

公告本

申請日期	90 4 16
案 號	1222964
類 別	C07C 13/347, B01J 31/22, C08F 4/42

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 I222964

一、發明 名稱	中 文	取代多環式環戊二烯類及其製法
	英 文	Substituted polycyclic cyclopentadienes and method for their preparation
二、發明 人	姓 名	1.保祿畢亞吉尼(Paolo BIAGINI) 2.狄歌威格利亞羅洛(Diego VIGLIAROLO) 3.簡彼卓波索堤(Giampietro BORSOTTI) 4.羅伯度桑堤(Roberto SANTI) 1-4 皆屬義大利
	國 籍	1-4 皆屬義大利
三、申請人	住、居所	1.義大利諾瓦拉翠凱格蘭西街 73 號 2.義大利米蘭羅艾拉堤街 37 號 3.義大利諾瓦拉帕斯托街 14 號 4.義大利諾瓦拉迪安米廣場街 24/F 號
	姓 名 (名稱)	伊尼奇公司 Enichem S.p.A.
三、申請人	國 籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利米蘭聖度納托皮薩波瑞尼 1 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	馬可熱那利(Marco GENNARI)

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

義大利 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☒無主張優先權
2000 年 3 月 31 日 MI2000A000680

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

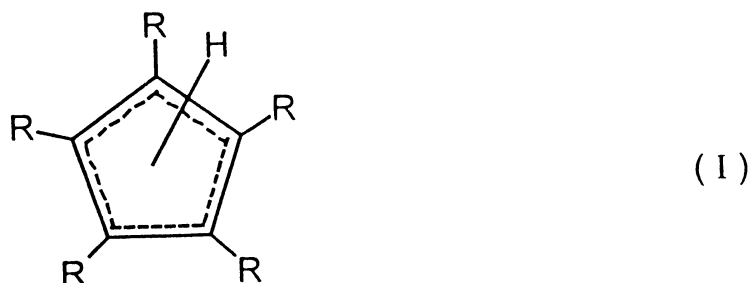
五、發明說明(1)

本發明係關於經取代以形成多環式結構之環戊二烯類之化合物，及其製法。

更特別地，本發明係關於新穎之多環式環戊二烯基化合物，其可以陰離子形式作為配位於過渡金屬之五庚(η^5 -)配位基，以形成金屬錯合物。

易於藉由失去陽離子片段，通常為 H^+ 陰離子，而形成芳族本性陰離子之環戊二烯基化合物之性質為已知的。這些陰離子本身藉多電子錯合對金屬陽離子配位，以形成對於含烴陰離子之有機金屬化合物一般預期之行爲具有不尋常相對安定性之錯合物(稱為金屬錯合物)之能力，亦為已知的。這些錯合物可含單一環戊二烯基配位基，或 2 個，在特定之情形甚至 3 個此型之配位基。已知週期表第 3 至 6 族，特別是第 4 族之過渡金屬，組合鋁噶烷或非配位陰離子之特定鹽之環戊二烯基錯合物，可聚合 α -烯烴且近來已廣泛地用於此目的。

環戊二烯基化合物包括具有 5 個碳原子之二飽和環式基，其具有以下通式(I)：

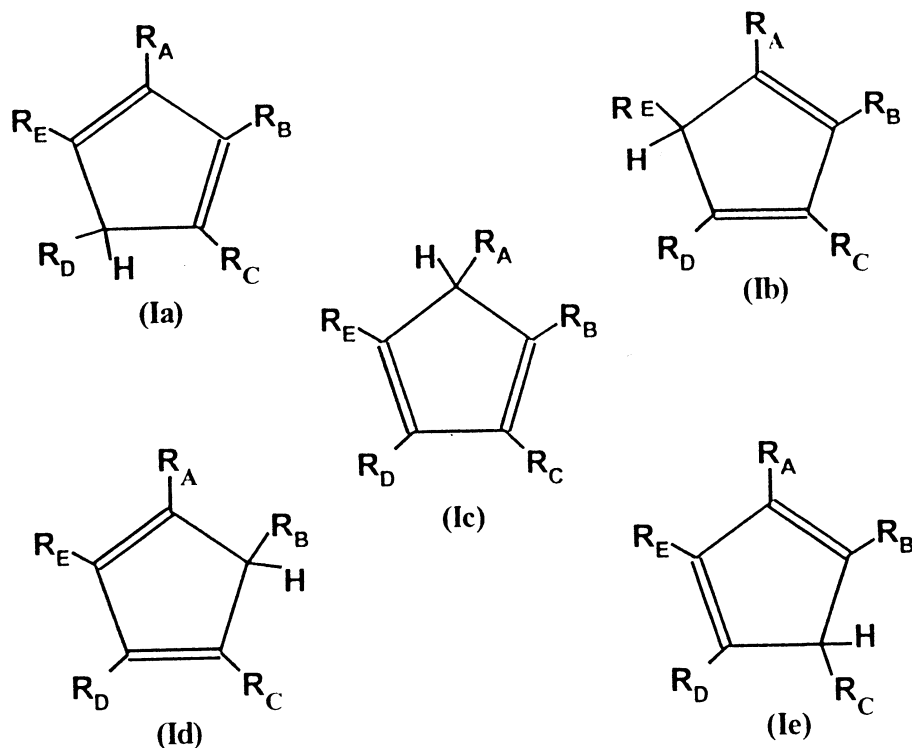


其中 R 基代表一般取代基，其為相同或不同。

依照本發明及為了簡化說明與申請專利範圍，上式(I)

五、發明說明(2)

在此用以合成地代表下式可能之 5 個共振結構 (I a)、(I b)、(I c)、(I d)、與 (I e) 之一或更多個，其如通常在有機化學所習用，可代表一般之多取代環戊二烯基化合物。



其可藉五角環中 2 個雙鍵及鍵聯單獨飽和碳原子之氫原子之位移而彼此轉化，環之各取代基通常為氫或視情況地取代之線形或分支有機基團，其在較一般之版本亦可彼此形成一或更多個共價配位基，以與該環戊二烯環縮合而得到環式或多環式結構。爲了本發明之目的，這些結構 (I a)、(I b)、(I c)、(I d)、與 (I e) 可視為相同，如同其為相同環戊二烯基陰離子之先質。結果，參考形成其目的之一之型 (I) 結構式代表之環戊二烯基化合物，除非另有指示，本發明之範圍包括以上定義之 5 個共振結構。

