



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101977947 A

(43) 申请公布日 2011.02.16

(21) 申请号 200980109459.2

代理人 陈英俊

(22) 申请日 2009.02.11

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

10-2008-0012749 2008.02.12 KR

10-2009-0010911 2009.02.11 KR

10-2009-0010910 2009.02.11 KR

C08F 210/00 (2006.01)

C08F 232/00 (2006.01)

C08F 8/04 (2006.01)

C08F 4/60 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.09.17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2009/000650 2009.02.11

(87) PCT申请的公布数据

W02009/102150 KO 2009.08.20

(71) 申请人 可隆工业株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 成益庆 黄云性 徐贞勋 李泳烈

罗盛载 柳承泽

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司

公司 11327

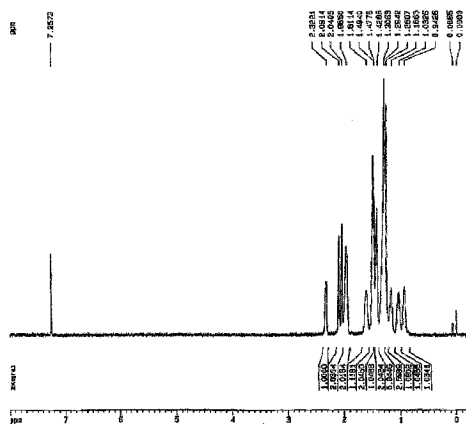
权利要求书 5 页 说明书 24 页 附图 12 页

(54) 发明名称

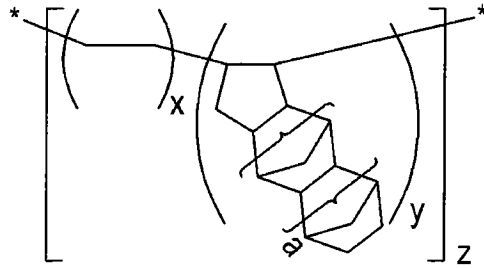
环烯烃类聚合物化合物、其制备方法以及选择性氢化方法

(57) 摘要

本发明公开了一种环烯烃类共聚物以及氢化方法,其中,所述环烯烃类共聚物通过采用如下的单体来制备:通过二环戊二烯氢化而能容易且经济地得到的单体,所述二环戊二烯占石脑油裂解的C5馏分中的大部分;或者,通过狄尔斯-阿尔德反应使三个环戊二烯分子化学键合后氢化所述环戊二烯而获得的单体。所述共聚物作为非晶形透明树脂可在多种领域中得到应用。



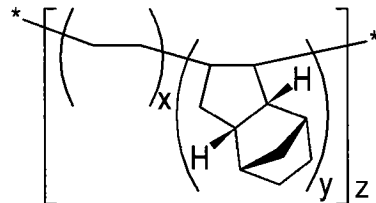
1. 一种环烯烃类聚合物化合物,其包含由下面化学式 1 表示的重复单元:  
化学式 1



其中, a 是 0 或 1, x : y 的摩尔比范围是 99 : 1 ~ 1 : 99, 且 z 具有 10 ~ 20,000 的平均值。

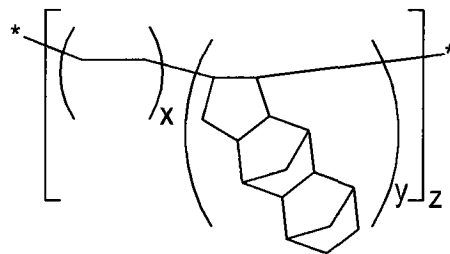
2. 根据权利要求 1 所述的环烯烃类聚合物化合物,其特征在於,其包含由下面化学式 2 表示的重复单元:

化学式 2



3. 根据权利要求 1 所述的环烯烃类聚合物化合物,其特征在於,其包含由下面化学式 7 表示的重复单元:

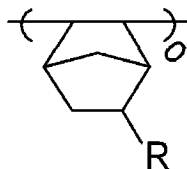
化学式 7



4. 根据权利要求 1 所述的环烯烃类聚合物化合物,其特征在於,x : y 的摩尔比范围为 90 : 10 ~ 50 : 50, 且 z 具有 500 ~ 3000 的平均值。

5. 根据权利要求 2 所述的环烯烃类聚合物化合物,其特征在於,其进一步包含由下面化学式 4 表示的重复单元,且其中 x : (y+o) 的摩尔比范围为 10 : 90 ~ 90 : 10,

化学式 4



其中 R 是氢原子、C1 ~ 6 烷基或苯基。

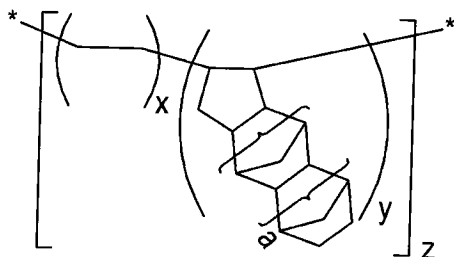
6. 根据权利要求 5 所述的环烯烃类聚合物化合物,其特征在於,R 是氢原子。

7. 一种包含由下面化学式 1 表示的重复单元的环烯烃类聚合物化合物的制备方法,该

方法包括：

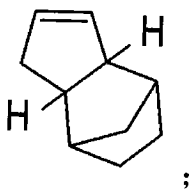
在催化剂存在下，使下面化学式 3 表示的化合物或下面化学式 8 表示的化合物与乙烯进行乙烯基聚合反应，其中所述催化剂通过采用助催化剂来活化由下面化学式 6 表示的化合物而形成，所述助催化剂包括选自如下化合物中的一种或多种：三甲基铝单独或者三甲基铝和三异丁基铝的混合物部分水解而获得的甲基铝氧烷； $Al(R^3)_3$ ，其中  $R^3$  相同或不同，为卤素或 C1 ~ 20 烷基； $B(Ar_f)_3$ ，其中  $Ar_f$  是氟原子取代的芳香基；和  $[L]^+[B(Ar_f)_4]^-$ ，其中  $Ar_f$  如上述定义，且  $[L]^+$  是碳正离子或叔铵离子；

化学式 1

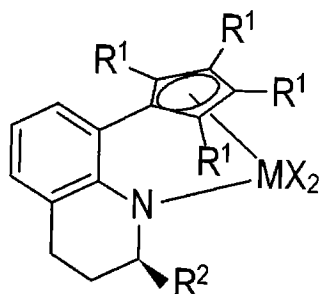


其中，a 是 0 或 1，x : y 的摩尔比范围是 99 : 1 ~ 1 : 99，且 z 具有 10 ~ 20,000 的平均值；

化学式 3

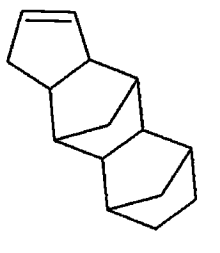


化学式 6



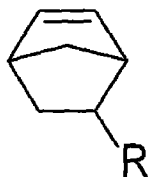
其中，M 是 Ti、Zr 或 Hf；X 是卤素或 C1 ~ 20 烷基；各  $R^1$  相同或不相同，为氢、C1 ~ 20 烷基、烯基或炔基； $R^2$  相同或不相同，为氢、C1 ~ 20 烷基、烯基或炔基，和

化学式 8



8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，由化学式 3 表示的化合物和由下面化学式 5 表示的化合物与乙烯反应：

化学式 5

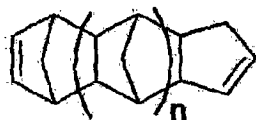


其中 R 是氢原子、C1 ~ 6 烷基或苯基。

9. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,在由化学式 6 表示的化合物中, M 是 Ti, X 是甲基或氯,且  $R^1$  和  $R^2$  都是甲基;在  $Al(R^3)_3$  中,  $R^3$  是甲基、乙基或异丁基;在  $B(Ar_f)_3$  中,  $Ar_f$  是五氟苯基 ( $C_6F_5$ );且在  $[L]^+[B(Ar_f)_4]^-$  中,  $Ar_f$  是五氟苯基 ( $C_6F_5$ ),  $[L]^+$  是  $[Ph_3C]^+$  或  $[PhNMe_2H]^+$ 。

10. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于,由化学式 3 表示的化合物或由化学式 8 表示的化合物是采用 N-杂环-碳烯-配位钯化合物作为催化剂,通过选择性氢化由下面化学式 9 表示的化合物的一个烯基而制得的:

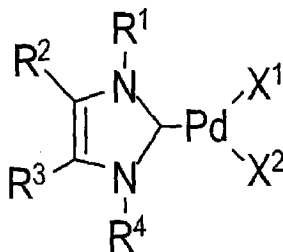
化学式 9



其中  $n = 0$  或 1。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其特征在于,所述 N-杂环-碳烯-配位钯化合物包括由下面化学式 10 表示的化合物:

化学式 10

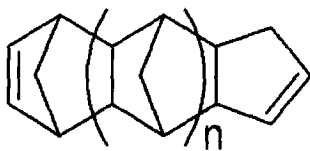


其中,  $R^1$  和  $R^4$  独立地选自自由包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基和 C6 ~ 30 芳香基中;  $R^2$  和  $R^3$  独立地选自氢原子和由包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基和 C6 ~ 30 芳香基中;  $X^1$  和  $X^2$  独立地选自卤素配体、取代或未取代的烯丙基配体和羧化物配体中,或者是选自烯烃配体和溶剂配体中;且两个化合物能够以二聚物形式存在。

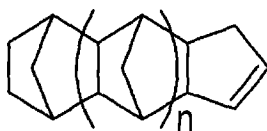
12. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述化学式 10 表示的化合物为如下的化合物:其中,  $R^1$  和  $R^4$  都是 2,6-二异丙基苯基 ( $2,6-iPr_2C_6H_3-$ );  $R^2$  和  $R^3$  都是氢原子;且  $X^1$  和  $X^2$  都是氯或醋酸根,在这种情况下两个化合物能够以二聚物形式存在,或  $X^1$  和  $X^2$  中的一个为氯,另一个为烯丙基。

13. 一种由下面化学式 12 表示的化合物的制备方法,该方法包括采用 N-杂环-碳烯-配位钯化合物作为催化剂选择性地氢化下面由化学式 11 表示的化合物的一个烯基:

化学式 11



其中  $n = 0 \sim 10$ ; 和  
化学式 12

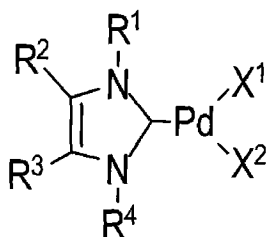


其中  $n = 0 \sim 10$ 。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 由化学式 11 表示的化合物和由化学式 12 表示的化合物是其中  $n$  是 0 或 1 的化合物。

15. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 所述 N-杂环-碳烯-配位钯化合物包括由下面化学式 10 表示的化合物:

化学式 10



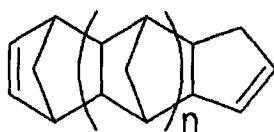
其中,  $R^1$  和  $R^4$  独立地选自包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基和 C6 ~ 30 芳香基中;  $R^2$  和  $R^3$  独立地选自氢原子和由包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基和 C6 ~ 30 芳香基中;  $X^1$  和  $X^2$  独立地选自卤素配体、取代或未取代的烯丙基配体和羧化物配体中, 或者是选自烯烃配体和溶剂配体中; 且两个化合物能够以二聚物形式存在。

16. 根据权利要求 15 所述的方法, 其特征在于, 所述化学式 10 表示的化合物为如下的化合物: 其中,  $R^1$  和  $R^4$  都是 2,6-二异丙基苯基 (2,6- $iPr_2C_6H_3-$ );  $R^2$  和  $R^3$  都是氢原子; 且  $X^1$  和  $X^2$  都是氯或醋酸根, 在这种情况下两个化合物能够以二聚物形式存在, 或  $X^1$  和  $X^2$  中的一个为氯, 另一个为烯丙基。

17. 一种催化剂, 其包括 N-杂环-碳烯-配位钯化合物, 从而具有两个不同反应活性的烯基的化合物中仅一个烯基被选择性氢化。

18. 根据权利要求 17 所述的催化剂, 其特征在于, 所述具有两个不同反应活性的烯基的化合物是由下面化学式 11 表示:

化学式 11

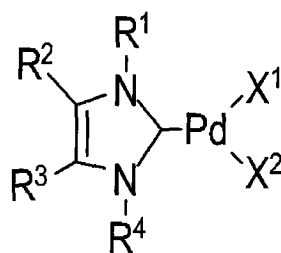


其中  $n = 0 \sim 10$ 。

19. 根据权利要求 18 所述的催化剂, 其特征在于, 所述具有两个不同反应活性的烯基的化合物是化学式 11 的化合物, 其中  $n$  是 0 或 1。

20. 一种催化剂,其包括由下面化学式 10 表示的化合物:

化学式 10



其中, R<sup>1</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自由包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基或 C6 ~ 30 芳香基中; R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 独立地选自氢原子和由包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基或 C6 ~ 30 芳香基中; X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 独立地选自卤素配体、取代或未取代的烯丙基配体和羧化物配体中,或者是选自烯烃配体和溶剂配体中;且两个化合物能够以二聚物形式存在。

21. 根据权利要求 20 所述的催化剂,其特征在于,所述化学式 10 表示的化合物为如下的化合物:其中, R<sup>1</sup> 和 R<sup>4</sup> 都是 2,6-二异丙基苯基 (2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 都是氢原子;且 X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 都是氯或醋酸根,在这种情况下两个化合物能够以二聚物形式存在,或 X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 中的一个为氯,另一个为烯丙基。

## 环烯烃类聚合物化合物、其制备方法以及选择性氢化方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环烯烃类聚合物化合物及其制备方法。更具体而言,本发明涉及一种由单体制得的环烯烃类共聚物,该单体可由占石脑油裂解的 C5 馏分中大部分的二环戊二烯进行氢化而容易且经济地获得,或者该单体可使用狄尔斯-阿尔德反应使三个环戊二烯分子化学键合后氢化所述环戊二烯而获得;本发明还涉及一种氢化方法。

### 背景技术

[0002] 尽管石脑油裂解产物中 C4 或低于 C4 的馏分被分离并精制而在石油工业中被有效利用,但是其中的 C5- 馏分大部分被燃烧用作燃料,仅有少部分被一些制造商分离并精制从而被工业应用。因此,对 C5- 馏分的分离精制以制备高附加值的化学产品的深入研究正在进行着。

[0003] 特别是,在 C5- 馏分中环戊二烯占大部分。环戊二烯在室温下自发地发生狄尔斯-阿尔德反应,由此转化成二环戊二烯。为了从二环戊二烯生产塑料,正在积极研究二环戊二烯与乙烯、 $\alpha$ - 烯烃或苯乙烯的共聚反应(反应式 1)。二环戊二烯具有两个烯基(olefin group),已知其中 5-6 位碳的烯基活性比 2-3 位碳烯基的活性更强。当采用聚合催化剂二环戊二烯与乙烯型单体发生共聚反应时,5-6 位碳的烯基首先反应并获得反应式 1 中的中间步骤的聚合物,但是上述反应通常不能在此步骤停止而继续进行反应,因此留在聚合物中的 2-3 位碳的烯基额外地参与到上述聚合反应中,得到交联聚合物(Naga, N. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2005, 43, 1285-1291)。然而,所述交联聚合物难以加工,而在最终应用开发上受到限制。

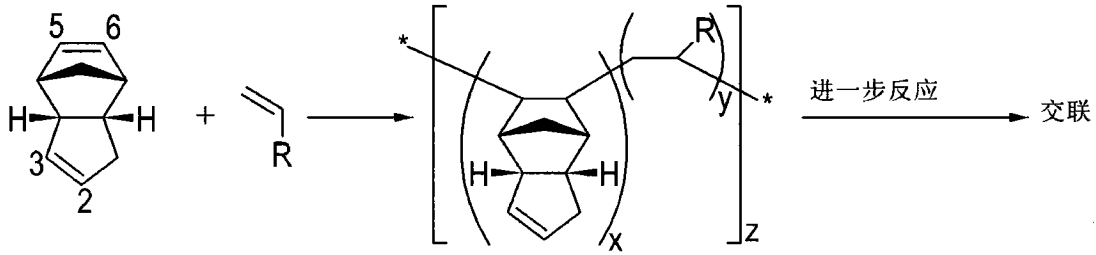
[0004] 第 IV 族茂金属催化剂被报道,在二环戊二烯的量调节为小于 10% 时,其能够使反应式 1 中中间步骤的非交联聚合物的制备成为可能。(Simanke, A. G.; Mauler, R. S.; Galland, G. B. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2002, 40, 471-485; Suzuki, J.; Kino, Y.; Uozumi, T.; Sano, T.; Teranishi, T.; Jin, J.; Soga, K.; Shiono, T. J. Appl. Polym. Sci. 1999, 72, 103-108)。最近已有报道,基于第 III 族金属的催化剂使制备含有大量二环戊二烯的共聚物成为可能,因为仅 5-6 位碳的烯基反应而 2-3 位碳的烯基不反应(Journal of Organometallic Chemistry 691(2006)3114-3121; Xiaofang Li and Zhaomin Hou, Macromolecules 2005, 38, 6767-6769; Xiaofang Li, Masayoshi Nishiura, Kyouichi Mori, Tomohiro Mashiko and Zhaomin Hou, Chem. Commun., 2007, 4137-4139)。但是,由于这种聚合物含有与分子结构不反应的烯基,因此在直接的商业应用上存在问题。具有高反应性的烯基可引起熔融时树脂变形且降低耐久性。由于这些原因,在聚合物链中含有烯基的树脂在工业应用中是不多见的。

[0005] 日本的 Zeon 公司已经生产上市了如下面反应式 2 所示的通过二环戊二烯 5-6 位碳的烯基开环易位聚合制备的线型聚合物经氢化反应获得的树脂(Masahiro Yamazaki, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 213(2004)81-87)。在这种情况下,通过氢化反应将树脂中的双键完全去除是必需的。然而,对含有烯基的聚合物化合物进行氢化反

应将所有双键转化为单键是不容易的。

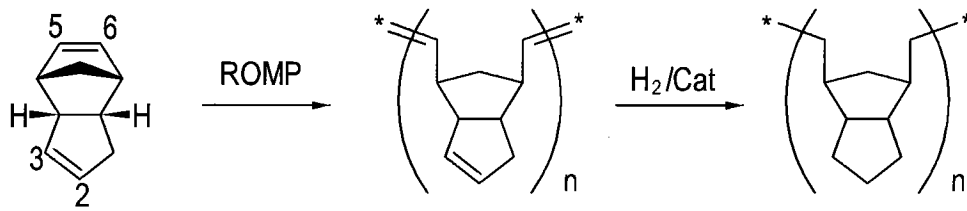
[0006] (反应式 1)

