



發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92/24056 ※IPC分類：C08F 4/76
※申請日期：92.8.29 C08F 210/02

壹、發明名稱

(中文)富烯,茂金屬觸媒及其製備方法以及使用該觸媒製備聚烯烴共聚物之方法

FULVENE, METALLOCENE CATALYSTS AND PREPARATION METHOD THEREOF,
(英文) AND PREPARATION OF POLYOLEFINES COPOLYMER USING THE SAME

貳、發明人(共9人)

發明人1 (如發明人超過一人,請填說明書發明人續頁)

姓名:(中文) 朴 迎 煥

(英文) PARK, Young-Whan

住居所地址:(中文) 大韓民國 305-380 大田廣域市 儒城區 文旨洞 104-1 番地

(英文) 104-1 Munji-dong, Yuseong-gu, 305-380 Daejeon-city, Korea.

國籍:(中文) 韓 國

(英文) KOREA

參、申請人(共1人)

申請人1 (如發明人超過一人,請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱:(中文) LG 化學股份有限公司

(英文) LG Chem, Ltd.

住居所或營業所地址:(中文) 大韓民國 150-721 漢城市永登浦區汝矣島洞 20 番地

LG 雙塔

(英文) LG Twin Tower, Yoido-dong 20, Youngdungpo-ku, Seoul,
150-721, Korea.

國籍:(中文) 韓 國

(英文) KOREA

代表人:(中文) 盧 岐 鎬

(英文) NO, Ki-Ho

☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時,請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 李 始 根

(英文) LEE, Si-Geun

住居所地址：(中文) 大韓民國 305-380 大田廣域市 儒城區 文旨洞 104-1 番地

(英文) 104-1 Munji-dong, Yuseong-gu, 305-380 Daejeon-city, Korea.

國籍：(中文) 韓 國

(英文) KOREA

發明人 3

姓名：(中文) 洪 性 敦

(英文) HONG, Sung-Don

住居所地址：(中文) 大韓民國 305-380 大田廣域市 儒城區 文旨洞 104-1 番地

(英文) 104-1 Munji-dong, Yuseong-gu, 305-380 Daejeon-city, Korea.

國籍：(中文) 韓 國

(英文) KOREA

發明人 4

姓名：(中文) 宋 光 浩

(英文) SONG, Kwang-Ho

住居所地址：(中文) 大韓民國 305-380 大田廣域市 儒城區 文旨洞 104-1 番地

(英文) 104-1 Munji-dong, Yuseong-gu, 305-380 Daejeon-city, Korea.

國籍：(中文) 韓 國

(英文) KOREA

發明人 5

姓名：(中文) 丁 鵬 郡

(英文) JEONG, Boong-Goon

住居所地址：(中文) 大韓民國 305-380 大田廣域市 儒城區 文旨洞 104-1 番地

(英文) 104-1 Munji-dong, Yuseong-gu, 305-380 Daejeon-city, Korea.

國籍：(中文) 韓 國

(英文) KOREA

發明人 6

姓名：(中文) 南 大 祐

(英文) NAM, Dae-Woo

住居所地址：(中文) 大韓民國 305-380 大田廣域市 儒城區 文旨洞 104-1 番地

(英文) 104-1 Munji-dong, Yuseong-gu, 305-380 Daejeon-city, Korea.

國籍：(中文) 韓 國

(英文) KOREA

發明人 7

姓名：(中文) 李 沘 烈
(英文) LEE, Bun-Yeoul

住居所地址：(中文) 大韓民國 442-190 京畿道 水原市 八達區 牛滿洞
300 番地 主功公寓 401-706
(英文) 401-706 Jugong apt., 300 Wooman-dong, Paldal-gu,
442-190 Suwon-city, Gyeonggi-do, Korea

國籍：(中文) 韓 國 (英文) KOREA

發明人 8

姓名：(中文) 李 忠 勳
(英文) LEE, Choong-Hoon

住居所地址：(中文) 大韓民國 305-340 大田廣域市 儒城區 道龍洞
386-1 番地 LG 化學公寓 3-401
(英文) 3-401, LG Chemical apt., 386-1 Doryong-dong,
Yuseong-gu, 305-340 Daejeon-city, Korea

國籍：(中文) 韓 國 (英文) KOREA

發明人 9

姓名：(中文) 李 曉 宣
(英文) LEE, Hyo-Sun

住居所地址：(中文) 大韓民國 302-736 大田廣域市 西區 屯山 2 洞
狄烏古母納目公寓 201-201
(英文) 201-201 Daewooggumnamu apt., Dunsan 2-dong,
Seo-gu, 302-736 Daejeon-city, Korea

國籍：(中文) 韓 國 (英文) KOREA

發明人 10

姓名：(中文) _____
(英文) _____

住居所地址：(中文) _____
(英文) _____

國籍：(中文) _____ (英文) _____

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：
【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 韓國；2002/08/29；2002-0051425
2. 韓國；2002/08/29；2002-0051426
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

肆、中文發明摘要

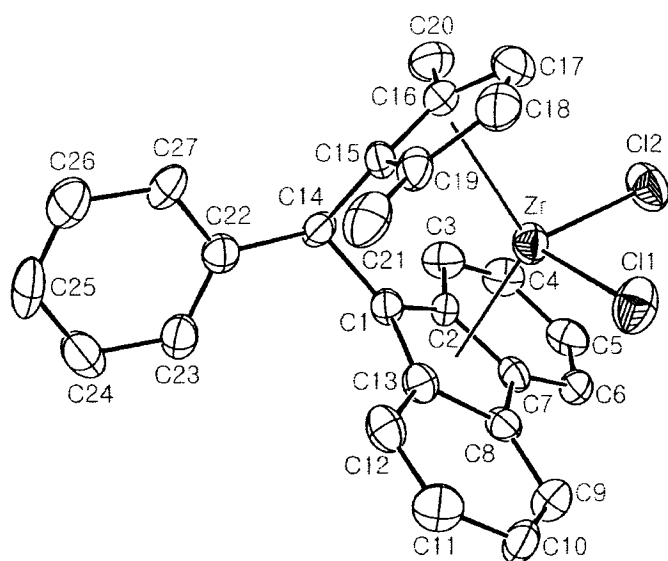
富烯，茂金屬觸媒及其製備方法以及使用該觸媒製備聚烯
 烴共聚物之方法

本發明係指一種新穎的富烯化合物及其製備方法，尤
 5 指一種在 2-位置 and 5-位置具有取代基，和從一種在 β -位置
 具有一取代基和在 α -位置具有一鹵原子的不飽和酮來製備
 的富烯化合物，及其製備方法。本發明亦指一種使一富烯
 化合物與一包括環戊二烯基的陰離子基起反應，以致僅在
 環戊二烯基的橋鍵之 α -位置的碳有個取代基的茂金屬觸
 10 媒，及使用該觸媒製備聚烯烴共聚物的方法。

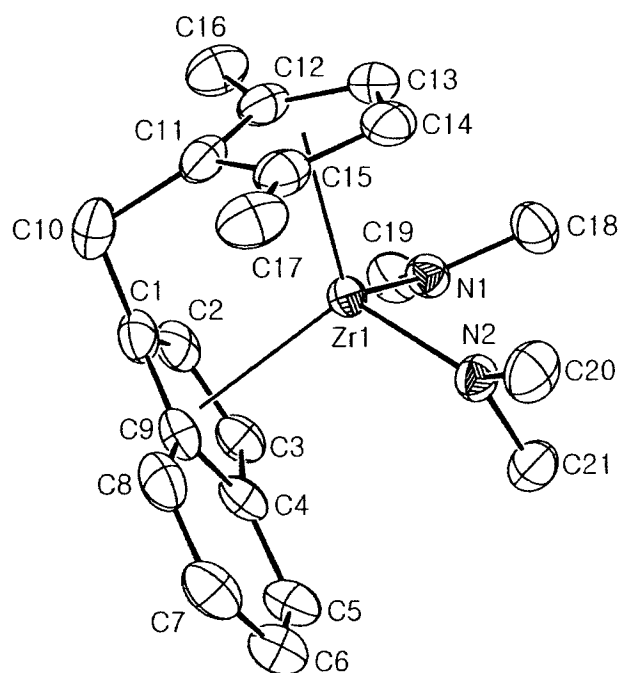
伍、英文發明摘要

15 **FULVENE, METALLOCENE CATALYSTS AND
 PREPARATION METHOD THEREOF, AND
 PREPARATION OF POLYOLEFINES COPOLYMER
 USING THE SAME**

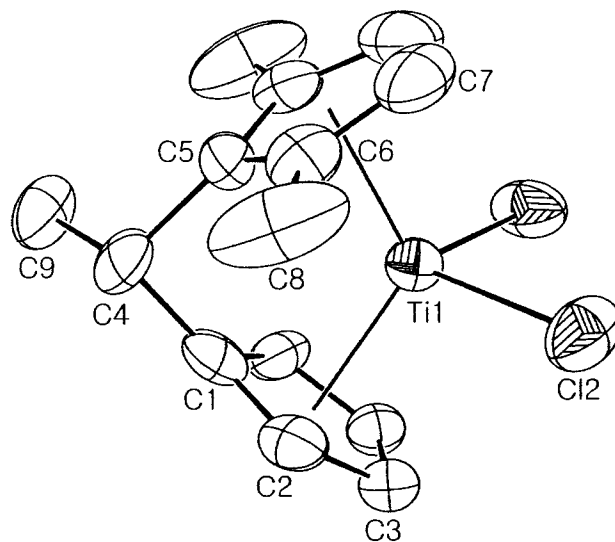
The present invention relates to a novel fulvene compound and a
 20 preparation method thereof, and more particularly to a fulvene
 compound having substituted groups in the 2- and 5-positions, prepared
 from an unsaturated ketone having a substituted group in the 2-position
 and a halogen atom in the K-position, and a preparation method thereof.
 The present invention also relates to a metallocene catalyst having a
 25 substituted group in the K-position carbon of the bridge of the
 cyclopentadienyl group only by reaction of a fulvene compound and an
 anion group including the cyclopentadienyl group, and a preparation
 method of a polyolefin copolymer using the same.



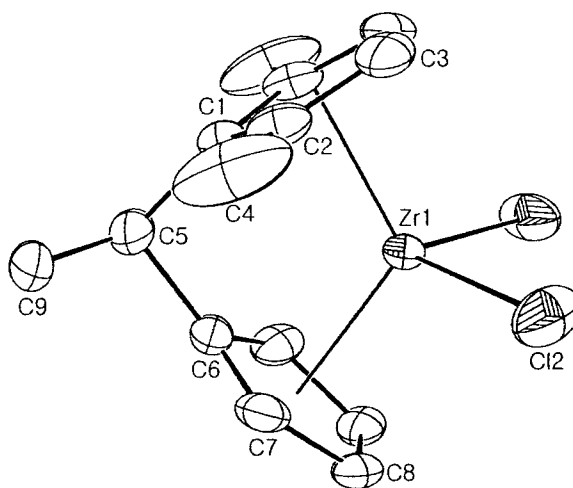
第一圖



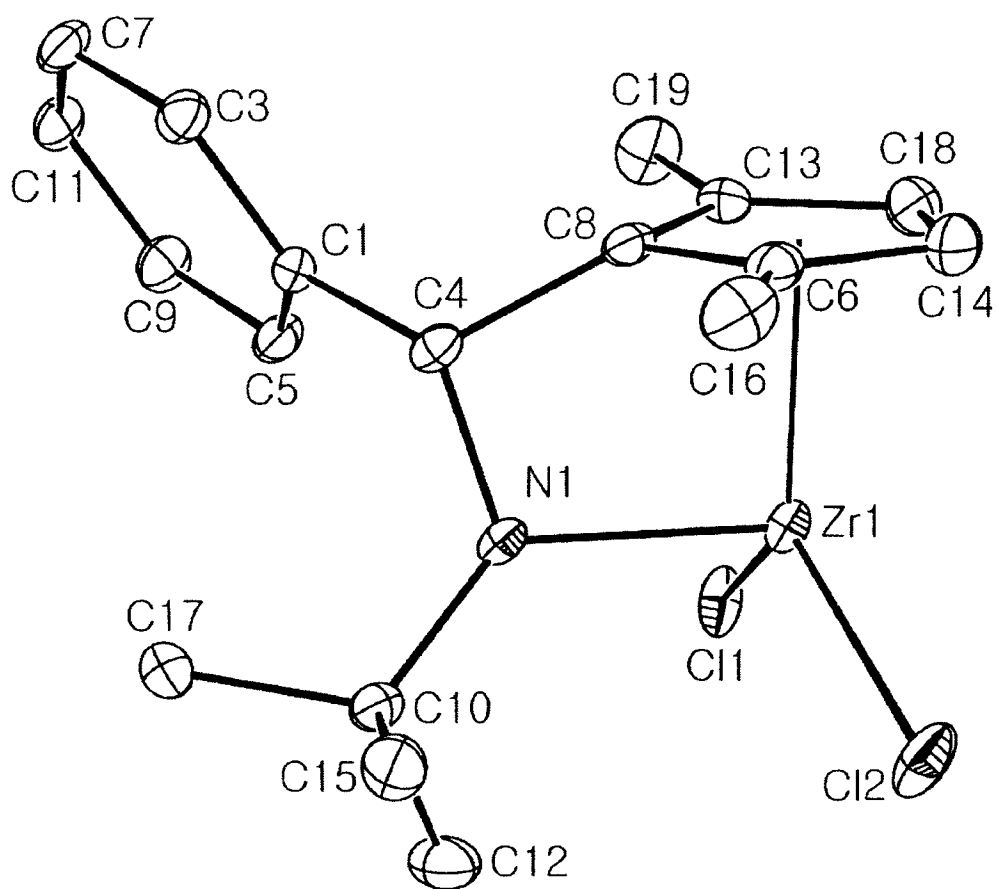
第二圖



第三圖



第四圖



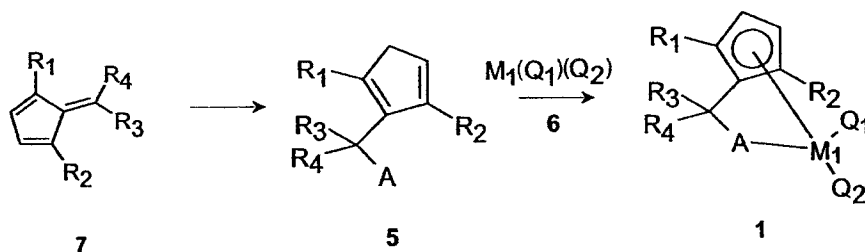
第五圖

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第一圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

