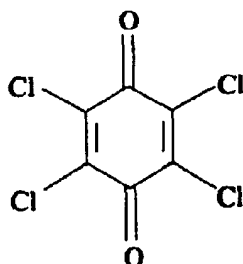
卤化二烷基铝如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二异丙基铝、氯化二异丁基铝等。

二卤化单烷基铝如二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二碘化乙基铝、二氯化丙基铝、二氯化异丙基铝、二氯化丁基铝、二氯化异丁基铝等。

倍半卤化烷基铝如倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化丙基铝、倍半氯化异丁基铝等。

在本发明的实施中, 由所述钨离子源所得的催化体系与选自有机铝化合物、第三组分化合物及其混合物的组分一起使用。

所述第三组分的例子是路易斯酸如 $\text{BF}_3 \cdot \text{乙醚}$ 、 TiCl_4 、 SbF_5 、三(全氟苯基)硼、 BCl_3 、 $\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$; 强布朗斯台德酸如六氟锑酸(HSbF_6)、 HPF_6 水合物、三氟乙酸($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$)、和 $\text{FSO}_3\text{H} \cdot \text{SbF}_5$ 、 $\text{H}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、和对甲苯磺酸; 卤代化合物如六氯丙酮、六氯丙酮、3-丁酸-2, 2, 3, 4, 4-五氯丁基酯、六氯戊二酸、六氯异丙醇、和氯醌, 即



电子给体如膦和亚磷酸盐, 和选自 (C_4 - C_{12}) 脂族和 (C_6 - C_{12}) 环脂族二烯烃如丁二烯、环辛二烯和降冰片二烯的烯属电子给体。

强布朗斯台德酸的酸性可通过测量它们的哈梅特酸度函数 H_0 计量。哈梅特酸度函数的定义见 F.A. Cotton and G. Wilkinson, 现代无机化学 (Advanced Inorganic Chemistry), Wiley-Interscience, 1988, p. 107。

如前所述, 中性配位体可用作有供电子性能的可选的第三组分。

在一种实施方案中, 所述多组分催化剂体系可通过以下方法制备, 该方法包括: 将催化剂组分—即钪金属化合物、有机铝化合物、和第三组分(如使用)一起在烃或卤代烃溶剂中混合, 然后将所述预混的催化剂体系混入包括至少一种官能 NB-型单体的反应介质中。或者, (假设使用可选的第三组分), 可将催化剂体系的任何两种在烃或卤代烃溶剂中预混, 然后加入反应介质中。剩余的催化剂组分可在预混组分加入反应介质中之前或之后加入反应介质中。

在另一实施方案中, 可将所有催化剂组分一起混合在反应介质中, 就地制备所述多组分催化剂体系。加入的次序不重要。

使用本发明单和多组分催化剂的反应在有机溶剂中进行, 所述有机溶剂应对催化剂体系无不利影响且是单体的溶剂。有机溶剂的例子是脂族(非极性)烃如丙烷、己烷、庚烷、辛烷和癸烷; 脂环族烃如环戊烷和环己烷; 芳香烃如苯、氯代苯、硝基苯、甲苯和二甲苯; 卤代(极性)烃如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1, 1-二氯乙烷、1, 2-二氯乙烷、1, 2-二氯乙烯、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲基丙烷、和 1-氯戊烷。在本发明的单组分催化剂体系中, 也可使用环己酮、乙酸乙酯。

基于许多因素选择反应溶剂, 包括催化剂的选择和是否需要按淤浆或溶液法聚合。对于本发明所述的大多数催化剂, 优选的溶剂是氯代烃如二氯甲烷和 1, 2-二氯乙烷及芳烃如氯苯和硝基苯, 单纯的烃是不优选的, 因为所得官能 NB-型单体的转化率较低。意外地, 本发明人发现某些催化剂体系, 最显著地是基于钪金属化合物和卤化烷基铝特别是二卤化单烷基铝(如

二氯化乙基铝)的多组分催化剂,在单纯的烃如庚烷和环己烷中运行时,也得到极好的结果(和高单体转化率)。

对于单和多组分催化剂,总单体与钪金属的摩尔比可为 20 : 1 至 100,000 : 1,优选 200 : 1 至 20,000 : 1,最优选 1,000 : 1 至 10,000 : 1。

在多组分催化剂体系中,铝金属与钪金属的摩尔比在小于或等于 100 : 1 的范围内,优选小于或等于 30 : 1,最优选小于或等于 20 : 1。

可选的第三组分与钪金属的摩尔比在 0.25 : 1 至 20 : 1 的范围内。用酸作为第三组分时,酸与钪金属的范围为小于或等于 4 : 1,优选小于或等于 2 : 1。

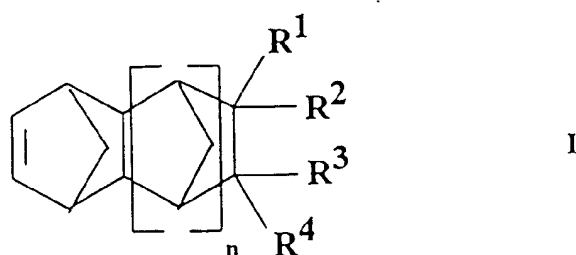
进行本发明聚合反应的温度典型地在 -100°C 至 120°C 的范围内,优选 -60°C 至 90°C ,最优选 -10°C 至 80°C 。

本发明的最佳温度取决于许多变量,主要是催化剂的选择和反应稀释剂的选择。因此,对于给定的聚合,将考虑这些变量由实验确定最佳温度。

为控制用本发明单或多组分催化剂体系进行的聚合反应速率,选择适合的单体/催化剂摩尔比,可冷却反应器使反应缓慢,并可在高沸点溶剂中进行反应。高沸点溶剂意指沸点高于聚合温度的溶剂。如果在压力反应容器中进行聚合反应,则不必考虑上述观点。

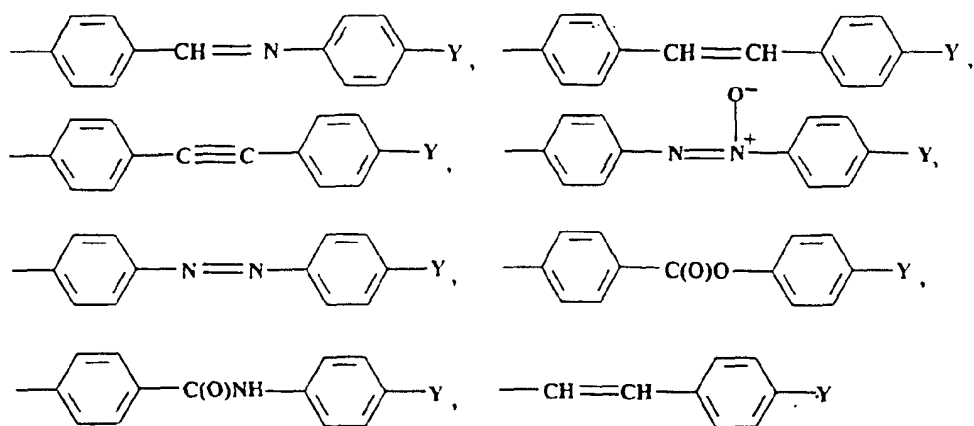
单体

适用于本发明的官能 NB-型单体由以下结构式表示:

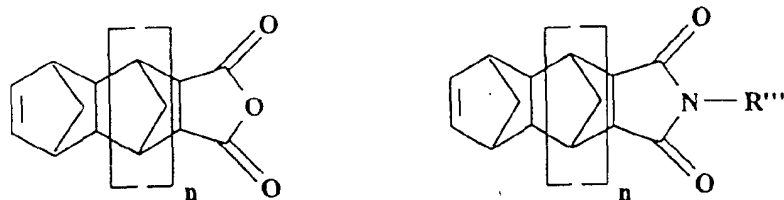


其中 R^1 至 R^4 独立地代表氢;选自线性和支链 (C_1 - C_{20}) 烷基、(C_6 - C_{12}) 芳基的烃基,或选自 $-(CH_2)_m-OH$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)-OH$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_m-OR''$ 、 $-(CH_2)_m-OC(O)R''$ 、 $-(CH_2)_m-OC(O)OR''$ 、 $-(CH_2)_m-C(O)R''$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-OH$ 、 $-(CH_2)_m-O-R''$ 的官能取代基,其中 m 独立地为 0 至 10 的整数,和

R''代表线性或支链的(C₁-C₁₀)烷基或基团:

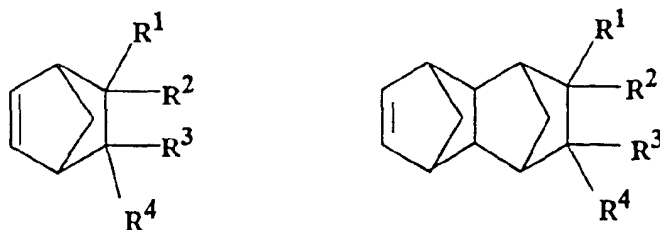


其中 Y 为氢、C₂H_{2z+1}、C₂H_{2z+1}O、C₂H_{2z+1}OC(O)、或-CN, 其中 z 为 1 至 12 的整数; R¹ 和 R² 或 R³ 和 R⁴ 之任一可结合起来形成 (C₁-C₁₀) 亚烷基 (如=CH₂、=CH-CH₃等), R¹ 和 R⁴ 可与与之相连的环碳原子结合起来形成酞或二羧酞亚胺基, 如以下结构所示:



