

邻-酚羟基取代 N-杂环卡宾[C,O]螯合双配体镍/MAO 催化降冰片烯加成聚合的研究*

李立辉¹ 冯 燕¹ 闫卫东^{1**} 任鸿平² 王佰全²

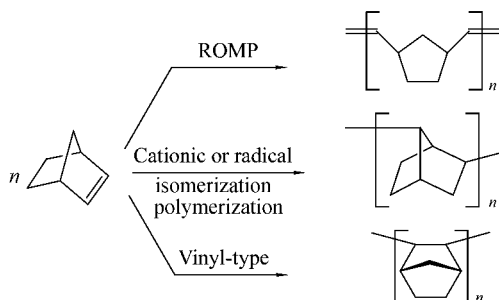
(¹ 河北工业大学化工学院高分子科学与工程研究所 天津 300130) (² 南开大学化学学院有机元素化学重点实验室 天津 300071)

摘 要 3种邻-酚羟基取代的 N-杂环卡宾[C,O]螯合双配体镍配合物在甲苯中以甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂,催化降冰片烯(NBE)聚合.考察了反应温度、时间、 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 以及 $n(\text{NBE})/n(\text{Ni})$ 等因素对催化活性和所得聚降冰片烯相对分子质量及其分布的影响.结果表明,0℃时催化体系的聚合活性可达, $1.34 \times 10^7 \text{ g PNBE}/(\text{molNi} \cdot \text{h})$ 所得聚降冰片烯(PNBE)重均相对分子质量(M_w)可达 2.0×10^6 ,相对分子质量分布(M_w/M_n)为 3.3~1.5,热分解温度在 440℃附近,且在室温下可溶于环己烷和三氯苯.通过对聚合产物 FT IR, ¹³C-NMR和 WAXD 分析表明,该聚合反应以烯烃加成聚合方式进行,且聚合物是非晶态结构.

关键词 镍系催化剂, N-杂环卡宾, 降冰片烯, 烯烃加成聚合

降冰片烯可按开环易位聚合^[1]、正离子异构化聚合^[2]和烯烃加成聚合^[3] 3种方式进行聚合反应(如示意图 1 所示).烯烃加成型聚降冰片烯在聚合过程中只是双键的打开,保留了完整的双环结构,

是一类高性能聚合物,具有高的耐热性、良好的力学性能、高透明性、低介电常数、低吸水性和高阻隔性、抗酸碱和耐化学腐蚀等特点,在光学、微电子、药品和食品包装等方面具有广阔的应用前景.



Scheme 1 Schematic representation of the three different types of polymerization for norbornenes

自从 Deming^[4]报道了烯丙基三氟乙酸镍催化剂催化降冰片烯聚合获得了聚降冰片烯以来,不同镍配合物催化体系也相继被报道^[5~18].近年来国内学者用镍配合物/MAO 催化降冰片烯聚合获得可溶性聚降冰片烯,使该领域研究有所突破^[10~15].在已报道的镍催化体系中,从配体螯合形式来看,大部分集中在[N,N][N,O][N,P][P,P]等螯合配体,而对于[C,O]螯合配体研究尚鲜见报道.2004年 Grubbs 等报道了一种邻-酚羟基取代的饱和 N-杂环卡宾配合物^[16],其合成至少需要五步反应,对于不同的取代基,反应的步骤并不完全相同,而且反应得到的都是 1,3-二芳烃基取代的卡宾配合物,并且 Grubbs 未研究其催化降冰

片烯的性能.我们用更为简化的方法合成了 3 种邻-酚羟基取代 N-杂环卡宾[C,O]螯合双配体镍配合物(NHC-Ni),研究发现,3种配合物以甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂催化降冰片烯聚合,催化活性高,并且得到可溶性聚降冰片烯相对分子质量分布比以往报道的较窄.本文将报道这 3 种镍配合物用于降冰片烯催化聚合和所得聚合物研究的结果.