	C1-C27	碳
	Cl1- C2	氯
5	Zr	鋯

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

【發明所屬之技術領域】

本發明係指一種新穎富烯化合物及其製備方法，尤指一種在 2-位置 and 5-位置具有取代基，和從一種在 β -位置具有一取代基和在 α -位置具有一鹵原子的不飽和酮來製備的富烯化合物，及其製備方法。本發明亦指一種僅利用一富烯化合物與一包括環戊二烯基的陰離子基起反應，以製備一在環戊二烯基的橋鍵之 α -位置的碳有個取代基的茂金屬觸媒，及使用該觸媒製備聚烯烴共聚物的方法。

10 【先前技術】

富烯化合物是天然產物或具有環戊二烯基之過渡金屬觸媒合成時極重要的中間體。關於富烯的合成及反應，在 1968 年 *Chemical Review* 期刊 68 卷 41 頁中載有各式各樣的資訊。

15 大體上，富烯是由環戊二烯陰離子與酮或醛起反應而製備。環戊二烯陰離子可與一種親電子羰基化合物起反應，或環戊二烯可在存有諸如乙醇鈉之類的鹼時與親電子試劑起反應。

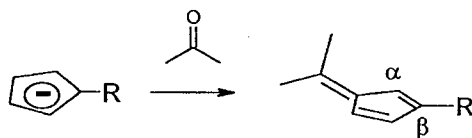
另外，可用威悌反應(Witting reaction)。然而，較新進的製備方法是在存有吡啶時使環戊二烯衍生物與親電子試劑起反應，據以獲得一種富烯衍生物(「有機化學期刊(*Journal of Organic Chemistry*)」, 1984 年, 49 卷, 1849 頁)。

富烯化合物可用柱式層析術從事較小規模的純化，以及用蒸餾或再結晶法從事較大規模的純化。

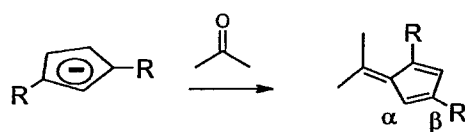
☒ 續次頁 (發明說明頁不敷使用時，請註記並使用續頁)

大體上，富烯化合物是以下列圖解圖 1 和 2 製備：

圖解圖 1



圖解圖 2



5

在圖解圖 1 和 2 中，富烯衍生物可在五角環上具有或不具有取代基。因為環戊二烯陰離子或具有一取代基的環戊二烯是與酮或醛起反應，所以習用方法同時在五角環的 2-位置 and 5-位置添加取代基是不可能的。也就是說，由於

10 立體阻礙，取代基主要是被添加到環戊二烯的 β -位置，而非 α -位置。另外，在圖解圖 2 中，當 1-和 3-位置具有二個取代基的環戊二烯陰離子與親電子試劑起反應時，只會製出在 α -和 β -位置具有取代基的富烯，但卻製不出在兩個 α -位置具有取代基者。

15 具有一或二個環戊二烯基作為配位基的 group 4 過渡金屬化合物可用甲基鋁噁烷(methylaluminumoxane)或作為烯烴聚合觸媒的硼化合物使其活化(美國第 5,580,939 號專利)。這種觸媒展現出習用齊格勒-納塔(Ziegler-Natta)觸媒無法提供的獨特特性。也就是說，它的分子量分佈窄，對

20 諸如 α -烯烴或環狀烯烴之類的第二單體(secondary

monomer)具有良好的反應性，而且製備的共聚物具有均勻的第二單體分佈。此外，如在 α -烯烴聚合期間改變環戊二烯配位的取代基，就可控制立體結構選擇性反應(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1143)，而在乙烯與其他烯烴的共聚期間，則可控制共聚度，分子量，和第二單體分佈等(美國第 5,470,811 號)。

隨著觸媒體系的發展，不斷有人努力試圖找出適於乙烯及 α -烯烴(LLDPE，VLDPE，EPM，和 EPDM)共聚，乙烯與環狀烯烴共聚， α -烯烴與環狀烯烴共聚[環狀烯烴共聚物(COC)]，以及乙烯、 α -烯烴與苯乙烯共聚的觸媒。這種共聚需要活性良好，對第二單體之反應性優良，和第二單體分佈均勻的觸媒。

除了齊格勒-納塔(Ziegler-Natta)觸媒外，這種共聚也採用茂金屬觸媒。因為茂金屬觸媒比齊格勒-納塔觸媒貴，所以應有符合經濟效益的活性。如果茂金屬觸媒對第二單體具有良好的反應性，就可獲得一種包括大量第二單體和少量觸媒的聚合物。

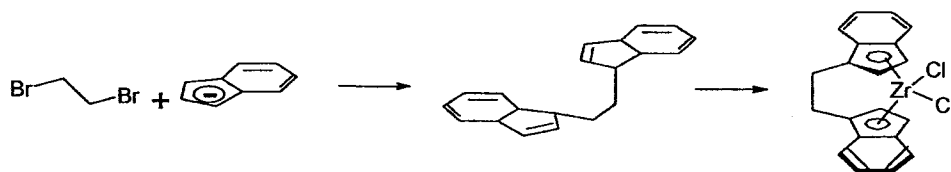
以各式各樣觸媒對共聚從事廣泛研究後，現已證實提籃型茂金屬大體上對第二單體具有良好的反應性。依據 F. J. Karol 的研究，在存有橋接觸媒時使用己烯作為第二單體來生產密度為 0.93 的 LLDPE，乙烯/己烯比率如為 0.004 到 0.005 便足夠。然而，對於非橋接觸媒，乙烯/己烯比至少應為 0.02 (1997 年 4 月 18 日，美國佛州 Palm Coast 市，「聚合物反應工程基金會會議(Polymer Reaction Engineering

Foundation Conference)」。

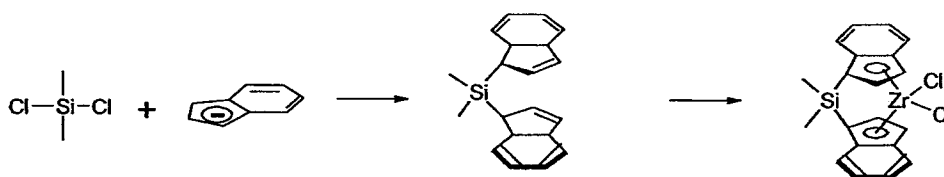
因此，具有橋接配位結構的觸媒具有吸引人的利益。另外，視分子對稱性而定，具有橋接配位結構的觸媒亦可控制丙烯聚合物的分子結構。

- 5 迄今所開發的具有橋接配位結構的觸媒，視橋接型式而定，共可分類成三種型式。第一種就是讓茚(indene)或芴(fluorene)與諸如烷基鹵化物之類的親電子試劑起反應而連接二個環戊二烯配位基的觸媒；第二種是以 $-\text{SiR}_2-$ 連接的矽橋接觸媒；第三種則是讓富烯與茚或芴起反應而獲得的次
- 10 甲基橋接觸媒。下列圖解圖 3 到 5 即為這些觸媒的代表性合成。

圖解圖 3

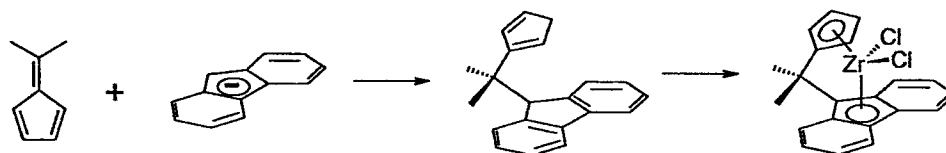


圖解圖 4



15

圖解圖 5



有三大因素會對茂金屬觸媒的活性及聚合物的立體結

構造成影響。其中一種就是觸媒的立體阻礙，它可決定單體能多自由的接近觸媒，第二種則是電子效應，它可決定活化的觸媒能有多安定。如果諸如烷基這類給予電子的取代基在環戊二烯環上被取代，就會使活化的茂金屬觸媒安定，因而對聚合有助益。

使用普通的富烯作為中間產物，便可製備各式各樣的茂金屬觸媒，其中一些即為按照圖解圖 5 所製備，具有環戊二烯基和笏基的茂金屬衍生物。尤其，立體阻礙最低的那種就是環戊二烯基上並無取代基者(美國第 5,087,677 號專利)。然而，由於這種方法製備的茂金屬觸媒沒有烷基取代基，所以電子效應不足。

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種富烯中間產物，而它的 2-位置 and 5-位置可由一種在 β -位置具有取代基和在 α -位置具有鹵原子的不飽和酮予以取代。

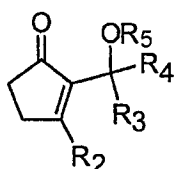
本發明的另一目的是提供一種使用前述中間產物而製備在 2-位置 and 5-位置具有取代基的富烯衍生物，及其製備方法。

本發明的再一目的是提供一種使用該富烯化合物，以致立體阻礙低，和共聚能力及聚合活性優良的茂金屬觸媒，及其製備方法。

本發明的又一目的是提供一種使用該茂金屬觸媒製備 α -烯烴與環狀烯烴聚合物的方法。

為達成這些目的，本發明提供一種以下列化學結構式 9 表示的富烯化合物的中間產物：

化學結構式 9



5 其中

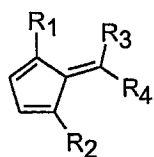
R_2 , R_3 , 和 R_4 各自單獨或同時是個氫基； C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的 group 14 類金屬基，其中 R_3 和 R_4 可被連接而形成一個環；

10 和

R_5 是個 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳基；或被烴基取代的 group 14 類金屬基。

15 本發明也提供一種以下列化學結構式 7 表示的富烯化合物：

化學結構式 7



其中 R_1 , R_2 , R_3 , 和 R_4 各自單獨或同時是個氫基； C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；或被烴基取代的 group 14 類金屬基，其中 R_1 和 R_2 至少有一

個不是氫基， R_3 和 R_4 可由包括烷基或芳香基在內的次烷基連接而形成一個環。

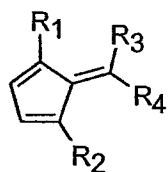
本發明亦提供一種化學結構式 7 所表示之富烯化合物的製備方法，該方法包括下列各步驟：

- 5 a) 使下列化學結構式 13 表示的一種縮酮（二氧五圓基）衍生物鋰化，再使其與下列化學結構式 12 表示的一種親電子試劑起反應，接著使其水解而獲得一種由下列化學結構式 11 表示的化合物；

- 10 b) 使用化學結構式 11 表示的化合物與下列化學結構式 10 表示的化合物，或二氫吡喃，或異丁烯起反應，以便使醇基受保護而獲得一種由下列化學結構式 9 表示的化合物；和

- 15 c) 使下列化學結構式 9 表示的富烯中間產物與下列化學結構式 8a 或 8b 表示的有機金屬化合物起反應（親核反應）：

化學結構式 7



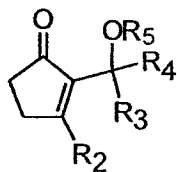
化學結構式 8a

R_1-M

- 20 化學結構式 8b

R_1-MgX

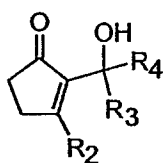
化學結構式 9



化學結構式 10

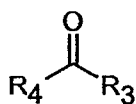
R₅-Y

化學結構式 11

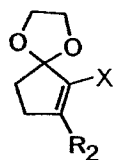


5

化學結構式 12



化學結構式 13



10

其中

R₁, R₂, R₃, R₄, 和 R₅ 各自與前述所定義者相同；

X 是個鹵原子；

Y 是個親核取代的離去基團，即鹵基或三氟甲基磺酸
或對甲苯磺酸的磺酸基；和

15

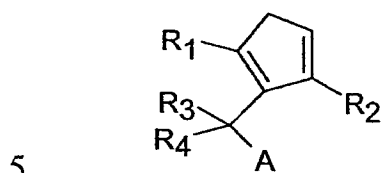
M 是個鹼金屬。

本發明也提供一種以化學結構式 7 表示之富烯化合物
所製備的用於天然產物合成的中間產物，藥物中間產物，

或烯烴聚合所用茂金屬觸媒的中間產物。

本發明亦提供一種以下列化學結構式 5 表示的化合物：

化學結構式 5



其中

R_1 , R_2 , R_3 , 和 R_4 各自與前述所定義者相同；和

A 是個環戊二烯基或其衍生物；笏基或其衍生物；茛基或其衍生物；取代或未取代的醯胺基；或取代或未取代的磷基。

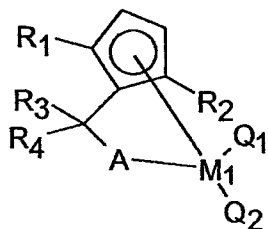
10

在化學結構式 5 表示的化合物中，如果 R_1 和 R_2 二者是甲基，而 R_3 和 R_4 同時或單獨是氫基或均為苯基時，A 宜為笏基或其衍生物。

本發明也提供一種以下列化學結構式 1 表示的茂金屬觸媒：

15

化學結構式 1：



其中

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 和 A 各自與前述所定義者相同；

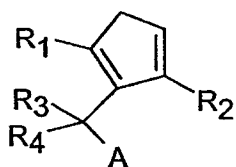
M_1 是個 group 4 過渡金屬；和

Q_1 和 Q_2 各自單獨或同時是個鹵基； C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基； C_1 到 C_{20} 的取代或未取代的次烷基；取代或未取代的氨基；或 C_1 到 C_{20} 的烷基
5 烷氧基或芳基烷氧基。