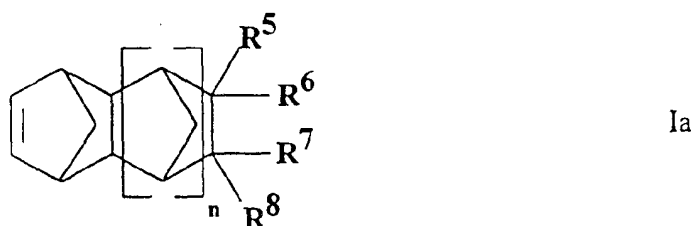
其中 n 如前所述, R''' 为线性和支链 (C₁-C₂₀) 烷基、(C₆-C₁₂) 芳基、(C₇-C₁₅) 芳烷基, 代表性的取代基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基癸基、苯基、和苄基。R¹ 至 R⁴ 至少之一必须是官能取代基。

在上面式 I 中, n 优选为 1 或 2, 如以下结构所示:



其中 R^1 至 R^4 如上所定义。优选的取代基包括羟基、羟烷基、烷氧基、烷氧基烷基、羧基、羧烷基、烷氧基羰基、烷基羧氧基、烷氧基羧氧基、烷基羰基、和以烷氧基羰基-、烷基羧氧基-、烷氧基羧氧基-、烷基羰基-、和羟烷氧基-基团封端的亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 或线性聚亚甲基 ($-(\text{CH}_2)_n-$) 部分。代表性的单体包括 5-羟-2-降冰片烯、5-羟甲基-2-降冰片烯、5-甲氧基-2-降冰片烯、5-叔丁氧基羰基-2-降冰片烯、5-甲氧基-羰基-2-降冰片烯、5-羧基-2-降冰片烯、5-羧甲基-2-降冰片烯、5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的正丁酸酯、5-降冰片烯-2-甲醇的苯基肉桂酸酯；N-苯基降冰片二甲酰亚胺、和 5-降冰片烯-2, 3-二羧酸酐。

适用于本发明的烃基取代的 NB-型单体由以下结构式表示:



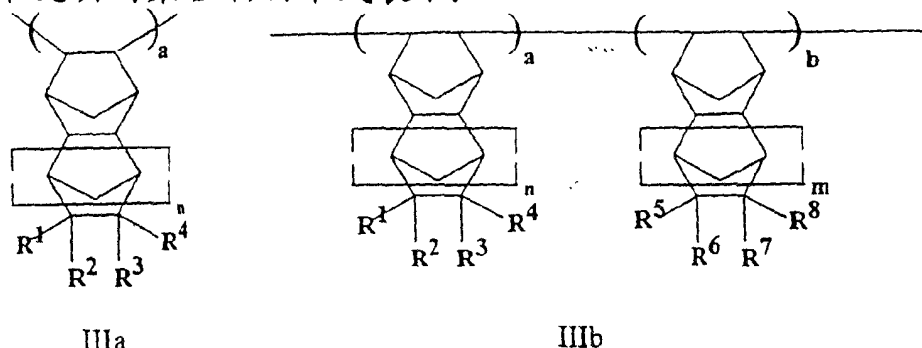
其中 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 独立地代表氢、线性和支链的 (C_1 - C_{20}) 烷基、烃基取代和未取代的 (C_5 - C_{12}) 环烷基、(C_6 - C_{40}) 芳基、(C_7 - C_{15}) 芳烷基、(C_3 - C_{20}) 炔基、线性和支链的 (C_3 - C_{20}) 链烯基 (条件是使用 CTA 时所述链烯基不含末端双键, 即所述链烯基中的双键为内烯键) 或乙烯基; R^5 和 R^6 或 R^7 和 R^8 之任一可合起来形成 (C_1 - C_{10}) 亚烷基, R^5 和 R^8 与与之相连的两个环碳原子结合起来可代表含 4 至 12 个碳原子的饱和和不饱和环基或含 6 至 17 个碳原子的芳环; 和 n 为 0、1、2、3 或 4。烃基意指取代基为氢或仅由碳和氢原子组成。这些取代基没有任何极性官能基团 (如氧和氮原子)。

烃基取代的单体的例子包括 2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯、5-苯基-2-降冰片烯、5-萘基-2-降冰

片烯 5-亚乙基-2-降冰片烯、乙烯基降冰片烯、二环戊二烯、二氢二环戊二烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、四环十二碳二烯、二甲基四环十二碳烯、乙基四环十二碳烯、亚乙基四环十二碳烯、苯基四环十二碳烯、环戊二烯的三聚物（如对称和非对称的三聚物）。

式 I 所述单体之一或多种可在本发明催化剂体系存在下聚合如聚合一或多种官能取代的多环烯烃单体，可选地与一或多种烃基取代的多环烯烃单体组合。此外，式 I 单体之一或多种可与式 Ia 所述烃基 NB-型单体之一或多种共聚。意外地，本发明的催化剂体系可催化官能 NB-型和烃基 NB-型单体的内外异构体的聚合反应至高转化率和高分子量。引入聚合物中的内外异构体重复单元的含量可为 0~100 摩尔（重量）% 外异构至 100~0 摩尔重量% 内异构的范围内。因此，本发明涉及一大类聚合物，由从官能 NB-型单体单独或与烃基取代的 NB-型单体组合衍生的内和/或外异构体重复单元组成。尤其是本发明涉及一种主要由一或多种官能取代的多环烯烃单独或与一或多种烃基取代的多环烯烃组合形成的重复单元组成的多环加聚物，如分子量高于 10,000 (M_n) 的多环加聚物或 4-50 个相连的重复单元组成的多环加成低聚物。

本发明的聚合物由下式表示：

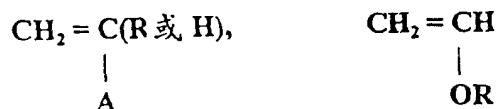


其中 R^1 至 R^8 如上所定义， n 和 m 独立地为 0、1、2、3 或 4； a 和 b 代表由各单体衍生的重复单元数。应理解所述单体以无规的方式插入增长的聚合物链中。重复单元借助 2, 3-链插入聚合物主链中。还应理解，当 R^1 至 R^4 之任一代表基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$ （其中 R 为 $(\text{C}_1-\text{C}_{15})$ 烷基或芳基）时，本发明仅涉及含有内 NB-型重复单元的摩尔（重量）百分率等于或大于外 NB-型重复单元的摩尔（重量）百分率的聚合物。在本发明的此实施方案中，内/外重复单元含量按摩尔（重量）百分数计，在内：外含量比为 50: 50 至 100: 0 的范围内。优选内/外含量比为 50: 50 至 95: 5，最优选内/外含量比为 65: 35 至 90: 10。

本发明方法可产生分子量高于 10,000 M_n 的聚合物。可制备分子量在

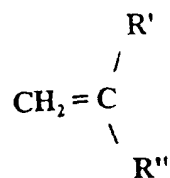
10,000 至 2,000,000 范围内、优选 10,000 至 1,000,000、更优选 25,000 至 500,000 的聚合物。

在链转移剂存在下进行聚合还可形成分子量在约 500 至高于 10,000 范围内的低分子量聚合物。所述链转移剂 (CTA) 选自有在相邻碳原子之间的末端烯属双键的化合物, 其中所述相邻碳原子至少之一有两个氢原子与之相连。所述 CTA 不包括苯乙烯 (非苯乙烯)、乙烯基醚 (非乙烯醚) 和共轭二烯。非苯乙烯、非乙烯基醚意指本发明的链转移剂不包括有以下结构的化合物:

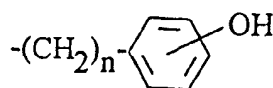
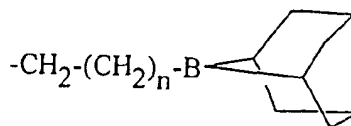
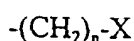
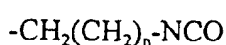
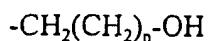
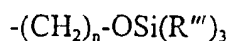
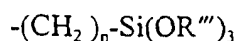
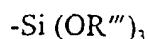
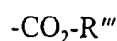
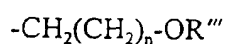


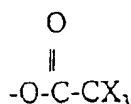
其中 A 为芳香取代基, 和 R 为烷基。

本发明优选的 CTA 化合物由下式表示:



其中 R' 和 R'' 独立地代表氢、支链或无支链的 (C₁-C₄₀) 烷基、支链或无支链的 (C₂-C₄₀) 链烯基、卤素或以下基团:





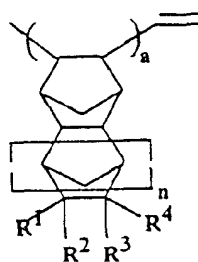
其中 R''' 为支链或无支链的 (C_1-C_{10}) 烷基 (优选甲基或乙基)、支链或无支链的 (C_3-C_{90}) 链烯基、取代或未取代的 (C_6-C_{15}) 芳基 (其中所述取代基如存在, 则选自支链或无支链的 (C_1-C_{10}) 烷基或卤代烷基)、和卤素, X 为氯、氟、溴或碘, 和 n 为 0 至 20, 优选 1 至 5。

上述链转移剂中, 可使用有 2-30 个碳原子的 α -烯烃, 优选有 2 至 10 个碳原子的 α -烯烃, 例如乙烯、丙烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1, 7-辛二烯、和 1, 6-辛二烯、或异丁烯。