[0007]



[0008] (反应式 2)

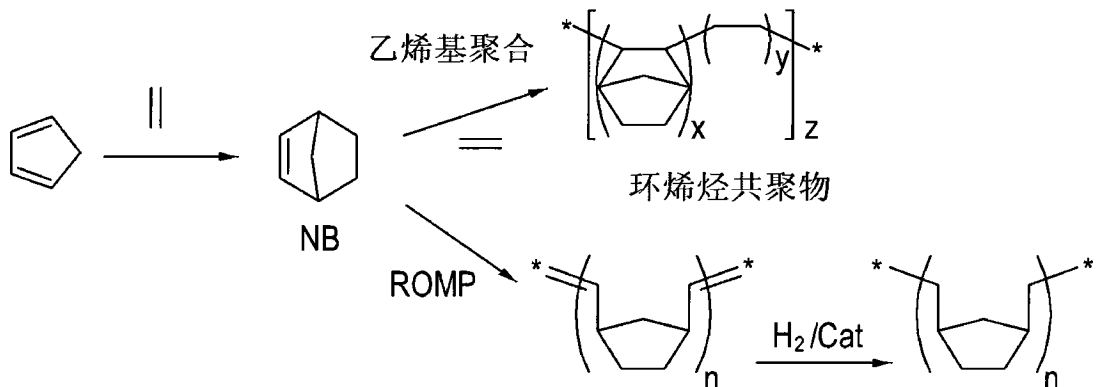
[0009]



[0010] 另一方面,在高温下二环戊二烯可转化成环戊二烯,然后与乙烯或者  $\alpha$ - 烯烃进行狄尔斯-阿尔德反应,由此制备降冰片烯类环烯烃,其然后可与乙烯进行共聚反应 (Cho, E. S. ;Joung,U. G. ;Lee,B. Y. ;Lee,H. ;Part,Y. -W. ;Lee,C. H. ;Shin,D. M. Organometallics 2004, 23, 4693-4699 ;LeeSi-Geun, Park Yeong-Hwan, Hong Seong-Don, Song Gwang-Ho, JeongBung-Gun, Nam Dae-U, Lee Bun-Yeoul, Korean Patent No. 10-0458600 (2004. 11. 16) ; Incononata Tritto, Laura Boggioni, Dino R. Ferro, Coordination Chemistry Reviews 250 (2006) 212-241)。由此制备的共聚物称为环烯烃共聚物 (COC) (反应式 3)。如反应式 3 下面所示,所述降冰片烯类单体也可通过 ROMP 反应后进行氢化反应从而制备树脂。(Mashahiro Yamazaki, Journal of Molecular Catalysis A :Chemical 213 (2004) 81-87)。由此制备的聚合物称为环烯烃聚合物 (COP)。由于如上所述的聚合物化合物难于氢化,环烯烃共聚物 (COC) 比环烯烃聚合物 (COP) 在制备工艺上更有利。此外,当调节 COC 的乙烯和降冰片烯的比例时,树脂的玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 是可控的,因此有可能制备各种等级的产品,而且,COC 由于高透明度、低双折射以及低树脂密度而具有优势,因此已经开发了其在食品及医药品包装材料、DVD 材料及显示用光学膜等领域中的应用。

[0011] (反应式 3)

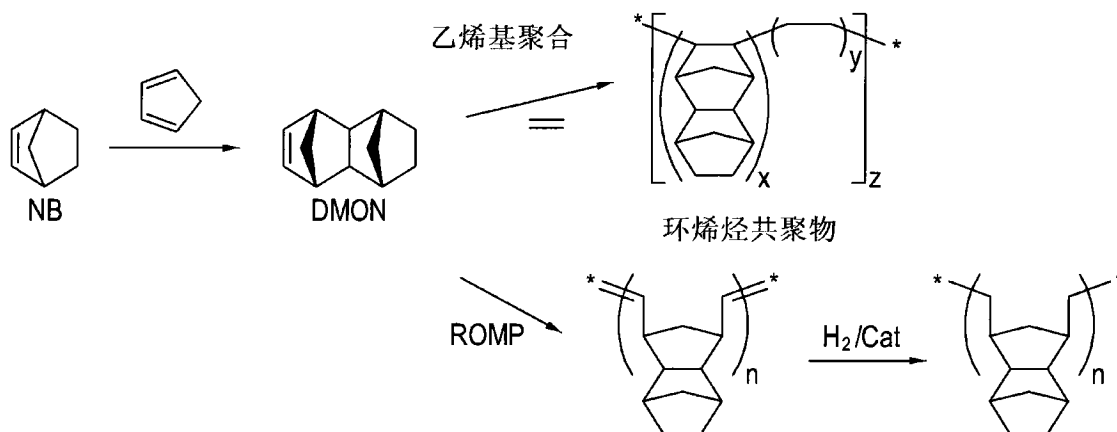
[0012]



[0013] 然而,由于采用降冰片烯制备的COC树脂含有大量降冰片烯单体,高玻璃转变温度树脂级别是脆性的,因此不适合用在光学膜。为了克服包括上述这些问题的通常由降冰片烯制备的COC树脂的性质的缺点,已试图采用庞大环烯烃化合物,如1,4,5,8-二桥亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘(1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalene,下文简称“DMON”),作为COC单体,其通过降冰片烯与环戊二烯再次进行狄尔斯-阿尔德反应而制得。(反应式4;W.Kaminsky, *Catalysis Today* 62(2000)23-34)。为了改善COP的性质,对通过如反应式4的下面所示的DMON的ROMP及氢化反应而制备树脂也进行了很多的努力(Masahiro Yamazaki, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* 213(2004)81-87)。合成COC时,采用庞大的环烯烃单体,与采用降冰片烯制备COC时相比,乙烯的相对含量高的聚合物制备高玻璃转变温度的树脂成为可能。由于所述聚合物链中包含比环烯烃单体更多的柔性乙烯单体,上面提及的脆性问题可被克服。然而,如反应式4所示,由二环戊二烯通过两个步骤制得的DMON存在问题,是因为其制备工艺难,因此其价格相当昂贵,不适于用作聚合物的单体。因此,DMON的经济制备目前被认为是DMON类树脂商业化的关键。

[0014] (反应式4)

[0015]

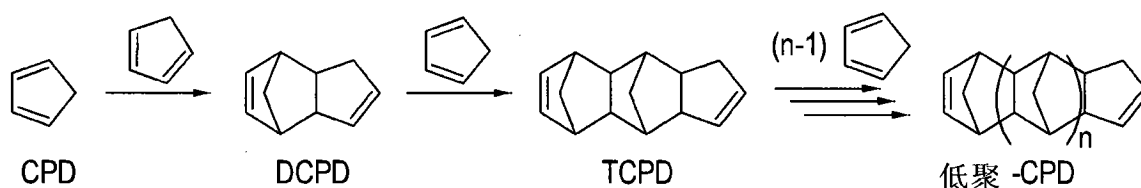


[0016] 此外,反应式4下面所示的聚合物材料已由Zeon公司商品化。

[0017] 另一方面,环戊二烯在C5馏分中占大部分。环戊二烯(CPD)在室温下自发进行狄尔斯-阿尔德反应,而转化为二环戊二烯(DCPD)。此外,二环戊二烯可与环戊二烯继续进行狄尔斯-阿尔德反应,由此制备三环戊二烯(TCPD)。这些反应可持续地进行,因此利用这些反应在工业领域中制备树脂是可行的。(反应式5, *Chemical Engineering Science* 56(2001)927-935)。

[0018] (反应式5)

[0019]



[0020] 这种环戊二烯(CPD)的狄尔斯-阿尔德反应产物具有两个烯基。一个烯基是在降冰片烯化合物结构中(下面简称为“降冰片烯型烯基”),且另一个烯基是在环戊烯结构中

(下面简称为“环戊烯型烯烃”)。通常,两个烯基中,已知降冰片烯型烯烃活性更强。利用两个烯基反应活性的不同,对二环戊二烯的两个烯基中的降冰片烯型烯烃进行选择性地氢化反应来制备 5,6-二氢二环戊二烯的方法已有报道。

[0021] 例如,美国专利号 7078577, Inorg. Chem. 1999, 38, 2359 和 J. Org. Chem. 1991, 56, 6043 中公开了,采用市面上可购买的 Pd/氧化铝或 Pd/C 催化剂,经二环戊二烯的选择性氢化反应制备 5,6-二氢二环戊二烯。在这种催化剂存在下,为了实现氢化反应的选择性,本质上要求加入等量的氢。因为两个烯基中的降冰片烯型烯基在上述催化剂的存在下具有更快的反应速率,所以其首先被氢化。如果加入比等量更多量的氢,环戊烯型烯基具有低反应速率,也可被氢化,因此四氢二环戊二烯作为副产物产生。尤其是,由于选择性受反应速率调节,即使当考虑灵敏影响选择性的反应条件研发连续工艺并有效控制反应条件时,也不可避免地留下一些未反应的二环戊二烯 (< 0.3%),且副产物四氢二环戊二烯以 3% 或更多的量形成。

[0022] 此外, Tetrahedron Letters 2007, 48, 8331 中报告了,在反应器内用 NaBH<sub>4</sub> 还原醋酸镍而得到的镍金属作为催化剂,对二环戊二烯进行选择性氢化反应的结果。即使在这种情况下,为了实现选择性以 1.1 的当量加入氢,且为了去除副产物四氢二环戊二烯,反应产物采用重结晶精制。同样, J. C. S. Perkin I, 1977, 19 中报告了,在反应器内用 NaBH<sub>4</sub> 还原醋酸镍获得的镍金属作为催化剂对三环戊二烯进行选择性氢化反应的结果。即使在这种情况下,为了实现选择性,加入了 1 当量的氢,且采用 0.360g 的醋酸镍对 1.5g 的三环戊二烯进行氢化,但是其催化活性低,对于商业应用不适宜。

## 发明内容

[0023] 因此,本发明的目的在于提供一种环烯烃类聚合物化合物,其由可利用简单工艺获得的单体制备,且能够表现出与由 DMON 得到的常规环烯烃类聚合物同等的特性。

[0024] 本发明的另一目的在于提供一种通过对可采用简单工艺获得的单体进行乙烯基聚合反应制备环烯烃类聚合物化合物的方法。

[0025] 特别是,本发明旨在于提供一种具有高玻璃转变温度的环烯烃类聚合物化合物。

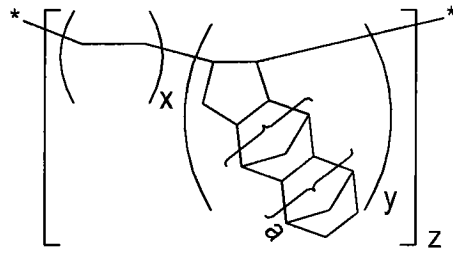
[0026] 本发明另旨在于提供一种采用预定的钨化合物催化剂,仅对二环戊二烯、三环戊二烯及类似的环戊二烯的狄尔斯-阿尔德反应产物中的降冰片烯型烯基进行选择性氢化的方法。

[0027] 本发明又旨在于提供一种催化剂,在含有两个具有不同反应活性的烯基的化合物,如二环戊二烯、三环戊二烯及类似的环戊二烯狄尔斯-阿尔德反应产物中,该催化剂对其中一个烯基不具有氢化反应活性,而仅对另一个烯基具有氢化反应活性。

[0028] 本发明的一个实施方式提供一种包含由下面化学式 1 表示的重复单元中环烯烃类聚合物化合物:

[0029] 化学式 1

[0030]

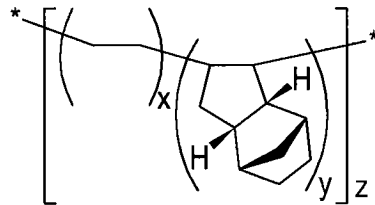


[0031] 其中, a 是 0 或 1, x : y 的摩尔比范围是从 99 : 1 至 1 : 99, 且 z 具有 10 ~ 20, 000 的平均值。

[0032] 具体地, 所述环烯烃类聚合物化合物可包含下面化学式 2 表示的重复单元 :

[0033] 化学式 2

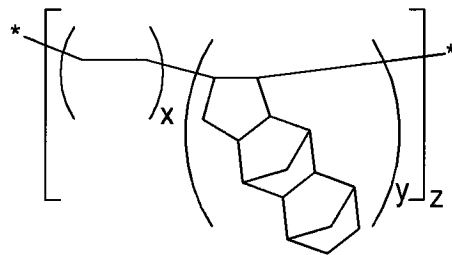
[0034]



[0035] 又具体地, 所述环烯烃类聚合物化合物可包含下面化学式 7 表示的重复单元 :

[0036] 化学式 7

[0037]

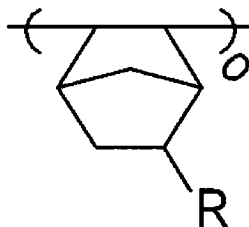


[0038] 根据本发明实施方式的环烯烃类聚合物化合物, x : y 的摩尔比可为 90 : 10 ~ 50 : 50, 且 z 可具有 500 ~ 3000 的平均值。

[0039] 根据本发明实施方式的环烯烃类聚合物化合物包含由化学式 2 表示的重复单元, 可进一步包含下面化学式 4 表示的重复单元, 其中 x : (y+o) 的摩尔比范围可为从 10 : 90 至 90 : 10。

[0040] 化学式 4

[0041]



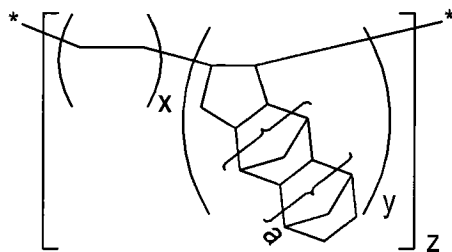
[0042] 其中 R 是氢原子或 C1 ~ 6 烷基或苯基。如此, R 可以是氢原子。

[0043] 本发明另一实施方式提供一种包含下面化学式 1 表示的重复单元的环烯烃类聚合物化合物的制备方法, 所述方法包括: 在催化剂存在的条件下, 使由下面的化学式 3 表示的化合物或由下面化学式 8 表示的化合物与乙烯进行乙烯基聚合反应, 所述催化剂采用

助催化剂通过活化由下面化学式 6 表示的化合物而形成,所述助催化剂包括选自三甲基铝单独或者三甲基铝和三异丁基铝的混合物部分水解而获得的甲基铝氧烷、 $Al(R^3)_3$  (其中  $R^3$  相同或不同,为卤素或 C1 ~ 20 烷基)、 $B(Ar_f)_3$  (其中  $Ar_f$  是氟原子取代的芳香基)和  $[L]^+[B(Ar_f)_4]^-$  (其中  $Ar_f$  如上述定义,且  $[L]^+$  是碳正离子或叔铵离子)的一种或多种。

[0044] 化学式 1

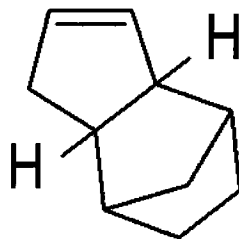
[0045]



[0046] 其中,  $a$  是 0 或 1,  $x : y$  的摩尔比为从 99 : 1 至 1 : 99 的范围,且  $z$  具有 10 ~ 20,000 的平均值。

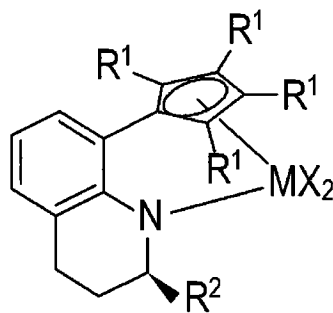
[0047] 化学式 3

[0048]



[0049] 化学式 6

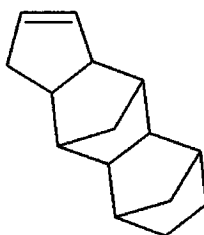
[0050]



[0051] 其中,  $M$  是 Ti、Zr 或 Hf;  $X$  是卤素或 C1 ~ 20 烷基;各  $R^1$  相同或不不同,为氢、C1 ~ 20 烷基、烯基或炔基;且  $R^2$  相同或不不同,为氢、C1 ~ 20 烷基、烯基或炔基。

[0052] 化学式 8

[0053]

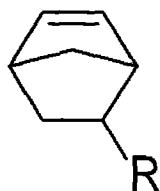


[0054] 在根据本发明实施方式的方法中,化学式 3 表示的化合物及下面化学式 5 表示的

化合物 5 可与乙烯反应。

[0055] 化学式 5

[0056]



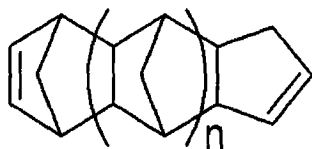
[0057] 其中 R 是氢原子、C1 ~ 6 烷基或苯基。

[0058] 在根据本发明实施方式的方法中,化学式 6 表示的化合物中, M 是 Ti, X 是甲基或氯,且 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 都是甲基;在 Al(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub> 中, R<sup>3</sup> 是甲基、乙基或异丁基;在 B(Ar<sub>f</sub>)<sub>3</sub> 中, Ar<sub>f</sub> 是五氟苯基 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>);且在 [L]<sup>+</sup>[B(Ar<sub>f</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 中, Ar<sub>f</sub> 是五氟苯基 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), [L]<sup>+</sup> 是 [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup> 或 [PhNMe<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>。

[0059] 在根据本发明实施方式的方法中,化学式 3 表示的化合物或化学式 8 表示的化合物可以采用 N-杂环-碳烯-配位钯化合物作为催化剂使下面化学式 9 表示的化合物的烯基选择性氢化而获得。

[0060] 化学式 9

[0061]

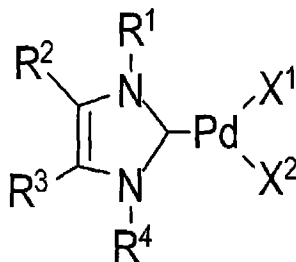


[0062] (其中 n = 0 或 1)。

[0063] 在根据本发明实施方式的方法中,所述 N-杂环-碳烯-配位钯化合物可包括下面化学式 10 表示的化合物:

[0064] 化学式 10

[0065]