本發明亦提供一種化學結構式 1 所表示之茂金屬觸媒的製備方法，該方法包括下列各步驟：

- a) 使化學結構式 7 表示的富烯化合物與環戊二烯衍生物起反應，據以獲得化學結構式 5 表示的化合物；和
- 10 b) 使化學結構式 5 表示的化合物與化學結構式 6 表示的化合物起反應：

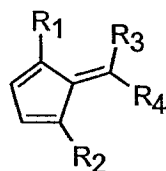
化學結構式 5



化學結構式 6

15 $M_1(Q_1)(Q_2)$

化學結構式 7



在化學結構式 5, 6 和 7 中， R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , M_1 , A, Q_1 和 Q_2 各自與前述所定義者相同。

20 本發明也提供一種製備烯鍵式烯烴聚合物與共聚物的

方法，該方法包括一個在存有化學結構式 1 表示的茂金屬觸媒時，對乙烯， α -烯烴，二烯系單體，三烯系單體，和苯乙烯單體所構成之群組中選用的一種或以上的單體進行聚合的步驟。

- 5 本發明亦提供一種環狀烯烴共聚物(COC)的製備方法，該方法包括一個在存有化學結構式 1 表示的茂金屬觸媒時，使 α -烯烴與環狀烯烴聚合的步驟。

【圖式簡單說明】

- 10 第一圖所示者係在範例 5 製備之苺基(芴基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋯的 X 光繞射晶體結構；

第二圖所示者係在範例 22 製備之雙(二甲胺基)[次甲基(η^5 -茚基)(η^5 -1,3-二甲基環戊二烯基)]鋯的 X 光繞射晶體結構；

- 15 第三圖所示者係在範例 26 製備之次乙基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋯的 X 光繞射晶體結構；

第四圖所示者係在範例 27 製備之次乙基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鈦的 X 光繞射晶體結構；和

- 20 第五圖所示者係在範例 31 製備之[2-(第三丁胺基)苯甲基]-1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋯化合物的 X 光繞射晶體結構。

【實施方式】

茲將本發明詳予說明於後。

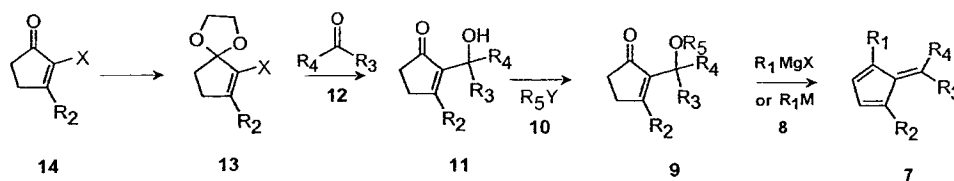
本發明係指一種在 2-和 5-位置處具有取代基的新穎富
烯化合物，及其製備方法。本發明亦指一種使用該富烯化
合物的茂金屬觸媒及其製備方法，以及使用該觸媒製備聚
5 烯烴共聚物的方法。

習用的富烯製備方法是讓環戊二烯基陰離子或環戊二
烯與一親電子試劑起反應。與其不同的是，本發明的特徵
是從一種在 β -位置具有一取代基和在 α -位置具有一鹵原子
的不飽和酮來製備一種富烯化合物。也就是說，酮被縮酮
10 保護基取代，並被轉化成一種鋰鹽。接著，使其與醛或酮
反應，據以獲得一種具有烴基的 α, β -不飽和酮。然後，經
由親核加成反應，即獲得一種以化學結構式 7 表示，在 2-
和 5-位置具有取代基的新穎有機富烯化合物。以本發明製
備的富烯化合物可供用於天然產物合成的中間產物，藥物
15 中間產物，或使用茂金屬觸媒從事烯烴聚合的烯烴中間產
物。

最好，在化學結構式 7 表示的富烯化合物中， R_1 和 R_2
不是氫，且至少 R_3 和 R_4 的其中一個宜為芳香基。另外，
 R_1 和 R_2 宜為甲基，且 R_3 和 R_4 二者宜為苯基，或一個是苯
20 基，另一個是氫。

化學結構式 7 表示的富烯化合物係以下列的示意圖解
圖 6 製備：

圖解圖 6



如圖解圖 6 所示，化學結構式 9 表示的新穎中間產物是從一種在 β -位置具有取代基 R_2 和在 α -位置具有鹵原子的不飽和酮(化學結構式 14)製備，藉以製備一種由化學結構式 7 所表示，在 2-和 5-位置具有取代基的富烯化合物。

為此，係將市售的一種不飽和酮(化學結構式 14)的羰基轉化而製備一種以化學結構式 13 表示之縮酮(二氧五環基(dioxolane group))衍生物。在化學結構式 14 中，X 是個包括碘、溴和氯的鹵原子，但以溴為宜。

接著，在低溫(宜為 -78°C)和脫水環境下使用丁基鋰等把化學結構式 13 表示的化合物製成一種鋰鹽。然後，使其與化學結構式 12 表示的親電子試劑起反應，據以獲得化學結構式 11 表示的化合物。 R_3 和 R_4 係由親電子試劑的結構決定。保護羰基的縮酮基(二氧五環基)易於在純化過程期間，例如柱式層析術期間被去除保護。或者，它易於被酸處理使其水解而產生一種由化學結構式 11 表示的化合物。

然後，對化學結構式 11 所表示之化合物的醇基給予保護，以製備化學結構式 9 表示的化合物。也就是說，使化學結構式 11 表示的化合物與具有雙鍵並用於保護醇基之化學結構式 10 表示的化合物，二氫吡喃，或異丁烯起反應，據以製備一種由化學結構式 9 表示的化合物。在化學結構

式 10 中，保護基 R_5 可以是各式各樣，但宜使用已知屬於最佳保護基的二氫吡喃，或以化學結構式 11 表示之化合物的陰離子與烷基鹵起反應，或可使用任一種具有醚鍵的保護基。

- 5 化學結構式 9 表示的酮化合物可對親核劑起反應，並可在受到下列化學結構式 8a 或 8b 所表示之有機金屬化合物的侵襲下，轉化成一種三級醇。接著，以酸處理使其脫水而獲得一種具有醇保護基 R_5 的環戊二烯。

化學結構式 8a

- 10 R_1-M

化學結構式 8b

R_1-MgX

其中 R_1 ，X 和 M 各與前述定義相同；和

M 宜為鋰或鈉。

- 15 取得之富烯化合物的 R_1 基可由所用的有機金屬化合物控制。該有機金屬化合物宜用一種 C_1 到 C_{20} 的烷基鋰或化學結構式 8a 表示的芳基鋰，若為化學結構式 8b 表示的格林納(Grignard)試劑更宜。

- 20 接著，以諸如乙氧化鈉之類的強鹼使環戊二烯脫氫而取得環戊二烯基陰離子，以便去除像四氫吡喃(THP)基之類的保護基。或者，從烷基鹵或醇製備一種醚化合物，以便去除烷氧陰離子。

以本發明所製備，在 2-和 5-位置具有取代基的富烯化合物，可供製備一種用於天然產物合成之中間產物，藥物

中間產物或一種具有環戊二烯基的茂金屬觸媒。該茂金屬觸媒能與一種鋁化合物或硼化合物結合用於烯烴聚合。

本發明也提供一種對二個環戊二烯基配位基只有一碳原子橋和只在橋接碳的 α -位置有取代基的橋接茂金屬觸媒，它是由那種在 2-和/或 5-位置具有取代基的富烯衍生物製備。本發明也提供一種使用茂金屬觸媒製備一種乙烯聚合物，一種共聚物，或一種環狀烯烴共聚物的方法。

只在環戊二烯基的 α -位置具有取代基的橋接茂金屬觸媒擁有許多優點。

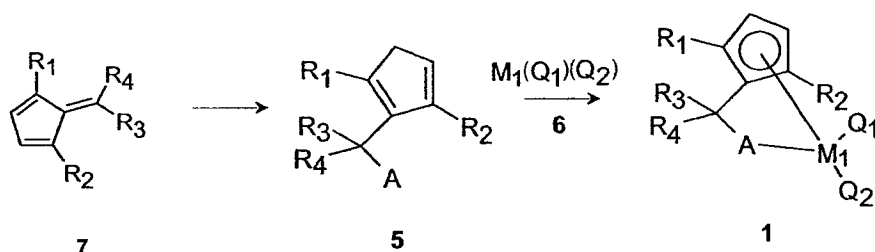
10 尤其，關於製備環狀烯烴共聚物，使單體鍵合和聚合物生長的部份是在橋鍵的對側，靠近環戊二烯基的 β -位置處。由於本發明的茂金屬觸媒只在 α -位置具有取代基，所以可將該等取代基造成的立體阻礙減至最低程度，但卻使觸媒的電子效應最佳化，以致增進聚合活性。因此，本發明這種在 β -位置沒有取代基的茂金屬觸媒可輕易接受立體阻礙相當大的單體，致使共聚作用變得容易。

在化學結構式 1 表示的茂金屬化合物中，A 宜為環戊二烯基，茚基，或芴基，或其具有由一個或以上 C_1 到 C_{20} 烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基取代的衍生物。

20 R_1 和 R_2 二者宜為甲基。另外，在化學結構式 1 表示的茂金屬觸媒中，A 是個取代或未取代的醯胺基，而 R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 全是 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基。在化學結構式 1 表示的茂金屬化合物中，A 也宜為是個取代或未取代的膦基，而 R_1 ， R_2 ， R_3 和 R_4 全是 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基。

本發明的茂金屬化合物係以下列圖解圖 7 製備：

圖解圖 7



如圖解圖 7 所示，在 2-和 5-位置具有取代基的富烯化合物(化學結構式 7)係與環戊二烯衍生物的一個陰離子起反應，據以獲得化學結構式 5 表示的化合物。對於環戊二烯衍生物，可使用環戊二烯基或其衍生物，茚基或其衍生物，芴基或其衍生物，取代或未取代醯胺基，或取代或未取代膦基。

10 接著，以文獻中所報導的各種方法將化學結構式 5 表示的化合物製備成化學結構式 1 表示的茂金屬化合物。最好，化學結構式 5 表示的化合物可與化學結構式 6 表示的化合物起反應。

舉例來說，以二個正丁基鋰的等價物處理化學結構式 5 表示的化合物，將環戊二烯及芴基脫氫而分別形成環戊二烯基陰離子及芴基陰離子。接著，經由與鹵金屬化合物等的反應，即可製備一種橋接茂金屬化合物，其包括一個在橋接位置只有一個碳和只在 α -位置具有取代基的環戊二烯基。

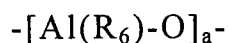
20 本發明也提供一種製備烯鍵式烯烴聚合物與一種共聚物的方法，其包括一個在存有化學結構式 1 表示的茂金屬

觸媒時，對乙烯， α -烯烴，二烯系單體，三烯系單體，和
 苯乙烯單體所構成之群組中選用的一種或以上之單體進行
 聚合的步驟。

5 本發明也提供一種使用化學結構式 1 表示的茂金屬化
 合物作為觸媒，將 α -烯烴與環狀烯烴聚合而製備的環狀烯
 烴共聚物(COC)。

另外，由下列化學結構式 2 表示的線性、環狀和簇狀
 化合物；下列化學結構式 3 表示的化合物；和下列化學結
 構式 4a 或 4b 表示的化合物所構成之群組中所選用的一種
 10 或以上之化合物可供當作環狀烯烴共聚的共觸媒：

化學結構式 2

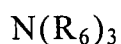


其中

15 R_6 單獨或同時是個鹵基， C_1 到 C_{20} 烴基，或由鹵基取
 代的 C_1 到 C_{20} 烴基；和

a 是個 2 到 5000 的整數；

化學結構式 3

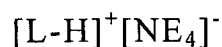


其中

20 N 是個 group 13 的元素；和

三個 R_6 各自單獨或同時是個鹵基， C_1 到 C_{20} 烴基，或
 由鹵基取代的 C_1 到 C_{20} 烴基；

化學結構式 4a



化學結構式 4b



其中

L 是個中性或陽離子路易斯(Lewis)酸；

5 N 是個 group 13 的元素；和

四個 E 各自單獨或同時是個由鹵基，C₁ 到 C₂₀ 烴基，C₁ 到 C₂₀ 烷氧基，和苯氧基構成之群組中所選用的一個或以上取代基所取代的 C₆ 到 C₂₀ 芳香基。

化學結構式 2 表示的化合物有甲基鋁噁烷
10 (methylaluminoxane)，乙基鋁噁烷(ethylaluminoxane)，異丁基鋁噁烷(isobutylaluminoxane)，丁基鋁噁烷(butylaluminoxane)等。