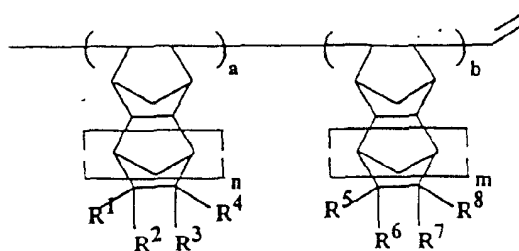
虽然本领域技术人员考虑到上述所有因素, 应由实验确定对于给定结果的最佳条件, 但有几个可方便地利用的总原则。我们已经知道, 一般地, α -烯烃 (例如乙烯、丙烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯) 是最有效的链转移剂, 而 1, 1-二取代的烯烃 (如异丁烯) 效果较差。换言之, 在其它所有情况均相同时, 获得给定分子量所需异丁烯的浓度将比选择乙烯要高得多。苯乙烯属烯烃、共轭二烯和乙烯基醚不能有效用作链转移剂, 因为它们倾向于与本文所述催化剂聚合。

CTA 的用量相对于总 NB-型单体的摩尔数在约 0.10 摩尔%至高于 50 摩尔%的范围内。优选 CTA 的用量在 0.10 至 10 摩尔%的范围内, 更优选为 0.1 至 5.0 摩尔%。如上所述, 取决于催化剂的类型和敏感性、CTA 的效率和所要的端基, CTA 的浓度可超过 50 摩尔% (基于存在的总 NB-官能单体计), 例如 60 至 80 摩尔%。要获得低分子量的本发明实施方案如在低聚物和大分子单体应用中, 可能需要更高的 CTA 浓度 (例如大于 100 摩尔%)。重要且意外的是注意到, 甚至这样高的 CTA 浓度, 所述 CTA 也不共聚至聚合物主链中, 而是作为每个聚合物链的端基插入。除链转移之外, 本发明方法提供一种可将末端 α -烯属端基放在聚合物链端的方法。

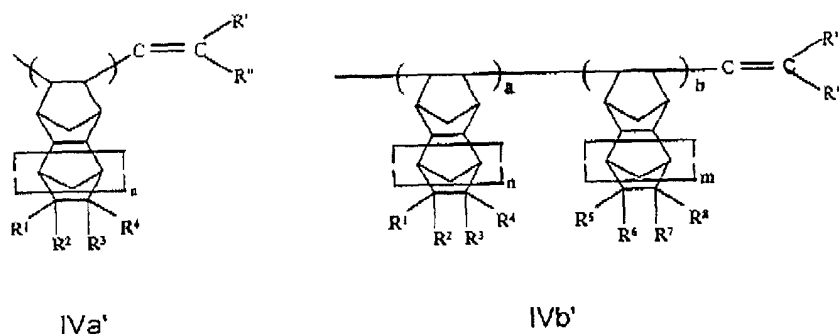
如前所述, 在本发明的 CTA 存在下产生的聚合物有烯属端基与其端基相连, 如以下结构所示:



IVa



IVb



其中 R¹ 至 R⁸、n、m、a 和 b 如上所述。在上述结构中，烯属端基由乙烯链转移剂衍生。应理解根据用于聚合介质中的 CTA 的类型，所述烯属端基将是不同的。

可制备的上式 CTA 封端聚合物的分子量在 500 至 2,000,000 或更高的范围内，优选 3,000 至 1,000,000，更优选 20,000 至 500,000，最优选 50,000 至 500,000。

本发明的 CTA 可用于生产有 4 至 50、优选 4 至 20 个官能 NB-型重复单元（例如官能 NB 单独或与烃基取代的 NB 组合）的大分子单体或低聚物。为制备官能 NB-型大分子单体，可计算 CTA 的摩尔量来裁剪聚合物链的长度。该大分子单体链的末端将含有由 CTA 衍生的烯属不饱和性。

在本发明烯烃封端的聚合物的情况下，对加入聚合物链中的内/外单体重复单元的分子量或比例没有限制。

在以下说明性实施例中，制备各种催化剂并用于制备官能取代的降冰片烯-型聚合物。

对比比例

做实施例 A 至 F 比较 US3,330,815 中所公开的氯化烯丙基钪二聚物催化剂催化官能 NB-型单体单独或与其它 NB-型单体如降冰片烯组合聚合的有效性。'815 催化剂不含与弱配合的抗衡阴离子相结合的钪阳离子配合物。此外，'815 催化剂含有卤化物和/或中性单齿或双齿配位体。未公开本发明优选单组分催化剂所提出的无卤化物或任何其它配位体的烯丙基钪阳离子配合物。如以下对比比例所示不能得到高于 10,000 的分子量。

实施例 A

此实施例说明 5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯与氯化烯丙基钪二聚物在氯苯中在 20℃ 下的均聚。

在氮气下将 15mg (41 μ mol) 氯化烯丙基钯二聚物、 2.084g (8.34mmol) 5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯 (外/内=20/80) 和 4ml 干氯苯 (单体与 Pd 的摩尔比=101/1) 装入 Schlenk 烧瓶中。反应混合物在 20 $^{\circ}$ C 搅拌 7 天。然后, 用 50ml 甲醇和 1ml 浓 HCl 的混合物使聚合物沉淀。离心析出上层清液, 用甲醇洗, 并真空干燥 (60 $^{\circ}$ C, 0.01torr), 分离油性聚合物。产率: 146mg (7%)。 M_n (GPC) =2,000, M_w (GPC) =3,500 (用聚苯乙烯标准标定)。

实施例 B

此实施例说明 5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯与氯化烯丙基钯在 100 $^{\circ}$ C 下的均聚。

在氮气下, 将 15mg (41 μ mol) 氯化烯丙基钯二聚物和 2.034g (8.14mmol) 5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯 (外/内=20/80) (单体与 Pd 的摩尔比=99/1) 装入 Schlenk 烧瓶中。反应混合物在 100 $^{\circ}$ C 搅拌 7 天。如实施例 A 所述分离聚合物。产率: 940mg (47%), M_n (GPC) =3,000, M_w (GPC) =4,500 (用聚苯乙烯标准标定)。

实施例 C

此实施例说明 5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯 (纯的) 与氯化烯丙基钯二聚物在 140 $^{\circ}$ C 反应温度下的均聚。

在 140 $^{\circ}$ C 下进行 0.7g (2.54mmol) 5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯 (外/内=20/80) 和 4.6mg (12.6 μ mol) 氯化烯丙基钯二聚物的聚合 4 天 (单体与 Pd 的摩尔比=100/1)。冷却至 20 $^{\circ}$ C 后, 加入 2ml 氯苯溶解聚合物。所得溶液加入 30ml 甲醇中以使聚合物沉淀。离心析出上层清液, 剩余的油小心地用甲醇洗, 并在 60 $^{\circ}$ C 和 0.01torr 下干燥。所得酯取代的聚合物产率为 420mg (60%), M_n (GPC) =4,500, M_w (GPC) =7,000 (用聚苯乙烯标准标定)。

实施例 D

此实施例说明降冰片烯和 5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯与氯化烯丙基钯二聚物 (纯的) 在 60 $^{\circ}$ C 下的共聚。

在氮气下, 将 16mg (44 μ mol) 氯化烯丙基钯二聚物、 和 0.629g (6.7mmol) 降冰片烯与 0.687g (2.75mmol) 5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸

酯（外/内=20/80）的混合物装入 Schlenk 烧瓶中（总单体与 Pd 的摩尔比=107/1，降冰片烯与降冰片烯酯的摩尔比=71/29）。将此混合物加热至 60 °C 7 天。然后，将此灰色粘性混合物加入 50ml 甲醇和 1ml 浓 HCl 的混合物中使聚合物沉淀。过滤出蜡状的聚合物，用甲醇洗，并在 70 °C 和 0.01torr 下干燥。产率：260mg（20%）， M_n （GPC）=3,500， M_w （GPC）=6,000（用聚苯乙烯标准标定）。

实施例 E

此实施例说明降冰片烯和 5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯与氯化烯丙基钯二聚物（在氯苯中）在 20 °C 下的共聚。

使 16mg（44 μ mol）氯化烯丙基钯二聚物、0.619g（6.6mmol）降冰片烯、0.681g（2.72mmol）5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯（外/内=20/80）和 4ml 氯苯的混合物在 20 °C 下反应 7 天（总单体与 Pd 的摩尔比=106/1，降冰片烯与降冰片烯酯的摩尔比=71/29）。然后，用 50ml 甲醇和 1ml 浓 HCl 的混合物使聚合物沉淀。过滤出聚合物，用甲醇洗，并在 60 °C 和 0.01torr 下干燥。聚合物的产率：520mg（40%）。将聚合物溶解于 3ml 氯苯和 0.2ml 甲醇中。然后，加入 50mg NaBH₄，将混合物在 20 °C 下搅拌 6 小时。经氧化铝滤出 Pd(0) 的黑色沉淀，再用 5ml 氯苯从氧化铝中萃取出剩余的聚合物。在 0.4 torr 的真空下使溶液的体积降至 3ml。用 50ml 甲醇和 1ml 浓 HCl 的混合物使聚合物沉淀。如上所述分离、洗涤和干燥聚合物。对该聚合物进行 GPC 分析： M_n （GPC）=2900， M_w （GPC）=5700（用聚苯乙烯标准标定）。

实施例 F

如下进行降冰片烯和 5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯（纯）与氯化烯丙基钯二聚物在 100 °C 和 140 °C 下的共聚。