包括在環戊二烯環上縮合之飽和與不飽和環之經取代環

五、發明說明(3)

戊二烯基化合物在此技藝為已知的，而且其中一些為商業產品，例如，茚、四氫茚、茚、萘、1,2-苯并茚。其他包括環戊二烯環之雙環化合物敘述於歐洲專利申請案 EP-A 760,355，而歐洲專利申請案 EP-A 849,273 敘述於適合用於聚合烯烴之具有這些配位基之金屬錯合物。

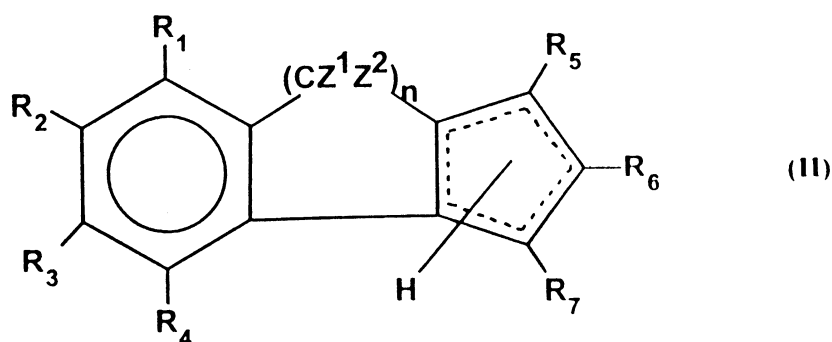
與環戊二烯基環縮合之飽和環在使用鋯與鈦之金屬錯合物之烯烴聚合催化中之正面影響亦為已知的，特別是關於活性及共單體在乙烯與 α -烯烴之共聚合之加入，例如，如歐洲專利申請案 EP-A 849,273 所述。

儘管目前在此領域得到之令人激勵之結果，對於聚合觸媒及其中所含聚- α -烯烴之品質與多用途之持續改良仍有需求。適合用於快速硬化之具有高不飽和含量之乙烯的彈性聚合物之需求，已刺激關於可相對目前所可能而增加加入乙烯共聚物中之非共軛二烯之量，而不超造所得產物之平均分子量之重大減少的觸媒之研究。然而，希望得到在高於 100°C 之溫度操作之高產率方法製造具有增加分子量之聚烯烴之觸媒。最後，在 α -烯烴藉所謂之“橋接”型、具有越來越複雜及選擇性之結構之金屬觸媒之立體特異聚合，以產生具有高立構規整度(tacticity)之聚合物之立體控制，需要進一步之改良。

在以創新之方法與材料反映以上要求之永不止息嚐試中，申請人現在已發現適合用於觸媒製備之新穎環新穎多環戊二烯基化合物，其代表提供以上問題之解答之必然之進步。

五、發明說明(4)

本發明之第一個目的因此有關具有下式(II)之多環式環戊二烯基化合物：



其中： R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 Z^1 與 Z^2 獨立地為氫或具有1至10個碳原子，較佳為選自具有1至8個碳原子之烴基，更佳為 C_1 - C_6 線形或分支烷基之有機取代基，另外，該R或Z基任何之一，較佳為包括 Z^1 、 Z^2 、 R_5 、 R_6 、或 R_7 之一，可為更鍵結至另一個具有5至20個碳原子且包括環戊二烯基之有機基之二價有機基，及

“n”具有1至10(含)之任何整數值，而且較佳為範圍為1至3。

如以上已指定，在上式(II)中，環戊二烯基習知上以包括可如價數調整所需，藉由將環中之雙鍵與氫原子位移得到之所有共振形式之結構代表。此位移不僅非正式，實際上亦可藉由形成具有式(II)之任何化合物之環戊二烯基陰離子而易於得到，例如，以丁基鋰處理，繼而酸化得到所有5種可能異構物之混合物，該混合物亦包括於本發明之範圍。

五、發明說明(5)

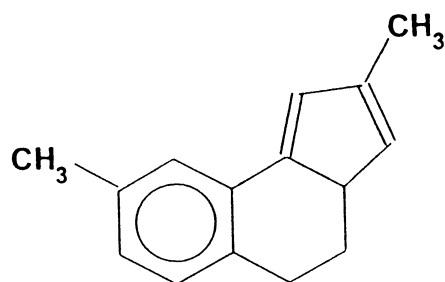
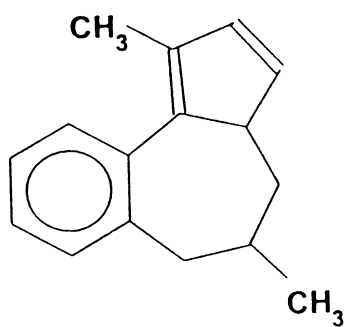
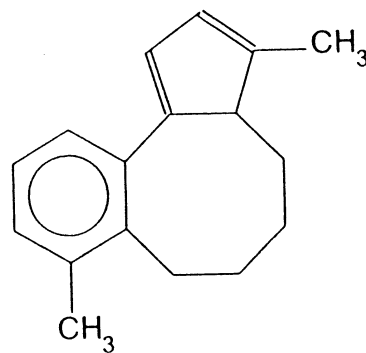
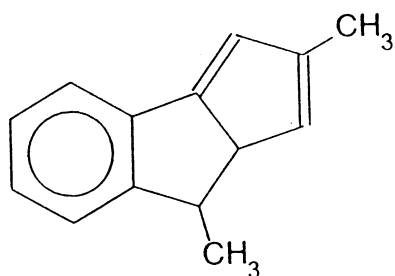
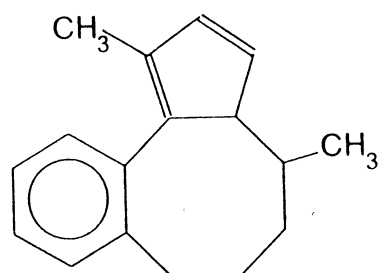
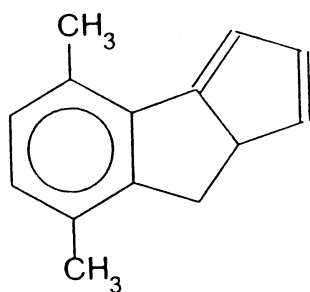
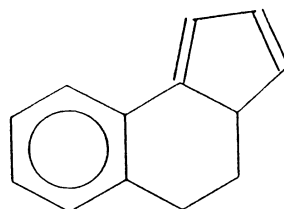
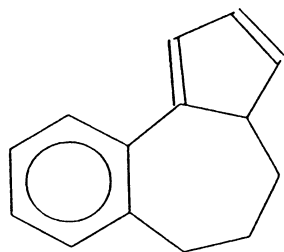
在較佳具體實施例中，本發明有關其中所有之 R 與 Z 基為氫之具有式(II)之化合物。在另一個較佳具體實施例中， Z^1 與 Z^2 為氫，而且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 基中僅 2 個為具有 1 至 4 個碳原子之線形或分支烷基。