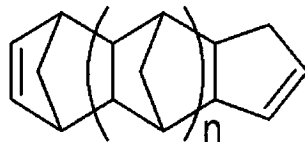
[0066] 其中, R<sup>1</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地选自由包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基和 C6 ~ 30 芳香基中; R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 独立地选自氢原子和由包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基和 C6 ~ 30 芳香基中; X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 独立地选自卤素配体、取代或未取代的烯丙基配体和羧化物配体中,或者是选自烯烃配体和溶剂配体中;且两个化合物能够以二聚物形式存在。

[0067] 特别是,在根据本发明实施方式的方法中,由化学式 10 表示的所述化合物可以是如下的化合物,其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>4</sup> 都是 2,6-二异丙基苯基 (2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 都是氢原子;且 X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 都是氯或醋酸根,在这种情况下两个化合物能够以二聚物形式存在,或 X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 中的一个为氯,另一个为烯丙基。

[0068] 根据本发明另一实施方式,提供一种制备下面化学式 12 表示的化合物的方法,该方法包括采用 N-杂环-碳烯-配位钯化合物作为催化剂使下面化学式 11 表示的化合物的烯基选择性氢化:

[0069] 化学式 11

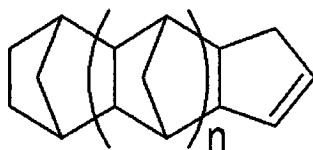
[0070]



[0071] (其中  $n = 0 \sim 10$ )

[0072] 化学式 12

[0073]



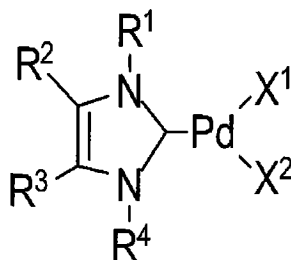
[0074] (其中  $n = 0 \sim 10$ )

[0075] 具体地,由化学式 11 表示的化合物和化学式 12 表示的化合物可以是其中的  $n$  等于 0 或 1 的化合物。

[0076] 在根据本发明实施方式的制备方法中,N-杂环-碳烯-配位钯化合物可包括下面化学式 10 表示的化合物:

[0077] 化学式 10

[0078]



[0079] 其中, $R^1$  和  $R^4$  独立地选自由包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基和 C6 ~ 30 芳香基中; $R^2$  和  $R^3$  独立地选自氢原子和由包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基和 C6 ~ 30 芳香基中; $X^1$  和  $X^2$  独立地选自卤素配体、取代或未取代的烯丙基配体和羧化物配体中,或者是选自烯烃配体和溶剂配体中;且两个化合物能够以二聚物形式存在。

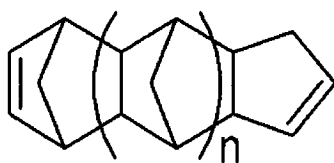
[0080] 在根据本发明实施方式的制备方法中,由化学式 10 表示的所述化合物可以是如下的化合物,其中  $R^1$  和  $R^4$  都是 2,6-二异丙基苯基 (2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-); $R^2$  和  $R^3$  都是氢原子;且  $X^1$  和  $X^2$  都是氯或醋酸根,在这种情况下两个化合物能够以二聚物形式存在,或  $X^1$  和  $X^2$  中的一个为氯,另一个为烯丙基。

[0081] 本发明的另一实施方式提供一种包括 N-杂环-碳烯-配位钯化合物的催化剂,从而仅对具有两个不同反应活性的烯基的化合物中的一个烯基进行选择性的氢化反应。

[0082] 如此,具有两个不同反应活性的烯基的化合物可由下面化学式 11 表示。

[0083] 化学式 11

[0084]



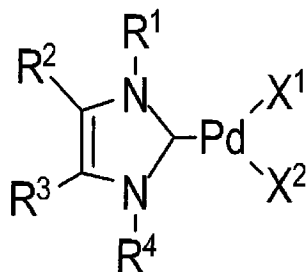
[0085] (其中  $n = 0 \sim 10$ )

[0086] 此外,具有两个不同反应活性的烯基的化合物可以由化学式 11 表示的化合物,其中  $n$  是 0 或 1。

[0087] 根据一具体实施方式, N-杂环-碳烯-配位钯化合物可包括下面化学式 10 表示的化合物:

[0088] 化学式 10

[0089]



[0090] 其中,  $R^1$  和  $R^4$  独立地选自自由包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基或 C6 ~ 30 芳香基中;  $R^2$  和  $R^3$  独立地选自氢原子和由包含 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基或 C6 ~ 30 芳香基中;  $X^1$  和  $X^2$  独立地选自卤素配体、取代或未取代的烯丙基配体和羧化物配体中,或者是选自烯烃配体和溶剂配体中;且两个化合物能够以二聚物形式存在。

[0091] 如此,由化学式 10 表示的所述化合物可以是如下的化合物,其中  $R^1$  和  $R^4$  都是 2,6-二异丙基苯基 (2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-);  $R^2$  和  $R^3$  都是氢原子;且  $X^1$  和  $X^2$  都是氯或醋酸根,在这种情况下两个化合物能够以二聚物形式存在,或  $X^1$  和  $X^2$  中的一个为氯,另一个为烯丙基。

[0092] 根据本发明一实施方式,提供一种新结构的环烯烃共聚物,如 5,6-二氢二环戊二烯-乙烯共聚物或 5,6-二氢二环戊二烯-(降冰片烯类环烯或环戊烯)-乙烯三元共聚物,其利用通过对二环戊二烯进行氢化而容易且经济地制得的 5,6-二氢二环戊二烯,所述二环戊二烯在石脑油裂解的 C5 馏分中占大部分;以及提供其制备方法。从而,采用比常规已知的环烯烃类聚合物化合物制备方法更简便的方法,而制得性能优异的环烯烃类聚合物化合物。预期由此获得的环烯烃类聚合物化合物可应用于食品和药品的包装材料、DVD 材料、用于显示的光学膜等领域中。

[0093] 此外,根据本发明一实施方式,二氢三环戊二烯用作新的环烯烃单体来与乙烯共聚。所得到的共聚物与传统的环烯烃共聚物,如降冰片烯-乙烯共聚物相比显示了相同程度的玻璃转变温度,即使是所述聚合物链包含相对少量的二氢三环戊二烯单体(或包含相对大量的乙烯单体)。而且,当具有高玻璃转变温度的聚合物链包含的乙烯单体的量相对多,该聚合物链更柔,因此能减少传统的降冰片烯-乙烯共聚物的缺点。

[0094] 另外,在本发明中,当 N-杂环-碳烯-配位钯化合物用作氢化催化剂,在二环戊二

烯、三环戊二烯和类似环戊二烯的狄尔斯-阿尔德反应产物的降冰片烯型烯基和环戊烯型烯基中,上述催化剂特别地仅对降冰片烯型烯基具有氢化反应活性,对环戊烯型烯基不具有氢化反应活性,因此与氢化过程中的氢的过量投入或氢的压力无关,可在不同溶剂中高产量和高纯度制备氢化化合物而不需要副产物的提纯。

### 附图说明

[0095] 图 1 是 5,6-二氢二环戊二烯/乙烯共聚物(在 20psig 乙烯压下获得)的  $^1\text{H}$ NMR 谱;

[0096] 图 2 是 5,6-二氢二环戊二烯/乙烯共聚物(在 20psig 乙烯压下获得)  $^{13}\text{C}$ NMR(DEPT) 谱;

[0097] 图 3 是 5,6-二氢二环戊二烯/乙烯共聚物(在 20psig 乙烯压下获得)HMQC NMR 谱及其结构;

[0098] 图 4 是 5,6-二氢二环戊二烯/乙烯共聚物(在 20psig 乙烯压下获得)COSYNMR 及其结构;

[0099] 图 5 是 5,6-二氢二环戊二烯-降冰片烯-乙烯三元聚合物的  $^1\text{H}$  NMR 数据;

[0100] 图 6 是 5,6-二氢二环戊二烯-环戊烯-乙烯三元聚合物的  $^1\text{H}$  NMR 数据;

[0101] 图 7 是实施例 15 的二氢三环戊二烯/乙烯共聚物  $^1\text{H}$  NMR 谱;

[0102] 图 8 是显示根据环烯烃摩尔比的三种共聚物的玻璃转变温度的变化曲线;

[0103] 图 9 是氢化之前三环戊二烯的  $^1\text{H}$  NMR 谱;

[0104] 图 10 是实施例 16 的氢化产物的  $^1\text{H}$  NMR 谱;

[0105] 图 11 是实施例 16 的氢化产物的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱;

[0106] 图 12 是氢化之前二环戊二烯的  $^1\text{H}$  NMR 谱;

[0107] 图 13 是实施例 20 的氢化产物的  $^1\text{H}$  NMR 谱;

[0108] 图 14 是实施例 20 的氢化产物的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱;

[0109] 图 15 是比较实施例 1 的氢化产物的  $^1\text{H}$  NMR 谱;

[0110] 图 16 是比较实施例 4 的氢化产物的  $^1\text{H}$  NMR 谱。

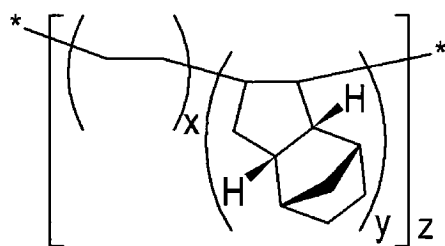
### 具体实施方式

[0111] 下面对本发明进行详细描述。

[0112] 根据本发明第一实施方式的环境类聚合物化合物是包含下面化学式 2 表示的重复单元的环境类聚合物化合物:

[0113] 化学式 2

[0114]



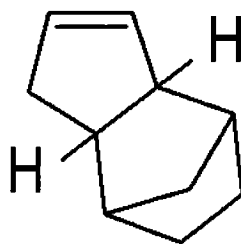
[0115] 其中,  $x : y$  的摩尔比为从 99 : 1 至 1 : 99 的范围,且  $z$  具有 10 ~ 20,000 的平

均值。

[0116] 所述环烯烃类聚合物化合物包含由化学式 2 表示的重复单元,通过下面化学式 3 表示的 5,6-二氢二环戊二烯和含乙烯基单体乙烯基聚合而获得,其中 5,6-二氢二环戊二烯可经二环戊二烯的氢化反应容易地制备(反应式 6;Francisco Alonso, Iosaki Osante and Miguel Yus, Tetrahedron, 2006, 63, 93-102; U. S. Pat. Appl. Publ., 2005038303, 17Feb 2005)。

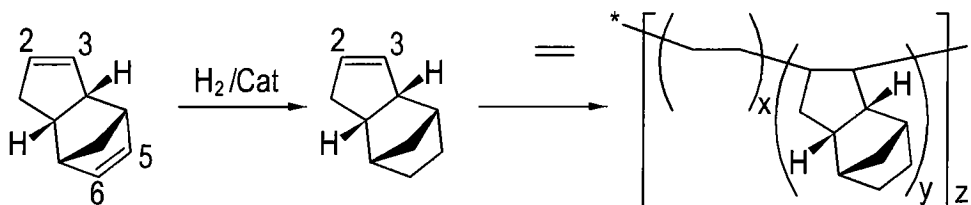
[0117] 化学式 3

[0118]



[0119] (反应式 6)

[0120]



[0121] 由于二环戊二烯的 5-6 位的烯基比 2-3 位的烯基更有反应活性,当加入催化剂和 1 当量的氢时,可保留 2-3 位的烯基而仅对 5-6 位的烯基氢化,由此制备 5,6-二氢二环戊二烯单体。如二环戊二烯的小分子的氢化反应论工艺比通过 ROMP 获得的聚合物材料的氢化反应容易。

[0122] 特别是,这种化合物可采用 N-杂环-碳烯-配位钪化合物催化剂对烯基选择性氢化而获得,对此稍后进行描述。

[0123] 在本发明中,可通过这种简单工艺制备的 5,6-二氢二环戊二烯与乙烯进行共聚反应,从而可制备环烯烃类共聚物。如此,因为 5,6-二氢二环戊二烯是一种庞大的单体,能够达到采用 DMON 制备的传统的环烯烃类聚合物化合物的性能,所述 DMON 由降冰片烯与环戊二烯反应而获得。

[0124] 此外,采用 5,6-二氢二环戊二烯制得的聚合物的分子结构与通过对 DMON 进行 ROMP 然后再氢化而制得的聚合物的分子结构(反应式 4 底部的聚合物结构)相似,因此可以期待相似的性质。

[0125] 尤其是,5,6-二氢二环戊二烯单体的制备与 DMON 单体的制备相比,更简便有利。

[0126] 由于如上所述的 5,6-二氢二环戊二烯的 2-3 位烯基的低反应活性,采用 5,6-二氢二环戊二烯作为单体的环烯烃共聚物未见报道。

[0127] 根据 Naga 2005 年发表的论文,当采用已知在庞大单体的聚合反应中非常有活性的 CGC(限定几何构型催化剂),试验 5,6-二氢二环戊二烯和乙烯进行共聚时,5,6-二氢二环戊二烯完全不参与聚合反应,且只得到纯的聚乙烯(J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2005, 43, 1285-1291)。

[0128] 另一方面,据 1996 年 Wagerer 报道,向 5,6-二氢二环戊二烯加入已知为易位催化剂 (metathesis catalyst) 的  $WCl_3-Et_2AlCl$  组合时,采用 NMR 波谱法确认了双键的消失,且这种催化剂导致 5,6-二氢二环戊二烯的烯炔聚合 (T. A. Davidson, K. B. Wagerer, D. B. Priddy, *Macromolecules* 1996, 29, 786-788)。然而,由此获得的所述化合物是分子量并不大的低聚物形式,且与根据本发明的采用 5,6-二氢二环戊二烯的共聚物是无关的。

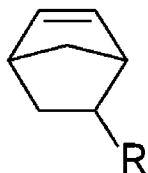
[0129] 由化学式 3 表示的化合物可包含内型异构体和外型异构体。从石脑油裂解的 C5 馏分获得的二环戊二烯化合物包含内型异构体和外型异构体的混合物。通常,含有 90 摩尔% 或更多的所述内型异构体。如上面所提到的,所述化学式 3 的化合物由石脑油裂解的 C5 馏分中得到的二环戊二烯化合物经氢化反应而获得。由于内型异构体和外型异构体的混合比例不因氢化反应而改变,通常制得的化学式 3 的化合物包含过量的内型异构体。

[0130] 根据本发明的实施方式,所述包含由化学式 2 表示的重复单元的环烯烃类聚合物化合物,可以通过将化学式 3 的化合物与乙烯进行乙烯基共聚反应而获得的环烯烃类共聚物。在化学式 1 中,  $x : y$  的摩尔比为 99 : 1 至 1 : 99 的范围。在透明无定形树脂的制备中,  $x : y$  的摩尔比优选为 90 : 10 至 10 : 90, 且更优选 90 : 10 至 50 : 50。聚合物链中的  $x : y$  的摩尔比可通过调节加入到反应器中的两种单体的摩尔比而控制。此外,表明聚合度的  $Z$  可具有 10 ~ 20,000 的平均值,且从确保适当的机械强度来说,优选 500 ~ 3000。

[0131] 根据本发明第一实施方式的环烯烃类聚合物化合物,可以由化学式 3 表示的化合物与选自由下面化学式 5 表示的化合物中的一种环烯烃的混合物和环戊烯与乙烯进行乙烯基共聚反应而获得的聚合物化合物。

[0132] 化学式 5

[0133]

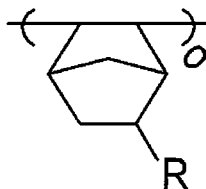


[0134] 其中,  $R$  是氢原子、C1 ~ 6 烷基或苯基。优选地,可使用其中  $R$  为 H 的化合物,即降冰片烯。

[0135] 这种聚合物化合物可以是除化学式 2 表示的重复单元之外,进一步包括下面化学式 4 表示的重复单元的聚合物化合物。

[0136] 化学式 4

[0137]



[0138] 其中  $R$  是氢原子、C1 ~ 6 烷基或苯基。

[0139] 这时,  $x : (y+o)$  的摩尔比可以是 99 : 1 至 1 : 99 的范围,且对获得透明无定形树脂来说优选 90 : 10 至 10 : 90。  $y : o$  的摩尔比根据要加入的两种环烯烃的比例而可

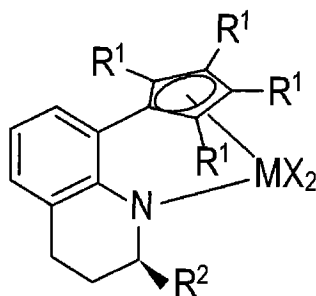
控制,且  $y$  和  $o$  可以是 0 以外的任何变数。

[0140] 化学式 3 的化合物,如上所述具有低反应活性的烯基,在 CGC 存在的条件下也不能与乙烯进行共聚反应,CGC 已知在庞大单体的共聚反应中活性非常高。

[0141] 在本发明中,化学式 3 的化合物与乙烯基单体的烯烃聚合反应采用下面化学式 6 表示的化合物作为催化剂前体来引发。具体地,用在根据本发明的制备方法中的催化剂是采用助催化剂来活化化学式 6 的化合物而形成的,所述助催化剂包括选自甲基铝氧烷、 $Al(R^3)_3$ 、 $B(Ar_f)_3$  和  $[L]^+[B(Ar_f)_4]^-$  中的一种或多种。当在溶剂存在或不存在的条件下,采用上述催化剂,化学式 3 的化合物与乙烯基单体进行烯烃共聚反应时,可得到根据本发明的环烯烃类聚合物化合物。

[0142] 化学式 6

[0143]



[0144] 其中,  $M$  是 Ti、Zr 或 Hf;  $X$  是卤素或 C1 ~ 20 烷基;  $R^1$  互相相同或不同,为氢、C1 ~ 20 烷基、烯基或炔基;且  $R^2$  相同或不同,为氢、C1 ~ 20 烷基、烯基或炔基。优选的是,  $M$  是 Ti;  $X$  是甲基或氯;  $R^1$  和  $R^2$  都是甲基。

[0145] 化学式 6 表示的化合物可由本发明人采用已知化合物通过已知工艺来制备 (Wu, C. J.; Lee, S. H.; Yun, H.; Lee, B. Y. *Organometallics* 2007, 26, 6685-6687)。

[0146] 具体地,甲基铝氧烷可通过三甲基铝单独或三甲基铝和三异丁基铝的混合物进行部分水解而得到,且可以在市面上购买到。预测其结构具有  $-[Al(Me \text{ 或 } iBu)-O]_n-$  的线形、环形或网状结构。