1 实验部分

1.1 主要试剂与原料

降冰片烯(NBE,99%)购自 Alfa Aesar 试剂公司,经氢化钙存在下回流 24 h 后蒸出,并配成 0.4

g/mL 的甲苯溶液待用;甲基铝氧烷(1.4 mol/L 的甲苯溶液)由 Albemarle 公司生产;甲苯、四氢呋喃和己烷均为分析纯,由天津试剂二厂生产,使用前氩气保护下在钠存在下回流蒸馏;甲醇,二氯甲烷是天津试剂二厂生产的化学纯试剂,用氢化钙处理后使用;邻-酚羟基取代 N-杂环卡宾[C,O]螯合双配体镍配合物按文献方法合成^[19]。

1.2 降冰片烯聚合

所有操作均在水无氧条件下进行。将装有搅拌磁子的 100 mL 三口瓶进行真空-氩气置换 3 次后,升温至反应温度,依次加入降冰片烯单体、MAO 和催化剂,开始计时。反应结束时加入酸化乙醇终止反应。聚合物过滤,洗涤,80℃真空干燥至恒重,称量,计算活性。

1.3 聚合物的表征

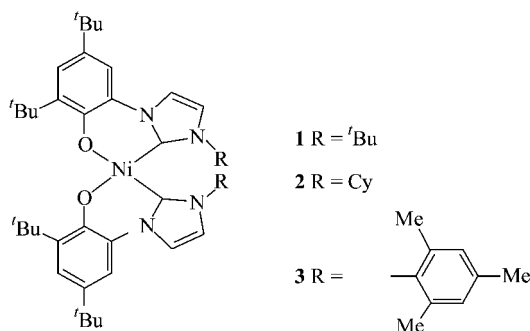
采用 Bruker DMX400NMR 型核磁共振谱仪对试样在 120℃进行¹³C-NMR表征,溶剂为氘代邻二氯苯,四甲基硅烷为内标。采用 PL-220 型凝胶渗透色谱,以 1, 2, 4-三氯苯为溶剂,在流速 1.00 mL/min、温度 140℃下,测定聚降冰片烯相对分子质量及其分布,标准聚苯乙烯进行样品校正。FT-IR 表征采用 Bruker 公司 BRUCK Vector-22 傅利叶红外分光光度计, KBr 压片。X-射线粉末衍射(WAXD)测试仪器为 Rigaku 公司 D/MAX 2500 PC 型 X-射线衍射仪,入射光源为 CuK_α 靶,入射波长为 0.154 nm,测试时将粉末样品于载玻片上加压制成片状,扫描范围 $2\theta = 5 \sim 50^\circ$,扫描速率 $8 (^\circ)/\text{min}$ 。热失重采用 TA 公司,SDT-2960 热失重分析仪,N₂ 气氛,升温速率为 10 K/min,50 ~ 800℃范围内记录失重曲线。差示扫描量热分析采用 TA 公司 DSC-2910 差热扫描量热仪,N₂ 气氛下以 20 K/min 升温速率从 50℃至 400℃,记录第二次升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 配合物结构的影响

邻-酚羟基取代 N-杂环卡宾[C,O]螯合双配体镍配合物的结构见示意图 2。

表 1 为 N-杂环卡宾[C,O]螯合双配体镍配合物在 MAO 的存在下催化降冰片烯聚合的结果。从表 1 可以看出,该类催化剂都显示高的催化活性,活性可达到 1.34×10^7 g PNBE/(molNi·h)。从催化剂配体结构可以观察到,在相同的聚合条件下,催化剂中咪唑环上取代基 R 的位阻越小,催化剂催



Scheme 2 Structures of nickel-based complexes bearing *o*-hydroxyaryl N-heterocyclic carbenes [C,O] bidentate ligands