依照本發明之其他特定形式， R_5 、 R_6 、或 R_7 基之一為甲基或乙基，更佳為甲基。在另一個較佳具體實施例中， R_1 與 R_3 為甲基，及 “n” 為 2 或 3。

依照本發明之特定具體實施例， R_5 、 R_6 、或 R_7 基之一，較佳為 R_5 或 R_7 ，為具有 2 至 6 個碳原子之二價烴或矽烷基，其更鍵聯至具有 5 至 20 個碳原子之第二環戊二烯基，較佳為選自環戊二烯基、茚基、萘基、與其同系基，特別是藉環戊二烯環之碳原子鍵聯至該 R_5 、 R_6 、或 R_7 基。

具有式(II)之化合物之非限制實例由下式代表，其為了簡化之目的並未編號：

五、發明說明(6)

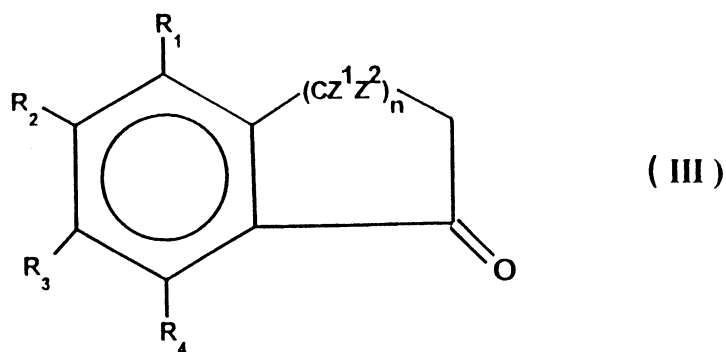


五、發明說明(7)

依照本發明之多環式環戊二烯基化合物為相當安定之化合物，其可暴露於空氣，即使依照已知之狄-阿反應，其由於對應二聚產物之形成之可能性而不方便長期保持。因此，在有保持這些產物一段時間之可能必要性時，較佳為將其轉化成為對應之鹼金屬或鹼土金屬鹽之一，其雖然對空氣中之氧與濕氣敏感，如果保持在惰性氣氛中則不進行任何化學變化。

雖然新穎，這些多環式化合物因此可藉由採用已知之有機化學技術而製備，其藉已知或類似之相似化合物與有機結構之合成方法，例如，上列歐洲專利申請案 EP-A 760,355 所述之合成方法。然而，申請人已發展一種原始合成法，其藉由修改或組合已知之技術，使得在有限步驟中以良好之產率得到這些化合物。

本發明之第二目的因此有關由具有以下通式(III)之苯酮製備具有式(II)之多環式環戊二烯基化合物之方法：

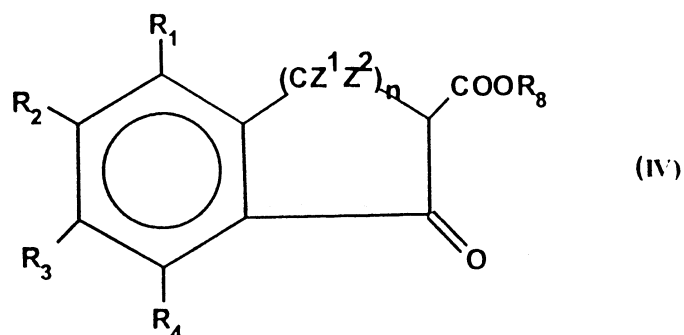


其中各符號具有以上參考具有式(II)之環戊二烯基化合物之通式或較佳形式所定義之相同意義，

其包括以下之連續步驟：

五、發明說明(8)

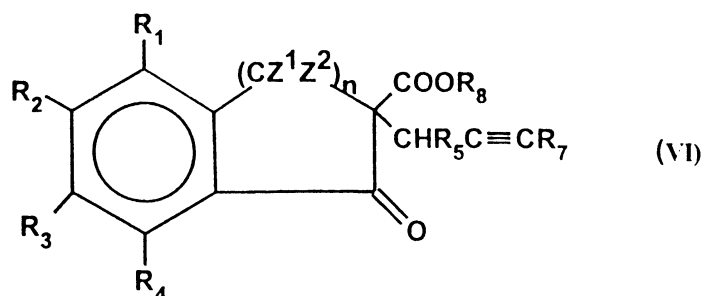
- i) 藉由與鹼金屬之氫化物或烷基之反應，摘取相對羰基爲 α 位置之氫離子而形成具有式(III)之苯酮之陰離子，
- ii) 以具有式 $\text{OC}(\text{OR}_8)$ 之碳酸烷酯反應步驟(i)形成之陰離子，其中 R_8 爲具有 1 至 6 個碳原子之線形或分支烷基，而得到具有下式(IV)之苯酮酯：



- iii) 藉由反應夠強之有機鹼，例如，鹼金屬之氫化物、烷氧化物或烷基，形成具有式(IV)之苯酮酯之陰離子，及以具有下式(V)之炔丙鹵反應該陰離子



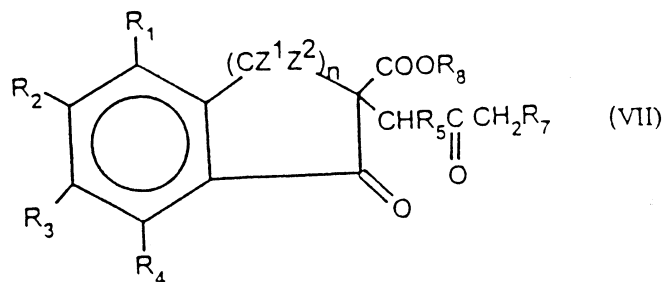
其中 R_5 與 R_7 具有如式(II)之對應符號之相同意義，及 X 爲氟以外之鹵素，較佳爲氯或溴，最後得到以下具有式(VI)之化合物