[0147] 在  $Al(R^3)_3$  中,  $R^3$  相互相同或不同,为卤素或 C1 ~ 20 烷基,且优选甲基、乙基或异丁基。

[0148] 在  $B(Ar_f)_3$  中,  $Ar_f$  是氟原子取代的芳香基,且优选五氟苯基 ( $C_6F_5$ )。

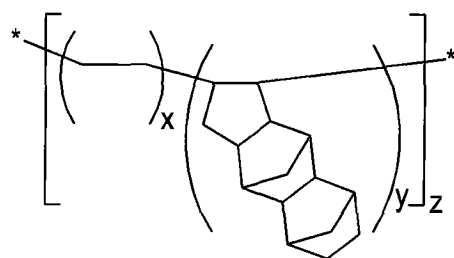
[0149] 在  $[L]^+[B(Ar_f)_4]^-$  中,  $Ar_f$  定义如上所述,且  $[L]^+$  是碳正离子或叔铵离子。  $Ar_f$  优选五氟苯基 ( $C_6F_5$ ),且  $[L]^+$  优选  $[Ph_3C]^+$  或  $[PhNMe_2H]^+$ 。

[0150] 采用这种催化剂的烯烃聚合反应可在溶剂存在或不存在的条件下进行。这样,所述溶剂可包括甲苯、己烷、环己烷、二氯甲烷或氯苯。优选使用甲苯。

[0151] 另外,根据本发明第二个实施方式,环烯烃类聚合物化合物由下面化学式 7 表示:

[0152] 化学式 7

[0153]

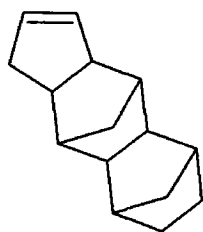


[0154] 其中,  $x : y$  的摩尔比为 99 : 1 至 1 : 99 的范围, 且  $z$  具有 10 ~ 20,000 的平均值。

[0155] 包含由化学式 7 表示的重复单元的环烯烃类聚合物化合物, 通过由化学式 8 表示的二氢三环戊二烯含乙烯基的单体与乙烯进行乙烯基共聚反应而得到。二氢三环戊二烯可通过下面反应式 7 所示的三环戊二烯氢化而制得。

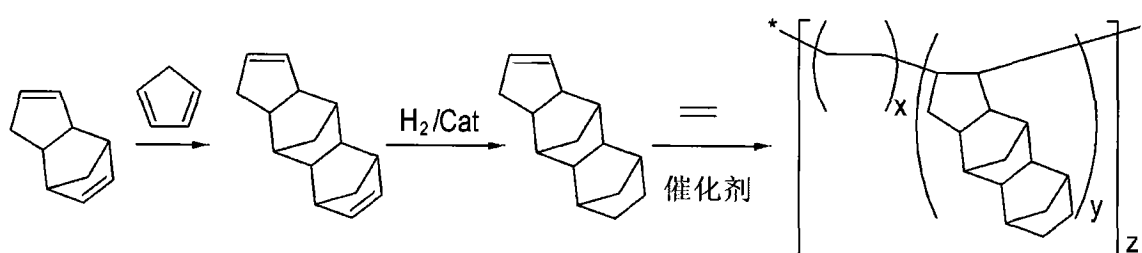
[0156] 化学式 8

[0157]



[0158] (反应式 7)

[0159]



[0160] 三环戊二烯可通过二环戊二烯和环戊二烯进行狄尔斯-阿尔德反应而制备。已有报道, 三环戊二烯的制备收率取决于反应条件的研究 (Zhongqiang Xiong, Zhentao Mi and Xiangwen Zhang, *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 85, 89-97 (2005)), 但是, 从副产物中仅完全分离出三环戊二烯的主要异构体, 未见有报道。

[0161] 在本发明中, 为了从副产物中仅完全分离出三环戊二烯的主要异构体, 可引入一种重结晶方法, 该方法包括: 将副产物溶解在乙醇中, 从而利用随温度溶解度的不同而分离出所需要的物质。

[0162] 由此得到的三环戊二烯的两个烯基中仅降冰片烯型烯烃选择性氢化可有多种方法。

[0163] 例如, 根据 1977 年 Athelstan L. J. Beckwith 和 Martin L. Gilpin 在 *J. C. S. Perkin I* 的第 19-27 页发表的论文, 采用镍化合物催化剂, 加入 1 当量的氢来进行选择性氢化, 所述催化剂是通过在乙醇中用  $\text{NaBH}_4$  还原醋酸镍制备的。同样在二环戊二烯的情况下, 由于降冰片烯型烯烃具有高反应活性, 尝试在催化剂的存在下采用 1 当量的氢进行选择性氢化 (Brunel, J. M. *Tetrahedron* 2007, 63, 3899. ; Alonso, F. ; Osante, I. ; Yus,

M. Tetrahedron 2007, 63, 93 ; Bartlett, P. D. ; Banavali, R. J. Org. Chem. 1991, 56, 6043)。然而在这种情况下,采用 1 当量的氢获得选择性,且如果在反应过程中不调节氢气的量,两个烯基都被还原的化合物和两个烯基都没有被还原的化合物可成为副产物,引起不期望的问题。同样,为了获得高选择性,催化剂的状态和反应条件应该被严格控制。

[0164] 由于这些原因,优选使用能够仅使三环戊二烯的降冰片烯型烯基选择性氢化的催化剂,且其例子包括 N-杂环-碳烯-配位钨化合物。

[0165] 在本发明中,由此获得的二氢三环戊二烯与乙烯进行共聚反应,得到环烯烃类共聚物。因此,庞大的二氢三环戊二烯是有利的,这是因为即使在仅仅包含少量的环烯烃时,聚合物链也可具有高玻璃转变温度且赋有柔性。

[0166] 由化学式 8 表示的化合物由于内型和外型几何构型可包含四种异构体。用作起始原料的二环戊二烯化合物通常是以 9 : 1 或更高的比例包含内型-异构体和外型-异构体的混合物。此外,当降冰片烯型烯基和环戊二烯进行狄尔斯-阿尔德反应时,也可产生内型-化合物和外型-化合物。根据 Zhongqiang Xiong, Zhentao Mi, Xiangwen Zhang 等在 React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 85, 89-97 (2005) 中发表的论文,在这些化合物中,只有两种化合物是以约 5 : 1 的比例形成的。在本发明中使用的单体是纯的二氢三环戊二烯化合物,其通过利用重结晶将混合物中的小比例的化合物去除,由此获得纯的单一异构体,然后对它进行氢化而制备的。这种化合物用来准确地分析新制备的聚合物化合物,或者可选地,所述异构体可以未经分离的混合物的形式使用,而制得聚合物。

[0167] 根据本发明的第二实施方式,所述包含由化学式 7 表示的重复单元中环烯烃类聚合物化合物,可以是由化学式 8 的化合物与乙烯进行乙烯基共聚反应得到的环烯烃类共聚物,其中在化学式 7 中,  $x : y$  的摩尔比可以从 99 : 1 至 1 : 99 的范围。为了制备透明无定形树脂,优选  $x : y$  的摩尔比从 90 : 10 至 10 : 90, 且更优选从 90 : 10 至 50 : 50。在聚合物链中的  $x : y$  的摩尔比可通过调节加入到反应器中的两种单体的摩尔比而控制。而表示聚合度的  $Z$  可具有 10 ~ 20,000 的平均值,且就达到适合的机械强度而言优选 500 ~ 3000。

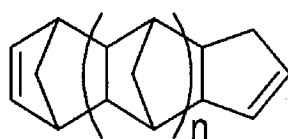
[0168] 在聚合反应中所使用的催化剂体系和溶剂如第一实施方式中所描述。

[0169] 在根据本发明第二实施方式的由化学式 7 表示的环烯烃类共聚物的情况下,与根据第一实施方式的由化学式 2 表示的 5,6-二氢二环戊二烯和乙烯的共聚物相比,其具有更高的玻璃转变温度,且能够制备出大量(最大 45%)含有 5,6-二氢三环戊二烯的共聚物。因此,可以提供具有更广泛应用性的环烯烃类共聚物。

[0170] 在根据本发明第一实施方式和第二实施方式的环烯烃类共聚物的制备中,环状单体的例子可包括下面化学式 12 表示的化合物,其可采用由下面化学式 11 表示的具有两个不同反应活性的烯基的化合物中的仅一个烯基进行选择性的氢化而制得。

[0171] 化学式 11

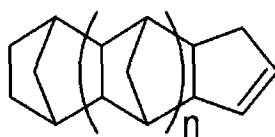
[0172]



[0173] (其中  $n = 0 \sim 10$ 。)

[0174] 化学式 12

[0175]



[0176] (其中  $n = 0 \sim 10$ 。)

[0177] 在化学式 11 表示的化合物中,  $n$  等于 0 的二环戊二烯化合物从石脑油裂解的 C5 馏分获得, 且可包括内型 - 异构体和外型 - 异构体的混合物。此时, 通常以 90 摩尔%或更多的量过量地含有内型 - 异构体。根据本发明, 这种化合物可以以内型 - 异构体和外型 - 异构体混合在一起或完全分离的方式使用。

[0178] 在由化学式 11 表示的化合物中, 其中  $n$  等于 1 的三环戊二烯可通过二环戊二烯和环戊二烯进行狄尔斯 - 阿尔德反应而制备 (Zhongqiang Xiong, Zhentao Mi and Xiangwen Zhang, *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 85, 89-97 (2005); Athelstan L. J. Beckwith and Martin L. Gilpin, *J. C. S. Perkin I*, 1977, pp19-27)。此外, 三环戊二烯由于内型和外型的几何构型可包含四种异构体, 根据 Zhongqing Xiong, Zhentao Mi, Xiangwen Zhang 等人在 *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 85, 89-97 (2005) 中发表的论文, 其中仅有两种化合物是以约 5 : 1 的比例形成的。在本发明中, 这种化合物可以内型 - 异构体和外型 - 异构体混合在一起或完全分离的方式使用。

[0179] 此外, 在由化学式 11 表示的化合物中, 任何一种其中  $n$  等于 2 或更大的化合物在异构体分离的情况下使用, 未见有报道。然而, 当这种化合物与二环戊二烯进行热化时, 据报道与  $n$  等于 1 的化合物一起得到一混合物 (*Chemical Engineering Science* 56 (2001) 927-935)。由此获得的混合物可采用上述催化剂来氢化, 从而制备化学式 2 的混合物。

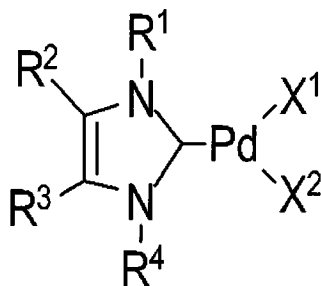
[0180] 关于 N-杂环 - 碳烯 - 配位钯化合物, 最近已由 Sebastian W 和 Frank Glorius 在 *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 1523-1533 中进行了概述。钯的氧化态可以是 0 价或 2 价。

[0181] 根据本发明的一实施方式, 所述 N-杂环 - 碳烯 - 配位钯化合物被用作氢化催化剂, 尤其用在二环戊二烯、三环戊二烯及类似环戊二烯狄尔斯 - 阿尔德反应产物中的烯基选择性氢化反应中。

[0182] 所述 N-杂环 - 碳烯 - 配位钯化合物的一个具体的例子可包括下面化学式 10 表示的化合物。

[0183] 化学式 10

[0184]



[0185] 其中,  $R^1$  和  $R^4$  独立地选自自由如 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基

和 C6 ~ 30 芳香基中 ;R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 独立地选自氢原子和由如 N、O 或 S 的杂原子取代或未取代的 C1 ~ 20 烷基和 C6 ~ 30 芳香基中 ;X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 独立地选自卤素配体、取代或未取代的烯丙基配体和羧化物配体中,或者是选自烯烃配体和溶剂配体中 ;且两个化合物能够以二聚物形式存在。

[0186] 更具体地,化学式 10 表示的化合物可包括如下的化合物 :其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>4</sup> 都是 2,6-二异丙基苯基 (2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-) ;R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 都是氢原子 ;且 X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 都是氯或醋酸根,在这种情况下两个化合物能够以二聚物形式存在,或 X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 中的一个为氯,另一个为烯丙基,且这种化合物可在市面上购买到 (例如,Strem 公司)。

[0187] 当由化学式 11 表示的化合物的选择性氢化反应在上述的催化剂存在下进行,所述催化剂的量没有特别限定。但是,考虑到氢化反应的经济效益, [ 烯烃 ]/[Pd] 的重量比可为从 1000 至 100000。

[0188] 此外,氢化反应可在溶剂存在或不存在下进行。所述溶剂的例子包括甲苯、己烷、环己烷、二氯甲烷、四氢呋喃 (THF)、甲醇、乙醇、异丙醇、乙腈、乙酸乙酯、乙醚等等。

[0189] 在氢化反应中,氢源可包括氢气 (H<sub>2</sub>) 或如在 Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 3223 中报道的蚁酸。考虑到经济效益更优选氢气。这样,氢气的压力可以是大气压至约 100 巴的范围,且考虑到反应器的稳定性和反应速率优选 5 ~ 30 巴的范围。

[0190] 反应温度可以是室温到 200°C 的范围,且考虑到反应的经济效益优选在常温下进行。

[0191] 氢化后,含有氢化产物的溶液通过短硅胶垫 (short silica gel pads) 以去除催化剂,得到纯化合物。钯化合物或钯金属可以从滤出的催化剂中回收,从而重新使用。

[0192] 根据上述方法,可获得仅降冰片烯型烯基被选择性氢化的化学式 12 的化合物。特别是,可以得到其中 n = 0 的化学式 12 的化合物 (即化学式 3 的化合物) 或其中 n = 1 的化学式 12 的化合物 (即化学式 8 的化合物)。当根据本发明实施方式的 N-杂环-碳烯-配位钯化合物用作催化剂时,氢化反应的选择性可至少在 90%,实际上可以是 100%。

[0193] 同样,当根据本发明实施方式的 N-杂环-碳烯-配位钯化合物用作催化剂时,所述催化剂的活性由转化数 (turnover number, TON) 评估,为 1000 或更大,因此即使使用少量催化剂也能够达到高收率的氢化反应。

[0194] 选择性氢化具有两个不同反应活性的烯基的化合物 (如二环戊二烯、三环戊二烯及类似环戊二烯狄尔斯-阿尔德反应产物) 中的仅一个烯基而获得的产物,如第一实施方式和第二实施方式所描述,可被有效应用于与另一烯烃化合物的共聚反应中。

[0195] 例如,选择性利用二环戊二烯的两个烯基中反应性较强的降冰片烯型烯基的乙烯基聚合反应和开环聚合反应 (ROMP),被大量开发和报道过 (Journal of Organometallic Chemistry 691(2006)31143121 ;Xiaofang Li and Zhaomin Hou, Macromolecules 2005, 38, 6767-6769 ;Xiaofang Li, Masayoshi Nishiura, Kyouichi Mori, Tomohiro Mashiko and Zhaomin Hou, Chem. Commun., 2007, 41374139 ;Masahiro Yamazaki, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 213(2004)8187)。在这种情况下,由于制备的聚合物包含烯基,直接商业应用存在问题。烯基具有高反应活性,可引起熔融时树脂的变形以及耐久性的降低。由于这些原因,聚合链中含有烯基的树脂在工业领域中应用不是很普遍。由此,基本上需要利用氢化反应将聚合物链中的双键完全去除。然而,通过对含有烯基的聚合物

化合物进行氢化反应,将所有的双键转化为单键是并非易事。

[0196] 因此,在二环戊二烯的两个烯基中,仅对降冰片烯型烯基选择性氢化,由此获得 5,6-二氢二环戊二烯,随后将它用作单体与乙烯进行共聚反应。在这点上,反应式 5 和 6 中所示的根据本发明实施方式的共聚反应方法可作为实例。

[0197] 根据本发明的催化剂,利用这种方法使在制备共聚物中非常有用的环烯烃单体的选择性制备变为可能,因此期待根据本发明第一实施方式和第二实施方式方法的共聚物的商业生产更有效。

[0198] 根据下面的实施例,可更好地理解本发明,但是这些实施例仅用于进行说明并不限定本发明。

#### [0199] 实施例 1 至 4 :5,6-二氢二环戊二烯-乙烯共聚反应

[0200] 在氮气环境下,将 5,6-二氢二环戊二烯 (5.37g,40mmol) 和磁条加入到聚合反应器,之后加入甲苯到总量为 28ml。此聚合反应器在搅拌下加热到 70℃。化学式 6 表示的化合物 (0.7mg,2 μ mol)、 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (7.4mg,8.0 μ mol) 和三异丁基铝 (160mg,800 μ mol) 与 2.0ml 的甲苯在干燥箱中混合,用注射器将得到的混合物加入到反应器中同时在 70℃ 下搅拌,且将乙烯气体在 60psig 的压力下注入到其中。3 分钟后,解除乙烯的压力并打开反应器,将反应液投入到含有 30ml 的甲醇的容器中,从而反应产物沉淀出。进行过滤,得到沉淀物。在 100℃ 下对该沉淀物减压至真空,从而从沉淀物中去除残留的溶剂,而获得了 1.8g 的聚合物物质。

[0201] 另一方面,将乙烯压力减少到 40psig、20psig 及 10psig,同时将聚合反应时间调节为 7.0min、8.0min 及 6.0min,从而获得粘稠液,从中分别获得了 1.8g、1.9g 和 0.4g 的聚合物物质。由此获得的聚合物物质的结构采用 NMR 准确地进行分析 (图 1 至图 4)。图 1 至图 4 中确定了在 20psig 的乙烯压力下获得的共聚物,在其他乙烯压力下获得的共聚物同样可以确定为 5,6-二氢二环戊二烯-乙烯共聚物。

[0202] 参与反应的 5,6-二氢二环戊二烯 (HDCPD) 的量基于图 1 的 NMR 结构分析,利用  $^1\text{H}$  NMR 谱图的积分值 (integrated value) 通过下列关系式来确定。

[0203]  $A = 2.5 \sim 1.8\text{ppm}$  积分值

[0204]  $B = 1.8 \sim 0.8\text{ppm}$  积分值

[0205] HDCPD 含量 =  $(A/5) / [(A/5) + (B-9)/4]$

[0206] 利用 DSC 测定玻璃转变温度,分子量和分子量分布采用 GPC 以聚苯乙烯为标准而测得。结果如下面表 1 所示。

[0207] 表 1

[0208]