将 13mg（36 μ mol）氯化烯丙基钯二聚物、0.54g（5.7mmol）降冰片烯和 0.4g（1.44mmol）5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯（外/内=20/80）的混合物加热至 100 °C 3 天（总单体与 Pd 的摩尔比=100/1，降冰片烯与降冰片烯酯的摩尔比=20/80）。使反应中断 5 次，每次将混合物冷却至 20 °C 20 分钟。在这些时间内，用热枪加热 Schlenk 烧瓶顶部使少部分升华的降冰片烯返回反应混合物中。最后，将聚合混合物加热至 140 °C 1 天（有 4 次

中断, 用热枪加热 Schlenk 烧瓶顶部使升华的降冰片烯返回聚合混合物中)。冷却至 20 °C 后, 将暗的固体溶解于 3ml 氯苯中, 将所得溶液加入 60ml 甲醇中使灰色聚合物沉淀。如实施例 E 所述分离、干燥、用 NaBH_4 还原提纯。产率: 564mg (60%), M_n (GPC) = 2,300, M_w (GPC) = 3,650 (用聚苯乙烯标准标定)。该物质还含有约 10% 不溶性聚合物。

实施例 G 和 H 证明 Breunig and Riss, 大分子化学 (Makromol. Chem.) 193, 2915 (1992) 所公开的催化剂体系在聚合官能 NB-型单体的内异构体中无效。Breunig /Riss 催化剂不含有组成本发明单组分催化剂体系的阳离子配合物的烯丙基钯官能团。

实施例 G

此实施例说明 5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯与 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 在二氯甲烷/硝基甲烷中的均聚。

在氮气下, 由 25mg (50 μmol) $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 和 1ml 干二氯甲烷制备催化剂溶液。用注射器加入 1.012g (4.1mmol) 5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯 (外/内=20/80) 在 4ml 干硝基甲烷中的单体溶液 (单体/Pd 的摩尔比=81/1)。反应混合物在 20 °C 搅拌 5 天。用 50ml 甲醇 (未加酸!) 沉淀分离聚合物。混浊的混合物静置 24 小时, 聚合物以油的形式沉积在烧瓶底部。萘析出上层清液在 0.4torr (20 °C) 的真空下回收此清液的甲醇和硝基甲烷。剩余 880mg 残余物, 为外/内比为 10/90 的未反应单体。用 ^1H NMR 光谱分析外/内比, 烯烃信号的积分在 $\delta=5.90$ 和 6.12ppm (内异构体的) 和 $\delta=6.07\text{ppm}$ (外异构体的)。

油状聚合物小心地用甲醇洗, 并在 60 °C 和 0.01torr 下干燥。产率=100mg (10%) 聚合物, M_n (GPC) = 2,500, M_w (GPC) = 3,300 (用聚苯乙烯标准标定)。

实施例 H

此实施例说明 5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯与 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 在二氯甲烷/硝基苯中的均聚。

在氮气下, 由 21mg (42 μmol) $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 和 1ml 干二氯甲烷制备催化剂溶液。用注射器加入 1.01g (4.0mmol) 5-降冰片烯-2-甲醇的辛酸酯 (外/内=20/80) 在 4ml 干硝基苯中的单体溶液 (单体/Pd 的摩尔比

=95/1)。反应混合物在 20 °C 搅拌 5 天。然后，如上所述分离和干燥聚合物。产率：400mg (40%)， M_n (GPC) = 6,800， M_w (GPC) = 8,700 (用聚苯乙烯标准标定)。

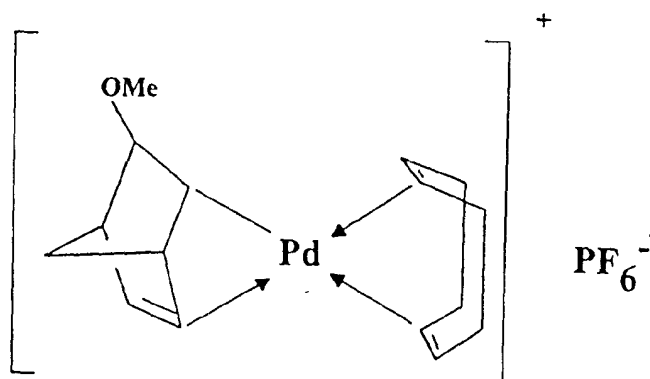
再一次测量聚合期间剩余的未反应单体的组成。对在真空下从上层清液中除去甲醇和硝基苯后所得残余物进行 ^1H NMR 光谱分析。未反应单体只是内异构体，烯烃信号仅在 $\delta=5.90$ 和 6.12ppm 。

该实施例和前一实施例的 NMR 分析表明外异构体比内异构体更易反应。

实施例 1

六氟磷酸[6-甲氧基降冰片烯-2-基-5-钯(环辛二烯)]的制备。

向装有二氯化(降冰片二烯)钯(1.0g, 3.7mmol)和甲醇(20ml)的烧瓶中，加入甲醇钾(0.256g, 3.65mmol)的甲醇(20ml)溶液，该加入在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行。在该温度下一小时后，使混合物升至室温，过滤并干燥得到淡绿-棕色固体(甲氧基降冰片烯基氯化钯二聚物)。将一部分该物质(0.5g, 1.65mmol)放在有 THF (50ml) 和 COD (2ml) 的搅拌的烧瓶中。然后，在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下加入六氟磷酸钯(0.57g, 1.65mmol)的四氢呋喃(17ml)溶液。升至室温后，除去溶剂，然后加入 1, 2-二氯乙烷(60ml)，得到黄色溶液和苍白色沉淀(氯化钯)。过滤该溶液，在高真空下除去溶剂，得到产品，以下称为催化剂 D，认为是六氟磷酸[甲氧基降冰片烯基-钯(环辛二烯)](结构如下)，为浅绿色固体。



实施例 2

六氟磷酸[(η^3 -巴豆基)(环辛-1, 5-二烯)钯]的制备。

向 500ml Erlenmeyer 烧瓶中加入氯化钠 (2.95g, 50.4mmol)、二氯化钪 (4.44g, 25.3mmol)、甲醇 (150ml) 和水 (2.25g, 125mmol)。所得悬浮液在室温下搅拌一小时, 得到深棕色溶液。向此溶液中加入巴豆基溴 (7.6ml, 74mmol)。

将该容器用一氧化碳吹扫 30 分钟 (以 40ml/min 的速率)。数分钟后, 溶液的颜色变浅, 有显著量的沉淀。然后将混合物注入水 (1L) 中, 得琥珀-棕色固体。用 3 等分的氯仿 (总体积 500ml) 萃取该混合物。从所得溶液中除去氯仿, 得到黄绿色固体, 用质子 NMR 法表征为卤化 (η^3 -巴豆基) 钪二聚物。产率基本上可定量。将该黄绿色固体溶解于四氢呋喃 (100ml) 中, 加入 1, 5-环辛二烯 (8.7ml)。将六氟磷酸钪 (8.8g, 25.3mmol) 溶解于 THF 中, 并将两溶液均冷却至 0 °C。将六氟磷酸钪溶液缓慢地加入该钪化合物溶液中。立即观察到灰白色沉淀, 随着加入更多的钪溶液沉淀量增加。

加完后, 去掉冰浴, 搅拌使悬浮液升至室温。在真空下除去 THF, 加入二氯甲烷 (100ml)。过滤该混合物, 并将溶液浓缩至体积约 40ml。向此溶液中加入二乙基醚 (100ml), 结果以高产率生成浅黄白色结晶。该结晶以下称为催化剂 E, 认为是六氟磷酸[(η^3 -巴豆基) (环辛-1, 5-二烯) 钪]。该物质由 NMR 光谱法表征。

实施例 3

将 5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯 (外/内=20/80) (1.03g, 3.70×10^{-3} mol) 装入 Schlenk 烧瓶中。在氩气下的密封手套箱内将 ((烯丙基)PdCl)₂ 配合物 (13.15mg, 3.60×10^{-5} mol) 和 AgSbF₆ (35 mg, 10.1×10^{-5} mol) 装入试管中。然后将 2ml 氯苯加入所述 ((烯丙基)PdCl)₂/ AgSbF₆ 混合物中, 搅拌 20 分钟。用微孔注射过滤器滤出沉淀的 AgCl。然后将溶液加入单体中, 所得混合物搅拌 24 小时。溶液变得非常粘, 在甲醇中使生成的聚合物沉淀, 过滤, 并在 60 °C 真空下干燥 12 小时。回收的聚合物是粘的。聚合物产率为 98% (1.01g)。该聚合物可溶于 CHCl₃ 和 C₆H₅Cl 中。GPC 分析 (基于聚苯乙烯) 表明 Mn=26,870 和 Mw=58,848。质子 NMR 分析显示信号在 4.0ppm, 对应于 CH₂OC(O) 质子。红外分析显示信号在 1740cm⁻¹, 确定为该酯羰基。

实施例 4

将 5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯(外/内=20/80) (1g, 3.60×10^{-3} mol) 装入 Schlenk 烧瓶中。在氩气下的密封手套箱内将((烯丙基)PdCl)₂配合物 (0.0132g, 3.60×10^{-5} mol) 和 AgBF₄ (0.020g, 10.3×10^{-5} mol) 装入试管中。然后将 2ml 无水 C₆H₅Cl 加入所述((烯丙基)PdCl)₂/AgBF₄混合物中, 搅拌 10 分钟形成催化剂溶液。用微孔注射过滤器滤出沉淀的 AgCl。然后将该催化剂溶液加入单体中。反应混合物开始为浅黄色, 一小时后变得更亮。将反应混合物搅拌 48 小时, 在甲醇中使生成的聚合物沉淀, 过滤, 并在 70 °C 真空下干燥 12 小时。回收的聚合物是非常粘的。聚合物产率为 97% (0.97g)。该聚合物可溶于 CHCl₃ 和 C₆H₅Cl 中。在 C₆H₅Cl 中做 GPC 表明 M_w=23,049。