化活性越高。如催化剂 2 中咪唑环上取代基 R 为环己基(Cy),其位阻相对于 1、3 最小,其催化活性最高,而催化剂 1 中咪唑环上取代基 R 为叔丁基(^tBu),其位阻在三者中最大,其催化活性也最低。这主要是由于降冰片烯是一种大体积单体,配体的位阻对聚合反应活性影响较大,配体的位阻越小,降冰片烯对活性中心的配位和插入就比较容易,因此催化活性就高。这 3 种催化剂的取代基 R 的空间位阻差异不十分显著,因此聚合活性差别也相对较小,不同空间位阻的催化剂对聚合物重均相对分子质量(M_w)及其分布(M_w/M_n)影响不明显。由于配合物的结构及配体咪唑环上取代基 R 相对体积较大,在一定程度上限制了 β -H 消除反应,使所得聚降冰片烯的 M_w/M_n 较窄。

Table 1 Influence of different ligands on polymerization of NBE

Entry	Catalyst	Activity (10^6 g PNBE/(molNi·h))	M_w (10^6)	M_w/M_n
1	1	7.6	1.6	2.2
2	2	13.4	1.8	3.3
3	3	8.8	1.7	2.4

Reaction conditions: $n(\text{Ni}) = 0.2 \mu\text{mol}$; $n(\text{Al})/n(\text{Ni}) = 2000$; $n(\text{NBE})/n(\text{Ni}) = 75000$; $t = 10 \text{ min}$; $T = 0^\circ\text{C}$; $V_{\text{total}} = 5.5 \text{ mL}$.

2.2 主要因素对降冰片烯聚合反应的影响

以配合物 2 的催化体系考察了不同反应条件的因素对催化活性和所得聚合物性能的影响。

2.2.1 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 的影响 主催化剂与助催化剂的配比用 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 表示。不同 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 对于配合物 2/MAO 催化降冰片烯聚合反应的结果见表 2。由表 2 中可以看出,随着 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 的增加,催化活性先增加后下降,然后趋于平稳。 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 对聚降冰片烯相对重均分子质量 M_w 及其分布也有一定影响,但影响的程度不大。MAO 在聚合体系中主要起 3 个方面的作用,

一是清除聚合体系中的杂质,即起着清除剂的作用;二是使配合物形成正离子活性中心,催化降冰片烯聚合;三是聚合物链向助催化剂上的链转移剂.因此当 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 为 1000 时,由于 MAO 用量较少,形成的镍离子活性中心浓度较小,活性相对较低;当 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 为 1500 时镍正离子活性中心浓度达到拐点,之后 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 继续增加聚合活性变化不明显.随着 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 增加聚合降冰片烯的 M_w 有所下降,这表明发生了聚合物链向烷基铝上的链转移速率加快.与表 1 的 0°C 聚合结果相比,表 2 的聚合活性和 M_w 较低, M_w/M_n 也随之变小.可见,温度对聚合反应的影响较大.

Table 2 Influence of Al/Ni molar ratio on polymerization of NBE catalyzed by 2/MAO

Entry	$n(\text{Al})/n(\text{Ni})$	Activity ($10^6\text{ g PNBE}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$)	M_w (10^5)	M_w/M_n
4	1000	4.6	6.1	1.5
5	1500	6.3	5.6	1.8
6	2000	6.5	6.0	1.8
7	2500	5.9	5.7	1.8
8	3000	6.0	5.5	1.8
9	3500	6.0	5.4	1.9

Reaction Conditions: $n(\text{Ni}) = 0.2\text{ }\mu\text{mol}$; $n(\text{NBE})/n(\text{Ni}) = 53000$; $t = 10\text{ min}$; $T = 60^\circ\text{C}$; $V_{\text{total}} = 5.5\text{ mL}$

2.2.2 聚合温度 表 3 是聚合温度对 2/MAO 催化体系催化 NBE 聚合的影响.从表 3 可以看出,聚合温度对于催化活性、聚合物 M_w 及 M_w/M_n 影响显著.随着聚合温度从 0°C 到 90°C 的升高,催化活性和聚合物 M_w 均明显的下降, M_w/M_n 也随之变窄. 0°C 时催化活性为 $8.1 \times 10^6\text{ g PNBE}/$