实施 例	乙烯压 (psig)	HDCPD 含量 (摩尔 %)	TON(kg/Ti-molh)	玻璃 转变 温度 (°C)	重均分子量 (Mw) (g/mol)	分子量分布 Mw/Mn
1	60	24	1.810 <sup>4</sup>	-2.8	54000	1.7
2	40	30	7.310 <sup>3</sup>	17.4	47000	1.6
3	20	33	7.310 <sup>3</sup>	62.4	44000	1.5
4	10	50	2.010 <sup>3</sup>	100.8	33000	1.5

[0209] 实施例 5 :5,6-二氢二环戊二烯-降冰片烯-乙烯三元共聚反应

[0210] 在氮气环境下,将 5,6-二氢二环戊二烯 (2.7g, 20mmol)、降冰片烯 (1.9g, 20mmol) 及磁条加入到聚合反应器中,然后加入甲苯至总量为 28ml。此聚合反应器在搅拌下加热到 70°C。由化学式 6 表示的催化剂 (0.7mg, 2 μmol)、[Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (7.4mg, 8 μmol) 及三异丁基铝 (160mg, 800 μmol) 与 2.0ml 的甲苯在干燥箱中混合,然后将得到的混合物利用注射器在 70°C 搅拌下加入到反应器中,并在 40psig 压力下将乙烯气体注入到其中。7 分钟后,解除乙烯压,打开反应器,并加入 30ml 的甲醇从而将反应产物沉淀出。进行过滤,由此获得粉末。将此粉末在 100°C 下减压至真空,从而从沉淀物中去除残留在其中的溶剂,由此获得 1.8g 的聚合物物质。

[0211] 这样获得的聚合物物质具有 100.4°C 的玻璃转变温度,96000 的重均分子量 (Mw) 以及 1.47 的分子量分布 (Mw/Mn)。

[0212] 图 5 示出得到的聚合物物质的 <sup>1</sup>H NMR 谱图。测定 <sup>1</sup>H NMR 谱图的积分值,来确定三种单体的含量。因此,乙烯:降冰片烯:5,6-二氢二环戊二烯的比例根据下面分析确定为 10 : 4.0 : 1.0。

[0213] 最左边,2.3 ~ 2.4ppm 信号 :HDCPD → 积分值 1.0

[0214] 1.9 ~ 2.3ppm 信号 :HDCPD 的四个氢原子信号 + 降冰片烯的两个氢原子信号

[0215] 0.8 ~ 1.9 信号 :HDCPD 的九个氢原子信号 + 降冰片烯的八个氢原子信号 + 乙烯的四个氢原子信号

[0216] 实施例 6 :5,6-二氢二环戊二烯-环戊烯-乙烯三元共聚反应

[0217] 在氮气环境下,将 5,6-二氢二环戊二烯 (2.7g, 20mmol)、环戊烯 (1.4g, 20mmol) 及磁条加入到聚合反应器中,然后加入甲苯至总量为 28ml。此聚合反应器在搅拌下加热到 70°C。由化学式 6 表示的催化剂 (0.69mg, 2 μmol)、[Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (7.4mg, 8 μmol) 及三异丁基铝 (160mg, 800 μmol) 与 2.0ml 的甲苯在干燥箱中混合,然后将得到的混合物利用注射器在 70°C 搅拌下加入到反应器中,并在 20psig 压力下将乙烯气体注入到其中。6 分钟 30 秒后,移除乙烯气体,打开反应器,从而该反应终止。加入 30ml 的甲醇,使反应液沉淀。进行过滤,由此获得粉末。将此粉末在 100°C 下减压至真空,从而从沉淀物中去除残留在其中的溶剂,由此获得 0.73g 的聚合物物质。这样获得的聚合物物质具有 18.4°C 的玻璃转变温度,76000 的重均分子量 (Mw) 以及 1.6 的分子量分布 (Mw/Mn)。

[0218] 图 6 示出得到的聚合物化合物的 <sup>1</sup>H NMR 谱图。测定 <sup>1</sup>H NMR 谱图的积分值,来确定三种单体的含量。因此,乙烯:环戊烯:5,6-二氢二环戊二烯的比例根据下面分析确定为 5.5 : 4.5 : 1.0。

[0219] 最左边, 2.3 ~ 2.4ppm 信号 :HDCPD → 积分值 1.0

[0220] 1.7 ~ 1.9ppm 信号 :环戊烯的两个氢原子信号

[0221] 0.8 ~ 1.7 信号 :HDCPD 的九个氢原子信号 + 环戊烯的六个氢原子信号 + 乙烯的四个氢原子信号

[0222] 合成实施例 :二氢三环戊二烯化合物的合成与纯化

[0223] 当二环戊二烯加热到 170°C 并进行蒸馏时, 获得环戊二烯。由此获得的 160g 环戊二烯和 320g 的二环戊二烯加入到高压釜 (autoclave) 中, 在 150°C 施加 20 巴氮气压力的条件下, 以 300rpm 搅拌 12 小时。反应之后, 首先通过 70°C 真空蒸馏除去未反应的环戊二烯和二环戊二烯 (380g)。然后, 在反应混合物中加入 900ml 的乙醇, 并在 80°C 加热回流, 从而将剩下的固体物质溶解, 之后将该溶液置于冰箱中进行重结晶, 然后过滤, 由此获得 67g 的三环戊二烯。

[0224] 由此获得的三环戊二烯 (63g, 0.318mol), 由化学式 10 表示的化合物 (其中  $R^1$ 、 $R^4$  = 2,6-二异丙基苯基,  $R^2$ 、 $R^3$  = H,  $X^1$  = 烯丙基,  $X^2$  = Cl) (18mg, 0.0318mmol), 以及二氯甲烷 (204ml) 加入到高压釜中, 并在 25°C、20 巴氢气压力条件下, 以 300rpm 搅拌 12 小时。反应溶液经硅胶去除催化剂, 然后利用真空减压去除溶剂, 得到 63g 的纯化合物 (收率为 99%)。

[0225] 实施例 7 至 15 :二氢三环戊二烯 - 乙烯共聚反应

[0226] 在氮气环境下, 上述合成实施例中获得的二氢三环戊二烯 (8.01g, 40mmol) 加入到聚合反应器中, 然后加入甲苯至总量为 28ml。此聚合反应器置于 70°C 恒温槽以达到热平衡。然后, 由化学式 6 表示的化合物 (1.4mg, 4  $\mu$ mol)、 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (14.7mg, 16.0  $\mu$ mol) 及三异丁基铝 (160mg, 800  $\mu$ mol) 溶解在 2.0ml 的甲苯中, 且由此获得的活化催化剂利用注射器加入到反应器中。然后, 在 60psig 压力下将乙烯气体注入到其中, 并进行 8 分钟的搅拌。然后, 解除乙烯压, 打开反应器, 然后将反应溶液加入到含有 30ml 的甲醇的容器中, 从而沉淀出制备的聚合物。进行过滤, 由此获得沉淀物。将此沉淀物在 100°C 下减压至真空, 从而从沉淀物中去除残留在其中的溶剂, 由此获得 2.2g 的聚合物物质。

[0227] 如下面表 2 所示, 在上述方法中, 当二氢三环戊二烯的量固定在 8.01g (浓度 1.4mmol/ml), 而乙烯压改变为 60psig、40psig、30psig、20psig 和 10psig, 聚合反应进行到得到粘稠溶液的时间点 (分别为 8.0min, 5.0min, 6.0min, 6.0min, 9.0min) 时, 得到 2.2g、1.8g、1.2g、1.6g 和 0.6g 的相应聚合物物质。

[0228] 此外, 采用相同的方法, 当乙烯压力固定在 20psig, 而二氢三环戊二烯的浓度改变为 1.4、1.8、2.1、2.8 和 3.2mmol/ml, 聚合反应进行到得到粘稠溶液的时间点 (分别为 6.0min, 8.0min, 6.0min, 7.0min, 7.0min) 时, 得到 1.6g、2.3g、1.3g、1.4g 和 2.2g 的相应聚合物物质。

[0229] 由此获得的聚合物物质采用  $^1\text{H}$  NMR 谱图进行结构分析, 从而确定聚合物中的二氢三环戊二烯的含量。

[0230] 例如, 图 7 示出在 20psig 乙烯压下采用 3.2mmol/ml 二氢三环戊二烯获得的二氢三环戊二烯 / 乙烯共聚物 (实施例 15) 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。利用  $^1\text{H}$ NMR 谱图的积分值根据下列关系式确定了二氢三环戊二烯 (HTCPD) 的含量。

[0231]  $A = 2.45 \sim 1.75\text{ppm}$  积分值

[0232]  $B = 1.65 \sim 0.75\text{ppm}$  积分值

[0233] HTCPD 含量 =  $(A/10) / [(A/10) + (B-10)/4]$

[0234] 采用 Thermal Analysis 公司提供的 Model-Q10 的 DSC, 以 15°C / 分钟的速率升温, 进行两次扫描来确定玻璃转变温度。且利用 Waters 公司提供的 Model 150-C+ 的 GPC, 在 30°C 在 THF 溶剂中用聚苯乙烯作为标准测定了 Mw 和 Mw/Mn。

[0235] 聚合反应结果在下列表 2 中示出。

[0236] 表 2

[0237]

实施 例	乙烯压 (psig)	乙烯 浓度 (M)	HTCPD 浓度 (M)	反应时 间 (min)	收 率	TON (kg/Ti-molh)	HTCPD 含量 (mol%)	玻璃 转变 温度 (°C)	Mw	Mw/Mn
7	60	1.90	1.4	8.0	2.2	$4.110^3$	20	64	11,226	1.18
8	40	1.30	1.4	5.0	1.8	$5.310^3$	21	76	13,871	1.24
9	30	0.95	1.4	6.0	1.2	$2.810^3$	26	101	12,248	1.19
10	20	0.63	1.4	6.0	1.6	$3.910^3$	31	126	10,604	1.13
11	10	0.32	1.4	9.0	0.6	$1.810^3$	41	165	9,401	1.10
12	20	0.63	1.8	8.0	2.3	$4.310^3$	33	135	11,135	1.15
13	20	0.63	2.1	6.0	1.3	$3.310^3$	40	156	9,455	1.10
14	20	0.63	2.8	7.0	1.4	$3.010^3$	44	174	9,624	1.09
15	20	0.63	3.2	7.0	2.2	$4.710^3$	45	177	10,367	1.09

[0238] 如表 2 所示, 可以看出利用二氢三环戊二烯化合物的环烯烃类共聚物具有高玻璃转变温度。因此, 根据本发明实施方式的二氢三环戊二烯化合物-乙烯共聚物, 由于其优异的热稳定性, 预期可在各种领域得到应用。

[0239] 为了更明确地阐明根据本发明实施方式的二氢三环戊二烯 (HTCPD)-乙烯共聚物比其它环烯烃共聚物具有更高的玻璃转变温度, 其玻璃转变温度与从其它环戊二烯获得的环烯烃共聚物进行比较, 示于图 8 作为参考。

[0240] 图 8 显示出以环烯烃的不同摩尔比得到的三种环烯烃共聚物 (HTCPD/ 乙烯共聚物, 降冰片烯 / 乙烯共聚物, HDCPD/ 乙烯共聚物) 的玻璃转变温度的变化。特别是, HTCPD/ 乙烯共聚物的热稳定性评定为优秀。

[0241] 制备实施例 1: 化学式 10 ( $R^1 = R^4 = 2,6$ -二异丙基苯基;  $R^2 = R^3 = H$ ;  $X^1 =$  烯丙基;  $X^2 = Cl$ ) 的化合物的制备

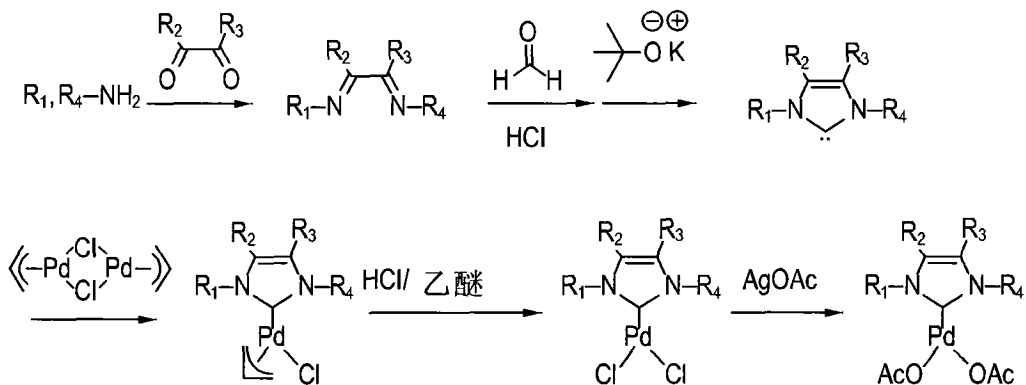
[0242] 如下反应式 8 说明了上述标题化合物的制备。

[0243] 2,6-二异丙基苯胺 (15g, 84.7mmol) 溶解在 67ml 的 1-丙醇和 15ml 的水中, 然后加入乙二醛 (40% 水溶液, 5.6g, 38.5mmol)。反应在 70°C 进行 1 小时, 将温度降低到常温, 之后对反应产物进行过滤。剩下的固体溶解在二氯甲烷中, 加入无水硫酸镁并过滤, 然后滤液进行真空减压以除去溶剂。由此获得的化合物 (5.048g, 12.73mmol) 和多聚甲醛 (0.458g, 15.27mmol) 溶解在 83ml 的甲苯并在 100°C 搅拌 2 个小时。此后, 将温度降到 40°C, 并向其中加入盐酸 (4N,  $d = 1.05g/ml$  二恶烷溶液, 4.01g, 15.27mmol), 并对得到的沉淀物进行过滤。由此获得的固体化合物溶解在二氯甲烷中, 用无水硫酸镁进行干燥, 并将滤液进行真空减压, 从而去除溶剂。由此获得的化合物 (1.753g, 4.124mmol) 和叔丁醇钾 (0.508g, 4.537mmol) 溶解在 24ml 的 THF 中, 并在搅拌下进行 4 个小时的反应。利用真空减压除去

溶剂,然后产物溶解在甲苯中并用硅藻土过滤。滤液进行真空减压从而去除溶剂。由此获得的化合物 (1.335g, 3.435mmol) 与氯化烯丙基钯 (palladium allylchloride) (0.629g, 3.435mmol) 溶解在 8ml 的 THF 中并搅拌 4 小时。所述反应溶液通过硅胶并过滤,然后溶液进行真空减压从而去除溶剂,得到化学式 10 的标题化合物,其中  $R^1 = R^4 = 2,6$ -二异丙基苯基; $R^2 = R^3 = H$ ; $X^1 =$ 烯丙基; $X^2 = Cl$ 。

[0244] (反应式 8)

[0245]



[0246] 制备实施例 2:化学式 10 ( $R^1 = R^4 = 2,6$ -二异丙基苯基; $R^2 = R^3 = H$ ; $X^1 = X^2 = Cl$ ) 的化合物的制备

[0247] 向制备实施例 1 的化合物 (0.508g, 0.889mmol) 中加入 6.5ml 的盐酸 (1M 醚溶液), 并搅拌 3 个小时。进行过滤获得沉淀物后用戊烷洗涤,从而获得固体化合物。所述固体化合物进行真空减压去除残留溶剂,得到化学式 10 表示的标题化合物,其中  $R^1 = R^4 = 2,6$ -二异丙基苯基; $R^2 = R^3 = H$ ; $X^1 = X^2 = Cl$ 。

[0248] 制备实施例 3:化学式 10 ( $R^1 = R^4 = 2,6$ -二异丙基苯基; $R^2 = R^3 = H$ ; $X^1 = X^2 = OC(O)CH_3$ ) 的化合物的制备

[0249] 制备实施例 2 的化合物 (0.564g, 0.498mmol) 和乙酸银 (0.332g, 1.992mmol) 在 30ml 的 THF 中搅拌 1 小时。反应液用硅藻土进行过滤,然后滤液进行真空减压以去除残留溶剂,得到化学式 10 的标题化合物,其中  $R^1 = R^4 = 2,6$ -二异丙基苯基; $R^2 = R^3 = H$ ; $X^1 = X^2 = OC(O)CH_3$ 。

[0250] 实施例 16

[0251] 三环戊二烯 (77g, 0.388mol)、制备实施例 1 的化合物 (22mg, 0.0385mmol) 及二氯甲烷 (250ml) 加入到高压釜中,并在  $-78^\circ C$  进行减压以去除空气。将温度上升到  $25^\circ C$  后,施加 20 巴的氢气压,并以 300rpm 搅拌 12 小时。打开反应器,反应液通过硅胶去除催化剂,然后利用真空减压去除溶剂,得到 77g 纯化合物 (收率为 100%,选择性 100%)。

[0252] 图 9 示出分离精制的三环戊二烯化合物的  $^1H$  NMR 谱图,图 10 示出氢化化合物的  $^1H$  NMR 谱图,且图 11 示出  $^{13}C$  NMR 谱图。如图 10 所示,与图 9 比较,可以观察到:6ppm 附近的一个峰,表示降冰片烯型烯基消失;和 5.4~5.7ppm 附近的两个峰,表示环戊烯型烯基仍然保留。如图 11 的  $^{13}CNMR$  所示,可以观察到:132ppm 附近的两个峰,表示环戊烯型烯基的碳原子,和 20~50ppm 附近的 13 个峰,表示包括氢化的降冰片烯型烯基的碳原子的脂肪族碳。由此,可以确定只有降冰片烯型烯基被 100% 选择性地氢化。

[0253] 实施例 17

[0254] 三环戊二烯 (3.2g, 0.016mmol)、制备实施例 1 的化合物 (9.1mg, 0.016mmol) 以及甲苯 (10ml) 加入到高压釜中, 在  $-78^{\circ}\text{C}$  减压以除去空气。将温度上升到  $25^{\circ}\text{C}$  后, 施加 10 巴的氢气压, 并搅拌 12 个小时。打开反应器, 将反应液通过硅胶除去催化剂, 然后利用真空减压去除溶剂, 得到 3.2g 的纯化合物 (收率为 100%, 选择性为 100%)。 $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 分析表明, 得到了与图 10 和图 11 同样的图谱。