实施例 5

在惰性气体下的密封手套箱内将降冰片烯 (0.58g, 6.17×10^{-3} mol) 和 5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯(外/内=20/80) (0.42g, 1.51×10^{-3} mol) (80: 20 单体比) 装入 Schlenk 烧瓶中。将 0.5ml 氯苯搅入该单体混合物中。搅拌后, 在 N₂ 下将 18μl 蒸馏水加入单体溶液并搅拌 10 分钟。将((烯丙基)PdCl)₂配合物 (12.13mg, 3.36×10^{-5} mol) 和 AgSbF₆ (30 mg, 8.7×10^{-5} mol) 装入试管中制备催化剂溶液, 并将 2.5ml C₆H₅Cl (无水) 加入所述混合物中。然后将此混合物搅拌 20 分钟。用微孔注射过滤器从催化剂溶液中滤出 AgCl, 将上层清液加入单体溶液中, 搅拌 18 小时。反应溶液在 1 小时内变得非常粘。在甲醇中使生成的聚合物沉淀, 并在 70 °C 真空下干燥 12 小时。聚合物产率为 84% (0.844g)。该聚合物可溶于 CHCl₃ 和 C₆H₅Cl 中, 但不溶于 C₂H₄Cl₄ 和 CH₂Cl₂。

GPC 分析表明存在低分子量的聚合物, 所以将聚合物溶解于氯仿中, 在 CH₂Cl₂ 中沉淀, 过滤并在真空下干燥 12 小时。最终产率为 0.41g (41%)。M_n=151,796, M_w=367,507。质子 NMR 分析显示降冰片烯酯已加入聚合物中 (δ=4.0ppm) (主要对应于 CH₂OC(O))。在 0.9ppm (CH₃) 的信号积分给出加入的酯单元的摩尔百分率为 18%。

实施例 6

在惰性气体下的密封手套箱内将降冰片烯 (0.516g, 5.49×10^{-3} mol)

和 5-降冰片烯-2-甲醇的癸酸酯(外/内=20/80)(0.38g, 1.37×10^{-3} mol)(80:20 单体比)装入 Schlenk 烧瓶中。然后将 0.5ml 氯苯加入该单体混合物中。将((烯丙基) PdCl_2)配合物(25mg, 6.83×10^{-5} mol)和 AgBF_4 (35 mg, 17.9×10^{-5} mol)装入试管中,并将 1.5ml 氯苯(无水)加入所述混合物中,搅拌 10 分钟形成催化剂溶液。用微孔注射过滤器从催化剂溶液中滤出 AgCl 。然后将所有催化剂溶液加入单体溶液中。

反应混合物在 15 分钟内变得非常粘。使混合物继续反应过夜,在甲醇中使生成的聚合物沉淀。反应时间为 12 小时。过滤聚合物并在 70 °C 真空下干燥 12 小时。产率为 9.84g (94%)。该聚合物可溶于 CHCl_3 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 。Mn=40,351 和 Mw=103,447。质子 NMR 分析($\delta=0.9\text{ppm}$)显示该聚合物含有 18mol% 加入的降冰片烯酯单元。

实施例 7

将降冰片烯(0.247g, 2.63×10^{-3} mol)和降冰片烯甲酯(0.103g, 0.68×10^{-3} mol)(80:20 比)装入 Schlenk 烧瓶中。然后将 3ml 氯苯加入该单体混合物中。在惰性气体下的密封手套箱内,将($\text{Pd}(\text{烯丙基})\text{Cl}_2$)配合物(12.03mg, 3.289×10^{-5} mol)和 AgSbF_6 (8.73×10^{-5} mol, 30mg)装入另一 Schlenk 烧瓶中,加入 2ml 氯苯并搅拌 25 分钟形成催化剂溶液。向单体溶液中加入 13 μl 蒸馏水。将溶液在 N_2 下搅拌 20 分钟。从催化剂溶液中滤出 AgCl 沉淀,然后在 N_2 下将催化剂溶液加入单体溶液中并搅拌 24 小时。在甲醇中使生成的聚合物沉淀,过滤,并在真空下干燥 12 小时。聚合物的产率为 0.275g (78.5%)。该聚合物可溶于 CHCl_3 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 。Mn=66,193 和 Mw=183,665。质子 NMR 分析在 $\delta=3.6\text{ppm}$ 显示信号,对应于 $\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ 质子。积分表明该聚合物含有 12mol% 加入的酯单元。

实施例 8

在惰性气体下的密封手套箱内,将降冰片烯(0.247g, 2.631×10^{-3} mol)和 5-降冰片烯-2-羧酸甲酯(外/内=20/80)(0.10g, 0.65×10^{-3} mol)(80:20 单体比)装入 Schlenk 烧瓶中。然后将 1ml 氯苯加入该单体混合物中。将((烯丙基) PdCl_2)配合物(12.03mg, 3.289×10^{-5} mol)和 AgBF_4 (20mg, 10.2×10^{-5} mol)装入试管中,向其中加入 2ml 氯苯,搅拌 10 分钟。用微孔注射过滤器滤出 AgCl 沉淀。然后将上面制备的催化剂溶液加入

单体溶液中。将反应混合物从手套箱中取出，搅拌 25 小时。在甲醇中使生成的聚合物沉淀，过滤并在 70 °C 真空下干燥 5 小时。

聚合物的产率为 0.360g (100%)。该聚合物可溶于 CHCl_3 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 。 $M_n=10,688$ 和 $M_w=51,116$ 。在 $\delta=3.6\text{ppm}$ 的质子 NMR 信号积分表明该聚合物含有 8mol% 加入的降冰片烯酯单元。

实施例 9

在惰性气体下的密封手套箱内，将降冰片烯 (0.2g, $2.13 \times 10^{-3}\text{mol}$) 和 5-降冰片烯-2-羧酸 (内异构体) (0.293g, $2.13 \times 10^{-3}\text{mol}$) (50:50 单体比) 装入 Schlenk 烧瓶中。然后将 1ml 氯苯加入该单体混合物中。将 ((烯丙基) PdCl)₂ (16.2mg, $6.64 \times 10^{-5}\text{mol}$) 和 AgSbF_6 (35mg, $10.18 \times 10^{-5}\text{mol}$) 装入试管中，向其中加入 3ml 氯苯形成催化剂溶液。将该催化剂溶液搅拌 20 分钟。从催化剂溶液中滤出 AgCl 沉淀。然后将催化剂溶液加入单体溶液中并搅拌 21 小时。在甲醇中使生成的聚合物沉淀，过滤，并在真空下干燥 12 小时。

产率为 0.264g (53.8%)。该聚合物可溶于 THF，而不溶于 CHCl_3 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 。红外分析在 1690cm^{-1} 显示信号，表明降冰片烯羧酸已加入聚合物中。

实施例 10

在手套箱内，将降冰片烯 (0.531g, $5.64 \times 10^{-3}\text{mol}$) 和 5-降冰片烯-2-羧酸 (内异构体) (0.183g, $1.33 \times 10^{-3}\text{mol}$) (80:20 单体比) 装入 Schlenk 烧瓶中。将 2ml 氯苯加入该单体溶液中。将 ((烯丙基) PdCl)₂ (24.3mg, $6.65 \times 10^{-5}\text{mol}$) 和 AgSbF_6 (55mg, $16 \times 10^{-5}\text{mol}$) 装入另一 Schlenk 烧瓶中，向其中加入 2ml 氯苯。将该催化剂溶液搅拌 20 分钟，然后滤出 AgCl 沉淀。将 23 μl 蒸馏水加入单体溶液中，搅拌 20 分钟。然后在氮气下将催化剂溶液加入单体溶液中。溶液在 5 分钟内变得非常粘，形成凝胶。45 分钟的反应时间后，加入甲醇使聚合物沉淀，其作为白色块回收。洗涤该聚合物并在 60 °C 真空下干燥 12 小时。产率为 0.467g (65%)。该聚合物不溶于 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 、 CHCl_3 、四氯乙烯和 THF。红外分析在 1690cm^{-1} 显示信号，表明降冰片烯羧酸已加入聚合物中。

表 I

实 施 例 号	单体	单体 比	溶剂	催化剂	催化 剂: 单 体	反应 时间	产率 %	M_n	M_w
3	NB-CH ₂ OCOC ₉ H ₁₉	100	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgSbF ₆	1: 100	24hr.	98	26,870	58,868
4	NB-CH ₂ OCOC ₉ H ₁₉	100	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgBF ₄	1: 100	48hr.	97	9,641	23,049
5	NB-CH ₂ OCOC ₉ H ₁₉	80: 20	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgSbF ₆	1: 250	24hr.	84	151,796	367,507
6	NB-CH ₂ OCOC ₉ H ₁₉	80: 20	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgBF ₄	1: 100	12hr.	94	40,351	103,667
7	NB-COOMe (1: 20 水)	80: 20	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgSbF ₆	1: 100	24hr.	78.5	64,193	183,665
8	NB-COOMe	80: 20	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgBF ₄	1: 100	25hr.	100	10,488	51,116
9	NB-COOH	50: 50	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgSbF ₆	1: 100	21hr.	53.8	溶于 THF	溶于 THF
10	NB-COOH (1: 20 水)	80: 20	C ₆ H ₅ Cl	C ₃ H ₅ PdCl+AgSbF ₆	1: 100	45 分 钟	65	不溶	