Table 3 Influence of temperature on polymerization of NBE catalyzed by 2/MAO

Entry	T ($^\circ\text{C}$)	Activity ($10^6\text{ g PNBE}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$)	M_w (10^5)	M_w/M_n
10	0	8.1	21.1	2.3
11	22	6.7	9.6	2.7
12	36	6.5	8.4	2.1
13	52	6.0	6.2	1.9
6	60	6.5	6.0	1.8
14	73	5.1	3.6	1.8
15	82	5.1	3.4	1.7
16	90	4.6	2.9	1.8

Reaction conditions: $n(\text{Ni}) = 0.2\text{ }\mu\text{mol}$; $n(\text{Al})/n(\text{Ni}) = 2000$; $n(\text{NBE})/n(\text{Ni}) = 53000$; $t = 10\text{ min}$; $V_{\text{total}} = 5.5\text{ mL}$

($\text{molNi}\cdot\text{h}$), M_w 及 M_w/M_n 分别为 21.1×10^5 和 2.3,而当聚合温度为 90°C 时活性降为 $4.6 \times 10^6\text{ g PNBE}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$; M_w 及 M_w/M_n 分别变为 2.9×10^5 和 1.8.由于 N-杂环卡宾配体相对与亚胺配体来说,是一种强的 σ 电子给体和弱的 π 电子受体,而且 N-杂环卡宾与金属的相互作用比亚胺要强,形成的卡宾-金属键也比较牢固,因此,当聚合温度升高到 90°C 左右时,聚合活性依然可以达到 $4.6 \times 10^6\text{ g PNBE}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$.

2.2.3 单体浓度 保持聚合反应总体积和催化剂量不变的情况下,单体浓度(即 $n(\text{NBE})/n(\text{Ni})$)的变化对催化活性和聚合物 M_w 的影响如图 1 所示.从图 1 可以看出,随着单体浓度增加,催化剂的活性和 M_w 相应增加,即二者的变化随着单体浓度的增加呈现上升的趋势.

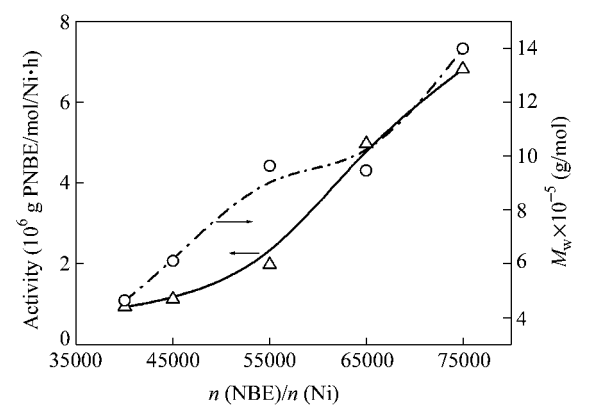


Fig. 1 Influence of NBE/Ni molar ratio on polymerization of NBE catalyzed by 2/MAO

Reaction conditions: $n(\text{Ni}) = 0.2\text{ }\mu\text{mol}$; $n(\text{Al})/n(\text{Ni}) = 2000$; $t = 10\text{ min}$; $T = 60^\circ\text{C}$; $V_{\text{total}} = 7.5\text{ mL}$

2.2.4 反应时间 聚合反应时间对于降冰片烯聚合反应行为的影响示于表 4.当聚合反应时间为 5 min 时,催化活性为 $14.5 \times 10^6\text{ g PNBE}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$;当聚合反应时间为 30 min 时,催化活性降为 $5.0 \times 10^6\text{ g PNBE}/(\text{molNi}\cdot\text{h})$.这可能由于随着反应时间延长体系粘度增大阻碍单体向活性中心扩散所致.聚合反应时间对 M_w 几乎无影响.在聚合反应开始($< 5\text{ min}$)阶段, M_w 迅速达到 1.9×10^6 之后随着聚合反应时间的延长 M_w 基本上保持不变.该现象表明,聚合反应在反应初期即刻快速发生,分子链增长与链转移速率在短期内达到平衡,该结果与 Greiner 等^[5]报道结果一致.

