

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 32/08 (2006.01)

C08F 4/70 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99802712. X

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1249105C

[22] 申请日 1999. 10. 5 [21] 申请号 99802712. X

[30] 优先权

[32] 1998. 10. 5 [33] US [31] 60/103,120

[32] 1998. 12. 9 [33] US [31] 60/111,590

[86] 国际申请 PCT/US1999/023243 1999. 10. 5

[87] 国际公布 WO2000/020472 英 2000. 4. 13

[85] 进入国家阶段日期 2000. 8. 4

[71] 专利权人 普罗米鲁斯有限责任公司

地址 美国俄亥俄

共同专利权人 宾西法尼亚州研究基金会

[72] 发明人 J-H·里皮安 L·F·罗迪斯

B·L·古德戴尔 A·拜尔

R·A·米姆纳 J·C·方德兰

A·D·汉尼斯 C·N·艾里亚

J·D·波雷 A·森 J·赛库玛

审查员 艾变开

[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 孙 爱

权利要求书 37 页 说明书 163 页 附图 3 页

[54] 发明名称

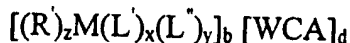
环烯烃聚合催化剂及聚合方法

[57] 摘要

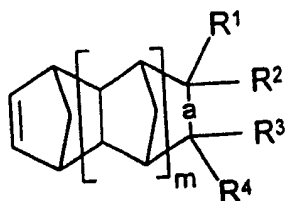
本发明涉及使用 10 族金属配阳离子和下式的弱配位阴离子将环烯烃加聚的方法：式中 $[(R')_z M (L')_x (L'')_y]$ 是配阳离子，其中的 M 代表 10 族过渡金属；R' 代表含阴离子烃基的配体；L' 代表 15 族中性给电子配体；L'' 代表不稳定的给电子配体；x 是 1 或 2，y 是 0、1、2 或 3，z 是 0 或 1，且 x、y 和 z 的总和为 4；[WCA] 代表弱配位的反配阴离子；且 b 和 d 代表配阳离子与弱配位反配阴离子在整体催化剂配合物的电荷配平时的倍数。

$[(R')_z M (L')_x (L'')_y]_b [WCA]_d$ 。

1. 一种制备含多环重复单元聚合物的方法，包括将至少一种多环烯烃单体与下式的高活性 10 族过渡金属催化剂配合物接触得到聚合物：

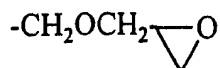


所得聚合物纯化前，10 族过渡金属的残留含量为 100ppm 或更低，式中 $[(R')_z M(L')_x (L'')_y]$ 是配阳离子，其中的 M 代表选自钇、铂和镍的 10 族过渡金属；R' 代表含阴离子烃基的配体，L' 代表 15 族中性给电子配体；选自胺、吡啶、膦、腈和含有机磷化合物；L'' 代表不稳定的中性给电子配体，选自 DMF、DMSO、环烯二烯、水、氯化烷烃、醇、醚、酮、腈、芳烃、氧化膦、有机碳酸酯和酯类；x 是 1 或 2，y 是 0、1、2 或 3，z 是 0 或 1，且 x、y 和 z 的总和为 4；[WCA] 代表弱配位的反配阴离子，选自硼酸根、铝酸根、硼杂苯阴离子、碳硼烷阴离子和卤代碳硼烷阴离子；且 b 和 d 代表配阳离子与弱配位反配阴离子在整体催化剂配合物的电荷配平时的倍数，其中所述多环烯烃选自如下结构式的单体：

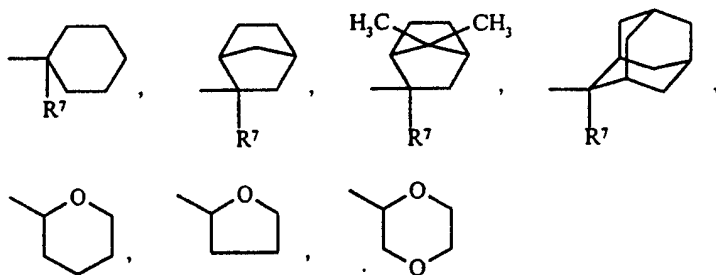


式中 a 代表单键或双键，m 为从 0 到 5 的整数，且当 a 为双键时，R¹ 和 R² 之一及 R³ 和 R⁴ 之一不存在；R¹ 到 R⁴ 独立地代表氢、取代和未取代的线性和支化 C₁-C₁₀ 烷基、线性和支化 C₁-C₁₀ 卤代烷基、取代和未取代的线性和支化 C₂-C₁₀ 链烯基、线性和支化 C₂-C₁₀ 卤代链烯基、取代和未取代的线性和支化 C₂-C₁₀ 链炔基、取代和未取代的 C₄-C₁₂ 环烷基、取代和未取代的 C₄-C₁₂ 卤代环烷基、取代和未取代的 C₄-C₁₂ 环烯基、取代和未取代的 C₄-C₁₂ 卤代环烯基、取代和未取代的 C₆-C₁₂ 芳基、

取代和未取代的 C_6-C_{12} 卤代芳基及取代和未取代的 C_7-C_{24} 芳烷基；当 R^1 到 R^4 是官能取代基时， R^1 到 R^4 独立地代表 $-(CH_2)_n C(O)NH_2$ 、 $-(CH_2)_n C(O)Cl$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n OR^5$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_n C(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n SiR^5$ 、 $-(CH_2)_n Si(OR^5)_3$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OR^6$ 和下式基团：



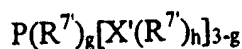
式中 n 独立地代表从 0 到 10 的整数， R^5 独立地代表氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、线性和支化 C_2-C_{10} 链炔基、 C_5-C_{12} 环烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{24} 芳烷基； R^6 代表选自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^7)OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^7)OC(CH_3)_3$ 、二环丙基甲基、二甲基环丙基甲基的基团，或是下式环状基团：



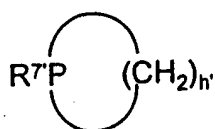
式中 R^7 代表氢或是线性或支化 C_1-C_5 烷基， R^1 和 R^4 与它们所连接的两个环碳原子一起代表一个含 4 到 30 个环碳原子的取代或未取代的环脂族基团、含 6 到 18 个环碳原子的取代或未取代的芳基或它们的组合形式； R^1 和 R^4 可接在一起形成一个二价桥基

$-C(O)-Q-(O)C-$ ，当与两个环碳原子接在一起时，它们可形成一个五元环，式中的 Q 代表氧原子或 $N(R^8)$ 基团，其中 R^8 选自氢、卤素、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基及 C_6-C_{18} 芳基。

2. 按权利要求 1 的方法, 其中所述含有机磷配体选自下式化合物:

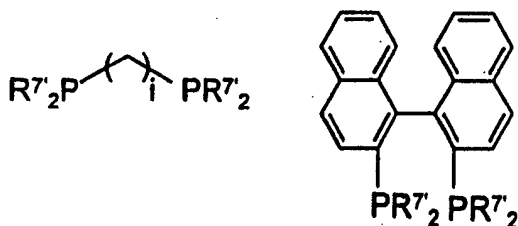


式中 X' 是氧、硫、氮或硅; g 为 0、1、2 或 3; h 为 1、2 或 3, 条件是当 X' 是硅原子时 h 为 3, 当 X' 是氧或硫原子时 h 为 1, 当 X' 是氮原子时 h 为 2; $R^{7'}$ 独立选自线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、 C_6-C_{12} 芳硫基、 C_7-C_{18} 芳烷基、环醚和硫醚, 三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷基)甲硅烷基、三(C_6-C_{12} 芳基)甲硅烷基、三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基)甲硅烷基、三芳氧基甲硅烷基、三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷基)甲硅氧基和三(C_6-C_{12} 芳基)甲硅氧基, 其中每一前述取代基都可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基、 C_1-C_5 烷氧基、卤素和它们的组合形式的取代基取代; 当 g 为 0 且 X' 为氧时, 任何 2 或 3 个 $R^{7'}$ 可与它们所连接的氧原子一起形成一个环状部分; 当 g 为 3 时, 任何 2 个 $R^{7'}$ 可与它们所连接的磷原子一起代表一个下式的磷杂环:



式中 $R^{7'}$ 的定义同上, 且 h' 为从 4 到 11 的整数。

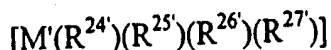
3. 按权利要求 1 的方法, 其中所述含有机磷配体是选自下式所示的二齿膦:



式中 $R^{7'}$ 的定义同上, 且 i 为 0、1、2 或 3。

4. 按权利要求 2 的方法, 其中 g 为 3, 且 $R^{7'}$ 独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、 C_6-C_{12} 芳基和 C_6-C_{12} 芳氧基。

5. 按权利要求 1 的方法, 其中弱配位阴离子是下式的硼酸根或铝酸根:



式中 M' 是硼或铝, 且 $R^{24'}$ 、 $R^{25'}$ 、 $R^{26'}$ 和 $R^{27'}$ 独立代表氟、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、线性和支化 C_3-C_5 卤代链烯基、线性和支化 C_3-C_{12} 三烷基甲硅氧基、 $C_{18}-C_{36}$ 三芳基甲硅氧基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳氧基, 其中的 $R^{24'}$ 到 $R^{27'}$ 不可同时代表烷氧基或芳氧基。

6. 按权利要求 5 的方法, 其中所述的取代芳基和芳氧基为单取代或多取代, 所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷氧基、线性和支化 C_1-C_{12} 三烷基甲硅烷基、 C_6-C_{18} 三芳基甲硅烷基, 和选自氟、溴和碘的卤素。

7. 按权利要求 5 的方法, 其中所述的硼酸根选自:

四(五氟苯基)合硼酸根、

四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸根、

四(2-氟苯基)合硼酸根、四(3-氟苯基)合硼酸根、

四(4-氟苯基)合硼酸根、四(3,5-二氟苯基)合硼酸根、

四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸根、

四(3,4,5,6-四氟苯基)合硼酸根、

四(3,4,5-三氟苯基)合硼酸根、甲基·三(五氟苯基)合硼酸根、

乙基·三(五氟苯基)合硼酸根、苯基·三(五氟苯基)合硼酸根、

四(1,2,2-三氟乙基)合硼酸根、

四 (4-三异丙基甲硅烷基四氟苯基) 合硼酸根、

四 (4-二甲基叔丁基甲硅烷基四氟苯基) 合硼酸根、

(三苯基甲硅氧基) · 三(五氟苯基)合硼酸根、

(辛氧基) · 三(五氟苯基)合硼酸根、

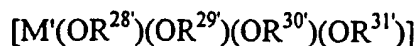
四 [3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]合硼酸根、

四 [3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸根, 和

四 [3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸根。

8. 按权利要求 5 的方法, 其中所述铝酸根选自四 (五氟苯基) 合铝酸根、三 (全氟代联苯基) · 氟合铝酸根、(辛氧基) · 三(五氟苯基)合铝酸根、四 (3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸根, 和甲基 · 三 (五氟苯基) 合铝酸根。

9. 按权利要求 1 的方法, 其中弱配位阴离子是下式的硼酸根或铝酸根:



式中 M' 是硼或铝, 且 $R^{28'}$ 、 $R^{29'}$ 、 $R^{30'}$ 和 $R^{31'}$ 独立代表线性和支化 C_1 - C_{10} 烷基、线性和支化 C_1 - C_{10} 卤代烷基、 C_2 - C_{10} 卤代链烯基、取代和未取代的 C_6 - C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7 - C_{30} 芳烷基, 所服从的前提条件是 $R^{28'}$ 到 $R^{31'}$ 中的至少三个必须包括含卤取代基; $OR^{28'}$ 和 $OR^{29'}$ 基团可连起来形成一个式 $-O-R^{32'}-O-$ 所表示的螯合取代基, 其中的氧原子键连 M' 且 $R^{32'}$ 是选自取代和未取代的 C_6 - C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7 - C_{30} 芳烷基的二价基团。

10. 按权利要求 9 的方法, 其中所述芳基或芳烷基为单取代或多取代, 且所述取代基独立选自线性和支化 C_1 - C_5 烷基、线性和支化 C_1 - C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1 - C_5 烷氧基、线性和支化 C_1 - C_{10} 卤代烷氧基, 和选自氟、溴和氯的卤素。

11. 按权利要求 9 的方法, 其中所述硼酸根选自 $[B(OC(CF_3)_3)_4]^-$ 、

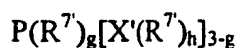
$[B(OC(CF_3)_2(CH_3))_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)_2H)_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]^-$ 和 $[B(OCH_2(CF_3)_2)_4]^-$ 。

12. 按权利要求 9 的方法, 其中所述铝酸根选自 $[Al(OC(CF_3)_2Ph)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2H)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-i-Pr)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-t-butyl)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-SiMe_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-Si-i-Pr_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,6-(CF_3)_2-4-Si-i-Pr_3)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]^-$, $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,4,6-(CF_3)_3)_4]^-$, 和 $[Al(OC(CF_3)_2C_6F_5)_4]^-$ 。

13. 按权利要求 1 的方法, 其中

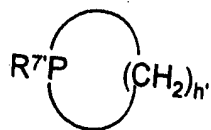
R' 代表选自 $R''C(O)O$ 、 $R''C(O)CHC(O)R''$ 、 $R''C(O)S$ 、 $R''C(S)O$ 、 $R''O$ 、 R''_2N 和 R''_2P 的配体, 其中的 R'' 代表氢、线性和支化 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、 C_6-C_{15} 环烯基、烯丙基配体或其正则形式、 C_6-C_{30} 芳基、 C_6-C_{30} 含杂原子芳基和 C_7-C_{30} 芳烷基, 其中每一前述取代基都可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性或支化 C_2-C_5 链烯基、线性或支化 C_2-C_5 卤代链烯基、卤素、硫、氧、氮、磷和苯基的取代基取代, 其中所述的苯基任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基和卤素取代。

14. 按权利要求 13 的方法, 其中所述含有机磷配体选自下式化合物:



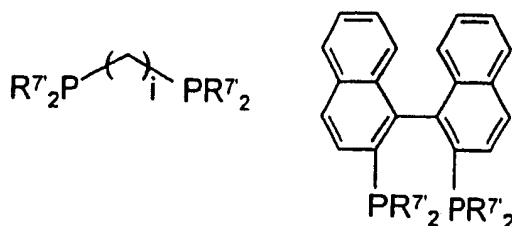
式中 X' 是氧、硫、氮或硅; g 为 0、1、2 或 3; h 为 1、2 或 3, 条件是当 X' 是硅原子时 h 为 3, 当 X' 是氧或硫原子时 h 为 1, 当 X' 是氮原子时 h 为 2; $R^{7'}$ 独立选自线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、 C_6-C_{12} 芳硫基、 C_7-C_{18} 芳烷基、环醚和硫醚, 三

(线性和支化 C_1-C_{10} 烷基) 甲硅烷基、三 (C_6-C_{12} 芳基) 甲硅烷基、三 (线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基) 甲硅烷基、三芳氧基甲硅烷基、三 (线性和支化 C_1-C_{10} 烷基) 甲硅氧基和三 (C_6-C_{12} 芳基) 甲硅氧基, 其中每一前述取代基都可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基、 C_1-C_5 烷氧基、卤素和它们的组合形式的取代基取代; 当 g 为 0 且 X' 为氧时, 任何 2 或 3 个 $R^{7'}$ 可与它们所连接的氧原子一起形成一个环状部分; 当 g 为 3 时, 任何 2 个 $R^{7'}$ 可与它们所连接的磷原子一起代表一个下式的磷杂环:



式中 $R^{7'}$ 的定义同上, 且 h' 为从 4 到 11 的整数。

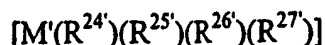
15. 按权利要求 13 的方法, 其中所述的含有机磷配体是选自下式所示的二齿膦:



式中 $R^{7'}$ 的定义同上, 且 i 为 0、1、2 或 3。

16. 按权利要求 14 的方法, 其中 g 为 3, 且 $R^{7'}$ 独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、 C_6-C_{12} 芳基和 C_6-C_{12} 芳氧基。

17. 按权利要求 13 的方法, 其中弱配位阴离子是下式的硼酸根或铝酸根:



式中 M' 是硼或铝, 且 $R^{24'}$ 、 $R^{25'}$ 、 $R^{26'}$ 和 $R^{27'}$ 独立代表氟、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、线性和支化 C_3-C_5 卤代链烯基、线性和支化 C_3-C_{12} 三烷基甲硅氧基、 $C_{18}-C_{36}$ 三芳基甲硅氧基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳氧基, 其中的 $R^{24'}$ 到 $R^{27'}$ 不可同时代表烷氧基或芳氧基。

18. 按权利要求 17 的方法, 其中所述的取代芳基和芳氧基为单取代或多取代, 且所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支

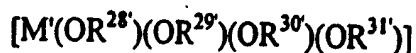
化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷氧基、线性和支化 C_1-C_{12} 三烷基甲硅烷基、 C_6-C_{18} 三芳基甲硅烷基，和选自氯、溴和碘的卤素。

19. 按权利要求 17 的方法，其中所述的硼酸根选自：

- 四（五氟苯基）合硼酸根、
- 四（3,5-二（三氟甲基）苯基）合硼酸根、
- 四（2-氟苯基）合硼酸根、四（3-氟苯基）合硼酸根、
- 四（4-氟苯基）合硼酸根、四（3,5-二氟苯基）合硼酸根、
- 四（2,3,4,5-四氟苯基）合硼酸根、
- 四（3,4,5,6-四氟苯基）合硼酸根、
- 四（3,4,5-三氟苯基）合硼酸根、甲基·三（全氟苯基）合硼酸根、
- 乙基·三（全氟苯基）合硼酸根、苯基·三（全氟苯基）合硼酸根、
- 四（1,2,2-三氟乙基）合硼酸根、
- 四（4-三异丙基甲硅烷基四氟苯基）合硼酸根、
- 四（4-二甲基叔丁基甲硅烷基四氟苯基）合硼酸根、
- （三苯基甲硅氧基）·三（五氟苯基）合硼酸根、
- （辛氧基）·三（五氟苯基）合硼酸根、
- 四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-（三氟甲基）乙基]苯基]合硼酸根、
- 四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-（三氟甲基）乙基]-5-（三氟甲基）苯基]合硼酸根，和
- 四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸根。

20. 按权利要求 17 的方法，其中所述铝酸根选自四（五氟苯基）合铝酸根、三（全氟代联苯基）·氟合铝酸根、（辛氧基）·三（五氟苯基）合铝酸根、四（3,5-二（三氟甲基）苯基）合铝酸根，和甲基·三（五氟苯基）合铝酸根。

21. 按权利要求 13 的方法，其中弱配位阴离子是下式的硼酸根或铝酸根：



M' 是硼或铝, 且 $R^{28'}$ 、 $R^{29'}$ 、 $R^{30'}$ 和 $R^{31'}$ 独立代表线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{10} 卤代链烯基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基, 所服从的前提条件是 $R^{28'}$ 到 $R^{31'}$ 中的至少三个必须包括含卤取代基; $OR^{28'}$ 和 $OR^{29'}$ 可连起来形成一个式 $-O-R^{32'}-O-$ 所表示的整合取代基, 其中的氧原子键连 M' 且 $R^{32'}$ 是选自取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基的二价基团。

22. 按权利要求 21 的方法, 其中所述取代芳基或芳烷基为单取代或多取代, 且所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷氧基, 和选自氯、溴和氟的卤素。

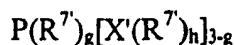
23. 按权利要求 21 的方法, 其中所述硼酸根选自 $[B(OC(CF_3)_3)_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)_2(CH_3))_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)_2H)_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]^-$ 和 $[B(OCH_2(CF_3)_2)_4]^-$ 。

24. 按权利要求 21 的方法, 其中所述铝酸根选自 $[Al(OC(CF_3)_2Ph)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2H)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-i-Pr)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-t-butyl)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-SiMe_3)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-Si-i-Pr_3)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,6-(CF_3)_2-4-Si-i-Pr_3)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,4,6-(CF_3)_3)_4]$ 和 $[Al(OC(CF_3)_2C_6F_5)_4]$ 。

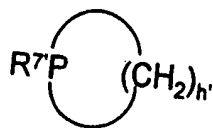
25. 按权利要求 1 的方法, 其中 R' 代表含阴离子

烃基的配体, 选自氢、取代和未取代的 C_5-C_{10} 环烷基、取代和未取代的线性和支化 C_2-C_{20} 链烯基、取代和未取代的 C_6-C_{15} 环烯基、取代和未取代的烯丙基配体或其正则形式、 C_6-C_{30} 芳基、 C_6-C_{30} 含杂原子芳基和 C_7-C_{30} 芳烷基, 其中所述取代的含烃配体用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性或支化 C_2-C_5 链烯基和卤代链烯基、卤素、硫、氧、氮、磷和苯基的取代基单取代或多取代, 且其中的苯基任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基和卤素取代。

26. 按权利要求 25 的方法, 其中所述含有机磷配体选自下式化合物:

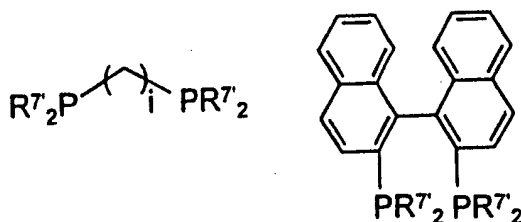


式中 X' 是氧、硫、氮或硅； g 为 0、1、2 或 3； h 为 1、2 或 3，条件是当 X' 是硅原子时 h 为 3，当 X' 是氧或硫原子时 h 为 1，当 X' 是氮原子时 h 为 2； R^7 独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、 C_6-C_{12} 芳硫基、 C_7-C_{18} 芳烷基、环醚和硫醚，三（线性和支化 C_1-C_{10} 烷基）甲硅烷基、三（ C_6-C_{12} 芳基）甲硅烷基、三（线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基）甲硅烷基、三芳氧基甲硅烷基、三（线性和支化 C_1-C_{10} 烷基）甲硅氧基和三（ C_6-C_{12} 芳基）甲硅氧基，其中每一前述取代基都可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基、 C_1-C_5 烷氧基、卤素和它们的组合形式的取代基取代；当 g 为 0 且 X' 为氧时，任何 2 或 3 个 R^7 可与它们所连接的氧原子一起形成一个环状部分；当 g 为 3 时，任何 2 个 R^7 可与它们所连接的磷原子一起代表一个下式的磷杂环：



式中 R^7 的定义同上，且 h' 为从 4 到 11 的整数。

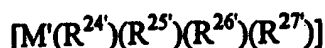
27. 按权利要求 25 的方法，其中所述含有机磷配体是选自下式所示的二齿磷：



式中 R^7 的定义同上，且 i 为 0、1、2 或 3。

28. 按权利要求 26 的方法，其中 g 为 3，且 R^7 独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、 C_6-C_{12} 芳基和 C_6-C_{12} 芳氧基。

29. 按权利要求 25 的方法，其中弱配位阴离子是下式的硼酸根或铝酸根：



式中 M' 是硼或铝，且 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 和 R^{27} 独立代表氟、线性和支化

C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、线性和支化 C_3-C_5 卤代链烯基、线性和支化 C_3-C_{12} 三烷基甲硅氧基、 $C_{18}-C_{36}$ 三芳基甲硅氧基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳氧基，其中的 $R^{24'}$ 到 R^{27} 不可同时代表烷氧基或芳氧基。

30. 按权利要求 29 的方法，其中所述的取代芳基和芳氧基为单取代或多取代，且所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷氧基、线性和支化 C_1-C_{12} 三烷基甲硅烷基、 C_6-C_{18} 三芳基甲硅烷基，和选自氯、溴和氟的卤素。

31. 按权利要求 29 的方法，其中所述的硼酸根选自：

四（五氟苯基）合硼酸根、

四（3,5-二（三氟甲基）苯基）合硼酸根、

四（2-氟苯基）合硼酸根、四（3-氟苯基）合硼酸根、

四（4-氟苯基）合硼酸根、四（3,5-二氟苯基）合硼酸根、

四（2,3,4,5-四氟苯基）合硼酸根、

四（3,4,5,6-四氟苯基）合硼酸根、

四（3,4,5-三氟苯基）合硼酸根、甲基·三（五氟苯基）合硼酸根、

乙基·三（五氟苯基）合硼酸根、苯基·三（五氟苯基）合硼酸根、

四（1,2,2-三氟乙基）合硼酸根、

四（4-三异丙基甲硅烷基四氟苯基）合硼酸根、

四（4-二甲基叔丁基甲硅烷基四氟苯基）合硼酸根、

（三苯基甲硅氧基）·三（五氟苯基）合硼酸根、

（辛氧基）·三（五氟苯基）合硼酸根、

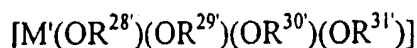
四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-（三氟甲基）乙基]苯基]合硼酸根、

四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-（三氟甲基）乙基]-5-（三氟甲基）苯基]合硼酸根，和

四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸根。

32. 按权利要求 29 的方法, 其中所述铝酸根选自四(五氟苯基)合铝酸根、三(全氟代联苯基)·氟合铝酸根、(辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸根、四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸根, 和甲基·(五氟苯基)合铝酸根。

33. 按权利要求 25 的方法, 其中弱配位阴离子是下式的硼酸根或铝酸根:



M' 是硼或铝, 且 $R^{28'}$ 、 $R^{29'}$ 、 $R^{30'}$ 和 $R^{31'}$ 独立代表线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{10} 卤代链烯基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基, 所服从的前提条件是 $R^{28'}$ 到 $R^{31'}$ 中的至少三个必须包括含卤取代基; $OR^{28'}$ 和 $OR^{29'}$ 可连起来形成一个式 $-O-R^{32'}-O-$ 所表示的整合取代基, 其中的氧原子键连 M' 且 $R^{32'}$ 是选自取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基的二价基团。

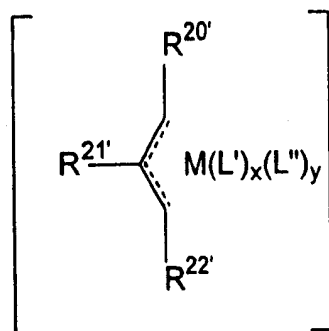
34. 按权利要求 33 的方法, 其中所述取代芳基或芳烷基为单取代或多取代, 且所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷氧基, 和选自氯、溴和氟的卤素。

35. 按权利要求 33 的方法, 其中所述硼酸根选自 $[B(OC(CF_3)_3)_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)_2(CH_3))_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)_2H)_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]^-$ 和 $[B(OCH_2(CF_3)_2)_4]^-$ 。

36. 按权利要求 33 的方法, 其中所述铝酸根选自 $[Al(OC(CF_3)_2Ph)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2H)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-i-Pr)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-t-butyl)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-SiMe_3)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-Si-i-Pr)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,6-(CF_3)_2-4-Si-i-Pr)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,4,6-(CF_3)_3)_4]$ 、和 $[Al(OC(CF_3)_2C_6F_5)_4]^-$ 。

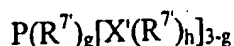
37. 按权利要求 25 的方法, 其中所述的多环烯烃单体选自丁基降冰片烯、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯及其混合物。

38. 按权利要求 25 的方法, 其中所述的含烃基配体是烯丙基, 且所述的配阳离子用下式表示:



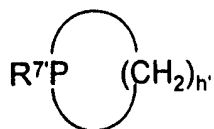
式中 $R^{20'}$ 、 $R^{21'}$ 和 $R^{22'}$ 各自独立代表卤素、线性和支化 C_1-C_5 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基, 线性和支化 C_1-C_5 链烯基、 C_6-C_{30} 芳基和 C_7-C_{30} 芳烷基, 其中每一前述取代基都可任选用线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、卤素和苯基的取代基取代, 其中的苯基任选用线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基及卤素取代; $R^{20'}$ 、 $R^{21'}$ 和 $R^{22'}$ 中的任意两个可用碳原子连接起来形成单环或多环结构的环, 每个环可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基和卤素取代; M、 L' 、 L'' 、x 和 y 的定义同权利要求 1。

39. 按权利要求 38 的方法, 其中 L' 是含有机磷的配体, 选自下式化合物:



式中 X' 是氧、硫、氮或硅; g 为 0、1、2 或 3; h 为 1、2 或 3, 条件是当 X' 是硅原子时 h 为 3, 当 X' 是氧或硫原子时 h 为 1, 当 X' 是氮原子时 h 为 2; $R^{7'}$ 独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、 C_6-C_{12} 芳硫基、 C_7-C_{18} 芳烷基、环醚和硫醚, 三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷基)甲硅烷基、三(C_6-C_{12} 芳基)甲硅烷基、三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基)甲硅烷基、三芳氧基甲硅烷基、三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷基)甲硅氧基和三(C_6-C_{12} 芳基)甲硅氧基, 其中每一前述取代基都可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基、 C_1-C_5 烷氧基、卤素和它们的组合形式的取代基取代;

当 g 为 0 且 X' 为氧时, 任何 2 或 3 个 R'' 可与它们所连接的氧原子一起形成一个环状部分; 当 g 为 3 时, 任何 2 个 R'' 可与它们所连接的磷原子一起代表一个下式的磷杂环:



式中 $R^{7'}$ 的定义同上, 且 h' 为从 4 到 11 的整数。

40. 按权利要求 39 的方法, 其中所述的含有机磷配体是膦, 选自三甲基膦、三乙基膦、三正丙基膦、三异丙基膦、三正丁基膦、三仲丁基膦、三异丁基膦、三叔丁基膦、三环戊基膦、三烯丙基膦、三环己基膦、三苯基膦、三萘基膦、三对甲苯基膦、三邻甲苯基膦、三间甲苯基膦、三苄基膦、

三(对三氟甲基)膦、三(三氟甲基)膦、

三(对氟苯基)膦、三(对三氟甲基苯基)膦、

烯丙基二苯基膦、苄基二苯基膦、二(2-呋喃基)膦、

二(4-甲氧基苯基)苯基膦、二(4-甲基苯基)膦、

二(3,5-二(三氟甲基)苯基)膦、

叔丁基二(三甲基甲硅烷基)膦、叔丁基二苯基膦、

环己基二苯基膦、二烯丙基苯基膦、

二苄基膦、二丁基苯基膦、二丁基膦、

二叔丁基膦、二环己基膦、二乙基苯基膦、

二异丁基膦、二甲基苯基膦、

二甲基(三甲基甲硅烷基)膦、二苯基膦、

二苯基丙基膦、二苯基对甲苯基膦、

二苯基(三甲基甲硅烷基)膦、二苯基乙烯基膦、

二乙烯基苯基膦、乙基二苯基膦、

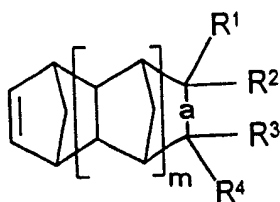
(2-甲氧基苯基) 甲基苯基膦、三正辛基膦、

三(3,5-二(三氯甲基)苯基)膦、

三(3-氯苯基)膦、三(4-氯苯基)膦、

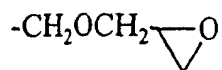
三(2,6-二甲氧基苯基)膦、三(3-氟苯基)膦
 三(2-呋喃基)膦、三(2-甲氧基苯基)膦、
 三(3-甲氧基苯基)膦、三(4-甲氧基苯基)膦、
 三(3-甲氧基丙基)膦、三(2-噻吩基)膦、
 三(2,4,6-三甲基苯基)膦、三(三甲基甲硅烷基)膦、
 异丙基二苯基膦、二环己基苯基膦、
 (+)新盖基二苯基膦、三苄基膦、
 二苯基(2-甲氧基苯基)膦、
 二苯基(五氟苯基)膦、
 二(五氟苯基)苯基膦, 和
 三(五氟苯基)膦。

41. 一种制备含多环重复单元聚合物的方法, 包括将多环烯烃单体与式 $[R'Pd(L'')_yA']$ 的钯金属配合物、含 1 族金属阳离子和弱配位反阴离子的 WCA 盐以及任选膦进行接触, 得到一个纯化前钯金属残留含量为 100ppm 或更低的多环聚合产物, 其中 y 是 1 或 2, R' 代表线性和支化 C_1-C_{20} 烷基和 C_6-C_{30} 卤代芳基; L'' 代表乙腈和二烯烃; 且 A' 是卤基; 其中所述的 WCA 选自硼酸根, 其中所述多环烯烃选自如下结构式的单体:

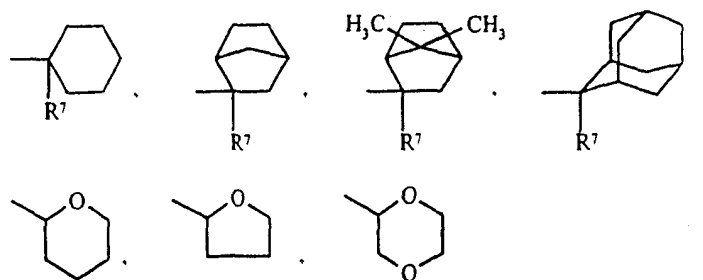


式中 a 代表单键或双键, m 为从 0 到 5 的整数, 且当 a 为双键时, R^1 和 R^2 之一及 R^3 和 R^4 之一不存在; R^1 到 R^4 独立代表氢、取代和未取代的线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷基、取代和未取代的线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、线性和支化 C_2-C_{10} 卤代链烯基、取代

和未取代的线性和支化 C_2-C_{10} 链炔基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 环烷基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 卤代环烷基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 环烯基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 卤代环烯基、取代和未取代的 C_6-C_{12} 芳基、取代和未取代的 C_6-C_{12} 卤代芳基及取代和未取代的 C_7-C_{24} 芳烷基；当 R^1 到 R^4 是官能取代基时， R^1 到 R^4 独立地代表 $-(CH_2)_nC(O)NH_2$ 、 $-(CH_2)_nC(O)Cl$ 、 $-(CH_2)_nC(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_nOR^5$ 、 $-(CH_2)_nOC(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_nC(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_nOC(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_nSiR^5$ 、 $-(CH_2)_nSi(OR^5)_3$ 、 $-(CH_2)_nC(O)OR^6$ 和下式基团：



式中 n 独立代表从 0 到 10 的整数， R^5 独立代表氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、线性和支化 C_2-C_{10} 链炔基， C_5-C_{12} 环烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{24} 芳烷基； R^6 代表选自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^7)OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^7)OC(CH_3)_3$ 、二环丙基甲基、二甲基环丙基甲基的基团，或是下式环状基团：



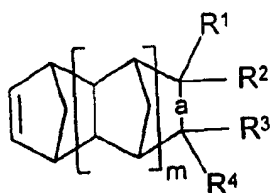
式中 R^7 代表氢或是线性或支化 C_1-C_5 烷基， R^1 和 R^4 与它们所连接的两个环碳原子一起代表一个含 4 到 30 个环碳原子的取代或未取代的环脂族基团、含 6 到 18 个环碳原子的取代或未取代的芳基和它们的组合形式； R^1 和 R^4 可接在一起形成一个二价桥基 $-C(O)-Q-(O)C-$ ，当与两个环碳原子接在一起时，它们可形成一个五元环，式中的 Q 代表氧原子或 $N(R^8)$ 基团，其中 R^8 选自氢、卤素、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基及 C_6-C_{18} 芳基。

42. 按权利要求 41 的方法，其中钯金属配合物选自 $[(1,5\text{-环辛二烯})Pd(CH_3)Cl]$ 和 $[(C_6F_5)Pd(CH_3CN)_2(Br)]$ 。

43. 按权利要求 41 的方法, 其中所述任选膦是 $P(C_6H_5)_3$, WCA 盐是四(3, 5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸钠盐。

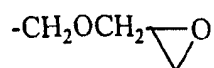
44. 一种在基本无溶剂存在条件下制备含多环重复单元聚合物的方法, 包括将至少一种多环烯烃单体与含 10 族过渡金属的式 $[R'M(L')_x A']$ 催化剂前体配合物、式 $[C(L'')_{z''}]_{b''} [WCA]_{d''}$ 的含配阳离子与弱配位配阴离子的弱配位阴离子盐及任选不稳定中性给电子化合物进行接触, 其中的 M 代表选自镍、铂和钯的 10 族过渡金属; R' 代表含阴离子烃基的配体; L' 代表 15 族中性给电子配体, 选自胺、吡啶、膦、腈和含有机磷化合物; A' 代表一个可被所述的弱配位配阴离子置换的阴离子离去基团; L'' 代表不稳定的给电子配体化合物, 选自 DMF、DMSO、环烯二烯、水、氯化烷烃、醇、醚、酮、腈、芳烃、氧化膦、有机碳酸酯和酯类; C 代表选自质子、1 族金属阳离子、2 族金属阳离子和含有机基团的阳离子; WCA 代表弱配位的配阴离子, 选自硼酸根、铝酸根、硼杂苯阴离子、碳硼烷阴离子和卤代碳硼烷阴离子; x 是 1 或 2, z'' 为从 0 到 8 的整数; 且 b'' 和 d'' 代表所述的弱配位阴离子盐中配阳离子与配阴离子在电荷配平时的倍数,

其中所述多环烯烃选自如下结构式的单体:

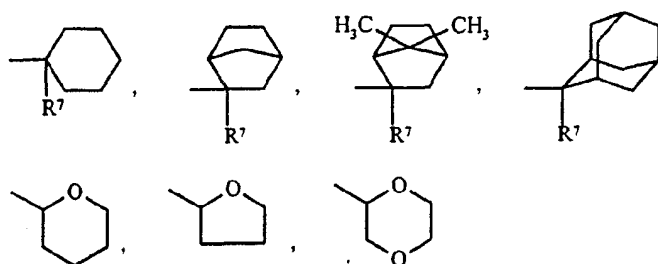


式中 a 代表单键或双键, m 为从 0 到 5 的整数, 且当 a 为双键时, R^1 和 R^2 之一及 R^3 和 R^4 之一不存在; R^1 到 R^4 独立地代表氢、取代和未取代的线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷基、取代和未取代的线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、线性和支化 C_2-C_{10} 卤代链烯基、取代和未取代的线性和支化 C_2-C_{10} 链炔基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 环烷基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 卤代环烷基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 环烯基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 卤代环烯基、取代和未取代的 C_6-C_{12} 芳基、

取代和未取代的 C_6-C_{12} 卤代芳基及取代和未取代的 C_7-C_{24} 芳烷基；当 R^1 到 R^4 是官能取代基时， R^1 到 R^4 独立地代表 $-(CH_2)_n C(O)NH_2$ 、 $-(CH_2)_n C(O)Cl$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n OR^5$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_n C(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n SiR^5$ 、 $-(CH_2)_n Si(OR^5)_3$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OR^6$ 和下式基团：



式中 n 独立地代表从 0 到 10 的整数， R^5 独立地代表氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、线性和支化 C_2-C_{10} 链炔基、 C_5-C_{12} 环烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{24} 芳烷基； R^6 代表选自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^7)OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^7)OC(CH_3)_3$ 、二环丙基甲基、二甲基环丙基甲基的基团，或是下式环状基团：

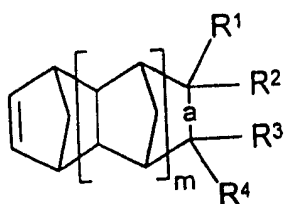


式中 R^7 代表氢或是线性或支化 C_1-C_6 烷基， R^1 和 R^4 与它们所连接的两个环碳原子一起代表一个含 4 到 30 个环碳原子的取代或未取代的环脂族基团、含 6 到 18 个环碳原子的取代或未取代的芳基或它们的组合形式； R^1 和 R^4 可接在一起形成一个二价桥基

$-C(O)-Q-(O)C-$ ，当与两个环碳原子接在一起时，它们可形成一个五元环，式中的 Q 代表氧原子或 $N(R^8)$ 基团，其中 R^8 选自氢、卤素、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基及 C_6-C_{18} 芳基。

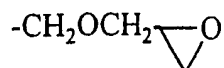
45. 一种在基本无溶剂存在条件下制备含多环重复单元聚合物的方法, 包括将至少一种多环烯烃单体与含 10 族过渡金属的式 $[M(A')_2]$ 催化剂前体配合物、15 族中性给电子化合物及式 $[C(L'')_{z''}]_{b''}[WCA]_{d''}$ 的含配阳离子与弱配位配阴离子的弱配位阴离子盐进行接触, 其中的 M 代表选自镍、铂和钯的 10 族过渡金属; A' 代表一个可被所述的弱配位配阴离子置换的阴离子离去基团; C 代表选自质子、1 族金属阳离子、2 族金属阳离子和含有机基团的阳离子; L'' 代表不稳定的中性给电子配体, 选自 DMF、DMSO、环烯二烯、水、氯化烷烃、醇、醚、酮、腈、芳烃、氧化膦、有机碳酸酯和酯类; WCA 代表弱配位的配阴离子; z'' 为从 0 到 8 的整数; 且 b'' 和 d'' 代表所述的弱配位阴离子盐中配阳离子与配阴离子在电荷配平时的倍数,

其中所述多环烯烃选自如下结构式的单体:

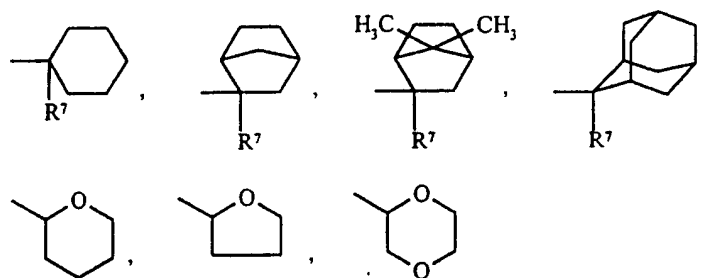


式中 a 代表单键或双键, m 为从 0 到 5 的整数, 且当 a 为双键时, R^1 和 R^2 之一及 R^3 和 R^4 之一不存在; R^1 到 R^4 独立地代表氢、取代和未取代的线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷基、取代和未取代的线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、线性和支化 C_2-C_{10} 卤代链烯基、取代和未取代的线性和支化 C_2-C_{10} 链炔基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 环烷基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 卤代环烷基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 环烯基、取代和未取代的 C_4-C_{12} 卤代环烯基、取代和未取代的 C_6-C_{12} 芳基、

取代和未取代的 C_6-C_{12} 卤代芳基及取代和未取代的 C_7-C_{24} 芳烷基；当 R^1 到 R^4 是官能取代基时， R^1 到 R^4 独立地代表 $-(CH_2)_n C(O)NH_2$ 、 $-(CH_2)_n C(O)Cl$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n OR^5$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_n C(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n SiR^5$ 、 $-(CH_2)_n Si(OR^5)_3$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OR^6$ 和下式基团：



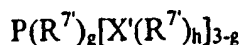
式中 n 独立地代表从 0 到 10 的整数， R^5 独立地代表氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、线性和支化 C_2-C_{10} 链炔基、 C_5-C_{12} 环烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{24} 芳烷基； R^6 代表选自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^7)OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^7)OC(CH_3)_3$ 、二环丙基甲基、二甲基环丙基甲基的基团，或是下式环状基团：



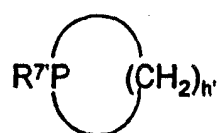
式中 R^7 代表氢或是线性或支化 C_1-C_5 烷基， R^1 和 R^4 与它们所连接的两个环碳原子一起代表一个含 4 到 30 个环碳原子的取代或未取代的环脂族基团、含 6 到 18 个环碳原子的取代或未取代的芳基或它们的组合形式； R^1 和 R^4 可接在一起形成一个二价桥基

$-C(O)-Q-(O)C-$ ，当与两个环碳原子接在一起时，它们可形成一个五元环，式中的 Q 代表氧原子或 $N(R^8)$ 基团，其中 R^8 选自氢、卤素、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基及 C_6-C_{18} 芳基。

46. 按权利要求 44 或 45 的方法, 其中所述含有机磷配体选自下式化合物:



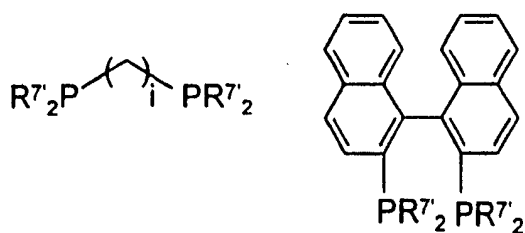
式中 X' 是氧、硫、氮或硅; g 为 0、1、2 或 3; h 为 1、2 或 3, 条件是当 X' 是硅原子时 h 为 3, 当 X' 是氧或硫原子时 h 为 1, 当 X' 是氮原子时 h 为 2; $R^{7'}$ 独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、 C_6-C_{12} 芳硫基、 C_7-C_{18} 芳烷基、环醚和硫醚, 三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷基)甲硅烷基、三(C_6-C_{12} 芳基)甲硅烷基、三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基)甲硅烷基、三芳氧基甲硅烷基、三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷基)甲硅氧基和三(C_6-C_{12} 芳基)甲硅氧基, 其中每一前述取代基都可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基、 C_1-C_5 烷氧基、卤素和它们的组合形式的取代基取代; 当 g 为 0 且 X' 为氧时, 任何 2 或 3 个 $R^{7'}$ 可与它们所连接的氧原子一起形成一个环状部分; 当 g 为 3 时, 任何 2 个 $R^{7'}$ 可与它们所连接的磷原子一起代表一个下式的磷杂环:



式中 $R^{7'}$ 的定义同上, 且 h' 为从 4 到 11 的整数。

47. 按权利要求 44 或 45 的方法, 其中所述含有机磷配体是选自下式

所示的二齿膦：



式中 $R^{7'}$ 的定义同上，且 i 为 0、1、2 或 3。

48. 按权利要求 46 的方法，其中所述的含有机磷配体是膦，选自三甲基膦、三乙基膦、三正丙基膦、三异丙基膦、三正丁基膦、三仲丁基膦、三异丁基膦、三叔丁基膦、三环戊基膦、三烯丙基膦、三环己基膦、三苯基膦、三萘基膦、三对甲苯基膦、三邻甲苯基膦、三间甲苯基膦、三苄基膦、

三（对三氟甲苯基）膦、三（三氟甲基）膦、

三（对氟苯基）膦、三（对三氟甲基苯基）膦、

烯丙基二苯基膦、苄基二苯基膦、二（2-呋喃基）膦、

二（4-甲氧基苯基）苯基膦、二（4-甲基苯基）膦、

二（3,5-二（三氟甲基）苯基）膦、

叔丁基二（三甲基甲硅烷基）膦、叔丁基二苯基膦、

环己基二苯基膦、二烯丙基苯基膦、

二苄基膦、二丁基苯基膦、二丁基膦、

二叔丁基膦、二环己基膦、二乙基苯基膦、

二异丁基膦、二甲基苯基膦、

二甲基（三甲基甲硅烷基）膦、二苯基膦、

二苯基丙基膦、二苯基对甲苯基膦、

二苯基（三甲基甲硅烷基）膦、二苯基乙烯基膦、

二乙烯基苯基膦、乙基二苯基膦、

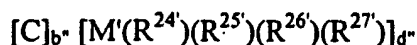
（2-甲氧基苯基）甲基苯基膦、三正辛基膦、

三（3,5-二（三氟甲基）苯基）膦、

三(3-氯苯基)膦、三(4-氯苯基)膦、
 三(2,6-二甲氧基苯基)膦、三(3-氟苯基)膦
 三(2-呋喃基)膦、三(2-甲氧基苯基)膦、
 三(3-甲氧基苯基)膦、三(4-甲氧基苯基)膦、
 三(3-甲氧基丙基)膦、三(2-噻吩基)膦、
 三(2,4,6-三甲基苯基)膦、三(三甲基甲硅烷基)膦、
 异丙基二苯基膦、二环己基苯基膦、
 (+)新盖基二苯基膦、三苄基膦、
 二苯基(2-甲氧基苯基)膦、
 二苯基(五氟苯基)膦、
 二(五氟苯基)苯基膦, 和
 三(五氟苯基)膦。