#### [0255] 实施例 18

[0256] 三环戊二烯 (70mg, 0.353mmol)、制备实施例 2 的化合物 (2.0mg,  $3.53\ \mu\text{mol}$ ) 以及氙化苯 (0.3ml) 加入到核磁共振管 (NMR tube) 中, 在  $-78^{\circ}\text{C}$  减压以除去空气。将温度上升到  $25^{\circ}\text{C}$  后, 施加常压的氢气。12 小时后, 利用 NMR 确认反应结果。 $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 分析表明, 得到了与图 10 和图 11 同样的图谱。

#### [0257] 实施例 19

[0258] 三环戊二烯 (63mg, 0.318mmol)、制备实施例 3 的化合物 (2.0mg,  $3.17\ \mu\text{mol}$ ) 以及氙化苯 (0.3ml) 加入到核磁共振管中, 在  $-78^{\circ}\text{C}$  减压以除去空气。将温度上升到  $25^{\circ}\text{C}$  后, 施加常压的氢气。12 小时后, 利用 NMR 确认反应结果。 $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 分析表明, 得到了与图 10 和图 11 同样的图谱。

#### [0259] 实施例 20

[0260] 二环戊二烯 (4.6g, 34.99mmol)、制备实施例 1 的化合物 (2mg, 0.0035mmol) 以及二氯甲烷 (20ml) 加入到高压釜中, 在  $-78^{\circ}\text{C}$  减压以除去空气。将温度上升到  $25^{\circ}\text{C}$  后, 施加 20 巴的氢气压, 并搅拌 6 个小时。打开反应器, 反应液通过硅胶从而去除催化剂, 然后利用真空减压去除溶剂, 得到 4.6g 纯化合物 (收率为 100%, 选择性为 100%)。

[0261] 图 12 示出市面上购买的二环戊二烯的  $^1\text{H}$  NMR 谱图, 图 13 示出氢化化合物的  $^1\text{H}$  NMR 谱图, 和图 14 示出  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图。如图 13 所示, 与图 12 比较, 可观察到:  $5.5\text{ppm}$  附近的一个峰, 表示降冰片烯型烯基消失; 和  $5.4 \sim 5.8\text{ppm}$  附近的峰, 表示环戊烯型烯基被保留。如图 14 的  $^{13}\text{C}$  NMR 所示, 可观察到:  $132\text{ppm}$  附近的两个峰, 表示环戊烯型烯基的碳; 和  $20 \sim 50\text{ppm}$  附近的 8 个峰, 表示包括氢化降冰片烯型烯基的碳原子的脂肪族碳。由此, 可以确认仅降冰片烯型烯基被 100% 选择性地氢化。

#### [0262] 比较实施例 1

[0263] 在氮气环境下, 将  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (1.1mg,  $4.5\ \mu\text{mol}$ )、丁基锂 (2.5M 己烷溶液) (12.4mg,  $45\ \mu\text{mol}$ ) 和三环戊二烯 (30mg, 0.15mmol) 加入到核磁共振管中, 溶解在氙化苯中, 且在  $-78^{\circ}\text{C}$  减压, 然后在室温下以常压注入氢气。5 个小时后, 利用 NMR 确认了, 在降冰片烯型烯基完成氢化反应之前环戊烯型烯基开始氢化。

[0264] 因此, 可以看出, 从最初反应两种烯基同时参与了氢化, 且 10 小时后, 所有的烯基被还原。图 15 示出两种烯基都被还原的化合物的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。

#### [0265] 比较实施例 2

[0266] 在氮气环境下, 将 Rh/Al (16mg) 和三环戊二烯 (30mg, 0.15mmol) 加入到核磁共振管中, 溶解在氙化苯中, 并在  $-78^{\circ}\text{C}$  进行减压, 然后在常温下以常压注入氢气。1 小时后, 利用 NMR 确认了, 在降冰片烯型烯基的氢化反应完成之前, 环戊烯型烯基开始进行氢化反应。

[0267] 因此, 可以看出, 从最初反应两种烯基同时参与氢化反应, 且 5 小时后, 所有的烯基被还原, 由此得到了和图 15 相同的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。

[0268] 比较实施例 3

[0269] 在氮气环境下,将 Pd/C(8mg, 0.08mmol) 和三环戊二烯 (30mg, 0.15mmol) 加入到核磁共振管中,溶解在氘化苯中,并在 -78°C 进行减压,然后在常温下以常压注入氢气。1 小时后,利用 NMR 确认了,在降冰片烯型烯基的氢化反应完成之前,环戊烯型烯基开始进行氢化反应。

[0270] 因此,可以看出,从最初反应两种烯基同时参与氢化反应,且 6 小时后,所有的烯基被还原,由此得到了和图 15 相同的  $^1\text{H}$  NMR 谱图。

[0271] 比较实施例 4

[0272] 二环戊二烯 (4.6g, 34.99mmol)、Pd/C(500mg, 4.70mmol) 和二氯甲烷 (20ml) 加入到高压釜中,并在 -78°C 进行减压,从而从中去除空气。将温度上升到 25°C 后,施加 20 巴的氢气压,并搅拌 2 个小时。打开反应器,反应液通过硅胶从而去除催化剂,然后利用真空减压去除溶剂,由此获得纯化合物。