NB 代表降冰片烯基

实施例 11

NB 和 5-降冰片烯-2-甲醇的戊酸酯的共聚。

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 50ml 玻璃试管中, 加入降冰片烯 (2.21g, 23.5mmol)、1, 2-二氯乙烷 (40ml) 和 5-降冰片烯-2-甲醇的戊酸酯 (1.11g, 5.3mmol, 外/内=20/80)。向环境温度下的该搅拌溶液中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使催化剂组分 A (甲氧基降冰片烯基氯化钯二聚物) (73mg, 138 μ mol) 与六氟锑酸银 (95mg, 277 μ mol) 在 1, 2-二氯乙烷 (3ml) 中反应 30 分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。使反应进行 16 小时, 然后将反应器内物质注入过量甲醇中。用过量甲醇洗涤聚合物, 并干燥。共聚物的产量为 2.73g。通过红外分析检验共聚物中酯单体的存在, 表明谱带在 1741 cm⁻¹ (C=O 伸展) 和 1171 cm⁻¹ (C-O-C 伸展), 不存在未转化的单体 (质子 NMR)。

实施例 12

NB 和 5-降冰片烯-2-甲醇的戊酸酯的共聚。

向配有涂敷 Teflon 的搅拌棒的 50ml 玻璃试管中, 加入降冰片烯 (2.17g, 23mmol)、1, 2-二氯乙烷 (40ml) 和 5-降冰片烯-2-甲醇的戊酸酯 (1.11g, 5.3mmol, 外/内=20/80)。向环境温度下的该搅拌溶液中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使二氯化降冰片二烯合钼 (38mg, 141 μ mol) 与六氟锑酸银 (96mg, 279 μ mol) 在 1, 2-二氯乙烷 (3ml) 中反应 30 分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。使反应进行 16 小时, 然后将反应器内物质注入过量甲醇中。用过量甲醇洗涤聚合物, 并干燥。共聚物的产量为 2.08g。通过红外分析检验共聚物中酯单体的存在, 表明谱带在 1741 cm^{-1} (C=O 伸展) 和 1171 cm^{-1} (C-O-C 伸展), 不存在未转化的单体 (质子 NMR)。

实施例 13

NB 和 5-降冰片烯-2-甲醇的戊酸酯的共聚物。

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 100ml 玻璃试管中, 加入降冰片烯 (4.15g, 44mmol)、1, 2-二氯乙烷 (50ml) 和 5-降冰片烯-2-甲醇的戊酸酯 (1g, 4.8mmol, 外/内=20/80)。向环境温度下的该搅拌溶液中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使氯化烯丙基钼二聚物 (9mg, 25 μ mol) 与六氟锑酸银 (18mg, 52 μ mol) 在 1, 2-二氯乙烷 (3ml) 中反应 30 分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。使反应进行 20 小时, 然后将反应器内物质注入过量甲醇中。用过量甲醇洗涤聚合物, 并干燥。共聚物的产量为 4.61g。用 GPC 法测量共聚物的分子量, 得 M_w 为 46,250, 多分散性为 2.6。通过红外分析检验共聚物中酯单体的存在, 表明谱带在 1741 cm^{-1} (C=O 伸展) 和 1171 cm^{-1} (C-O-C 伸展), 不存在未转化的单体 (质子 NMR)。

实施例 14

NB 和降冰片烯羧酸的 5-叔丁酯的共聚物。

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 100ml 玻璃试管中, 加入降冰片烯 (4.01g, 42.6mmol)、1, 2-二氯乙烷 (50ml) 和降冰片烯羧酸的 5-叔丁酯 (2g, 10.3mmol, 外, 内混合物)。向环境温度下的该搅拌溶液中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使氯化烯丙基钼二聚物 (10mg, 27.3 μ mol) 与六氟锑酸银 (19.6mg, 57 μ mol) 在 1, 2-二氯乙烷 (3ml)

中反应 30 分钟，然后通过微孔过滤器过滤。使反应进行 20 小时，然后将反应器内物质注入过量甲醇中。用过量甲醇洗涤聚合物，并干燥。共聚物的产量为 4.15g。用 GPC 法测量共聚物的分子量，得 M_w 为 618,000，多分散性为 7.1。

实施例 15

NB 和降冰片烯羧酸的 5-叔丁酯的共聚物。

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 100ml 玻璃试管中，加入降冰片烯 (3.75g, 39.8mmol)、1, 2-二氯乙烷 (50ml) 和降冰片烯的 5-叔丁酯 (2g, 10.3mmol, 外/内混合物)。向环境温度下的该搅拌溶液中，加入乙基己酸钪 (12 μ mol)、三(全氟苯基硼酸酯) (108 μ mol) 和三乙基铝 (120 μ mol)。使反应进行 72 小时，然后将反应器内物质注入过量甲醇中。用过量甲醇洗涤聚合物，干燥，再溶解于氯苯中，用过量甲醇再沉淀，过滤和用甲醇洗涤，最后在 80 °C 真空干燥箱中干燥过夜。共聚物的产量为 1.66g。用 GPC 法测量共聚物的分子量，得 M_w 为 194,000，多分散性为 2.3。通过红外分析检验共聚物中酯单体的存在，表明谱带在 1730 cm^{-1} (C=O 伸展) 和 1154 cm^{-1} (C-O-C 伸展)，不存在未转化的单体 (质子 NMR)。

实施例 16

NB 和 5-降冰片烯-2-甲醇的苯基肉桂酸酯的共聚物。

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 50ml 玻璃试管中，加入降冰片烯 (2.11g, 22.4mmol)、1, 2-二氯乙烷 (30ml) 和 5-降冰片烯-2-甲醇的苯基肉桂酸酯 (1.02g, 4mmol, 外/内混合物)。向环境温度下的该搅拌溶液中，加入由以下方法制备的催化剂溶液：使氯化烯丙基钪二聚物 (36.7mg, 100 μ mol) 与六氟锑酸银 (76mg, 208 μ mol) 在 1, 2-二氯乙烷 (3ml) 中反应 30 分钟，然后通过微孔过滤器过滤。使反应进行 3.5 小时，然后将反应器内物质注入过量甲醇中。用过量甲醇洗涤聚合物，并在 80 °C 真空干燥箱中干燥过夜。共聚物的产量为 2.78g。通过红外分析检验共聚物中酯单体的存在，表明谱带在 1719 cm^{-1} (C=O 伸展) 和 1167 cm^{-1} (C-O-C 伸展)，不存在未转化的单体 (质子 NMR)。

实施例 17

NB 和 N-苯基降冰片烯二甲酰亚胺的共聚物。

向配有涂敷 Teflon[®]的搅拌棒的 50ml 玻璃试管中, 加入降冰片烯 (1.72g, 18.3mmol)、1, 2-二氯乙烷 (30ml) 和 N-苯基降冰片烯二甲酰亚胺 (1.01g, 4.2mmol, 内异构体)。向环境温度下的该搅拌溶液中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使氯化烯丙基钨二聚物 (38.5mg, 106 μ mol) 与六氟锑酸银 (78.5mg, 228 μ mol) 在 1, 2-二氯乙烷 (3ml) 中反应 30 分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。使反应进行 3.5 小时, 然后将反应器内物质注入过量甲醇中。用过量甲醇洗涤聚合物, 并在 80 °C 真空干燥箱中干燥过夜。共聚物的产量为 1.71g。通过红外分析检验共聚物中官能单体的存在, 表明谱带在 1722cm⁻¹ (C=O 伸展) 和 1172 cm⁻¹ (C-O-C 伸展), 不存在未转化的单体 (质子 NMR)。

实施例 18

NB 和 N-苯基降冰片烯二甲酰亚胺的共聚物。

向配有涂敷 Teflon[®]的搅拌棒的 50ml 玻璃试管中, 加入降冰片烯 (2.08g, 22.1mmol)、1, 2-二氯乙烷 (40ml) 和 N-苯基降冰片烯二甲酰亚胺 (1.01g, 4.2mmol, 外异构体)。向环境温度下的该搅拌溶液中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使氯化烯丙基钨二聚物 (39mg, 107 μ mol) 与六氟锑酸银 (73mg, 212 μ mol) 在 1, 2-二氯乙烷 (3ml) 中反应 30 分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。使反应进行 70 小时, 然后将反应器内物质注入过量甲醇中。用过量甲醇洗涤聚合物, 并在 80 °C 真空干燥箱中干燥过夜。共聚物的产量为 2.11g。通过红外分析检验共聚物中官能单体的存在, 表明谱带在 1725cm⁻¹ (C=O 伸展) 和 1161 cm⁻¹ (C-O-C 伸展), 不存在未转化的单体 (质子 NMR)。

实施例 19

向配有涂敷 Teflon[®]的搅拌棒的 50ml 玻璃试管中, 加入降冰片烯 5-叔丁酯 (2.2g, 11.3mmol, 内/外混合物)。向环境温度下的该搅拌溶液中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使在 1, 2-二氯乙烷 (6ml) 中氯化烯丙基钨二聚物 (27mg, 74 μ mol) 与在 1, 2-二氯乙烷 (8ml) 中四氟硼酸银 (60.6mg, 311 μ mol) 反应 5 分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。使反应在室温下进行 36 小时, 然后将反应器内物质注入过量甲醇中。使聚合物沉淀, 用过量己烷洗涤, 并在 60 °C 真空干燥箱中干燥过夜。聚合物的产