化學結構式 3 表示的烷基金屬有三甲基鋁，三乙基鋁，三異丁基鋁，三丙基鋁，三丁基鋁，二甲基氯鋁，三
15 異丙基鋁，三-第三-丁基鋁，三環戊基鋁，三戊基鋁，三異戊基鋁，三己基鋁，乙基二甲基鋁，甲基二乙基鋁，三苯基鋁，三-對-甲苯基鋁，甲氧基二甲基鋁，乙氧基二甲基鋁，三甲基硼，三乙基硼，三異丁基硼，三丙基硼，三丁基和三(五氟苯基)硼等。

20 化學結構式 4a 或 4b 表示的化合物有三乙基銨，四苯基硼酸，三丁基銨四苯基硼酸，三甲基銨四(對-甲苯基)硼酸，三甲基銨四(鄰，對-二甲基苯基)硼酸，三丁基銨四(對-三氟甲基苯基)硼酸，三甲基銨四(對-三氟甲基苯基)硼酸，三丁基銨四(五氟苯基)硼酸，N,N-二乙基苯銨

(N,N-diethylanilinium)四苯基硼酸，N,N-二甲基苯銨四(五
氟苯基)硼酸，二乙基銨四(五氟苯基)硼酸，三苯磷四苯基
硼酸，三甲基磷四苯基硼酸，三乙基銨四苯基鋁酸，三丁
基銨四苯基鋁酸，三甲基銨四苯基鋁酸，三丙基銨四苯基
5 鋁酸，三甲基銨四(對-甲苯基)鋁酸，三丙基銨四(對-甲苯
基)鋁酸，三乙基銨四(鄰,對-二甲基苯基)鋁酸，三丁基銨四
(對-三氟甲基苯基)鋁酸，三甲基銨四(對-三氟甲基苯基)鋁
酸，三丁基銨四五氟苯基鋁酸，N,N-二甲基銨四苯基鋁酸，
N,N-二乙基銨四苯基鋁酸，N,N-二乙基銨四(五氟苯基)鋁
10 酸，二乙基銨四(五氟苯基)鋁酸，三苯基磷四苯基鋁酸，三
甲基磷四苯基鋁酸，三乙基銨四苯基鋁酸，三丁基銨四苯
基鋁酸，三甲基銨四苯基硼酸，三丙基銨四苯基硼酸，三
甲基銨四(對-甲苯基)硼酸，三丙基銨四(對-甲苯基)硼酸，
三乙銨四(鄰,對-二甲基苯基)硼酸，三甲基銨四(鄰,對-二甲
15 基苯基)硼酸，三丁基銨四(對-三氟甲基苯基)硼酸，三甲基
銨四(對-三氟甲基苯基)硼酸，三丁基銨四(五氟苯基)硼
酸，N,N-二甲基苯銨四苯基硼酸，N,N-二乙基銨四苯基硼
酸，N,N-二甲基苯銨四(五氟苯基)硼酸，二乙基銨四(五氟
苯基)硼酸，三苯基磷四苯基硼酸，三苯基碳四(對-三氟甲
20 基苯基)硼酸，和三苯基碳四(五氟苯基)硼酸等。

被支承在砂土或礮土之上時，可用化學結構式 1 表示
的茂金屬觸媒及化學結構式 2 到 4 表示的共觸媒。

可使用觸媒及共觸媒聚合的烯烴單體有乙烯， α -烯
烴，和環狀烯烴等。另外，具有二個以上雙鍵的二烯系烯

烴單體或三烯系烯烴單體亦可用於聚合。該等單體有乙
烯，丙烯，1-丁烯，1-戊烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，1-
庚烯，1-癸烯，1-十一烯，1-十二烯，1-十四烯，1-十六烯，
1-二十烯，降冰片烯(norbornene)，降冰片二烯
5 (norbornadiene)，亞乙基降冰片烯，苯基降冰片烯，乙烯基
降冰片烯，雙環戊二烯，1,4-丁二烯，1,5-戊二烯，1,6-己
二烯，苯乙烯， α -甲基苯乙烯，二乙烯苯，和 3-氯甲基苯
乙烯等，並可用這些單體中的一種以上來製備共聚物。

本發明的這種在 2-和 5-位置具有取代基的新穎富烯化
10 合物，可用來當作天然產物合成的中間產物，藥物中間產
物，或製備一種具有環戊二烯基之茂金屬觸媒的原材料
(starting material)。

另外，從富烯衍生物製備的橋接茂金屬衍生物亦可用
於烯烴聚合，或與鋁化合物或硼化合物結合用於烯烴聚
15 合。由於本發明製備的茂金屬觸媒，其立體阻礙較低，因
而電子效應優於習用方法所製備的富烯化合物，所以就環
狀烯烴共聚物(COC)而言，適用於大尺寸單體的聚合及共聚
合。

茲舉下列各範例將本發明詳予說明於後。然而，該等
20 範例僅供瞭解本發明，不得用以限制本發明。

【範例】

製備富烯化合物所需的有機試劑與溶劑以及觸媒係向
Aldrich 和 Merck 公司採購，並以標準方法予以純化。在所
有合成步驟中均防止跟空氣及水氣接觸，以增加實驗複製

性。化合物的結構是以 Bruker 公司的 300 MHz NMR (核磁共振)研究來鑑別。

範例 1：縮酮取代之 2-溴-3-甲基-2-環戊烯-1-酮的製備

以購自 Aldrich 公司的 2-溴-3-甲基-2-環戊烯-1-酮，按照文獻(美國化學協會期刊(*J. Am. Chem. Soc.* 1988 年, 110, 4741) 中報導的方法而製備縮酮取代之 2-溴-3-甲基-2-環戊烯-1-酮。

範例 2：2-(羥基-苯基-甲基) 3-甲基-2-環戊烯-1-酮的製備

10 把 0.550 g (2.54 mmol)在範例 1 製備的縮酮取代之 2-
溴-3-甲基-2-環戊烯-1-酮溶解於 9.0 mL 的四氫呋喃中。接著，在 -78 °C 的溫度條件下將 1.02 mL (2.54 mmol)的 2.5M
正丁基鋰以滴落方式添加到這溶液。使這溶液反應 1 小時而取得鋰鹽。把 0.270 g (2.54 mmol)的苯甲醛慢慢添加到反
15 應混合物，再以相同溫度使這溶液反應約 1 小時。然後把
反應混合物倒入一個裝有 10 mL 蒸餾水的分液漏斗裡。接著，以 30 mL 的乙酸乙酯萃取這溶液。用無水硫酸鎂去除
殘餘水分後，真空去除溶劑。對於所獲得的含有雜質的產品，採用以乙酸乙酯及正己烷的 3:1 (v/v)混合溶液洗提的
20 柱式層析術加以分離。在柱式層析期間，因為有矽膠，所以易於將獲得的縮酮保護基(二茂烷基)轉化成酮化合物。獲得之化合物的產率為 0.440 g (96%)。

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.20-7.36 (m, 5 H), 5.59 (d, J = 9.1 Hz, 1 H, OH), 4.58 (d, J = 9.1 Hz, 1 H, CH-O), 2.60-2.50 (m,

2 H), 2.45-2.35 (m, 2 H), 2.10 (s, 3 H, CH₃), ¹³C NMR (CDCl₃): δ 210.60 (carbonyl), 172.18, 142.85, 140.04, 128.48, 127.44, 125.73, 70.14 (C-OH), 34.58, 32.07, 17.49, IR (neat): 3420 (br, OH), 1690, 1639 (C=C-C=O) cm⁻¹。

5 範例 3： 3-甲基-2[苯基-(2-四氫吡喃氧基)-甲基]-2-環戊烯-1-酮的製備

把 0.440 g (2.17 mmol) 在範例 2 製備的 2-(羥基-苯基-甲基)-2-甲基-2-環戊烯-1-酮溶解於 9.0 mL 的二氯甲烷中。在 20 °C 的溫度條件下添加 0.456 g (5.43 mmol) 的二氫吡喃
10 後，另添加 4.13 mg (0.0217 mmol) 的對甲苯磺酸一水合物。接著，將這溶液攪拌 2 小時。添加 30 mL 的乙酸乙酯來稀釋獲得的反應混合物，再以 5 mL 的飽和二碳酸鈉溶液清洗二次。接著使用分液漏斗將這溶液分離。以硫酸鎂去除有機層的殘餘水分後，真空去除溶劑。對於所獲得的含有雜
15 質的產品，採用以乙酸乙酯及正己烷的 3:1 (v/v) 混合溶液洗提的柱式層析術加以分離。獲得之化合物的產率為 0.530 g (85%)。

範例 4： 2,5-二甲基-6-苯基富烯的製備

用施冷克(Schlenk)燒杯把 0.530 g (1.85 mmol) 在範例 3
20 製備的 3-甲基-2[苯基-(2-四氫吡喃氧基)-甲基]-2-環戊烯-1-酮溶解於 10.0 mL 的二乙基醚中。接著，在 -78 °C 的溫度條件下以滴落方式添加 1.48 mL (2.22 mmol) 的 1.5M 甲基鋰。然後把溫度增加到室溫程度，並進行 7 小時的反應。對獲得的反應混合物添加 10 mL 的蒸餾水，再真空去除二

- 乙基醚。將 20 mL 的乙酸乙酯添加到這混合溶液後，即使用分液漏斗取得有機層。接著添加 20 mL 的 2N 鹽酸後，將分液漏斗用力攪拌 3 分鐘。拋棄含水層及取得有機層。等添加 20 mL 的碳酸氫鈉後，再拋棄含水層及取得有機層。接著用硫酸鎂去除殘留的水分後，以真空完全去除溶劑。對於所獲得的含有雜質的產品，使其溶解於 5 mL 的四氫呋喃中。然後，添加 46 mg (2.0 mmol) 的氫化鈉及 0.5 mL 的甲醇。等這溶劑變紅後，在室溫條件下進行 3 小時的反應。接著，把這反應混合物添加到其內裝有水及正己烷各 40 mL 的分液漏斗。等取得有機層後，以硫酸鎂去除殘留的水分，再用真空蒸餾器去除溶劑。對於所獲得的含有雜質的產品，採用乙酸乙酯及正己烷的 10:1 (v/v) 混合溶液而以柱式層析術加以分離。獲得之化合物的產率為 0.200 g (63%)。
- ¹H NMR (CDCl₃): δ 7.37-7.33 (m, 5 H, ph-H), 7.29 (s, 1 H, ph-CH), 6.08 (dq, J = 3.3, 1.7 Hz, 1 H, CH₃-C=CH), 6.01 (dq, J = 3.3, 1.7 Hz, 1 H, CH₃-C=CH), 2.10 (s, 3 H, CH₃), 1.71 (s, 3 H, CH₃). ¹³C NMR (CDCl₃): δ 146.33, 136.67, 134.55, 133.52, 132.05, 130.01, 129.32, 129.03, 127.86, 126.97, 16.55 (CH₃), 12.66 (CH₃)。

習用的富烯製備方法是讓環戊二烯基陰離子或環戊二烯與一親電子試劑起反應。與其不同的是，本發明提供新的富烯化合物的製備方法，其包括使一種在β-位置具有一取代基和的α-溴酮轉化成一種縮酮衍生物的鋰鹽，接著使

其與醛或酮反應，據以變換成富烯。

範例 5：亞苺基(笏基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋇的製備

1) 2-[α -笏基苺基]-1,3-二甲基環戊二烯

5 將 0.097 g (0.600 mmol) 的笏溶解於 3.0 mL 的四氫呋喃中。接著，在 -30 °C 的溫度條件下將 0.24 mL (2.5M in 己烷，0.600 mmol) 的正丁基鋰以滴落方式添加後。進行 1 小時的反應。然後，在 -30 °C 的溫度條件下添加 0.110 g (0.600 mmol) 在範例 4 製備的富烯化合物，並以室溫使這溶液反應
10 約 2 小時。接著將反應溶液倒入一個裝有 4 mL 飽和氯化銨的分液漏斗中，再以二乙基醚取得有機層。以硫酸鎂從獲得的有機層去除殘留的水分，然後真空去除溶劑。採用以正己烷及甲苯的 10:1 (v/v) 混合溶液洗提的柱式層析術使獲得的產品分離出雜質。因而獲得之化合物的產率為 0.160 g
15 (76%)。

^1H NMR (C_6D_6): δ 7.65 (d, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 7.4-7.0 (m, 9 H), 6.94-6.89 (m, 2 H), 5.81 (sextet, 1 H, $J = 1.8$ Hz, vinyl-H), 4.83 (d, $J = 11.2$ Hz, 1 H, Ph-CH 或 Ph-CHCH), 3.91 (d, $J = 11.2$ Hz, 1 H, Ph-CH or Ph-CHCH), 2.60 (quintet, $J = 1.8$ Hz, 2 H, CH_2), 1.86 (q, $J = 1.8$ Hz, 3 H, CH_3), 1.63 (s, 3 H). ^{13}C NMR (C_6D_6): δ 147.22, 146.67, 144.49, 143.38, 142.41, 141.60, 138.97, 137.88, 129.98, 129.33, 127.47, 126.86, 126.73, 126.66, 126.62, 126.44, 125.76, 119.96, 119.83, 49.01, 40.79, 44.42, 16.73, 14.92。

25 2) 亞苺基(1,3-二甲基環戊二烯基)(笏基)二氯化鋇

將 0.108 g (0.310 mmol) 在 1) 製備的 2-[α -苧基苺基]-1,3-二甲基環戊二烯溶解於 3.0 mL 的四氫呋喃中。接著，在 -30 °C 的溫度條件下將 0.25 mL (2.5M in 己烷, 0.620 mmol) 的正丁基鋰以滴落方式添加後，對這溶液攪拌 12 小時。從獲得的混合溶液以真空去除溶劑後，即用 4.0 mL 的正戊烷和 4.0 mL 的苯清洗。接著在 8.0 mL 的正戊烷溶劑中，使 0.072 g (0.31 mmol) 的四氯化鋇與前述獲得的紅鋰鹽進行 12 小時的反應。完成反應後，從獲得的混合溶液中去除溶劑。接著，以苯萃取這溶液，即獲得 12 g (產率：76%) 的茂金屬化合物。第一圖所示者即為獲得之茂金屬化合物的 X 光繞射晶體結構。