[0273] 图 16 示出其中两种烯基都被还原的化合物的  $^1\text{H}$  NMR 谱。

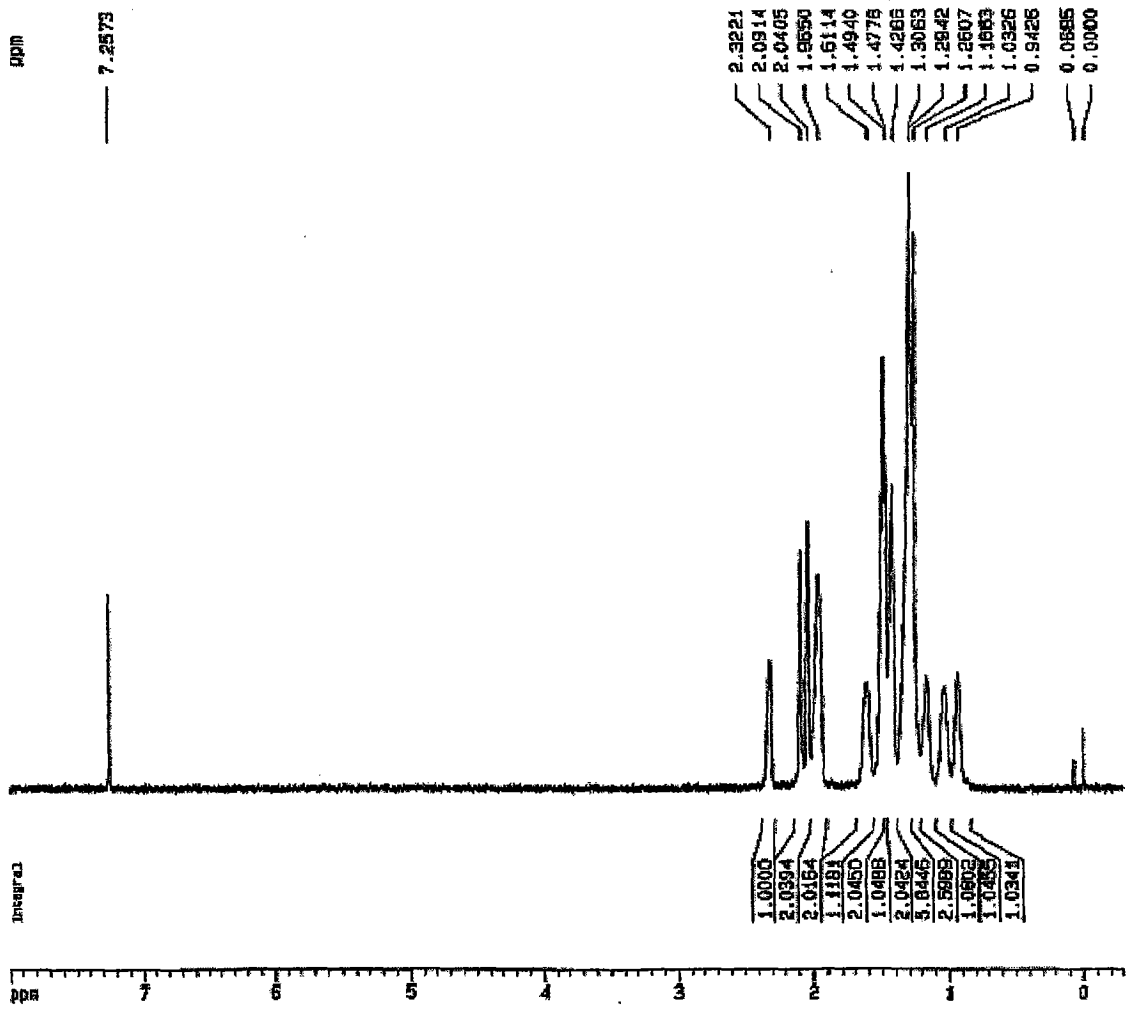


图 1

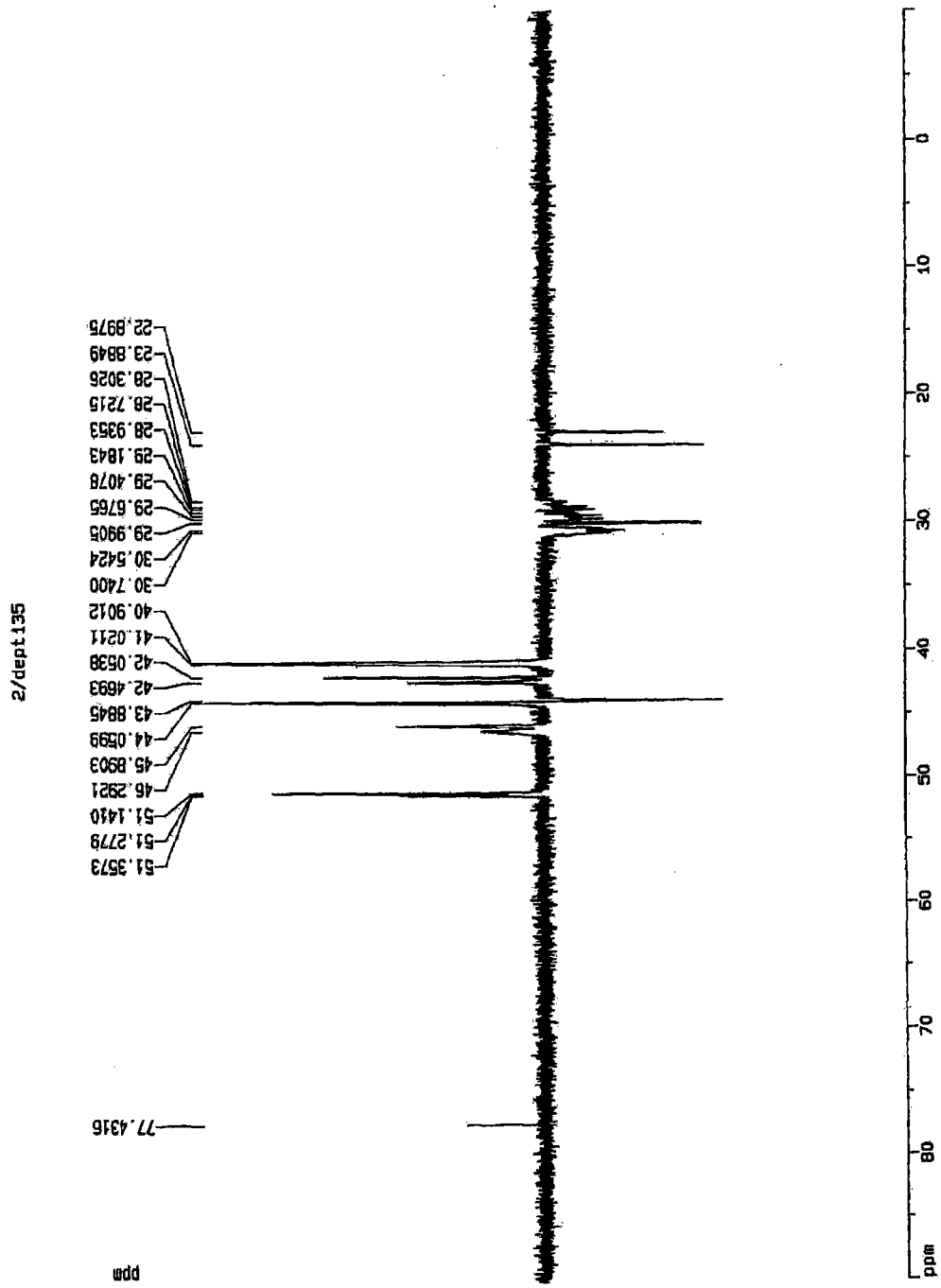


图 2

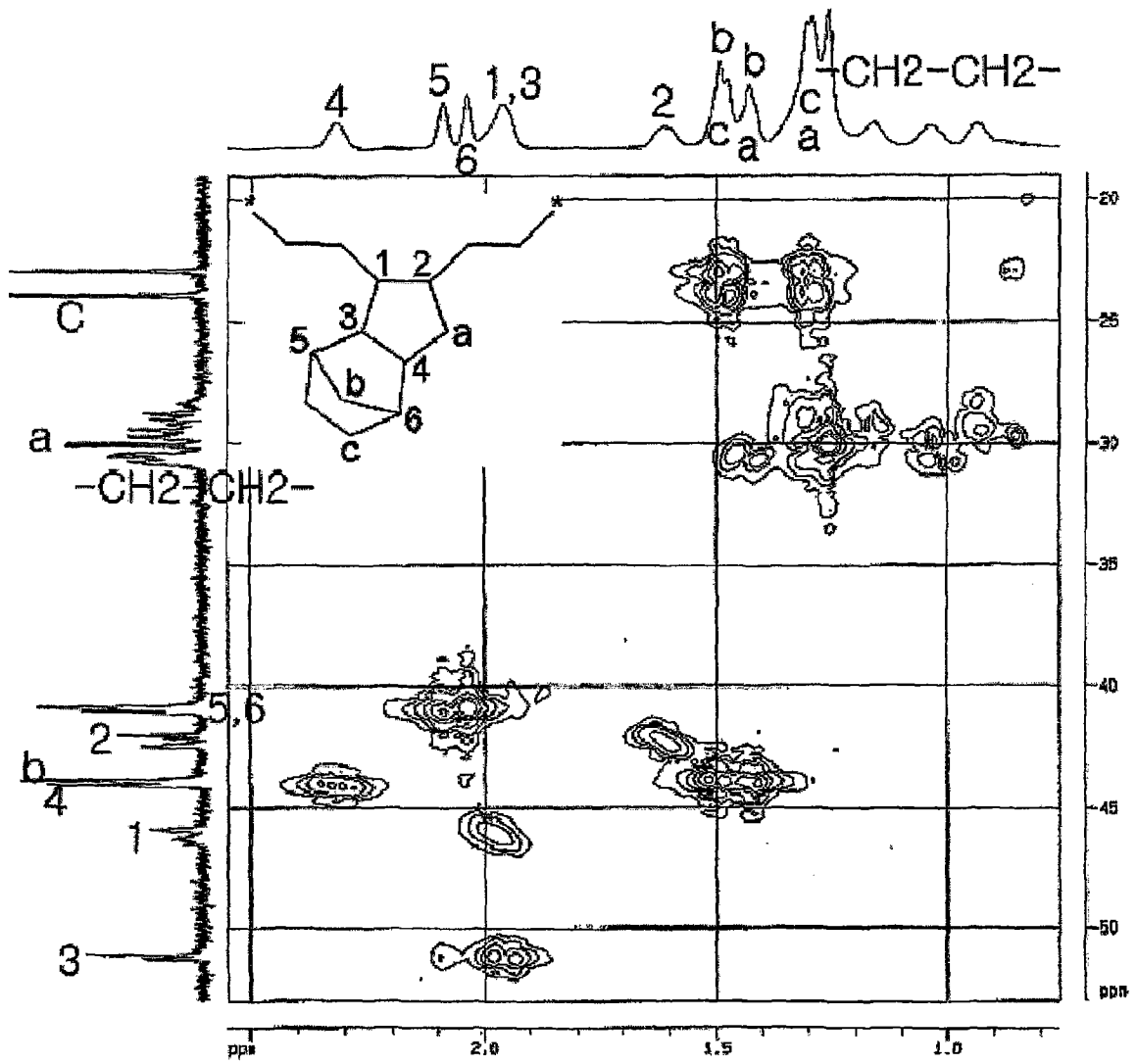


图 3

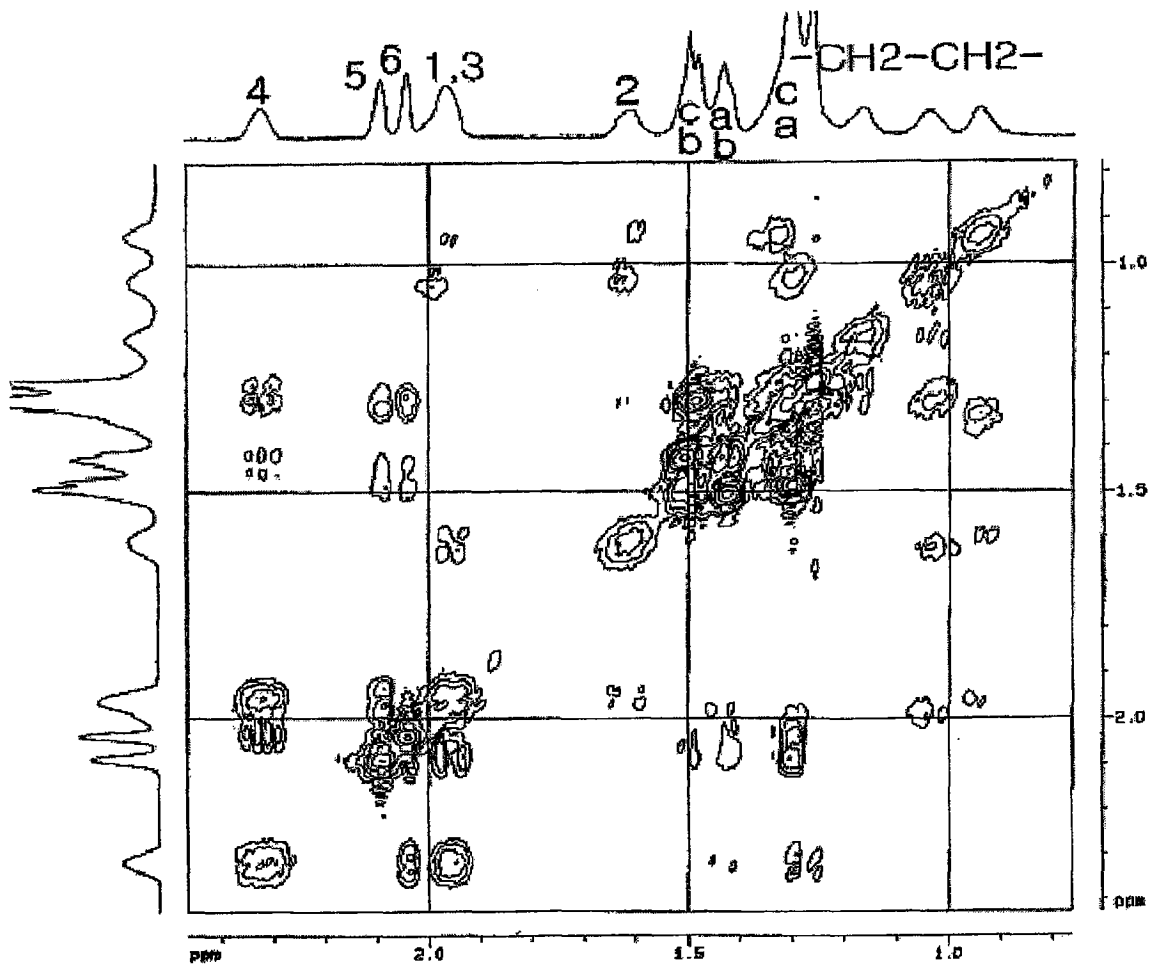


图 4

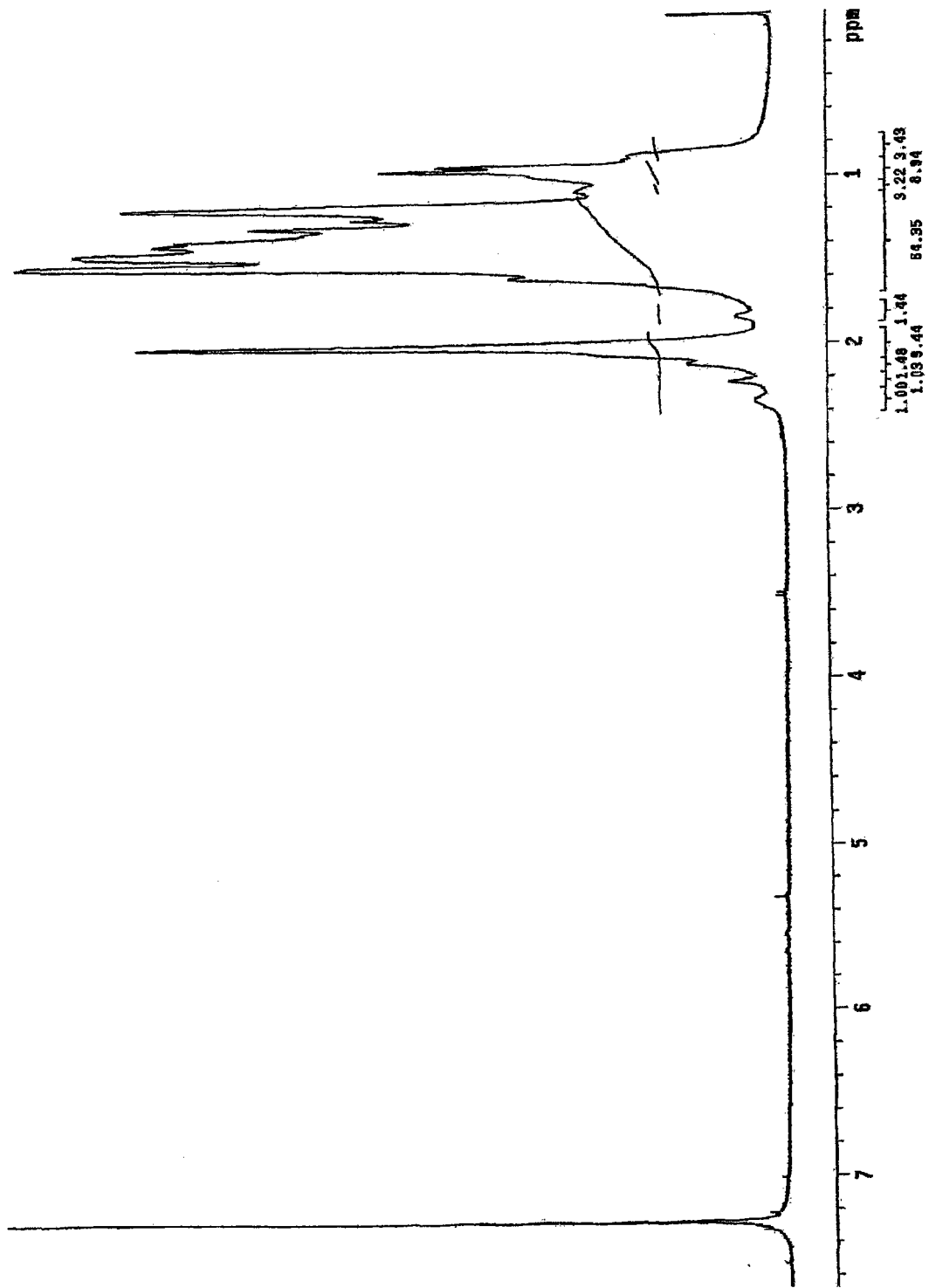


图 5

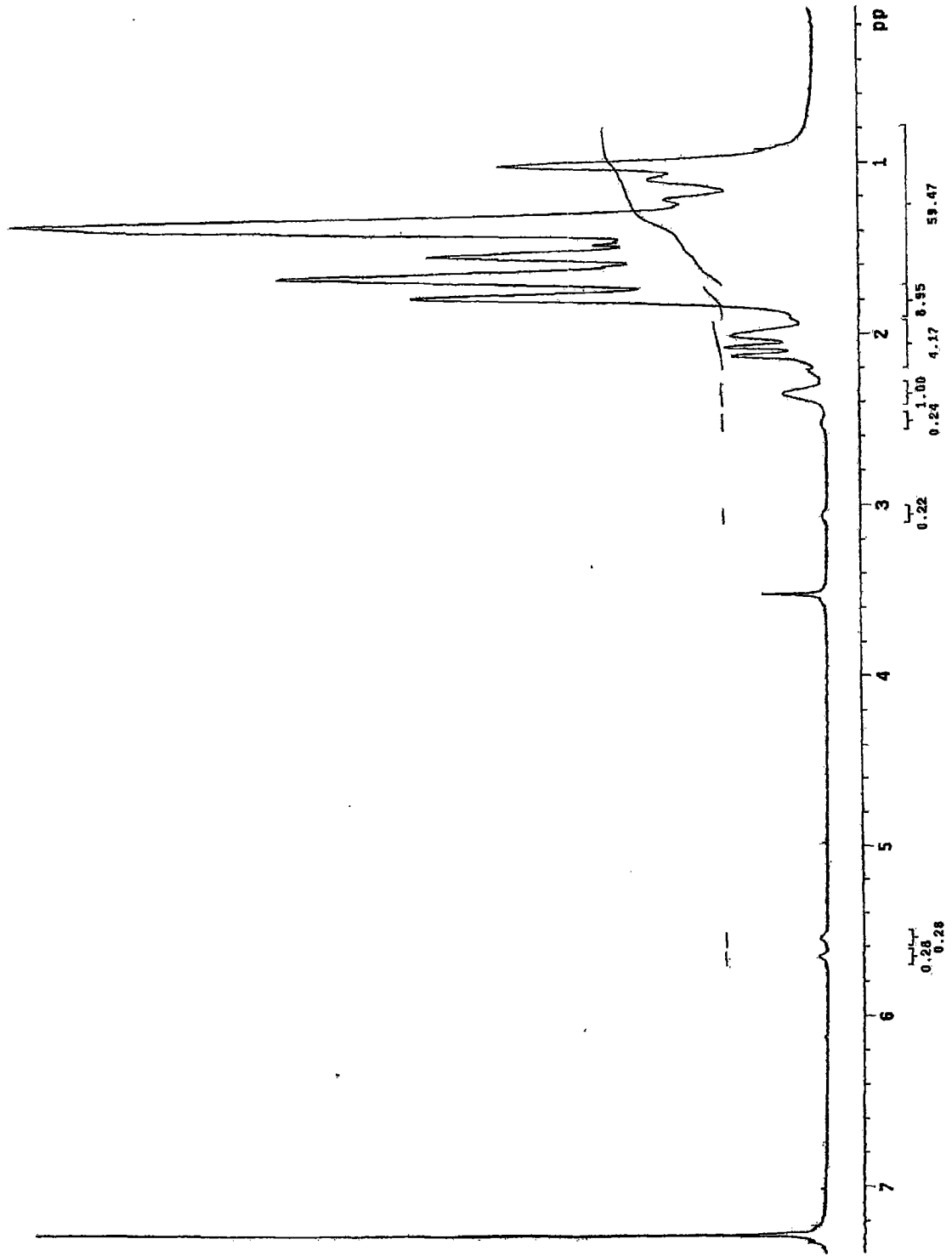


图 6

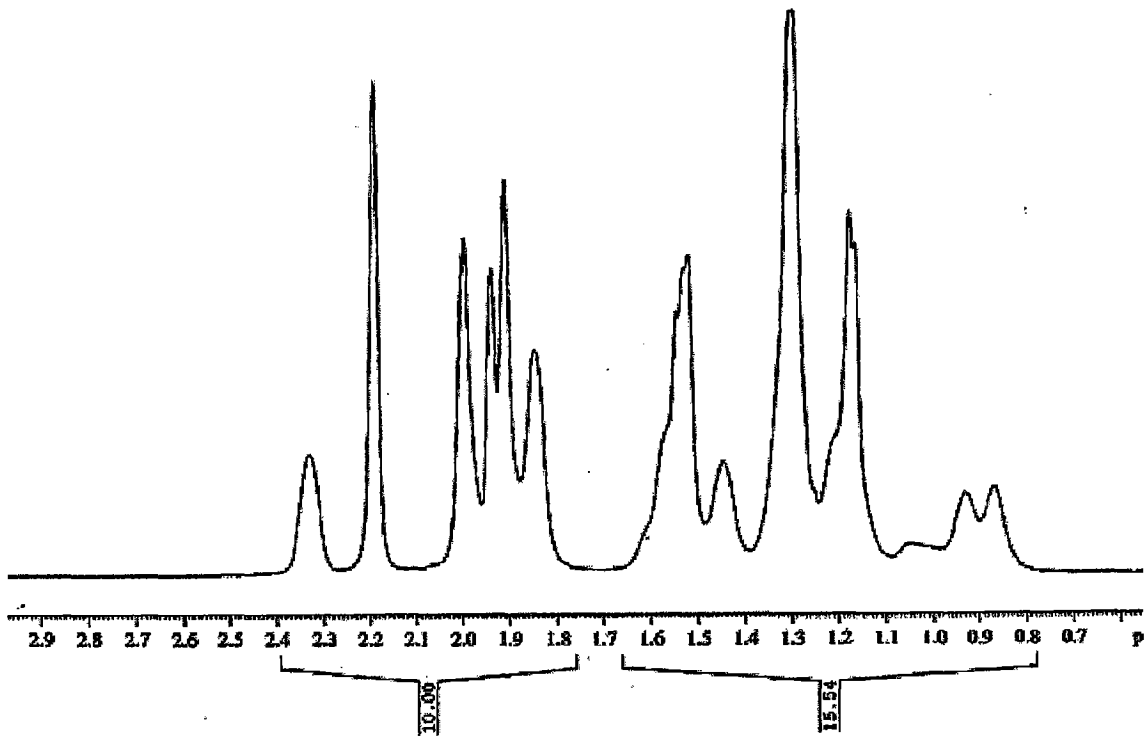


图 7

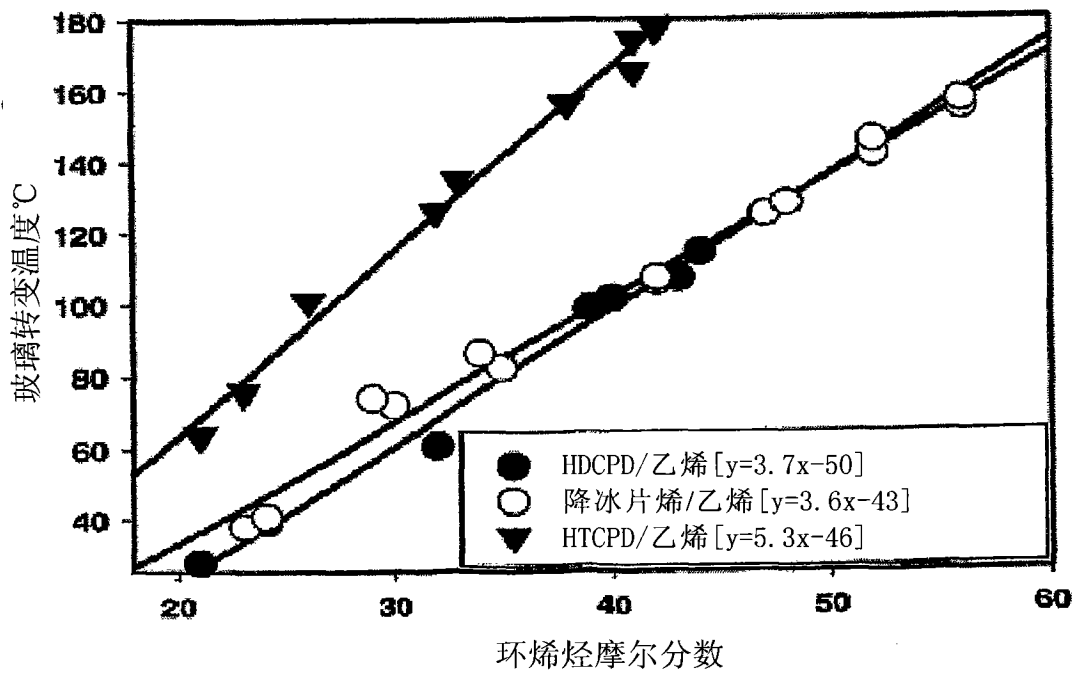