49. 按权利要求 44 或 45 的方法, 其中所述的阴离子离去基团选自卤素、硝酸根、三氟甲磺酸根、双三氟甲磺酰亚胺、三氟乙酸根、甲苯磺酸根、 AlBr_4^- 、 AlF_4^- 、 AlCl_4^- 、 $\text{AlF}_3\text{O}_3\text{SCF}_3^-$ 、 AsCl_6^- 、 SbCl_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、羧酸根、乙酸根、乙酰丙酮酸根、碳酸根、铝酸根、硼酸根, 选自氢、线性和支化 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 烷基、线性和支化 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 卤代烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 环烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 卤代环烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基及 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 卤代芳基的烃基和卤代烃基, 其中所述的卤代环烷基和卤代芳基是用选自溴、氯、氟和碘的卤素单或多取代。

50. 按权利要求 44 或 45 的方法, 其中所述的弱配位阴离子盐是下式的硼酸盐或铝酸盐:



式中 C 代表选自质子、1 族金属阳离子、2 族金属阳离子和含有机基团的阳离子; b'' 和 d'' 代表所述的弱配位阴离子盐中阳离子与配阴离子在电荷配平时的倍数, 且 M' 是硼或铝, 且 $\text{R}^{24'}$ 、 $\text{R}^{25'}$ 、 $\text{R}^{26'}$ 和 $\text{R}^{27'}$ 独立代表氟、线性和支化 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、线性和支化 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷氧基、线性和支化 $\text{C}_3\text{-C}_5$ 卤代链烯基、线性和支化 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 三烷基甲硅氧基、 $\text{C}_{18}\text{-C}_{36}$ 三芳基甲硅氧基、取代和未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基、取代和未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$

芳氧基，其中的 $R^{24'}$ 到 $R^{27'}$ 不可同时代表烷氧基或芳氧基。

51. 按权利要求 50 的方法，其中所述的取代芳基和芳氧基为单取代或多取代，且所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷氧基、线性和支化 C_1-C_{12} 三烷基甲硅烷基、 C_6-C_{18} 三芳基甲硅烷基，和选自氯、溴和氟的卤素。

52. 按权利要求 50 的方法，其中所述的弱配位阴离子盐选自：

- 四（2-氟苯基）合硼酸锂、
- 四（2-氟苯基）合硼酸钠、
- 四（2-氟苯基）合硼酸银、
- 四（2-氟苯基）合硼酸铯、
- 四（3-氟苯基）合硼酸锂、
- 四（3-氟苯基）合硼酸钠、
- 四（3-氟苯基）合硼酸银、
- 四（3-氟苯基）合硼酸铯、
- 四（3-氟苯基）合硼酸铁、
- 四（五氟苯基）合硼酸铁、
- 四（4-氟苯基）合硼酸锂、
- 四（4-氟苯基）合硼酸钠、
- 四（4-氟苯基）合硼酸银、
- 四（4-氟苯基）合硼酸铯、
- 四（3,5-二氟苯基）合硼酸锂、
- 四（3,5-二氟苯基）合硼酸钠、
- 四（3,5-二氟苯基）合硼酸铯、
- 四（3,5-二氟苯基）合硼酸三苯甲游基、
- 四（3,5-二氟苯基）合硼酸 2,6-二甲基苯铵
- 四（五氟苯基）合硼酸锂、
- 四（五氟苯基）合硼酸（乙醚）锂、
- 四（五氟苯基）合硼酸（乙醚）_{2.5} 锂、

四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸锂、
四(3,4,5,6-四氟苯基)合硼酸锂、
四(1,2,2-三氟乙烯基)合硼酸锂、
四(3,4,5-三氟苯基基)合硼酸锂、
甲基·三(五氟苯基)合硼酸锂、
苯基·三(五氟苯基)合硼酸锂、
四(五氟苯基)合硼醇四甲醇锂、
四(五氟苯基)合硼酸三异丙醇锂、
四(五氟苯基)硼酸银、
四(五氟苯基)硼酸三(甲苯)银、
四(五氟苯基)硼酸三(二甲苯)银、
四(五氟苯基)硼酸三苯甲游基、
四(4-三异丙基甲硅烷基四氟苯基)硼酸三苯甲游基、
四(4-二甲基叔丁基甲硅烷基四氟苯基)硼酸三苯甲游基、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸铈、
四(五氟苯基)合硼酸2,6-二甲基苯胺
四(五氟苯基)合硼酸N,N-二甲基苯胺、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸N,N-二甲基苯胺、
(三苯基甲硅氧基)·三(五氟苯基)合硼酸锂、
(三苯基甲硅氧基)·三(五氟苯基)合硼酸钠、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸钠、
四(3,4,5,6-四氟苯基)合硼酸钠、
四(1,2,2-三氟乙烯基)合硼酸钠、
四(3,4,5-三氟苯基)合硼酸钠、
甲基·三(五氟苯基)合硼酸钠、
苯基·三(五氟苯基)合硼酸钠、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸铈、
四(3,4,5,6-四氟苯基)合硼酸铈、
四(1,2,2-三氟乙烯基)合硼酸铈、

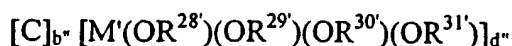
四(3,4,5-三氟苯基)合硼酸铯、
甲基·三(五氟苯基)合硼酸钠、
苯基·三(五氟苯基)合硼酸铯、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
四(3,4,5,6-四氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
四(1,2,2-三氟乙烯基)合硼酸三苯甲游基、
四(3,4,5-三氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
甲基·三(五氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
苯基·三(五氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸银、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸(甲苯)银、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸铯、
己基·三(五氟苯基)合硼酸锂、
(三苯基甲硅氧基)·三(五氟苯基)合硼酸锂、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合硼酸锂、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸锂、
四(五氟苯基)合硼酸钠、
四(五氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合硼酸钠、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸钠、
四(五氟苯基)合硼酸钾、
四(五氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合硼酸钾、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸钾、
四(五氟苯基)合硼酸镁、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合硼酸镁、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸镁、
四(五氟苯基)合硼酸钙、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合硼酸钙、

- 四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸钙、
- 四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]合硼酸锂、
- 四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]合硼酸钠、
- 四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]合硼酸银、
- 四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]合硼酸铊、
- 四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸锂、
- 四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸钠、
- 四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸银、
- 四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸铊、
- 四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸锂、
- 四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸钠、
- 四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸银、
- 四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸铊、
- 四(五氟苯基)合硼酸三甲基甲硅酯、
- 四(五氟苯基)合硼酸三甲基硅烷醚合物、
- 四(五氟苯基)合硼酸三乙基甲硅酯、
- 四(五氟苯基)合硼酸三苯基甲硅酯、

四(五氟苯基)合硼酸三(2,4,6-三甲苯基)甲硅酯、
四(五氟苯基)合硼酸三苄基甲硅酯、
甲基·三(五氟苯基)合硼酸三甲基甲硅酯、
甲基·三(五氟苯基)合硼酸三乙基甲硅酯、
甲基·三(五氟苯基)合硼酸三苯基甲硅酯、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三甲基甲硅酯、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三乙基甲硅酯、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三苯基甲硅酯、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三苄基甲硅酯、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三甲基甲硅酯、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三乙基甲硅酯、
四(3,4,5-三氟苯基)合硼酸三甲基甲硅酯、
四(3,4,5-三氟苯基)合铝酸三苄基甲硅酯、
甲基·三(3,4,5-三氟苯基)合铝酸三苯基甲硅酯、
四(1,2,2-三氟乙基)合硼酸三乙基甲硅酯、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三环己基甲硅酯、
四(五氟苯基)合硼酸二甲基十八烷基甲硅酯、
甲基·三(3,4,5-三氟苯基)三(三甲基甲硅烷基)甲硅酯、
四(五氟苯基)合硼酸2,2'-二甲基-1,1'-联萘基甲基甲硅酯、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸2,2'-二甲基-1,1'-联萘基甲基甲硅酯、
四(五氟苯基)合铝酸锂、
四(五氟苯基)合铝酸三苯甲游基、
(全氟代联苯基)·氟合铝酸三苯甲游基、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸锂、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸锂、
四(五氟苯基)合铝酸钠、
四(五氟苯基)合铝酸三苯甲游基、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸钠、

四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸钠、
 四(五氟苯基)合铝酸钾、
 四(五氟苯基)合铝酸三苯甲游基、
 (辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸钾、
 四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸钾、
 四(五氟苯基)合铝酸镁、
 (辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸镁、
 四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸镁、
 四(五氟苯基)合铝酸钙、
 (辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸钙, 和
 四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸钙。

53. 按权利要求 44 或 45 的方法, 其中所述弱配位阴离子盐是下式的硼酸盐和铝酸盐:



式中 C 代表选自质子、1 族金属阳离子、2 族金属阳离子和含有机基团的阳离子; b'' 和 d'' 代表所述的弱配位阴离子盐中阳离子与配阴离子在电荷配平时的倍数; M' 是硼或铝,

$R^{28'}$ 、 $R^{29'}$ 、 $R^{30'}$ 和 $R^{31'}$ 独立代表线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{10} 卤代链烯基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基, 所服从的前提条件是 $R^{28'}$ 到 $R^{31'}$ 中的至少三个必须包括含卤取代基; $OR^{28'}$ 和 $OR^{29'}$ 可连起来形成一个式 $-O-R^{32'}-O-$ 所表示的螯合取代基, 其中的氧原子键连 M' 且 $R^{32'}$ 是选自取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基的二价基团。

54. 按权利要求 53 的方法, 其中所述取代芳基或芳烷基为单取代或多取代, 且所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷氧基, 和选自氯、溴和氟的卤素。

55. 按权利要求 54 的方法, 其中所述弱配位阴离子盐选自

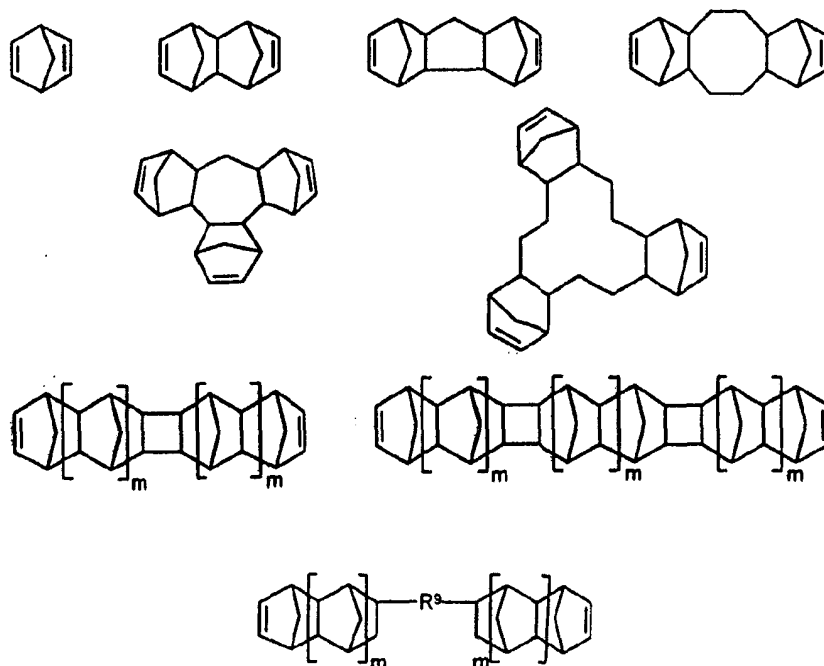


$\text{LiB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3))_4$, $\text{LiB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$, $\text{LiB}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$,
 $\text{TIB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{TIB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$, $\text{TIB}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$,
 $\text{TIB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3))_4$, $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3))_4$,
 $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$, $(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{AgB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$,
 $\text{AgB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$, $\text{AgB}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$, $\text{TIB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$,
 $\text{Ag}(\text{toluene})_2\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$, and $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$, $\text{LiB}(\text{OCH}_2(\text{CF}_3)_2)_4$,
 $[\text{Li}(\text{HOCH}_3)_4]\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$, $[\text{Li}(\text{HOCH}_3)_4]\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$,
 $[\text{Ag}(\text{toluene})_2]\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$, $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$, $(\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}))_4$,
 $(\text{TiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}))_4$, $(\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}))_4$, $(\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph}))_4$,
 $(\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3))_4$, $(\text{ThAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3))_4$,
 $(\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3))_4$, $(\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3))_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{ThAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{TiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$,
 $\text{TiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4-i\text{-Pr})_4$, $\text{TiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4-i\text{-Pr})_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4-i\text{-Pr})_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4-i\text{-Pr})_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4-t\text{-butyl})_4$, $\text{TiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4-t\text{-butyl})_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4-t\text{-butyl})_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4-t\text{-butyl})_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-SiMe}_3)_4$,
 $\text{TiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-Si Me}_3)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-Si Me}_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-Si Me}_3)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{TiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2-2,6-(\text{CF}_3)_2-4\text{-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{TiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2-2,6-(\text{CF}_3)_2-4\text{-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2-2,6-(\text{CF}_3)_2-4\text{-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2-2,6-(\text{CF}_3)_2-4\text{-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4$, $\text{TiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{TiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-(\text{CF}_3)_3)_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-(\text{CF}_3)_3)_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$, $\text{TiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$, 和
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$.

56. 按权利要求 45 或 46 的方法, 进一步包括至少一种多官能度的多环烯烃交联单体。

57. 按权利要求 56 的方法, 其中所述的多官能度多环烯烃交联单体的结构中包含至少两个可聚合的降冰片烯型双键。

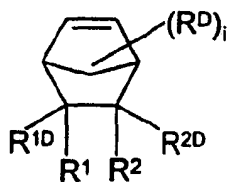
58. 按权利要求 57 的方法, 其中所述的交联单体选自下式化合物:



和它们的混合物, 式中 m 独立是从 0 到 5 的整数, 且 R^9 是选自亚烷基、芳族和醚类基团的二价基团。

59. 按权利要求 1、27、44 或 45 的方法, 其中所述的多环烯烃单体是一种氟化降冰片烯型单体。

60. 按权利要求 59 的方法, 其中所述的氟化降冰片烯型单体用下式表示:



式中 R^D 是氟, i 是从 0 到 6 范围的整数, R^1 和 R^2 独立代表烷基, R^{1D} 和 R^{2D} 可存在或不存在, 且独立代表氟原子或含至少一个氟原子的富氟烷基, 条件是当 i 为 0 时, R^{1D} 和 R^{2D} 至少有一个存在。

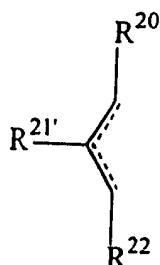
61. 按权利要求 60 的方法, 其中的 R^1 和 R^2 独立代表线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基和线性和支化 C_6-C_{12} 芳基。

62. 按权利要求 60 的方法, 其中所述的氘化烃基选自线性和支化 C_1-C_{10} 烷基, 且所述烃基上的氢至少有 40% 被氘置换。

63. 按权利要求 57 或 61 的方法, 其中所述的聚合物要在升温条件下经后固化处理至少 1 小时时间。

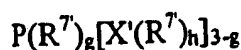
64. 按权利要求 44 的方法, 其中 R' 代表氢或烯丙基型配体。

65. 按权利要求 64 的方法, 其中所述的烯丙基型配体用下式表示:



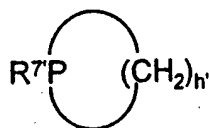
式中 R^{20} 、 $R^{21'}$ 和 R^{22} 各自独立代表氢、卤素、线性和支化 C_1-C_5 烷基、 C_6-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_5 链烯基、 C_6-C_{30} 芳基和 C_7-C_{30} 芳烷基, 其中每一前述取代基都可任选用线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、卤素和苯基的取代基取代, 其中的苯基任选用线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基及卤素取代; R^{20} 、 $R^{21'}$ 和 R^{22} 中的任意两个可与它们所连接的碳原子一起形成单环或多环结构的环, 每个环可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基和卤素取代。

66. 按权利要求 64 或 65 的方法, 其中所述含有机磷配体选自下式化合物:



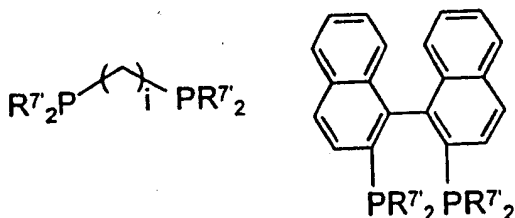
式中 X' 是氧、硫、氮或硅; g 为 0、1、2 或 3; h 为 1、2 或 3, 条件是当 X' 是硅原子时 h 为 3, 当 X' 是氧或硫原子时 h 为 1, 当 X' 是氮原子时 h 为 2; R^7 独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、

C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、 C_6-C_{12} 芳硫基、 C_7-C_{18} 芳烷基、环醚和硫醚, 三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷基)甲硅烷基、三(C_6-C_{12} 芳基)甲硅烷基、三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基)甲硅烷基、三芳氧基甲硅烷基、三(线性和支化 C_1-C_{10} 烷基)甲硅氧基和三(C_6-C_{12} 芳基)甲硅氧基, 其中每一前述取代基都可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基、 C_1-C_5 烷氧基、卤素和它们的组合形式的取代基取代; 当 g 为 0 且 X' 为氧时, 任何 2 或 3 个 R'' 可与它们所连接的氧原子一起形成一个环状部分; 当 g 为 3 时, 任何 2 个 R'' 可与它们所连接的磷原子一起代表一个下式的磷杂环:



式中 R'' 的定义同上, 且 h' 为从 4 到 11 的整数。

67. 按权利要求 66 的方法, 其中所述的含有机磷配体是选自下式所示的二齿膦:



式中 R'' 的定义同上, 且 i 为 0、1、2 或 3。

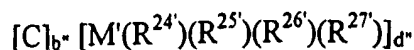
68. 按权利要求 67 的方法, 其中 g 为 3, 且 R'' 独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、取代或未取代的 C_6-C_{12} 芳基及取代和未取代的 C_6-C_{12} 芳氧基。

69. 按权利要求 68 的方法, 其中所述芳基或芳烷基为单取代或多取代, 且所述取代基选自线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、卤素、芳基及其组合形式。

70. 按权利要求 69 的方法, 其中的 R'' 选自环己基、异丙基、苯基、萘基、邻甲苯基及其组合形式。

71. 按权利要求 64 或 65 的方法, 其中 A' 选自卤素、硝酸根、三氟甲磺酸根、双三氟甲磺酰亚胺、三氟乙酸根、甲苯磺酸根。

72. 按权利要求 64 或 65 的方法, 其中所述的弱配位阴离子盐是下式的硼酸盐或铝酸盐:



式中 C 代表选自质子、1 族金属阳离子、2 族金属阳离子和含有机基团的阳离子; b'' 和 d'' 代表所述的弱配位阴离子盐中阳离子与配阴离子在电荷配平时的倍数, 且 M' 是硼或铝, 且 $R^{24'}$ 、 $R^{25'}$ 、 $R^{26'}$ 和 $R^{27'}$ 独立代表氟、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、线性和支化 C_3-C_5 卤代链烯基、线性和支化 C_3-C_{12} 三烷基甲硅氧基、 $C_{18}-C_{36}$ 三芳基甲硅氧基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳氧基, 其中的 $R^{24'}$ 到 $R^{27'}$ 不可同时代表烷氧基或芳氧基。

73. 按权利要求 72 的方法, 其中所述的取代芳基和芳氧基为单取代或多取代, 且所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷氧基、线性和支化 C_1-C_{12} 三烷基甲硅烷基、 C_6-C_{18} 三芳基甲硅烷基, 和选自氯、溴和碘的卤素。

74. 按权利要求 64 或 65 的方法, 其中所述弱配位阴离子盐是下式的硼酸盐和铝酸盐:



式中 C 代表选自质子、1 族金属阳离子、2 族金属阳离子和含有机基团的阳离子; b'' 和 d'' 代表所述的弱配位阴离子盐中阳离子与配阴离子在电荷配平时的倍数; M' 是硼或铝,

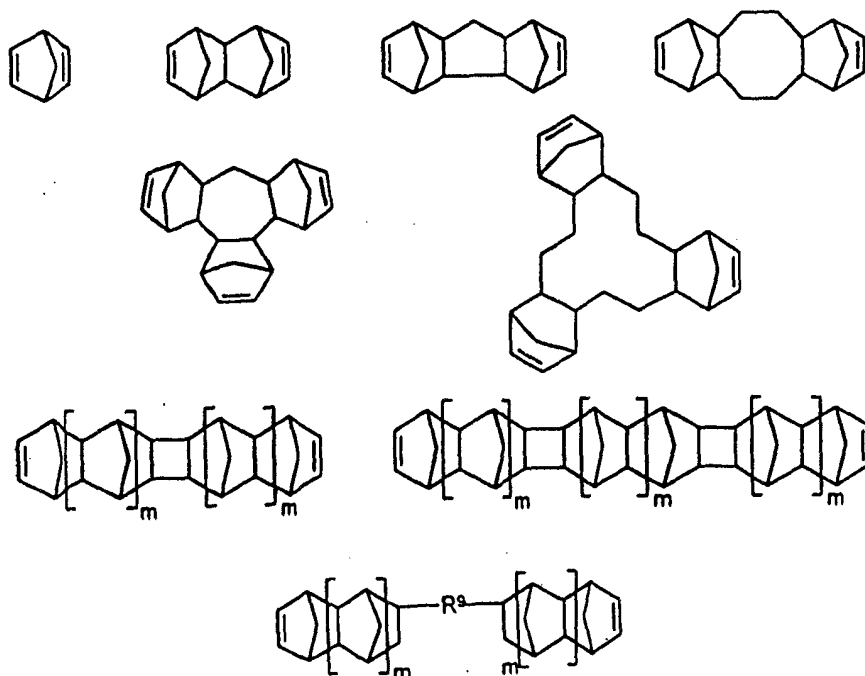
$R^{28'}$ 、 $R^{29'}$ 、 $R^{30'}$ 和 $R^{31'}$ 独立代表线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{10} 卤代链烯基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基, 所服从的前提条件是 $R^{28'}$ 到 $R^{31'}$ 中的至少三个必须包括含卤取代基; $OR^{28'}$ 和 $OR^{29'}$ 可连起来形成一个式 $-O-R^{32'}-O-$ 所表示的螯合取代基, 其中的氧原子键连 M' 且 $R^{32'}$ 是选自取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基的二价基团。

75. 按权利要求 74 的方法, 其中所述取代芳基或芳烷基为单取代或多取代, 且所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷氧基, 和选自氯、溴和氟的卤素。

76. 按权利要求 64 的方法, 进一步包括至少一种多官能度的多环烯烃交联单体。

77. 按权利要求 76 的方法, 其中所述的多官能度多环烯烃交联单体的结构中包含至少两个可聚合的降冰片烯型双键。

78. 按权利要求 77 的方法, 其中所述的交联单体选自下式化合物:



和它们的混合物, 式中 m 独立是从 0 到 5 的整数, 且 R^9 是选自亚烷基、芳族和醚类基团的二价基团。

79. 按权利要求 69 的方法, 其中所述的聚合物要在升温条件下经后固化处理至少 1 小时时间。

80. 按权利要求 65 的方法, 其中所述的催化剂前体选自:

三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨、

三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨、

三氟甲磺酸(烯丙基)·(三邻甲苯基膦)合钇、

三氟乙酸(烯丙基)·(三邻甲苯基膦)合钇、

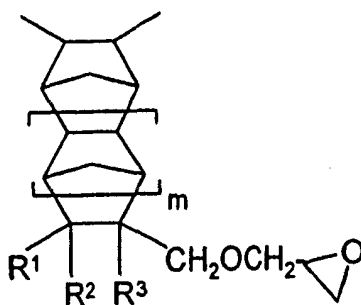
三氟甲磺酸(烯丙基)·(三萘基膦)合钇, 和

三氟乙酸(烯丙基)·(三萘基膦)合钇。

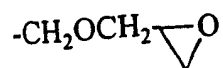
81. 按权利要求 80 的方法, 其中所述的 WCA 选自四(全氟代苯基)合硼酸锂及四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸钠。

82. 按权利要求 81 的方法, 其中所述的 WCA 盐是四(全氟代苯基)合硼酸(锂 2.5Et₂O)。

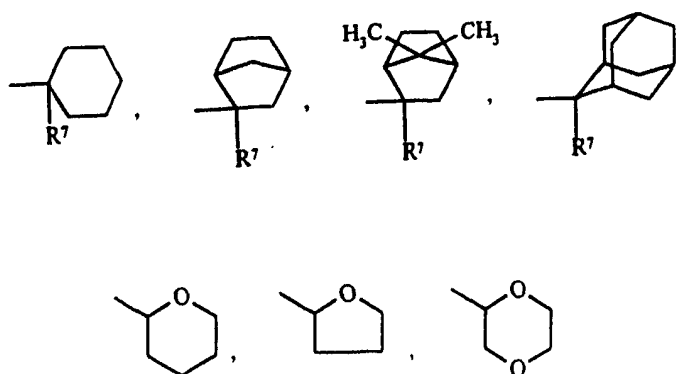
83. 根据权利要求 1 的方法制得的聚合物, 其中至少部分重复单元用下式表示:



式中 m 代表从 0 到 5 的整数, R^1 到 R^3 独立代表氢、取代和未取代的线性和支化 C_1 - C_{10} 烷基、线性和支化 C_1 - C_{10} 卤代烷基、取代和未取代的线性和支化 C_2 - C_{10} 链烯基、线性和支化 C_2 - C_{10} 卤代链烯基、取代和未取代的线性和支化 C_2 - C_{10} 链炔基、取代和未取代的 C_4 - C_{12} 环烷基、取代和未取代的 C_4 - C_{12} 卤代环烷基、取代和未取代的 C_4 - C_{12} 环烯基、取代和未取代的 C_4 - C_{12} 卤代环烯基、取代和未取代的 C_6 - C_{12} 芳基、取代和未取代的 C_6 - C_{12} 卤代芳基及取代和未取代的 C_7 - C_{24} 芳烷基; 当 R^1 和 R^2 是官能取代基时, R^1 和 R^2 独立地代表 $-(CH_2)_n C(O)NH_2$ 、 $-(CH_2)_n C(O)Cl$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n OR^5$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n C(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_n OC(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_n SiR^5$ 、 $-(CH_2)_n Si(OR^5)_3$ 、 $-(CH_2)_n C(O)OR^6$ 和下式基团:



式中 n 独立代表从 0 到 10 的整数, R^5 独立代表氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、线性和支化 C_2-C_{10} 链炔基, C_5-C_{12} 环烷基、 C_6-C_{14} 芳基和 C_7-C_{24} 芳烷基; R^6 代表选自 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^7)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{R}^7)\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、二环丙基甲基、二甲基环丙基甲基的基团, 或是下式环状基团:



式中 R^7 代表氢或是线性或支化 C_1-C_5 烷基。

环烯烃聚合催化剂及聚合方法

发明技术领域

本发明涉及使用 10 族金属配阳离子和弱配位反阴离子将环烯烃加聚的方法。

发明背景

多环重复单元直接键联且主链内无任何不饱和度的多环加聚物，从其本身所具有的热氧化稳定性和很高的玻璃化转变温度（ T_g ）曲线看，是一种很理想的聚合物。近来的合成研究目标集中于在多环主链上引入侧基官能取代基，使这类聚合物能够具有更广泛的应用。由于新的过渡金属催化剂的出现及它们对官能基团的耐受性，这些目标已部分得以成功实现。这类聚合物在制造微电子及光学设备方面有着越来越重要的应用。生产用于微电子和光学设备的聚合物时要考虑的一个重要因素是聚合物的纯度，此类特殊的过渡金属催化剂对官能基团有一定的耐受性，为克服官能基团对催化剂的毒性作用，不得不使单体与催化剂的比例很高作为补偿。因此，由于在反应介质中催化剂的加入量很高，使许多聚合物中含有金属残留物。已有迹象表明痕量过渡金属的存在会催化聚合物的热氧化降解。此外，聚合物中所含的金属残留物还会因电解质含量的增加对聚合物的性能产生有害影响，并且会干扰聚合物基体的透光率。为便于应用，必须将金属残留物从聚合物中脱除，使其含量在可接受量以下。

环烯烃催化聚合的方法之一是通过使用过渡金属配阳离子。Goodall 等人（美国专利 5,569,730）述及一种在链转移剂和能够提供Ⅷ族过渡金属阳离子源的单或多组分催化体系存在下，将环烯烃单体，如降冰片烯和烷基取代降冰片烯型单体聚合的方法。优选的单组分催化剂是由含烯丙基配体的过渡金属配阳离子和弱配位反阴离子构成。多组分催化体系使用Ⅷ族过渡金属离子源、有机铝化合物和选自 Lewis 酸、

强 Brönsted 酸、给电子体化合物和卤代有机化合物的任选组分。所披露的单体与Ⅷ族过渡金属的摩尔比范围很宽，从 1000: 1 到 100000: 1，优选范围为 3000: 1 到 10000: 1。

Goodall 等人（美国专利 5,705,503）和 McIntosh 等人（WO 97/20871）披露可用上文 '730 专利所公开的一类单或多组分过渡金属催化剂将含官能取代基的降冰片烯型单体成功聚合。尽管单体与Ⅷ族过渡金属的摩尔比范围从 20: 1 到 100000: 1，但事实上，所实际列举的单体与Ⅷ族过渡金属的摩尔比最高仅为 5000: 1，参见 '503 说明书的实施例 15 中所列举数据。

除上文所提及的Ⅷ族过渡金属单或多组分催化体系外，Goodall 等人（美国专利 WO 97/33198）还披露了一种适合聚合官能取代降冰片烯型单体的单组分催化体系。该单组分催化剂包括镍、两个给电子配体（优选 π -芳烃配体）和五氟苯基配体。所披露的单体与镍的摩尔比范围为 2000: 1 到 100: 1。

综上所述，显然要使聚合反应有效进行，需要较高的催化剂加入量。但是，聚合反应开始时单体中加入的催化剂量越高，则意味着聚合物中存在的残留金属含量也就越高。残留金属很难除去且处理费用昂贵。因而需要有一种能够聚合取代或未取代环烯烃单体的高活性过渡金属催化体系。

发明概述

因此，本发明的总目标是提供一种包括高活性催化体系的可聚合多环烯烃组合物。

本发明另一目的是提供 10 族金属残留含量较低的聚合物。

本发明进一步的目的是提供一种多环烯烃单体与高活性 10 族金属催化剂接触进行聚合的方法。

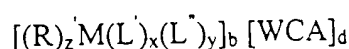
本发明另一目的是提供一种溶液中的多环烯烃单体与高活性 10 族金属催化体系接触进行聚合的方法。

本发明还有一个目的是提供一种多环烯烃单体与高活性 10 族金属催化体系接触进行本体聚合的方法。

本发明还有一个目的是提供一种用于多环烯烃单体聚合的高活性单或多组分 10 族金属催化体系。

本发明进一步的目的是提供一种包括催化剂前体和活化剂的双组分 10 族金属催化体系。

本发明的这些目的和其它目的通过下述方法得以实现：将可聚合的多环烯烃单体进料与下式所示的包括 10 族过渡金属配阳离子和弱配位反配阴离子的高活性催化体系接触：



式中 M 代表 10 族过渡金属；R' 代表含阴离子烃基的配体；L' 代表 15 族中性给电子配体；L'' 代表不稳定的给电子配体；z 是 0 或 1，x 是 1 或 2，y 是 0、1、2 或 3，且 x、y 和 z 的总和为 4；且 b 和 d 分别代表配阳离子与弱配位反配阴离子（WCA）在整体催化剂配合物的电荷配平时的倍数。单体进料可以是纯料或是以溶液形式，与上式的催化剂前体接触。或者，可通过将形成催化剂的各组分在单体进料中混合当场制备催化剂。

附图简要说明

图 1 表示三氟甲磺酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钨的 Oakridge 热椭圆体图（ORTEP）。

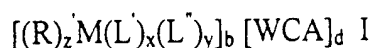
图 2 表示三氟甲磺酸（烯丙基）·（三邻甲苯基膦）合钨的 ORTEP。

图 3 表示三氟甲磺酸（烯丙基）·（三萘基膦）合钨的 ORTEP。

发明详述

催化体系

本发明催化剂包括下式 I 所示的 10 族过渡金属配阳离子和弱配位反配阴离子：



式中 M 代表 10 族过渡金属；R' 代表含阴离子烃基的配体；L' 代表 15 族中性给电子配体；L'' 代表不稳定的给电子配体；x 是 1 或 2，y 是 0、1、2 或 3，且 x、y 和 z 的总和为 4；且 b 和 d 分别代表配阳离子与弱配位反配阴离子（WCA）在整体催化剂配合物的电荷配平时的倍数。

弱配位反配阴离子是一种仅与配阳离子弱配位的阴离子，它具有一定的不稳定性，足以被中性 Lewis 碱、溶剂或单体置换。更具体地说，WCA 阴离子是对配阳离子起稳定作用的阴离子，而不是转移到配阳离子形成中性产物。WCA 阴离子较为惰性，无氧化性、无还原性且无亲核性。

阴离子烃基配体是任何能够在从闭合壳层电子排布中的金属中心 M 移出时具有负电荷的烃基配体。

中性给电子配体是任何能够在从闭合壳层电子排布中的金属中心 M 移出时具有中性电荷的配体。

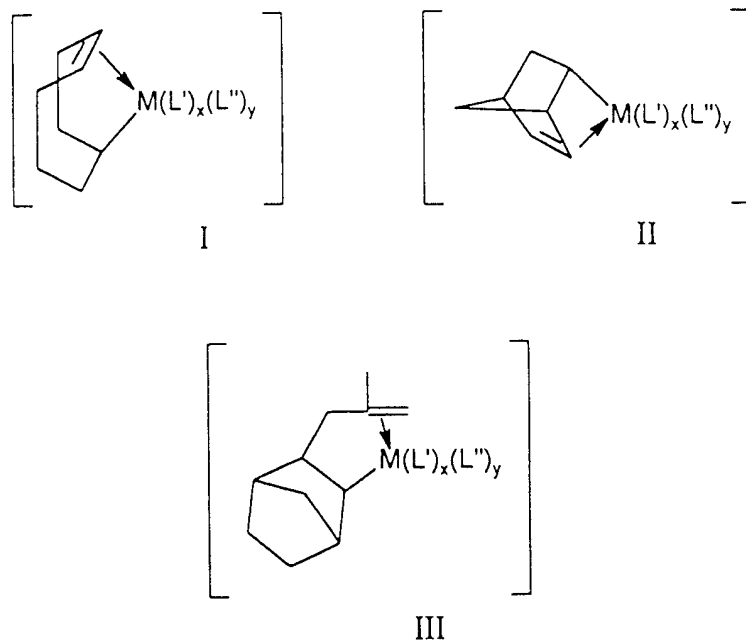
不稳定中性给电子配体是任何与金属中心 M 键合力不强，易于被置换且能够在从闭合壳层电子排布中的金属中心 M 移出时具有中性电荷的配体。

上述的配阳离子中，M 代表 10 族过渡金属选自镍、钯和铂，最优选的金属是钯。

R' 所定义的代表性含阴离子烃基配体包括氢、线性和支化 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_2-C_{20} 链烯基、 C_6-C_{15} 环烯基、烯丙基配体或其正则形式、 C_6-C_{30} 芳基、 C_6-C_{30} 含杂原子芳基和 C_7-C_{30} 芳烷基，上述每一基团都可任选用烃基和/或杂原子取代基取代，优选线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性或支化 C_2-C_5 链烯基和卤代链烯基、卤素、硫、氧、氮、磷和苯基取代，其中的苯基任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基和卤素取代。R' 也可代表式 $R''C(O)O$ 、 $R''C(O)CHC(O)R''$ 、 $R''C(O)S$ 、 $R''C(S)O$ 、 $R''C(S)S$ 、 $R''O$ 、 R''_2N 和 R''_2P 的含阴离子烃基的配体，其中 R'' 的定义与本段上面 R' 的定义相同。

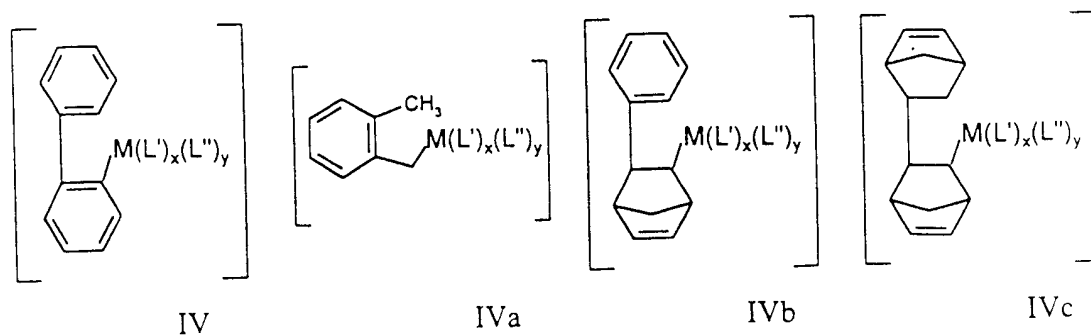
上述环烷基和环烯基配体可以是单环或多环。芳基配体可以是单环

(如苯基)或稠环(如萘基)。另外,任何环烷基、环烯基和芳基基团都可连接起来形成一个稠环体系。上述每一单环、多环和芳环体系可任选为单取代或多取代,取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、选自氯、溴、碘和氟的卤素、 C_5-C_{10} 环烷基、 C_6-C_{15} 环烯基和 C_6-C_{30} 芳基。多环烷基部分的实例是降冰片烯基配体。芳基配体基团的实例是苯基和萘基。为说明起见,下式的结构式 I 代表一种配阳离子,其中 R' 为来源于 1,5-环辛二烯的环烯基配体。结构式 II 和 III 例示说明其中的 R' 分别代表多环烷基和多环环烯基配体的配阳离子。结构式 III 中,降冰片烯基配体用链烯基取代基取代:



式中 M 、 L' 、 L'' 、 x 和 y 的定义同上。

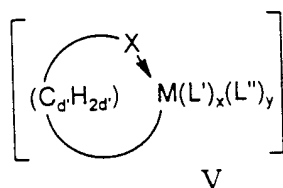
R' 代表环体系的配阳离子的其它实例示于下面的结构式 IV 到 IVc:



式中 M、L'、L''、x 和 y 的定义同上。

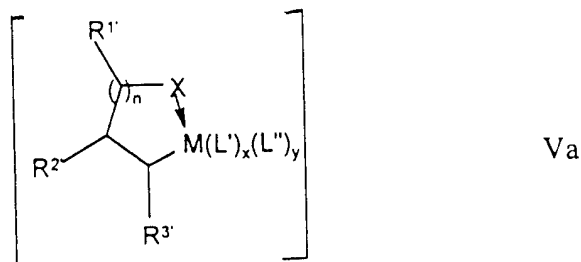
本发明的另一实施方案中，R'代表一种含与 10 族过渡金属配位的末端基团的烃基配体。含末端配位基团的烃基配体用式 $-C_{d'}H_{2d'}X\rightarrow$ 表示，其中的 d' 代表烃基主链上的碳原子数且为从 3 到 10 的整数，X $\rightarrow$ 代表与 10 族金属中心配位的含链烯基或杂原子的部分。配体与 10 族金属一起形成金属杂环或含杂原子的金属杂环。上式中烃基主链上的任何一个氢原子可独立被选自下文所定义的 R^{1'}、R^{2'} 和 R^{3'} 的取代基取代。

含末端配位基团的烃基金属杂环配阳离子的具体情况如结构式 V 所示：



式中 M、L'、L''、d'、x 和 y 的定义同上，且 X 代表 $-\text{CHR}^{4'}=\text{CHR}^{4'}$ 、 $\text{OR}^{4'}$ 、 $-\text{SR}^{4'}$ 、 $-\text{N(R}^{4'})_2$ 、 $-\text{N=NR}^{4'}$ 、 $-\text{P(R}^{4'})_2$ 、 $-\text{C(O)R}^{4'}$ 、 $-\text{C(R}^{4'})=\text{NR}^{4'}$ 、 $-\text{C(O)OR}^{4'}$ 、 $-\text{OC(O)OR}^{4'}$ 、 $-\text{OC(O)R}^{4'}$ ，且 R^{4'} 代表氢、卤素、线性和支化 C₁-C₅ 烷基、线性和支化 C₁-C₅ 卤代烷基、C₅-C₁₀ 环烷基、线性或支化 C₂-C₅ 链烯基、线性或支化 C₂-C₅ 卤代链烯基、取代和未取代的 C₆-C₁₈ 芳基和未取代的 C₇-C₂₄ 芳烷基。

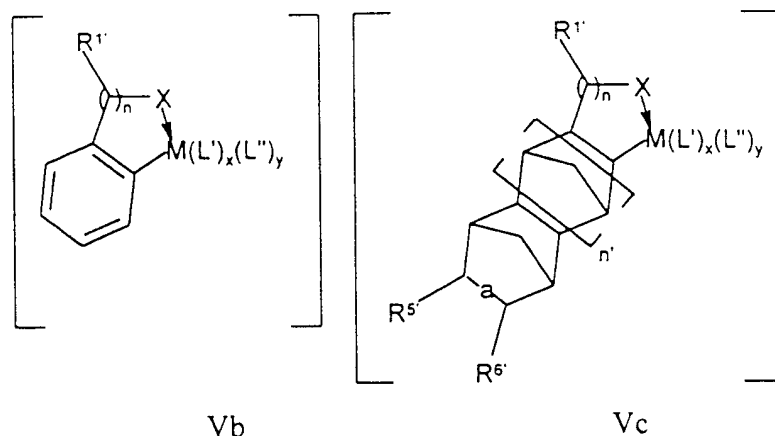
含取代型末端基团的烃基金属杂环可用如下结构式 Va 表示：



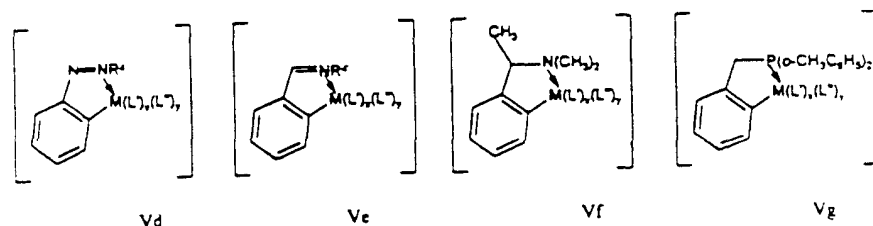
式中 M、L'、L''、X、x 和 y 的定义同上，n 代表从 1 到 8 的整数，且 R^{1'}、R^{2'} 和 R^{3'} 独立代表氢、线性和支化 C₁-C₅ 烷基、线性和支化 C₁-C₅ 卤代烷

基、线性或支化 C_2-C_5 链烯基、线性或支化 C_2-C_5 卤代链烯基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基和卤素。任何 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 都可与它们所连接的碳原子接在一起形成一个取代或未取代的脂族 C_5-C_{20} 单环或多环体系、取代或未取代的 C_6-C_{10} 芳环体系、取代或未取代的 $C_{10}-C_{20}$ 稠合芳环体系及它们的组合形式。取代时，上述环体系可以是单取代或多取代，取代基独立选自氢、线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、选自氯、溴、碘和氟的卤素。上面结构式 Va 中，应该注意的是当 n 为 0 时， X 与含 $R^{2'}$ 取代基的碳原子键连。

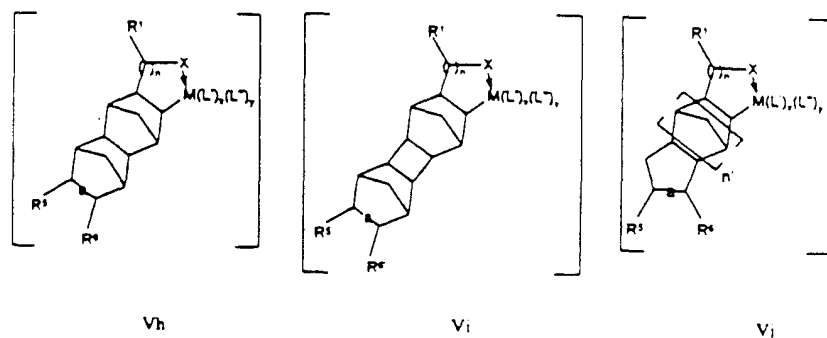
取代基连接起来代表芳族和脂族环体系的含有末端基团的烃基金属杂环配阳离子的代表性结构如下面结构式 Vb 和 Vc 所示：



其中 $R^{1'}$ 到 $R^{3'}$ 任意连接起来形成芳环体系的其它含末端基团的烃基金属杂环配阳离子的实例如下面的结构式 Vd 到 Vg 所示：



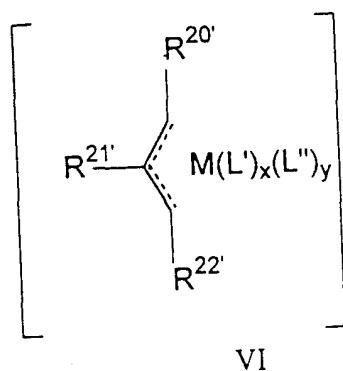
含多环型脂环体系配阳离子的示例列于下面的结构式 Vh、Vi 和 Vj:



上面的结构式 V 到 Vj 中, n' 为从 0 到 5 的整数, 且式中 X、M、L'、L''、a、n、x、y、R' 和 R^{4'} 的定义同上, 且 R^{5'} 和 R^{6'} 独立代表氢、线性和支化 C₁-C₁₀ 烷基, R^{5'} 和 R^{6'} 可与它们所连接的碳原子一起形成一个含 5 到 15 个碳原子的饱和或不饱和环状基团。

R' 所定义的含杂原子的芳基配体的实例是吡啶基和喹啉基。

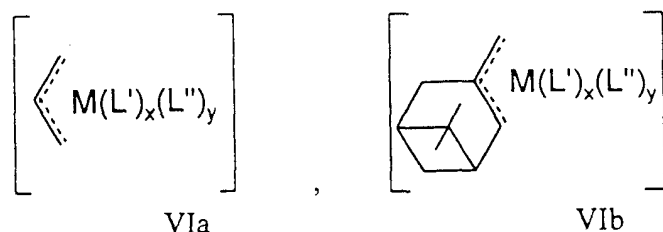
配阳离子中的烯丙基配体可用如下结构式表示:



式中 R^{20'}、R^{21'} 和 R^{22'} 各自独立代表氢、卤素、线性和支化 C₁-C₅ 烷基、C₅-C₁₀ 环烷基, 线性和支化 C₁-C₅ 链烯基、C₆-C₃₀ 芳基和 C₇-C₃₀ 芳烷基,

其中每一前述取代基都可任选用线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、卤素和苯基的取代基取代，其中的苯基任选用线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基及卤素取代； $R^{20'}$ 、 $R^{21'}$ 和 $R^{22'}$ 中的任意两个可与它们所连接的碳原子一起形成单环或多环结构的环，每个环可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基和卤素取代。适合本发明配阳离子的烯丙基型配体的实例包括但不限于烯丙基、2-丁烯基、2-氯烯丙基、1,1-二甲基烯丙基、2-甲基烯丙基、1-苯基烯丙基、2-苯基烯丙基和 β -蒎烯。