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8.1-6.9 (m, 13 H), 6.80 (s, 1 H), 6.28-6.19 (dd, 2 H), 2.21 (s, 3 H), 1.82 (s, 3 H). ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ 137.67, 128.43, 127.96, 127.75, 127.56, 127.10, 126.45, 126.28, 126.20, 124.94, 124.65, 124.41, 124.24, 124.19, 123.52, 123.41, 123.19, 122.81, 122.34, 121.22, 98.82, 73.59, 41.25, 18.80, 16.34。

範例 6：乙烯的聚合

把 200 mL 的甲苯置入一高壓反應器中。接著，對這反應器添加 1.8 mL 的甲基鋁噁烷(甲苯溶液 6.9 wt% 鋁，密度 = 0.88 g/ml, Akzo)。將反應器置入一個 70 °C 的恆溫浴槽，任令其靜待 30 分鐘，以便反應器的溫度變成與浴槽溫度相同。接著對反應器添加 2 mL 在範例 5 製備的觸媒(濃度 = 1 μM , 甲苯溶液)。以 4 atm 的壓力施用乙烯的同時，另以 200

rpm 的轉速攪拌反應器。20 分鐘過後，將獲得的白色固體化合物過濾。拋棄溶劑，再於添加丙酮後在室溫條件下把濾液攪拌一夜。溶液經過濾後即獲得一白色固體聚合物。接著，在折合壓力條件下使其乾燥，便獲得 8.5 g 的聚乙烯
5 聚合物。

範例 7：乙烯及降冰片烯的共聚

把降冰片烯溶解於甲苯中，據以製成一種 56 wt% (重量百分比) 的溶液。將 200 mL 的這溶液裝入一高壓反應器內。接著，對這反應器添加 1.8 mL 的甲基鋁噁烷(甲苯溶液 6.9 wt% 鋁，密度 = 0.88 c/ml, Akzo)。將反應器置入一個 70 °C 的恆溫浴槽，任令其靜待 30 分鐘，以便反應器的溫度變成與浴槽溫度相同。接著對反應器添加 2 mL 在範例 5 製備的觸媒(濃度 = 1 μ M, 甲苯溶液)。以 4 atm 的壓力施用乙烯的同時，另以 200 rpm 的轉速攪拌反應器。20 分鐘
10 過後，使這溶液在 600 mL 的甲苯中稀釋，然後再以丙酮稀釋，從而獲得一種白色固體化合物。把溶劑過濾掉，並再次添加丙酮。在室溫條件下攪拌 30 分鐘後，對這溶液過濾即獲得一白色固體聚合物。接著，在減低壓力條件下使其乾燥，便獲得 23.0 g 的共聚物。以 DSC (差示掃描量熱計)
15 測定的 T_g 值為 170 °C。

範例 8

執行如同範例 7 的步驟，但將壓力改為 30 psi，即獲得 8.5 g 的共聚物。以 DSC 測定的 T_g 值為 182 °C。

範例 9

執行如同範例 7 的步驟，但將壓力改為 100 psi，即獲得 32.9 g 的共聚物。以 DSC 測定的 T_g 值為 149 °C。

範例 10

執行如同範例 7 的步驟，但將觸媒用量改為 4 mL，即
5 獲得 41.2 g 的共聚物。以 DSC 測定的 T_g 值為 174 °C。

範例 11

執行如同範例 7 的步驟，但將反應溫度改為 30 °C，即獲得 11.5 g 的共聚物。以 DSC 測定的 T_g 值為 157 °C。

範例 12

10 執行如同範例 7 的步驟，但將降冰片烯的濃度改為 80%，即獲得 34.5 g 的共聚物。以 DSC 測定的 T_g 值為 202 °C。

範例 13

15 執行如同範例 7 的步驟，但將降冰片烯溶液改為 30% 的溶液，即獲得 16.5 g 的共聚物。以 DSC 測定的 T_g 值為 162 °C。

比較範例 1

使用 Boulder 公司供售的異丙烯(9-芴基)-環戊二烯二氯化鋁作為聚合觸媒，執行如同範例 7 的步驟，即獲得 12.8
20 g 的共聚物。以 DSC 測定的 T_g 值為 170 °C。

比較範例 2

執行同比較範例 1 的步驟，但將反應壓力改為 30 psi，即獲得 6.9 g 的共聚物。以 DSC 測定的 T_g 值為 177 °C。

比較範例 3

執行如同比較範例 1 的步驟，但將觸媒用量增加到 4 mL，即獲得 22.4 g 的共聚物。以 DSC 測定的 T_g 值為 173 °C。

範例 14：2-(羥甲基)-3-甲基-2-環戊烯-1-酮的製備

把在範例 1 製備的縮酮取代之 2-溴-3-甲基-2-環戊烯-1-酮的化合物(10.3 g, 47.5 mmol)置入一個裝有四氫呋喃溶液(120 mL)的施冷克(Schlenk)燒杯內。在將燒杯溫度保持於-78 °C 之際，同時以滴落方式添加正丁基鋰(13.17 g, 47.5 mmol)，並以相同溫度對這反應混合物攪拌 1 小時。在溫度為 100 °C 及減低壓力的條件，使用一條施冷克(Schlenk)管線把對甲醛(4.28 g)及對甲苯磺基酞(2.23 g)之混合物加熱所獲得的甲醛添加到溫度仍保持於-78 °C 的這溶液中。接著執行反應 3 小時。將這溶液加熱到室溫，並攪拌 10 分鐘。然後，添加水(100 mL)，去除四氫呋喃溶劑。把水層裝入一分液漏斗，並使用 100 mL 的二氯甲烷萃取目標化合物，共四次。接著以硫酸鎂去除二氯甲烷溶液中的水分，再用旋轉式蒸發器去除溶劑。然後使用矽以柱式層析術(己烷：乙酸乙酯 = 1:2)取得 5.57 g 的 2-(羥甲基)-3-甲基-2-環戊烯-1-酮。

^1H NMR (CDCl_3): δ 4.18 (d, $J = 4.8$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.44 (d, $J = 4.8$ Hz, OH), 2.50-2.42 (m, 2 H, CH_2), 2.32-2.25 (m, 2 H, CH_2), 2.04 (s, 3 H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 209.59 (carbonyl), 173.55 ($\text{C}=\text{CCO}$), 138.18 ($\text{C}=\text{CCO}$), 54.10 (COH), 34.15 (CH_2), 31.75 (CH_2), 17.07 (CH_3). IR (neat): 3400 (br, OH), 1689 and 1640 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . HRMS-EI

$m/z = M^+$ 計算值($C_7H_{10}O_2$): 126.0678。發現: 126.0681。

範例 15: 2-(1-羥乙基)-3-甲基-2-環戊烯-1-酮的製備

以乙醛取代甲醛，執行如同範例 14 的步驟。使用柱式層析術取得目標化合物(己烷: 乙酸乙酯=1:1)(產率: 95%)。

5 1H NMR ($CDCl_3$): δ 4.65 (dq, $J = 9.6, 6.8$ Hz, 1 H, OCHCH₃), 3.79 (d, $J = 9.6$ Hz, 1 H, OH), 2.54-2.52 (m, 2 H, CH₂), 2.41-2.38 (m, 2 H, CH₂), 2.08 (s, 3 H, C=C-CH₃), 1.41 (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H, OCHCH₃). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$): δ 210.44 (C=O), 170.22, 141.15, 64.47, 34.71, 31.88, 23.47,
10 17.16. IR (neat): 3420 (br, OH), 1690 and 1640 (C=C-C=O) cm^{-1} 。

範例 16: 3-甲基-2-[(四氫吡喃-2-氧基)甲基]-2-環戊烯-1-酮的製備

把範例 14 所製備的 2-(羥甲基)-3-甲基-2-環戊烯-1-酮
15 (2.417 g, 19.16 mmol)溶解於二氯甲烷(60 mL)中。接著，在室溫條件下添加二氫吡喃(4.02 g, 47.9 mmol)和對甲苯磺酸一水合物(36 mg, 0.19 mmol)。將這溶液攪拌 2 小時，再以乙酸乙酯(150 mL)稀釋。接著用飽和二碳酸鈉溶液(150 mL)使這溶液中和，再添加二氯甲烷(200 mL)進行萃取。等
20 取得有機層後，以硫酸鎂去除水分，真空去除溶劑。然後使用柱式層析術，即取得純 3-甲基-2-[(四氫吡喃氧基)甲基]-2-環戊烯-1-酮(己烷: 乙酸乙酯=1:1)(產率: 94%)。

1H NMR ($CDCl_3$): δ 4.64 (t, $J = 3.4$ Hz, 1 H, OCHO), 4.36 (d, $J = 11.2$ Hz, 1 H, CCH₂O), 4.08 (d, $J = 11.2$ Hz, 1 H, CCH₂O), 3.88 (ddd, $J = 11.2, 8.0, 3.2$ Hz, 1 H, OCH₂CH₂),
25

3.58-3.46 (m, 1 H, OCH₂CH₂), 2.60-2.50 (m, 2H, CH₂), 2.43-2.35 (m, 2H, CH₂), 2.17 (s, 3 H, CH₃), 1.84-1.44 (m, 6 H) ppm. ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): (207.98 (carbonyl), 175.42 (C=CCO), 136.63 (C=CCO), 98.45 (OCHO), 62.09 (CH₂O), 57.71 (CH₂O), 34.39 (CH₂), 32.00 (CH₂), 30.45(CH₂), 25.42 (CH₂), 19.44 (CH₂), 17.63 (CH₃) ppm. IR (neat) : 1701 and 1650 (C=C-C=O) cm⁻¹。

範例 17：3-甲基-2-[(四氫吡喃氧基)乙基]-2-環戊烯-1-酮的製備

10 以 2-(1-羥乙基)-3-甲基-2-環戊烯-1-酮(1.53 g, 12.6 mmol)取代 2-(羥甲基)-3-甲基-2-環戊烯-1-酮，執行如同範例 16 的步驟，即獲得 3-甲基-2-[(四氫吡喃氧基)乙基]-2-環戊烯-1-酮(產率：93%)。

¹H NMR (CDCl₃): δ 4.80 (q, J = 6.8 Hz, 0.5 H, OCHCH₃), 4.72 (q, J = 6.8 Hz, 0.5 H, OCHCH₃), 4.69 (dd, J = 2.8, 4.4 Hz, 0.5 H, OCHO), 4.41 (dd, J = 2.8, 4.4 Hz, 0.5 H, OCHO), 3.93-3.87 (m, 0.5 H, OCHOCH₂), 3.76-3.70 (m, 0.5 H, OCHOCH₂), 3.51-3.46 (m, 0.5 H, OCHOCH₂), 3.44-3.39 (m, 0.5H, OCHOCH₂), 2.54-2.50 (m, 2H, O=CCH₂CH₂ or O=CCH₂CH₂), 2.39-2.36 (m, 2H, O=CCH₂CH₂ or O=CCH₂CH₂), 2.26 (s, 1.5 H, C=CCH₃), 2.20 (s, 1.5 H, C=CCH₃), 1.89-1.49 (m, 6H), 1.41 (d, J = 6.8 Hz, 1.5 H, OCHCH₃), 1.33 (d, J = 6.8 Hz, 1.5 H, OCHCH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 207.84 和 207.62 (C=O), 172.75 和 171.81 (O=C-C=C 或 O=C-C=C), 141.31 和 139.93 (O=C-C=C 或 O=C-C=C), 97.17, 96.16, 66.77, 65.65, 62.57, 62.40, 34.50,

34.47, 32.24, 32.13, 30.95, 30.78, 25.49, 25.41, 20.51, 19.89, 19.71, 19.28, 17.99, 17.63。

範例 18: 1,3-二甲基-2-[(四氫吡喃氧基)甲基]環戊二烯化合物的製備

- 5 把範例 16 所製備的 3-甲基-2-[(四氫吡喃氧基)甲基]-2-環戊烯-1-酮 (4.05 g, 19.2 mmol) 溶解於裝在一施冷克 (Schlenk) 燒杯中的二乙基醚 (50 mL) 內。接著，在 -78 °C 的溫度條件下添加甲基鋰 (13.5 mL, 20.2 mmol)。然後對反應混合物攪拌 3 小時，並把溫度增加到室溫程度。添加水 (20
- 10 mL) 之後，使用旋轉式蒸發器去除二乙基醚。接著添加乙酸乙酯 (150 mL)，其後使用一分液漏斗將有機層與水層分離。對有機層添加 2N 鹽酸 (50 mL)。接著，拋棄水層，和用飽和二碳酸鈉溶液 (40 mL) 使有機層中和。等匯集有機層後，以硫酸鎂去除水分，再以旋轉式蒸發器去除溶劑。
- 15 使用矽以柱式層析術 (己烷：乙酸乙酯 = 10:1) 取得純 1,3-二甲基-2-[(四氫吡喃-2-氧基)甲基]環戊二烯化合物 (產率：76%)。