图 8

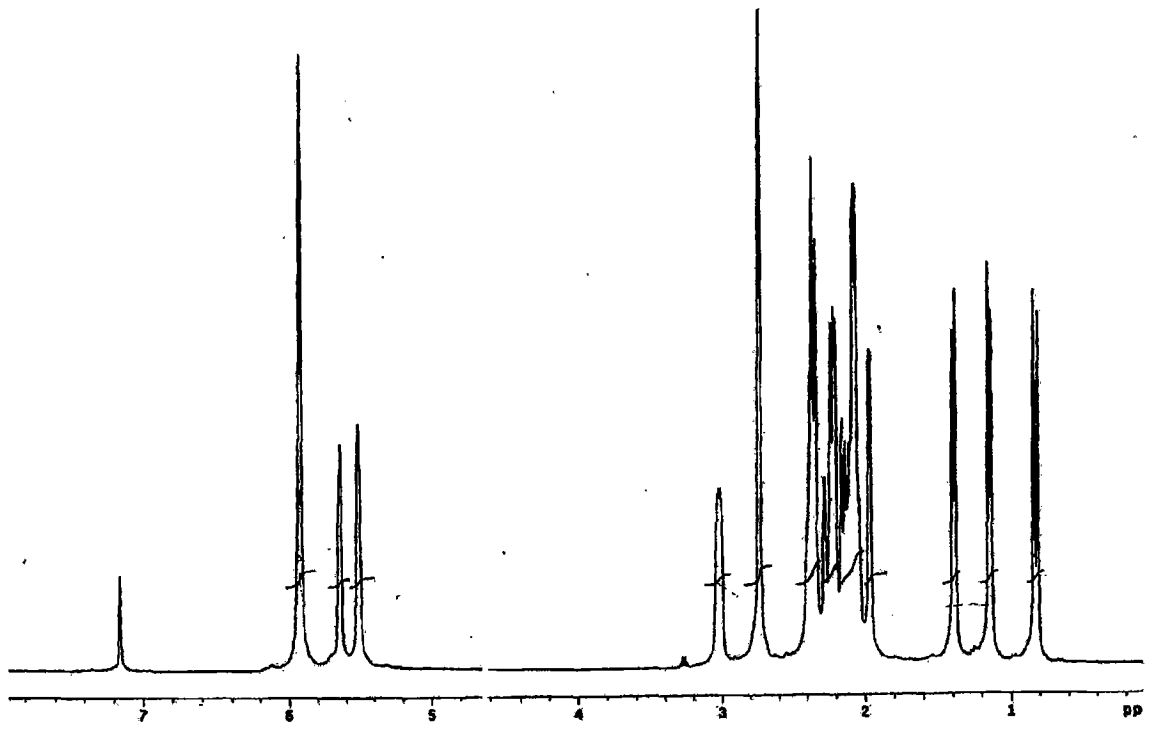


图 9

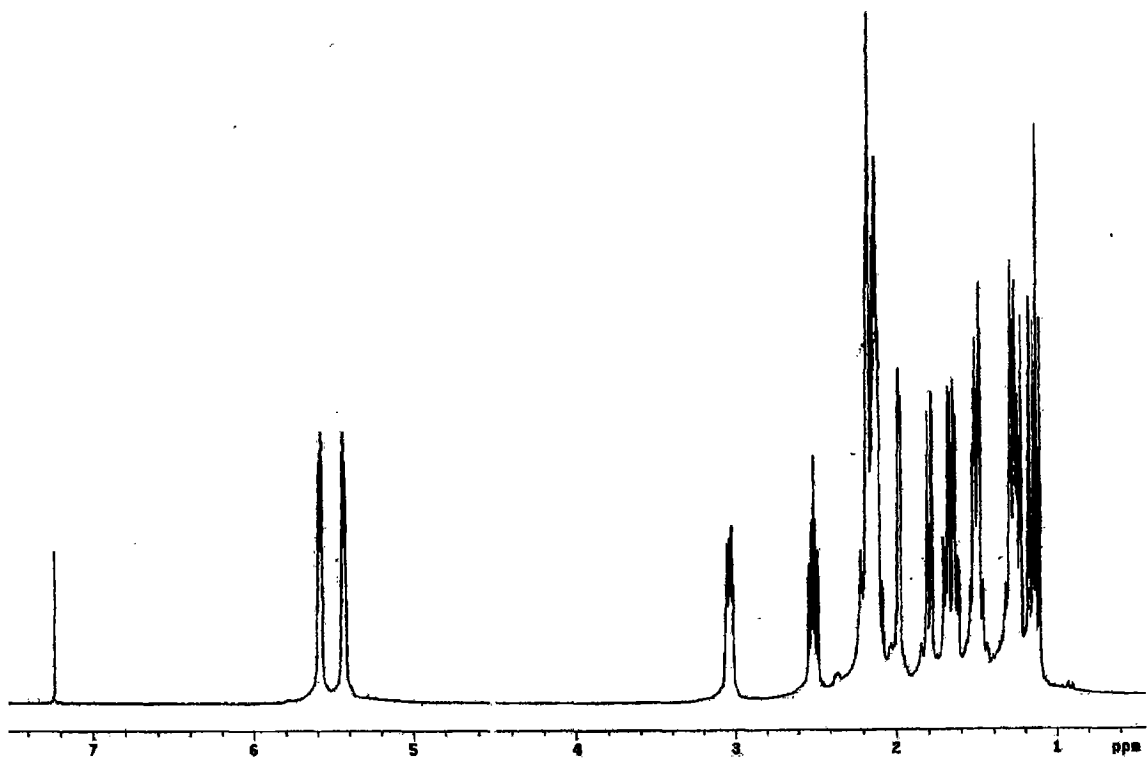


图 10

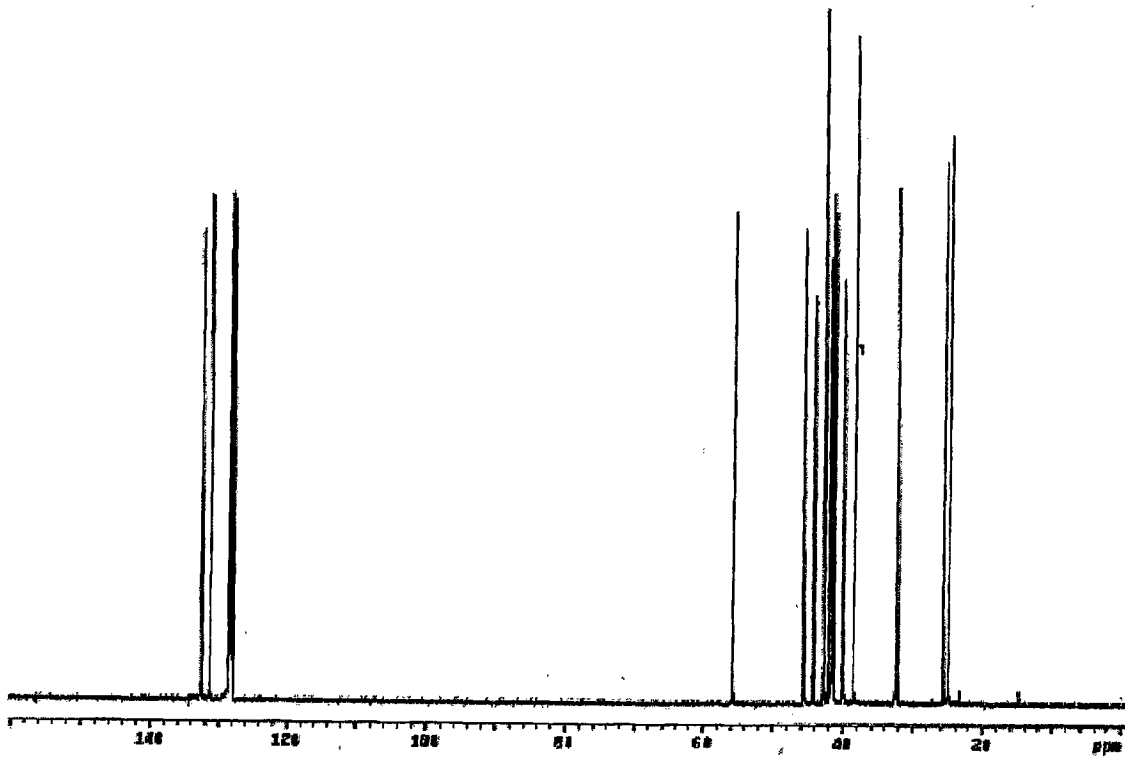


图 11

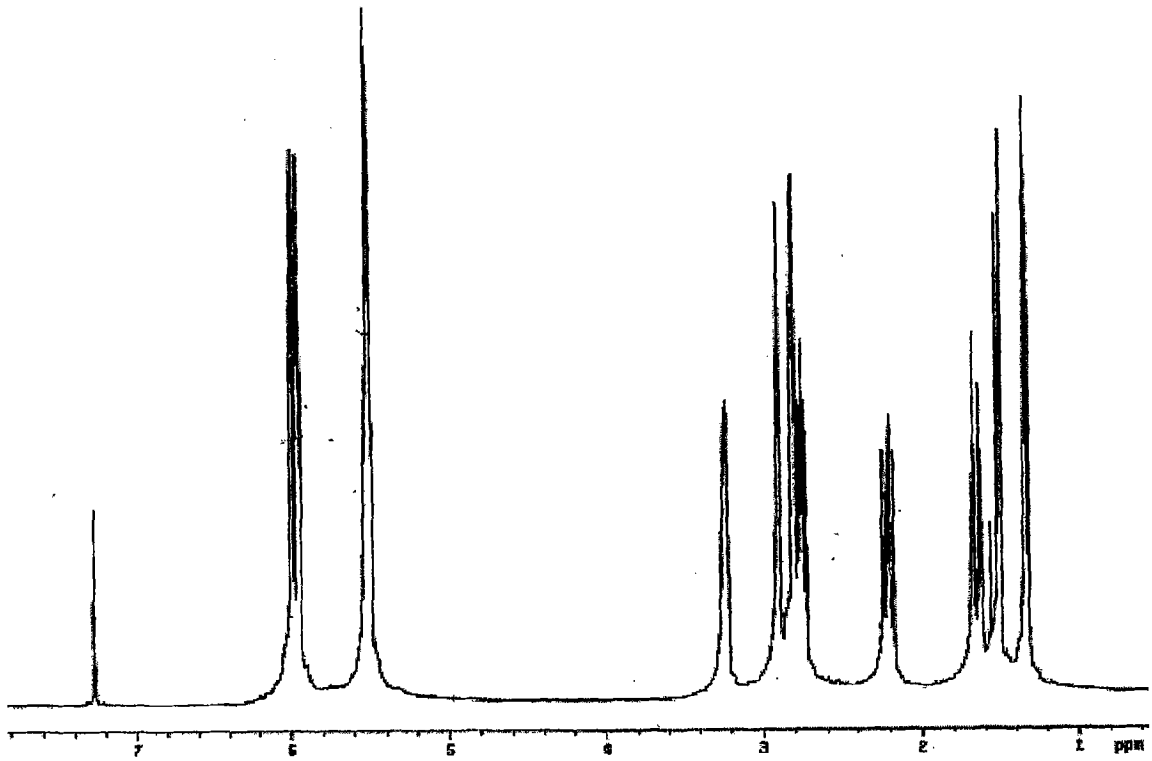


图 12

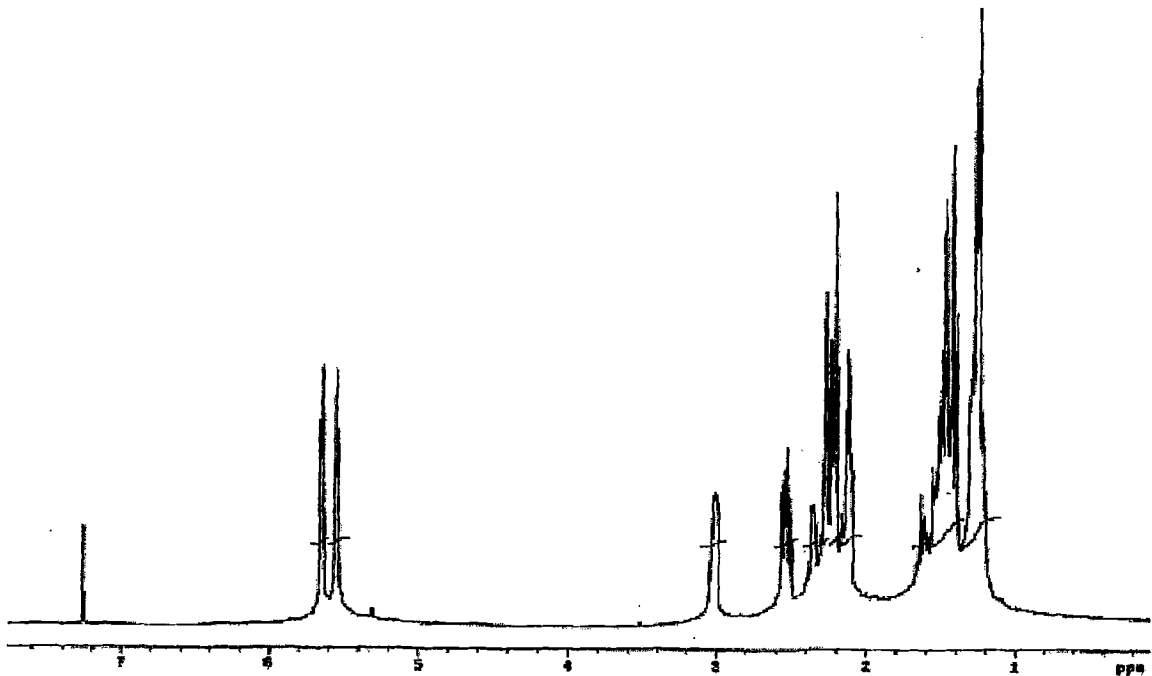


图 13

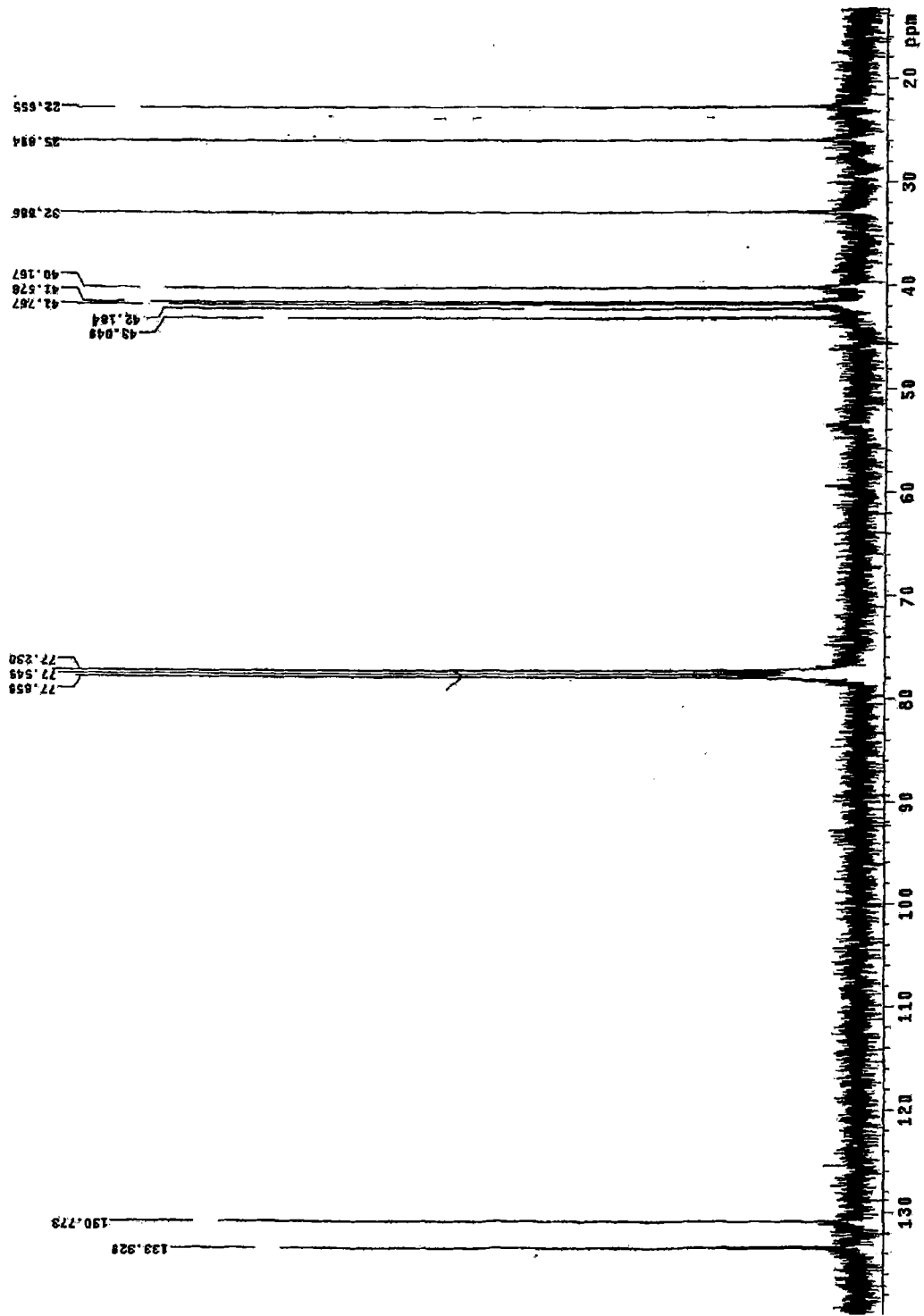


图 14

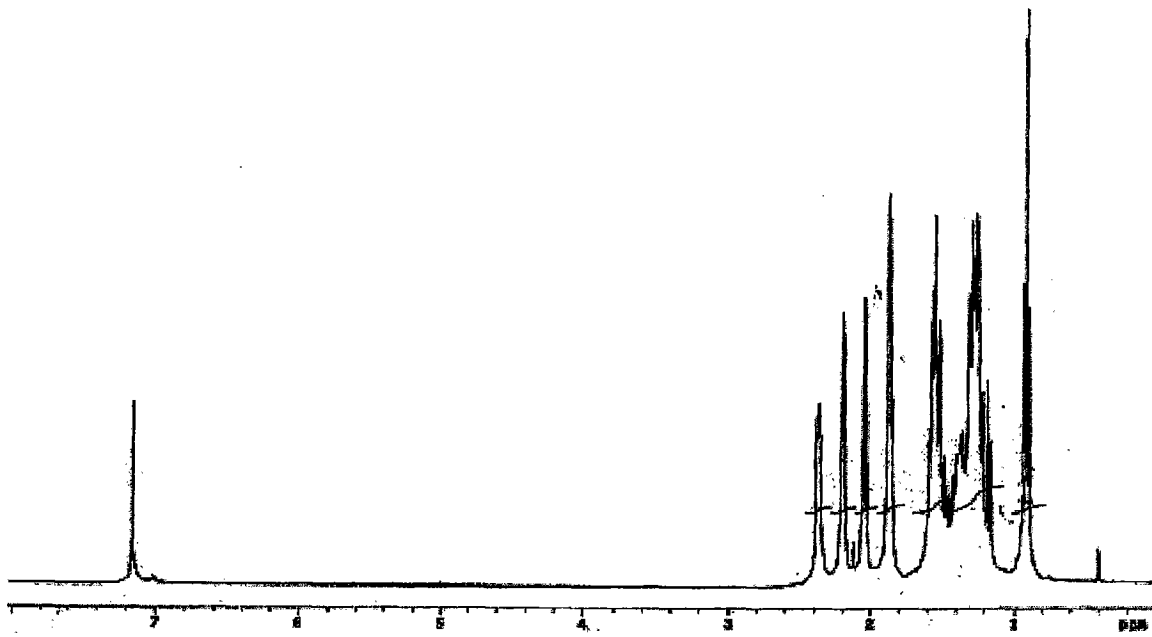


图 15

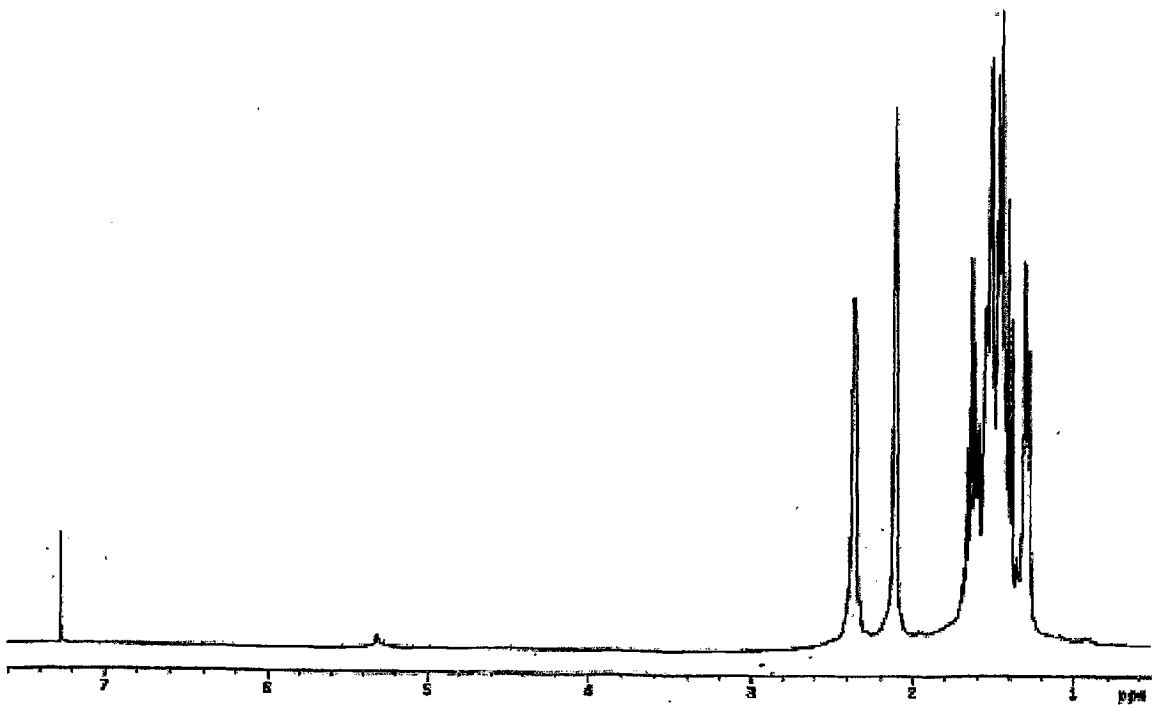


图 16