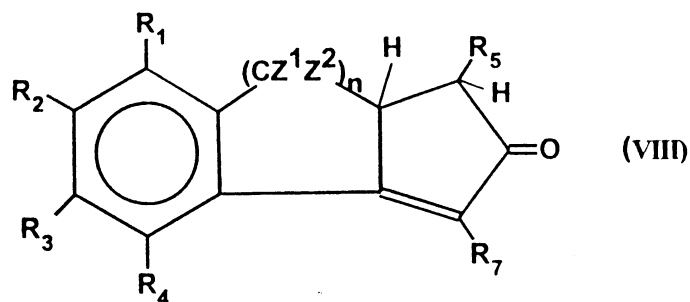
- iv) 以將乙醯基轉移至酮基中之已知方法之一水合該具有式(VI)之化合物，例如，藉由在具有氧化汞、醚化三氟化

五、發明說明(9)

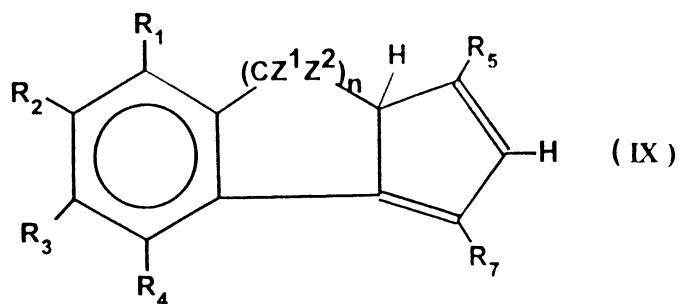
硼、三氯乙酸於甲醇中作為溶劑混合物中接觸及反應，繼而水解而得到以下具有式(VII)之化合物：



v) 藉由在較佳為範圍為 20 至 100°C 之溫度，在強鹼性環境中以 KOH 或 NaOH 自我縮合，將具有式(VII)之化合物環化，而得到以下具有式(VIII)之不飽和環式酮：



vi) 使用已知方法之一還原具有式(VIII)之不飽和環式酮，例如，藉由以氫化鋰鋁反應，而得到具有式(IX)之所需多環式環戊二烯基化合物，其對應 R₆ 等於氫之具有式(II)化合物：

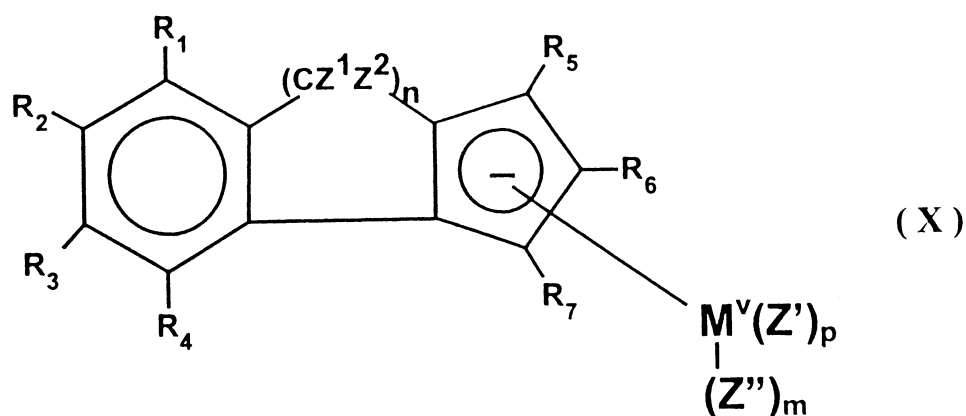


五、發明說明(10)

或藉由以包括 R_6 基之適合反應性金屬烷基反應，例如，烷基鋰、格任亞試劑、二烷基鎂、三烷基鋁等，而得到本發明目的所需之具有通式(II)之化合物。

以上之多環式環戊二烯基化合物可用於過渡金屬之有機金屬錯合物之形式，特別是元素週期表第 4 族，其可在各種合成方法中有利地作為觸媒，例如，烯烴之氫化、氧化與聚合。

本發明之另一個目的因此有關含鹽(離子性)化合物，其包括至少一個藉由自環戊二烯環摘取 H^+ 酸陰離子而形式上衍生自任何具有式(II)之先前化合物之多環式環戊二烯基陰離子，及包括至少一種該環戊二烯基陰離子藉 π 型共價鍵配位於過渡金屬之金屬錯合物。特別地，本發明之目的有關具有以下通式(X)之有機金屬化合物：



其中：

各 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 Z^1 與 Z^2 基及 “n” 通常且較佳為具有如上式(II)中對應符號之相同意義；

M^v 代表具有大於零之氧化狀態(或價數) “v” 之元素週期

五、發明說明(11)

表之任何金屬；

各 Z' 獨立地為在離子對如陰離子鍵結至金屬 M^v 之陰離子本性之基或具有 " σ " 型之共價鍵；

Z'' 代表具有 5 至 30 個碳原子之有機基團，其包括鍵結至金屬 M^v 之環戊二烯基陰離子；

" m " 視 Z'' 在具有式(X)之化合物中存在或不存在而具有 1 或 0 之值；

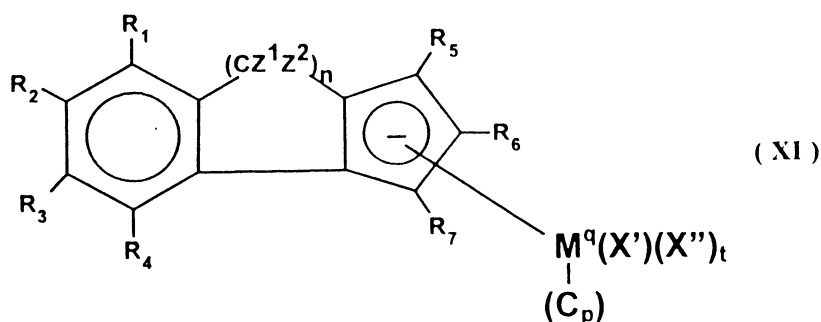
" p " 表示中和金屬 M^v 之形式氧化電荷 " v " 所需之 Z' 基數量，而且具有使 $P=(v-m-1)$ 之值。

上式(X)包括含大於零之氧化狀態之金屬 M^v ，及至少一個衍生自具有依照以上指定之前式(II)配位基之陰離子所有化合物。這些化合物可具有含鹽離子本性，特別是具有非過渡金屬，或在金屬之低能量軌域可用以形成 " π " 型鍵時，這些化合物較佳為半共價或共價本性之共配位錯合物之形式。