含烯丙基型配体的配阳离子的代表性结构如下所示：



结构式 VI、VIa 和 VIb 中，M、 L' 、 L'' 、 x 和 y 的定义同上。

其它烯丙基配体的实例参见 R. G. Guy 和 B. L. Shaw 所著的“无机化学和放射化学的进展”第 4 卷（Academic 出版公司，New York，1962 年）、J. Birmingham、E. de Boer、H. Green、P. B. King、R. Köster、P. L. I. Nagy、G. N. Schrauzer 所著的“无机化学和放射化学的进展”第 2 卷（Academic 出版公司，New York，1964 年）、W. T. Dent、R. Long 和 A. J. Wilkinson 发表于 J. Chem. Soc., (1964) 1585 页的文章和 H. C. Volger 发表于 Rec. Trav. Chim. Pay Bas, 88 (1969) 225 页的文章，本专利引入这些资料作为参考。

代表性的中性给电子配体 L' 包括胺、吡啶、含有机磷化合物和下式的肼和腈：



式中 E 是砷或锑, 且 $R^{7'}$ 独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、 C_5-C_{10} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、烯丙基、线性和支化 C_2-C_{10} 链烯基、 C_6-C_{12} 芳基、 C_6-C_{12} 芳氧基、 C_6-C_{12} 芳硫基 (如 PhS)、 C_7-C_{18} 芳烷基、环醚和硫醚, 三 (线性和支化 C_1-C_{10} 烷基) 甲硅烷基、三 (C_6-C_{12} 芳基) 甲硅烷基、三 (线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基) 甲硅烷基、三芳氧基甲硅烷基、三 (线性和支化 C_1-C_{10} 烷基) 甲硅氧基和三 (C_6-C_{12} 芳基) 甲硅氧基, 其中每一前述取代基都可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基、 C_1-C_5 烷氧基、卤素和它们的组合形式的取代基取代。代表性的烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基和十二烷基。代表性的环烷基包括但不限于环戊基和环己基。代表性的烷氧基包括但不限于甲氧基、乙氧基和异丙氧基。代表性的环醚和环硫醚基团分别包括但不限于呋喃基和噻吩基。代表性的芳基包括但不限于苯基、邻甲苯基和萘基。代表性的芳烷基包括但不限于苄基和苯乙基 (即 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$)。代表性的甲硅烷基包括但不限于三苯基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基和三乙基甲硅烷基。就上面的一般定义而言, 上述的每一基团都可任选用线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基和卤素取代。

代表性的吡啶类化合物包括二甲基吡啶 (包括 2, 3-、2, 4-、2, 5-、2, 6-、3, 4-和 3, 5-位取代)、甲基吡啶 (包括 2-、3-或 4-位取代)、2, 6-二叔丁基吡啶和 2, 4-二叔丁基吡啶。

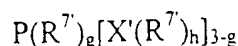
代表性的胂包括三苯基胂、三乙基胂和三乙氧基甲硅烷基胂。

代表性的腓 包括三苯基腓 和三苯硫基腓 。

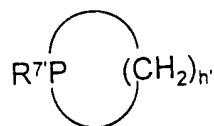
适宜的胺配体可选自式 $\text{N}(\text{R}^8)$ 的胺, 其中 R^8 独立代表代表氢、线性和支化 C_1-C_{20} 烷基、线性和支化 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{18} 芳烷基。取代时, 上述环烷基、芳基和芳烷基可以是单取代或多取代, 取代基独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{12} 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷

基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、选自氯、溴和氟的卤素。代表性的按包括但不限于乙胺、三乙胺、二异丙胺、三叔丁基胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基-4-叔丁基苯胺、N,N-二甲基-4-叔辛基苯胺和 N,N-二甲基-4-十六烷基苯胺。

含有机磷配体包括磷、亚磷酸酯、亚膦酸酯、亚次膦酸酯和下式的含磷化合物：

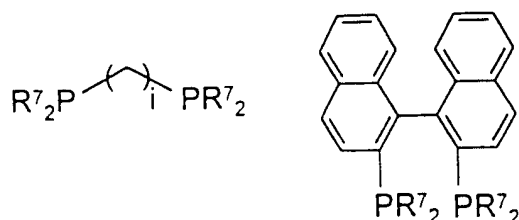


式中 X' 是氧、氮或硅； $R^{7'}$ 的定义同上，且每一 $R^{7'}$ 取代基彼此独立， g 为 0、1、2 或 3； h 为 1、2 或 3，条件是当 X' 是硅原子时 h 为 3，当 X' 是氧原子时 h 为 1，当 X' 是氮原子时 h 为 2。当 g 为 0 且 X' 为氧时，任何 2 或 3 个 $R^{7'}$ 可与它们所连接的氧原子一起形成一个环状部分。当 g 为 3 时，任何 2 个 $R^{7'}$ 可与它们所连接的磷原子一起代表一个下式的磷杂环：



式中 $R^{7'}$ 的定义同上，且 n' 为从 4 到 11 的整数。

含有机磷化合物也可以包括下式所示的二齿磷配体：



式中 $R^{7'}$ 的定义同上，且 i 为 0、1、2 或 3。

代表性的磷配体包括但不限于三甲基磷、三乙基磷、三正丙基磷、三异丙基磷、三正丁基磷、三仲丁基磷、三异丁基磷、三叔丁基磷、三

环戊基膦、三烯丙基膦、三环己基膦、三苯基膦、三萘基膦、三对甲
苯基膦、三邻甲苯基膦、三间甲苯基膦、三苄基膦、
三（对三氟甲苯基）膦、三（三氟甲基）膦、
三（对氟苯基）膦、三（对三氟甲基苯基）膦、
烯丙基二苯基膦、苄基二苯基膦、二（2-呋喃基）膦、
二（4-甲氧基苯基）苯基膦、二（4-甲基苯基）膦、
二（3,5-二（三氟甲基）苯基）膦、
叔丁基二（三甲基甲硅烷基）膦、叔丁基二苯基膦、
环己基二苯基膦、二烯丙基苯基膦、
二苄基膦、二丁基苯基膦、二丁基膦、
二叔丁基膦、二环己基膦、二乙基苯基膦、
二异丁基膦、二甲基苯基膦、
二甲基（三甲基甲硅烷基）膦、二苯基膦、
二苯基丙基膦、二苯基对甲苯基膦、
二苯基（三甲基甲硅烷基）膦、二苯基乙烯基膦、
二乙烯基苯基膦、乙基二苯基膦、
（2-甲氧基苯基）甲基苯基膦、三正辛基膦、
三（3,5-二（三氟甲基）苯基）膦、
三（3-氟苯基）膦、三（4-氟苯基）膦、
三（2,6-二甲氧基苯基）膦、三（3-氟苯基）膦
三（2-呋喃基）膦、三（2-甲氧基苯基）膦、
三（3-甲氧基苯基）膦、三（4-甲氧基苯基）膦、
三（3-甲氧基丙基）膦、三（2-噻吩基）膦、
三（2,4,6-三甲基苯基）膦、三（三甲基甲硅烷基）膦、
异丙基二苯基膦、二环己基苯基膦、
（+）新蒽基二苯基膦、三苄基膦、
二苯基（2-甲氧基苯基）膦、
二苯基（五氟苯基）膦、
二（五氟苯基）苯基膦、和

三(五氟苯基)膦。

二齿膦配体的实例包括但不限于(R)-(+)-2,2'-二(二苯基膦基)-1,1'-联萘、二(二环己基膦基)甲烷、二(二环己基膦基)乙烷、二(二苯基膦基)甲烷、二(二苯基膦基)乙烷。

膦配体也可选自水溶性膦化合物,从而赋予所得催化剂在水性介质中具有可溶性的能力。所选用的这类膦包括但不限于羧酸取代膦如4-(二苯基膦)苯甲酸和2-(二苯基膦)苯甲酸、2-(二环己基膦基)乙烷磺酸钠、4,4'-(苯基亚膦基)二(苯磺酸)二钾盐、3,3',3''-次膦基三(苯磺酸)三钠盐、4-(二环己基膦基)1,1-二甲基基吡啶鎓氯化物、4-(二环己基膦基)1,1-二甲基基吡啶鎓碘化物,膦的季胺官能化盐如2-(二环己基膦基)-N,N,N-三甲基氯化乙铵、2,2'-(环己基亚膦基)-二[N,N,N-三甲基乙铵]二氯化物、2,2'-(环己基亚膦基)-二[N,N,N-三甲基乙铵]二碘化物和2-(二环己基膦基)-N,N,N-三甲基碘化乙铵。

亚磷酸酯的实例包括但不限于亚磷酸三甲酯、亚磷酸二乙基苯基酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亚磷酸三正丙酯、亚磷酸三异丙酯、亚磷酸三正丁酯、亚磷酸三仲丁酯、亚磷酸三异丁酯、亚磷酸三叔丁酯、亚磷酸二环己酯、亚磷酸三环己基酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三对甲苯酯、亚磷酸三(对三氟甲基苯基)酯、亚磷酸苄基二乙基酯和亚磷酸三苄酯。

亚膦酸酯配体的实例包括但不限于苯膦酸二苯酯、苯膦酸二甲酯、甲膦酸二乙酯、苯膦酸二异丙酯和苯膦酸二乙酯。

代表性的不稳定中性给电子配体(L'')是反应稀释剂、反应单体、DMF、DMSO、包括C₄-C₁₀脂族和C₄-C₁₀环脂族二烯在内的二烯类(代表性的二烯包括丁二烯、1,6-己二烯和环辛二烯(COD))、水、氯化烷烃、醇、醚、酮、腈、芳烃、氧化膦、有机碳酸酯和酯类。

代表性的氯化烷烃类包括但不限于二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和四氯化碳。

适宜的醇类配体可选自式R'⁹OH的醇,其中R'⁹代表线性和支化C₁-C₂₀

烷基、线性和支化 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基和取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基。取代时，上述环烷基、芳基和芳烷基可以是单取代或多取代，取代基独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{12} 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、选自氯、溴和氟的卤素。代表性的醇包括但不限于甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、叔丁醇、新戊醇、苯酚、2,6-二异丙基苯酚、4-叔辛基苯酚、5-降冰片烯-2-甲醇和十二醇。

适宜的醚类和硫醚类配体可分别选自式 $(R^{10'}-O-R^{10'})$ 和 $(R^{10'}-S-R^{10'})$ 的醚和硫醚，其中 $R^{10'}$ 独立代表线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{20} 烷氧基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基和取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基。取代时，上述环烷基、芳基和芳烷基可以是单取代或多取代，取代基独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{12} 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、选自氯、溴和氟的卤素，它们可与所连接的氧原子或硫原子一起形成一个环醚或环硫醚。代表性的醚包括但不限于二甲醚、二丁醚、甲基叔丁基醚、二异丙基醚、二乙醚、二辛醚、1,4-二甲氧基乙烷、THF、1,4-二氧杂环己烷和四氢噻吩。

适宜的酮类配体可用式 $R^{11'}C(O)R^{11'}$ 的酮表示，式中 $R^{11'}$ 独立代表氢、线性和支化 C_1-C_{20} 烷基、线性和支化 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基和取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基。取代时，上述环烷基、芳基和芳烷基可以是单取代或多取代，取代基独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{12} 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、选自氯、溴和氟的卤素。代表性的酮包括但不限于丙酮、甲乙酮、环己酮和二苯甲酮。

腈类配体可用式 $R^{12'}CN$ 表示，式中 $R^{12'}$ 代表氢、线性和支化 C_1-C_{20} 烷基、线性和支化 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基和取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基。取代时，上述环烷基、芳基和芳烷基可以是单取代或多取代，取代基独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{12} 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5

烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、选自氯、溴和氟的卤素。代表性的腈包括但不限于乙腈、丙腈、苄腈、苯乙腈和 5-降冰片烯-2-腈。

芳烃配体可选自含单取代或多取代的取代或未取代 C_6-C_{12} 芳烃，其中的取代基独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{12} 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、选自氯、溴和氟的卤素。代表性的芳烃包括但不限于甲苯、苯、邻、间和对二甲苯、1,3,5-三甲苯、氟苯、邻二氟苯、对二氟苯、氯苯、五氟苯、邻二氯苯和六氟苯。

适宜的三烷基和三芳基氧化膦配体可用式 $P(O)(R^{13'})_3$ 的氧化膦表示，式中 $R^{13'}$ 独立代表线性和支化 C_1-C_{20} 烷基、线性和支化 C_1-C_{20} 卤代烷基、取代和未取代的 C_3-C_{20} 环烷基、线性和支化 C_1-C_{20} 烷氧基、线性和支化 C_1-C_{20} 卤代烷氧基、取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳基和取代和未取代的 C_6-C_{18} 芳烷基。取代时，上述环烷基、芳基和芳烷基可以是单取代或多取代，取代基独立选自氢、线性和支化 C_1-C_{12} 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、 C_6-C_{12} 芳基、选自氯、溴和氟的卤素。代表性的氧化膦包括但不限于三苯基氧化膦、三丁基氧化膦、三辛基氧化膦、磷酸三丁酯和磷酸三(2-乙基己基)酯。

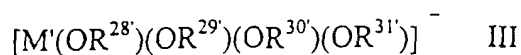
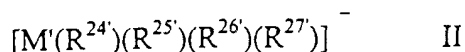
代表性的碳酸酯包括但不限于碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯。

代表性的酯包括但不限于乙酸乙酯和乙酸异戊酯。

WCA 说明

式 I 的弱配位反配阴离子[WCA]可选自硼酸根和铝酸根、硼杂苯阴离子、碳硼烷阴离子和卤代碳硼烷阴离子。

硼酸根和铝酸根弱配位反阴离子用下式 II 和 III 表示：



式 II 中， M' 是硼或铝，且 $R^{24'}$ 、 $R^{25'}$ 、 $R^{26'}$ 和 $R^{27'}$ 独立代表氟、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 烷氧基、线性和支化 C_3-C_5 卤代链

烯基、线性和支化 C_3-C_{12} 三烷基甲硅氧基、 $C_{18}-C_{36}$ 三芳基甲硅氧基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳氧基，其中的 R^{24} 到 R^{27} 不可同时代表烷氧基或芳氧基。取代时，芳基基团可以是单取代或多取代，所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷氧基、线性和支化 C_1-C_{12} 三烷基甲硅烷基、 C_6-C_{18} 三芳基甲硅烷基，和选自氯、溴和氟的卤素，优选氟。

代表性的式 II 硼酸根阴离子包括但不限于

四（五氟苯基）合硼酸根、

四（3,5-二（三氟甲基）苯基）合硼酸根、

四（2-氟苯基）合硼酸根、四（3-氟苯基）合硼酸根、

四（4-氟苯基）合硼酸根、四（3,5-二氟苯基）合硼酸根、

四（2,3,4,5-四氟苯基）合硼酸根、

四（3,4,5,6-四氟苯基）合硼酸根、

四（3,4,5-三氟苯基）合硼酸根、甲基·三（全氟苯基）合硼酸根、

乙基·三（全氟苯基）合硼酸根、苯基·三（全氟苯基）合硼酸根、

四（1,2,2-三氟乙基）合硼酸根、

四（4-三异丙基甲硅烷基四氟苯基）合硼酸根、

四（4-二甲基叔丁基甲硅烷基四氟苯基）合硼酸根、

（三苯基甲硅氧基）·三（五氟苯基）合硼酸根、

（辛氧基）·三（五氟苯基）合硼酸根、

四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-（三氟甲基）乙基]苯基]合硼酸根、

四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-（三氟甲基）乙基]-5-（三氟甲基）苯基]合硼酸根、和

四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸根。

代表性的式 II 铝酸根阴离子包括但不限于四（五氟苯基）合铝酸根、

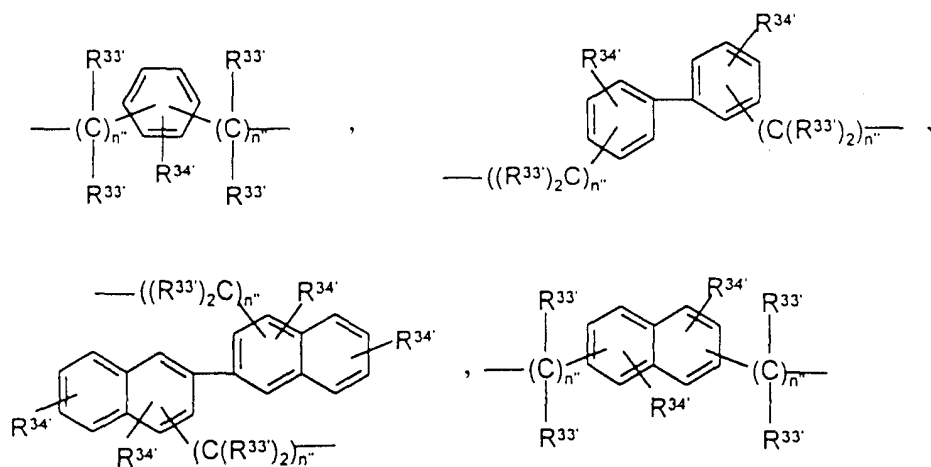
三(全氟代联苯基)·氟合铝酸根、

(辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸根、

四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸根, 和

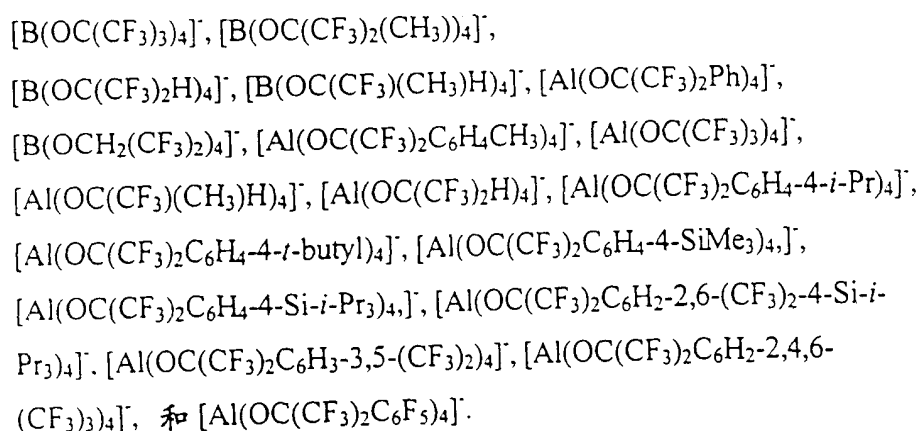
甲基·三(五氟苯基)合铝酸根。

式 III 中, M' 是硼或铝, 且 $R^{28'}$ 、 $R^{29'}$ 、 $R^{30'}$ 和 $R^{31'}$ 独立代表线性 and 支化 C_1-C_{10} 烷基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷基、 C_2-C_{10} 卤代链烯基、取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基, 所服从的前提条件是 $R^{28'}$ 到 $R^{31'}$ 中的至少三个必须包括含卤取代基。取代时, 芳基或芳烷基可以是单取代或多取代, 所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷氧基, 和选自氯、溴、碘和氟的卤素, 优选氟。OR^{28'} 和 OR^{29'} 基团可连起来形成一个式 $-O-R^{32'}-O-$ 所表示的整合取代基, 其中的氧原子键连 M' 且 $R^{32'}$ 是选自取代和未取代的 C_6-C_{30} 芳基和取代和未取代的 C_7-C_{30} 芳烷基的二价基团。优选氧原子直接或通过烷基基团以邻或间位方式键连至芳环。取代时, 芳基或芳烷基可以是单取代或多取代, 所述取代基独立选自线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷氧基, 和选自氯、溴、碘和氟的卤素, 优选氟。代表性的二价 $R^{32'}$ 基团的结构例示如下

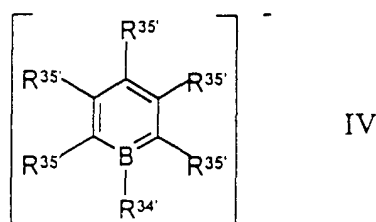


式中 $R^{31'}$ 代表氢、线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基和选自氯、溴、碘和氟的卤素，优选氟； $R^{34'}$ 可以是单取代基，或者根据每一环碳原子的可能价数，在每一芳环上最高取代 4 次，且独立代表氢、线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性和支化 C_1-C_5 烷氧基、线性和支化 C_1-C_{10} 卤代烷氧基和选自氯、溴和氟的卤素，优选氟； n'' 独立代表从 0 到 6 的整数。应该注意的是当 n'' 为 0 时，式 $-O-R^{32'}-O-$ 中的氧原子直接与 $R^{32'}$ 所表示的芳环上的碳原子键连。在上述二价结构式中，氧原子（即 n'' 为 0 时）和亚甲基或取代亚甲基基团 $-(C(R^{33'}))_{n''}-$ 优选定位于芳环的邻位或间位。代表性的式 $-O-R^{32'}-O-$ 整合基团包括但不限于 2, 3, 4, 5-四氟苯二酚酯（ $-OC_6F_4O-$ ）、2, 3, 4, 5-四氯苯二酚酯（ $-OC_6Cl_4O-$ ）及 2, 3, 4, 5-四溴苯二酚酯（ $-OC_6Br_4O-$ ）和二（1, 1'-双四氟苯基-2, 2'-二酚酯）。

代表性的式 III 硼酸根和铝酸根阴离子包括但不限于



适合用做弱配位反阴离子的硼杂苯阴离子可用下式 IV 表示：



式中 $R^{34'}$ 选自氟、氟代烷基、全氟代烷基及氟代和全氟代醚。此处及本说明书所用术语卤代烷基的意思是烷基，即烷基、链烯基、链炔基、环烷基、芳基和芳烷基上至少一个氢原子被选自氟、溴、碘和氯的卤素取代（即卤代烷基、卤代链烯基、卤代链炔基、卤代环烷基、卤代芳基和卤代芳烷基）。术语氟代烷基的意思是烷基上至少一个氢原子被氟取代。卤代程度的范围可从至少一个氢原子被卤原子取代（如一氟甲基）到其烷基上所有氢原子都被卤原子取代的全部卤代程度（全卤代）（如全卤代烷基，像三氟甲基（全氟代甲基））。氟代烷基和全氟代烷基基团优选含 1 到 24 个碳原子，更优选为 1 到 12 个碳原子且最优选为 6 个碳原子，可以是线性或支化的、环状或芳族烷基。氟代烷基和全氟代烷基基团包括但不限于氟代或全氟代线性和支化 C_1-C_{24} 烷基、氟代或全氟代线性和支化 C_3-C_{24} 环烷基、氟代或全氟代 C_3-C_{24} 环烯基、氟代或全氟代 C_6-C_{24} 芳基、氟代或全氟代 C_7-C_{24} 芳烷基。氟代或全氟代醚取代基用式 $-(CH_2)_mOR^{36'}$ 或 $-(CF_2)_mOR^{36'}$ 表示，式中 $R^{36'}$ 是上文所定义的氟代或全氟代烷基基团， m 是 0 到 5 的整数。要注意的一点是当 m 为 0 时，醚部分中的氧原子直接键连硼杂苯环中的硼原子。

优选的 $R^{34'}$ 基团包括那些具有吸电子性的基团，例如选自三氟甲基、全氟代乙基、全氟代丙基、全氟代异丙基、五氟苯基和二（3,5-三氟甲基）苯基的氟代或全氟代烷基。

$R^{35'}$ 基团独立代表氢、卤素、全氟代烷基和甲硅烷基全氟代烷基，其中全氟代烷基和甲硅烷基全氟代烷基的定义同上。优选的卤素基团选自氟、氯，尤其优选氟。当 $R^{35'}$ 基团为卤素、全氟代烷基和/或甲硅烷基全氟代烷基时，这些基团优选位于硼杂苯环中硼原子的邻位或对位（更优选为对位）。

代表性的硼杂苯阴离子包括但不限于 [1,4-二氢-4-甲基-1-(五氟苯基)]-2-硼酸根、4-(1,1-二甲基)-1,2-二氢-1-(五氟苯基)-2-硼酸根、1-氟-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-硼酸根和 1-[3,5-二(三氟甲基)苯基]-1,2-二氢-4-(五氟苯基)]-2-硼酸根。

适合用做弱配位反阴离子的碳硼烷和卤代碳硼烷包括但不限于

$\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$, $1\text{-C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $1\text{-Ph}_3\text{SiCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $1\text{-CF}_3\text{CB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^-$,
 $12\text{-BrCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $12\text{-BrCB}_{11}\text{H}_{11}^-$, $7,12\text{-Br}_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}^-$, $12\text{-ClCB}_{11}\text{H}_{11}^-$,
 $7,12\text{-Cl}_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}^-$, $1\text{-H-CB}_{11}\text{F}_{11}^-$, $1\text{-CH}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}^-$, $1\text{-CF}_3\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}^-$,
 $12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}^-$, $7,12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_2^-$, $7,9,12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$,
 $6\text{-CB}_9\text{H}_9\text{F}^-$, $6,8\text{-CB}_9\text{H}_8\text{F}_2^-$, $6,7,8\text{-CB}_9\text{H}_7\text{F}_3^-$, $6,7,8,9\text{-CB}_9\text{H}_6\text{F}_4^-$,
 $2,6,7,8,9\text{-CB}_9\text{H}_5\text{F}_5^-$, $\text{CB}_9\text{H}_5\text{Br}_5^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6^-$,
 $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{I}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$, $6,7,9,10,11,12\text{-CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6^-$,
 $2,6,7,8,9,10\text{-CB}_9\text{H}_5\text{F}_5^-$, $1\text{-H-CB}_9\text{F}_9^-$, $12\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5)^-$,
 $1\text{-C}_6\text{F}_5\text{-CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6^-$, $\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}^-$, $\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2^-$,
 $\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{C}_4\text{H}_9)_{12}^-$, $\text{CB}_{11}(\text{C}_6\text{H}_{13})_{12}^-$, $\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2^-$,
 $\text{Co}(\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2^-$

和十二氢-1-碳代十二硼酸根。

催化剂制备

式 I 的催化剂可以制成溶液形式的单组分预制催化剂，或者可通过将催化剂的前体组分在欲聚合的单体中混合的方法当场制备。

式 I 的催化剂可通过将催化剂前体在适当溶剂中混合，使其在适当温度条件下进行反应并将催化剂产品分离出来的方法来制备。在另一具体方案中，10 族金属催化剂前体与 15 族给电子体化合物和/或不稳定中性给电子体化合物及弱配位阴离子盐在适当溶剂中混合，得到上文式 I 所示的催化剂前体配合物。在另一具体方案中，含 15 族给电子配体的 10 族金属催化剂前体与弱配位阴离子盐在适当溶剂中混合得到催化剂前体配合物。

催化剂制备反应可在反应条件下惰性的溶剂中进行。适用于催化剂制备反应的溶剂的实例包括但不限于烷烃和环烷烃溶剂如戊烷、己烷、庚烷和环己烷，卤代烷烃溶剂如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1-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，醚类溶剂如 THF 和乙醚，芳族溶剂如苯、二甲苯、甲苯、1,3,5-三甲苯、氯苯和邻二氯苯，和卤化碳类溶剂如 Freon[®] 112，以及它们的混合物。优选的溶剂包括苯、

氟苯、邻二氟苯、对二氟苯、五氟苯、六氟苯、邻二氯苯、氯苯、甲苯，邻、间和对二甲苯、1,3,5-三甲苯、环己烷、THF 和二氯乙烷。

适合反应进行的温度范围从约-80℃到约 150℃，优选从约-30℃到约 100℃，更优选从约 0℃到约 65℃且最优选从约 10℃到约 40℃。压力不限定，但要根据所用溶剂的沸点，即必须有足够压力维持溶剂为液态。反应时间不限定，范围从几分钟到 48 小时。优选反应在惰性气氛如氮气或氩气中进行。

通过将催化剂前体溶于适当溶剂，并将适当配体和所期望的弱配位反阴离子与溶解的催化剂前体混合进行反应，任选对溶液进行加热，直到反应完成。预制的单组分催化剂可分离出来或者将预制催化剂等分溶液直接加入到聚合介质中。产物分离过程可用标准工艺方法实施，如将溶剂蒸发，用适当溶剂洗涤固体，然后对所期望的产物重结晶的方法。在制备本发明的预制单组分催化剂的过程中，所用催化剂各组分的摩尔比是根据催化剂前体组分所含金属量计算的，在优选的实施方案中，催化剂前体/15 族给电子体组分/WCA 盐的摩尔比为 1:1-10:1-100，更优选为 1:1-5:1-20，且最优选为 1:1-2:1-5。在本发明一个催化剂前体与 15 族给电子配体和/或不稳定中性给电子配体配位结合的方案中，催化剂前体（以金属含量计）与 WCA 盐的摩尔比为 1:1-100，优选 1:1-20，且更优选 1:1-5。

在一个实施方案中，是将式 $[R'MA']_2$ 的 10 族金属催化剂前体二聚体与 15 族给电子体化合物 (L') 和适宜的弱配位阴离子盐在适当溶剂中混合，制成单组分催化剂产品，如下面的反应方程式 (1) 所示：



适宜的式 $[R'MA']_2$ 的催化剂前体二聚体包括但不限于如下组成物：氯化（烯丙基）钪二聚体、三氟乙酸（烯丙基）钪二聚体、氯化（巴豆基）钪二聚体、碘化（烯丙基）钪二聚体、氯化（ β -萘烯基）钪二聚体、氯化（甲代烯丙基）钪二聚体、氯化（1,1-二甲基烯丙基）钪二聚体和乙酸（烯丙基）钪二聚体。

在另一实施方案中，是将式 $[R'M(L'')_yA']$ 的已配位 10 族金属催化剂前体与 15 族给电子体化合物 (L') 和适宜的弱配位阴离子盐在适当溶剂中混合，制成单组分催化剂产品，如下面的反应方程式 (2) 所示：



代表性的式 $[R'M(L'')_yA']$ 催化剂前体包括但不限于氯化 (COD) · 甲基合钪。

在另一个实施方案中，是将式 $[R'M(L')_xA']$ 的含 15 族给电子配体 (L') 的 10 族金属已配位催化剂前体与适宜的弱配位阴离子盐在适当溶剂中混合，制成单组分催化剂产品，如下面的反应方程式 (3) 所示：



适宜的式 $[R'M(L')_xA']$ 催化剂前体包括但不限于下列组成物：

氯化 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钪

三氟甲磺酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钪、

三氟甲磺酸 (烯丙基) · (三异丙基膦) 合钪、

三氟甲磺酸 (烯丙基) · (三环戊基膦) 合钪、

三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钪、

氯化 (烯丙基) · (三邻甲苯基膦) 合钪

三氟甲磺酸 (烯丙基) · (三邻甲苯基膦) 合钪

硝酸 (烯丙基) · (三邻甲苯基膦) 合钪

乙酸 (烯丙基) · (三邻甲苯基膦) 合钪

双三氟甲磺酰亚胺 (烯丙基) · (三异丙基膦) 合钪、

双三氟甲磺酰亚胺 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钪、

双三氟甲磺酰亚胺 (烯丙基) · (三苯基膦) 合钪、

三氟甲磺酸 (烯丙基) · (三萘基膦) 合钪

对甲苯磺酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钪、

三氟甲磺酸 (烯丙基) · (三苯基膦) 合钪、

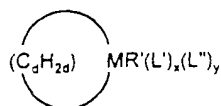
三氟乙酸 (烯丙基) · (三异丙基膦) 合钪、

氯化(烯丙基)·(三环己基膦)合钯、
三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)·合钯、
三氟乙酸(1,1-二甲基烯丙基)·(三异丙基膦)合钯、
三氟乙酸(2-氯烯丙基)·(三异丙基膦)合钯、
三氟甲磺酸(巴豆基)·(三异丙基膦)·合钯、
三氟甲磺酸(巴豆基)·(三环己基膦)·合钯、
三氟甲磺酸(巴豆基)·(三环戊基膦)·合钯、
三氟甲磺酸(甲代烯丙基)·(三环己基膦)·合钯、
三氟甲磺酸(甲代烯丙基)·(三异丙基膦)·合钯、
三氟甲磺酸(甲代烯丙基)·(三环戊基膦)·合钯、
氯化(甲代烯丙基)·(三环己基膦)·合钯、
氯化(甲代烯丙基)·(三异丙基膦)·合钯、
氯化(甲代烯丙基)·(三环戊基膦)·合钯、
双三氟甲磺酰亚胺(甲代烯丙基)·(三环己基膦)合钯、
双三氟甲磺酰亚胺(烯丙基)·(三异丙基膦)合钯、
双三氟甲磺酰亚胺(烯丙基)·(三环戊基膦)合钯、
三氟乙酸(甲代烯丙基)·(三环己基膦)合钯、
三氟乙酸(甲代烯丙基)·(三异丙基膦)合钯、
三氟乙酸(甲代烯丙基)·(三环戊基膦)合钯、
乙酸(甲代烯丙基)·(三环己基膦)合钯、
乙酸(甲代烯丙基)·(三异丙基膦)合钯、
乙酸(甲代烯丙基)·(三环戊基膦)合钯、
三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合镍、
氯化{2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C,N}·(三环己基膦)合钯
三氟甲磺酸{2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C,N}·(三环己基膦)合钯
三氟甲磺酸(氢)·二(三环己基)合钯、
甲酸(氢)·二(三环己基)合钯、
氯化(氢)·二(三环己基)合钯
氯化(氢)·二(三异丙基)合钯

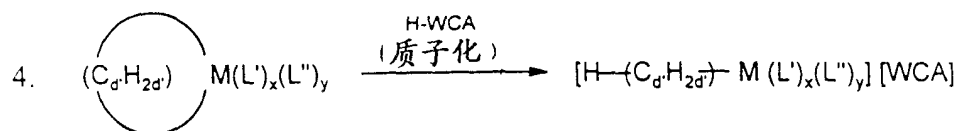
硝酸(氢)·二(三环己基)合钯、
 乙酸(氢)·二(三环己基)合钯、
 三氟乙酸(氢)·二(三异丙基)合钯, 和
 三氟甲磺酸(氢)·二(三异丙基)合钯。

适用于上述方法的其它催化剂前体组分包括 $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Pd}(\text{O}_3\text{SCF}_3)\text{P}(\text{环己基})_3$ [即(邻金属代苯基亚甲基二乙氨基)·(三环己基)合钯]、(烯丙基) $\text{Pd}(\text{P-}i\text{-Pr}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 、(烯丙基) $\text{Pd}(\text{PCy}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ 、
 $(\text{CH}_3)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$ 、 $(\text{Ph})\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$ 、
 $(\text{CH}_3)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3)\text{Pd}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Cl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Br}$ 、
 $(\text{Ph})\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3)\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{NO}_3$ 、 $(\text{CH}_3)\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2\text{O}_3\text{SCCF}_3$ 、 $(\eta^1\text{-苄基})\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\text{Cl}$ 、
 (烯丙基) $\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、(烯丙基) $\text{Pd}(\text{PMe}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 (烯丙基) $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)\text{Cl}$ 、(甲代烯丙基) $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)\text{Cl}$ 、(甲代烯丙基) $\text{Pd}(\text{SbPh}_3)\text{Cl}$ 、
 (甲代烯丙基) $\text{Pd}(\text{PBu}_3)\text{Cl}$ 和 (甲代烯丙基) $\text{Pd}(\text{P}[(\text{OCH}_2)_3]\text{CH})\text{Cl}$ 。

在另一个实施方案中, 可通过在 Brönsted 酸基 WCA 盐的存在下, 将下式的催化剂前体质子化来形成催化剂:



或者采用碳阳离子或甲硅基阳离子基 WCA 盐, 通过一个等价反应形成催化剂, 得到活性催化剂, 如反应方程式 4 所示:



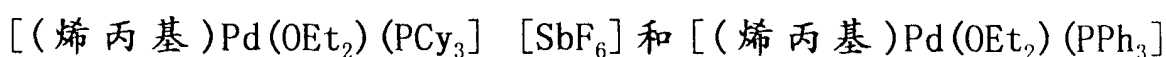
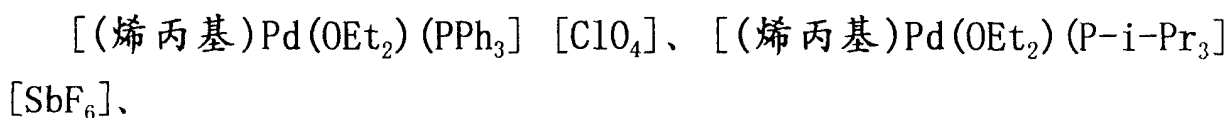
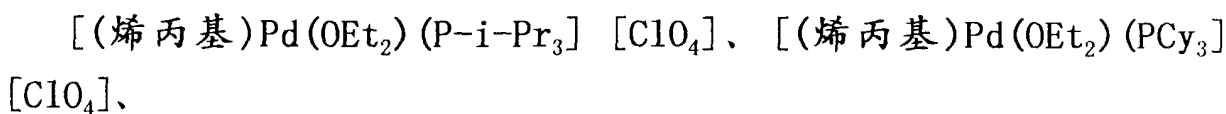
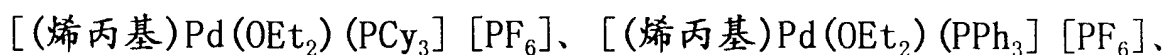
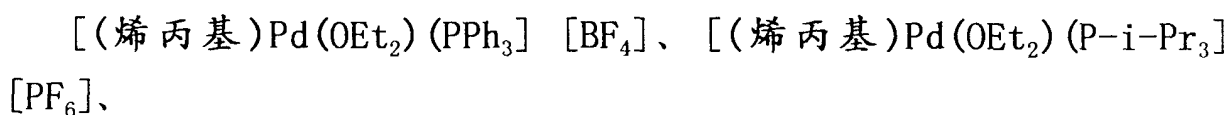
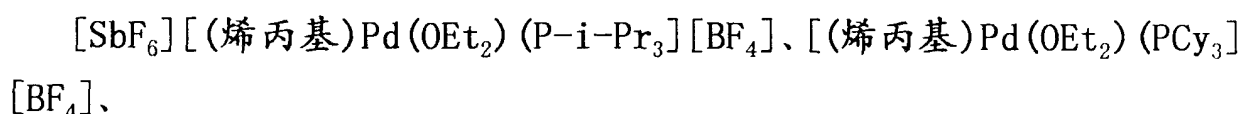
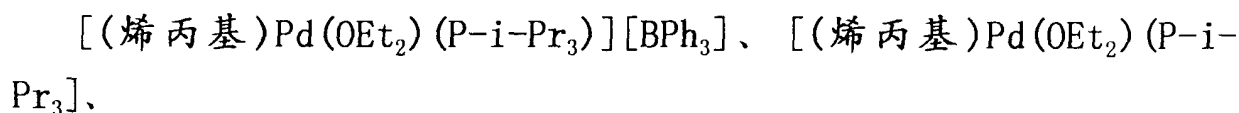
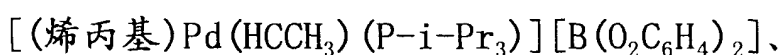
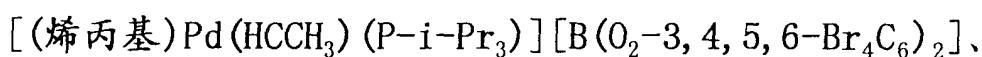
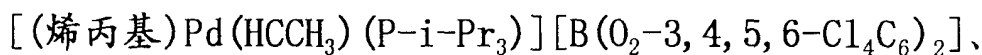
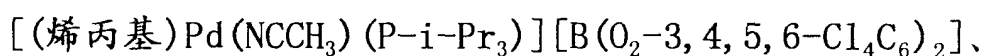
在此方案中, R'为式 $-(\text{C}_d\text{H}_{2d})-$ 的二价烃基配体, 与 10 族金属中心 M 一起形成一个金属杂环, 式中 d' 代表二价烃基主链上的碳原子数且为从 3 到 10 的整数。二价烃基主链上的任何一个氢原子可独立被线性和支化 C₁-C₅ 烷基、线性和支化 C₁-C₅ 卤代烷基、C₅-C₁₀ 环烷基和 C₆-C₁₀ 芳基

所取代。环烷基和芳基部分可任选用选自氯、溴、氟和碘的卤素取代基取代，优选氟。另外，任何 2 或 3 个取代基可与它们所连接的烃基主链碳原子一起形成一个脂族或芳族环体系。环可以是单环、多环或稠环。质子化反应在烃基/金属中心的键合界面处进行，得到单价烃基配体与金属中心配位的配阳离子。

在另一个实施方案中，是将式 $[R'M(L')_x(L'')_y A']$ 的含 15 族给电子配体 (L') 和不稳定中性给电子配体 (L'') 的 10 族金属已配位催化剂前体与适宜的弱配位阴离子盐在适当溶剂中混合，制成单组分催化剂产品，如下面的反应方程式 (5) 所示

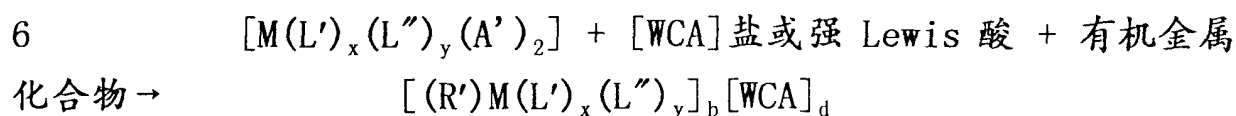


适宜的式 $[R'M(L')_x(L'')_y A']$ 催化剂前体包括但不限于下列组成物：



[SbF₆].