Table 4 Influence of time on polymerization of NBE catalyzed by 2				
Entry	<i>t</i> (min)	Acivity (10 ⁶ g PNBE/(molNi·h))	<i>M_w</i> (10 ⁶)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
17	5	14.5	1.9	2.9
2	10	13.4	1.8	3.3
18	15	9.9	2.0	2.5
19	20	6.5	2.0	2.2
20	25	6.9	1.8	2.5
21	30	5.0	1.8	2.1

Reaction conditions: *n* (Ni) = 0.2 μmol; *n* (Al)/*n* (Ni) = 2000; *n* (NBE)/*n* (Ni) = 75000; *T* = 0 °C; *V*_{total} = 5.5 mL

2.3 聚合物结构

2.3.1 聚降冰片烯的红外与核磁谱 研究发现, 催化剂 1、2 和 3 催化降冰片烯聚合得到的 PNBE 具有相似的结构, 其 FT IR 图谱和 ¹³C-NMR 具有很大的相似性, 选取一组分别示于图 2 和图 3. 由 FT IR 可见, 在 941 cm⁻¹ 处存在聚降冰片烯环特征吸收峰^[20,21], 另外, 由于聚合物桥 CH₂ 基团 δ_{H-C-H} 的伸缩振动, 在 1452 ~ 1474 cm⁻¹ 显示强的吸收峰^[22], 在 960 和 735 cm⁻¹ 未出现降冰片烯的顺式和反式双键吸收峰. 这说明, 本文 NHC-Ni/MAO 催化体系使得降冰片烯聚合是按加成方式进行的^[23]. 该结论也得到了 ¹³C-NMR 进一步证实, 从图 3 中可以看出 4 个共振峰吸收, 分别归属于 C5, C6 (δ = 28 ~ 34); C7 (δ = 34 ~ 38); C1, C4 (δ = 38 ~ 45); C2, C3 (δ = 45 ~ 55); 该核磁谱图与 Ihm 等^[24] 和 Patil 等^[10] 报道的结果相似. 数据表明聚降冰片烯是 2,3-加成型聚合物. 峰的分裂表明单体的插入可能不是以一种立构方式进行的, 因此所得聚合物是无定形的^[25].