對於作為用於 α -烯烴之氫化或聚合方法之觸媒或觸媒成分之可能用途特別感興趣為具有式(X)之化合物，其中 M^v 選自週期表第 3 至 10 族之金屬，包括鑰系金屬。

M^v 較佳為選自第 4 至 6 族之金屬，而且更佳為氧化狀態 +4 之 Ti、Zr 或 Hf。在此情形，在式(X)中之 Z'' 基為第二環戊二烯基陰離子，視情況但非必要地為選自具有上式(II)化合物時，得到特別令人滿意之結果。特別地，本發明之較佳目的有關週期表第 4 族之過渡金屬 M^q 之貳環戊二烯基錯合物，其具有下式(XI)：

五、發明說明(12)



其中：

各 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 Z^1 與 Z^2 基及 “ n ” 通常且較佳為具有如上式(II)與(X)中對應符號之相同意義； M^q 代表具有等於 3 或 4，較佳為 4 之氧化狀態(或價數)

“ q ” 之鈦、鋯與鉛之金屬；

“ t ” 在 M^q 之價數 “ q ” 為 4 時具有 1 價，及如果 M^q 之價數 “ q ” 為 3 時為 0 價；

X' 與 X'' 各獨立地代表單價陰離子本性 σ -鍵結至金屬 M^q 之基，其較佳為選自氫化物、鹵化物、 C_1 - C_{20} 烷基或烯基、 C_3 - C_{20} 烷基矽烷基、 C_5 - C_{20} 環烷基、 C_6 - C_{20} 芳基或芳烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基或硫烷氧基、 C_2 - C_{20} 羧酸基或胺甲酸基、 C_2 - C_{20} 二烷基醯胺基、與 C_4 - C_{20} 烷基矽烷基醯胺基。

C_p 代表配位於金屬 M^q 之含 η^5 -環戊二烯基或 η^5 -雜環戊二烯基環之任何陰離子本性有機基，其較佳為具有至少 5 至 30 個碳原子。

特別地，依照本發明，具有式(XI)之基 X' 與 X'' 各獨立地代表陰離子本性 σ -鍵結至金屬 M^q 之基。 X' 與 X'' 之典型實例為氫化物，鹵化物，較佳為氟化物或溴化物，線形或分支烷基，如甲基、乙基、丁基、異丙基、異戊基、辛

五、發明說明(13)

基、癸基、苄基，烷基矽烷基，例如，三甲基矽烷基、三乙基矽烷基或三丁基矽烷基，環烷基，如環戊基、環己基、4-甲基環己基，芳基，如苯基或甲苯基，烷氧基或硫烷氧基，如甲氧基、乙氧基、異-或二級丁氧基，乙基硫化物，羧酸基，如乙酸基、三氟乙酸基、丙酸基、丁酸基、三甲基乙酸基、硬脂酸基、苯甲酸基，或再度為二烷基醯胺基，如乙基醯胺，二丁基醯胺基，或烷基矽烷基醯胺，如貳(三甲基矽烷基)醯胺或乙基三甲基矽烷基。兩個 X'與 X''基亦可彼此化學地鍵結且形成具有 4 至 7 個異於氫之原子且包括金屬 M^q 之環。此狀態之典型實例為二價陰離子性基，如三亞甲基或四亞甲基，或伸乙基-二氧基。因其可得性及易於製備包括其之錯合物而特佳之 X'與 X''基為鹵化物、 C_1 - C_8 烷氧化物、甲基、乙基、 C_3 - C_{10} 羧酸基。

式(XI)中各 C_p 基含配位於金屬 M^q 之 η^5 -環戊二烯基環，其藉由摘取 H^+ 離子而形式上衍生自環戊二烯分子，經取代或未取代。鈦、鋯或鉛之金屬錯合物之 π 型分子鍵及電子與配位組態，其通常包括 2 個 η^5 -環戊二烯基，已詳細地敘述於文獻中且為此技藝之專家所熟知。

依照本發明具有式(XI)之 C_p 基特別地選自已知之環戊二烯基、茚基或萘基，及其同系產物，其中分子骨架之一或更多個碳原子(包括或未包括於環戊二烯環)以選自包括鹵素，較佳為氯或溴，具有 1 至 10 個碳原子之視情況地鹵化之線形或分支烷基，如甲基、三氟甲基、乙基、丁基、異丙基、異戊基、辛基、癸基、苄基，烷基矽烷基，例

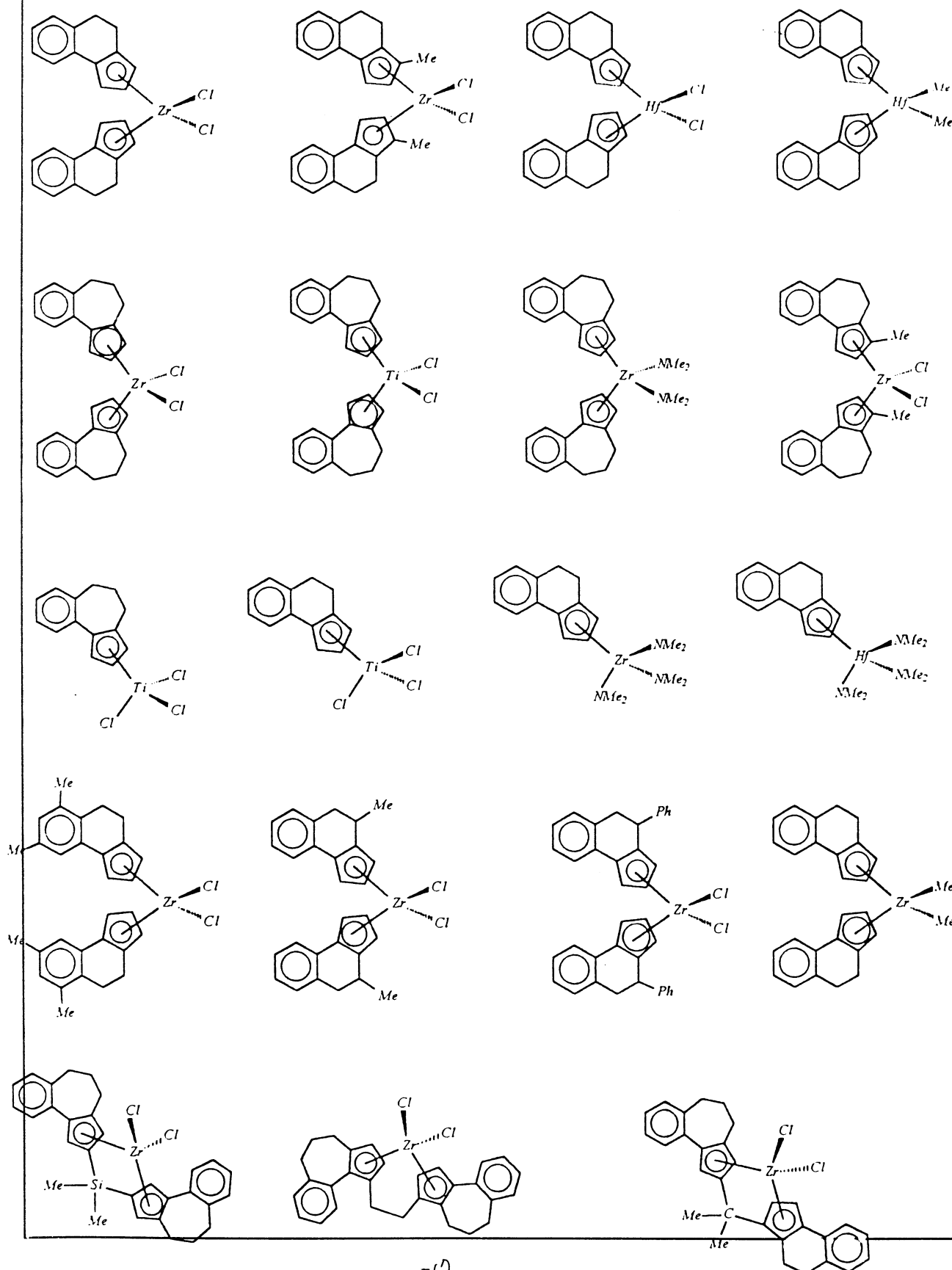
五、發明說明(14)