在本发明另一实施方案中，是通过式 $[M(L')_x(L'')_y(A')_2]$ 的催化剂前体与铝、锂或镁的有机金属化合物和弱配位阴离子 (WCA) 源或是强 Lewis 酸反应来生成式 I 的催化剂。在此方案中，是借助与有机金属化合物的反应将阴离子烃基配体配位到 10 族金属中心 (M)，得到活性催化剂，如反应方程式 6 所示：



适用于本方案的催化剂前体的实例包括：

乙酰丙酮酸镍、

羧酸镍、

氯化镍 (II)、

溴化镍 (II)、

乙基己酸镍、

三氟乙酸镍 (II)、

六氟乙酰丙酮镍 (II)、

NiCl₂ (PPh₃)₂、

NiBr₂ (P (对甲苯基)₃)₂、

反-PdCl₂ (PPh₃)₂、

二 (三氟乙酸) 钯 (II)、

乙酰丙酮钯 (II)、

二氯化 (环辛二烯) 钯 (II)、

Pd (乙酰)₂ (PPh₃)₂、

PdCl₂ (PPh₃)₂、

PdBr₂ (PPh₃)₂、

PdBr₂ (P (对甲苯基)₃)₂、

PdCl₂ (P (对甲苯基)₃)₂、

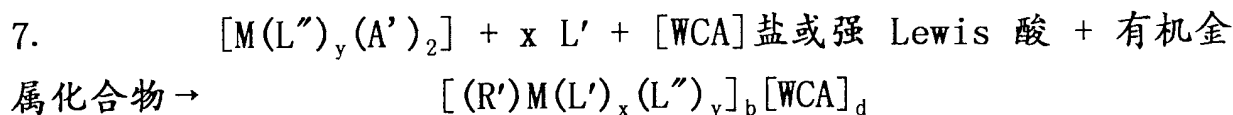
PdCl₂ (P (环己基)₃)₂、

溴化钯 (II)、

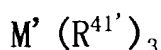
氯化钯(II)、
 碘化钯(II)、
 乙基己酸钯(II)、
 二氯二(乙腈)钯(II)、
 二溴二(苄腈)钯(II)、
 氯化铂(II)、
 溴化铂(II), 和
 二氯化二(三苯基膦)合铂

一般来说, 10 族金属催化剂前体是含两个阴离子离去基团(A')的镍(II)、铂(II)和钯(II)化合物, 该阴离子离去基团(A')易于被上述 WCA 盐或强 Lewis 酸所提供的弱配位阴离子置换, 且可被来源于有机金属化合物的烃基基团取代。离去基团可相同或不同。10 族金属催化剂前体可以是已配位或未配位的。

当此方案的催化剂前体未与 15 族给电子配体组分(L')配位时, 15 族给电子配体可按下面的反应示意图加入反应介质中:

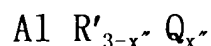


适用于此方案的强 Lewis 酸选自下式化合物:



式中 M' 代表铝或硼, R^{41'} 代表单和多取代 C₆-C₃₀ 芳基, 其中芳基上的取代基独立选自卤素, 优选氟, 线性和支化₁₋₅ 卤代烷基, 优选三氟甲基, 及卤代和全卤代苯基, 优选五氟苯基。这类强 Lewis 酸的实例包括: 三(五氟苯基)硼、三(3,5-二(三氟甲基)苯基)硼、三(2,2',2''-九氟联苯基)硼和三(五氟苯基)铝。

有机金属化合物是硅、锆、锡、锂、镁或铝的烃基衍生物, 优选铝衍生物。催化体系的有机铝组分用下式表示:



式中 R' 独立代表氢、线性和支化 C₁-C₂₀ 烷基、C₅-C₁₀ 环烷基、线性和支化 C₂-C₂₀ 链烯基、C₆-C₁₅ 环烯基、烯丙基配体或其正则形式、C₆-C₂₀ 芳

基和 C_7-C_{30} 芳烷基, Q 是选自氯、氟、溴、碘、线性和支化 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{24} 芳氧基的卤化物或假卤化物; x'' 为 0 到 2.5, 优选 0 到 2, 最优选 0 到 1。最优选三烷基铝化合物。适宜的有机金属化合物的实例包括:

甲基锂、仲丁基锂、正丁基锂、苯基锂、丁基乙基镁、二正丁基镁、丁基辛基镁、三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三-2-甲基丁基铝、三辛基铝、二氯化乙基铝、二氯化乙基铝、氯化二异丁基铝、溴化二乙基铝、乙基三氯化二铝、二乙基乙醇铝、二乙基(异丁基酚)铝和二乙基(2,4-二叔丁基酚)铝。

缺少烃基配体的催化剂的方案可按下面的反应示意图, 通过将式 $[M(A')_2]$ 的催化剂前体与所期望的配体及 WCA 盐反应来合成:

8. $[M(A')_2]_2 + x L' + 2[WCA] \text{ 盐或强} \rightarrow [M(L')_x][WCA]_2 + 2 A' \text{ 盐}$
式中 $x=1$ 或 2 , M、 L' 和 L'' 的定义同上。

催化剂前体化合物的实例包括二(乙酰丙酮)钼(II)、 $Pd(\text{乙酰})_2$ 、 $Pd(NO_3)_2$ 、 $PdCl_2$ 、 $PdBr_2$ 和 PdI_2 。

上文所提出的反应示意方程式(1 到 8)仅是为例示的目的。虽然它们被写成平衡形式, 但应该知道在不脱离本发明精神的前提下, 各反应组分可过量使用。例如在本发明方法中, 只要不会对反应过程产生不利影响, 就可过量使用含 L' 、 L'' 、 A' 或 WCA 盐的组分。

在优选的实施方案中, 10 族金属/15 族给电子体化合物/弱配位阴离子源/有机金属化合物的摩尔比为 1:1-10:1-100:2-200, 更优选 1:1-5:1-40:4-100 且最优选为 1:1-2:2-20:5-50。在 10 族金属离子源是含 15 族给电子体化合物的加合物的实施方案中, 无须另外使用 15 族给电子体化合物。在此方案中, 10 族金属/15 族给电子体化合物/弱配位阴离子源/有机金属化合物的摩尔比最优选为 1:0:2-20:5-50。

在上面所有的实施方案中, 式 I 的催化剂可以制成溶液形式的单组分预制催化剂, 或者可通过将催化剂的前体组分(带有离去基团、配体组分和 WCA 盐或强 Lewis 酸的已配位或未配位的 10 族金属化合物)在欲聚合的单体、单体混合物或它们的溶液中混合的方法当场制备。

也可先将两种甚至三种催化剂前体组分混合, 然后再将混合物加入含其余催化剂前体组分的单体或单体溶液中。

在上文所列反应方程式和结构式及整个说明书中, R' 、 M 、 L' 、 L'' 、 $[WCA]$ 、 b 、 d 、 x 和 y 的定义如上, 除非另有说明。 A' 为阴离子离去基团, 定义见下文, $[WCA]$ 盐是弱配位阴离子 $[WCA]$ 的金属盐, 全文中所用的缩写 Me、Et、Pr、Bu、Cy 和 Ph 分别是指甲基、乙基、丙基、丁基、环己基和苯基。

前述的 10 族金属催化剂前体组分可从市场购得, 或是可通过已知工艺合成。

如上所述, 式 I 的催化剂配合物可通过将任何一种催化剂前体与所期望的催化体系组分在单体中结合的方法当场形成。在 10 族金属催化剂前体已含有所期望的配体的情况下, 将催化剂前体在单体中与 WCA 盐或另一种活化剂如强 Lewis 酸或 Brønsted 酸一起混合。WCA 盐、强 Lewis 酸或 Brønsted 酸的作用是在单体存在条件下作为催化剂前体的活化剂。当场反应制备式 I 催化剂的过程所采用的反应条件和反应方案大致与制备预制单组分催化剂的相同, 主要差别是催化剂是在单体而不是在溶剂中形成, 且形成了聚合产物。

离去基团

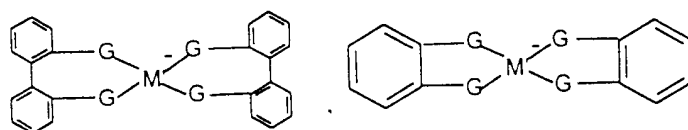
A' 是一种易于被上述 WCA 盐所提供的弱配位阴离子置换的阴离子离去基团。离去基团与 WCA 盐上的阳离子形成盐。离去基团 A' 选自卤素 (即 Br、Cl、I 和 F)、硝酸根、三氟甲磺酸根、双三氟甲磺酰亚胺、三氟乙酸根、甲苯磺酸根、 $AlBr_4^-$ 、 AlF_4^- 、 $AlCl_4^-$ 、 $AlF_3O_3SCF_3^-$ 、 $AsCl_6^-$ 、 $SbCl_6^-$ 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 HSO_4^- 、羧酸根、乙酸根、乙酰丙酮根、碳酸根、铝酸根、硼酸根。

在另一实施方案中, 当使用 Lewis 酸或 Brønsted 酸作为活化剂时, 离去基团可以是烷基或卤代烷基基团。在此方案中, 活化剂使烷基或卤代烷基质子化, 形成中性部分。离去基团部分优先选自氢、线性和支化 C_1 - C_5 烷基、 C_5 - C_{10} 环烷基和 C_6 - C_{10} 芳基, 环烷基和芳基部分任选用选自溴、氯、氟和碘的卤素取代基取代, 优选氟。 A' 被质子化后得

到中性部分 A'H。在此方案中，离去基团的实例分别是甲基和五氟苯基基团。

卤素离去基团包括溴、氯、碘和氟。乙酸根包括式 $R^{38'}C(O)O^-$ 的基团，碳酸根包括式 $R^{38'}OC(O)O^-$ 的基团，其中 $R^{38'}$ 代表线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基（优选氟）、线性和支化 C_1-C_5 链烯基、 C_6-C_{12} 芳基，任选用线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基及卤素（优选氟）单取代或独立多取代。

铝酸根和硼酸根离去基团可用式 $M'(R^{39'})_4^-$ 、 $M'(GR^{39'})_4^-$ 、 $M'(-C\equiv CPh)_4^-$ 表示，或是如下结构式所示的部分：



式中 G 是硫或氧原子，Ph 代表下文所定义的苯基和取代苯基， $R^{39'}$ 独立代表线性和支化 C_1-C_{10} 烷基，线性和支化 C_1-C_{10} 氯代或溴代烷基， C_5-C_{10} 环烷基，取代或未取代芳基，优选苯基和取代苯基，取代或未取代 C_7-C_{20} 芳烷基，优选苯基烷基和取代苯基烷基。取代的意思是指芳基或苯基基团可包含一或多个线性和支化 C_1-C_5 烷基、线性和支化 C_1-C_5 卤代烷基、氯和溴的取代基，以及它们的组合形式。

代表性的铝酸根基团包括但不限于四（苯氧基）合铝酸根、四（环己醇合）合铝酸根、四（乙氧基）合铝酸根、四（甲氧基）合铝酸根、四（异丙氧基）合铝酸根、四（二丁醇合）合铝酸根、四（戊氧基）合铝酸根、四（2-甲基-2-丙醇合）铝酸根、四（壬氧基）合铝酸根、二（2-甲氧基乙醇合-0,0'）·二（2-甲氧基乙醇合-0'）铝酸根、四（苯基）合铝酸根、四（对甲苯基）合铝酸根、四（间甲苯基）合铝酸根、

四(2,4-二甲基苯基)合铝酸根, 和四(3,5-二甲基苯基)合铝酸根。

代表性的硼酸根基团包括四苯基合硼酸根、四(4-甲基苯基)合硼酸根、

四(4-氯苯基)合硼酸根、四(4-溴苯基)合硼酸根、四(2-溴-4-氯苯基)合硼酸根、

丁基·三苯基合硼酸根、四(4-甲氧基苯基)合硼酸根、四(苯基乙炔基)合硼酸根、

二(四氯苯二酚合)硼酸根、二(四氯苯二酚合)硼酸根、二(四溴苯二酚合)硼酸根、

二(1,1'-联苯基-2-2'-二酚合)硼酸根、二(3,5-二叔丁基苯二酚合)硼酸根、

四(2,4-二甲基苯基)合硼酸根、四(对甲苯基)合硼酸根、

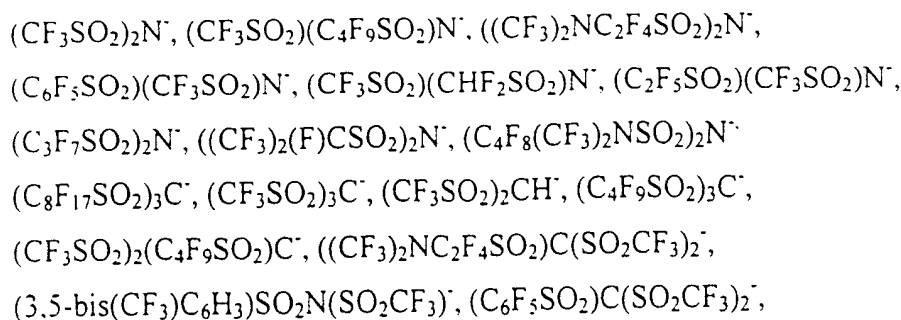
四(3,5-二甲基苯基)合硼酸根, 和四(间甲苯基)合硼酸根。

除上述阴离子离去基团外, A' 还可选自式 $(R^{40'}SO_2)_2CH^-$ 、 $(R^{40'}SO_2)_3C^-$ 和 $(R^{40'}SO_2)_2N^-$ 的含高氟代和全氟代烷基磺酰和芳基磺酰的阴离子, 式中 $R^{40'}$ 独立代表线性和支化 C_1-C_{20} 高氟代或全氟代烷基, C_5-C_{15} 高氟代或全氟代环烷基和 C_6-C_{22} 高氟代或全氟代芳基, 优选苯基和取代苯基, 取代或未取代 C_7-C_{20} 芳烷基。烷基和环烷基基团的环结构链中任选包含杂原子。优选的杂原子包括二价(非过氧基)氧(即-O-)、三价氮和六价硫。任何两个 $R^{40'}$ 可连在一起形成一个环。当 $R^{40'}$ 为环烷基取代基、杂环烷基取代基, 或者与另一个 $R^{40'}$ 形成一个环时, 环结构优选含 5 到 6 个原子, 1 或 2 个杂原子。

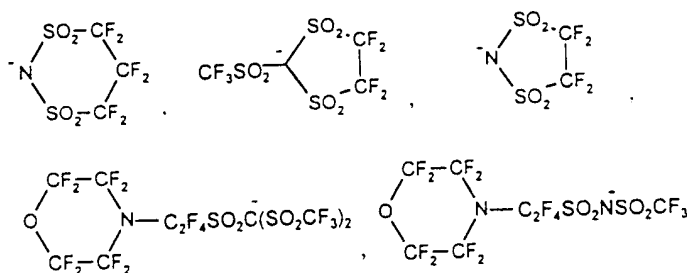
上式中, 术语高氟代的意思是烷基、环烷基和芳基碳原子键连的氢原子至少 50% 被氟原子取代。 $R^{40'}$ 所定义的烷基、环烷基和芳基部分上的氢原子优选每 3 个至少有 2 个被氟取代, 更优选每 4 个氢原子至少有 3 个被氟取代, 且最优选 $R^{40'}$ 取代基上的氢原子全部被氟取代, 得到全氟代部分。芳环上除有氟原子取代外, 或是代替氟原子取代的情况, 芳基基团可包含线性和支化 C_1-C_{20} 高氟代或全氟代烷基, 如三氟甲基。在烷基、环烷基和芳基部分残留氢原子的方案中, 部分或全部残留氢

原子可用溴或氯取代。

代表性的上式含高氟代和全氟代烷基磺酰和芳基磺酰阴离子包括但不限于 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_4F_9SO_2)_2N^-$,



和下面例示的结构:



其它适合用做离去基团的高氟代和全氟代烷基磺酰和芳基磺酰阴离子可参见 Turowsky 和 Seppelt “无机化学”. 1998, 27, 2135-2137 页, 和美国专利 4, 387, 222、4, 505, 997、5, 021, 308、5, 072, 040、5, 162, 177 和 5, 273, 840 中的描述, 这些文献的内容引为参考。

WCA 盐

本发明方法所用的弱配位阴离子盐可用式 $[C(L'')_z]_b[WCA]_d$ 表示, 式中 C 代表质子 (H^+)、碱土金属阳离子、过渡金属阳离子或含有机基团的阳离子。L'' 和 WCA 的定义同上, z 为从 0 到 8 的整数, 且且 b'' 和 d'' 代表所述的弱配位阴离子盐中配阳离子与弱配位反配阴离子 (WCA) 在整体盐配合物电荷配平时各自的倍数。

碱金属阳离子包括选自锂、钠、钾、铷和铯的 1 族金属, 优选的 1

族金属阳离子是锂、钠和钾。

碱土金属阳离子包括选自铍、镁、钙、锶和钡的 2 族金属，优选的 2 族金属阳离子是镁、钙、锶和钡。过渡金属阳离子选自锌、银和铊。

有机基团阳离子选自铵、磷、碳鎓和硅鎓阳离子，即 $[\text{NHR}^{41'}_3]^+$ 、 $[\text{PHR}^{41'}_3]$ 、 $[\text{PR}^{41'}_4]$ 、 $[\text{R}^{41'}_3\text{C}]^+$ 和 $[\text{R}^{41'}_3\text{Si}]^+$ ，式中 $\text{R}^{41'}$ 独立代表烷基、甲基硅烷基、全氟烷基或全氟代烷基，含有以线性、支化或环状结构排列的 1 到 24 个碳原子，更优选从 1 到 12 个碳原子。全氟代的意思是所有与碳键连的氢原子都被氟原子取代。代表性的烷基包括但不限于线性和支化 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烷基、线性和支化 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 链烯基、 $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ 环烯基、 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基和 $\text{C}_7\text{-C}_{24}$ 芳烷基，以及有机金属阳离子。有机阳离子选自三苯甲游基、三甲基甲硅鎓、三乙基甲硅鎓、三（三甲基甲硅烷基）甲硅鎓、三苄基甲硅鎓、三苯基甲硅鎓、三环己基甲硅鎓、二甲基十八烷基甲硅鎓和三苯基碳鎓（即三苯甲游基）。除上述配阳离子外，铁阳离子如 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]^+$ 和 $[(\text{C}_5(\text{CH}_3))_2\text{Fe}]^+$ 也可用做本发明 WCA 盐的阳离子。

式 II 所示的含弱配位阴离子 WCA 盐的实例包括但不限于

四（2-氟苯基）合硼酸锂、
四（2-氟苯基）合硼酸钠、
四（2-氟苯基）合硼酸银、
四（2-氟苯基）合硼酸铊、
四（3-氟苯基）合硼酸锂、
四（3-氟苯基）合硼酸钠、
四（3-氟苯基）合硼酸银、
四（3-氟苯基）合硼酸铊、
四（3-氟苯基）合硼酸铁、
四（五氟苯基）合硼酸铁、
四（4-氟苯基）合硼酸锂、
四（4-氟苯基）合硼酸钠、
四（4-氟苯基）合硼酸银、

四(4-氟苯基)合硼酸铯、
四(3,5-二氟苯基)合硼酸锂、
四(3,5-二氟苯基)合硼酸钠、
四(3,5-二氟苯基)合硼酸铯、
四(3,5-二氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
四(3,5-二氟苯基)合硼酸2,6-二甲基苯铵
四(五氟苯基)合硼酸锂、
四(五氟苯基)合硼酸(乙醚)锂、
四(五氟苯基)合硼酸(乙醚)_{2.5}锂、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸锂、
四(3,4,5,6-四氟苯基)合硼酸锂、
四(1,2,2-三氟乙烯基)合硼酸锂、
四(3,4,5-三氟苯基基)合硼酸锂、
甲基·三(五氟苯基)合硼酸锂、
苯基·三(五氟苯基)合硼酸根、
四(五氟苯基)合硼酸三异丙醇锂、
四(五氟苯基)硼酸银、
四(五氟苯基)硼酸三(甲苯)银、
四(五氟苯基)硼酸三(二甲苯)银、
四(五氟苯基)硼酸三苯甲游基、
四(4-三异丙基甲硅烷基四氟苯基)硼酸三苯甲游基、
四(4-二甲基叔丁基甲硅烷基四氟苯基)硼酸三苯甲游基、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸铯、
四(五氟苯基)合硼酸2,6-二甲基苯铵
四(五氟苯基)合硼酸N,N-二甲基苯铵、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸N,N-二甲基苯铵、
(三苯基甲硅氧基)·三(五氟苯基)合硼酸锂、
(三苯基甲硅氧基)·三(五氟苯基)合硼酸钠、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸钠、

四(3,4,5,6-四氟苯基)合硼酸钠、
四(1,2,2-三氟乙烯基)合硼酸钠、
四(3,4,5-三氟苯基)合硼酸钠、
甲基·三(五氟苯基)合硼酸钠、
苯基·三(五氟苯基)合硼酸钠、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸铈、
四(3,4,5,6-四氟苯基)合硼酸铈、
四(1,2,2-三氟乙烯基)合硼酸铈、
四(3,4,5-三氟苯基)合硼酸铈、
甲基·三(五氟苯基)合硼酸钠、
苯基·三(五氟苯基)合硼酸铈、
四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
四(3,4,5,6-四氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
四(1,2,2-三氟乙烯基)合硼酸三苯甲游基、
四(3,4,5-三氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
甲基·三(五氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
苯基·三(五氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸银、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸(甲苯)银、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸铈、
己基·三(五氟苯基)合硼酸锂、
(三苯基甲硅氧基)·三(五氟苯基)合硼酸锂、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合硼酸锂、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸锂、
四(五氟苯基)合硼酸钠、
四(五氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合硼酸钠、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸钠、
四(五氟苯基)合硼酸钾、

四(五氟苯基)合硼酸三苯甲游基、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合硼酸钾、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸钾、
四(五氟苯基)合硼酸镁、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合硼酸镁、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸镁、
四(五氟苯基)合硼酸钙、
(辛氧基)·三(五氟苯基)合硼酸钙、
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸钙、
四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]合硼酸
锂、
四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]合硼酸
钠、
四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]合硼酸
银、
四[3,5-二[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]合硼酸
铯、
四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)
苯基]合硼酸锂、
四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)
苯基]合硼酸钠、
四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)
苯基]合硼酸银、
四[3-[1-甲氧基-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)
苯基]合硼酸铯、
四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三
氟甲基)苯基]合硼酸锂、
四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三
氟甲基)苯基]合硼酸钠、

四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸银、

四[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯基]合硼酸铈、

四(五氟苯基)合硼酸三甲基甲硅酯、

四(五氟苯基)合硼酸三甲基硅烷醚合物、

四(五氟苯基)合硼酸三乙基甲硅酯、

四(五氟苯基)合硼酸三苯基甲硅酯、

四(五氟苯基)合硼酸三(2,4,6-三甲苯基)甲硅酯、

四(五氟苯基)合硼酸三苄基甲硅酯、

甲基·三(五氟苯基)合硼酸三甲基甲硅酯、

甲基·三(五氟苯基)合硼酸三乙基甲硅酯、

甲基·三(五氟苯基)合硼酸三苯基甲硅酯、

四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三苄基甲硅酯、

四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三甲基甲硅酯、

四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三乙基甲硅酯、

四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三苯基甲硅酯、

四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三苄基甲硅酯、

四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三甲基甲硅酯、

四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三乙基甲硅酯、

四(3,4,5-三氟苯基)合硼酸三甲基甲硅酯、

四(3,4,5-三氟苯基)合铝酸三苄基甲硅酯、

甲基·三(3,4,5-三氟苯基)合铝酸三苯基甲硅酯、

四(1,2,2-三氟乙烯基)合硼酸三乙基甲硅酯、

四(2,3,4,5-四氟苯基)合硼酸三环己基甲硅酯、

四(五氟苯基)合硼酸二甲基十八烷基甲硅酯、

甲基·三(3,4,5-三氟苯基)三(三甲基甲硅烷基)甲硅酯、

四(五氟苯基)合硼酸2,2'-二甲基-1,1'-联萘基甲基甲硅酯、

四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸2,2'-二甲基-1,1'-联萘基甲基甲

硅酯、

四(五氟苯基)合铝酸锂、

四(五氟苯基)合铝酸三苯甲游基、

三(全氟代联苯基)·氟合铝酸三苯甲游基、

(辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸锂、

四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸锂、

四(五氟苯基)合铝酸钠、

四(五氟苯基)合铝酸三苯甲游基、

(辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸钠、

四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸钠、

四(五氟苯基)合铝酸钾、

四(五氟苯基)合铝酸三苯甲游基、

(辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸钾、

四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸钾、

四(五氟苯基)合铝酸镁、

(辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸镁、

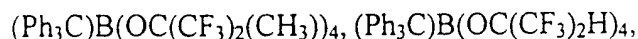
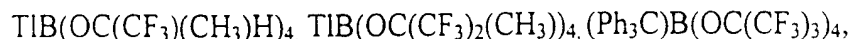
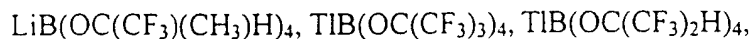
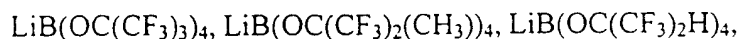
四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸镁、

四(五氟苯基)合铝酸钙、

(辛氧基)·三(五氟苯基)合铝酸钙, 和

四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合铝酸钙。

式 III 所示的含弱配位阴离子 WCA 盐的实例包括但不限于



$(\text{Ph}_3\text{C})\text{B}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{AgB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{AgB}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$,
 $\text{AgB}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$, $\text{TlB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$,
 $\text{Ag}(\text{toluene})_2\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$, and $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$, $\text{LiB}(\text{OCH}_2(\text{CF}_3)_2)_4$,
 $[\text{Li}(\text{HOCH}_3)_4]\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$, $[\text{Li}(\text{HOCH}_3)_4]\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{F}_4)_2$,
 $[\text{Ag}(\text{toluene})_2]\text{B}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$, $\text{LiB}(\text{O}_2\text{C}_6\text{Cl}_4)_2$, $(\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph})_4)$,
 $(\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph})_4)$, $(\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph})_4)$, $(\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{Ph})_4)$,
 $(\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4)$, $(\text{ThAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4)$,
 $(\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4)$, $(\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_4)$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{ThAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{H})_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$,
 $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{H})_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{-Pr})_4$, $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{-Pr})_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{-Pr})_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}i\text{-Pr})_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{-butyl})_4$, $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{-butyl})_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{-butyl})_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-}t\text{-butyl})_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-SiMe}_3)_4$,
 $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si Me}_3)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si Me}_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si Me}_3)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(CF}_3)_2\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(CF}_3)_2\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(CF}_3)_2\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,6-(CF}_3)_2\text{-4-Si-}i\text{-Pr}_3)_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4$, $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4$, $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-3,5-(CF}_3)_2)_4$,
 $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CF}_3)_3)_4$, $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CF}_3)_3)_4$,
 $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CF}_3)_3)_4$,
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-(CF}_3)_3)_4$, $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$,
 $\text{TlAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$, $\text{AgAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$, 和
 $\text{Ph}_3\text{CAL}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4$.

硼杂苯盐的实例包括但不限于[1,4-二氢-4-甲基-1-(五氟苯基)]-2-硼化锂、

[1,4-二氢-4-甲基-1-(五氟苯基)]-2-硼化三苯基甲鎓、

4-(1,1-二甲基)-1,2-二氢-1-(五氟苯基)]-2-硼化锂、

4-(1,1-二甲基)-1,2-二氢-1-(五氟苯基)]-2-硼化三苯基甲鎓、

1-氟-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-硼化锂、

1-氟-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-硼化三苯基甲鎓、

1-[3,5-二(三氟甲基)苯基]-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-硼化锂, 和

1-[3,5-二(三氟甲基)苯基]-1,2-二氢-4-(五氟苯基)-2-硼化三苯基甲鎓、

WCA 碳硼烷和卤代碳硼烷的实例包括但不限于十二氢-1-碳代十二硼酸银、

$\text{LiCB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}$, $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$, $(\text{Me}_3\text{NH})[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$,

$(\text{Me}_4\text{N})[1-\text{C}_2\text{H}_5\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$, $(\text{Me}_4\text{N})[1-\text{Ph}_3\text{SiCB}_{11}\text{H}_{11}]$,

$(\text{Me}_4\text{N})[1-\text{CF}_3\text{CB}_{11}\text{H}_{11}]$, $\text{Cs}[12-\text{BrCB}_{11}\text{H}_{11}]$, $\text{Ag}[12-\text{BrCB}_{11}\text{H}_{11}]$,

$\text{Cs}[7,12-\text{Br}_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]$, $\text{Cs}[12-\text{ClCB}_{11}\text{H}_{11}]$, $\text{Cs}[7,12-\text{Cl}_2\text{CB}_{11}\text{H}_{10}]$,

$\text{Cs}[1-\text{H}-\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$, $\text{Cs}[1-\text{CH}_3-\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$, $(i\text{-Pr}_3\text{Si})[1-\text{CF}_3-\text{CB}_{11}\text{F}_{11}]$,

$\text{Li}[12-\text{CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}]$, $\text{Li}[7,12-\text{CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_2]$, $\text{Li}[7,9,12-\text{CB}_{11}\text{H}_{11}\text{F}_3]$,

$(i\text{-Pr}_3\text{Si})[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$, $\text{Cs}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$, $\text{Li}[6-\text{CB}_9\text{H}_9\text{F}]$, $\text{Li}[6,8-\text{CB}_9\text{H}_8\text{F}_2]$,

$\text{Li}[6,7,8-\text{CB}_9\text{H}_7\text{F}_3]$, $\text{Li}[6,7,8,9-\text{CB}_9\text{H}_6\text{F}_4]$, $\text{Li}[2,6,7,8,9-\text{CB}_9\text{H}_5\text{F}_5]$,

$\text{Li}[\text{CB}_9\text{H}_5\text{Br}_5]$, $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]$, $\text{Tl}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_6]$, $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6]$,

$\text{Tl}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6]$, $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{I}_6]$, $\text{Tl}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{I}_6]$, $\text{Ag}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$,

$\text{Tl}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]$, $\text{Li}[6,7,9,10,11,12-\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{F}_6]$, $\text{Li}[2,6,7,8,9,10-\text{CB}_9\text{H}_5\text{F}_5]$,

$\text{Li}[1-\text{H}-\text{CB}_9\text{F}_9]$, $\text{Tl}[12-\text{CB}_{11}\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5)]$, $\text{Ag}[1-\text{C}_6\text{F}_5-\text{CB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]$,

$\text{Li}[\text{CB}_{11}\text{Me}_{12}]$, $\text{Li}[\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}]$, $\text{Li}[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{I}_6]$, $\text{Li}[\text{CB}_9\text{H}_5\text{Br}_5]$,

$\text{Li}[\text{Co}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]$, $\text{Li}[\text{CB}_{11}(\text{CH}_3)_{12}]$, $\text{Li}[\text{CB}_{11}(\text{C}_4\text{H}_9)_{12}]$,

$\text{Li}[\text{CB}_{11}(\text{C}_6\text{H}_{13})_{12}]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$, 和 $\text{Na}[\text{Co}(\text{Br}_3\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8)_2]$.

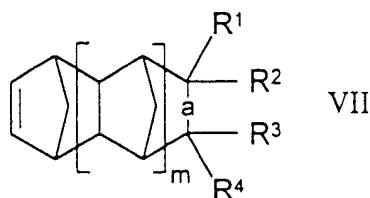
其它碳硼烷盐可参见 WO 98/43983 的公开内容。

单体

本发明催化剂适合用来制备许多种含环状重复单元的聚合物。通过在催化量的式 I 催化剂或上述催化剂前体组分存在下，将多环烯烃单体进行加聚反应的方法制备含环聚合物。可借助溶液或本体聚合技术将单体聚合。本文所用术语“多环烯烃”、“多环”和“降冰片烯型”单体可彼此互换，意思是单体包含至少一个下示的降冰片烯部分



本发明最简单的多环单体是二环单体，二环[2.2.1]戊-2-烯，通常称为降冰片烯。术语降冰片烯型单体的意思包括降冰片烯、取代降冰片烯，和任何取代或未取代的更高级环状衍生物，只要其包含至少一个降冰片烯型或取代降冰片烯型部分。优选的取代降冰片烯型单体或其更高级环状衍生物包含烃基取代基侧链或是含氧原子的官能取代基侧链。优选的降冰片烯型或多环烯烃单体用下面的结构式表示：



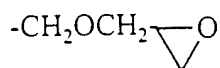
式中 a 代表单键或双键， R^1 到 R^4 独立代表烃基或官能取代基， m 为从 0 到 5 的整数，且当 a 为双键时， R^1 和 R^2 之一及 R^3 和 R^4 之一不存在。

当取代基为烃基、卤代烃基或全卤代烃基时， R^1 到 R^4 独立代表选自氢、线性和支化 C_1 - C_{10} 烷基、线性和支化 C_2 - C_{10} 链烯基、线性和支化 C_2 - C_{10} 链炔基、 C_4 - C_{12} 环烷基、 C_4 - C_{12} 环烯基、 C_6 - C_{12} 芳基和 C_7 - C_{24} 芳烷基的烃基、卤代烃基或全卤代烃基， R^1 和 R^2 或 R^3 和 R^4 可连在一起代表一个 C_1 - C_{10} 亚烷基。代表性的烷基基团包括但不限于代表性的烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基和十二烷基。代表性的链烯基基团包括但不限于乙烯基、烯丙基、丁烯基和环己烯基。代表性的链炔基基团包括但不限于乙炔、1-丙炔、2-丙炔、1-丁

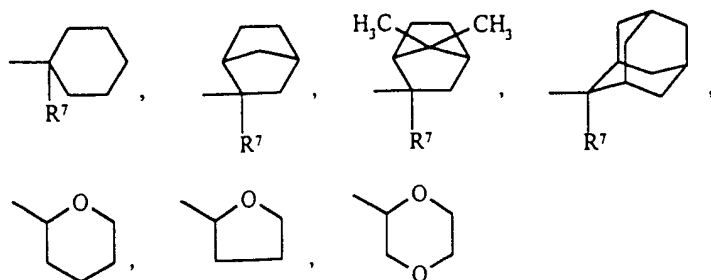
炔和 2-丁炔。代表性的环烷基基团包括但不限于环戊基、环己基和环辛基取代基。代表性的芳基基团包括但不限于苯基、萘基和蒽基。代表性的芳烷基基团包括但不限于苄基和苯乙基。代表性的亚烷基基团包括但不限于亚甲基和亚乙基基团。

优选的全卤代基团包括全卤代苯基和烷基基团。适用于本发明的卤代烷基基团为线性或支化结构，且结构式为 $C_zX''_{2z+1}$ ，式中 X'' 为如上定义的卤素且 z 选自从 1 到 10 的整数。优选 X'' 为氟。优选的全氟取代基包括全氟代苯基、全氟代甲基、全氟代乙基、全氟代丙基、全氟代丁基和全氟代己基。除卤代取代基外，本发明的环烷基、芳基和芳烷基还可进一步用线性和支化 C_1 - C_5 烷基和卤代烷基基团、芳基基团和环己基基团取代。

当侧基为官能取代基时， R^1 到 R^4 独立选自如下基团： $-(CH_2)_nC(O)NH_2$ 、 $-(CH_2)_nC(O)Cl$ 、 $-(CH_2)_nC(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_nOR^5$ 、 $-(CH_2)_nOC(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_nC(O)R^5$ 、 $-(CH_2)_nOC(O)OR^5$ 、 $-(CH_2)_nSiR^5$ 、 $-(CH_2)_nSi(OR^5)_3$ 、 $-(CH_2)_nC(O)OR^6$ 和下式基团：

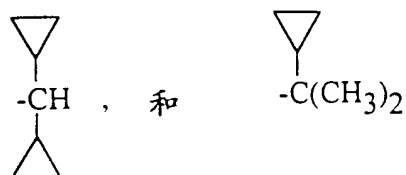


式中 n 独立代表从 0 到 10 的整数， R^5 独立代表氢、线性和支化 C_1 - C_{10} 烷基、线性和支化 C_2 - C_{10} 链烯基、线性和支化 C_2 - C_{10} 链炔基， C_5 - C_{12} 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基和 C_7 - C_{24} 芳烷基。 R^5 所定义的烃基基团的代表性基团与 R^1 到 R^4 所定义的相同。如上文对 R^1 到 R^4 的定义，所定义的 R^5 基团可以是卤代和全卤代。 R^6 基团代表酸不稳定部分，选自 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^7)OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^7)OC(CH_3)_3$ 的，或是下式环状基团：

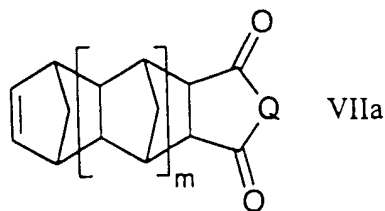


式中 R^7 代表氢或是线性或支化 C_1-C_5 烷基。烷基基团包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基和新戊基。上面的结构式中，从环状基团伸出的一根单键连线表示环的伸出基团与酸取代基键连。 R^6 基团包括 1-甲基 1-环己基、异冰片基、2-甲基-2-异冰片基、2-甲基-2-金刚烷基、四氢呋喃基、四氢吡喃基、3-氧代环己酰、甲瓦龙酸乳酰、1-乙氧基乙基和 1-叔丁氧基乙基。

R^6 基团还可代表如下结构式所示的二环丙基甲基 (Dcpm) 和二甲基环丙基甲基 (Dmcp)：

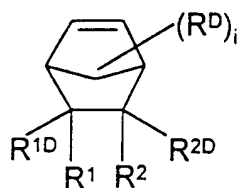


上面的结构式 VII 中， R^1 和 R^4 可与它们所连接的两个环碳原子一起代表一个含 4 到 30 个环碳原子的取代或未取代的环脂族基团、含 6 到 18 个环碳原子的取代或未取代的芳基或它们的组合形式。环脂族基团可以是单环或多环。当环有不饱和现象时，可为单不饱和或多不饱和度，其中的取代基独立选自线性或支化 C_1-C_5 烷基、线性或支化 C_1-C_5 卤代烷基、线性或支化 C_1-C_5 烷氧基、卤素或是它们的组合形式。 R^1 和 R^4 可接在一起形成一个二价桥基 $-\text{C}(\text{O})-\text{Q}-(\text{O})\text{C}-$ ，当与两个环碳原子接在一起时，它们可形成一个五元环，式中的 Q 代表氧原子或 N (R^8) 基团，其中 R^8 选自氢、卤素、线性和支化 C_1-C_{10} 烷基和 C_6-C_{18} 芳基。代表性的结构式如下所示：



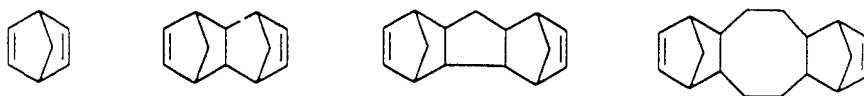
式中 m 是从 0 到 5 的整数。

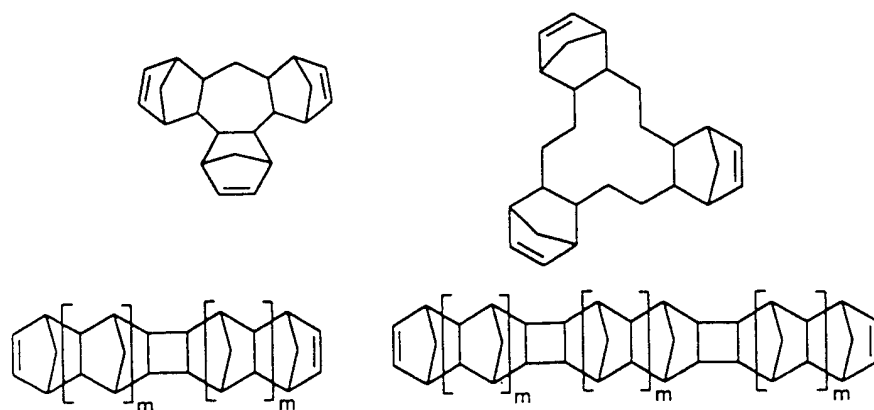
降冰片烯部分的氢原子至少一个已被氟原子取代和/或上述 R^1 到 R^4 的侧链烃基取代基上的氢至少一个已被氟原子取代的富氟降冰片烯型单体也在本发明考虑范围内。优选降冰片烯部分的氢原子和/或所述烃基上的氢原子至少有 40% 被氟置换, 更优选为至少约 50% 被置换, 最好是至少约 60%。优选的氟化单体用下面的结构式表示:



式中 R^D 是氟, i 是从 0 到 6 范围的整数, 条件是当 i 为 0 时, R^{1D} 和 R^{2D} 必须有一个存在, R^1 和 R^2 独立代表烃基或上文所定义的官能取代基, R^{1D} 和 R^{2D} 可存在或不存在, 且独立代表氟原子或含至少一个氟原子的富氟烃基。优选的氟化烃基基团选自碳主链上的氢原子至少有 40%, 优选至少 50% 且更优选至少 60% 被氟置换的线性和支化 C_1-C_{10} 烷基。

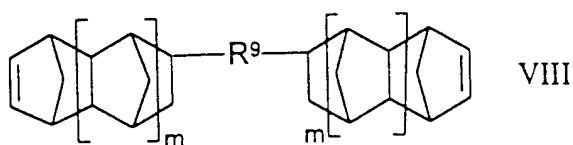
通过将上文所示的结构式 VII 降冰片烯型单体与一种多官能度降冰片烯型单体或多官能度多环烯烃交联单体共聚合可制备交联聚合物。多官能度降冰片烯型单体或多官能度多环烯烃交联单体是指该交联单体包含至少两个降冰片烯部分, 每一官能度都可在本发明的催化体系存在下加聚。交联单体包括稠合多环的环体系和交联的多环环体系。稠合交联单体的实例如下面结构式 VIIb 到 VIIg 所示。为简明起见, 降冰片二烯包括在稠合多环交联单体内。





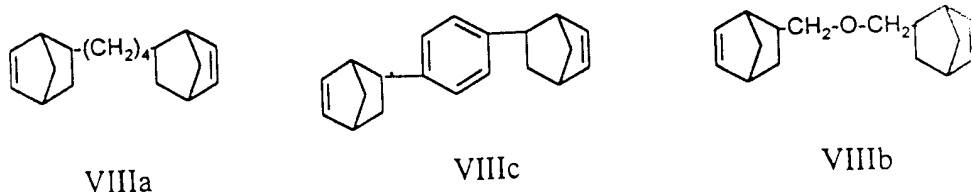
式中 m 独立是从 0 到 5 的整数。

交联型多环交联单体的通式如下所示

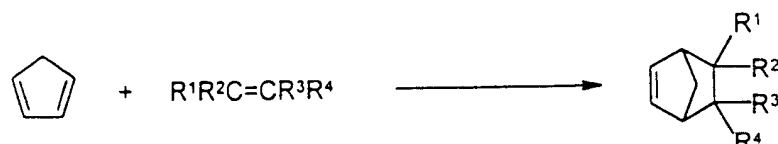


式中 m 独立是从 0 到 5 的整数, R^9 是选自二价烃基和二价醚基的二价基团。二价的意思是在该基团两个末端处的游离价键与降冰片烯部分键连。优选的二价烃基是亚烷基基团和二价芳基基团。亚烷基可用式 $-(C_dH_{2d})-$ 表示, 式中 d 代表亚烷基链上的碳原子数且为从 1 到 10 的整数。优选亚烷基选自线性和支化 (C_1-C_{10}) 亚烷基如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基和亚癸基。当考虑支化亚烷基基团时, 应该理解是亚烷基主链上的氢原子用线性和支化 C_1-C_5 烷基取代。

二价芳基基团选自二价苯基和二价萘基。二价醚基用式 $-R^{10}-R^{10}$ 表示, 式中 R^{10} 独立与 R^9 相同。交联型多环交联单体的具体实例如下面结构式 VIIIa 到 VIIIe 所示:

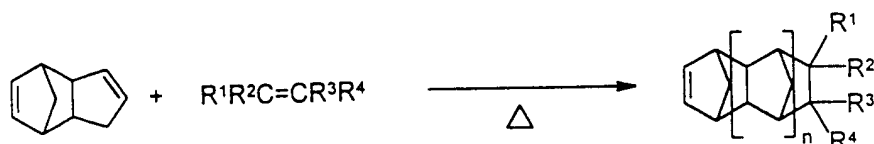


制备烃基取代和官能取代降冰片烯单体比较经济的路线是借助 Diels-Alder 加成反应, 该方法是在升温条件下, 将 CPD 或取代 CPD 与适宜的亲二烯体反应, 形成取代降冰片烯型加合物, 反应方程式一般如下所示:

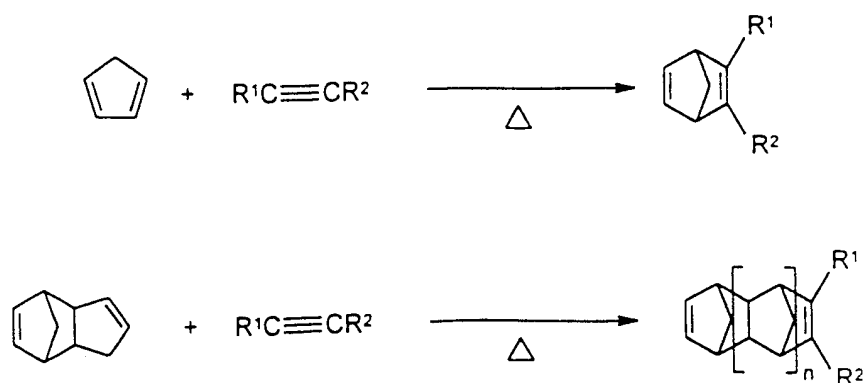


式中 R^1 到 R^4 独立代表氢、烃基和/或上文所述的官能基团。

其它降冰片烯型加合物可通过在适宜的亲二烯体存在下, 将二聚环戊二烯 (DCPD) 热解的方法来制备。反应首先是将 DCPD 进行热解, 生成 CPD, 然后 CPD 与亲二烯体进行 Diels-Alder 加成, 得到如下所示加合物:

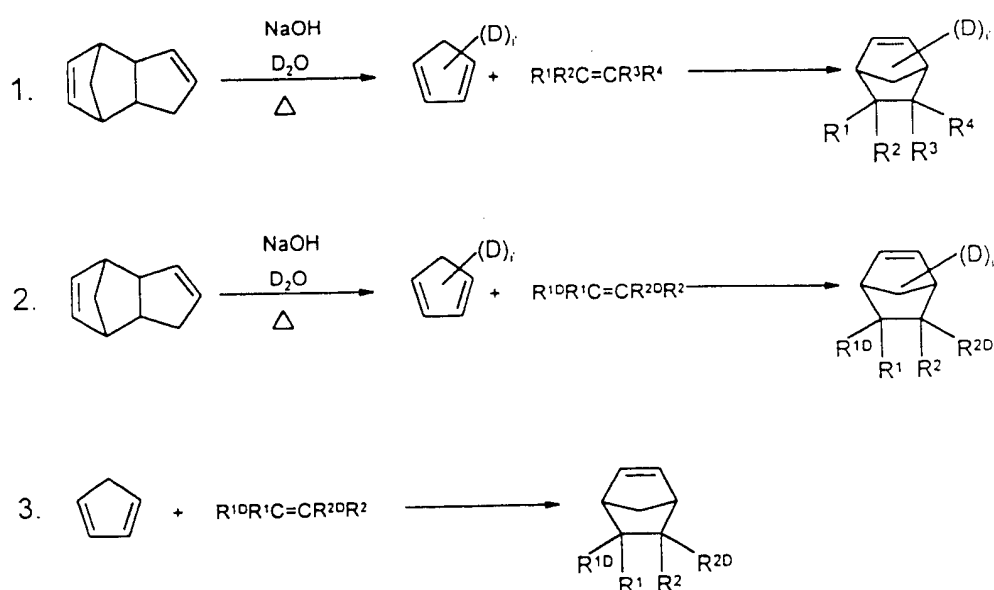


式中 n 代表单体中的环单元数目, R^1 到 R^4 独立代表氢、烃基和/或上文所述的官能基团。降冰片二烯和类似的更高级 Diels-Alder 加合物可通过 CPD 和 DCPD 在炔属反应试剂存在下热反应来制备, 如下所示:



式中 R^1 和 R^2 的定义同上。

富氘降冰片烯型单体可通过在 D_2O 和碱如 $NaOH$ 存在下加热 DCPD, 得到氘化 CPD, 然后与亲二烯体反应 (方程式 1) 或与氘化亲二烯体反应 (方程式 2) 的方法来制备, 分别得到含氘化烷基取代基侧链或烷基取代基侧链的氘化降冰片烯。在另一实施方案中, 可将未氘化的 CPD 与富氘亲二烯体反应, 得到含富氘烷基侧基的降冰片烯 (方程式 3)。



上面的反应方程式 1 和 2 中, R^1 到 R^4 、 R^{10} 和 R^{20} 的定义同上, i 为从 1 到 6 的整数。

可聚合降冰片烯型单体的实例包括但不限于降冰片烯(二环[2.2.1]戊-2-烯)、

5-亚乙基降冰片烯、

二聚环戊二烯、

三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-烯、

5-甲氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、

5-甲基二环[[2.2.1]戊-2-烯-5-羧酸、

5-甲基二环[[2.2.1]戊-2-烯、

5-乙基二环[[2.2.1]戊-2-烯、

5-乙氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-正丙氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-异丙氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-正丁氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-(2-甲基丙氧基)羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-(1-甲基丙氧基)羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-叔丁氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-环己氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-(4'-叔丁基环己氧基)羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-苯氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-四氢呋喃基氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-四氢吡喃基氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
二环[[2.2.1]戊-2-烯-5-羧酸、
5-乙酰氧基羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-甲氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-乙氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-正丙氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-异丙氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-正丁氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-(2-甲基丙氧基)羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-(1-甲基丙氧基)羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-叔丁氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-环己氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-(4'-叔丁基环己氧基)羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-苯氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-四氢呋喃基氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-四氢吡喃基氧羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-乙酰氧基羰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5-甲基-5-氰基二环[[2.2.1]戊-2-烯、

5,6-二(甲氧羰基)二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5,6-二(乙氧羰基)二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5,6-二(正丙氧羰基)二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5,6-二(异丙氧羰基)二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5,6-二(正丁氧羰基)二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5,6-二(叔丁氧羰基)二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5,6-二(5-苯氧羰基)二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5,6-二(四氢呋喃基氧羰基)二环[[2.2.1]戊-2-烯、
5,6-二(四氢吡喃基氧羰基)二环[[2.2.1]戊-2-烯, 和
5,6-二羧酐二环[[2.2.1]戊-2-烯、
8-甲氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-乙氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-正丙氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-异丙氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-正丁氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-(2-甲基丙氧基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-(1-甲基丙氧基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-叔丁氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-环己氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-(4'-叔丁基环己氧基)羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-苯氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-四氢呋喃基氧羰基二环四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-四氢吡喃基氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-乙酰氧基羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-甲氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-乙氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-正丙氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-异丙氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-正丁氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、

8-甲基-8-(2-甲基丙氧基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-(1-甲基丙氧基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-叔丁氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-环己氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-(4'-叔丁基环己氧基)羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二
碳-3-烯、
8-甲基-8-苯氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-四氢呋喃基氧羰基二环四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-
烯、
8-甲基-8-四氢吡喃基氧羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-乙酰氧基羰基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-甲基-8-氟基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8,9-二(甲氧羰基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8,9-二(乙氧羰基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8,9-二(正丙氧羰基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8,9-二(异丙氧羰基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8,9-二(正丁氧羰基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8,9-二(叔丁氧羰基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8,9-二(环己氧羰基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8,9-二(5-苯氧羰基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8,9-二(四氢呋喃基氧羰基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8,9-二(四氢吡喃基氧羰基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8,9-二羧酐四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯-8-羧酸
8-甲基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯-8-羧酸
8-甲基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-乙基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-氟四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
8-二氟甲基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、

- 8-三氟甲基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8-五氟乙基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,8-二氟四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,9-二氟四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,8-二(三氟甲基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,9-二(三氟甲基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8-甲基-8-三氟甲基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,8,9-三氟四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,8,9-三(三氟甲基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,8,9,9-四氟四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,8,9,9-四(三氟甲基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,8-二氟-9,9-二(三氟甲基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,9-二氟-8,9-二(三氟甲基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,8,9-三氟-9-三氟甲基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,8,9-三氟-9-三氟甲氧基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,8,9-三氟-9-五氟丙氧基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8-氟-8-五氟乙基-9,9-二(三氟甲基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,9-二氟-8-五氟异丙基-9-三氟甲基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8-氯-8,9,9三氟四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8,9-二氯-8,9-二(三氟甲基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8-(2,2,2-三氟羧乙基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 8-甲基-8-(2,2,2-三氟羧乙基)四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]十二碳-3-烯、
- 三环[4.4.0.1^{2.5}]十一碳-3-烯、
- 三环[6.2.1.0^{1.8}]十一碳-9-烯、
- 四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}.0^{1.6}]十二碳-3-烯、
- 8-甲基四环[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}.0^{1.6}]十二碳-3-烯、

8-亚乙基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,12}.]十二碳-3-烯、

8-亚乙基四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}.0^{1,6}]十二碳-3-烯、

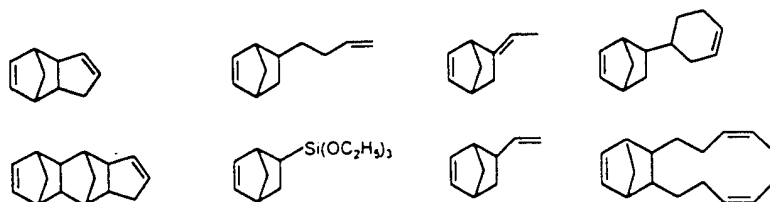
五环[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]十五碳-4-烯、