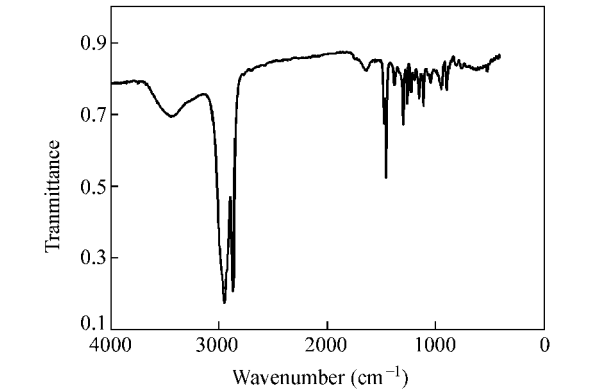


Fig. 2 FT IR spectrum of the polynorbornene from entry 2 of Table 1

2.3.2 X-射线衍射(WAXD)谱 对 3 种不同催化剂所得聚合物进行了 WAXD 表征, 结果如图 4

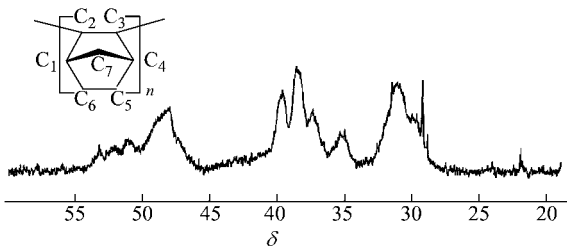


Fig. 3 ¹³C-NMR spectrum of the polynorbornene from entry 2 of Table 1

所示. 从图 4 可以看出, 3 种聚合物均在 2θ 为 9 ~ 10° 和 18 ~ 19° 处出现两个衍射峰, 这两个衍射峰强度较强、弥散较大, 与 Haselwender 等^[3] 和 Zhao 等^[25] 报道的结果吻合. 在 WAXD 图谱中峰 1 (peak 1) 主要归属于聚合物链间或链段, 即相对应于距离较远原子间相互作用, 而峰 2 (peak 2) 主要归属于聚合物内分子的相互作用. 并且未发现结晶态的特征衍射峰——布拉格衍射峰, 说明所得的聚合物为非晶态的, 这与以上核磁表征的结果一致. 从图 4 中可以看出不同配体对于聚合物聚集态影响很小, 即聚合物堆积密度相差不大^[26].

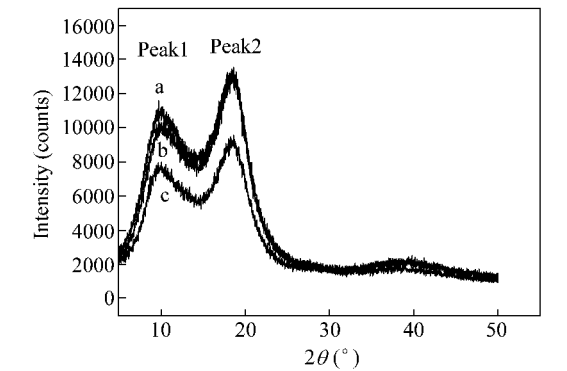


Fig. 4 WAXD curves of the polynorbornene obtained from Table 1
a) Entry 2; b) Entry 1; c) Entry 3

2.4 聚合物热性能

图 5 为 NHC-Ni/MAO 催化体系催化降冰片烯得到的 PNBE 氮气气氛的 TGA 曲线. 由图 5 可以看出, 当温度为 440 °C 左右, 聚合物仅失重 10%, 当温度高于 440 °C 时, 该聚合物开始加速分解, 并在 460 °C 时分解速率达到最大值, 约为 50%, 而其完全分解温度在 600 °C 左右. 表明得到的聚合物具有良好的热稳定性. 并且 PNBE 分解后, 几乎无残余 (即灰分含量低). 对 PNBE 进行 DSC 测试, 测试结果表明在 50 ~ 400 °C 范围内, 降冰片烯聚合

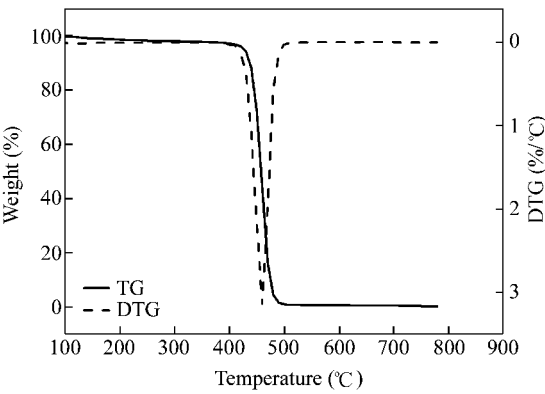


Fig. 5 TG-DTG curves of the polynorbornene obtained from entry 2 of Table 1

物的 DSC 曲线上没有热量吸收的信号. 由于降冰片烯加成聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 非常接近

它的分解温度, 因此难以得到其玻璃化转变温度.

综上所述, 3 种 NHC-Ni/MAO 组成的催化体系用于降冰片烯聚合, 在 $n(\text{Al})/n(\text{Ni}) = 2000$ 、 $n(\text{NBE})/n(\text{Ni}) = 75000$ 、反应温度为 0°C 、反应时间为 10 min 时, 催化剂 1、2 和 3 的催化活性分别达到 $7.6 \times 10^6\text{ g PNBE}/(\text{molNi} \cdot \text{h})$ 、 $13.4 \times 10^6\text{ g PNBE}/(\text{molNi} \cdot \text{h})$ 和 $8.8 \times 10^6\text{ g PNBE}/(\text{molNi} \cdot \text{h})$. 改变 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 、反应温度、单体浓度和反应时间, 极大地影响催化活性, 所得聚降冰片烯的 M_w 及 M_w/M_n 也随之规律地变化. FTIR、 ^{13}C -NMR 和 WAXD 分析表明降冰片烯是以加成方式聚合, 所得聚合物为非晶态. 热失重及 DSC 表征结果说明该催化体系所得聚合物具有很好耐热性能, 其热分解温度在 440°C 附近.