如，三甲基矽烷基、三乙基矽烷基或三丁基矽烷基，環烷基，如環戊基、環己基、4-甲基環己基，具有 6 至 10 個碳原子之視情況地鹵化之芳基，如苯基、五氟苯基或甲苯基，烷氧基或硫烷氧基，如甲氧基、乙氧基、異-或二級丁氧基，乙基硫化物之基團取代。該 C_p 基亦可包括許多縮合芳族環，例如，如 4,5-苯并茚基之情形，及在特佳具體實施例中選自具有上述式(II)之多環式環戊二烯基化合物之陰離子。

對於特定之聚合方法，特別是在聚合之立體控制(α -烯烴之順-或間-規立構定向)為重要時，或在乙烯之共聚中插入共單體時，如此技藝之專家所已知，以上陰離子本性之基，更特別是有 M^v 過渡金屬之式(X)錯合物中之 Z'' ，及具有式(XI)之錯合物中之 C_p ，可藉具有 1 至 15，較佳為 2 至 6 個碳原子之二價烴或矽烷基，共價地鍵結至衍生自具有式(II)之化合物之多環式環戊二烯基，以形成依照金屬錯合物化合物領域使用之傳統術語所謂之“橋接”結構。

具有通式(X)與(XI)之化合物之非限制實例為下示結構所代表者，其為了簡單之原因而未編號：

五、發明說明(15)



五、發明說明(16)

如上所示，以上具有特定過渡金屬之具有式(X)錯合物，更特別是式(XI)代表之錯合物，可組合適合之活化劑有利地用以形成用於烯烴之聚合與共聚合之觸媒。

本發明之另一個目的因此有關而且在此申請用於乙烯與其他 α -烯烴之(共)聚合之觸媒，即用於乙烯與其他 α -烯烴之同元聚合、乙烯與一或更多種其他可共聚合單體之共聚合，例如， α -烯烴、共軛或非共軛二烯烴、苯乙烯與其衍生物等， α -烯烴彼此或與其他可共聚合單體之共聚合。此觸媒可得自以上具有式(X)或(XI)之多環式金屬錯合物，及選自金屬錯合物聚合觸媒技藝已知之活化劑(或共觸媒)之組合(即，接觸與反應)，特別是選自硼、鋁、鎵與錫之金屬M'-之有機化合物，或這些化合物之組合。

特別地，依照本發明之觸媒包括以下兩種成分彼此接觸，或其反應產物：

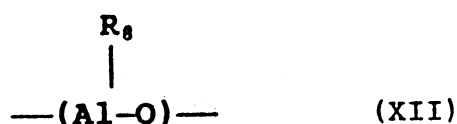
- (i) 至少一種具有前式(X)之金屬錯合物，其中金屬M'為週期表第4至6族，較佳為第4族之金屬；
- (ii) 共觸媒，其包括至少一種異於碳且選自週表第2、12、13、或14族之元素M'-之有機金屬化合物，如以上所定義。

依照本發明，該元素M'較佳為選自硼、鋁、鋅、鎂、鎵、與錫，更特別是硼與鋁。

在本發明之較佳具體實施例中，成分(ii)為鋁、鎵或錫之有機氧化衍生物。其可定義為M'-之有機化合物，其中後者鍵結至少一個氧原子及至少一個有機基，其包括具有1至6個碳原子之烷基，較佳為甲基。

五、發明說明(17)

依照本發明之此狀態，成分(ii)更佳為鋁嚶烷。如所已知，鋁嚶烷為以不中 O/Al 比例含 Al-O-Al 鍵之化合物，其可在控制條件下藉烷基鋁或烷鹵鋁與水或含預先建立可得水量之其他化合物之反應而得到，例如，在三甲鋁與硫酸鋁六水合物、硫酸銅五水合物或硫酸鐵五水合物之反應之情形。較佳地用於本發明聚合觸媒之形成之鋁嚶烷為低聚-聚合、環式及/或線形化合物，其特徵為存在具有下式 (XII) 之重複單位：



其中 R_8 為 $\text{C}_1\text{—C}_6$ 烷基，較佳為甲基。

各二鋁嚶烷分子較佳為含 4 至 70 個重複單位，其不必完全彼此相同，而是含不同之 R_8 基。

該鋁嚶烷，特別是甲基鋁嚶烷，為可藉有機金屬化學之已知方法得到之化合物，例如，藉由將三甲鋁加入硫酸鋁水合物於己烷之懸浮液。

在用於依照本發明聚合觸媒之形成時，使鋁嚶烷(ii)以 Al 與過渡金屬 M 之原子比在 10 至 10,000，而且較佳為 100 至 5,000 之範圍內之比例，接觸包括具有式(X)之錯合物之成分(i)。錯合物(i)與鋁嚶烷(ii)彼此接觸之結果並不特別重要。