五环[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]十五碳-4-烯。

在本发明另一实施方案中，聚合物可在聚合后的固化步骤期间进行交联（潜交联）。在此实施方案中，包含可后交联官能团侧基的降冰片烯型单体共聚进入多环主链，然后再借助已知技术将官能团交联。可后交联官能团是指在起初的聚合反应中为惰性，但在下一步反应中能够对相邻的聚合物链进行交联。

适宜的后交联单体如结构式 VII 所示，其中 R¹ 到 R⁴ 选自线性和支化 C₂-C₁₀ 链烯基、C₄-C₁₀ 环烯基、-(CH₂)_nSi(OR⁵)₃，式中 R⁵ 的定义同上，R¹ 和 R² 或 R³ 和 R⁴ 可一并代表一个 C₁-C₁₀ 亚烷基，或一个式中 R¹ 和 R⁴ 与它们所连接的两个环碳原子一起形成一个不饱和 C₄ 到 C₈ 环的闭合环基团，优选的可后交联链烯基官能团包括乙烯基、丁烯基和环己基。优选的亚烷基基团包括三甲氧基甲硅烷基和三乙氧基甲硅烷基。优选的含稠多环体系包括二聚环戊二烯和环戊二烯的不对称三聚体。

潜交联侧基可通过一些已知能引发不同官能团反应的不同化学方法进行反应，例如链烯基、环烯基和亚烷基基团可通过自由基机理进行交联。烷氧基甲硅烷基基团可通过阳离子机理进行交联。代表性的含可后交联官能团的单体如下所示：



在本发明的潜交联实施方案中，交联反应步骤是由自由基引发剂引发的。适宜的引发剂是可热活化或光化学活化的引发剂。将引发剂加入反应介质，使单体混合物进行聚合反应，完成交联。但是，要考

虑的关键一点是所用的产生自由基化合物在单体反应介质聚合时的温度下是稳定的（不会分解）。当采用热活化型自由基产生剂时，通过将聚合物介质置于产生自由基化合物的热分解温度以上的温度条件下时就可引发潜交联反应。在使用光引发自由基产生剂的方案中，聚合物介质经辐射源如电子束和 UV 辐照而引发潜交联反应。适宜的自由基产生剂化合物（交联剂）包括有机过氧化物和脂族偶氮化合物。脂族偶氮化合物适合用于本发明热和光化学活化交联的方案，而有机过氧化物仅能作为热活化引发剂。以每 100 份反应介质中的单体重量计，交联剂的用量范围从约 0.05 份到约 5.0 份（重）。

适宜的有机过氧化物包括但不限于过氧化二苯甲酰、过氧化二（2,4-二氯苯甲酰）、过氧化二乙酰、过氧化二异丁酰、过氧化二月桂酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化乙酸叔丁酯、2,5-二（过氧化苯甲酰）-1,2-二甲基己烷、二过氧化壬二酸二叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化辛酸戊酯、2,5-二（过氧化-2-乙基己酰）-2,5-二甲基己烷、

过氧化新癸酸叔丁酯、3,3-二（过氧化叔丁基）丁酸乙酯、
2,2-二（过氧化叔丁基）丁烷、1,1-二（过氧化叔丁基）环己烷、
1,1-二（过氧化叔丁基）3,3,5-三甲基环己烷、
2,5-二（过氧化叔丁基）-2,5-二甲基己-3-炔、过氧化二叔丁基、
2,5-二（过氧化叔丁基）-2,5-二甲基己烷、过氧化二枯基、
过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸异丙酯、过氧化二碳酸环己酯、
和
过氧化二碳酸乙酰酯。

适宜的偶氮化合物包括但不限于：

2,2'-偶氮二[2,4-二甲基]戊烷、
2-(叔丁基偶氮)-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、
2,2'-偶氮二（异丁腈）、2-(叔丁基偶氮)-2,4-二甲基戊腈、
2-(叔丁基偶氮)异丁腈、2-(叔丁基偶氮)-2-甲基丁腈、
1,1-偶氮二环己烷甲腈、

1-(叔戊基偶氮)环己烷甲腈, 和
1-(叔丁基偶氮)环己烷甲腈。

上述自由基产生剂化合物的分解温度是本专业领域所熟知的, 可根据初反应所采用的聚合温度来选择。换句话说, 该引发剂化合物在聚合温度下必须稳定, 以使其能在聚合后的交联反应中发挥作用。如上所述, 潜交联反应可通过热和光化学手段来实施。

如上所述, 含三烷氧基甲硅烷基基团的单体可通过在阳离子型引发剂存在下的潜交联反应进行交联。对聚合反应稳定的阳离子型引发剂可热活化来引发甲硅烷基基团的潜交联反应。适宜的阳离子型交联引发剂例如包括二月桂酸二丁酸、二月桂酸二甲锡和二月桂酸二辛锡。

按要反应的单体混合物的总单体量计, 反应介质中任选存在的多官能度降冰片烯型可交联单体和后交联单体的用量范围从约 0.1% (mol) 到约 50% (mol), 交联单体的用量范围优选占单体混合物的约 1% (mol) 到约 25% (mol), 且最优选为从约 1% (mol) 到约 10% (mol)。

单体聚合

本发明的单体可在溶液或本体中聚合。催化剂可以预制单组分催化剂的形式加入到欲聚合的单体中, 或者可将催化剂前体组分、15 族给电子体组分及 WCA 盐活化剂组分在反应介质中混合来当场形成。当催化剂前体已与 15 族给电子体组分配位, 则不需要使用单独组分形式的 15 族给电子体。在一个当场制备的方案中, 已配位的催化剂前体组分 (例如包含预定的配体基团) 与 WCA 盐活化剂组分在反应介质中混合。在另一个当场制备的方案中, 包含或不包含配体的催化剂前体组分与含预定配体的组分和 WCA 盐活化剂组分在反应介质中混合。各催化剂前体组分例示于上述预制催化剂制备反应式 (1) 到 (4) 中。催化剂前体 (以 10 族金属计): 15 族给电子体组分: WCA 盐的摩尔比为 1:1-10:1-100, 更优选为 1:1-5:1-20, 且最优选为 1:1-2:1-5。在本发明一个催化剂前体与 15 族给电子配体和/或不稳定中性给电子配体配位结合的方案中, 催化剂前体 (以金属含量计) 与 WCA 盐的摩尔比为 1:1-100, 优选

1:1-20, 且更优选 1:1-5。催化剂各组分加入反应介质中的加料顺序不很重要。

本发明方法所制备的聚合物为多环烯烃重复单元通过 2,3-连接方式链接形成的加聚物。来自多环烯烃单体或含上文所述的至少一个降冰片烯型部分的组合多环烯烃单体的重复单元彼此聚合。

溶液聚合方法

溶液聚合方法中, 通过将预制催化剂溶液或各催化剂组分加入到欲聚合的环烯烃单体或单体混合物溶液中实施聚合反应。单体在溶液中的量优选在从 10 到 50% (重) 更优选为 20 到 30% (重) 范围。单组分催化剂或各催化剂组分加入单体溶液后, 搅动反应介质(例如搅拌), 以确保催化剂与单体组分能充分混合。

聚合反应温度范围可从约 0℃ 到 150℃, 优选从约 10℃ 到 100℃, 且更优选从约 20℃ 到 80℃。

适用于聚合反应的溶剂的实例包括但不限于烷烃和环烷烃溶剂如戊烷、己烷、庚烷和环己烷, 卤代烷烃溶剂如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1-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, 芳族溶剂如苯、二甲苯、甲苯、1,3,5-三甲苯、氯苯和邻二氯苯、卤化碳类溶剂 Freon[®] 112, 水, 以及它们的混合物。优选的溶剂包括环己烷、甲苯、1,3,5-三甲苯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷和水。

令人意外地发现, 本发明的催化剂在环烯烃聚合反应中具有很高的活性, 催化剂所呈现的活性达到单体与催化剂前体或催化金属摩尔比超过 100000:1。优选的单体与催化剂前体或催化金属之比范围从约 100500:1 到 1000000:1, 更优选从约 110000:1 到 500000:1, 且最优选从约 120000:1 到 250000:1。虽然已发现这些催化剂的活性达到单体与催化金属摩尔比超过 100000:1, 但根据聚合物所希望的用途, 采用单体与催化金属摩尔比低于 100000:1 也属于本发明范围内。

当希望使用含水介质时, 15 族给电子体配体或组分优选从上述的水溶性膦中选用。聚合反应可在悬浮液或乳液中实施。悬浮聚合时,

单体悬浮于含悬浮剂的水性介质中，悬浮剂选自一种或多种水溶性物质，例如聚乙烯醇、纤维素醚、部分水解的聚乙酸乙烯酯或明胶，然后在本发明催化体系存在下进行反应。

乳液聚合一般是将单体在水或水与非水溶性有机溶剂（如甲醇或乙醇）的混合溶剂中进行乳化，优选在至少一种乳化剂存在下乳化，然后在本发明催化剂存在下进行乳液聚合。乳化剂例如包括含脂肪酸和松香酸的混合酸皂、烷基磺酸皂和低聚型萘磺酸盐。

本体聚合方法

按本发明的本体聚合方法中，环烯烃单体的聚合反应优选采用双组分催化体系。术语本体聚合的意思是指通常在基本无溶剂存在下进行的聚合反应。但在某些情况下，反应介质中可存在少量溶剂。某些情况下，少量溶剂会随溶解于溶剂的催化体系组分的引入而进入反应介质。为降低聚合反应后期聚合物的粘度，便于聚合物以后的使用和加工，反应介质中也可使用溶剂。以反应介质中存在的单体重量计，反应介质中可存在的溶剂量从 0 到约 20%，优选从 0 到约 10%，更优选从 0 到 1% 范围。优选的溶剂是溶解催化体系各组分时采用的溶剂。溶剂的实例包括但不限于烷烃和环烷烃溶剂如戊烷、己烷、庚烷和环己烷，卤代烷烃溶剂如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1-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，酯类溶剂如乙酸乙酯、乙酸异戊酯，醚类溶剂如 THF 和乙醚，芳族溶剂如苯、二甲苯、甲苯、1,3,5-三甲苯、氯苯和邻二氯苯，和卤化碳类溶剂如 Freon[®] 112，以及它们的混合物。优选的溶剂包括苯、氯苯、邻二氯苯、对二氯苯、五氟苯、六氟苯、邻二氯苯、氯苯、甲苯，邻、间和对二甲苯、1,3,5-三甲苯、环己烷、THF 和二氯乙烷。

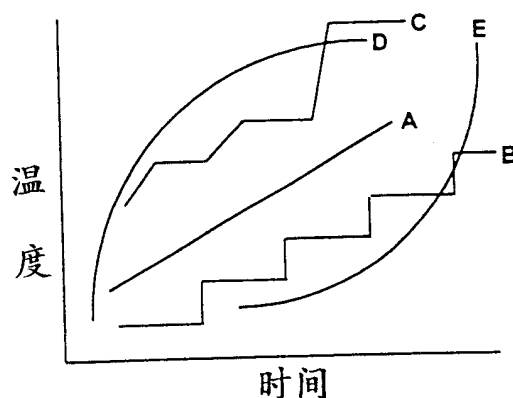
在溶剂中制备含 15 族给电子配体的配位催化剂前体，然后将其加入到含 WCA 盐活化剂的欲聚合单体或单体混合物中。将反应混合物混合并使反应进行从约 1 分钟到 2 小时时间。可将反应混合物任选加热到从约 20℃ 到 200℃ 温度范围。聚合温度不做特殊限定，但通常是在

20℃到 120℃范围，优选 20℃到 90℃。聚合反应可在惰性气氛如氮气或氩气中进行。但是已发现，有利的一点是本发明的催化体系组分对湿气和氧不敏感，这样对其运输和处理条件就不是特别苛刻。初步聚合反应后得到聚合物胶接剂。可将胶接剂施涂于基材或送入模具并进行后固化，完成聚合反应。

无须结合本发明的理论，只要从单体向聚合物转化的观点看，就能想到后固化是期望采取的步骤。本体聚合方法中，单体本质上是催化体系组分的稀释剂。随单体转化为聚合物，聚合曲线达到一个平台，此后单体向聚合物的转化率不再升高（玻璃化）。这种转化受阻现象是由于随着反应介质向聚合物基体的转化，反应物失去了流动性。因此催化体系组分和未反应的单体被隔离开而无法反应。已知当聚合物从橡胶态转变为玻璃态时，聚合物内的扩散性急剧下降，相信升温条件下进行的后固化步骤提高了基体中的反应物的流动性，使单体能进一步转化为聚合物。

本发明聚合物的后固化步骤优选在升温条件下进行，反应时间应足以使单体向聚合物的转化率达到所期望的值。优选后固化周期在从约 100℃到 300℃范围的温度下进行 1 到 2 小时，优选从约 125℃到 200℃范围，且更优选从 140℃到 180℃范围。固化周期可在固定温度下操作，或以一定的斜率进行温度操作，例如可在预期的固化周期时间内将温度从预期的最低固化温度逐步升高至预期的最高固化温度。在一个实施方案（A）中，可按照在固化周期内将温度从预期的最低固化温度升高至预期的最高固化温度时，温度对时间曲线上的渐升斜度进行斜升温操作。在此方案中，当达到最高温度时，最高温度任选维持预期时间直到达到预期的状态。另一个实施方案（B）中，时间对温度图可按照阶梯式曲线进行斜升温操作。在此方案中，升温操作是在预期的固化周期时间内将温度从预期的最低固化温度阶梯式逐步升高至预期的最高固化温度。另一个实施方案（C）中，后固化操作是后固化方案（A 和 B）的结合，固化周期包含逐步和斜率升温组合方式，将温度从预期的最低固化温度升高至预期的最高固化温度。还有一些实施方

案（D 和 E）中，固化周期是按照一条曲线从最低固化温度升高至最高固化温度的。实施方案 A、B 和 C 中，应该注意的是固化周期的最低与最高固化温度之间的斜度的增加和走向并不必须是固定的。换句话说，在固化周期内将温度从预期的最低固化温度升高至预期的最高固化温度时，斜度的增加和走向可以改变。上述固化周期斜升温曲线例示如下：



由于斜升温方式能够减少催化剂降解和未反应单体沸腾的倾向，因而是固化周期过程中优选采用的方式。

添加剂任选包括但不限于选自发泡剂，起泡剂，颜料，染料，诸如云母、氧化锆、氧化钛、氧化锆、氮化硼、氮化硅、金刚砂、钛酸钡、铌酸铅镁-钛酸铅（从 Tam Ceramics 公司得到的电解质填料 Tamtron®Y5V183U）的填充剂，涂聚合物胶乳的金粒、银粒，增塑剂，润滑剂，阻燃剂，增粘剂，抗氧剂，纤维，抗氧剂，UV 稳定剂，遮蔽剂，香味剂，交联剂，增韧剂和抗冲改性剂，聚合物改性剂和粘度改性剂，以及它们的混合物，可将它们的一种或多种混合起来，在聚合反应开始前加入反应介质中。这些组分特性及相对用量是从事本专业领域工作的人员所熟知的，本文不再赘述。

任选添加剂用来增强聚合物的加工性、外观和/或物理性能。例如添加剂尤其可用来提高和改进聚合产物的热膨胀系数、硬度、冲击强度、介电常数、耐溶剂性、颜色和气味。稠化剂用来在聚合反应开始

前单体混合物的粘度和收缩率。适宜的粘度改性剂包括弹性体和本发明的降冰片烯型聚合物。粘度改性剂可溶解于本发明的聚合单体中来增加单体反应混合物的粘度。如上所述，在单体混合物初步聚合反应期间或后聚合热或光化学固化步骤中，可进行交联反应。

当采用本发明的本体聚合方法时，优选的单体/催化剂前体（以金属含量计）/WCA 盐活化剂的摩尔比范围优选从约 500000:1:1 到约 5000:1:20，更优选从约 250000:1:5 到 20000:1:10，且最优选为从约 200000:1:20 到 100000:1:1。

上述方法生产的聚合物尤其可应用于电或光学领域。电子领域的用途包括但不限于介质薄膜（例如多芯片模块和软性印刷电路）、芯片固定粘合剂、底层填充粘合剂、芯片密封剂、滴头、近气密板和芯片保护涂层、植入型无源元件、层合粘合剂、电容器介质、高频绝缘子/连接器、高压绝缘子、高温导线包覆料、导电粘合剂、返修粘合剂、光敏粘合剂和介质膜、电阻器、电感器、电容、天线及印刷线路板的基材。在光学领域的用途包括但不限于光学薄膜、眼用透镜、导波器、光纤、光敏性光学薄膜、专业透镜、高折射率薄膜、激光镜片、滤色片、光学粘合剂和光学连接器。

由于本发明是 10 族金属催化剂具有很高的活性，聚合物产品中 10 族金属残留量（未经任何纯化操作）优选低于约 100ppm，更优选低于 50ppm，甚至更优选低于 10ppm，且最优选低于 5ppm，其中残留金属与聚合物之比是以重量比重量计算的。

下面的实施例将详细说明一些本发明组合物的制备和应用方法。这些详细说明的方法属于本发明范围，且起到示例作用，更全面的说明如文上所述。

所提出的实施例仅出于例示目的，并非是对本发明范围的限定。

实施例 1

催化剂前体 A. 氯化（烯丙基）·（三环己基膦）合钪

向氯化（烯丙基）钪二聚体（1.00g, 2.73mmol）中加入约 75ml 甲苯，得到有少量不溶物的黄色溶液。向此混合物中加入溶于约 20ml

甲苯的三环己基膦 (1.55g, 5.54mmol)。得到澄清黄色溶液, 使其在室温下搅拌 2 小时。减压真空操作除去溶剂, 得到淡黄色粉末, 将其溶解于 THF 并搅拌过夜。其后减压除去 THF, 得到灰白色粉末, 将其用 50ml 乙醚洗涤 3 次。将所得的自由流动的灰色粉末减压真空干燥。

产量 1.6g (63%) ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 41.1 (s). ^1H NMR (CD_2Cl_2):

δ 5.40 (m, 1H), 4.49 (br t, 1H), 3.49 (d of d, 1H), 3.42 (s, 1H), 2.59 (d, 1H).

2.14 (m, 3H), 1.90 (br s, 6H), 1.80 (s, 6H), 1.72 (s, 3H), 1.47 (br s, 6H),

1.27 (s, 9H).

实施例 2

催化剂前体 B. 三氟甲磺酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钯

将氯化 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钯 (100g, 2.16mmol) 加入到三氟甲磺酸银 (0.565 过, 2.20mmol) 的二氯乙烷溶液中。使反应混合物避免室内光照并搅拌 18 小时。将所得淤浆液过滤, 得到淡黄色滤液。真空除去二氯甲烷, 得到自由流动的白色粉末。产量 1.05g (84%)。

^{31}P NMR (C_6D_6): 42.2 (s). ^1H NMR (C_6D_6):

δ 5.10 (t, 1H), 4.66 (m, 1H), 3.64 (d of d, 1H), 2.62 (s, 1H), 1.95 (d, 1H),

和从 1.9 到 1.0 的归因于三环己基膦的峰。由二氯甲烷/戊烷溶液生长此物质的结晶。X 射线确定的晶体结构结果示于图 1。

实施例 3

三氟乙酸 (烯丙基) 钯二聚体

将约 1.6g (4.34mmol) 氯化钯二聚体溶于二氯甲烷。将此溶液加入到三氟乙酸银 2.02g (9.14mmol) 的二氯甲烷溶液中, 冷却到 -10°C , 将混合物搅拌 3 小时。得到的浑浊液过滤得到亮黄色滤液。真空除去溶剂, 得到黄色粉末。

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 5.63 (br s, 1H), 4.13 (d, 2H), 3.08 (d, 2H).

实施例 4

催化剂前体 C. 三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯

-78℃条件下, 将三氟乙酸(烯丙基)钯二聚体(1.00g, 1.91mmol)溶于 THF。向此溶液中加入三环己基膦(1.12g, 4.00mmol)的 THF 溶液。黄色溶液变成无色。20 分钟后将溶液回升到室温并搅拌 2 小时。真空除去溶剂, 得到灰白色粉末。产量 0.96g (47%). ³¹P

NMR (CD₂Cl₂): δ 41.7 (s). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 5.47 (m, 1H), 4.78 (t, 1H),

3.82 (d of d, 1H), 3.24 (s, 1H), 2.50 (d, 1H),

和从 1.9 到 1.0 的归因于三环己基膦的峰。

实施例 5

催化剂前体 D. 氯化{2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C, N-}·(三环己基膦)合钯

将二(μ-氯)·二{2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C, N-}合二钯(1.00g, 1.81mmol)溶于 THF (60ml)。向此溶液加入溶于 10ml THF 中的三环己基膦(1.00g, 3.57mmol)。使混合物搅拌过夜后, 真空除去溶剂。得到的固体溶于二氯甲烷中, 并搅拌 1 小时。真空除去溶剂。向固体加 80:20 比例的戊烷:乙烷混合物。捞出溶剂。向固体加环己烷, 然后过滤得到白色固体, 将其真空干燥。产量 0.96g (48%)。

³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ 43.4

(s). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 7.22 (m, 1H), 6.98 (d, 1H), 6.90 (m, 2H), 3.93 (s,

2H), 2.58 (d, 6H),

和从 2.4 到 1.0 的归因于三环己基膦的峰。

实施例 6

催化剂前体 E. 三氟甲磺酸{2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C, N-}·(三环己基膦)合钯

将氯化{2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C, N-}·(三环己基膦)合钯(0.500g, 0.899mmol)溶于氯苯。向此溶液加入三氟甲磺酸银(0.231g, 0.899mmol)于氯苯/乙醚中的溶液。反应混合物变黄, 同时有白色固

体沉淀出来。将混合物搅拌 64 小时。滤出白色固体，将黄色滤液中的溶剂真空脱除，得到白色固体。 ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 42.1 (s).

实施例 7

催化剂前体 F. 氯化(烯丙基)·(三邻甲苯基膦)合钼

向氯化(烯丙基)钼二聚体(1.50g, 4.10mmol)于 25ml 二氯甲烷中的溶液内加入三邻甲苯基膦(2.50g, 8.22mmol)的二氯甲烷溶液。将溶液搅拌过夜。真空除去溶剂，得到淡黄色粉末。产量 3.50g (88%)。

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 21.4 (s). ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 7.58 (br t, 3H), 7.40 (t, 3H), 7.24 (m, 6H), 5.60 (m, 1H), 4.57 (t, 1H), 3.55 (d of d, 1H), 3.16 (br s, 1H), 2.19 (s, 9H).

实施例 8

催化剂前体 G. 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三邻甲苯基膦)合钼

向氯化(烯丙基)钼二聚体(1.50g, 4.10mmol)于 25ml 二氯甲烷中的溶液内加入三邻甲苯基膦(2.50g, 8.22mmol)的二氯甲烷溶液。将该溶液加入到三氟甲磺酸银(1.81g, 8.19mmol)的二氯甲烷溶液中，立刻有沉淀物形成。使反应混合物避免室内光照并搅拌 18 小时。将所得淤浆液经 Celite® 过滤，得到橙色滤液。真空除去二氯甲烷，得到的黄色粉末用戊烷洗涤两次，80:20 的戊烷:乙醚混合物洗涤一次，然后真空干燥。产量 4.05g (91%)。

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): 21.4 (s). ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 7.44 (m, 6H), 7.26 (m, 6H), 5.70 (br s, 1H), 5.10 (br s, 1H), 3.95 (br s, 1H), 3.20 (br s, 1H), 2.37 (br s, 1H), 2.19 (s, 9H).

由二氯甲烷/戊烷溶液生长此物质的结晶。X 射线确定的晶体结构结果示于图 2。

实施例 9

催化剂前体 H. 硝酸(烯丙基)·(三邻甲苯基膦)合钯

向硝酸银(0.935g, 5.50mmol)于二氯甲烷中的悬浮液内加入氯化(烯丙基)钯二聚体(1.00g, 2.73mmol)和三邻甲苯基膦(1.66g, 5.46mmol)的二氯甲烷溶液。混合物搅拌过夜后, 过滤混合物, 得到橙色滤液。将此溶液浓缩并用戊烷分层。分离得到的白色固体。

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): 20.3 (s). ^1H NMR

(CD_2Cl_2): δ 7.50-7.20 (m, 12H), 5.70 (m, 1H), 4.85 (t, 1H), 3.95 (d of d, 1H), 2.60 (br s, 2H), 2.20 (s, 9H).

实施例 10

催化剂前体 I. 乙酸(烯丙基)·(三邻甲苯基膦)合钯

向乙酸银(0.919g, 5.50mmol)于二氯甲烷中的悬浮液内加入氯化(烯丙基)钯二聚体(1.00g, 2.73mmol)和三邻甲苯基膦(1.66g, 5.46mmol)的二氯甲烷溶液。混合物搅拌过夜后, 过滤混合物, 得到橙色滤液。将此溶液浓缩并用戊烷分层。分离得到的白色固体。

^{31}P NMR (CD_2Cl_2): 20.8 (s). ^1H NMR

(CD_2Cl_2): δ 7.50-7.20 (m, 12H), 5.60 (m, 1H), 4.67 (t, 1H), 3.80 (d of d, 1H), 2.50 (br s, 2H), 2.20 (s, 9H).

实施例 11

催化剂前体 J. 氯化(β -蒎烯基)钯二聚体

向三氟乙酸钯(II)(0.5g, 1.5mmol)于丙酮中的淤浆液内加入 β -蒎烯(0.23g, 1.5mmol)。45分钟后加入 NBu_4Cl (0.46g, 1.65mmol)于丙酮中的溶液, 将反应混合物搅拌10分钟。滤出一些黑色固体后, 真空除去溶剂。残留固体溶于氯仿。加入戊烷得到棕色油状物和黄色溶液。由黄色溶液真空除去溶剂后得到黄色固体。产量0.2g。

实施例 12

催化剂前体 K. 碘化(烯丙基)钯二聚体

将氯化(烯丙基)钪二聚体溶于丙酮(25ml)。向此溶液加入碘化钠(2.0g, 13.3mmol)的水溶液(10ml)。溶液立刻变为橙色并形成黄色固体。将混合物搅拌30分钟, 透析法分离出溶液。真空除去溶剂, 所得到的固体用氯仿萃取。将氯仿萃取液真空干燥, 得到橙棕色固体。产量0.66g(44%)。 $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): δ 4.32 (m,

1H), 3.78 (d, 2H), 2.40 (d, 2H).

通过 FD-MS 测定, 在 548 处观察到的峰具有所期望的两个钪和两个碘原子的同位素花样。

实施例 13

催化剂 L. [(烯丙基)·(三环己基膦)·(乙醚)合钪][四(二(3,5-三氟甲基)苯基)合硼酸]

将氯化(烯丙基)·(三环己基膦)合钪(1.00g, 2.73mmol)溶于乙醚并冷却到 -78°C 。滴加入溴化甲基镁(720 μl 的 3M 乙醚溶液, 2.16mmol)。于 -78°C 下搅拌混合物1小时, 之后真空除去溶剂。固体用戊烷萃取两次并过滤。溶液于 -20°C 下存放过夜。形成沉淀物, 将烧瓶继续冷却到 -78°C 。收集得到的固体并干燥。产量0.5g(52%)。NMR 谱图与形成(烯丙基)·(三环己基膦)·(甲基)合钪相吻合。

$^{31}\text{P NMR}$

(CD_2Cl_2): δ 42.3 (s). $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 4.99 (m, 1H), 3.45 (d, 1H), 3.31

(br t, 1H), 2.39 (d of d, 1H), 2.33 (d, 1H), 2.00 (m, 3H), 1.86 (br s, 6H), 1.78

(br s, 6H), 1.71 (s, 3H), 1.39 (br s, 6H), 1.24 (br s, 9H).

将(烯丙基)·(三环己基膦)·(甲基)合钪(0.26g, 0.58mmol)和 $\text{H}(\text{Et}_2\text{O})_2$ [四(二(3,5-三氟甲基)苯基)合硼酸](0.59g, 0.58mmol)装入烧瓶中。将烧瓶中的物料冷却到 -78°C 并加入15ml乙醚。将混合物温度略微回升以便于溶解, 再冷却到 -78°C 。搅拌3小时后, 真空除去溶剂, 得到棕黄色固体。用戊烷洗涤两次并真空干燥后, 分离出米色结晶固体。产量0.69g(87%)。 $^{31}\text{P NMR}$ (CD_2Cl_2):

δ 43.1 (s). $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7.72 (s, 8H), 7.56 (s, 4H), 5.83 (br m, 1H),

5.15 (br s, 1H), 4.05 (br s, 1H), 3.95 (br s, 1H), 3.44 (q, 4H), 3.20 (br s, 1H), 1.16 (t, 6H),

和从 2.05 到 1.1 的归因于三环己基膦的峰。

实施例 14

催化剂前体 M. 氯化{2-[1-(二甲氨基)乙基]苯基-C,N-}·(三环己基膦)合钼

将(+)-二(μ-氯)·二{2-[1-(二甲氨基)乙基]苯基-C,N-}合二钼(0.65g, 1.1mmol)溶于二氯甲烷。向此溶液加入 10ml 三环己基膦(0.63g, 2.2mmol)的二氯甲烷溶液。10 小时后真空除去溶剂。向黄色残留物中加入戊烷。将黄色戊烷溶液从不溶物中萁析出来。然后从溶液中抽出戊烷, 得到淡黄色粉末。³¹P NMR

(CD₂Cl₂): δ 41.8 (s). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 7.22 (m, 1H), 6.93 (m, 2H), 6.86 (m, 1H), 3.65 (m, 1H), 2.55 (d, 6H), 1.75 (d, 1H),

和从 2.5 到 1.1 的归因于三环己基膦的峰。

实施例 15

催化剂前体 N. 制备氯化二(三环己基膦)·氢合钼(II)

向氯化(1,5-环辛二烯)钼(II)(2.0)于 20ml 甲醇中的淤浆液内加入 1.67g 用 20ml 甲醇稀释的 25%(重)甲醇钠的甲醇溶液。0.5 小时后, 在空气中过滤分离出白色粉末状氯化(2-甲氧基-3-环辛烯基)钼二聚体, 真空干燥(1.67g, 85%)。

向氯化(2-甲氧基-3-环辛烯基)钼二聚体于 25ml 甲醇中的淤浆液内加入固体三环己基膦(1.0g)。搅拌反应物直到其成为均相。停止搅拌, 将溶液在-20℃的冰箱内冷却。通过空气中过滤的方法分离出灰色结晶固体状产物, 真空干燥(900mg, 72%)。

实施例 16

催化剂 O. 制备硝酸二(三环己基膦)·氢合钨

-35℃下, 向三环己基膦(4.86g)于75ml乙醇中的淤浆液内加入固体硝酸钨(II)(2.0g)。立刻形成黄色沉淀。1.5小时后, 加入甲苯(150ml)并将反应升温到-5℃。加入于25ml乙醇中的硼氢化钠(0.33g), 使反应升温到室温。40小时后, 将反应物过滤, 除去溶剂, 得到棕褐色固体。产物用75ml乙醚洗涤, 并用己烷洗涤数次。在甲苯/己烷中重结晶, 得到结晶产物(3.3g, 53%)。

实施例 17

催化剂 P. 合成氯化(烯丙基)铂四聚体

按 J. Lukas 在 *Inorganic synthesis* 1974, 15, 79 页中的方法合成氯化(烯丙基)铂四聚体。

实施例 18

催化剂前体 Q. 合成三氟甲磺酸(甲代烯丙基)·(三环己基膦)·合镍

将氯化(甲代烯丙基)镍二聚体(2.0g, 0.0066mmol)与三环己基膦(3.42g, 0.0133mmol)一起加入到烧瓶中。将二氯甲烷(25ml)加入烧瓶, 得到橘黄色溶液。在一个琥珀色小瓶内将三氟甲磺酸银(3.72g, 0.0133mmol)与二氯乙烷(10ml)混合。将镍溶液加入到银混合物中。立刻出现氯化银沉淀。将混合物室温下搅拌3小时。混合物经 Celite®过滤得到橘黄色滤液。真空除去溶剂得到黄色固体。产量 5.44g (75%)。³¹P NMR (CDCl₃): δ

33.2 (s). ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.49 (s, 1H), 3.19 (s, 1H), 2.24 (s, 3H), 2.11 (s, 1H),

和从 2.0 到 1.1 的归因于三环己基膦的峰。

实施例 19

催化剂前体 R. 合成氯化(烯丙基)·(三环己基膦)合铂

将氯化(烯丙基)铂四聚体(0.20g, 0.18mmol)悬浮与25ml二氯甲

烷中。三环己基膦 (0.21g, 0.74mmol) 溶于二氯甲烷并加入到铂溶液中。所得黄色溶液带有一些不溶物。将混合物搅拌 2 天, 得到棕褐色溶液和固体抽出挥发物后得到棕褐色固体。产量 0.25g (63%)。

实施例 20

合成三氟甲磺酸(烯丙基)·(三氟环己基膦)合铂

将氯化(烯丙基)·(三环己基膦)合铂 (0.25g, 0.45mmol) 溶于甲苯, 并滤出少量不溶物。得到的滤液加入三氟甲磺酸银 (0.11g, 0.45mmol) 的甲苯悬浮液中。搅拌混合物 2 小时, 然后过滤得到黄色滤液。真空除去溶剂后得到棕褐色固体。

实施例 21

催化剂前体 T. 合成三氟甲磺酸(烯丙基)·(三萘基膦)合钼

将三萘基膦(1.6g, 3.5mmol, 90%)和氯化(烯丙基)钼二聚体(0.16g, 1.7mmol)加入烧瓶中并冷却到-10℃。向此混合物内滴加二氯甲烷(25ml), 得到淡黄色混合物。搅拌下将此淤浆液温度升至室温。混合物变为橙棕色。6 小时后, 将溶液加入到三氟甲磺酸银(0.85g, 3.3mmol)于 25ml 二氯甲烷的悬浮液中, 形成白色沉淀。16 小时后, 过滤混合物。抽出滤液至干燥, 得到棕色固体。产量 2.3g (96%)。

^{31}P NMR (CDCl_3): δ 20.7

(br s). ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.3 – 7.3 (m, 21H), 5.54 (br s, 1H), 5.18 (br t,

1H), 3.91 (m, 1H), 3.03 (br s, 1H), 2.25 (br s, 1H).

由二氯甲烷/戊烷溶液生长此物质的结晶。X 射线确定的晶体结构结果示于图 3。

实施例 22

催化剂前体 U.

将三氟甲磺酸(烯丙基)·(三萘基膦)合钼 (0.50g, 0.70mmol) 于 100ml 甲苯中的悬浮液加入无醚的四(五氟苯基)合硼酸锂 (0.48g, 0.70mmol) 甲苯悬浮液。搅拌混合物 30 分钟后, 溶液经 Celite® 过滤,

得到黄色滤液。将溶液真空浓缩，并用戊烷分层得到橙色油状物。滗出溶剂，油用戊烷洗涤后真空干燥，再用戊烷洗涤两次，干燥得到浅橙色油。

实施例 23

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.6mg, 0.0006mmol)。用 38ml 甲苯稀释该混合物。将约 10 μl 氯化(烯丙基)钨二聚体 (6.23mmol) 的甲苯溶液和 10 μl 三环己基膦 (12.5mmol) 的甲苯溶液用甲苯稀释至总量约 1ml，并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物倒入丙酮，，沉淀出的聚合物重新溶于甲苯，再在甲醇中沉淀，过滤并真空干燥过夜。产量 6.2g (62%)。

实施例 24

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.6mg, 0.0006mmol)。用 38ml 甲苯稀释该混合物。将约 10 μl 氯化(烯丙基)钨二聚体的甲苯溶液 (6.23mmol) 和 50 μl 三环己基膦的甲苯溶液 (12.5mmol) 用甲苯稀释至总量约 1ml，并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物倒入丙酮，，沉淀出的聚合物重新溶于甲苯，再在甲醇中沉淀，过滤并真空干燥过夜。产量 6.4g (64%)。

实施例 25

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.2mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.3mg, 0.0004mmol)。用 38ml 甲苯稀释该混合物。将约 10 μl 氯化(烯丙基)钨二聚体的甲苯溶液 (6.23mmol) 和 10 μl 三环己基膦

的甲苯溶液 (12.5mmol) 用甲苯稀释至总量约 1ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物倒入丙酮, 沉淀出的聚合物重新溶于甲苯, 再在甲苯中沉淀, 过滤并真空干燥过夜。产量 6.1g (61%)。

实施例 26

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂·2.5Et₂O (0.1mg, 0.00006mmol)。用 38ml 甲苯稀释该混合物。将约 10 μ l 氯化 (烯丙基) 钨二聚体的甲苯溶液 (6.23mmol) 和 10 μ l 三环己基膦的甲苯溶液 (12.5mmol) 用甲苯稀释至总量约 1ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物倒入丙酮, 沉淀出的聚合物重新溶于甲苯, 再在甲苯中沉淀, 过滤并真空干燥过夜。产量 2.4g (24%)。

实施例 27

(比较例)

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四氟硼酸锂 (0.1mg, 0.0006mmol)。用 38ml 甲苯稀释该混合物。将约 10 μ l 氯化 (烯丙基) 钨二聚体的甲苯溶液 (6.23mmol) 和 10 μ l 三环己基膦的甲苯溶液 (12.5mmol) 用甲苯稀释至总量约 1ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。溶液未变粘稠, 加入丙酮时, 未观察到聚合物。

实施例 28

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂·2.5Et₂O (1.1mg, 0.0013mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 20 μ l 氯化 (烯丙基) 钨二聚体的甲苯溶液 (6.23mmol) 和 20 μ l

三苄基膦的甲苯溶液 (12.5mmol) 用甲苯稀释至总量约 1ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物倒入丙酮, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 5.2g (52%)。

实施例 29

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (1.1mg, 0.0012mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 10 μl 氯化 (烯丙基) 钨二聚体的甲苯溶液 (6.23mmol) 和 10 μl 三 (环己基膦) 的甲苯溶液 (12.5mmol) 用甲苯稀释至总量约 1ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 8.2g (82%)。

实施例 30

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (1.1mg, 0.0012mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 80 μl 三氟乙酸 (烯丙基) 钨二聚体的甲苯溶液 (1.6mmol) 和 20 μl 三 (环己基膦) 的甲苯溶液 (12.5mmol) 用甲苯稀释至总量约 1ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 9.3g (93%)。

实施例 31

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (1.1mg, 0.0012mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 40 μl 三氟乙酸 (烯丙基) 钨二聚体的甲苯溶液 (1.6mmol) 和 20

μ 1三(环己基膦)的甲苯溶液(12.5mmol)用甲苯稀释至总量约1ml,并加入到单体溶液中。混合物加热到65℃4小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇,沉淀出聚合物,过滤并真空干燥过夜。产量8.3g(83%)。

实施例 32

向丁基降冰片烯(8.41g, 56.1mmol)和5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(1.59g, 6.21mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.1mg, 0.0012mmol)。用32ml甲苯稀释该混合物。将约20 μ l三氟乙酸(烯丙基)钨二聚体的甲苯溶液(1.6mmol)和20 μ l三(环己基膦)的甲苯溶液(12.5mmol)用甲苯稀释至总量约1ml,并加入到单体溶液中。混合物加热到65℃4小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇,沉淀出聚合物,过滤并真空干燥过夜。产量3.9g(39%)。

实施例 33

向丁基降冰片烯(8.41g, 56.1mmol)和5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(1.59g, 6.21mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.1mg, 0.0012mmol)。用24ml甲苯和8ml乙醇稀释该混合物。将约0.1mg(0.0003mmol)氯化(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(催化剂A)用甲苯稀释至总量约1ml,并加入到单体溶液中。混合物加热到65℃4小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇,沉淀出聚合物,过滤并真空干燥过夜。产量0.72g(7.2%)。

实施例 34

向丁基降冰片烯(8.41g, 56.1mmol)和5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(1.59g, 6.21mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.1mg, 0.0012mmol)。用32ml甲苯稀释该混合物。将约0.1mg(0.0003mmol)氯化(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(催

化剂 A) 用甲苯稀释至总量约 1ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 0.78g (7.8%)。

实施例 35

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (1.1mg, 0.0012mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 50 μl 氯化 (烯丙基) 钨二聚体的甲苯溶液 (2.5mMol) 和 20 μl 三苄基膦的甲苯溶液 (12.5mMol) 用甲苯稀释至总量约 1ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入丙酮, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 2.1g (21%)。

实施例 36

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (1.1mg, 0.0012mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 50 μl 氯化 (烯丙基) 钨二聚体的甲苯溶液 (2.5mMol) 和 20 μl 三丁基膦的甲苯溶液 (12.5mMol) 用甲苯稀释至总量约 1ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入丙酮, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 4.1g (41%)。

实施例 37

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四 (3,5-二 (三氟甲基) 苯基) 合硼酸钠 (1.1mg, 0.0004mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 50 μl 氯化 (烯丙基) 钨二聚体的甲苯溶液 (2.5mMol) 和 20 μl 三环己基膦的甲苯溶液 (12.5mMol) 用甲苯稀释至总量约 1ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀

释后倒入丙酮，沉淀出聚合物，过滤并真空干燥过夜。产量 9.3g (93%)。

实施例 38

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸三苯甲氧基 (1.1mg, 0.0012mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 50 μ l 氯化(烯丙基)钨二聚体的甲苯溶液 (2.5mMol) 和 20 μ l 三环己基膦的甲苯溶液 (12.5mMol) 用甲苯稀释至总量约 1ml，并加入到单体溶液中。混合物加热到 65°C 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入丙酮，沉淀出聚合物，过滤并真空干燥过夜。产量 1.0g (10%)。

实施例 39

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot$ 2.5Et₂O (0.6mg, 0.0007mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将约 20 μ l 氯化{2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C,N-} $\cdot$ (三环己基膦)合钨的甲苯溶液 (催化剂 D, 6.52mMol) 加入到单体溶液中。混合物加热到 65°C 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入丙酮，沉淀出聚合物，过滤并真空干燥过夜。产量 3.8g (76%)。

实施例 40

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot$ 2.5Et₂O (0.6mg, 0.0007mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将约 20 μ l 三氟甲磺酸{2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C,N-} $\cdot$ (三环己基膦)合钨的甲苯溶液 (催化剂 E, 6.52mMol) 加入到单体溶液中。混合物加热到 65°C 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入丙酮，沉淀出聚合物，过滤并真空干燥过夜。产量 5.0g (100%)。

实施例 41

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.6mg, 0.0007mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将约 10 μ l 氯化(烯丙基)钼二聚体的甲苯溶液 (3.26mMol) 和 10 μ l 三烯丙基膦的甲苯溶液 (6.52mMol) 用甲苯稀释至总量约 3ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 1.6g (32%)。GPC 法测定的 Mw=2460000 且 Mn=1230000。

实施例 42

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.6mg, 0.0007mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将约 10 μ l 氯化(烯丙基)钼二聚体的甲苯溶液 (3.26mMol) 和 10 μ l 三环己基膦的甲苯溶液 (6.52mMol) 用甲苯稀释至总量约 3ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 4.8g (96%)。

实施例 43

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.6mg, 0.0007mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将约 10 μ l 氯化(烯丙基)钼二聚体的甲苯溶液 (3.26mMol) 和 10 μ l 三异丙基膦的甲苯溶液 (6.52mMol) 用甲苯稀释至总量约 3ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 0.2g (4%)。

实施例 44

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四 {三(三氟甲基)-叔丁氧基} 合铝酸锂 (1.1mg, 0.0011mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将约 200 μ l 三氟甲磺酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钨的甲苯溶液 (1.08mmol) 加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 5.0g (100%)。

实施例 45

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入氟代三烷氧基合铝酸盐 $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}(\text{C}(\text{CF}_3)_3)_4)]$ (1.1mg, 0.0011mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将约 200 μ l 三氟甲磺酸 {2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C,N-} · (三环己基膦) 合钨的甲苯溶液 (催化剂 E, 1.08mmol) 加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 5.0g (100%)。

实施例 46

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入氟代三烷氧基合铝酸盐 $\text{Li}[\text{Al}(\text{O}(\text{C}(\text{CF}_3)_3)_4)]$ (1.1mg, 0.0011mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 100 μ l 三氟甲磺酸 {2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C,N-} · (三环己基膦) 合钨的甲苯溶液 (催化剂 E, 2.16mmol) 加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 4.6g (92%)。

实施例 47

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰

片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入氟代碳硼烷盐 $\text{LiCB}_{11}\text{F}_{11}\text{H}$ (0.4mg, 0.001mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 100 μl 三氟甲磺酸 {2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C, N-} · (三环己基膦) 合铯的甲苯溶液 (催化剂 E, 2.16mmol) 加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 2.7g (54%)。

实施例 48

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入氟代碳硼烷盐 $\text{LiCB}_{11}\text{F}_{11}\text{H}$ (0.7mg, 0.001mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 100 μl 三氟甲磺酸 {2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C, N-} · (三环己基膦) 合铯的甲苯溶液 (催化剂 E, 2.16mmol) 加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 1.5g (31%)。GPC 法测定的 $M_w=417000$ 且 $M_n=212000$ 。

实施例 49

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 · 2.5Et₂O (0.6mg, 0.0006mmol)。用 38ml 甲苯稀释该混合物。将约 20 μl 氯化(烯丙基)铯二聚体的甲苯溶液 (6.57mmol) 和 20 μl 三咪唑基膦的甲苯溶液 (6.52mmol) 用甲苯稀释, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物倒入丙酮, 所沉淀出的聚合物重新溶于甲苯, 再在甲醇中沉淀, 过滤并真空干燥过夜。产量 1.9g (37%)。

实施例 50

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降

冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (0.6mg, 0.0006mmol)。用 38ml 甲苯稀释该混合物。将约 20 μl 氯化 (烯丙基) 钨二聚体的甲苯溶液 (3.28mMol) 和 20 μl 三间甲氧苯基膦的甲苯溶液 (6.57mMol) 用甲苯稀释, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物倒入丙酮, 所沉淀出的聚合物重新溶于甲苯, 再在甲醇中沉淀, 过滤并真空干燥过夜。产量 0.5g (10%)。

实施例 51

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (0.6mg, 0.0006mmol)。用 38ml 甲苯稀释该混合物。将约 20 μl 氯化 (烯丙基) 钨二聚体的甲苯溶液 (3.28mMol) 和 20 μl 三对甲氧苯基膦的甲苯溶液 (6.57mMol) 用甲苯稀释, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物倒入丙酮, 所沉淀出的聚合物重新溶于甲苯, 再在甲醇中沉淀, 过滤并真空干燥过夜。产量 3.6g (72%)。

实施例 52

向一个清洁干燥的 500ml 反应器内加入 45.8g 丁基降冰片烯 (3.5mmol) 和 4.2g 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (16.4mmol), 用甲苯稀释至总体积为 320ml。搅拌下加热混合物到 65℃。向此混合物内加入在 4ml 甲苯中的四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (9.4mg, 0.011mmol)。将在 3ml 甲苯中的约 1.3mg 三氟甲磺酸 (烯丙基) · (三邻甲氧苯基膦) 合钨 (催化剂 G, 0.0022mmol) 加入反应器。4 小时后, 将反应混合物倒入丙酮, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 16.2g (33%)。GPC 法测定的 Mw=165000 且 Mn=71000。

实施例 53

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.00011mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将约 100 μl 反-二(μ-乙酸根)·二[邻-(二邻甲苯基膦基)苄基]合二钯的甲苯溶液 (1.1mMol) 和 100 μl 三环己基膦的甲苯溶液 (2.1mMol) 用少量甲苯稀释, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 5g (100%)。