REFERENCES

1 Gaylord N G, Mandal B M, Martan M. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1976, 14 555 ~ 559

2 Goodall B L, McIntosh H, Rhodes L F. Macromol Symp, 1995, 89 421 ~ 432

3 Haselwander T F A, Heitz W, Krugel S A, Wendorff J H. Macromol Chem Phys, 1996, 197 3435 ~ 3453

4 Denning T J, Novak B M. Macromolecules, 1993, 26 7089 ~ 7093

5 Mast C, Krieger M, Dehnicke K, Greiner A. Macromol Rapid Commun, 1999, 20 232 ~ 235

6 Mi Xia(宓霞), Yan Weidong(阎卫东), Hong Han(洪瀚), Ke Yucai(柯毓才), Hu Youliang(胡友良). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (5) 604 ~ 607

7 Gaylord N G, Mandal B M, Martan M. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2002, 40 3604 ~ 3614

8 Patil A O, Zushma S, Stibrany R T, Rucker S P, Wheeler L M. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2003, 41 2095 ~ 2106

9 Li Y S, Li Y R, Li X F. Appl Catal A General, 2003, 667 185 ~ 191

10 Yang H J, Sun W H, Chang F, Li Y. Appl Catal A General, 2003, 252 261 ~ 267

11 Sun W H, Yang H J, Li Z L, Li Y. Organometallics, 2003, 22 3678 ~ 3683

12 Yang H J, Sun W H, Li Z L, Wang L Y. Synth Commun, 2002, 32(15) 2395 ~ 2402

13 Yang H J, Li Z L, Sun W H. J Mol Catal A Chem, 2003, 206 23 ~ 28

14 Zhang Dongheng(张东恒), Jie Suyun(介素云), Zhang Tianzhu(张天柱), Hou Junxian(侯俊先), Li Wei(李伟), Zhao Dongfeng(赵东风), Sun Wenhua(孙文华). Acta Polym Sinica(高分子学报), 2004, (5) 758 ~ 762

15 Zhang D H, Jie S Y, Yang H J, Chang F, Sun W H. Chinese J Polym Sci, 2005, 23 619 ~ 626

16 Waltman A W, Grubbs R H. Organometallics, 2004, 23 3105 ~ 3107

17 Chen F T, Tang G R, Jin G X. J Organomet Chem, 2007, 692 3435 ~ 3442

18 Sun Zhengguan(孙争光), Zhu Fangming(祝方明), Lin Shangan(林尚安). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (1) 59 ~ 63

19 Ren Hongping(任鸿平). Synthesis, Structures and Catalytic Properties of Salicylaldimine-like N-heterocyclic carbene Complexes(类水杨醛席夫碱 N-杂环卡宾化合物的合成与催化性能研究). Doctoral Dissertation of Nankai University(南开大学博士学位论文), 2007

20 Kennedy J P, Makowski H S. J Macromol Sci (Chem), 1967, A1 345 ~ 370

21 Mi X, Ma Z, Cui N N, Wang L Y, Ke Y L, Hu Y L. J Appl Polym Sci, 2003, 88 3273 ~ 3278

22 Tsujino T, Saegusa T, Furukawa J. Makromol Chem Phys, 1965, 85 71 ~ 79

23 Bondarenko G N, Gorbacheva L I, Golenko T G, Bykov V I, Fateev O V. Vysokomol Soed Ser A, 1996, 38 469 ~ 472

24 Myagmarsuren G, Jeong O Y, Ihm S K. Appl Catal A General, 2005, 296 21 ~ 29

25 Zhao C T, Ribeiro M R, de Pinho M N, Subrahmanyam V S, Gil C L, de Lima A C. Polymer, 2001, 42 2455 ~ 2462.

26 Mi X, Ma Z, Wang L, Ke Y C, Hu Y L. Macromol Chem Phys, 2003, 204 868 ~ 876

POLYMERIZATION OF NORBORNENE *via* NICKEL-BASED COMPLEXES BEARING *o*-HYDROXYARYL N-HETEROCYCLIC CARBENES [C,O] BIDENTATE LIGANDS/MAO