^1H NMR (CDCl_3): δ 5.83 (s, 1 H, Cp-H), 4.64 (t, $J = 3.6$ Hz, 1 H, OCHO), 4.46 (d, $J = 11.2$ Hz, 1 H, CCH₂O), 4.20 (d, $J = 11.2$ Hz, 1 H, CCH₂O), 3.93 (ddd, $J = 11.2, 8.0, 3.2$ Hz, 1 H, OCH₂CH₂), 3.60-3.50 (m, 1 H, OCH₂CH₂), 2.84 (s, 2H, Cp-CH₂), 2.04 (s, 3 H, CH₃), 2.01 (quartet, $J = 2.0$ Hz, 3 H, CH₃), 1.90-1.50 (m, 6 H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 143.06 (Cp-C), 142.91 (Cp-C), 136.16 (Cp-C), 123.68 (Cp-CH),

25 97.62 (OCHO), 62.14 (CH₂O), 60.63 (CH₂O), 44.37

(Cp-CH₂), 30.71 (CH₂), 25.61 (CH₂), 19.63 (CH₂), 14.39 (CH₃), 13.87 (CH₃). HRMS-EI $m/z = M^+$ 計算值 (C₁₃H₂₀O₂): 208.1460。發現: 208.1463。

範例 19: 1,3-二甲基-2-[1-(四氫吡喃氧基)乙基]環戊二

5 烯化合物的製備

以 3-甲基-2-[(四氫吡喃氧基)乙基]-2-環戊烯-1-酮取代 3-甲基-2-[(四氫吡喃氧基)甲基]-2-環戊烯-1-酮，執行如同範例 18 的步驟，據以獲得 1,3-二甲基-2-[1-(四氫吡喃-2-氧基)乙基]環戊二烯化合物(產率: 77%)。

- 10 ¹H NMR (CDCl₃): (5.80 (s, 1 H, Cp-H), 4.89 和 4.78 (q, J = 6.4 Hz, 1 H, OCHCH₃), 4.80 和 4.41 (dd, J = 4.4, 2.4 Hz, 1 H, OCHO), 3.93 和 3.45 (dt, J = 10.8, 5.6 Hz, 1 H, OCH₂), 3.71 (ddd, J = 12.4, 9.6, 3.2 Hz, 0.5 H, OCH₂), 3.44-3.36 (m, 0.5 H, OCH₂), 2.81 和 2.78 (quintet, J = 2.0 Hz, 2 H, Cp-CH₂),
15 2.08 和 2.03 (,quartet, J = 2.0 Hz, 3 H, CH₃), 2.02 和 2.00 (s, 3 H, CH₃), 1.90-1.40 (m, 6 H), 1.43 和 1.34 (d, J = 6.4 Hz, 1 H, OCHCH₃). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃): (143.03, 142.83, 141.20, 140.87, 139.36, 137.90, 124.82, 124.46, 95.96, 95.67, 67.76, 66.93, 62.74, 61.64, 44.20, 44.15, 31.04, 30.96, 25.74, 25.67,
20 21.05, 20.17, 19.82, 19.38, 15.74, 15.56, 14.00, 13.78。

範例 20: 2-(茚基甲基)-1,3-二甲基環戊二烯的製備

將範例 15 所製備的 2-(羥甲基)-3-甲基-2-環戊烯-1-酮 (2.98 g, 14.3 mmol)溶解於 2 mL 的四氫呋喃中。把這溶液添加到在 -30 °C 溫度條件下對溶解於 30 mL 的四氫呋喃中

的節基鋰(4.36 g, 35.8 mmol)加以攪拌而製備的溶液內。接著在室溫條件下將這溶液攪拌 12 小時。等添加 40 mL 的水後，用一分液漏斗而以 40 mL 的二乙基醚萃取這溶液二次。取得有機層後，以硫酸鎂去除水分，再用旋轉式蒸發器去除溶劑。然後，使用矽以柱式層析術(己烷：甲苯=10:1)取得目標化合物(2.29 g, 產率：72%)。

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.43 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, Ind-H), 7.40 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, Ind-H), 7.30 (td, $J = 7.2, 0.8$ Hz, 1 H, Ind-H), 7.19 (td, $J = 7.2, 0.8$ Hz, 1 H, Ind-H), 5.93 (quintet, $J = 2.0$ Hz, 1 H, Ind-H), 5.86 (d, $J = 1.6$ Hz, 1 H, Cp-H), 3.45 (s, 2 H, bridge- CH_2), 3.27 (quartet, $J = 2.0$ Hz, 2 H, Ind- CH_2), 2.87 (s, 2 H, Cp- CH_2), 1.97 (s, 3 H, CH_3), 1.84 (quartet, $J = 2.0$ Hz, 3 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 145.27 (Cp-C), 144.47 (Cp-C), 143.81 (Ind-C), 142.44 (Ind-C), 138.51 (Ind-C), 136.95 (Cp-C), 128.52, 125.89, 124.40, 123.57, 123.49, 118.70, 43.99 (Cp- CH_2), 37.59 (Ind- CH_2), 24.25 (bridge- CH_2), 14.35 (CH_3), 14.05 (CH_3)。

範例 21: 2-(1-環戊二烯基)-1,3-二甲基環戊二烯的製備

以 2-(1-羥乙基)-3-甲基-2-環戊烯-1-酮取代 2-(羥甲基)-3-甲基-2-環戊烯-1-酮，和將原添加的節基鋰改為環戊二烯基鈉，執行如同範例 20 的步驟，據以取得 2-(1-環戊二烯基)-1,3-二甲基環戊二烯(產率：64%)。

^1H NMR (C_6D_6): δ 6.46-6.02 (m, 3 H, Cp-H), 6.80 (s, 1 H, $\text{Me}_2\text{Cp-H}$), 3.78 (quartet, $J = 7.2$ Hz, 0.5 H, bridge- CH_2), 3.78-3.68 (m, 0.5 H, bridge- CH_2), 3.00 (quintet, $J = 1.6$ Hz, 1

H, Me₂Cp-CH₂), 2.80 (s, 3 H, Me₂Cp-CH₂ 和 Cp-CH₂), 1.96(s, 3 H, CH₃), 1.84 (quartet, J = 2.0 Hz, 1.5 H, CH₃), 1.84 (quartet, J = 2.0 Hz, 1.5 H, CH₃), 1.46 (d, J = 7.2 Hz, 1.5 H, CHCH₃), 1.45 (d, J = 7.2 Hz, 1.5 H, CHCH₃)。

5 範例 22：雙(二甲胺基)[亞甲基(η⁵-茚基)(η⁵-1,3-二甲基環戊二烯基)]鋇的製備

把範例 20 所製備的 2-(茚基甲基)-1,3-二甲基環戊二烯化合物(1.72 g, 7.76 mmol)溶解於冷二乙基醚(4.0 mL, -30 °C)中。接著，以滴落方式對這溶液添加正丁基鋰(5.29 g, 10 2.5M, 15.5 mmol)。經 12 小時的反應後，在減低壓力條件下去除溶劑。剩餘部份用戊烷清洗，再經乾燥後即獲得一種 2-(茚基甲基)-1,3-二甲基環戊二烯的二鋰鹽化合物(1.45 g, 產率：80%)。

¹H NMR (pyridine-d₅): (8.21 (d, J = 6.8 Hz, 1 H, lnd-H), 15 8.04 (d, J = 6.8 Hz, 1 H, lnd-H), 7.22 (d, J = 3.2 Hz, 1H, lnd-H), 7.04 (t, J = 6.8 Hz, 1 H, lnd-H), 7.00 (t, J = 6.8 Hz, 1 H, lnd-H), 6.71 (d, J = 3.2 Hz, 1 H, lnd-H), 6.09 (s, 2 H, Cp-H), 4.62 (s, 2 H, bridge-CH₂), 2.45 (s, 6 H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (pyridine-d₅): (130.04, 128.06, 118.73, 117.57, 117.23, 20 113.52, 111.10, 110.92, 110.29, 99.87, 92.08, 24.82 (bridge-CH₂), 15.12 (CH₃)。

將製備的化合物(0.5 g, 2.14 mmol)溶解於 15 mL 的四氫呋喃中，並冷卻到 -30 °C。使 15 mL 的四氫呋喃溶解於其內並冷卻到 -30 °C 時即獲得一種 ZrCl₂(Nme₂)₂(DME)溶
25 液，將其迅速添加到鋰鹽並在室溫條件下攪拌 12 小時。等

去除溶劑後，將殘留部份飽和及在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件下於戊烷中再結晶，即獲得一種黃色的雙(二甲胺基)[亞甲基(η^5 -茚基)(η^5 -1,3-二甲基環戊二烯基)]鋇化合物晶體(0.44 g) (產率：52%)。第二圖所示者係這茂金屬化合物的 X 光繞射晶體結構。

^1H NMR (C_6D_6) : (7.51 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 1 H, Ind-H), 7.45 (d, $J = 8\text{ Hz}$, 1 H, Ind-H), 6.87 (td, $J = 8, 0.8\text{ Hz}$, 1 H, Ind-H), 6.72 (td, $J = 8, 0.8\text{ Hz}$, 1 H, Ind-H), 6.58 (d, $J = 3.2\text{ Hz}$, 1 H, Ind-H), 5.87 (d, $J = 3.2\text{ Hz}$, 1 H, Cp-H), 5.85 (d, $J = 3.2\text{ Hz}$, 1 H, Cp-H), 5.73 (d, $J = 3.2\text{ Hz}$, 1 H, Ind-H), 3.81 (d, $J = 14.2\text{ Hz}$, 1 H, bridge- CH_2), 3.70 (d, $J = 14.2\text{ Hz}$, 1 H, bridge- CH_2), 2.85 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.56 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.13 (s, 3 H, CH_3), 1.92 (s, 3 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6) : (125.57, 127.32, 125.26, 123.07, 122.34, 121.68, 114.82, 110.56, 107.84, 102.38, 48.65 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 47.51($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 22.30 (bridge- CH_2), 14.79 (CH_3), 13.75 (CH_3)。

範例 23：[亞甲基(η^5 -茚基)(η^5 -1,3-二甲基環戊二烯基)]二氯化鋇化合物的製備

把範例 22 所製備的雙(二甲胺基)[亞甲基(η^5 -茚基)(η^5 -1,3-二甲基環戊二烯基)]鋇化合物(0.15 g, 0.375 mmol)溶解於 1.5 mL 的苯中。接著，對這溶液添加氯三甲基矽烷(0.12 g, 1.13 mmol)。等反應 12 小時後，即獲得一種黃色的[亞甲基(η^5 -茚基)(η^5 -1,3-二甲基環戊二烯基)]二氯化鋇化合物(產率：95%)。

^1H NMR (C_6D_6) : δ 7.26 (dt, $J = 8.8, 1.2\text{ Hz}$, 1 H, Ind-H),

7.06 (ddd, $J = 8.8, 6.8, 1.2$ Hz, 1 H, Ind-H), 7.02 (dt, $J = 8.8, 0.8$ Hz, 1 H, Ind-H), 6.74 (ddd, $J = 8.8, 6.8, 1.2$ Hz, 1 H, Ind-H), 6.65 (dd, $J = 3.2, 0.8$ Hz, 1 H, Ind-H), 6.14 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H, Cp-H), 6.11 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H, Cp-H), 5.65 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H, Ind-H), 3.68 (s, 2 H, bridge-CH₂), 1.82 (s, 3 H, CH₃), 1.75 (s, 3 H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): δ 126.61, 125.97, 125.62, 124.28, 122.65, 120.56, 113.09, 113.05, 22.13 (bridge-CH₂), 14.92 (CH₃), 15.70 (CH₃)。 (未觀察到未附氫的碳)。

10 範例 24: (雙(二乙胺基) 亞乙基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)鋇的製備

把範例 21 所製備的 2-(1-環戊二烯基)-1,3-二甲基環戊二烯化合物(2.17 g, 11.6 mmol)溶解於冷的二乙基醚(50 mL, -30 °C)中。添加甲基鋰(14.6 mL, 23.2 mmol)後，對溶液攪拌 12 小時。過濾所獲得的溶液並用二乙基醚清洗，以便獲得一種 2-(1-環戊二烯基)-1,3-二甲基環戊二烯的二鋰鹽(產率：95%)。

¹H NMR (pyridine-d₅): δ 6.29 (s, 4 H, Cp-H), 5.96 (s, 2 H, Cp-H), 4.63 (quartet, $J = 7.2$ Hz, 1 H, CHCH₃), 2.40 (s, 6 H, CH₃), 2.05 (d, $J = 7.2$ Hz, CHCH₃). ¹³C{¹H} NMR (pyridine-d₅): δ 131.80, 125.51, 110.33, 102.67, 102.54, 101.37, 33.55 (bridge-CH₂), 23.43(CH₃), 16.23 (CH₃)。

使獲得鋰鹽(900 mg, 3.6 mmol)溶解於 9 mL 的吡啶中。接著，在室溫條件下添加 ZrCl₂(NEt₂)₂(THF)₂ (1.62 g, 3.60 mmol)。對這溶液攪拌 12 小時。接著在減低壓力條件

下去除溶劑，使殘餘部份溶解於戊烷中，和經由矽藻土過濾。然後使這溶液飽和並任令其在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度條件下靜待12小時，即獲得一種黃色晶體(920 mg, 產率：49%)。

^1H NMR (C_6D_6): δ 6.27-6.22 (m, 1 H, Cp-H), 6.16-6.12 (m, 1 H, Cp-H), 5.87 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H, $\text{Me}_2\text{Cp-H}$), 5.84 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H, $\text{Me}_2\text{Cp-H}$), 5.54 (dd, $J = 4.8, 2.4$ Hz, 1 H, Cp-H), 5.33 (dd, $J = 4.8, 2.4$ Hz, 1 H, Cp-H), 3.93 (quartet, $J = 7.2$ Hz, 1 H, CHCH_3), 3.41-3.29 (m, 4 H, NCH_2), 3.27-3.14 (m, 4 H, NCH_2), 2.09 (s, 3 H, CH_3), 1.92 (s, 3 H, CH_3), 1.63 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, CHCH_3), 1.02 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H, CH_3), 1.01 (t, $J = 6.8$ Hz, 3 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): 125.14 (Cp-C), 123.49 (Cp-C), 116.91 (Cp-C), 115.03 (Cp-C), 113.44 (Cp-CH), 113.04 (Cp-CH), 111.49 (Cp-CH), 111.24 (Cp-CH), 103.50 (Cp-CH), 101.22 (Cp-CH), 47.19 (NCH_2CH_3), 47.03 (NCH_2CH_3), 33.02 (bridge-C), 17.30 (CH_3), 16.83 (CH_3), 14.72 (NCH_2CH_3), 14.49 (NCH_2CH_3), 14.15 (CH_3)。