实施例 54

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.00011mmol) 和负载于 20%交联聚苯乙烯的三苯基膦 (0.71mg, 0.8% (重) 磷)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将约 100 μl 氯化(烯丙基)钯二聚体的甲苯溶液 (1.1mMol) 加入到混合物中。混合物加热到 65℃。4 小时后, 将混合物倒入过量丙酮, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 0.15g (3%)。

实施例 55

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸 N,N-二甲基苯铵 (1.0mg, 0.00011mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将约 100 μl (1,5-环戊二烯)·(二甲基)合钯的甲苯溶液 (2.3mMol) 和 200 μl 三环己基膦的甲苯溶液 (2.1mmol) 用少量甲苯稀释, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入甲醇, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 0.11g (2%)。

实施例 56

(比较例)

丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰

片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物用 16ml 甲苯稀释。将氯化(烯丙基)钪二聚体 (0.00011mmol) 和三环己基膦 (0.00022mmol) 的甲苯溶液加入到单体溶液中。未使用 WCA 活化剂。混合物加热到 65℃ 4 小时。混合物倒入过量丙酮中, 未沉淀出聚合物。

实施例 57

(比较例)

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.00011mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将氯化(烯丙基)钪二聚体 (0.00011mmol) 的甲苯溶液加入到单体溶液中。未加入提供 15 族给电子配体的化合物。混合物加热到 65℃ 4 小时。混合物倒入过量丙酮中, 未沉淀出聚合物。

实施例 58

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.0011mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将氯化(烯丙基)钪二聚体和三环己基膦 (0.00011mmol) 和三环己基膦 (0.00022mmol) 的甲苯溶液加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入丙酮, 沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量 4.25g (85%)。

实施例 59

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.0011mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。将约 100 μl 氯化{2-[1-(二甲氨基)乙基]苯基-C,N-}·(三环己基膦)合钪的甲苯溶液 (催化剂 M, 1.1mmol) 加入到单体溶液中。混合物加热

到 65℃ 4 小时。所得粘性混合物用甲苯稀释后倒入丙酮，沉淀出聚合物，过滤并真空干燥过夜。产量 5.0g (100%)。

实施例 60

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.0011mmol) 和作为链转移剂及共聚单体的 5-丁烯基降冰片烯 (0.060g, 0.00033mol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。向此溶液中加入 100 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 1.3mmol)。混合物 65℃ 下加热 4 小时后，混合物倒入过量丙酮。将得到的聚合物过滤并真空干燥。产量 3.9g (77%)。GPC 法测定的 Mw=1372000 且 Mn=427000。

实施例 61

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.0011mmol) 和作为链转移剂及共聚单体的 5-丁烯基降冰片烯 (0.180g, 0.0010mol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。向此溶液中加入 100 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 1.3mmol)。混合物 65℃ 下加热 4 小时后，混合物倒入过量丙酮。将得到的聚合物过滤并真空干燥。产量 3.7g (73%)。GPC 法测定的 Mw=750000 且 Mn=230000。

实施例 62

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.6mg, 0.0007mmol) 和作为链转移剂及共聚单体的 5-丁烯基降冰片烯 (0.30g, 0.0017mol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。向此溶液中加入 100 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨

的甲苯溶液（催化剂 B, 1.3mmol）。混合物 65℃下加热 4 小时后，混合物倒入过量丙酮。将得到的聚合物过滤并真空干燥。产量 3.5g (70%)。GPC 法测定的 $M_w=428000$ 且 $M_n=127000$ 。

实施例 63

向丁基降冰片烯（4.58g, 30.5mmol）和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.420g, 1.64mmol）的混合物中加入四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（0.6mg, 0.0007mmol）和作为链转移剂及共聚单体的 5-丁基降冰片烯（1.01g, 0.0058mol）。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 100 μl 反-二（μ-乙酸根）·二[邻-（二邻甲苯基膦基）苄基]合二钯的甲苯溶液（1.3mmol）和 100 μl 三环己基膦的甲苯溶液（2.6mmol）加入单体溶液中。混合物 65℃下加热 4 小时后，将混合物倒入过量丙酮。得到的聚合物过滤并真空干燥。产量 2.5g (51%)。GPC 法测定的 $M_w=180000$ 且 $M_n=63000$ 。

实施例 64

向丁基降冰片烯（4.58g, 30.5mmol）和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.420g, 1.64mmol）的混合物中加入四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（1.0mg, 0.0011mmol）。用 32ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 100 μl 氯化二（三环己基膦）·氢合钯的甲苯溶液（催化剂 N, 1.3mmol）。混合物 65℃下加热 4 小时后，混合物变得非常粘稠以致无法搅拌。聚合物在丙酮中沉淀，过滤并真空干燥。产量 3.0g (61%)。

实施例 65

向丁基降冰片烯（4.58g, 30.5mmol）和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.420g, 1.64mmol）的混合物中加入四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（1.0mg, 0.0011mmol）。用 32ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 100 μl 硝酸二（三环己基膦）·氢合钯的甲苯溶液（催

化剂 N, 1.3mmol)。混合物 65℃下加热 4 小时后, 混合物变得非常粘稠以致无法搅拌。聚合物在丙酮中沉淀, 过滤并真空干燥。产量 5.0g (100%)。

实施例 66

向丁基降冰片烯 (5.0g, 53mmol) 中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.0011mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 200 μl 三氟甲磺酸 (烯丙基)·(三环己基膦) 合钨的甲苯溶液 (催化剂 B, 0.27mmol)。将混合物在室温下搅拌 18 小时。沉淀后, 过滤并干燥, 得到 0.68g 聚合物, 收率 14%。

实施例 67

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.0011mmol) 和 5-丁烯基降冰片烯 (0.05g, 0.00033mol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸 (烯丙基)·(三环己基膦) 合钨的甲苯溶液 (催化剂 B, 1.3mmol)。混合物 65℃下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后, 在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后, 转化得到 4.75g 聚合物, 收率为 95%。GPC 法测定的 Mw=2115000 且 Mn=608000。

实施例 68

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.0011mmol) 和 5-丁烯基降冰片烯 (0.15g, 0.0010mol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸 (烯丙基)·(三环己基膦) 合钨的甲苯溶液 (催化剂 B, 1.3mmol)。混合物 65℃下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后, 在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后, 转化得到 4.54g 聚合物,

收率为 91%。GPC 法测定的 $M_w=973000$ 且 $M_n=146000$ 。

实施例 69

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.0011mmol) 和 5-丁烯基降冰片烯 (0.25g, 0.0017mol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 1.3mMol)。混合物 65℃下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后, 在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后, 转化得到 4.03g 聚合物, 收率为 81%。GPC 法测定的 $M_w=690000$ 且 $M_n=120000$ 。

实施例 70

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.0011mmol) 和 5-丁烯基降冰片烯 (0.54g, 0.0036mol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 1.3mMol)。混合物 65℃下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后, 在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后, 转化得到 3.91g 聚合物, 收率为 78%。GPC 法测定的 $M_w=379000$ 且 $M_n=120000$ 。根据 ¹H NMR 分析, 该聚合物包含约 5%5-丁烯基降冰片烯。

实施例 71

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.0011mmol) 和 5-丁烯基降冰片烯 (1.21g, 0.0082mol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B,

1.3mmol)。混合物 65℃下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后，在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后，转化得到 3.70g 聚合物，收率为 74%。GPC 法测定的 $M_w=202000$ 且 $M_n=68000$ 。根据 ^1H NMR 分析，该聚合物包含约 12%5-丁烯基降冰片烯。

实施例 72

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.0mg, 0.0011mmol) 和 5-丁烯基降冰片烯 (3.26g, 0.022mol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μ l 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 1.3mmol)。混合物 65℃下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后，在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后，转化得到 2.85g 聚合物，收率为 57%。GPC 法测定的 $M_w=154000$ 且 $M_n=59000$ 。根据 ^1H NMR 分析，该聚合物包含约 25%5-丁烯基降冰片烯。

实施例 73

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0016M 的甲苯溶液 100 μ l, 0.00016mmol) 和 5-丁烯基降冰片烯 (0.05g, 0.33mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μ l 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 0.65mmol)。混合物 65℃下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后，在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后，转化得到 4.28g 聚合物，收率为 86%。GPC 法测定的 $M_w=1886000$ 且 $M_n=328000$ 。

实施例 74

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰

片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0016M 的甲苯溶液 100 μl, 0.00016mmol) 和 5-丁烯基降冰片烯 (0.15g, 1.0mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 0.65mMol)。混合物 65℃ 下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后, 在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后, 转化得到 4.00g 聚合物, 收率为 80%。GPC 法测定的 Mw=957000 且 Mn=267000。

实施例 75

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0016M 的甲苯溶液 100 μl, 0.00016mmol) 和 5-丁烯基降冰片烯 (0.25g, 1.7mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 0.65mMol)。混合物 65℃ 下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后, 在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后, 转化得到 4.32g 聚合物, 收率为 86%。GPC 法测定的 Mw=460000 且 Mn=119000。

实施例 76

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0016M 的甲苯溶液 100 μl, 0.00016mmol) 和 己烯-1 (0.31g, 3.6 mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 0.65mMol)。混合物 65℃ 下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后, 在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后, 转化得到 3.13g 聚合物, 收率为 63%。GPC 法测定的 Mw=2050000 且 Mn=682000。

实施例 77

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0016M 的甲苯溶液 100 μl, 0.00016mmol) 和己烯-1 (0.69g, 8.2 mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 0.65mmol)。混合物 65℃ 下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后, 在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后, 转化得到 2.01g 聚合物, 收率为 40%。GPC 法测定的 Mw=1275000 且 Mn=548000。

实施例 78

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0016M 的甲苯溶液 100 μl, 0.00016mmol) 和己烯-1 (1.83g, 22.0 mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 0.65mmol)。混合物 65℃ 下加热 18 小时。用甲苯稀释粘稠的混合物后, 在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后, 转化得到 1.28g 聚合物, 收率为 26%。GPC 法测定的 Mw=5320000 且 Mn=190000。

实施例 79

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0016M 的甲苯溶液 100 μl, 0.00016mmol) 和 5-乙烯基降冰片烯 (0.21g, 1.7 mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 0.65mmol)。混合物 65℃ 下加热 18 小时。用甲苯稀释此粘稠溶液后, 聚合物在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过

夜后，转化得到 1.28g 聚合物，收率为 14%。

实施例 80

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0016M 的甲苯溶液 100 μl, 0.00016mmol) 和 5-亚乙基降冰片烯 (0.21g, 1.7 mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 0.65mMol)。混合物 65℃下加热 18 小时。用甲苯稀释此粘稠溶液后，聚合物在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后，转化得到 1.7g 聚合物，收率为 34%。

实施例 81

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0016M 的甲苯溶液 100 μl, 0.00016mmol) 和 5-亚乙基降冰片烯 (0.43g, 3.6 mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入 50 μl 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯溶液(催化剂 B, 0.65mMol)。混合物 65℃下加热 18 小时。用甲苯稀释此粘稠溶液后，聚合物在过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后，转化得到 1.4g 聚合物，收率为 28%。

实施例 82

向丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.420g, 1.64mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0010g, 0.0012mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物中加入氯化(烯丙基)铂四聚体(催化剂 P, 0.054M 的甲苯溶液 100 μl) 和三环己基膦 (0.11M 的甲苯溶液 100 μl)。混合物 65℃下加热 64 小时。倒入过量丙酮中沉淀。过滤并真空干燥过夜后，

转化得到 0.11g 聚合物, 收率为 2%。

实施例 83

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.5mg, 0.0006mmol)。用 18ml 甲苯稀释该混合物。将氯化(烯丙基)钨二聚体 (0.000062mmol) 和三苯基膦 (0.00013mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 2.6g (26%)。

实施例 84

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.1mg, 0.0013mmol)。用 18ml 甲苯稀释该混合物。将氯化(烯丙基)钨二聚体 (0.00013mmol) 和三苯基膦 (0.00025mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 8.8g (88%)。

实施例 85

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.5mg, 0.0006mmol)。用 18ml 甲苯稀释该混合物。将氯化(烯丙基)钨二聚体 (0.000031mmol) 和三苯基膦 (0.000063mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 2.3g (23%)。

实施例 86

向丁基降冰片烯 (4.2g, 28.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.8g, 3.1mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 100ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体 (0.000062mmol) 和三苯基膦 (0.00013mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 1.2g (24%)。

实施例 87

向丁基降冰片烯 (4.2g, 28.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.8g, 3.1mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 64ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体 (0.000062mmol) 和三苯基膦 (0.00013mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 1.3g (26%)。

实施例 88

向丁基降冰片烯 (4.2g, 28.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.8g, 3.1mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 100ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体 (0.000062mmol) 和三苯基膦 (0.00013mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 3.0g (60%)。

实施例 89

向丁基降冰片烯 (4.2g, 28.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰

片烯(0.8g, 3.1mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体(0.000062mmol)和三苯基膦(0.00013mmol)于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 4.5g (90%)。

实施例 90

向丁基降冰片烯(4.2g, 28.1mmol)和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.8g, 3.1mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 100ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体(0.000062mmol)和三苯基膦(0.00013mmol)于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃下加热 18 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 10.5g (21%)。

实施例 91

向丁基降冰片烯(4.2g, 28.1mmol)和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.8g, 3.1mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 64ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体(0.000062mmol)和三苯基膦(0.00013mmol)于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 1.25g (25%)。

实施例 92

向丁基降冰片烯(4.6g, 30.7mmol)和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.4g, 1.5mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。加

入约 28 μ l 环戊烷 (0.32mmol)。将氯化(烯丙基)钪二聚体 (0.000062mmol) 和三苯基膦 (0.00013mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 1.4g (28%)。GPC 法测定的 $M_w=2530000$ 且 $M_n=1340000$ 。

实施例 93

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot 2.5Et_2O$ (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。加入约 144 μ l 环戊烷 (1.64mmol)。将氯化(烯丙基)钪二聚体 (0.000062mmol) 和三苯基膦 (0.00013mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 0.7g (14%)。GPC 法测定的 $M_w=1230000$ 且 $M_n=582000$ 。

实施例 94

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot 2.5Et_2O$ (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。加入约 305 μ l 环戊烷 (3.46mmol)。将氯化(烯丙基)钪二聚体 (0.000062mmol) 和三苯基膦 (0.00013mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 0.6g (12%)。GPC 法测定的 $M_w=802000$ 且 $M_n=311000$ 。

实施例 95

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot 2.5Et_2O$

(0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体(0.000062mmol)和三苯基膦(0.00013mmol)于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 100℃下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 4.1g (82%)。

实施例 96

向丁基降冰片烯(4.6g, 30.7mmol)和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.4g, 1.5mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(0.3mg, 0.0003mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体(0.00016mmol)和三丁基膦(0.00032mmol)于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 0.9g (18%)。GPC 法测定的 Mw=1920000 且 Mn=845000。

实施例 97

向丁基降冰片烯(4.6g, 30.7mmol)和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.4g, 1.5mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体(0.00006mmol)和三丁基膦(0.00013mmol)于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 1.65g (33%)。

实施例 98

向丁基降冰片烯(4.6g, 30.7mmol)和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.4g, 1.5mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体(0.00016mmol)和三苯基膦(0.00032mmol)

于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物，过滤并真空干燥过夜。产量为 3.55g (71%)。

实施例 99

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.3mg, 0.0003mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体 (0.00016mmol) 和三邻甲苯基膦 (0.00032mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物，过滤并真空干燥过夜。产量为 0.25g (5%)。

实施例 100

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体 (0.00016mmol) 和三邻甲苯基膦 (0.00032mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物，过滤并真空干燥过夜。产量为 0.75g (15%)。GPC 法测定的 Mw=301000 且 Mn=133000。

实施例 101

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.3mg, 0.0003mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体 (0.00016mmol) 和三环己基膦 (0.00032mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物，过滤并真空干燥过夜。产量为 0.3g

(6%)。GPC法测定的 $M_w=1630000$ 且 $M_n=816000$ 。

实施例 102

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot 2.5Et_2O$ (0.5mg, 0.00006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钪二聚体 (0.00006mmol) 和三环己基膦 (0.00013mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 4.9g (98%)。

实施例 103

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot 2.5Et_2O$ (0.3mg, 0.0003mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钪二聚体 (0.00016mmol) 和三异丙基膦 (0.00032mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 0.8g (16%)。GPC法测定的 $M_w=1770000$ 且 $M_n=862000$ 。

实施例 104

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot 2.5Et_2O$ (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钪二聚体 (0.00006mmol) 和三异丙基膦 (0.00013mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 1.7g (34%)。

实施例 105

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)钨二聚体 (0.00016mmol) 和三异丙基膦 (0.00032mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 3.7g (74%)。

实施例 106

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(β-蒎烯基)钨二聚体(催化剂 J, 0.00006mmol) 和三环己基膦 (0.00013mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 1.65g (35%)。

实施例 107

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(β-蒎烯基)钨二聚体(催化剂 J, 0.00016mmol) 和三环己基膦 (0.00032mmol) 于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 4.9g (98%)。

实施例 108

向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰

片烯(0.4g, 1.5mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将碘化(烯丙基)钨二聚体(催化剂 K, 0.00006mmol)和三环己基膦(0.00013mmol)于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 0.25g (5%)。

实施例 109

向丁基降冰片烯(4.6g, 30.7mmol)和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.4g, 1.5mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将碘化(烯丙基)钨二聚体(催化剂 K, 0.00016mmol)和三环己基膦(0.00032mmol)于甲苯中的混合物加入单体溶液。混合物 65℃下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 0.75g (15%)。

实施例 110

制备丁基降冰片烯(4.6g, 30.7mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.4g, 1.5mmol)和四(五氟苯基)合硼酸二甲基苯铵(0.0013g, 0.0016mmol)的混合物。用甲苯稀释该混合物至总体积为 10ml。加入约 0.05ml 的 0.00623M(烯丙基)·(三环己基膦)·(甲基)合钨甲苯溶液。混合物 65℃下加热 4 小时。所得混合物用甲苯稀释后, 倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 3.6g (72%)。

实施例 111

四(五氟苯基)合硼酸盐换成四(二(3,5-三氟甲基)苯基)合硼酸二甲基苯铵重复上一实验。产量 5.0g (100%)

实施例 112

用四(五氟苯基)合硼酸三苯甲游基代替四(二(3,5-三氟甲基)苯基)合硼酸二甲基苯铵重复上一实验。产量 2.8g (56%)

实施例 113

制备丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物。用甲苯稀释该混合物至总体积为 10ml。加入约 0.10ml 的 3.11mMol [(烯丙基)·(三环己基膦)·(乙醚)合钯][四(二(3,5-三氟甲基)苯基)合硼酸] (催化剂 L) 甲苯溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 1.4g (28%)。

实施例 114

- A. 向丁基降冰片烯 (4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.4g, 1.5mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.5mg, 0.0006mmol)。用甲苯稀释该混合物至总体积为 16ml。将氯化(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(催化剂 A, 0.00013mmol) 加入单体溶液。混合物 65℃ 下加热 4 小时。所得混合物倒入丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并真空干燥过夜。产量为 0.54g (11%)。
- B. (比较例) 重复上一实验, 不同之处是不加四(五氟苯基)合硼酸锂·二(乙醚)。甲苯反应混合物加入丙酮时未观察到聚合物出现。
- C. (比较例) 重复上第一个实验, 不同之处是用氯化(烯丙基)钯二聚体 (0.00007mmol) 代替氯化(烯丙基)·(三环己基膦)合钯。甲苯反应混合物加入丙酮时未观察到聚合物出现。

实施例 115

向 2.0M 乙基降冰片烯 (2.0g, 16mmol) 甲苯溶液中加入 0.20ml 的 2M 四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O 甲苯溶液, 再加入 0.010ml 的 2M 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(催化剂 B) 甲苯溶液。将溶液加热 75℃ 1 小时。所得粘稠溶液用甲苯稀释后倒入丙酮, 沉淀

出聚合物。产量 1.5g (74%)。

实施例 116

制备 1.3M 的降冰片烯 (2.0g, 21mmol) 甲苯溶液。在另一瓶中加入约 100 μ l 的 0.0088M 四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O 甲苯溶液和并与约 100 μ l 的 0.0018M 三氟甲磺酸(甲代烯丙基)·(三环己基膦)·合镍(催化剂 Q) 甲苯溶液混合。将该混合物加入降冰片烯溶液中并加热 65℃ 18 小时。所得粘稠溶液用甲苯稀释后倒入过量甲醇, 沉淀出聚合物。产量 1.8g (92%)。

实施例 117

制备丁基降冰片烯(4.6g, 31mmol)和降冰片烯-5-羧酸乙酯(0.27g, 1.6mmol) 甲苯溶液。在另一瓶中加入约 100 μ l 的 0.0088M 四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O 甲苯溶液和并与约 100 μ l 的 0.0022M 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)·合镍(催化剂 B) 甲苯溶液混合。将该混合物加入单体溶液中并加热 65℃ 18 小时。将所得圆盘状聚合物在甲醇中搅拌, 过滤并干燥。产量 3.76g (78%)。

实施例 118

制备丁基降冰片烯(5.0g, 33mmol) 于 25ml 去离子充氧水中的混合物。在另一瓶中加入约 150 μ l 的 0.0088M 四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O 甲苯溶液和并与约 125 μ l 的 0.0022M 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)·合镍(催化剂 B) 甲苯溶液混合。将该混合物加入单体溶液中并加热 65℃ 18 小时。从水中分离出大块固体圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 119

制备丁基降冰片烯(4.6g, 30.7mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.4g, 1.5mmol) 混合物。该混合物用甲苯稀释至总体积为 16ml。

催化剂 U (0.0002g) 溶于甲苯并加入单体混合物中。溶液加热 65℃ 4 小时。混合物形成圆盘状物, 表明转化率很高。

实施例 120

丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.34g, 1.3mmol) 用甲苯稀释至溶液总体积为 16ml。将四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.2mg, 0.0014mmol)、(三氟乙酸)(烯丙基)钼二聚体 (2.8mg, 0.0014mmol) 和三苯胺 (2.7mg, 0.00027mmol) 预混入 3ml 甲苯, 然后加入单体混合物中。混合物加热 65℃ 64 小时。将反应混合物加入丙酮沉淀出聚合物。产量 0.68g (14%)。

实施例 121

丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.34g, 1.3mmol) 用甲苯稀释至溶液总体积为 16ml。将四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.2mg, 0.0014mmol)、(三氟乙酸)(烯丙基)钼二聚体 (2.8mg, 0.0014mmol) 和三苯胺 (3.8mg, 0.00027mmol) 预混入 3ml 甲苯, 然后加入单体混合物中。混合物加热 65℃ 64 小时。将反应混合物加入丙酮沉淀出聚合物。产量 0.57g (11%)。

实施例 122

丁基降冰片烯 (4.58g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.34g, 1.3mmol) 用甲苯稀释至溶液总体积为 16ml。氯化(1,5-环辛二烯)·(甲基)合钼(0.0027M 的甲苯溶液 100 μl, 0.00027mmol) 和三环己基膦(0.0027M 的甲苯溶液 100 μl, 0.00027mmol) 混合在一起。将该溶液加入到四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.2mg, 0.0014mmol) 中。然后将此混合物加入单体中并加热混合物到 65℃。1-2 小时内, 形成圆盘状物, 表明转化率很高。

实施例 123

己基降冰片烯 (5.44g, 30.5mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol) 一起用甲苯稀释至溶液总体积为 16ml。加入(三氟甲磺酸)(烯丙基)·(三环己基膦)·合钨 (0.0062M 的甲苯溶液 50 μl, 0.00032mmol)。将该混合物加入单体中并加热混合物到 65℃。3 小时内, 混合物变得很粘。18 小时后, 沉淀聚合物, 过滤并干燥。产量 5.54g (95%)。

实施例 124

己基降冰片烯 (5.16g, 29.0mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.82g, 3.2mmol) 和己烯-1 (0.26g, 3.1mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol) 一起用甲苯稀释至溶液总体积为 19ml。将物料加热到 65℃, 并加入(三氟甲磺酸)(烯丙基)·(三环己基膦)·合钨 (0.00032mmol) 甲苯溶液。18 小时后, 补加甲苯稀释粘稠的混合物后加入丙酮中。沉淀出的聚合物过滤并干燥。产量 6.0g (100%)。GPC 法测定的 Mw=1079000 且 Mn=320000。

实施例 125

己基降冰片烯 (5.16g, 29.0mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.82g, 3.2mmol) 和己烯-1 (0.52g, 6.2mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol) 一起用甲苯稀释至溶液总体积为 19ml。将物料加热到 65℃, 并加入(三氟甲磺酸)(烯丙基)·(三环己基膦)·合钨 (0.00032mmol) 甲苯溶液。18 小时后, 补加甲苯稀释粘稠的混合物后加入丙酮中。沉淀出的聚合物过滤并干燥。产量 6.0g (100%)。GPC 法测定的 Mw=762000 且 Mn=166000。

实施例 126

己基降冰片烯 (3.73g, 21.0mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.82g, 3.2mmol)、环己烯基降冰片烯 (1.40g, 8.1mmol) 和己

烯-1 (0.13g, 1.6mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol) 一起用甲苯稀释至溶液总体积为 19ml。将物料加热到 65℃, 并加入(三氟甲磺酸)(烯丙基)·(三环己基膦)·合钨(0.00032mmol) 甲苯溶液。18 小时后, 补加甲苯稀释粘稠的混合物后加入丙酮中。沉淀出的聚合物过滤并干燥。产量 0.97g (16%)。

实施例 127

己基降冰片烯 (3.73g, 21.0mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.82g, 3.2mmol)、环己烯基降冰片烯 (1.40g, 8.1mmol) 和己烯-1 (0.26g, 3.2mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol) 一起用甲苯稀释至溶液总体积为 19ml。将物料加热到 65℃, 并加入(三氟甲磺酸)(烯丙基)·(三环己基膦)·合钨(0.00032mmol) 甲苯溶液。18 小时后, 补加甲苯稀释粘稠的混合物后加入丙酮中。沉淀出的聚合物过滤并干燥。产量 0.89g (15%)。GPC 法测定的 Mw=115000 且 Mn=50000。

实施例 128

己基降冰片烯 (3.73g, 21.0mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.82g, 3.2mmol)、环己烯基降冰片烯 (1.40g, 8.1mmol) 和己烯-1 (0.52g, 6.4mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol) 一起用甲苯稀释至溶液总体积为 19ml。将物料加热到 65℃, 并加入(三氟甲磺酸)(烯丙基)·(三环己基膦)·合钨(0.00032mmol) 甲苯溶液。18 小时后, 补加甲苯稀释粘稠的混合物后加入丙酮中。沉淀出的聚合物过滤并干燥。产量 0.89g (15%)。GPC 法测定的 Mw=100000 且 Mn=40000。

实施例 129

己基降冰片烯 (5.16g, 29.0mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.82g, 3.2mmol) 和己烯-1 (0.26g, 3.2mmol) 与四(五氟苯基)

合硼酸锂·2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol) 一起用环己烷稀释至溶液总体积为 30ml。将物料加热到 65℃, 并加入(三氟乙酸)(烯丙基)·(三环己基膦)·合钯 (0.00027mmol) 甲苯溶液。18 小时后, 于丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并干燥。产量 3.6g (60%)。

实施例 130

丁基降冰片烯 (1.57g, 10.5mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和二环戊二烯 (0.53g, 4.0mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.7mg, 0.0008mmol) 一起用甲苯稀释至溶液总体积为 30ml。将物料加热到 65℃, 并加入(三氟乙酸)(烯丙基)·(三环己基膦)·合钯 (0.00016mmol) 甲苯溶液。18 小时后混合物凝胶化, 表明转化率很高。

实施例 131

丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 加入到四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.45mg, 0.0016mmol) 于重水 (50ml) 中的溶液内。将该混合物于氮气氛下放入混合器内。将于 0.5ml 甲苯中的(烯丙基)钯二聚体催化剂 (0.16mg, 0.0017mmol) 和三环己基膦配体 (0.93mg, 0.0033mmol) 加入混合器。室温下高速搅拌混合物 6 小时。过滤分离出聚合物并干燥。产量 0.9g (18%)。

实施例 132

丁基降冰片烯 (10.0g, 66.7mmol) 和 0.17ml 30%十二烷基硫酸钠水溶液加入到四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (29mg, 0.033mmol) 的重水 (100ml) 中。磁力搅拌器快速搅拌混合物 5 分钟。将于 1.0ml 甲苯中的(烯丙基)钯二聚体催化剂 (1.22mg, 0.00332mmol) 和三环己基膦配体 (1.86mg, 0.00667mmol) 加入混合物中。室温下搅拌混合物约 4 小时, 得到占大部分的大粒径聚合物和乳白色液体。将占大部分的大粒径聚合物溶于甲苯, 在丙酮中沉淀, 过滤并干燥, 得到 6.8g

(68%) 聚合物。乳白色液体基本为乳液，加入到丙酮 (100ml) 中，过滤并干燥后得到 0.7g (7%) 白色粉末。

实施例 133

丁基降冰片烯 (10.0g, 66.7mmol) 和 0.17ml 30%十二烷基硫酸钠水溶液加入到四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.9mg, 0.0033mmol) 的重水(100ml)溶液中。磁力搅拌器快速搅拌混合物 5 分钟。将于 0.1ml 甲苯中的(烯丙基)钪二聚体催化剂 (0.12mg, 0.00033mmol) 和三环己基膦配体 (0.19mg, 0.00067mmol) 加入混合物中。室温下搅拌混合物约 4 小时，得到乳白色液体。乳白色液体基本为乳液的，加入到丙酮 (100ml) 中，过滤并干燥后得到 0.25g (2.5%) 白色粉末。

实施例 134

5-降冰片烯甲醇的乙酸甲酯 (5.0g, 30mmol) 加入到四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (13mg, 0.015mmol) 于重水 (100ml) 中的溶液内。磁力搅拌器快速搅拌混合物。将于 0.1ml 甲苯中的(烯丙基)钪二聚体催化剂 (0.55mg, 0.0015mmol) 和三环己基膦配体 (0.84mg, 0.0030mmol) 加入混合物中。室温下搅拌混合物约 4 小时，然后沉淀出粉末状聚合物。产量 0.25g (5%)。

实施例 135

丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 加入到含 0.5%十二烷基硫酸钠的四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.9mg, 0.0033mmol) 于重水(100ml) 中的溶液内。磁力搅拌器快速搅拌混合物。将于 0.1ml 甲苯中的(烯丙基)钪二聚体催化剂 (0.12mg, 0.00033mmol) 和三环己基膦配体 (0.19mg, 0.00067mmol) 加入混合物中。室温下搅拌混合物约 4 小时，得到乳白色液体的沉淀的聚合物。分离出约 2.1g (42%) 聚合物。

实施例 136

丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 加入到含 1.0% 十二烷基硫酸钠的四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.9mg, 0.0033mmol) 于重水 (50ml) 中的溶液内。磁力搅拌器快速搅拌混合物。将于 0.1ml 甲苯中的(烯丙基)钼二聚体催化剂 (0.12mg, 0.00033mmol) 和三环己基膦配体 (0.19mg, 0.00067mmol) 加入混合物中。室温下搅拌混合物约 4 小时, 得到乳白色液体的沉淀的聚合物。分离出约 1g (20%) 聚合物。

实施例 137

丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 加入到含 0.5% 十二烷基硫酸钠的四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.9mg, 0.0033mmol) 于重水 (100ml) 中的溶液内。磁力搅拌器快速搅拌混合物。将于 0.1ml 甲苯中的(烯丙基)钼二聚体催化剂 (0.12mg, 0.00033mmol) 和三环己基膦配体 (0.19mg, 0.00067mmol) 加入混合物中。65℃ 下搅拌混合物约 4 小时, 得到乳白色液体的沉淀的聚合物。将聚合物溶于甲苯并在丙酮中沉淀、过滤和干燥后, 分离出约 3.3g (66%) 聚合物。

实施例 138

丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 加入到含 0.5% 十二烷基硫酸钠的四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (5.4mg, 0.0064mmol) 于重水 (5ml) 中的溶液内。机械快速搅拌混合物。将于 100ml 甲苯中的(烯丙基)钼二聚体催化剂 (0.24mg, 0.00064mmol) 和三环己基膦配体 (0.36mg, 0.0013mmol) 加入混合物中。65℃ 下搅拌混合物约 4 小时, 得到乳白色液体的沉淀的聚合物。乳白色液体中的聚合物粒径经测定约为 182nm, 多分散度为 2.6。水乳液中所含的聚合物量约为 0.31g (6.2%), 沉淀出的聚合物干燥过夜, 产量为 2.0g (40%)。

实施例 139

氯化(烯丙基)钼二聚体 (0.0049g, 0.013mmol) 和三(间苯磺酸根)膦的钠盐 (0.015g, 0.026mmol) 溶于 4ml 重水。丁基降冰片烯

(5.0g, 33mmol) 加入到四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (5.4mg, 0.0064mmol) 于重水(50ml) 中的溶液内。磁力搅拌器快速搅拌混合物5分钟。单体混合物加热到65℃后将100 μl 催化剂水溶液加入单体溶液中。1小时后, 沉淀聚合物/水混合物倒入甲醇, 过滤并干燥。产量4.45g (89%)。

实施例 140

向丁基降冰片烯(5.0g, 33mmol) 和5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.95g, 3.7mmol) 的混合物中加入12ml 甲苯。约100 μl 三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯储液(催化剂C, 3.0mMol) 和100 μl 无醚的四(五氟苯基)合硼酸锂的甲苯储液(14.9mMol) 合并到一起, 用2ml 甲苯稀释, 然后加入到单体混合物中。混合物加热到80℃1小时。形成固体圆盘状物, 表明转化率很高。

实施例 141

向丁基降冰片烯(5.0g, 33mmol) 和5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.95g, 3.7mmol) 的混合物中加入12ml 甲苯。约100 μl 三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯储液(催化剂C, 3.0mMol) 和100 μl 四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸钾(14.9mMol) 的甲苯/THF (98:2) 储液合并到一起, 用2ml 甲苯稀释, 然后加入到单体混合物中。混合物加热到80℃1小时。形成固体圆盘状物, 表明转化率很高。

实施例 142

向丁基降冰片烯(5.0g, 33mmol) 和5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.95g, 3.7mmol) 的混合物中加入12ml 甲苯。约100 μl 三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨的甲苯储液(催化剂C, 3.0mMol) 和100 μl 四(3,5-二(1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基-2-丙基)苯基)合硼酸钠三水合物的甲苯储液(14.9mMol) 合并到一起, 用2ml 甲苯稀

释，然后加入到单体混合物中。混合物加热到 80℃ 1 小时。形成固体圆盘状物，表明转化率很高。

实施例 143

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.95g, 3.7mmol) 的混合物中加入 12ml 甲苯。约 10 μ l 三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钼的甲苯储液 (催化剂 C, 3.0mmol) 和 100 μ l 四 (3,5-二 (1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲氧基-2-丙基) 苯基) 合硼酸钠三水合物的甲苯储液 (0.76mmol) 合并到一起，用 2ml 甲苯稀释，然后加入到单体混合物中。混合物加热到 80℃ 18 小时。所形成粘性溶液用甲苯稀释后在过量丙酮中沉淀，分离出聚合物。过滤并真空干燥过夜后，得到 2.32g 转化的聚合物，收率 39%。GPC 法测定的 $M_w=2580000$ 且 $M_n=913000$ 。

实施例 144

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.95g, 3.7mmol) 的混合物中加入 12ml 甲苯。避光条件下，将约 100 μ l 氯化 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钼的甲苯储液 (催化剂 A, 3.0mmol) 和 100 μ l $Ag[CB_{11}H_6Br_6]$ (14.9mmol) 的甲苯储液合并到一起并用 2ml 甲苯稀释，将该溶液过滤，除去 AgCl 后，加入到单体混合物中。混合物加热到 80℃ 18 小时。所形成的微粘溶液用甲苯稀释后在过量丙酮中沉淀，分离出聚合物。过滤并真空干燥过夜后，得到 0.34g (6%) 转化的聚合物。GPC 法测定的 $M_w=253000$ 且 $M_n=87000$ 。

实施例 145

向丁基降冰片烯 (5.00g, 33.0mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.95g, 3.7mmol) 的混合物中加入 12ml 甲苯。约 100 μ l 三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钼的甲苯储液 (催化剂 C, 3.0mmol) 与 0.5ml 甲苯中的四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (0.0015mg,

0.0017mmol) 合并到一起, 用 2ml 甲苯稀释, 然后加入到单体混合物中。混合物在 25℃ 下反应 18 小时。形成固体圆盘状物, 表明转化率很高。

实施例 146

向装有 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (9.47g, 37.0mmol) 的瓶内加入 12ml 甲苯。约 100 μ l 三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼的甲苯储液(催化剂 C, 3.0mMol) 和 100 μ l 无醚的四(五氟苯基)合硼酸锂的甲苯储液(14.9mMol) 合并到一起, 用 2ml 甲苯稀释, 然后加入到单体混合物中。混合物加热到 80℃ 2 小时。形成很粘稠的溶液, 将其用甲苯稀释后, 在过量甲醇中沉淀, 分离出聚合物。过滤并真空干燥过夜后, 得到 3.84g 转化的聚合物, 收率 41%。GPC 法测定的 $M_w=1540000$ 且 $M_n=417000$ 。

实施例 147

向丁基降冰片烯 (5.00g, 33.0mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.95g, 3.7mmol) 的混合物中加入 12ml 甲苯, 全部已在空气中储存 1 星期。将约 100 μ l 三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼的甲苯储液(催化剂 C, 3.0mMol) 和 100 μ l 四(五氟苯基)合硼酸锂的甲苯储液(14.9mMol) 合并到一起并用 2ml 甲苯稀释, 然后加入到单体混合物中。混合物加热到 80℃ 18 小时。所得到的微粘溶液用甲苯稀释后在过量丙酮中沉淀, 分离出聚合物。过滤并真空干燥过夜后, 得到 0.35g 转化的聚合物, 收率 6%。GPC 法测定的 $M_w=772000$ 且 $M_n=42000$ 。

实施例 148

向丁基降冰片烯 (5.00g, 33.0mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.95g, 3.7mmol) 的混合物中加入 12ml 甲苯。将约 50 μ l 氯化(烯丙基)钼二聚体的甲苯储液(3.0mMol) 和 50 μ l 亚磷酸三(三

甲基甲硅烷基)酯的甲苯储液(6.0mmol)合并到一起并用2ml甲苯稀释后,加入到无醚的四(五氟苯基)合硼酸锂(0.0010g, 0.0014mmol)于1ml甲苯中的溶液内。然后将催化剂溶液加入到单体混合物中,混合物加热到80℃18小时。所形成的粘性溶液用甲苯稀释后在过量丙酮中沉淀,分离出聚合物。过滤并真空干燥过夜后,得到2.35g转化的聚合物,收率39%。

实施例 149

向丁基降冰片烯(5.00g, 33.0mmol)和5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.95g, 3.7mmol)的混合物中加入12ml甲苯。将约50 μ l氯化(烯丙基)钨二聚体的甲苯储液(3.0mmol)和50 μ l三(三甲基甲硅烷基)膦的甲苯储液(6.0mmol)合并到一起并用2ml甲苯稀释后,加入到无醚的四(五氟苯基)合硼酸锂(0.0010g, 0.0014mmol)于1ml甲苯中的溶液内。然后将催化剂溶液加入到单体混合物中,混合物加热到80℃18小时。所形成的粘性溶液用甲苯稀释后在过量丙酮中沉淀,分离出聚合物。过滤并真空干燥过夜后,得到2.60g转化的聚合物,收率44%。

实施例 150

向丁基降冰片烯(5.00g, 33.0mmol)和5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.95g, 3.7mmol)的混合物中加入12ml甲苯。将约50 μ l氯化(烯丙基)钨二聚体的甲苯储液(3.0mmol)和50 μ l亚磷酸三(邻联苯基)酯的甲苯储液(6.0mmol)合并到一起并用2ml甲苯稀释后,加入到无醚的四(五氟苯基)合硼酸锂(0.0010g, 0.0014mmol)于1ml甲苯中的溶液内。然后将催化剂溶液加入到单体混合物中,混合物加热到80℃18小时。所形成的微粘溶液用甲苯稀释后在过量丙酮中沉淀,分离出聚合物。过滤并真空干燥过夜后,得到1.86g转化的聚合物,收率31%。GPC法测定的 M_w =96000且 M_n =31000。

实施例 151

丁基降冰片烯 (5g, 0.033mol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.95g, 3.7mmol) 溶于甲苯 (2M 单体溶液)。氯化(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.00031mmol) 和 AgBF_4 (0.00031mmol) 于甲苯中合并。然后将该混合物加入单体。此混合物加热到 80℃ 18 小时。然后将混合物加入甲醇。无聚合物沉淀出来。

实施例 152

丁基降冰片烯 (5.0g, 0.033mol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.95g, 3.7mmol) 和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0013mg, 0.0015mmol) 溶于甲苯 (2M 单体溶液)。氯化(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.00031mmol) 和 AgBF_4 (0.00031mmol) 于甲苯中合并。然后将该混合物加入单体。此混合物加热到 80℃ 1 小时。形成圆盘状物, 表明转化率很高。

实施例 153

丁基降冰片烯 (5.0g, 0.033mol) 和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0013mg, 0.0015mmol) 溶于甲苯 (2M 单体溶液)。约 100 μl 氯化(烯丙基)钨二聚体 (1.4mmol) 的甲苯溶液加入到 100 μl 的 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13-七环戊烯基-15-[2-(二苯基膦基)乙基]五环 [9.5.1.1^{3.9}1^{5.15}1^{7.13}] 辛硅氧烷 (2.8mmol) 的甲苯溶液中。将此混合物加入单体混合物中。室温下 5 分钟后, 形成圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 154

丁基降冰片烯 (5.0g, 0.033mol) 和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0013mg, 0.0015mmol) 溶于甲苯 (2M 单体溶液)。约 100 μl 氯化(烯丙基)钨二聚体 (1.4mmol) 的甲苯溶液加入到 100 μl $\text{Sb}(\text{SPh})_3$ (2.8mmol) 的甲苯溶液中。将此混合物加入单体混合物中。80℃ 64

小时后，将混合物倒入丙酮，沉淀出聚合物，过滤并干燥。产量 3.4g (68%)。

实施例 155

丁基降冰片烯(5.0g, 0.033mol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0013mg, 0.0015mmol)溶于甲苯(2M 单体溶液)。约 100 μl 氯化(烯丙基)钨二聚体(1.4mmol)的甲苯溶液加入到 100 μl 亚磷酸三(2,4-二叔丁基)(苯基)酯(2.8mmol)的甲苯溶液中。将此混合物加入单体混合物中。室温下 1 分钟后，形成结合圆盘状物，表明转化率很高。

实施例 156

丁基降冰片烯(5.0g, 0.033mol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0013mg, 0.0015mmol)溶于甲苯(2M 单体溶液)。约 100 μl 氯化(烯丙基)钨二聚体(1.4mmol)的甲苯溶液加入到 100 μl 二(三甲基甲硅烷基)氨基二(三甲基甲硅烷基亚氨基)膦(2.8mmol)的甲苯溶液中。将此混合物加入单体混合物中。混合物加热 80℃ 2 小时后，将溶液倒入丙酮，沉淀出聚合物，过滤并干燥聚合物。产量 2.4g(48%)。

实施例 157

制备 50% (重) 丁基降冰片烯(5.0g, 0.033mol) 甲苯溶液。四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0012mg, 0.0014mmol) 与氯化(烯丙基)钨二聚体(1.4mmol 于甲苯中的溶液 100 μl)和三苯基胺(2.7mmol 于甲苯中的溶液 100 μl) 的甲苯液合并，并加入单体混合物中。室温下 5-10 分钟内形成圆盘状聚合物。

实施例 158

制备 50% (重) 丁基降冰片烯(5.0g, 0.033mol) 甲苯溶液。四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.0012mg, 0.0014mmol) 与三氟乙

酸(烯丙基)·(环己基膦)合钯(1.4mmol 于甲苯中的溶液 100 μ l)合并, 并加入单体混合物中。混合物 80℃加热 18 小时后, 将混合物倒入丙酮, 沉淀出聚合物。过滤并干燥后分离出 0.15g (收率 3%) 聚合物。

实施例 159

向一个装有磁力搅拌棒的、隔膜封闭的薄壁瓶内加入 5-丁基降冰片烯(7.95g, 53mmol)、甲苯(19ml)、乙基己酸钯(82 μ l, 0.35 μ mol)、三环己基膦(28 μ l, 0.35 μ mol)、三(五氟苯基)硼(126 μ l, 6.36 μ mol)和三乙基铝(4.2 μ l (1.7M 环己烷溶液), 7.0 μ mol) (单体与钯之比为 150000:1)。所得溶液搅拌下放入一个 67℃的热油浴中历时 3 小时。不到 30 分钟内, 无色澄清的溶液成为高粘大块, 不能再搅拌。3 小时后打碎烧瓶分离出无色凝胶体, 用刀片切成小片材料后溶于沸腾的甲苯(800ml), 历时数小时。倒入过量甲醇(1 升)中沉淀出聚合物, 过滤并用过量甲醇洗涤后, 80℃下真空干燥至恒重。

干燥的白色粒状聚合物的重量为 7.76g (97%转化率)。质子 NMR 显示聚合物不含任何溶剂和未转化单体。

实施例 160

向一个装有磁力搅拌棒的、隔膜封闭的薄壁瓶内加入 5-丁基降冰片烯(7.57g, 50.4mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.68g, 2.6mmol)、甲苯(20ml)、乙基己酸钯(82 μ l, 0.35mmol)、三环己基膦(28 μ l, 0.35mmol)、三(五氟苯基)硼(126 μ l, 6.36mmol)和三乙基铝(4.2 μ l (1.7M 环己烷溶液), 7.0mmol) (单体与钯之比为 150000:1)。所得溶液搅拌下放入一个 67℃的热油浴中历时 4 小时。60 分钟内, 无色澄清的溶液成为高粘大块, 不能再搅拌。4 小时后打碎烧瓶分离出无色凝胶体, 用刀片切成小片材料后溶于热甲苯。倒入过量丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并用过量丙酮洗涤后, 80℃下真空干燥至恒重。干燥的白色粒状聚合物的重量为 4.5g (55%转化率)。质

子 NMR 显示聚合物为丁基降冰片烯和三乙氧基降冰片烯的共聚物。

实施例 161

向一个装有磁力搅拌棒的、隔膜封闭的薄壁瓶内加入 5-丁基降冰片烯 (7.57g, 50.4mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.68g, 2.6mmol)、甲苯 (10ml)、乙基己酸钪 (0.52 μ mol)、三环己基膦 (0.52 μ mol)、三(五氟苯基)硼 (4.6 μ mol) 和三乙基铝 (5.2 μ mol) (单体与钪之比为 100000:1)。所得溶液搅拌下放入一个 65℃ 的热油浴中历时 3 小时。90 分钟内, 无色澄清的溶液成为高粘大块, 不能再搅拌。3 小时后打碎烧瓶分离出无色凝胶体, 用刀片切成小片材料后溶于热甲苯。倒入过量丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并用过量丙酮洗涤后, 80℃ 下真空干燥至恒重。干燥的白色粒状聚合物的重量为 5.7g (70% 转化率)。

实施例 162

向一个装有磁力搅拌棒的、隔膜封闭的薄壁瓶内加入 5-丁基降冰片烯 (7.57g, 50.4mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.68g, 2.6mmol)、甲苯 (8ml)、乙基己酸钪 (2.6 μ mol)、三环己基膦 (2.6 μ mol)、三(五氟苯基)硼 (23.4 μ mol) 和三乙基铝 (26 μ mol) (单体与钪之比为 20000:1)。所得溶液搅拌下放入一个 65℃ 的热油浴中。30 秒内, 反应剧烈放热, 导致 45 秒时间内就形成固体团块, 不能再搅拌。表明尽管反应时间不到 1 分钟, 已达到很高转化率。