量为 1.4g (64%)。通过质子 NMR 和红外方法表征该聚合物。IR 光谱表现出由叔丁基酯基所产生的伸展和完全不存在由游离羧酸所产生的伸展(表示聚合、完成或干燥步骤期间不损失异丁烯)。热重分析(TGA, 10 °C/min, 30 °C 至 800 °C 在氮气中)证明此结论, 在约 230 °C 开始失重, 接着迅速失重 29% (异丁烯的理论损失, 28.8%w)。用 GPC 法测量均聚物的分子量, 得 M_w 为 54,150 和 M_n 为 14,900。

实施例 20

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 50ml 玻璃试管中, 加入降冰片烯 5-叔丁酯 (2.2g, 11.3mmol, 内/外混合物)。向环境温度下的该搅拌溶液中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使在 1, 2-二氯乙烷 (6ml) 中氯化烯丙基钨二聚物 (6.75mg, 18 μ mol) 与在 1, 2-二氯乙烷 (8ml) 中四氟硼酸银 (15.1mg, 77 μ mol) 反应 5 分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。使反应在室温下进行 36 小时, 然后将反应器内物质注入过量甲醇中。使聚合物沉淀, 用过量己烷洗涤, 并在 60 °C 真空干燥箱中干燥过夜。聚合物的产量为 0.5g (23%)。通过质子 NMR 法表征该聚合物。用 GPC 法测量均聚物的分子量, 得 M_w 为 31,200 和 M_n 为 23,100, 多分散性为 1.35。

实施例 21

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 50ml 玻璃试管中, 加入降冰片烯 5-叔丁酯 (1.0g, 5.2mmol, 内/外混合物)。向环境温度下的该搅拌单体中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使氯化烯丙基钨二聚物 (6.75mg, 18 μ mol) 与四氟硼酸银 (15.1mg, 77 μ mol) 在氯苯 (10ml) 中反应 5 分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。使反应在室温下进行 36 小时, 然后将反应器内物质注入过量甲醇中。使聚合物沉淀, 用过量己烷洗涤, 并在 60 °C 真空干燥箱中干燥过夜。聚合物的产量为 0.3g (30%)。通过质子 NMR 法表征该聚合物。用 GPC 法测量均聚物的分子量, 得 M_w 为 14,570 和 M_n 为 11,180, 多分散性为 1.30。

实施例 22

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 50ml 玻璃试管中, 加入降冰片烯 5-叔丁酯 (2.0g, 10.3mmol, 内/外混合物)。向环境温度下的该搅拌单体中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使氯化烯丙基钨二聚物 (9.4mg,

25.8 μmol)与六氟锑酸银(24.9mg, 72 μmol)在1, 2-二氯乙烷(10ml)中反应5分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。使反应在室温下进行36小时, 然后将反应器内物质注入过量甲醇中。使聚合物沉淀, 用过量己烷洗涤, 并在60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥过夜。聚合物的产量为1.0g(50%)。通过质子NMR法表征该聚合物。用GPC法测量均聚物的分子量, 得 M_w 为30,400和 M_n 为20,500, 多分散性为1.40。

实施例 23

向配有涂敷Teflon[®]的搅拌棒的100ml玻璃试管中, 加入降冰片烯5-叔丁酯(10.0g, 52mmol, 内/外混合物)和降冰片烯(2.5g, 27mmol)。向环境温度下的该搅拌单体中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使氯化烯丙基钨二聚物(119mg, 325 μmol)与六氟锑酸银(311mg, 900 μmol) 在1, 2-二氯乙烷(50ml)中反应5分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。所得黄色溶液的粘度在不到1分钟内显著增加, 使反应在室温下进行18小时, 然后将所得胶凝的聚合物溶液溶解在THF中, 用甲醇/水混合物使聚合物沉淀。过滤分离出聚合物并在60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥过夜。聚合物的产量为9.9g(80%)。通过质子NMR法表征该聚合物。用GPC法测量均聚物的分子量, 得 M_w 为45,140和 M_n 为12,060, 多分散性为3.70。

实施例 24

向配有涂敷Teflon[®]的搅拌棒的100ml玻璃试管中, 加入降冰片烯5-叔丁酯(5.0g, 26mmol, 内/外混合物)和甲基四环十二碳烯(4.5g, 26mmol)。向环境温度下的该搅拌单体中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使氯化烯丙基钨二聚物(90mg, 246 μmol)与六氟锑酸银(250mg, 728 μmol) 在1, 2-二氯乙烷(50ml)中反应5分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。使反应在室温下进行18小时, 然后将所得胶凝的聚合物溶液溶解在THF中, 用甲醇/水混合物使聚合物沉淀。过滤分离出聚合物并在60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥过夜。聚合物的产量为9.0g(95%)。通过质子NMR法表征该聚合物。用GPC法测量均聚物的分子量, 得 M_w 为18,450。

实施例 25

向配有涂敷Teflon[®]的搅拌棒的500ml圆底烧瓶中, 加入降冰片烯5-叔丁酯(9.0g, 46mmol, 内/外混合物)、降冰片烯(4.3g, 46mmol)和1,

2-二氯乙烷 (180ml)。向环境温度下的该搅拌溶液中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使氯化烯丙基钌二聚物 (168mg, 460 μ mol) 与六氟锑酸银 (316mg, 920 μ mol) 在 1, 2-二氯乙烷 (20ml) 中反应 5 分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。将所得黄色溶液加热至 50 $^{\circ}$ C, 使反应进行 16 小时, 然后将所得聚合物溶液加入过量己烷中使聚合物沉淀。过滤分离出共聚物, 用过量己烷洗涤并在 80 $^{\circ}$ C 真空干燥箱中干燥过夜。分离出的共聚物的产量为 6.97g (52%)。为从聚合物中除去残余的钌催化剂, 将聚合物再溶解于 THF 中, 使一氧化碳气体鼓泡通过溶液, 钌金属作为黑色细粉沉淀, 将所得悬浮液离心分离, 用套管回收聚合物溶液。所述一氧化碳处理重复两次, 最终的 THF 溶液加入过量己烷中, 沉淀出白色共聚物, 过滤分离, 用过量己烷洗涤并在 80 $^{\circ}$ C 真空干燥箱中干燥过夜。

实施例 26

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 500ml 圆底烧瓶中, 加入降冰片烯 5-叔丁酯 (9.0g, 46mmol, 内/外混合物)、降冰片烯 (4.3g, 46mmol)、2, 6-二叔丁基吡啶 (40.7 μ L, 184 μ mol) 和 1, 2-二氯乙烷 (180ml)。向环境温度下的该搅拌溶液中, 加入由以下方法制备的催化剂溶液: 使氯化烯丙基钌二聚物 (168mg, 460 μ mol) 与六氟锑酸银 (316mg, 920 μ mol) 在 1, 2-二氯乙烷 (20ml) 中反应 5 分钟, 然后通过微孔过滤器过滤。将所得黄色溶液加热至 55 $^{\circ}$ C, 使反应进行 20 小时, 然后将所得聚合物溶液加入过量甲醇中使聚合物沉淀。过滤分离出共聚物, 用过量甲醇洗涤并在 80 $^{\circ}$ C 真空干燥箱中干燥过夜。分离出的共聚物的产量为 7.12g (53%)。为从聚合物中除去残余的钌催化剂, 将聚合物再溶解于 THF 中, 使一氧化碳气体鼓泡通过溶液 4 小时, 钌金属作为黑色细粉沉淀, 在室温下静置过夜, 将所得悬浮液离心分离, 用套管回收聚合物溶液。将所得 THF 溶液加入过量己烷中, 沉淀出白色共聚物, 过滤分离, 用过量己烷洗涤并在 80 $^{\circ}$ C 真空干燥箱中干燥过夜。用 NMR 和 IR 法表征该物质, 为所要的共聚物。

实施例 27

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 25ml 玻璃试管中, 加入 8.1 (34.18mmol) 纯二环[2.2.1]庚-5-烯-外, 外-2, 3-二羧酸二乙酯、 2.27g (11.7mmol) 降冰片烯的叔丁酯和 50ml 新蒸馏的二氯乙烷, 在氩气氛下

使溶液脱气。向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 10ml 玻璃试管中, 装入 0.0328 g (0.0895mmol) 氯化烯丙基钨二聚物 (单体与催化剂之比为 500/1) 和 2ml 二氯甲烷。在另一 10ml 玻璃试管中, 装入 0.0615g (0.179mmol) 六氟锑酸银和 2ml 二氯甲烷。在干箱内使该氯化烯丙基钨二聚物溶液与六氟锑酸银溶液混合制备催化剂溶液。立即观察到氯化银盐沉淀, 过滤得到黄色透明溶液。在 60 °C 由注射器将该活性的黄色催化剂溶液加入单体溶液中, 将反应混合物在室温下搅拌 15 小时。未观察到粘度显著增加, 使该溶液通过 0.5 μ 过滤器过滤, 用一氧化碳鼓泡, 通过 0.55 μ 过滤器过滤, 后者用 rotovap 浓缩。将该浓溶液溶解于甲醇中, 并注入水中得到白色固体, 产率为 28.7% (2.98g)。测量分子量, 得 $M_n=4,900$ g/mol 和 $M_w=7,230$ g/mol (GPC 在 THF 中, 聚苯乙烯标准)。¹H NMR 和 IR 均表明在聚合物中存在叔丁基和二乙酯官能团。