範例 25: 雙(二乙胺基)亞乙基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)鈦的製備

20 以 $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ 取代 $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ ，執行如同範例 24 的步驟。

^1H NMR (pyridine- d_5): δ 6.44 (quartet, 2.0 Hz, 1 H, Cp-H), 6.37 (quartet, 2.0 Hz, 1 H, Cp-H), 6.18 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H, $\text{Me}_2\text{Cp-H}$), 6.12 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H, $\text{Me}_2\text{Cp-H}$), 5.48 (quartet, 2.0 Hz, 1 H, Cp-H), 5.17 (quartet, 2.0 Hz, 1 H, Cp-H), 3.86 (quartet, $J = 7.2$ Hz, 1 H, CHCH_3), 2.98 (s, 6 H,

NCH₃), 2.97 (s, 6 H, NCH₃), 2.07 (s, 3 H, CH₃), 1.95 (s, 3 H, CH₃), 1.61 (d, J = 7.2 Hz, 3 H, CHCH₃)。

範例 26：亞乙基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋯的製備

- 5 把範例 24 所製備的雙(二乙胺基)亞乙基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)鋯化合物(920 mg, 22.2 mmol)溶解於 9 mL 的苯中。接著，添加 Me₃SiCl (0.846 mL, 66.6 mmol)。將這溶液攪拌 12 小時即獲得一種亮黃色的沈澱物。在減低壓力條件下去除溶劑後，將沈澱物溶解於苯中，
- 10 再經由賽力特矽藻土(celite)過濾。接著，在減低壓力條件下去除溶劑，即獲得一種黃色晶體(730 mg) (產率：95%)。第三圖所示者係茂金屬化合物的 X 光繞射晶體結構。

- ¹H 和 ¹³C NMR spectra (730 mg, 95%) ¹H NMR (C₆D₆): δ 6.45-6.40 (m, 1 H, Cp-H), 6.35-6.33 (m, 1 H, Cp-H), 6.19 (d, J = 3.6 Hz, 1 H, Me₂Cp-H), 6.16 (d, J = 3.6 Hz, 1 H, Me₂Cp-H), 5.33 (dd, J = 4.2, 2.8 Hz, 1 H, Cp-H), 5.12 (dd, J = 4.2, 2.8 Hz, 1 H, Cp-H), 3.70 (quartet, J = 7.2 Hz, 1 H, CHCH₃), 1.83 (s, 3 H, CH₃), 1.66 (s, 3 H, CH₃), 1.27 (d, J = 7.2 Hz, 1 H, CHCH₃) ppm. ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): 124.39 (Cp-CH), 123.31 (Cp-CH), 122.64 (Cp-CH), 121.70 (Cp-CH), 121.15 (Cp-CC), 119.43 (Cp-CC), 118.48 (Cp-CC), 109.17 (Cp-CC), 107.47 (Cp-CH), 105.19 (Cp-CH), 33.12 (bridge-C), 17.41 (CH₃), 16.39 (CH₃), 14.78 (CH₃)。
- 20

- 範例 27：次乙基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鈦的製備
- 25

以範例 25 所製備的雙(二乙胺基)亞乙基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)鈦取代雙(二乙胺基)亞乙基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)鋁，執行範例 26 的步驟。第四圖所示者係茂金屬化合物的 X 光繞射晶體結構。

- 5 ^1H NMR (C_6D_6 : pyridine- d_5 (10:1)): δ 6.76 (quartet, $J = 3$ Hz, 1 H, Cp-H), 6.83 (quartet, $J = 3$ Hz, 1 H, Cp-H), 6.67 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H, $\text{Me}_2\text{Cp-H}$), 6.64 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H, $\text{Me}_2\text{Cp-H}$), 5.45 (dd, $J = 3.6, 2.8$ Hz, 1 H, Cp-H), 5.18 (dd, $J = 3.6, 2.8$ Hz, 1 H, Cp-H), 3.90 (quartet, $J = 7.2$ Hz, 1 H, CHCH₃), 1.83 (s, 3 H, CH₃), 1.67 (s, 3 H, CH₃), 1.40 (d, $J = 7.2$ Hz, 1 H, CHCH₃)。
- 10

範例 28：乙烯及降冰片烯的共聚

- 將一個其內裝有 70 mL 的 3.54M 降冰片烯甲苯溶液的 70 mL 玻璃反應器保持在 60 °C 的溫度。使 0.5 μmol 的[亞
- 15 甲基(η^5 -茚基)(η^5 -1,3-二甲基環戊二烯基)]二氯化鋁與 2 mmol 的 MAO 混合，再經攪拌 15 分鐘即獲得一種活化觸媒，以注射器添加這觸媒。添加完觸媒後，進行 20 分鐘的聚合，同時以 100 psig 的壓力施用一種乙烯氣體。完成聚合後，以丙酮稀釋聚合溶液。過濾所獲得的聚合物並以丙
- 20 酮清洗幾遍。再在減低壓力條件去除剩餘的溶劑，即獲得聚合物。該聚合物的玻璃化轉變溫度及分子量載於表 1。

範例 29：2-[(第三丁胺基)苯甲基]-1,3-二甲基環戊二烯化合物的製備

將 0.95 g (5.21 mmol) 在範例 4 中製備的 2,5-二甲基-6-

苯基富烯化合物溶解於 40 mL 的四氫呋喃中。等冷卻到 -30 °C 後，添加 0.41 g (5.21 mmol) 的第三丁胺基鋰。進行 12 小時的反應，同時加熱到室溫程度。等添加 20 mL 的水後，再添加 50 mL 的己烷以供萃取有機層。使用旋轉式蒸發器將獲得的有機層乾燥。對於所獲得的含有雜質的化合物，使用矽以柱式層析術(己烷：乙酸乙酯 = 1:2)純化，即獲得 1.06 g 的純化合物。

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.46 (d, J = 8 Hz, 2 H, Ph-H), 7.25 (t, J = 8 Hz, 2 H, Ph-H), 7.14 (t, J = 8 Hz, 1 H, Ph-H), 5.78 (d, J = 2.0 Hz, 1H, Cp-CH), 4.98 (s, 1 H, bridge-CH), 2.80 (quintet, J = 2.0 Hz, 2 H, CH₂), 2.14 (s, 3 H, CH₃), 1.82 (quartet, J = 2.0 Hz, 3 H, CH₃), 1.13 (s, 9 H, ^tBu-H). ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃): δ 145.66 (ph-C^{ipso}), 143.11 (Cp-C(CH₃)), 143.02 (Cp-C(CH₃)), 137.05 (Cp-C^{bridge head}), 127.63 (Ph-C), 127.07 (Ph-C), 125.69 (Ph-C), 125.09 (Cp-CH), 52.98 (NCH), 51.41 (NC(CH₃)₃), 44.12 (CH₂), 30.12 (C(CH₃)₃), 15.92 (CH₃), 14.65 (CH₃)。

範例 30：雙(二甲胺基)[2-(第三丁胺基)苯甲基]-1,3-二甲基環戊二烯基)鋯化合物的製備

把 0.511 g (2.00 mmol) 在範例 29 製備的 2-[(第三丁胺基)苯基甲基]-1,3-二甲基環戊二烯化合物及 0.540 g (2.00 mmol) 的 Zr(NMe₂)₄ 溶解於 30 mL 的甲苯中。在 100 °C 的溫度條件下，將這溶液攪拌 2 天，同時讓氮氣慢慢流入其內。當二甲基胺及甲苯消失時，即獲得一種純化白色固體狀，和適於 ¹H 及 ¹³C NMR 分析的雙(二甲胺基)[2-(第三丁

胺基)苯基甲基]-1,3-二甲基環戊二烯基)鋳化合物。

^1H NMR (C_6D_6): δ 7.61 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H, Ph-H), 7.25 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H, Ph-H), 7.13 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, Ph-CH), 5.88 (t, $J = 2.8$ Hz, 1 H, Cp-CH), 5.85 (s, 1 H, bridge-CH), 5.48 (d, $J = 2.8$ Hz, 1 H, Cp-CH), 3.09 (s, 6 H, NCH_3), 2.89 (s, 6 H, NCH_3), 2.19 (s, 3 H, CH_3), 1.54 (s, 3 H, CH_3), 1.24 (s, 9 H, $^t\text{Bu-H}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6): δ 147.10 ($\text{Ph-C}^{\text{ipso}}$), 128.45 (Ph-C), 127.64 (Ph-C), 126.45 (Ph-C), 125.43 (Cp-C(CH_3)), 123.77 (Cp-C(CH_3)), 112.60 (Cp-CH), 107.74 (Cp-CH), 105.76 (Cp-C^{bridge head}), 59.33 (bridge-CH), 56.20 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 47.37 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 43.58 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 32.24 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 14.79 (CH_3), 13.52 (CH_3). 對 $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{Zr}$ 計算出的分析: C, 61.1; H, 8.15; N, 9.71。查知: C, 59.7; H, 7.81; N, 9.53。

範例 31: [2-(第三丁胺基)苯基甲基]-1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋳化合物的製備

把 0.530 g (1.22 mmol) 在範例 30 製備的雙(二甲胺基)[2-(第三丁胺基)苯基甲基]-1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋳化合物溶解於 20 mL 的甲苯中。接著, 添加 0.315 g (0.44 mmol) 的二氯二甲基矽烷。等經過 12 小時以上的反應後, 對製成的白色固體物過濾並在減低壓力條件下去除溶劑, 即獲得 0.222 g (產率: 44%) 的 [2-(第三丁胺基)苯基甲基]-1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋳化合物。第五圖所示者即為該茂金屬化合物的 X 光繞射晶體結構。

^1H NMR (C_6D_6): δ 7.10-7.22 (m, 2 H, Ph-H), 7.10-7.00 (m, 3 H, Ph-H), 5.95 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H, Cp-H), 5.91 (s, 1 H,

bridge-CH), 5.77 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H, Cp-H), 1.99 (s, 3 H, CH₃), 1.60 (s, 3 H, CH₃), 1.27 (s, 9 H, ^tBu-H). ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆): δ 142.21 (Ph-C^{ipso}), 132.25 (Cp-C(CH₃)), 132.17 (Cp-C(CH₃)), 128.49 (Ph-C), 128.29 (Ph-C), 127.56 (Ph-C), 5 116.40 (Cp-CH), 116.17 (Cp-CH), 104.27 (Cp-C^{bridge head}), 59.65 (bridge-CH), 57.84 (NC(CH₃)₃), 30.70 (C(CH₃)₃), 16.58 (CH₃), 14.00 (CH₃) ppm. 對 C₁₈H₂₃Cl₂NZr 所計算出的分析: C, 52.0; H, 5.58; N, 3.37. 查知: C, 51.7; H, 6.08; N, 3.34。

10 範例 32 到 34: 乙烯與降冰片烯的共聚

使用與範例 28 相同的反應器，降冰片烯溶液，和乙烯壓力，但改變觸媒及聚合條件，執行共聚。在聚合後獲的聚合物的步驟與範例 28 相同，所用的聚合觸媒，聚合條件，與聚合結果則載列於表 1。

15 表 1: 乙烯/降冰片烯共聚的結果

範例	晶體 *	時間 (分鐘)	溫度 (°C)	活性(10 ⁶ g/mol-h)	T _g (°C)	M _w	M _w /M _n
28	A	20	60	5.0	123	59900	1.73
32	B	5	120	312	129	40800	1.67
33	B	5	90	360	174	54300	2.10
34	C	10	90	5.5	-	80500	2.04

*A: [亞甲基(η^5 -茚基)(η^5 -1,3-二甲基環戊二烯基)]二氯化鋇

B: 乙烯基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋇

C: 乙烯基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鈦

範例 35 到 38: 乙烯與降冰片烯的共聚

使用在範例 23, 26 和 27 中製備的茂金屬化合物, 以
5 範例 6 的方法進行乙烯聚合。所用的聚合觸媒, 聚合條件, 與聚合結果載列於表 2。

表 2: 乙烯聚合的結果^a

範例	觸媒	時間 (分鐘)	溫度 (°C) ^b	活性 c	M _w	M _w /M _n
35	A	10	60	43	140000	1.64
36	A	5	60	35	163000	1.70
37	B	8	60	15	235000	2.12
38	C	5	60	57.6	246000	2.01

*A: [亞甲基(η^5 -茚基)(η^5 -1,3-二甲基環戊二烯基)]二氯化鋁

10 B: 乙烯基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋁

C: 乙烯基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鈦

從前述結果可看出, 在環戊二烯基配位基只有一橋接
15 碳和只在橋接碳的 α -位置有取代基的茂金屬觸媒, 是由一種在 2-和 5-位置具有取代基的富烯衍生物製備。尤其, 範例 7 到 13 的那些僅在環戊二烯基的 α -位置具有一個取代基的茂金屬觸媒, 對像降冰片烯這類立體阻礙大的環狀烯烴