实施例 163

向一个装有磁力搅拌棒的、隔膜封闭的薄壁瓶内加入 5-丁基降冰片烯 (7.57g, 50.4mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.68g, 2.6mmol)、甲苯 (6ml)、于甲苯 (3ml) 中的二氯化二(三苯基膦)合钪 (0.9mg, 2.6 μ mol)、三(五氟苯基)硼 (0.46ml, 23.4 μ mol) 和三乙基铝 (16 μ l, (1.7M 环己烷溶液), 26 μ mol) (单体与钪之

比为 20000:1)。所得溶液搅拌下放入一个 65℃ 的热油浴中历时 3 小时。60 分钟内, 无色澄清的溶液成为高粘大块, 不能再搅拌。3 小时后打碎烧瓶分离出无色凝胶体, 用刀片切成小片材料后溶于热甲苯。倒入过量丙酮中沉淀出聚合物, 过滤并用过量丙酮洗涤后, 80℃ 下真空干燥至恒重。干燥的白色粒状聚合物的重量为 4.83g (60%转化率)。质子 NMR 显示聚合物为丁基降冰片烯和三乙氧基降冰片烯的共聚物。所得共聚物的分子量 (M_w) 为 845000。

实施例 164

向一个装有磁力搅拌棒的、隔膜封闭的薄壁瓶内加入 5-丁基降冰片烯 (7.57g, 50.4mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.68g, 2.6mmol)、甲苯 (8ml)、乙基己酸钪 ($2.6\ \mu\text{mol}$)、三(五氟苯基)硼 ($23.4\ \mu\text{mol}$) 和三乙基铝 ($26\ \mu\text{mol}$) (单体与钪之比为 20000:1)。所得溶液搅拌下放入一个 65℃ 的热油浴中历时 3 小时。所得聚合物倒入过量丙酮中沉淀, 过滤并用过量丙酮洗涤后, 80℃ 下真空干燥至恒重。干燥的白色粒状聚合物的重量少于 0.1g (转化率低于 1.5%)。这一结果表明膦配体的加入对催化剂性能有神奇改进效果。

实施例 165

向一个装有磁力搅拌棒的、隔膜封闭的薄壁瓶内加入 5-丁基降冰片烯 (7.95g, 53mmol)、乙基己酸钪 ($82\ \mu\text{l}$, $0.35\ \mu\text{mol}$)、三环己基膦 ($28\ \mu\text{l}$, $0.35\ \mu\text{mol}$)、三(五氟苯基)硼 ($126\ \mu\text{l}$, $6.36\ \mu\text{mol}$) 和三乙基铝 ($4.2\ \mu\text{l}$ (1.7M 环己烷溶液), $7.0\ \mu\text{mol}$) (单体与钪之比为 150000:1)。粘度快速增加。10 分钟后, 将小瓶放入一个 70℃ 的热油浴中 30 分钟, 然后斜升温至 100℃ 持续 30 分钟, 最后阶段加热到 130℃ 60 分钟。将无色透明的圆盘状物冷却, 然后打碎烧瓶分离出来。用 TGA 方法测定圆盘状物的转化率 (Dupont 分析仪, 以 10℃/分钟加热, 氮气气氛, 从 30℃ 到 450℃, 并测定 350℃ 下的失重), 转化率为 92%。

实施例 166

制备 50% (重) 丁基降冰片烯 (5.0g, 0.033mol) 甲苯溶液。四 (五氟苯基) 合硼酸锂 $\cdot$ 2.5Et₂O (0.0012mg, 0.0014mmol) 与氯化 (烯丙基) 钪二聚体 (1.4mmol 于甲苯中的溶液 100 μ l) 和 2,6-二叔丁基吡啶 (2.9mmol 于甲苯中的溶液 100 μ l) 的甲苯液合并, 并加入单体混合物中。室温下 5-10 分钟内形成圆盘状聚合物。

实施例 167

向 LiFABA (2.0mg) 和己基降冰片烯 (20g) 于 30ml 甲苯中的溶液内加入于 0.5ml 甲苯中的硝酸二 (三环己基膦) $\cdot$ 氢合钪 (II) (0.8mg), 单体: 催化剂前体: 活化剂的比例为 100000:1:2。55 $^{\circ}$ C 下搅拌反应 3.5 小时, 在此期间反应物变为橡胶状固体。将固体溶于甲苯。在丙酮中沉淀出产物, 真空干燥后得到 19.5g (97.5%) 白色聚合物。Mn (道尔顿): 698861, Mw (道尔顿): 3482375, 多分散度: 4.98。

实施例 168

向 LiFABA (1.9mg) 和己基降冰片烯 (18.5g) 及三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.5g) 于 30ml 甲苯中的溶液内加入于 0.5ml 甲苯中的硝酸二 (三环己基膦) $\cdot$ 氢合钪 (II) (0.8mg), 单体: 催化剂前体: 活化剂的比例为 100000:1:2。55 $^{\circ}$ C 下搅拌反应 3.5 小时, 在此期间反应物变为凝胶体。将凝胶体溶于甲苯。在丙酮中沉淀出产物, 真空干燥后得到 12.2g (61%) 白色聚合物。Mn (道尔顿): 1959122, Mw (道尔顿): 4394532, 多分散度: 2.2。在 C₆D₆ 中的 ¹H NMR 显示已结合上三乙氧基甲硅烷基降冰片烯。

实施例 169

向 LiFABA (1.2mg) 和己基降冰片烯 (10.0g) 的甲苯溶液 (溶液总体积 60ml) 内加入于 1.0ml 甲苯中的三氟甲磺酸 (烯丙基) $\cdot$ (三环

己基膦)合钼(II)(0.15mg), 单体:催化剂前体:活化剂的比例为250000:1:5。65℃下搅拌反应4小时,在此期间反应物变为橡胶状固体。将固体溶于甲苯。在丙酮中沉淀出产物,真空干燥后得到5.0g(50%)白色聚合物。产物分子量过高,无法用GPC技术测量。

实施例 170

向 LiFABA(1.2mg)和己基降冰片烯(9.9g)及丁基降冰片烯(0.10g)的甲苯溶液(溶液总体积 60ml)内加入于 1.0ml 甲苯中的三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼(II)(0.15mg), 单体:催化剂前体:活化剂的比例为 250000:1:5。65℃下搅拌反应4小时,在此期间反应物变为橡胶状固体。将固体溶于甲苯。在丙酮中沉淀出产物,真空干燥后得到 5.8g(58%)白色聚合物。Mn(道尔顿): 290492, Mw(道尔顿): 1167790, 多分散度: 4.0。

实施例 171

向 LiFABA(1.2mg)和己基降冰片烯(9.5g)及丁基降冰片烯(0.5g)的甲苯溶液(溶液总体积 60ml)内加入于 1.0ml 甲苯中的三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼(II)(0.15mg), 单体:催化剂前体:活化剂的比例为 250000:1:5。65℃下搅拌反应4小时,在丙酮中沉淀出产物,真空干燥后得到 1.5g(15%)白色聚合物。Mn(道尔顿): 175150, Mw(道尔顿): 419563, 多分散度: 2.4。

实施例 172

向 LiFABA(1.2mg)和己基降冰片烯(9.0g)及丁基降冰片烯(1.0g)的甲苯溶液(溶液总体积 60ml)内加入于 1.0ml 甲苯中的三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼(II)(0.15mg), 单体:催化剂前体:活化剂的比例为 250000:1:5。65℃下搅拌反应4小时,在丙酮中沉淀出产物,真空干燥后得到 5.8g(58%)白色聚合物。Mn(道尔顿): 61438, Mw(道尔顿): 157953, 多分散度: 2.6。

实施例 173

向 LiFABA (1.2mg) 和己基降冰片烯 (7.5g) 及丁基降冰片烯 (2.5g) 的甲苯溶液 (溶液总体积 60ml) 内加入于 1.0ml 甲苯中的三氟甲磺酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钨 (II) (0.15mg), 单体: 催化剂前体: 活化剂的比例为 250000:1:5。65℃ 下搅拌反应 4 小时, 在丙酮中沉淀出产物, 真空干燥后得到 4.1g (41%) 白色聚合物。Mn (道尔顿): 22182, Mw (道尔顿): 77524, 多分散度: 3.5。

实施例 174

向 DANFABA (0.45mg) 和己基降冰片烯 (10.0g) 的甲苯溶液 (溶液总体积 33ml) 内加入于 1.0ml 甲苯中的 (烯丙基) · (三环己基膦) · (全氟苯基) 合钨 (II)。65℃ 下搅拌反应 4 小时, 在丙酮中沉淀出产物, 真空干燥后得到 1.5g (15%)。

实施例 175

向丁基降冰片烯 (8.41g, 56.1mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.59g, 6.21mmol) 的混合物中加入四苯基合硼酸钠 (0.4mg, 0.0013mmol)。用 32ml 甲苯稀释该混合物。将约 50 μ l 氯化 (烯丙基) 钨二聚体 (2.5M) 的甲苯溶液和 20 μ l 三环己基膦 (12.5mmol) 的甲苯溶液用甲苯稀释至总量约 1ml, 并加入到单体溶液中。混合物加热到 65℃ 4 小时。所得混合物倒入丙酮, 未沉淀出聚合物。

实施例 176

制备氯化 (烯丙基) 钨二聚体 (0.00623M) 和三环己基膦 (0.0125M) 的甲苯储液。将此溶液等分出 0.05ml 加入到丁基降冰片烯 (4.59g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.60mmol)、硅胶 (1.0g, 220℃ 下煅烧 24 小时后再在 600℃ 下煅烧 5 小时) 和四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol) 的混合物中。将

物料加热到 65℃ 45 分钟，然后斜升温至 150℃ 并保持 15 分钟。此后将物料冷却到室温。得到很硬的带有悬浮氧化硅颗粒的圆盘状聚合物。

实施例 177

制备氯化(烯丙基)钪二聚体(0.00623M)和三环己基膦(0.0125M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.05ml 加入到丁基降冰片烯(4.59g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.60mmol)、硅胶(0.3g, 220℃ 下煅烧 24 小时后再在 600℃ 下煅烧 5 小时)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)的混合物中。将物料加热到 65℃ 45 分钟，然后斜升温至 150℃ 并保持 15 分钟。此后将物料冷却到室温。得到很硬的带有悬浮氧化硅颗粒的圆盘状聚合物。

实施例 178

制备氯化(烯丙基)钪二聚体(0.00623M)和三环己基膦(0.0125M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.05ml 加入到丁基降冰片烯(4.59g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.60mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)的混合物中。将物料置于 150℃ 的浴中保持 30 分钟。此后将物料冷却到室温。得到很硬的圆盘状聚合物。

实施例 179

制备氯化(烯丙基)钪二聚体(0.00623M)和三环己基膦(0.0125M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.04ml 加入到丁基降冰片烯(9.18g, 61.2mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.82g, 3.2mmol)、硅胶(2.0g, 220℃ 下煅烧 24 小时后再在 600℃ 下煅烧 5 小时)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)的混合物中。将物料置于 150℃ 的浴中保持 30 分钟。此后将物料冷却到室温。得到很硬的带有悬浮氧化硅颗粒的圆盘状聚合物。

实施例 180

制备氯化(烯丙基)钪二聚体(0.00623M)和三环己基膦(0.0125M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.05ml 加入到己基降冰片烯(5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.60mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)的混合物中。将混合物置于室温下 1.5 小时后, 溶液变得相当粘。然后将此混合物倒到硅片上。采用从室温升到 170℃, 再到 200℃, 再到 225℃, 再到 265℃ 的斜升温方法将硅片加热到约 265℃。此后冷却硅片并浸在水中, 便于移出透明薄膜。由薄膜拉伸试验(ASTM D1708-93)测得模量为 62500±18100psi, 断裂伸长率为 55±21%。¹H NMR 测量方法未检测出单体或甲苯。

实施例 181

制备氯化(烯丙基)钪二聚体(0.00623M)和三环己基膦(0.0125M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.05ml 加入到癸基降冰片烯(7.16g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.60mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)的混合物中。将混合物置于室温下 1.5 小时后, 溶液变得微粘。然后将此混合物倒到硅片上。采用从室温升到 170℃, 再到 200℃, 再到 225℃, 再到 265℃ 的斜升温方法将硅片加热到约 265℃。此后冷却硅片并浸在水中, 便于移出透明薄膜。¹H NMR 测量方法未检测出单体或甲苯。

实施例 182

制备氯化(烯丙基)钪二聚体(0.00623M)和三环己基膦(0.0125M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.05ml 加入到癸基降冰片烯(7.16g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.60mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)的混合物中。将一部分此混合物倒到硅片上。将硅片加热到约 170℃并保持 15 分钟。此后冷却硅片并浸在水中, 便于移出透明薄膜。由拉伸试验(ASTM

D1708-93) 测得模量为 11600 ± 1950 psi, 断裂伸长率为 $185 \pm 11\%$ 。

将上述制成混合物的其余部分置于环境温度下 7 天, 混合物变得较粘, 但仍能流动。再在硅片上浇铸第二张膜并加热到上述同一温度。由薄膜拉伸试验 (ASTM D1708-93) 测得模量为 8700 ± 1040 psi, 断裂伸长率为 $158 \pm 24\%$ 。

实施例 183

制备氯化(烯丙基)钪二聚体(0.00623M)和三环己基膦(0.0125M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.05ml 加入到癸基降冰片烯(7.06g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.60mmol)、外, 反, 外-降冰片二烯二聚体(0.06g, 0.33mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)的混合物中。混合物放置约 1 小时后, 将其倒到硅片上, 将硅片加热到约 170℃并保持 30 分钟。此后冷却硅片并浸在水中, 便于移出透明薄膜。由薄膜拉伸试验 (ASTM D1708-93) 测得模量为 7600 ± 640 psi, 断裂伸长率为 $100 \pm 3\%$ 。

实施例 184

制备氯化(烯丙基)钪二聚体(0.00623M)和三环己基膦(0.0125M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.05ml 加入到癸基降冰片烯(7.06g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.60mmol)、Irgafos®168(0.06g, 0.33mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)的混合物中。将混合物放置于 2 小时后, 将其倒到硅片上。将硅片加热到约 170℃并保持 30 分钟。此后冷却硅片并浸在水中, 便于移出透明薄膜。

实施例 185

制备氯化(烯丙基)钪二聚体(0.00623M)和三环己基膦(0.0125M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.05ml 加入到癸基降冰片烯(6.80g, 29.1mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.39g, 1.60mmol)、外,

反,外-降冰片二烯二聚体(0.59g, 3.2mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)的混合物中。混合物倒到硅片上,形成薄层溶液膜。然后将混合物加热到约170℃并保持30分钟。此后冷却硅片并浸在水中,便于移出透明薄膜。由薄膜拉伸试验(ASTM D1708-93)测得模量为12400±2450psi,断裂伸长率为42±6%。

实施例 186

制备氯化(烯丙基)钪二聚体(0.00623M)和三环己基膦(0.0125M)的甲苯储液。将此溶液等分出0.05ml加入到癸基降冰片烯(5.73g, 24.5mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.37g, 1.45mmol)、外,反,外-降冰片二烯二聚体(0.18g, 6.41mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)的混合物中。混合物倒到硅片上,形成薄层溶液膜。然后将混合物加热到约170℃并保持30分钟。此后冷却硅片并浸在水中,便于移出透明薄膜。由薄膜拉伸试验(ASTM D1708-93)测得模量为43700psi,断裂伸长率11%。

实施例 187

将等分出的0.05ml三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钪(0.00623M甲苯溶液)储液加入到己基降冰片烯(5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.60mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.0016mmol)的混合物中。混合物倒到硅片上,形成薄层溶液膜。然后将混合物加热到约270℃15分钟。此后冷却硅片并浸在水中,便于移出透明薄膜。由薄膜拉伸试验(ASTM D1708-93)测得模量为62000±3400psi,断裂伸长率为68±7%。薄膜动态热重分析试验(10℃/分钟,从35到460℃)表明350℃下的重量损失可忽略不计(1.0%)。

实施例 188

制备氯化(烯丙基)钪二聚体(0.00623M)和三环己基膦(0.0125M)

的甲苯储液。将此溶液等分出 0.05ml 加入到含 6% (重) 钛酸钡 (Cabot) 的癸基降冰片烯 (7.16g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.60mmol)、和四 (五氟苯基) 合硼酸锂 $\cdot$ 2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol) 的混合物中。将该混合物倒到硅片上, 加热硅片到约 170℃ 并保持 30 分钟。此后冷却硅片并浸在水中, 便于移出含悬浮钛酸钡颗粒的透明薄膜。。

实施例 189

重复上一实验, 不同之处是用 6% 的铌酸铅镁-钛酸铅 (从 Tam Ceramics 公司得到的 TAMTRON®Y5V183U) 代替钛酸钡。得到一不透明的米色薄膜。

实施例 190

将四 (二 (3,5-三氟甲基) 苯基) 合硼酸二甲基苯铵 (0.002g, 0.0016ml) 加入到 5.44g (30.6mmol)。向此混合物内加入约 0.05ml 的 0.00623M (烯丙基) $\cdot$ (三环己基膦) $\cdot$ (甲基) 合钼甲苯溶液。此混合物倒到硅片上, 加热到约 170℃ 15 分钟。回收薄膜。

实施例 191

制备三氟乙酸 (烯丙基) $\cdot$ (三环己基膦) 合钼 (0.00623M) 的甲苯储液。将此溶液等分出 0.05ml 加入到含 40% (重) 铌酸铅镁 (从 Tam Ceramics 公司得到的 TAMTRON®Y5V183U) 的癸基降冰片烯 (7.16g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.60mmol) 和四 (五氟苯基) 合硼酸锂 $\cdot$ 2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol) 的混合物中。将此混合物倒到硅片上。加热混合物到约 180℃ 并保持 30 分钟。冷却后回收得到含铌酸铅镁的薄膜。

实施例 192

将四 (五氟苯基) 合硼酸锂 $\cdot$ 2.5Et₂O (1.4mg, 0.0016mmol) 加

入到己基降冰片烯 (5.44g, 30.6mmol) 中。向此混合物加入约 0.05ml 的 0.00623M 三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钼甲苯溶液。此混合物倒到硅片上, 加热到约 270℃ 30 分钟。回收得到透明薄膜。

实施例 193

制备三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钼 (0.00623M) 的甲苯储液。将此溶液等分出 0.1ml 加入到含 40% (重) 钛酸钡 (Cabot) 的癸基降冰片烯 (7.16g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.60mmol) 和四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (2.8mg, 0.0032mmol) 的混合物中。将此混合物倒到硅片上。加热混合物到约 170℃ 并保持 30 分钟。冷却后回收得到含钛酸钡的薄膜。

实施例 194

制备三氟甲磺酸 {2-[(二甲氨基)甲基]苯基-C, N-} · (三环己基膦) 合钼的甲苯储液。将此溶液等分出 0.75ml 加入到己基降冰片烯 (5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.60mmol) 和四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (2.1mg, 0.0025mmol) 的混合物中。混合物倒到硅片上。将混合物加热到约 270℃。冷却后回收薄膜。

实施例 195

制备三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钼 (0.00623M) 的甲苯储液。将此溶液等分出 0.1ml 加入到己基降冰片烯 (5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.60mmol) 和四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (2.8mg, 0.0032mmol) 的混合物中。将此混合物倒到硅片上。加热混合物到约 170℃ 并保持 30 分钟。冷却后回收薄膜。

实施例 196

制备三氟乙酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钯（0.00623M）的甲苯储液。将此溶液等分出 0.1ml 加入到己基降冰片烯（4.58g, 25.7mmol）、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（1.65g, 6.45mmol）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.8mg, 0.0032mmol）的混合物中。将此混合物倒到硅片上。加热混合物到约 270℃并保持 15 分钟。冷却后回收薄膜。

实施例 197

制备三氟乙酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钯（0.00623M）的甲苯储液。将此溶液等分出 0.1ml 加入到己基降冰片烯（5.44g, 30.6mmol）、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.41g, 1.60mmol）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.8mg, 0.0032mmol）的混合物中。将此混合物倒到硅片上。加热混合物到约 270℃并保持 15 分钟。冷却后回收薄膜。

实施例 198

约 0.18ml（烯丙基）·（三环己基膦）·（甲基）合钯的氕苯溶液（0.0072M）、四（五氟苯基）合硼酸 N,N-二甲基苯铵（0.014ml）和乙醚（0.0072ml）加入到用空气鼓泡搅动的己基降冰片烯（5.44g, 30.6mmol）、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.41g, 1.6mmol）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.8mg, 0.0032mmol）的混合物中。然后将此混合物倒到硅片上。加热混合物到约 170℃并保持 30 分钟。冷却后回收薄膜。

实施例 199

制备氯化（烯丙基）·（三环己基膦）合钯（0.00623M）的甲苯储液。将此溶液等分出 0.2ml 加入到用空气鼓泡搅动的己基降冰片烯（5.44g, 30.6mmol）、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.41g, 1.60mmol）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.2mg, 0.0026mmol）的混合

物中。将此混合物倒到硅片上。加热混合物到约 270℃ 并保持 15 分钟。冷却后回收薄膜。薄膜动态热重分析试验 (10℃/分钟, 从 35 到 460℃) 表明 350℃ 下的重量损失可忽略不计 (2.0%)。

实施例 200

制备氯化(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.00623M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.1ml 加入到用空气鼓泡搅动的己基降冰片烯(5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.60mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.1mg, 0.0013mmol)的混合物中。将此混合物加热到约 170℃ 并保持 4 小时。冷却后回收得到硬的圆盘状聚合物。

实施例 201

制备三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.00623M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.2ml 加入到用空气鼓泡搅动的己基降冰片烯(5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.60mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(2.2mg, 0.0026mmol)的混合物中。将此混合物倒到硅片上。加热混合物到约 270℃ 并保持 15 分钟。冷却后回收得到厚度约 20mil 的薄膜。薄膜动态热重分析试验(10℃/分钟, 从 35 到 460℃)表明 350℃ 下的重量损失可忽略不计(0.9%)。

实施例 202

制备三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.00623M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.1ml 加入到用空气鼓泡搅动的己基降冰片烯(5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.60mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.1mg, 0.0013mmol)的混合物中。将此混合物加热到约 170℃ 并保持 4 小时。冷却后回收得到硬的圆盘状聚合物。

实施例 203

制备三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼(0.00623M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.5ml 加入到用空气鼓泡搅动的己基降冰片烯(5.44g, 30.6mmol)、5-缩水甘油基乙醚-2-降冰片烯(0.24g, 1.60mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(5.6mg, 0.0067mmol)的混合物中。将此混合物倒到硅片上。加热混合物到约 270℃并保持 15 分钟。冷却后回收薄膜。

实施例 204

制备三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼(0.00623M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.5ml 加入到用空气鼓泡搅动的己基降冰片烯(4.58g, 25.7mmol)、5-缩水甘油基乙醚-2-降冰片烯(0.97g, 6.4mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(5.6mg, 0.0067mmol)的混合物中。将此混合物倒到硅片上。加热混合物到约 270℃并保持 15 分钟。冷却后回收薄膜。

实施例 205

制备三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼(0.00623M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.83ml 加入到己基降冰片烯(10.9g, 61.1mmol)和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.82g, 3.2mmol)的混合物中, 向另一小瓶内加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(9.0mg, 0.011mmol)、己基降冰片烯(10.9g, 61.1mmol)和 5-缩水甘油基乙醚降冰片烯(0.82g, 3.2mmol)。每一混合物均采用空气鼓泡搅动。从两个小瓶中各取出等体积溶液进行混合, 然后空气中倒到硅片上。加热混合物到约 170℃并保持 15 分钟。得到透明薄膜。薄膜动态热重分析试验(10℃/分钟, 从 35 到 460℃)表明 350℃下的重量损失可忽略不计(0.9%)。然后将瓶子放在空气中置于环境温度下。3 天后用同样方式再浇铸溶液一次, 得到透明薄膜。薄膜动态热重分析试验(10

℃/分钟, 从 35 到 460℃) 表明 350℃ 下的重量损失可忽略不计 (2.0%)。再次将瓶子放在空气中置于环境温度下。4 天后用同样方式再浇铸溶液一次, 得到透明薄膜。薄膜动态热重分析试验 (10℃/分钟, 从 35 到 460℃) 表明 350℃ 下的重量损失可忽略不计 (2.7%)。

实施例 206

制备三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(0.00623M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.0.10ml 加入到已用 1 号红分散体饱和的己基降冰片烯(10.9g, 61.1mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.82g, 3.2mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(2.2mg, 0.0026mmol)的混合物中。然后将此混合物用 0.2 μm 过滤器过滤, 空气中倒到硅片上。加热混合物到约 170℃ 并保持 15 分钟。得到着色的透明薄膜。

实施例 207

制备三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(0.00623M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.0.10ml 加入到已用 1 号橙分散体饱和的己基降冰片烯(10.9g, 61.1mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.82g, 3.2mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(2.2mg, 0.0026mmol)的混合物中。然后将此混合物用 0.2 μm 过滤器过滤, 空气中倒到硅片上。加热混合物到约 170℃ 并保持 15 分钟。得到着色的透明薄膜。

实施例 208

制备三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(0.00623M)的甲苯储液。将此溶液等分出 0.0.10ml 加入到已用 14 号蓝分散体饱和的己基降冰片烯(10.9g, 61.1mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.82g, 3.2mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(2.2mg, 0.0026mmol)的混合物中。然后将此混合物用 0.2 μm 过滤器过滤, 空

气中倒到硅片上。加热混合物到约 170℃ 并保持 15 分钟。得到着色的透明薄膜。

实施例 209

制备三氟乙酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钨（0.00623M）的甲苯储液。将此溶液等分出 0.0.10ml 加入到已用 7 号黄分散体饱和的己基降冰片烯（10.9g, 61.1mmol）、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.82g, 3.2mmol）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.2mg, 0.0026mmol）的混合物中。然后将此混合物用 0.2 μm 过滤器过滤，空气中倒到硅片上。加热混合物到约 170℃ 并保持 15 分钟。得到着色的透明薄膜。

实施例 210

制备三氟乙酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钨（0.00623M）的甲苯储液。将此溶液等分出 0.0.10ml 加入到已用 Copper naphthalocyanine 染料饱和的己基降冰片烯（10.9g, 61.1mmol）、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.82g, 3.2mmol）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.2mg, 0.0026mmol）的混合物中。然后将此混合物用 0.2 μm 过滤器过滤，空气中倒到硅片上。加热混合物到约 170℃ 并保持 15 分钟。得到着色的透明薄膜。

实施例 211

制备三氟乙酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钨（0.00623M）的甲苯储液。将此溶液等分出 0.2ml 加入到己基降冰片烯（5.44g, 30.6mmol）、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.41g, 1.6mmol）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.2mg, 0.0026mmol）以及 5%（重）Kraton®G1652 的混合物中。然后将此混合物于空气中倒到硅片上。加热混合物到约 170℃ 并保持 15 分钟。冷却后回收得到略微不透明的薄膜。

实施例 212

制备三氟乙酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钨（0.00623M）的甲苯储液。将此溶液等分出 0.2ml 加入到己基降冰片烯（5.44g, 30.6mmol）、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.41g, 1.6mmol）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.2mg, 0.0026mmol）以及 10%（重）Kraton®G1652 的混合物中。然后将此混合物于空气中倒到硅片上。加热混合物到约 170℃并保持 15 分钟。冷却后回收得到明显不透明的薄膜。

实施例 213

制备三氟乙酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钨（0.00623M）的甲苯储液。将此溶液等分出 0.2ml 加入到己基降冰片烯（5.44g, 30.6mmol）、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.41g, 1.6mmol）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.2mg, 0.0026mmol）以及 2%（重）Kraton®G1101 的混合物中。然后将此混合物于空气中倒到硅片上。加热混合物到约 170℃并保持 15 分钟。冷却后回收得到不透明的薄膜。

实施例 214

制备三氟乙酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钨（0.00623M）的甲苯储液。将此溶液等分出 0.2ml 加入到己基降冰片烯（5.44g, 30.6mmol）、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（0.41g, 1.6mmol）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.2mg, 0.0026mmol）以及 2%（重）Kraton®G1726 的混合物中。然后将此混合物于空气中倒到硅片上。加热混合物到约 170℃并保持 15 分钟。冷却后回收得到略微不透明的薄膜。

实施例 215

向降冰片烯（4.84g, 51.5mmol）和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片

烯(3.30g, 12.9mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(2.8mg, 0.0032mmol)。向此混合物中加入三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.10ml的0.0062M甲苯溶液)。将该混合物室温放置到变粘。空气中倒到硅片上。将硅片经20分钟时间斜升温至170℃并保持该温度15分钟。冷却后回收薄膜。

实施例 216

空气中,将四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(3.3mg, 0.0038mmol)溶于5.5g乙基降冰片烯(45mmol)和0.61g 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(2.4mmol)中。向此混合物中加入三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.30ml的0.0062M甲苯溶液)。混合物于空气中浇铸到硅片上,加热到约170℃并保持20分钟。得到透明薄膜。

实施例 217

制备三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.00623M)的甲苯储液。称重四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(5.6mg, 0.0064mmol)放入小瓶内。此瓶为一个接触空气的敞口瓶,将5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(8.26g, 32.2mmol)加入瓶内。然后将0.52ml钨储液加入到含锂盐和单体的瓶内。搅拌下,加热此溶液到46℃,同时加入铈酸铅镁-钛酸铅(6.56g,从Tam Ceramics公司得到的TAMTRON®Y5V183U)。于70℃下加热混合物并以300rpm搅拌7.5分钟。然后将物料倒到已涂覆8000Å厚铝金属层的氧化硅片上。加热此硅片到约170℃并保持15分钟。在水中将硅片淬火。尽管铝从硅片上剥落下来,但薄膜仍粘在铝膜上,表明聚合物与铝金属有很好的粘结性。

膜的介电常数在1MHz到1.1GHz频率范围平均为5,在同一频率范围的损耗角正切平均为0.016。

实施例 218

制备三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.00623M)的

甲苯储液。称重四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（0.0089g）放入小瓶内。此瓶为一个接触空气的敞口瓶，将5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（10.18g, 39.7mmol）加入瓶内。然后将0.15ml钼储液加入到含锂盐和单体的瓶内。搅拌（100-500rpm）下，加热此溶液到52℃，同时加入铌酸铝镁-钛酸铅（24.43g, 从Tam Ceramics公司得到的TAMTRON®Y5V183U）。52℃下8分钟后，3分钟时间内将溶液斜升温到70℃。

静置4.5分钟后，然后将物料倒到位于的4英寸氧化硅片顶部的涂覆有8000Å厚铝金属层（经蒸发法涂覆的铝）的3英寸直径的环中。4分钟时间内，将此硅片从70℃斜升温到170℃。从加热板上移走硅片的环并在水中淬火。因置于微热水中使膜收缩，铝从硅片上剥落下来，但铝仍粘在薄膜上，这表明铝对所制膜的粘结性要好于对硅片顶部的二氧化硅薄层（8000Å）的粘结性。

膜的介电常数在1MHz到1.1GHz频率范围平均为9.8，在同一频率范围的损耗角正切平均为0.023。

实施例 219

制备三氟乙酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钼（0.0249M）的二氯乙烷储液。称重四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（0.011g）放入小瓶内。此瓶为一个接触空气的敞口瓶，将5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯（8.24g, 32.2mmol）加入瓶内。约0.26ml催化剂储液加入到上述混合物中。90℃下，将混合物搅拌1分钟，然后加入铌酸铝镁-钛酸铅（32.96g, 从Tam Ceramics公司得到的TAMTRON®Y5V183U）。混合物于90℃下继续搅拌10分钟。然后将混合物倒到聚酰亚胺膜上，加热到90℃15分钟，再加热到180℃30分钟。得到复合膜。

膜的介电常数在1MHz到1.1GHz频率范围平均为15.8，在同一频率范围的损耗角正切平均为0.016。

实施例 220

制备三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼(0.0249M)的二氯乙烷储液。称重四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(0.011g)放入小瓶内。此瓶为一个接触空气的敞口瓶,将5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(8.24g, 32.2mmol)加入瓶内。约0.26ml催化剂储液加入到上述混合物中。90℃下,将混合物搅拌1分钟,然后加入铈酸铅镁-钛酸铅(24.72g,从Tam Ceramics公司得到的TAMTRON®Y5V183U)。混合物于90℃下继续搅拌10分钟。然后将混合物倒到聚酰亚胺膜上,加热到90℃15分钟,再加热到180℃30分钟。得到复合膜。

膜的介电常数在1MHz到1.1GHz频率范围平均为10.8,在同一频率范围的损耗角正切平均为0.014。

实施例 221

在空气中,将己基降冰片烯(10.88g, 61.1mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.82g, 3.2mmol)和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.1mg, 0.0013mmol)合并起来。约0.51ml的0.0125M三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼(0.0064mmol)甲苯溶液加入到单体混合物中。接着,强力搅拌条件下加入35.1g铈酸铅镁-钛酸铅(24.72g,从Tam Ceramics公司得到的TAMTRON®Y5V183U)。混合物加热到90℃约10分钟。所得混合物倒到硅片上后,加热到90℃15分钟,再加热到180℃30分钟。得到复合膜。

膜的介电常数在1MHz到1.1GHz频率范围平均为6.8,在同一频率范围的损耗角正切平均为0.002。

实施例 222

在Siebtechnik往复式磨床中将铈酸铅镁-钛酸铅(24.72g,从Tam Ceramics公司得到的TAMTRON® Y5V183U)碾磨1分钟。将5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(8.24g, 32.2mmol)、四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(0.011g, 0.013mmol)和三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼(0.0064mmol)的溶液加入到铈酸铅镁-钛酸铅中。混合

物继续碾磨 3 分钟。得到的滑润膏体用一个定位 20mil 的刮胶刀涂覆于玻璃板上。玻璃板置于真空条件下加热到 250℃，历时 75 分钟，然后保持此温度 1 小时。真空条件下冷却玻璃板过夜，得到具有平滑表面的复合薄膜。检查薄膜横断面，表明是均匀分散的复合膜。

实施例 223

在空气中，将己基降冰片烯（5.44g, 30.6mmol）、5-三乙氧基甲基硅烷基降冰片烯（0.41g, 1.60mmol）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.8mg, 0.0032mmol）混合起来。向此混合物中加入二氯甲烷储液（0.0249M）形式的三氟乙酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钨（0.0064mmol）。得到的混合物加热到 70℃ 约 10 分钟直到观察到溶液明显变稠。将混合物倒到玻璃板上并用刮刀涂抹。玻璃板置于烘箱中，并缓慢斜升温到 140℃，保持此温度 1 小时。冷却后，用冷水将薄膜从玻璃板移开。得到测定厚度约 7mil 的透明膜。膜的厚度可通过改变刮刀的定位进行调节。

实施例 224

在空气中，将己基降冰片烯（5.44g, 30.6mmol）、5-三乙氧基甲基硅烷基降冰片烯（0.41g, 1.60mmol）、二乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷（0.31g, Gelest DMS-V05）和四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（2.8mg, 0.0032mmol）混合起来。向此混合物中加入 0.10ml 的 0.0062M 三氟乙酸（烯丙基）·（三环己基膦）合钨（0.0064mmol）甲苯溶液。将此混合物倒到硅片上并加热到 70℃ 15 分钟，再加热到 170℃ 15 分钟。回收得到透明膜。

实施例 225

按上一实施例进行实验，不同处是采用不同的聚二甲基硅氧烷。
a. 采用二乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷（0.31g, Gelest DMS-V22 Mn=9400），回收得到一个非常不透明，几乎是白色的膜。

- b. 采用二乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷 (0.31g, Gelest DMS-V00 Mn=186), 回收得到一个透明膜。
- c. 采用二甲基封端的聚二甲基硅氧烷 (0.31g, Gelest DMS-T05 Mn=770), 回收得到一个透明膜。
- d. 采用二乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷 (0.31g, Gelest PDV-1625 Mn=9500), 回收得到一个不透明膜。
- e. 采用二乙烯基封端的聚二甲基一甲基一乙烯基硅氧烷 (0.31g, Gelest VMM-010), 回收得到一个不透明膜。

实施例 226

- a. 在空气中, 将己基降冰片烯 (5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲基硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.60mmol)、二乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷 (0.31g, Gelest DMS-V22 Mn=9400) 和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.8mg, 0.0032mmol) 混合起来。向此混合物中加入 0.10ml 的 0.0062M 三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯 (0.0062mmol) 二氯甲烷溶液。将此混合物加热到 80℃ 约 10 分钟, 混合物变得有点粘。将混合物倒到玻璃板上并用定位 14mil 的刮刀涂覆。玻璃板置于真空条件下加热到 90℃, 保持此温度 30 分钟。再加热到 170℃ 并保持 15 分钟。回收得到不透明膜。
- b. 在空气中, 将己基降冰片烯 (5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲基硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.60mmol)、二乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷 (0.31g, Gelest DMS-V00 Mn=186) 和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.8mg, 0.0032mmol) 混合起来。向此混合物中加入 0.10ml 的 0.0062M 三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯 (0.0064mmol) 二氯甲烷溶液。将此混合物加热到 80℃ 约 10 分钟, 混合物变得有点粘。将混合物倒到玻璃板上并用定位 14mil 的刮刀涂覆。玻璃板置于真空条件下加热到 90℃, 保持此温度 30 分钟。再加热到 170℃ 并保持 15 分钟。回收得到透明膜。

实施例 227

在空气中, 将己基降冰片烯 (5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.60mmol)、四环十二碳二烯 (0.27g)、Irganox[®]1076 (0.03g)、二乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷 (0.31g, Gelest DMS-V00 Mn=186) 和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (5.6mg, 0.0064mmol) 混合起来。将混合物进行简单超声波处理, 以帮助抗氧剂溶解。向此混合物中加入 0.54ml 的 0.0025M 三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯 (0.0014mmol) 二氯甲烷溶液。将此混合物加热到 80℃ 约 5 分钟, 混合物变得有点粘。将混合物倒到玻璃板上并用定位 16mil 的刮刀涂覆。玻璃板置于真空条件下加热到 70℃, 保持此温度 20 分钟。再加热到 150℃ 并保持 10 分钟。回收得到透明膜。

实施例 228

在空气中, 将己基降冰片烯 (5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.60mmol)、四(3,5-二(三氟甲基)苯基)合硼酸钠 (2.9mg, 0.0032mmol) 混合起来。向此混合物中加入 0.10ml 的 0.0062M 三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯 (0.0064mmol) 甲苯溶液。将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。回收得到透明膜。

实施例 229

A. 在一个清洁等级 1000 的房间内, 空气中将己基降冰片烯 (5.44g, 30.6mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.60mmol)、四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.5mg, 0.0016mmol) 和 0.10ml 的 0.0031M 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯 (0.0031mmol) 甲苯溶液混合起来。然后将混合物经一个 0.2μ 的 Teflon[®]玻璃料过滤, 用注射器放入清洁试管。将试管加热到 90℃ 保持 30 分钟, 然后斜升温至 170℃, 保持 1 小时。冷却试管, 切掉聚合物圆柱体两端, 用 #4000 砂纸抛光, 得到长 5cm 的完全透明圆柱体。

B. 重复上一实验, 不同处是助催化剂和催化剂的用量如下所述:
四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.9mg, 0.0011mmol) 和 0.07ml 的 0.0031M 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(0.0022mmol) 甲苯溶液。冷却试管, 切掉聚合物圆柱体两端, 用#4000 砂纸抛光, 得到长 5cm 的完全透明圆柱体。

实施例 230

己基降冰片烯(5.90g, 39mmol) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.53g, 2.1mmol) 与另一瓶中的四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.9mg, 0.0011mmol) 合并。将 67 μ l 的三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(0.0021mmol) 甲苯溶液加入瓶内。将瓶加热到 270 °C 15 分钟, 得到聚合物硬塞。

实施例 231

空气中, 将己基降冰片烯(5.90g) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.9mg, 0.0011mmol) 在瓶内合并。向此混合物加入 0.031M 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(0.00022mmol) 甲苯溶液。将瓶加热到 90 °C 30 分钟, 再加热到 230 °C 30 分钟。得到澄清的聚合物圆棒。

实施例 232

空气中, 将己基降冰片烯(5.90g) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.7mg, 0.0008mmol) 在瓶内合并。向此混合物加入 0.0031M 三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(0.00016mmol) 甲苯溶液。将瓶加热到 90 °C 30 分钟, 再加热到 230 °C 30 分钟。得到澄清的聚合物圆棒。

实施例 233

空气中, 将己基降冰片烯(5.90g) 和 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片

烯 (0.41g) 与四 (五氟苯基) 合硼酸锂 $\cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ (0.6mg, 0.0006mmol) 在瓶内合并。向此混合物加入 0.0031M 三氟甲磺酸 (烯丙基) $\cdot$ (三环己基膦) 合钨 (0.00013mmol) 甲苯溶液。将瓶加热到 90℃ 30 分钟, 再加热到 230℃ 30 分钟。得到澄清的聚合物圆棒。

实施例 234

将己基降冰片烯 (4.3g, 24mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和 5-降冰片烯羧酸乙酯 (1.07g, 6.4mmol) 与四 (五氟苯基) 合硼酸锂 $\cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ (1.1mg, 0.0013mmol) 在瓶内合并。向此混合物加入 0.013M 三氟甲磺酸 (烯丙基) $\cdot$ (三环己基膦) 合钨 (0.00064mmol) 甲苯溶液。将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 180℃ 30 分钟。得到的膜经 TGA (10℃/分钟) 测定 350℃ 的失重仅为 2.7%。

实施例 235

将三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (8.24g, 32mmol) 与四 (五氟苯基) 合硼酸锂 $\cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ (11mg, 0.013mmol) 在瓶内合并。向此混合物加入 0.013M 三氟乙酸 (烯丙基) $\cdot$ (三环己基膦) 合钨 (0.0064mmol) 甲苯溶液。将此混合物倒到聚酰亚胺膜上, 加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 180℃ 30 分钟。得到的膜经 TGA (10℃/分钟) 测定 350℃ 的失重仅为 7.2%。

实施例 236

将己基降冰片烯 (5.16g, 29mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和 5-降冰片烯甲醇苄基醚 (0.34g, 1.6mmol) 与四 (五氟苯基) 合硼酸锂 $\cdot 2.5\text{Et}_2\text{O}$ (14mg, 0.016mmol) 在瓶内合并在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸 (烯丙基) $\cdot$ (三环己基膦) 合钨 (0.00032mmol, 0.13ml 的 0.025M 二氯甲烷溶液)。将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。得到透

明膜。

实施例 237

将己基降冰片烯 (5.16g, 29mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和苯基降冰片烯 (0.27g, 1.6mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (14mg, 0.016mmol) 并在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.00032mmol, 0.13ml 的 0.025M 二氯甲烷溶液)。将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。得到膜。

实施例 238

将己基降冰片烯 (5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和 Trilene®CP30 (Uniroryal 化学公司) (0.31g) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.8mg, 0.00032mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.00064mmol, 26 μl 的 0.025M 二氯甲烷溶液)。将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。得到不透明膜。

实施例 239

将己基降冰片烯 (5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和 Trilene®CP40 (Uniroryal 化学公司) (0.31g) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.8mg, 0.00032mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.00064mmol, 26 μl 的 0.025M 二氯甲烷溶液)。将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。得到不透明膜。

实施例 240

将己基降冰片烯 (5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和 Trilene[®]CP50 (Uniroryal 化学公司) (0.31g) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.8mg, 0.00032mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼 (0.00064mmol, 26 μl 的 0.025M 二氯甲烷溶液)。将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。得到不透明膜。

实施例 241

将己基降冰片烯 (5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和 Vistanex[®]LM-H-LC (Exxon 公司) (0.12g) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.8mg, 0.00032mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼 (0.00064mmol, 50 μl 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。得到一澄清膜。

实施例 242

将己基降冰片烯 (5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和 Vistanex[®]LM-MH (Exxon 公司) (0.12g) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.8mg, 0.00032mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钼 (0.00064mmol, 50 μl 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。得到一澄清膜。

实施例 243

将己基降冰片烯 (5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和 Vistanex[®]MML-100 (Exxon 公司) (0.12g) 与

四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.8mg, 0.00032mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.00064mmol, 50 μl 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。得到云雾状膜。

实施例 244

将己基降冰片烯(5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.6mmol)和 Vistanex[®]MML-140 (Exxon 公司)(0.12g)与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.8mg, 0.00032mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.00064mmol, 50 μl 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。得到云雾状膜。

实施例 245

将己基降冰片烯(5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.6mmol)、四环十二碳二烯(0.27g, 1.7mmol)和 Vistanex[®]LM-H-LC (Exxon 公司)(0.12g)与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (5.6mg, 0.00064mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.00013mmol, 0.1ml 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。将此混合物室温下空气中静置约 30 分钟, 使粘度变稠。然后将混合物倒到玻璃板上并用刮刀推成膜。玻璃板置于 65℃ 烘箱中 30 分钟。再在微减压条件下烘箱内加热到 120℃ 30 分钟。回收得到澄清膜。采用 ASTM D1938-94 方法, 测得 0.18mm 厚的膜的平均撕裂强度为 29.4g。

实施例 246

将己基降冰片烯(5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯

(0.41g, 1.6mmol)、四环十二碳二烯(0.27g, 1.7mmol)和 Vistanex[®]LM-MH (Exxon 公司)(0.12g)与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(5.6mg, 0.00064mmol)混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.00013mmol, 0.1ml 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。将此混合物室温下空气中静置约 30 分钟, 使粘度变稠。然后将混合物倒到玻璃板上并用刮刀推成膜。玻璃板置于 65℃烘箱中 30 分钟。再在微减压条件下烘箱内加热到 120℃ 30 分钟。回收得到澄清膜。采用 ASTM D1938-94 方法, 测得 0.16mm 厚的膜的平均撕裂强度为 21.6g。

实施例 247

将己基降冰片烯(5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.6mmol)、四环十二碳二烯(0.27g, 1.7mmol)和 Vistanex[®]LM-H-LC (Exxon 公司)(0.24g)与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(5.6mg, 0.00064mmol)混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.00013mmol, 0.1ml 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。将此混合物倒到硅片上并加热到 80℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。得到澄清膜。

实施例 248

将己基降冰片烯(5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.41g, 1.6mmol)、四环十二碳二烯(0.27g, 1.7mmol)和 Vistanex[®]LM-MH (Exxon 公司)(0.24g)与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(5.6mg, 0.00064mmol)混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.00013mmol, 0.1ml 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。将此混合物倒到硅片上并加热到 80℃ 15 分钟, 再加热到 170℃ 15 分钟。得到澄清膜。

实施例 249

将己基降冰片烯 (5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和 Vistanex[®]LM-MH (Exxon 公司) (0.12g) 与四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (5.6mg, 0.00064mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钨 (0.00013mmol, 0.1ml 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。将此混合物室温下空气中静置约 30 分钟, 使粘度变稠。然后将混合物倒到玻璃板上并用刮刀推成膜。玻璃板置于 65℃ 烘箱中 30 分钟。再在微减压条件下烘箱内加热到 120℃ 30 分钟。回收得到透明膜。采用 ASTM D1938-94 方法, 测得 0.15mm 厚的膜的平均撕裂强度为 31.9g。