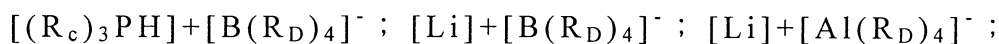
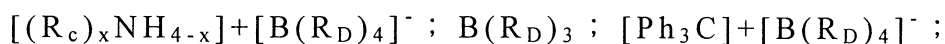
除了以上之鋁嚶烷，依照本發明之成分(ii)之定義亦包括鎂嚶烷(其中，在前式中，鎂代替鋁存在)及錫嚶烷，其在金屬錯合物存在下作為用於烯烴聚合之共觸媒之用途由

五、發明說明(18)

，例如，美國專利 5,128,295 與 5,258,475 得知。

依照本發明之另一種較佳狀態，該觸媒可藉由使包括至少一種具有式(X)錯合物之成分(i)接觸成分(ii)，其包括至少一種可反應具有式(X)錯合物之有機金屬錯合物 M' 之化合物或混合物，自其摘取 σ -鍵基 Z' 與 Z'' 以形成一方面至少一種中性化合物，另一方面包括含金屬 M^v 之金屬錯合物陽離子與含金屬 M' 之有機非配位陰離子之離子化合物，其負電荷分散於多中心結構而得。

適合作為以上型式離子化系統之成分(ii)較佳為選自許多種硼與鋁之有機化合物，例如，以下通式所代表者：



其中代號 "x" 為範圍為 0 至 3 之整數，各 R_c 基獨立地代表具有 1 至 10 個碳原子之烷基或芳基，及各 R_D 基獨立地代表部份地或較佳為完全氟化之具有 6 至 20 個碳原子之芳基。

該化合物通常以成分(ii)之原子 M' 與金屬錯合物中原子 M^v 之比例在 0.1 至 15，較佳為 0.5 至 10，更佳為 1 至 6 之範圍內之量使用。

成分(ii)可包括單一化合物，其通常為離子性化合物，或此化合物與 MAO，或較佳為與各烷基殘基中具有 1 至 8 個碳原子之三烷基鋁之組合，例如， $AlMe_3$ 、 $AlEt_3$ 、 $Al(i-Bu)_3$ 。

通常，依照本發明，離子性金屬錯合物觸媒之形成較佳

五、發明說明(19)

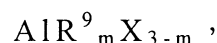
為在惰性液體介質中進行，更佳為烴。成分(i)與(ii)之選擇，較佳為彼此組合，及使用之特定方法，可依照此技藝之專家可得之特定文獻所詳述，視分子結構及所需結果而定。

這些方法之實例定性地略示於以下提供之表列中，然而，其不限制本發明之全部範圍：

(m₁) 藉由接觸具有通式(X)或較佳為(XI)之金屬錯合物，其中至少一個，較佳為全部之取代基 Z'與 Z''為氫或烷基基團，及離子性化合物，及其陰離子為許多種非配位且可分散負電荷；

(m₂) 藉由反應具有前式(X)或較佳為(XI)之金屬錯合物，及以 10/1 至 500/1 之莫耳過量使用之烷化劑，較佳為三烷基鋁，繼而以相對金屬 M^v 為化學計量之量左右或稍微過量反應強路易士酸，例如，參(五氟苯基)硼；

(m₃) 藉由接觸及反應具有前式(X)或較佳為(XI)之金屬錯合物，及 10/1 至 1000/1，較佳為 100/1 至 500/1 之莫耳過量之下式代表之三烷基鋁或烷鹵鋁：



其中：R⁹ 為線形或分支 C₁-C₈ 烷基，或其混合物之一，

X 為鹵素，較佳為氯或溴，及 "m" 為範圍為 1 至 3(含)之十進位數字；

繼而以 B 或 Al 與金屬錯合物中原子 M^v 之比例在 0.1 至 15，較佳為 1 至 6 之範圍內之量，將至少一種上述型式之離子性化合物加入如此得到之組成物。

五、發明說明(20)

依照本發明可藉由與金屬錯合物之反應製造離子性催化系統之離子化離子性化合物或多成分反應系統，敘述於以下專利公告，其內容在此併入作為參考：

- 歐洲專利申請案公告號碼：EP-A 277,003、EP-A 277,004、EP-A 522,581、EP-A 495,375、EP-A 520,732、EP-A 478,913、EP-A 468,651、EP-A 427,697、EP-A 421,659、EP-A 418,044；
- 國際專利申請案公告號碼：WO 92/00333、WO 92/05208、WO 91/09882；
- 美國專利 6,064,802、2,827,446、5,066,739。

適合依照本發明離子性催化性系統之製備之錯合物-共觸媒組合之非限制實例在以下略示於表(I)，其參考由其組合可得到代表性先質。依照所示之方法，如果需要，任何欄之任何化合物可組合其他欄之任何化合物。

五、發明說明(21)

表(I)：依照本發明之離子性觸媒之製備

方法	具有式(XI)之金屬錯合物	共觸媒(ii)
(m ₁)	(THAZ) ₂ ZrMe ₂	
	(THAZ) ₂ TiMe ₂	
	(DHBI) ₂ ZrMe ₂	[Ph ₃ C] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻
	(DHBI) ₂ HfH ₂	
	(DHBI) CpZrMe ₂	[Bu ₃ NH] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻
	(THAZ) ₂ TiPr ⁱ ₂	
	(DHBI) ₂ ZrH ₂	[PhNMe ₂ H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻
	(DHBI) ₂ TiBz ₂	
(m ₃)	(7,9-Me ₂ -DHBI) ₂ ZrCl ₂	
	(DHBI) ₂ TiBr ₂	
	(THAZ) ₂ ZrCl ₂	[Ph ₃ C] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻
	(DHBI) ₂ Zr(NMe ₂) ₂	
	(DHBI) ₂ ZrCl ₂ AlEt ₃	
	(DHBI) ₂ HfCl ₂	[PhNMe ₂ H] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻
	(DHBI) ₂ TiCl ₂ AlBu ⁱ ₃	
	(DHBI)(Ind)ZrCl ₂	[Bu ₃ NH] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻
	(THAZ) ₂ HfCl ₂	
	(THAZ) ₂ Ti(NMe ₂) ₂	