LI Lihui¹, FENG Yan¹, YAN Weidong¹, REN Hongping², WANG Baiquan²

(¹ Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

(² The State Key Laboratory of Elemento-organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Three kinds of nickel-based complexes bearing *o*-hydroxyaryl N-heterocyclic carbenes [C,O] bidentate ligands were prepared *via* facile synthesis method. The polymerizations of norbornene were carried out using these complexes activated with methylalminoxane (MAO). The polynorbornenes obtained are soluble at room temperature in the solvents such as cyclohexane, chlorobenzene and so on. The influence of the catalyst structure on the catalytic activity, molecular weight and molecular weight distribution of the polynorbornene was investigated. The steric and electronic effects of nickel-based complexes bearing *o*-hydroxyaryl N-heterocyclic carbenes [C,O] bidentate ligands made the resultant polymers possess high molecular weight and narrow molecular weight distribution. Under the conditions such as the reaction temperature of 0°C, the reaction time of 10 min, molar ratio of aluminum to nickel of 2000 and molar ratio of norbornene to nickel of 75000, the complexes **1**, **2** and **3** activated with MAO show relatively high catalytic activity as 7.6×10^6 g PNBE/(molNi·h), 13.4×10^6 g PNBE/(molNi·h) and 8.8×10^6 g PNBE/(molNi·h), respectively. The weight-average molecular weights of polymers attained are varied from 20.0×10^5 to 2.0×10^5 , and molecular weight distributions ranged from 3.3 to 1.5. The complex **2** was investigated in detail for the influence on the catalytic activity, molecular weight and molecular weight distribution as well. The catalytic activity was decreased from 8.1×10^6 g PNBE/(molNi·h) to 4.6×10^6 g PNBE/(molNi·h) when the polymerization temperature was varied from 0°C to 90°C, which revealed that the catalyst is stable. The weight-average molecular weights of polynorbornenes were decreased obviously from 2.1×10^6 to 2.9×10^5 with the temperature increase from 0°C to 90°C while the molecular weight distributions were varied from 2.3 to 1.8 at the same temperature range. Norbornenes were polymerized rapidly when the molar ratio of aluminum to nickel was from 1000 to 3500. However, the molecular weight and molecular weight distribution were changed hardly which indicated that chain transfer reaction to MAO did not occur. Thermo-gravimetric analysis signified that all of the polymers were stable at about 400°C under nitrogen. Attempt to determine the glass transition temperature of polynorbornene from DSC was failed, and DSC studies did not give an endothermic signal upon heating to the decomposition temperature. The polynorbornenes were characterized by GPC, ¹³C-NMR, FTIR, TG, DSC and WAXD. All of the resultant polymers showed similar FTIR and ¹³C-NMR spectra. The FTIR spectrum revealed no traces of double bonds, ensuring the occurrence of vinyl-type polymerization rather than ring-opening metathesis. ¹³C-NMR spectrum also further confirmed that the polymerization occurred *via* vinyl-addition type polymerization (*i.e.* a 2,3-linked polymer); no ring-opened product was observed. Partial information on the conformation for the polynorbornenes obtained by all the nickel-based complexes was obtained by means of wide-angle X-ray diffraction (WAXD). According to WAXD spectra, no traces of Bragg reflection were appeared. The polynorbornenes, therefore, are non-crystalline, but similarly the polymers had short-range order and with high packing density.

Keywords Nickel-based catalysts, N-Heterocyclic carbenes, Norbornene, Vinyl-addition type polymerization