实施例 250

将己基降冰片烯 (5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和 Vistanex[®]LM-H-LC (Exxon 公司) (0.12g) 与四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (5.6mg, 0.00064mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钨 (0.00013mmol, 0.1ml 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。将此混合物室温下空气中静置约 30 分钟, 使粘度变稠。然后将混合物倒到玻璃板上并用刮刀推成膜。玻璃板置于 65℃ 烘箱中 30 分钟。再在微减压条件下烘箱内加热到 120℃ 30 分钟。得到澄清膜。采用 ASTM D1938-94 方法, 测得 0.11mm 厚的膜的平均撕裂强度为 20.5g。膜在 350℃ 下的失重为 1.6%。

实施例 251

将己基降冰片烯 (5.44g, 31mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.41g, 1.6mmol) 和 Vistanex[®]LM-MS-LC (Exxon 公司) (0.12g) 与四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (5.6mg, 0.00064mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钨 (0.00013mmol, 0.1ml 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。将此混合物室温下空气中静置约 30 分钟, 使粘度变稠。然后将混合物倒到玻璃板

上并用刮刀推成膜。玻璃板置于 65℃ 烘箱中 30 分钟。再在微减压条件下烘箱内加热到 120℃ 30 分钟。得到透明膜。采用 ASTM D1938-94 方法，测得 0.15mm 厚的膜的平均撕裂强度为 39.9g。

实施例 252

将己基降冰片烯 (5.44g, 31mmol) 和 5-降冰片烯甲醇 (0.20g, 1.6mmol)、与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (5.6mg, 0.00064mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.00013mmol, 0.1ml 的 0.013M 二氯甲烷溶液)。空气中将此混合物倒到硅片上并加热到 90℃ 15 分钟，再加热到 170℃ 15 分钟。得到澄清膜。

实施例 253

将己基降冰片烯、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯、5-降冰片烯甲醇苄基醚和四环十二碳烯分别按 85:5:5:5 的摩尔比与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O 混合在一起。将二茂铁加入到此混合物中直到达到饱和溶液。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨。最终的单体/催化剂/助催化剂的摩尔比为 25000:1:2。将此混合物倒到硅片上并聚合。得到一橙色片。

实施例 254

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 (28.1mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (3.3mmol)、降冰片二烯二聚体 (1.6mmol) 和三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (1.3×10^{-6} ml) 混合。组分 B 的制备方法是将四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (3.0mg, 3.4×10^{-6} ml) 溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (3.3mmol)，然后加入己基降冰片烯 (28.1mmol)、降冰片二烯二聚体 (1.6mmol)。将 6ml 组分 A 和 6ml 组分 B 分别抽进两个注射器内经 2 微米滤片过滤后合并到一起。合并后的混合物浇铸到 7"×9" 面积的玻璃上。混合物在 65℃ 下加热 30 分

钟，在 180℃ 下固化 1 小时，留下无气味的光学透明薄膜。

实施例 255

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 (39.3mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(4.6mmol)、四环十二碳烯(2.3mmol)、0.09gIrganox®1076 和三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (1.9×10^{-6} ml) 混合。通过将 0.26g 的 90:10 己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=360000$) 溶于组分 A 制备 3% (重) 掺混物。组分 B 的制备方法是將四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (4.7mg, 5.4×10^{-6} ml) 溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (4.6mmol)，然后加入己基降冰片烯 (39.3mmol)、四环十二碳烯 (2.3mmol) 和 0.09gIrganox®1076。通过将 0.26g 的 90:10 己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=360000$) 溶于组分 B 制备 3% (重) 掺混物。将 6ml 粘性组分 A 和 6ml 粘性组分 B 分别抽进两个注射器，然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到 7"×9" 面积的玻璃上。混合物在 65℃ 下加热 30 分钟，在 180℃ 下固化 1 小时，留下无气味的光学透明薄膜。薄膜 325℃ 的失重为 3.5%。

实施例 256

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 (39.3mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(4.6mmol)、四环十二碳烯(2.3mmol)、0.09gIrganox®1076 和三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (1.9×10^{-6} ml) 混合。通过将 0.43g 的 90:10 己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=360000$) 溶于组分 A 制备 5% (重) 掺混物。组分 B 的制备方法是將四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (4.7mg, 5.4×10^{-6} ml) 溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (4.6mmol)，然后加入己基降冰片烯 (39.3mmol)、四环十二碳烯 (2.3mmol) 和 0.09gIrganox®1076。通过将 0.43g 的 90:10 己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=360000$) 溶于组分 B 制备 5% (重) 掺混物。将 6ml 粘性组分 A

和 6ml 粘性组分 B 分别抽进两个注射器，然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到 7"×9" 面积的玻璃上。混合物在 65℃ 下加热 30 分钟，在 180℃ 下固化 1 小时，留下无气味的光学透明薄膜，有波纹状相分离区域。薄膜 325℃ 的失重为 5.6%。

实施例 257

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 (39.3mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (4.6mmol)、四环十二碳烯 (2.3mmol)、0.09g Irganox®1076 和三氟乙酸 (烯丙基)·(三环己基膦) 合钨 (1.9×10^{-6} ml) 混合。通过将 0.60g 的 90:10 己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=360000$) 溶于组分 A 制备 7% (重) 掺混物。组分 B 的制备方法是将四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (4.7mg, 5.4×10^{-6} ml) 溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (4.6mmol)，然后加入己基降冰片烯 (39.3mmol)、四环十二碳烯 (2.3mmol) 和 0.09g Irganox®1076。通过将 0.60g 的 90:10 己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=360000$) 溶于组分 B 制备 7% (重) 掺混物。将 6ml 粘性组分 A 和 6ml 粘性组分 B 分别抽进两个注射器，然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到 7"×9" 面积的玻璃上。混合物在 65℃ 下加热 30 分钟，在 180℃ 下固化 1 小时，留下无气味的光学透明薄膜，有波纹状相分离区域。

实施例 258

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 (39.3mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (4.6mmol)、四环十二碳烯 (2.3mmol)、0.09g Irganox®1076 和三氟乙酸 (烯丙基)·(三环己基膦) 合钨 (1.9×10^{-6} ml) 混合。通过将 0.85g 的 90:10 己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=270000$) 溶于组分 A 制备 10% (重) 掺混物。组分 B 的制备方法是将四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (4.7mg, 5.4×10^{-6} ml) 溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (4.6mmol)，然后加入己基降冰片烯

(39.3mmol)、四环十二碳烯(2.3mmol)和0.09gIrganox[®]1076。通过将0.85g的90:10己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物($M_w=270000$)溶于组分B制备5%(重)掺混物。将6ml粘性组分A和6ml粘性组分B分别抽进两个注射器,然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到7"×9"面积的玻璃上。混合物在65℃下加热30分钟,在180℃下固化1小时,留下无气味的光学透明薄膜,有波纹状相分离区域。薄膜325℃的失重为3.5%。

实施例 259

组分A的制备方法是将己基降冰片烯(39.3mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(4.6mmol)、四环十二碳烯(2.3mmol)、0.09gIrganox[®]1076和三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(1.9×10^{-6} ml)混合。通过将0.50g的90:10己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物($M_w=270000$)溶于组分A制备6%(重)掺混物。组分B的制备方法是将四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(4.7mg, 5.4×10^{-6} ml)溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(4.6mmol),然后加入己基降冰片烯(39.3mmol)、四环十二碳烯(2.3mmol)和0.09gIrganox[®]1076。通过将0.50g的90:10己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物($M_w=270000$)溶于组分B制备6%(重)掺混物。将6ml粘性组分A和6ml粘性组分B分别抽进两个注射器,然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到7"×9"面积的玻璃上。混合物在65℃下加热30分钟,在180℃下固化1小时,留下无气味的光学透明薄膜,有波纹状相分离区域。薄膜325℃的失重为2.7%。

实施例 260

组分A的制备方法是将己基降冰片烯(39.3mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(4.6mmol)、四环十二碳烯(2.3mmol)、0.09gIrganox[®]1076和三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(1.9×10^{-6} ml)混合。通过将0.26g的90:10己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共

聚物 ($M_w=270000$) 溶于组分 A 制备 3% (重) 掺混物。组分 B 的制备方法是将四 (五氟苯基) 合硼酸锂 $\cdot 2.5Et_2O$ ($4.7mg$, $5.4 \times 10^{-6}ml$) 溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 ($4.6mmol$), 然后加入己基降冰片烯 ($39.3mmol$)、四环十二碳烯 ($2.3mmol$) 和 $0.09g$ Irganox[®]1076。通过将 $0.26g$ 的 90:10 己基降冰片烯: 三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=270000$) 溶于组分 B 制备 3% (重) 掺混物。将 $6ml$ 粘性组分 A 和 $6ml$ 粘性组分 B 分别抽进两个注射器, 然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到 $7'' \times 9''$ 面积的玻璃上。混合物在 $65^\circ C$ 下加热 30 分钟, 在 $180^\circ C$ 下固化 1 小时, 留下无气味的光学透明薄膜, 有波纹状相分离区域。薄膜 $325^\circ C$ 的失重为 2.5%。

实施例 261

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 ($39.3mmol$)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 ($4.6mmol$)、四环十二碳烯 ($2.3mmol$)、 $0.09g$ Irganox[®]1076 和三氟乙酸 (烯丙基) $\cdot$ (三环己基膦) 合钼 ($1.9 \times 10^{-6}ml$) 混合。通过将 $1.18g$ 的 90:10 己基降冰片烯: 三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=208000$) 溶于组分 A 制备 12% (重) 掺混物。组分 B 的制备方法是将四 (五氟苯基) 合硼酸锂 $\cdot 2.5Et_2O$ ($4.7mg$, $5.4 \times 10^{-6}ml$) 溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 ($4.6mmol$), 然后加入己基降冰片烯 ($39.3mmol$)、四环十二碳烯 ($2.3mmol$) 和 $0.09g$ Irganox[®]1076。通过将 $1.18g$ 的 90:10 己基降冰片烯: 三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=208000$) 溶于组分 B 制备 12% (重) 掺混物。将 $6ml$ 粘性组分 A 和 $6ml$ 粘性组分 B 分别抽进两个注射器, 然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到 $7'' \times 9''$ 面积的玻璃上。混合物在 $65^\circ C$ 下加热 30 分钟, 在 $180^\circ C$ 下固化 1 小时, 留下无气味的光学透明薄膜, 有波纹状相分离区域。薄膜 $325^\circ C$ 的失重为 3.0%。

实施例 262

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 ($39.3mmol$)、三乙氧基甲硅

烷基降冰片烯(4.6mmol)、四环十二碳烯(2.3mmol)、0.09gIrganox®1076和三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(1.9×10^{-6} ml)混合。通过将0.75g的90:10己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物($M_w=208000$)溶于组分A制备8%(重)掺混物。组分B的制备方法是将四(五氟苯基)合硼酸锂· $2.5Et_2O$ (4.7mg, 5.4×10^{-6} ml)溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(4.6mmol),然后加入己基降冰片烯(39.3mmol)、四环十二碳烯(2.3mmol)和0.09gIrganox®1076。通过将0.75g的90:10己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物($M_w=208000$)溶于组分B制备8%(重)掺混物。将6ml粘性组分A和6ml粘性组分B分别抽进两个注射器,然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到7"×9"面积的玻璃上。混合物在65℃下加热30分钟,在180℃下固化1小时,留下无气味的光学透明薄膜,有波纹状相分离区域。薄膜325℃的失重为3.7%。

实施例 263

组分A的制备方法是将己基降冰片烯(39.3mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(4.6mmol)、四环十二碳烯(2.3mmol)、0.09gIrganox®1076和三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(1.9×10^{-6} ml)混合。通过将0.36g的90:10己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物($M_w=208000$)溶于组分A制备4%(重)掺混物。组分B的制备方法是将四(五氟苯基)合硼酸锂· $2.5Et_2O$ (4.7mg, 5.4×10^{-6} ml)溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(4.6mmol),然后加入己基降冰片烯(39.3mmol)、四环十二碳烯(2.3mmol)和0.09gIrganox®1076。通过将0.36g的90:10己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物($M_w=208000$)溶于组分B制备4%(重)掺混物。将6ml粘性组分A和6ml粘性组分B分别抽进两个注射器,然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到7"×9"面积的玻璃上。混合物在65℃下加热30分钟,在180℃下固化1小时,留下无气味的光学透明薄膜,有波纹状相分离区域。薄膜325℃的失重为3.7%。

实施例 264

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 (39.3mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (4.6mmol)、四环十二碳烯 (2.3mmol)、0.09gIrganox®1076 和三氟乙酸 (烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (1.9×10^{-6} ml) 混合。通过将 0.75g 的 90:10 己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=270000$) 溶于组分 A 制备 6% (重) 掺混物。组分 B 的制备方法是将四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (4.7mg, 5.4×10^{-6} ml) 溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (4.6mmol), 然后加入己基降冰片烯 (39.3mmol)、四环十二碳烯 (2.3mmol) 和 0.09gIrganox®1076。通过将 0.75g 的 90:10 己基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=270000$) 溶于组分 B 制备 6% (重) 掺混物。将 6ml 粘性组分 A 和 6ml 粘性组分 B 分别抽进两个注射器, 然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到 7"×9" 面积的玻璃上。混合物在 65℃ 下加热 30 分钟, 在 180℃ 下固化 1 小时, 留下无气味的光学透明薄膜, 有波纹状相分离区域。薄膜 325℃ 的失重为 1.7%。

实施例 265

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 (39.3mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (2.0mmol)、0.08gIrganox®1076 和三氟乙酸 (烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (3.3×10^{-6} ml) 混合。通过将 0.75g 的 95:5 丁基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=205000$) 溶于组分 A 制备 6% (重) 掺混物。组分 B 的制备方法是将四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (4.6mg, 5.3×10^{-6} ml) 溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (2.0mmol), 然后加入己基降冰片烯 (39.3mmol) 和 0.08gIrganox®1076。通过将 0.75g 的 95:5 丁基降冰片烯:三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=205000$) 溶于组分 B 制备 6% (重) 掺混物。将 6ml 粘性组分 A 和 6ml 粘性组分 B 分别抽进两个注射器, 然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到 7"×9" 面积的玻璃上。混合物在

65℃下加热 30 分钟，在 180℃下固化 1 小时，留下无气味的光学透明薄膜，未观察到波纹状相分离区域。

实施例 266

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 (28mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.5mmol) 和三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钨 (1.7×10^{-6} ml) 混合。通过将 0.33g 的 80:20 己基降冰片烯: 三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=170000$) 溶于组分 A 制备 6% (重) 掺混物。组分 B 的制备方法是将四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (3.0mg, 3.4×10^{-6} ml) 溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.5mmol)，然后加入己基降冰片烯 (28mmol)。通过将 0.33g 的 80:20 丁基降冰片烯: 三乙氧基甲硅烷基降冰片烯共聚物 ($M_w=170000$) 溶于组分 B 制备 6% (重) 掺混物。将 6ml 粘性组分 A 和 6ml 粘性组分 B 分别抽进两个注射器，然后合并到一起。合并后的溶液浇铸到 7" × 9" 面积的玻璃上。混合物在 65℃下加热 30 分钟，在 180℃下固化 1 小时，留下无气味的光学透明薄膜，未观察到波纹状相分离区域。

实施例 267

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 (34mmol)、5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (3.7mmol) 和三氟甲磺酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合铂 (4.5×10^{-6} ml) 混合。组分 B 的制备方法是将四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (6.0mg, 6.9×10^{-6} ml) 溶于 5-三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (3.7mmol)，然后加入己基降冰片烯 (34mmol)。用注射器将组分 A 和组分 B 合并。氮气氛下加热到 80℃ 8 小时，直到得到略微不透明的固体圆盘状物。

实施例 268

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 (34mmol) 和三氟甲磺酸 (甲代烯丙基) · (三环己基膦) 合镍 (5.5×10^{-6} ml) 混合。组分 B 的制

备方法是将四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (60.0mg, 6.9×10^{-5} ml) 溶于 150 μ l 二氯甲烷, 然后加入己基降冰片烯 (34mmol)。用注射器将组分 A 和组分 B 合并。氮气氛下加热到 80℃ 8 小时, 直到得到浅橙色固体圆盘状物。

实施例 269

组分 A 的制备方法是将己基降冰片烯 (34mmol) 和三氟甲磺酸(烯丙基)·(三环己基膦)合铂 (3.8×10^{-6} ml) 混合。组分 B 的制备方法是将四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (60.0mg, 6.9×10^{-5} ml) 溶于 150 μ l 二氯甲烷, 然后加入己基降冰片烯 (34mmol)。用注射器将组分 A 和组分 B 合并。氮气氛下加热到 80℃ 8 小时, 直到得到略微不透明的固体圆盘状物。

实施例 270

全氟代己基降冰片烯 (3.0g, 7.3mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (3.0mg, 0.0034mmol) 合并。为使单体中的固体溶解, 混合物进行超声波处理。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.03ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。将混合物倒到置于维持温度 65℃ 加热板的模具上。将溶液于 65℃ 下加热 15 分钟, 再加热到 90℃ 15 分钟, 再加热到 130℃ 15 分钟, 最后加热到 180℃ 30 分钟。得到不溶于有机溶剂和全氟代溶剂的清洁透明膜。

实施例 271

己基降冰片烯 (1.0g, 5.6mmol) 和 5-(全氟代丁基)降冰片烯 (1.17g, 3.7mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.6mg, 0.0018mmol) 合并。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.03ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。使混合物粘度增加, 然后将混合物倒到玻璃板上并用刮刀推成膜。玻璃板置于 65℃ 烘箱中 30 分钟。再在减压条件下烘箱内加热到 100℃ 60 分钟。得到光

学透明膜。

实施例 272

氘化环戊二烯的合成

方法 1: 本方法是下面文献所述工艺的改进方法: Renaud, R. N., Stephens, J. C. J. Labl. Compounds 1967, 3 (. suppl. No. 1), 415-419.

在装有搅拌器的高压反应釜内放入新鲜的环戊二烯 (46.8g, 0.71mol)。随后快速加碳酸钠 (25g, 0.24mol) 的重水 (100g) 溶液。将温度提高到 160℃, 保温 60 小时。反应釜冷却到室温后, 从反应釜中移出所得到的乳液, 并进行分离。分离有机层和水层。分馏得到氘化环戊二烯。

方法 2: 本方法是下面文献所述工艺的改进方法: Lambert, J. B., Finzel, R. B. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 1954-1958.

0℃条件下, 向新分馏的环戊二烯 (50g) 和二甲亚砜 (40ml) 混合物中加入 NaOD/D₂O 混合物。NaOD/D₂O 混合物是通过将钠金属 (10g) 加入重水 (60ml), 同时维持温度低于 0℃ 的方法得到的。将混合物强力搅拌 1 小时, 含有环戊二烯的上层液体分离出来, 与新鲜的 NaOD/D₂O 一起搅拌。此过程共重复 4 次。然后馏出最后的产物 (35ml)。

实施例 273

氘化环戊二烯 (10g, 0.14mol) 与 1H, 1H, 2H-全氟代-1 辛烯 (50g, 0.15mol) 混合。将混合物在 0℃ 下搅拌 2 小时, 并加热回流 2 小时。溶液冷却后, 真空蒸馏得到产物。所得纯产物为 1, 2, 3, 4, 7, 7-六氟-5-(全氟丁基)降冰片烯 (30g, 收率 52%)。

实施例 274

将己基降冰片烯 (2g, 11.2mmol) 和 1, 2, 3, 4, 7, 7-六氟-5-(全氟丁基)降冰片烯 (3.6g, 11.2mmol) 四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O

(3.9mg, 0.0044mmol) 混合在一起。向此混合物加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(0.07ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。使溶液粘度增加, 然后将混合物倒到玻璃板上并用刮刀推成膜。玻璃板置于 65℃ 烘箱中 30 分钟。再在减压条件下烘箱内加热到 100℃ 60 分钟。得到光学透明膜。

实施例 275

将己基降冰片烯(6g, 34mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.66g, 2.6mmol)、四环十二碳烯(2.05g, 12.8mmol)和四环十二碳二烯(0.41g, 2.6mmol)与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(3.0mg, 0.0034mmol)混合在一起。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(0.05ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。混合物经 0.2 微米 PTFE 注射器过滤器滤入试管。将其放置到 95℃ 的油浴中 60 分钟。然后提高温度到 200℃, 保温 90 分钟。小心打碎试管后得到光学透明的聚合物圆棒。

实施例 276

将己基降冰片烯(6g, 34mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.62g, 2.4mmol)和四环十二碳烯(1.9g, 11.8mmol)与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(3.0mg, 0.0034mmol)混合在一起。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(0.05ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。混合物经 0.2 微米 PTFE 注射器过滤器滤入试管。将其放置到 90℃ 的油浴中 60 分钟。然后提高温度到 200℃, 保温 90 分钟。小心打碎试管后得到光学透明的聚合物圆棒。

将己基降冰片烯(5g, 28.1mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.39g, 1.5mmol)和 5-降冰片烯甲醇苄基醚(3.5g, 1.6mmol)与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(2.3mg, 0.0026mmol)混合在一起。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钯(0.05ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。混合物经 0.2 微米 PTFE

注射器过滤器滤入试管。将其放置到 90℃ 的油浴中 60 分钟。然后提高温度到 200℃，保温 90 分钟。小心打碎试管后得到光学透明的聚合物圆棒。

实施例 277

将己基降冰片烯 (6g, 33.7mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.1g, 4.3mmol)、5-降冰片烯甲醇苄基醚 (0.45g, 2.1mmol) 和四环十二碳二烯 (0.33g, 2.1mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.8mg, 0.0021mmol) 混合在一起。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.07ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。混合物经 0.2 微米 PTFE 注射器过滤器滤入试管。将其放置到 90℃ 的油浴中 60 分钟。然后提高温度到 180℃，保温 120 分钟。小心打碎试管后得到光学透明的聚合物圆棒。

将 2-甲基丙基降冰片烯 (7g, 46mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.33g, 5.2mmol) 和 Irganox®1076 (0.8g, 1wt%) (Cuba Geigy) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (5.6mg, 0.0063mmol) 混合在一起。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.1ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。混合物经 0.2 微米 PTFE 注射器过滤器过滤。将其倒到玻璃板上的模具，放到 65℃ 的烘箱内保温 30 分钟。再将玻璃板提高温度到 180℃，保温 60 分钟。得到光学透明的膜。

实施例 278

将己基降冰片烯 (4.7g, 26mmol)、2-甲基丙基降冰片烯 (4.0g, 26mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.50g, 6.0mmol) 和 Irganox®1076 (1.2g, 1wt%) (Cuba Geigy) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (6.3mg, 0.0072mmol) 混合在一起。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.11ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。混合物经 0.2 微米 PTFE 过滤器过滤。将其倒到玻璃板上的模具，

放到 65℃ 的烘箱内保温 30 分钟。再将玻璃板提高温度到 180℃，保温 60 分钟。得到光学透明的膜。

实施例 279

将己基降冰片烯 (12.0g, 67.4mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (2.05g, 8.0mmol)、降冰片二烯二聚体 (0.74g, 4.0mmol) 与四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (5.5mg, 0.0063mmol) 混合在一起。向此混合物中加入抗氧剂 Irganox®1076 (0.15g)。将催化剂三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钼 (0.25ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液) 加入混合物中。然后将其倒到玻璃板上的模具，放到 65℃ 的烘箱内保温 30 分钟。再将玻璃板提高温度到 180℃，保温 60 分钟。得到光学透明的膜。

实施例 280

组分 A 的制备方法是己基降冰片烯 (28.1mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (3.3mmol) 和三氟乙酸 (烯丙基) · (三环己基膦) 合钼 (2.5×10^{-6} ml) 混合。组分 B 的制备方法是四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (5×10^{-6} ml) 溶于三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (3.3mmol)，然后加入己基降冰片烯 (28.1mmol)。将 6ml 组分 A 和 6ml 组分 B 分别抽进两个玻璃注射器，经 0.2 微米滤片过滤后合并到一起。合并后的溶液浇铸到 7" × 9" 面积的玻璃上。混合物在 65℃ 的空气循环烘箱内加热 30 分钟。将薄膜切成 12 片，在下列温度 (160, 170 和 180℃) 下于空气循环烘箱内固化，每隔 15 分钟取出一片，形成光学透明薄膜。采用热重分析方法 (氮气吹扫，分析所用加热速度为 10℃/分钟) 分析这些薄膜，结果如下：

	温度 (°C)	时间 (分钟)	%失重 250°C	%失重 300°C	%失重 320°C
A	180	15	1.67	2.36	2.79
B	180	30	0.84	1.66	2.11
C	180	45	0.68	1.35	1.79
D	180	60	0.65	1.35	1.79
E	170	15	1.71	2.45	2.93
F	170	30	0.86	1.65	2.09
G	170	45	0.27	1.23	1.63
H	170	60	0.47	1.23	1.68
I	160	15	1.83	2.79	3.19
J	160	30	0.61	1.70	2.04
K	160	45	0.37	1.37	1.76
L	160	60	0.34	1.16	1.61

实施例 281

将己基降冰片烯 (5g, 28.1mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (0.39g, 1.5mmol) 和 5-降冰片烯甲醇苄基醚 (0.35g, 0.16mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (2.3mg, 0.0026mmol) 混合在一起。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨 (0.05ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。混合物经 0.2 微米 PTFE 注射器过滤器滤入试管。将其放置到 90°C 的油浴中 60 分钟。然后提高温度到 200°C, 保温 90 分钟。小心打碎试管后得到光学透明的聚合物圆棒。

实施例 282

将己基降冰片烯 (6g, 33.7mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯 (1.1g, 4.3mmol)、5-降冰片烯甲醇苄基醚 (0.45g, 2.1mmol) 和四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (0.33g, 2.1mmol) 与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O

(1.8mg, 0.0021mmol) 混合在一起。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.07ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。混合物经 0.2 微米 PTFE 注射器过滤器滤入试管。将其放置到 90℃ 的油浴中 60 分钟。然后提高温度到 180℃, 保温 120 分钟。小心打碎试管后得到光学透明的聚合物圆棒。

实施例 283

将己基降冰片烯(5g, 28.1mmol)和三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.39g, 1.5mmol)与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.2mg, 0.001mmol)混合在一起。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.05ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。混合物经 0.2 微米 PTFE 注射器过滤器滤入试管。将其放置到 90℃ 的油浴中 60 分钟。然后提高温度到 200℃, 保温 90 分钟。小心打碎试管后得到光学透明的聚合物圆棒。

实施例 284

将己基降冰片烯(5g, 28.1mmol)、三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(0.85g, 3.3mmol)和四环十二碳二烯(0.26g, 1.64mmol)与四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.4mg, 0.001mmol)混合在一起。向此混合物中加入催化剂三氟乙酸(烯丙基)·(三环己基膦)合钨(0.05ml 的 0.0128M 二氯甲烷溶液)。混合物经 0.2 微米 PTFE 注射器过滤器滤入试管。将其放置到 90℃ 的油浴中 60 分钟。然后提高温度到 200℃, 保温 90 分钟。小心打碎试管后得到光学透明的聚合物圆棒。

实施例 285

氮气氛围下, 将三氟乙酸钨(II)(0.50g, 1.5mmol)、烯丙基三丁基锡(0.50g, 1.5mmol)和三环己基膦(0.42g, 1.5mmol)在甲苯中混合。约 1-1/2 小时后, 形成一些黑色沉淀。混合物经 Celite® 过滤。得到的橙色溶液放入冰箱过夜。第二天, 将溶液经 Celite® 重新过滤。

真空除去滤液中的溶剂。所得固体用戊烷洗涤。得到无色固体。产量 0.39g. ^{31}P NMR(CD_2Cl_2): δ 41.6(s)

和 24.2 处的未确认峰(s, 约为总量的 20%)。 ^1H NMR(CD_2Cl_2):

δ 5.47 (m, 1H), 4.79 (t, 1H), 3.83 (d of d, 1H), 3.25 (s, 1H), 2.51 (d, 1H),

和从 1.9 到 1.0 的归因于三环己基膦的峰。

实施例 286

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μl 的 5.5mMol 乙酸钼(II) (0.28 μmol) 和三环己基膦 (0.28 μmol) 的氟苯溶液。将混合物加热到 80℃ 10 分钟。得到不能移动的圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 287

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μl 的 5.5mMol 三氟乙酸钼(II) (0.28 μmol) 和三环己基膦 (0.28 μmol) 的氟苯溶液。将混合物加热到 80℃ 10 分钟。得到不能移动的圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 288

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μl 的 5.5mMol 乙酰丙酮钼(II) (0.28 μmol) 和三环己基膦 (0.28 μmol) 的氟苯溶液。将混合物加热到 80℃ 10 分钟。得到不能移动的圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 289

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)

合硼酸锂·2.5Et₂O (1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μl 的 5.5mMol 二(三环己基膦)钨(0) (0.28 μmol) 的甲苯溶液。将混合物加热到 80℃ 过夜。得到不能移动的圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 290

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μl 的 5.5mMol 二氯化二(三环己基膦)合钨 (0.28 μmol) 的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65℃ 18 小时。得到不能移动的圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 291

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μl 的 5.5mMol 二氯化二(三乙基膦)合钨 (0.28 μmol) 的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65℃ 18 小时。得到不能移动的圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 292

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μl 的 5.5mMol 二氯化二(三苯基膦)合钨 (0.28 μmol) 的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65℃ 18 小时。得到不能移动的圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 293

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O (1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合

物。向此混合物加入约 50 μ l 的 5.5mmol 二氯化二(三邻甲苯基膦)合钨(0.28 μ mol)的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65 $^{\circ}$ C 18 小时。得到不能移动的圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 294

向丁基降冰片烯(5.0g, 33mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot$ 2.5Et₂O(1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μ l 的 5.5mmol 二溴化二(三丁基膦)合镍(0.28 μ mol)的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65 $^{\circ}$ C 18 小时。得到不能移动的圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 295

向丁基降冰片烯(5.0g, 33mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot$ 2.5Et₂O(1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μ l 的 5.5mmol 二溴化二(三苯基膦)合镍(0.28 μ mol)的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65 $^{\circ}$ C 18 小时。得到粘性溶液。该溶液用甲苯稀释后倒入过量丙酮中, 沉淀出聚合物。过滤聚合物并在 65 $^{\circ}$ C 下真空干燥。产量 4g(80%)。

实施例 296

向丁基降冰片烯(5.0g, 33mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂 $\cdot$ 2.5Et₂O(1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 甲苯稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μ l 的 5.5mmol 二(环辛二烯)镍(0.28 μ mol)的二氯甲烷溶液和 2-(二苯基膦基)苯甲酸(0.28 μ mol)。将混合物加热到 65 $^{\circ}$ C 18 小时。该溶液用甲苯稀释后倒入过量丙酮中, 沉淀出聚合物。过滤聚合物并在 65 $^{\circ}$ C 下真空干燥。产量 1g(20%)。

实施例 297

将乙酸钨(II)(0.0056g)和三环己基膦(0.0088g)溶于己基降

冰片烯(50g, 0.28mol)和三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(8.0g, 0.031mol)中。四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(0.065g)溶于己基降冰片烯(50g, 0.28mol)和三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(8.0g, 0.031mol)中。将上述两种溶液等体积混合起来。将溶液增稠, 然后倒到玻璃板上。玻璃板放到65℃的烘箱内保温10分钟。再将温度提高到160℃, 保温1小时。得到透明膜。经TGA法(10℃/分钟)测定320℃的失重为2.1%。由DMA图的tan δ峰确定膜的玻璃化转变温度为278℃。

实施例 298

将乙酸钪(II)(0.0056g)溶于己基降冰片烯(50g, 0.28mol)和三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(8.0g, 0.031mol)中。四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(0.065g)和三环己基膦(0.0088g)溶于己基降冰片烯(50g, 0.28mol)和三乙氧基甲硅烷基降冰片烯(8.0g, 0.031mol)中。将上述两种溶液等体积混合起来。将溶液增稠, 然后倒到玻璃板上。玻璃板放到65℃的烘箱内10分钟。再将温度提高到160℃, 保温1小时。得到透明膜。经TGA法(10℃/分钟)测定320℃的失重为3.3%。由DMA图的tan δ峰确定膜的玻璃化转变温度为274℃。

实施例 299

向丁基降冰片烯(5.0g, 33mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.2mg, 0.001mmol)。用16ml环己烷稀释该混合物。向此混合物加入约50μl的2.8mM三氟乙酸(烯丙基)钪二聚体(0.14μmol)和四苯基二膦(0.28μmol)的二氯甲烷溶液。将混合物加热到65℃18小时。得到不能移动的圆盘状聚合物, 表明转化率很高。

实施例 300

向丁基降冰片烯(5.0g, 33mmol)的混合物中加入四(五氟苯基)合硼酸锂·2.5Et₂O(1.2mg, 0.001mmol)。用16ml环己烷稀释该混

合物。向此混合物加入约 50 μ l 的 2.8mMol 三氟乙酸（烯丙基）钪二聚体（0.14 μ mol）和 1,2-二（二苯基膦基）丙烷（0.28 μ mol）的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65℃ 18 小时。将溶液倒入丙酮，聚合物的量不明显。

实施例 301

向丁基降冰片烯（5.0g, 33mmol）的混合物中加入四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（1.2mg, 0.001mmol）。用 16ml 环己烷稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μ l 的 2.8mMol 三氟乙酸（烯丙基）钪二聚体（0.14 μ mol）和 1,2-二（二苯基膦基）丙烷（0.28 μ mol）的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65℃ 18 小时。向混合物加过量丙酮未沉淀出聚合物。

实施例 302

向丁基降冰片烯（5.0g, 33mmol）的混合物中加入四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（1.2mg, 0.001mmol）。用 16ml 环己烷稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μ l 的 2.8mMol 三氟乙酸（烯丙基）钪二聚体（0.14 μ mol）和 (R)-(+)-2,2'-二（二苯基膦基）-1,1'联萘（0.28 μ mol）的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65℃ 18 小时。得到不能移动的圆盘状聚合物，表明转化率很高。

实施例 303

向丁基降冰片烯（5.0g, 33mmol）的混合物中加入四（五氟苯基）合硼酸锂·2.5Et₂O（1.2mg, 0.001mmol）。用 16ml 环己烷稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μ l 的 2.8mMol 三氟乙酸（烯丙基）钪二聚体（0.14 μ mol）和 1,2-二（二环己基膦基）乙烷（0.28 μ mol）的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65℃ 18 小时。得到粘性溶液，该溶液用甲苯稀释后倒入过量丙酮中，沉淀出聚合物。过滤聚合物并在 65℃ 下

真空干燥。产量 4g (80%)。

实施例 304

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 环己烷稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μl 的 2.8mMol 三氟乙酸 (烯丙基) 钪二聚体 (0.14 μmol) 和 1,2-二(二苯基膦基) 甲烷 (0.28 μmol) 的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65℃ 18 小时。得到粘性溶液, 该溶液用甲苯稀释后倒入过量丙酮中, 沉淀出聚合物。过滤聚合物并在 65℃ 下真空干燥。产量 1.6g (32%)。

实施例 305

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 环己烷稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μl 的 2.8mMol 三氟乙酸 (烯丙基) 钪二聚体 (0.14 μmol) 和 1,2-二(二环己基膦基) 甲烷 (0.28 μmol) 的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65℃ 18 小时。得到粘性溶液, 该溶液用甲苯稀释后倒入过量丙酮中, 沉淀出聚合物。过滤聚合物并在 65℃ 下真空干燥。产量 2.9g (58%)。

实施例 306

向丁基降冰片烯 (5.0g, 33mmol) 的混合物中加入四 (五氟苯基) 合硼酸锂 · 2.5Et₂O (1.2mg, 0.001mmol)。用 16ml 环己烷稀释该混合物。向此混合物加入约 50 μl 的 2.8mMol 三氟乙酸 (烯丙基) 钪二聚体 (0.14 μmol) 和 1,2-二(二苯基膦基) 乙烷 (0.28 μmol) 的二氯甲烷溶液。将混合物加热到 65℃ 18 小时。得到粘性溶液, 该溶液用甲苯稀释后倒入过量丙酮中, 沉淀出聚合物。过滤聚合物并在 65℃ 下真空干燥。产量 2.9g (58%)。

实施例 307

在一个手套箱内，惰性气体(氮气)保护下，将 [(1,5-环辛二烯) Pd (Me) (Cl)] ($3.02 \times 10^{-7} \text{mol}$) 放入 25ml 圆底烧瓶中并溶于约 5ml CH_2Cl_2 。加入 1 当量 PPh_3 ，再向溶液中加入 1 当量四(二(3,5-三氟甲基)苯基)合硼酸钠。加入降冰片烯 (0.106mol)，温和旋转混合物。烧瓶放到一个搅拌盘上。2 分钟内聚合反应完成(混合物固化)。用甲醇稀释，然后滗出液体，室温下减压干燥，得到聚合产物。收率几乎达到 100% (1.05×10^6 转化量/小时)。由于产物不溶，故无法测定分子量。

实施例 308

在一个手套箱内，惰性气体(氮气)保护下，将 [(1,5-环辛二烯) Pd (Me) (Cl)] ($1.13 \times 10^{-7} \text{mol}$) 放入 25ml 圆底烧瓶中并溶于约 5ml CH_2Cl_2 。加入 1 当量 PPh_3 ，再向溶液中加入 1 当量四(二(3,5-三氟甲基)苯基)合硼酸钠。加入二环戊二烯 (0.106mol)，温和旋转混合物。烧瓶放到一个搅拌盘上。5 分钟内聚合反应完成(混合物固化)。用甲醇稀释，然后滗出液体，室温下减压干燥，得到聚合产物。收率几乎达到 100%。由于产物不溶，故无法测定分子量。

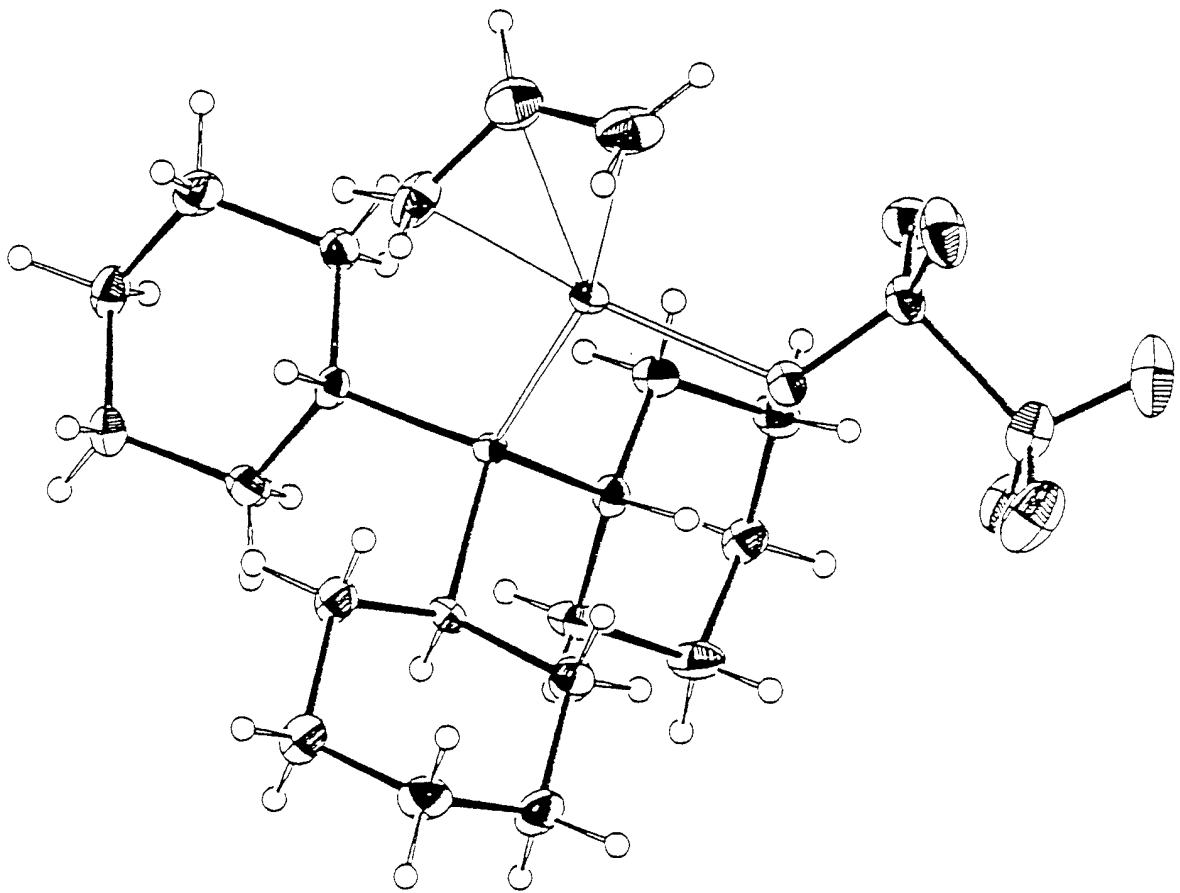


图 1

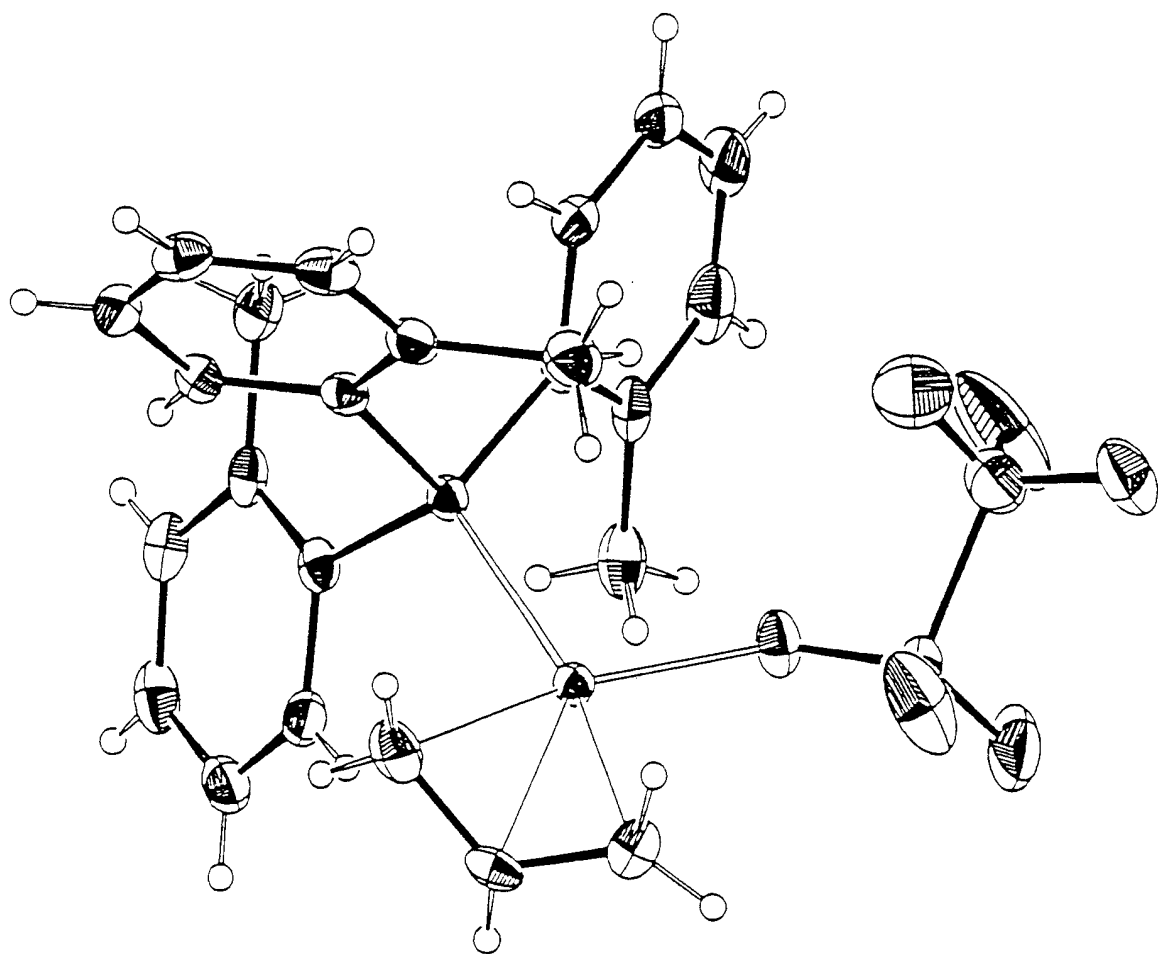


图 2

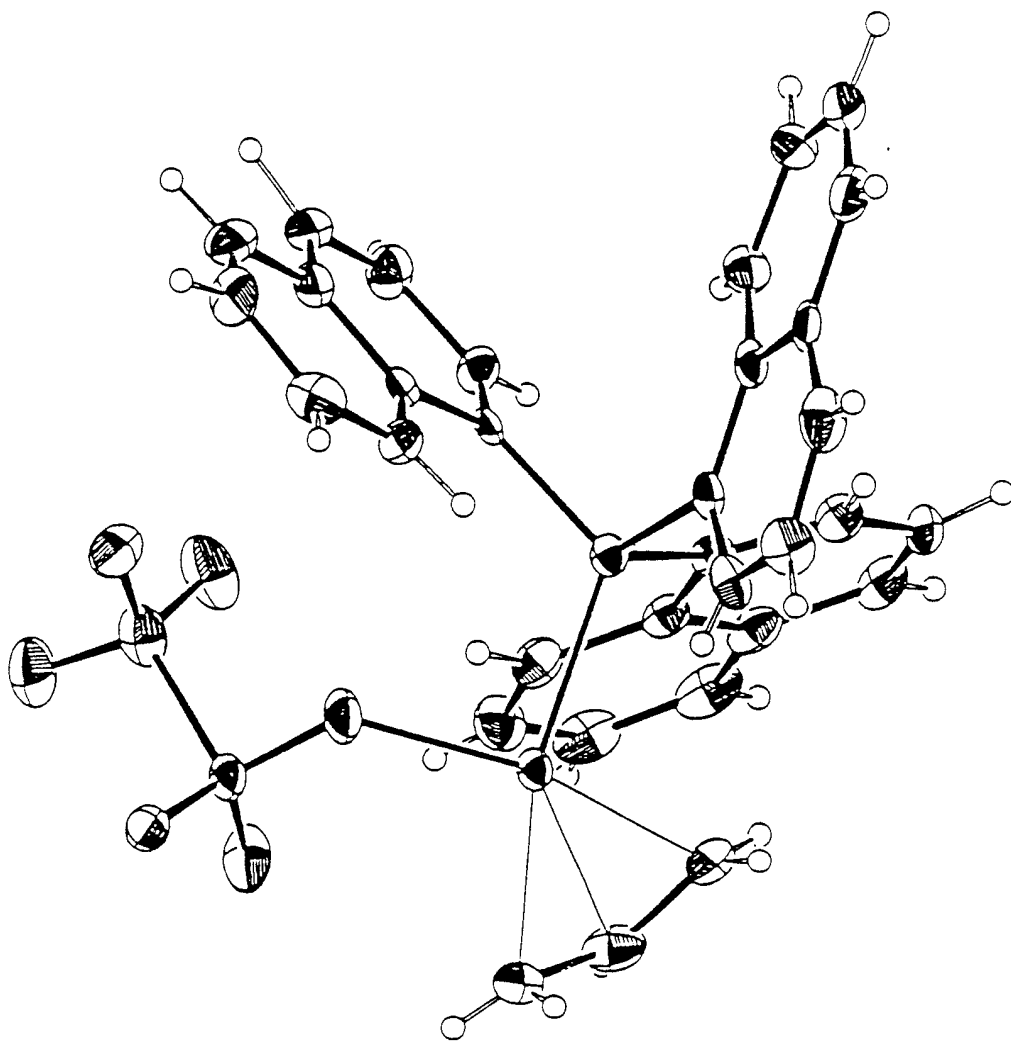


图 3