而言，若與比較範例 2 到 4 所用的異丙烯 9-芴基環戊二烯二氯化鋯觸媒相比，具有較佳的共聚活性與共聚能力。

如前所述，本發明這種在 2-和 5-位置具有取代基的新穎富烯化合物可供用於天然產物合成的中間產物，藥物中
5 間產物，或具有環戊二烯基之茂金屬合成的原材料。

另外，從富烯衍生物獲得的橋接茂金屬衍生物在與鋁化合物或硼化合物混合時，也可用於烯烴聚合。由於本發明所製備之茂金屬觸媒的立體阻礙較低，且其發揮出的電子效應優於習用方法所製備的茂金屬觸媒，所以有助於大
10 型單體，例如環狀烯烴共聚物(COC)的共聚。

以上所舉實施例僅用以說明本發明而已，非用以限制本發明之範圍。舉凡不違本發明精神所從事的種種修改或變化，俱屬本發明申請專利範圍。

【圖式簡單說明】

第一圖所示者係在範例 5 製備之苺基(笏基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋇的 X 光繞射晶體結構；

第二圖所示者係在範例 22 製備之雙(二甲胺基)[次甲基(η^5 -苺基)(η^5 -1,3-二甲基環戊二烯基)]鋇的 X 光繞射晶體結構；

第三圖所示者係在範例 26 製備之次乙基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋇的 X 光繞射晶體結構；

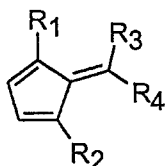
第四圖所示者係在範例 27 製備之次乙基(環戊二烯基)(1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鈦的 X 光繞射晶體結構；和

第五圖所示者係在範例 31 製備之[2-(第三丁胺基)苯甲基]-1,3-二甲基環戊二烯基)二氯化鋇化合物的 X 光繞射晶體結構。

拾、申請專利範圍

1. 一種由下列化學結構式 7 表示的富烯化合物，

化學結構式 7



其中 R_1 和 R_2 各自單獨或同時是個 C_1 到 C_{20} 的烷基、

5 烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group 14 類金屬基；以及

R_3 和 R_4 各自單獨或同時是個氫基； C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group 14 類金屬基，且 R_3 和 R_4 可由包括烷基或芳香基在內的亞烷基鍵合而形成一個環。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之化合物，其中 R_1 和 R_2 是甲基。

15 3. 一種製備下列化學結構式 7 所表示之富烯化合物的方法，該方法包括下列各步驟：

a) 使下列化學結構式 13 表示的一種縮酮(二氧五園基)衍生物與一金屬鹽起反應，再使其與下列化學結構式 12 表示的一種親電子試劑起反應，接著使其水解而獲得一種由 20 下列化學結構式 11 表示的化合物；

b) 使用下列化學結構式 10 表示的化合物，或使化學結構式 11 表示的化合物與二氫吡喃，或異丁烯起反應，以



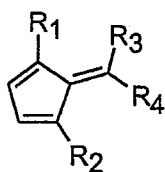
續次頁 (申請專利範圍頁不敷使用時，請註記並使用續頁)

保護化學結構式 11 所表示之化合物的醇基，據以製備一種
由下列化學結構式 9 表示的化合物；和

c) 使下列化學結構式 9 表示的中間產物化合物與下列
化學結構式 8a 或 8b 表示的有機金屬化合物進行親核反

5 應，據以獲得下列化學結構式 7 表示的富烯化合物：

化學結構式 7



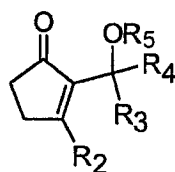
化學結構式 8a

R_1-M

10 化學結構式 8b

R_1-MgX

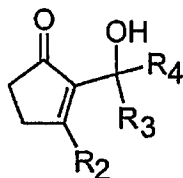
化學結構式 9



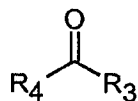
化學結構式 10

15 R_5-Y

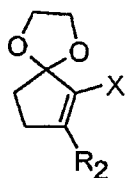
化學結構式 11



化學結構式 12



化學結構式 13



其中

- 5 R_1 和 R_2 各自單獨或同時是個 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group 14 類金屬基；以及

- R_3 和 R_4 各自單獨或同時是個氨基； C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group 14 類金屬基，且 R_3 和 R_4 可由包括烷基或芳基在內的亞烷基鍵合而形成一個環；

- 15 R_5 是個 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group 14 類金屬基；

X 是個鹵原子；

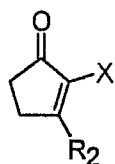
Y 是個親核取代的離去基團，即鹵基或包括三氟甲基磺酸或對甲苯磺酸的磺酸基；和

- 20 M 是個鹼金屬。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之富烯化合物的製備方

法，其中化學結構式 13 表示的縮酮衍生物是以下列化學結構式 14 表示的一種不飽和酮製備：

化學結構式 14



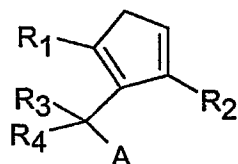
5 其中

R_2 是個 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group 14 類金屬基；和

X 是個鹵原子。

10 5. 一種由下列化學結構式 5 表示的化合物，

化學結構式 5



其中

15 R_1 和 R_2 各自單獨或同時是個 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group 14 類金屬基；以及

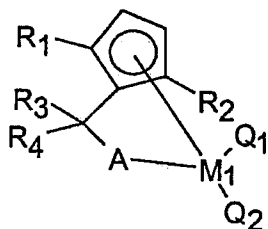
20 R_3 和 R_4 各自單獨或同時是個氫基； C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group

14 類金屬基，且 R_3 和 R_4 可由包括烷基或芳香基在內的亞烷基鍵合而形成一個環；和

A 是個環戊二烯基或其衍生物；笏基或其衍生物；莖基或其衍生物；取代或未取代的醯胺基；或取代或未取代的膦基。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之化合物，其中化學結構式 5 所表示之化合物的 R_1 和 R_2 是個甲基；A 則是個環戊二烯基、莖基、笏基、或由一個或以上的 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基取代的前述化合物之衍生物。

7. 一種由下列化學結構式 1 表示的茂金屬化合物，
化學結構式 1：



其中：

15 R_1 和 R_2 各自單獨或同時是個 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group 14 類金屬基；以及

20 R_3 和 R_4 各自單獨或同時是個氫基； C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group

14 類金屬基，且 R_3 和 R_4 可由包括烷基或芳香基在內的亞烷基鍵合而形成一個環；

M_1 是個 group 4 過渡金屬；

5 A 是個環戊二烯基或其衍生物；芴基或其衍生物；蒽基或衍生物；取代或未取代的醯胺基；或取代或未取代的膈基；和

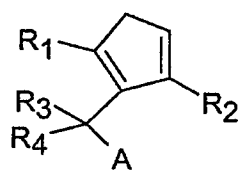
Q_1 和 Q_2 各自單獨或同時是個鹵基； C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基； C_1 到 C_{20} 的取代或未取代的亞烷基；或取代或未取代的醯胺基；或 C_1 到 C_{20} 的
10 烷基烷氧基或芳基烷氧基，或 Q_1 和 Q_2 可由包括烷基或芳香基在內的亞烷基鍵合而形成一個環。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之茂金屬化合物，其中 R_1 和 R_2 是個甲基；A 則是個環戊二烯基、蒽基、芴基、或由一個或以上之 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、
15 或芳香基取代的前述化合物之衍生物。

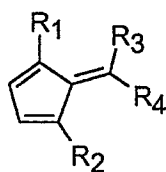
9. 如申請專利範圍第 7 項所述之茂金屬化合物，其中 A 是個取代或未取代的醯胺基；而 R_1 ， R_2 ， R_3 ，和 R_4 則全同時是個 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基。

10. 一種製備如申請專利範圍第 7 項所述由化學結構
20 式 1 表示之茂金屬化合物的方法，該方法包括一個使下列化學結構式 7 表示的富烯化合物與一環戊二烯衍生物起反應，據以獲得一種由下列化學結構式 5 表示之化合物的步驟：

化學結構式 5



化學結構式 7



其中

- 5 R_1 和 R_2 各自單獨或同時是個 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、
烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的
 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group 14 類
金屬基；以及

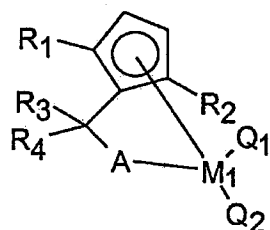
- R_3 和 R_4 各自單獨或同時是個氫基； C_1 到 C_{20} 的烷基、
10 烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮
原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group
14 類金屬基，且 R_3 和 R_4 可由包括烷基或芳香基在內的亞
烷基鍵合而形成一個環；和

- A 是個環戊二烯基或其衍生物；笏基或其衍生物；節
15 基或其衍生物；取代或未取代的醯胺基；或取代或未取代
的膦基。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之製備茂金屬化合物之方法，其中 R_1 和 R_2 是個甲基；A 則是個環戊二烯基、
節基、笏基、或由一個或以上之 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、
20 烷芳基、芳烷基、或芳香基取代的前述化合物之衍生物。

12. 一種乙烯聚烯烴聚合物的製備方法，該方法包括下列步驟：在存有化學結構式 1 表示的茂金屬觸媒，和下列化學結構式 2 表示之線性、環狀和簇狀化合物，和下列化學結構式 3 表示之化合物，以及下列化學結構式 4a 和 5 4b 表示的化合物所構成之群組中所選用的共觸媒時，對乙烯， α -烯烴，二烯系單體，三烯系單體，和苯乙烯單體所構成之群組中所選用的一單體進行聚合：

化學結構式 1



- 10 其中

R_1 和 R_2 各自單獨或同時是個 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group 14 類金屬基；以及

- 15 R_3 和 R_4 各自單獨或同時是個氫基； C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基；具有一個氧原子或氮原子的 C_1 到 C_{20} 的烷基或芳香基；或被烴基取代的一 group 14 類金屬基，且 R_3 和 R_4 可由包括烷基或芳香基在內的亞烷基鍵合而形成一個環；

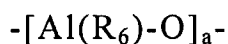
- 20 M_1 是個 group 4 過渡金屬；

A 是個環戊二烯基或其衍生物；笏基或其衍生物；莖

基或其衍生物；取代或未取代的醯胺基；或取代或未取代的膦基；和

5 Q_1 和 Q_2 各自單獨或同時是個鹵基； C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基； C_1 到 C_{20} 的取代或未取代的亞烷基；取代或未取代的醯胺基；或 C_1 到 C_{20} 的烷基烷氧基或芳基烷氧基；

化學結構式 2

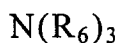


其中

10 R_6 是個鹵基， C_1 到 C_{20} 烴基，或由鹵基取代的 C_1 到 C_{20} 烴基；和

a 是個 2 到 5000 的整數；

化學結構式 3



15 其中

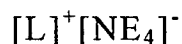
N 是個 group 13 的元素；和

三個 R_6 各自單獨或同時是個鹵基， C_1 到 C_{20} 烴基，或由鹵基取代的 C_1 到 C_{20} 烴基；

化學結構式 4a

20 $[L-H]^+[NE_4]^-$

化學結構式 4b



其中

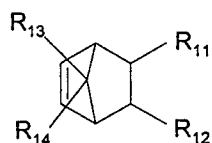
L 是個中性或陽離子路易斯(Lewis)酸；

N 是個 group 13 的元素；和

四個 E 各自單獨或同時是個由鹵基， C_1 到 C_{20} 烴基， C_1 到 C_{20} 烷氧基，和苯氧基構成之群組中所選用的一個或以上的取代基所取代的 C_6 到 C_{20} 芳基。

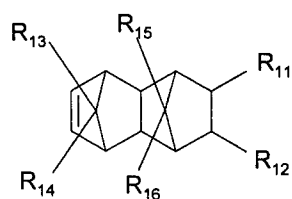
- 5 13. 如申請專利範圍第 12 項所述之乙烯聚烯烴聚合物的製備方法，其包括一個使一 α -烯烴與一由下列化學結構式 15，16 或 17 表示之環狀烯烴進行聚合的步驟：

化學結構式 15



- 10 其中 R_{11} ， R_{12} ， R_{13} ，和 R_{14} 各自單獨或同時是個氫基；或 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基，其中 R_{11} 和 R_{12} 可由包括烷基或芳香基在內的亞烷基鍵合而形成一個環；

化學結構式 16



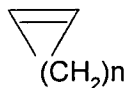
15

其中

R_{11} ， R_{12} ， R_{13} ， R_{14} ， R_{15} 和 R_{16} 各自單獨或同時是個氫基；或 C_1 到 C_{20} 的烷基、烯基、烷芳基、芳烷基、或芳香基，其中 R_{11} 和 R_{12} 可由包括烷基或芳香基在內的亞烷基鍵合而形成一個環；和

20

化學結構式 17



其中 n 是個 2 到 10 的整數。

5 14. 如申請專利範圍第 13 項所述之乙烯聚烯烴聚合物的製備方法，其包括一個在存有化學結構式 1 表示的茂金屬觸媒，其中 R_1 和 R_2 二者是甲基，和一共觸媒時，對乙烯， α -烯烴，二烯系單體，三烯系單體，和苯乙烯單體構成之群組中所選用的一種單體進行聚合的步驟。

10 15. 如申請專利範圍第 13 項所述之乙烯聚烯烴聚合物的製備方法，其包括一個在存有化學結構式 1 表示的茂金屬觸媒，其中 R_1 和 R_2 二者是甲基，和一共觸媒時，對一 α -烯烴和化學結構式 15，16 或 17 表示之環狀烯烴進行聚合的步驟。

15 16. 如申請專利範圍第 12，13，14 或 15 項所述之乙烯聚烯烴聚合物的製備方法，其中茂金屬化合物及共觸媒是被支承在矽石或礬土之上。