实施例 28

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒并装有 1.23 g (13.1mmol) 降冰片烯的 25ml 玻璃试管中, 加入 6.2g (26.10mmol) 纯二环[2.2.1]庚-5-烯-外, 外-2,3-二羧酸二乙酯、2.61g (13.43mmol) 降冰片烯的叔丁酯和 50ml 新蒸馏的二氯甲烷, 在氩气氛下使溶液脱气。向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 10ml 玻璃试管中, 装入 0.0381 g (0.104mmol) 氯化烯丙基钨二聚物 (单体与催化剂之比为 500/1) 和 2ml 二氯甲烷。在另一 10ml 玻璃试管中, 装入 0.0715g (0.208mmol) 六氟锑酸银和 2ml 二氯甲烷。在干燥箱内使该氯化烯丙基钨二聚物溶液与六氟锑酸银溶液混合制备催化剂溶液。立即观察到氯化银盐沉淀, 过滤得到黄色透明溶液。在 60 °C 由注射器将该活性的黄色催化剂溶液加入单体溶液中, 将反应混合物在室温下搅拌 15 小时。未观察到粘度显著增加, 使该溶液通过 0.5 μ 过滤器过滤, 后者用 rotovap 浓缩。将该浓溶液加入己烷中得到白色固体, 产率为 78.1% (7.85g)。测量分子量, 得 $M_n=3,056$ g/mol 和 $M_w=12,900$ g/mol (GPC 在 THF 中, 聚苯乙烯标准)。¹H NMR 和 IR 均表明在聚合物中存在叔丁基、降冰片烯和二乙酯官能团。

实施例 29

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 25ml 玻璃试管中, 加入 1.23g

(5.04mmol) 纯二环[2.2.1]庚-5-烯-外, 外-2, 3-二羧酸二乙酯和 25ml 新蒸馏的二氯甲烷, 在氩气氛下使溶液脱气。向配有涂敷 Teflon 的搅拌棒的 10ml 玻璃试管中, 装入 0.00615 g (0.0168mmol) 氯化烯丙基钪二聚物(单体与催化剂之比为 500/1) 和 2ml 二氯甲烷。在另一 10ml 玻璃试管中, 装入 0.0115g (0.336mmol) 六氟锑酸银和 2ml 二氯甲烷。在干燥箱内使该氯化烯丙基钪二聚物溶液与六氟锑酸银溶液混合制备催化剂溶液。立即观察到氯化银盐沉淀, 过滤得到黄色透明溶液。在 50 °C 由注射器将该活性的黄色催化剂溶液加入单体溶液中, 将反应混合物在室温下搅拌 15 小时。未观察到粘度显著增加, 使该溶液通过 0.5 μ 过滤器过滤, 后者用 rotovap 浓缩。将该浓溶液溶解于甲醇中, 在甲醇/水混合物中使之沉淀得到白色固体, 产率为 65% (0.75g)。测量分子量, 得 $M_n=2,715$ g/mol 和 $M_w=3,780$ g/mol (GPC 在 THF 中, 聚苯乙烯标准)。

实施例 30

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 50ml 玻璃试管中, 加入 7.25g (37.5mmol) 降冰片烯的叔丁酯、 1.9g (12.5mmol) 降冰片烯的甲酯和 50ml 新蒸馏的二氯乙烷, 在氩气氛下使溶液脱气。向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 10ml 玻璃试管中, 装入 0.0365 g (0.1mmol) 氯化 η^3 -烯丙基钪二聚物 (单体与催化剂之比为 500/1) 和 2ml 二氯乙烷。在另一 10ml 玻璃试管中, 装入 0.0344g (0.1mmol) 六氟锑酸银和 2ml 二氯乙烷。在干燥箱内使该氯化烯丙基钪二聚物溶液与六氟锑酸银溶液混合制备催化剂溶液。立即观察到氯化银盐沉淀, 过滤得到黄色透明溶液。由注射器将该活性的黄色催化剂溶液加入单体溶液中, 将反应混合物在 60 °C 搅拌 20 小时。未观察到粘度显著增加, 但固体已在溶液中沉淀, 将该溶液冷却, 在 rotovap 中浓缩, 加入己烷中沉淀得到白色聚合物。产量为 2.3g (26%)。在室温下真空中干燥该聚合物并用 GPC 分析分子量。GPC 是在 THF 中用聚苯乙烯标准得到。得分子量为 $M_n=1950$ g/mol 和 $M_w=3150$ g/mol。¹H NMR 表明在聚合物中存在降冰片烯的甲酯和叔丁酯, 和少量叔丁基水解产物, 酸。

实施例 31

向配有涂敷 Teflon 的搅拌棒的 50ml 玻璃试管中, 加入 2.42g

(12.5mmol) 降冰片烯的叔丁酯、5.7g (37.5mmol) 降冰片烯的甲酯和 50ml 新蒸馏的二氯乙烷, 在氩气氛下使溶液脱气。向配有涂敷 Teflon 的搅拌棒的 10ml 玻璃试管中, 装入 0.0365 g (0.1mmol) 氯化烯丙基钨二聚物 (单体与催化剂之比为 500/1) 和 2ml 二氯乙烷。在另一 10ml 玻璃试管中, 装入 0.0344g (0.1mmol) 六氟锑酸银和 2ml 二氯乙烷。在干燥箱内使该氯化烯丙基钨二聚物溶液与六氟锑酸银溶液混合制备催化剂溶液。立即观察到氯化银盐沉淀, 过滤得到黄色透明溶液。由注射器将该活性的黄色催化剂溶液加入单体溶液中, 将反应混合物在 60 °C 搅拌 20 小时。未观察到粘度显著增加, 但固体已在溶液中沉淀, 将该溶液冷却, 在 rotovap 中浓缩, 加入己烷中沉淀得到白色聚合物。产量为 2.05g (25%)。在室温下真空中干燥该聚合物并用 GPC 分析分子量。GPC 是在 THF 中用聚苯乙烯标准得到。得分子量为 $M_n=1440\text{g/mol}$ 和 $M_w=2000\text{g/mol}$ 。¹H NMR 表明在聚合物中存在降冰片烯的甲酯和叔丁酯, 和少量叔丁基水解产物, 酸。

实施例 32

向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 25ml 玻璃试管中, 加入 2g (7.94mmol) 纯二羧酸的二环[2.2.1]庚-5-烯-外, -2-叔丁基, 外-3-甲基酯、15ml 新蒸馏的二氯甲烷和 10ml 甲醇, 在氩气氛下使溶液脱气。向配有涂敷 Teflon[®] 的搅拌棒的 10ml 玻璃试管中, 装入 0.00588 g (0.0158mmol) 氯化 η^3 -烯丙基钨二聚物 (单体与催化剂之比为 500/1) 和 2ml 二氯甲烷。在另一 10ml 玻璃试管中, 装入 0.0108g (0.0312mmol) 六氟锑酸银和 2ml 二氯甲烷。在干燥箱内使该氯化 η^3 -烯丙基钨二聚物溶液与六氟锑酸银溶液混合制备催化剂溶液。立即观察到氯化银盐沉淀, 过滤得到黄色透明溶液。在 50 °C 由注射器将该活性的黄色催化剂溶液加入单体溶液中, 将反应混合物在室温下搅拌 16 小时。未观察到粘度显著增加, 使该溶液通过 0.5 μ 过滤器过滤, 用 rotovap 浓缩。将该浓溶液溶解于甲醇中, 在甲醇/水混合物中使之沉淀得到白色固体, 产率为 65%。测量分子量, 得 $M_n=10,250\text{g/mol}$ 和 $M_w=19,700\text{g/mol}$ (GPC 在 THF 中, 聚苯乙烯标准)。¹H NMR 表明在聚合物中存在降冰片烯的甲酯和叔丁酯。

实施例 33

向配有涂敷 Teflon[®]的搅拌棒的 25ml 玻璃试管中，加入 3.06g (12.8mmol) 纯二环[2.2.1]庚-5-烯-外, 外-2, 3-二羧酸二乙酯、 2.5g (12.8mmol) 降冰片烯的叔丁酯、 15ml 新蒸馏的二氯甲烷和 10ml 甲醇，在氩气氛下使溶液脱气。向配有涂敷 Teflon[®]的搅拌棒的 10ml 玻璃试管中，装入 0.0188 g (0.052mmol) 氯化烯丙基钯二聚物 (单体与催化剂之比为 500/1) 和 2ml 二氯甲烷。在另一 10ml 玻璃试管中，装入 0.0357g (0.104mmol) 六氟锑酸银和 2ml 二氯甲烷。在干燥箱内使该氯化烯丙基钯二聚物溶液与六氟锑酸银溶液混合制备催化剂溶液。立即观察到氯化银盐沉淀，过滤得到黄色透明溶液。在 50 ℃ 由注射器将该活性的黄色催化剂溶液加入单体溶液中，将反应混合物在室温下搅拌 16 小时。未观察到粘度显著增加，使该溶液通过 0.5 μ 过滤器过滤，用 rotovap 浓缩。所得粘性溶液溶解于甲醇中，在甲醇/水混合物中使之沉淀得到白色固体，产率为 23%。测量分子量，得 $M_n=15,700$ g/mol 和 $M_w=32,100$ g/mol (GPC 在 THF 中，聚苯乙烯标准)。 ¹H NMR 表明在聚合物中存在降冰片烯的甲酯和叔丁酯。在氩气下的热重分析 (TGA, 加热速率 10 ℃/min) 表明该聚合物至约 155 ℃ 是热稳定的，而在 290 ℃ 表现出约 20wt.% 的损失 (表示异丁烯产生 5-降冰片烯羧酸均聚物时叔丁基的净损失)，在约 450 ℃ 聚合物降解。