簡寫：Me=甲基，Et=乙基，Bu=正丁基，Buⁱ=異丁基，
 Ph=苯基，Bz=苄基，Prⁱ=異丙基，Cp=環戊二烯基，Ind=茛基，
 DHBI=4,5-二氫-苯并[d]茛基 7,9-Me₂-DHBI=7,9-二
 甲基-4,5-二氫-苯并[d]茛基，THAZ=4,5,6-三氫苯并[e]環
 庚烯基。

五、發明說明(22)

包括二或更多種具有式(X)或(XI)之錯合物彼此混合之觸媒亦包括於本發明之範圍內。在希望較寬之如此產生之聚烯烴分子量分布時，基於具有不同催化活性之錯合物之混合物之本發明觸媒可有利地用於聚合。

在本發明之特佳具體實施例中，該觸媒之金屬錯合物成分(i)包括選自前式(XI)代表之錯合物，特別是具有氧化狀態+4之金屬 M^q ，或這些錯合物之混合物。

依照本發明之另一種狀態，爲了製造用於烯烴聚合之觸媒形成之固體成分，以上錯合物亦可支撐在惰性固體上，其較佳爲包括 Si 及/或 Al 之氧化物，例如，氧化矽、氧化鋁、或氧化矽-鋁酸鹽。爲了支撐該觸媒，可使用已知之支撐技術，其通常包括載體、及本發明觸媒之成分(i)與(ii)之一或兩者在適合之惰性液體介質中接觸，其視情況地藉由加熱至超過 200°C 之溫度活化。爲了本發明之目的，支撐兩種成分並非必要的，因爲僅具有式(X)或較佳爲(XI)之錯合物，或以上定義之 B、Al、Ga、或 Sn 之有機化合物，亦可存在於載體之表面上。在後者之情形，繼而在形成對聚合爲活性之觸媒時，使不存在於表面上之成分接觸支撐成分。

亦包括於本發明之範圍爲錯合物，及基於此之催化系統，其已藉後者之功能及固體與包括於以上式(X)或較佳爲(XI)之金屬錯合物間共價鍵之形成而支撐在固體上。

形成依照本發明之支撐觸媒之特定方法包括在觸媒存在下預聚合相當小比例之單體或單體混合物，以將其包括於

五、發明說明(23)

固體微顆粒中，其然後進料至實際反應器本身以在額外 α -烯烴存在下完成方法。如此提供最後得到之聚合顆粒之形態與尺寸之較佳控制。

一或更多種其他之添加物或成分可視情況地加入依照本發明之觸媒，及兩種成分(i)或(ii)，以得到適合滿足特定需求之催化系統。如此得到之催化系統應視為包括於本發明之範圍。可包括於本發明觸媒之製備及/或形成之添加物或成分為惰性溶劑，例如，脂族及/或芳族烴、脂族與芳族醚，弱配位添加物(路易士鹼)，例如，選自不可聚合烴、醚、三級胺與醇，鹵化劑，如鹵化矽、鹵化烴，其較佳為氯化等，及再度通常用於乙烯與 α -烯烴之(共)聚合之金屬錯合物型傳統同系觸媒之製備技藝之其他所有可能成分。

成分(i)或(ii)彼此接觸而形成本發明觸媒，其較佳為在範圍為室溫至 60°C 之溫度，及 10 秒至 1 小時，更佳為 30 秒至 10 分鐘之時間。

依照本發明之觸媒可以優良之結果用於 α -烯烴之實質上所有已知(共)聚合方法，連續或分批，一或多步驟，例如，在低(0.1-1.0MPa)、中(1.0-10Pa)或高(10-150MPa)壓，在範圍為 20°C 至 240°C 之溫度之方法，視情況地在惰性稀釋劑存在下。氫可方便地作為分子量調節劑。

本發明之另一個目的因此有關 α -烯烴之(共)聚合方法，其包括在至少一種依照本發明觸媒存在下，在適合之壓力及溫度條件下，聚合該 α -烯烴，或共聚合一或更多種該

五、發明說明(24)

α -烯烴，如上所述。

這些方法可在溶液或懸浮液中進行，其通常包括具有 3 至 8 個碳原子之脂族或環脂族飽和烴，但是其亦可包括單體，例如，在乙烯與丙烯於液態丙烯之已知共聚合方法。引入聚合混合物之觸媒量較佳為選擇使得過渡金屬 M^V 或 M^q 之濃度範圍為 10^{-5} 至 10^{-8} 莫耳/公升。

或者，聚合可在氣相進行，例如，在流體化床反應器，其通常在範圍為 0.5 至 5 MPa 之壓力及 50 至 150°C 之溫度。

可依照本發明聚合或共聚合之 α -烯烴通常為在所謂之 α 或第一位置具有至少一個 $>C=CH_2$ 雙鍵之所有烯烴不飽和烴。該 α -烯烴包括乙烯及其高碳同系產物，其較佳為具有 3 至 15 個碳原子，例如，丙烯、1-丁烯、丁二烯、1-己烯、1-辛烯、1,4-己二烯、與苯乙烯。具有包括於伸展環之雙鍵之特定非第一烯烴，例如，二環戊二烯類，在本發明觸媒存在下可同樣地(共)聚合。

依照本發明之特定狀態，用於 α -烯烴之(共)聚合之觸媒藉由接觸成分(i)或(ii)而分別地製備(預先形成)，繼而引入聚合環境中。觸媒可首先裝入聚合反應器中，繼而含被聚合之烯烴或烯烴混合物之試劑混合物，或可將觸媒裝入已含試劑混合物之反應器中，或最後將試劑混合物及觸媒同時進料至反應器中。

依照本發明之另一種狀態，“原地”形成觸媒，例如，藉由將成分(i)或(ii)分別地引入含經選擇烯烴單體之聚合反應器中。

五、發明說明(25)

依照本發明之觸媒可以優良之結果用於乙烯之聚合而產生線形聚乙烯，及乙烯與丙烯或較佳為具有 4 至 10 個碳原子之高碳 α -烯烴之共聚合，而產生視特定聚合條件及 α -烯烴之量與結構而具有不同特徵之共聚物。例如，可得到具有範圍為 0.880 至 0.940 之密度，及範圍為 10,000 至 2,000,000 之分子量之線形聚乙烯。在低或中密度線形聚乙烯(以簡稱 ULDPE、VLDPE 及 LLDPE 而已知)之製備中，較佳地作為共單體之 α -烯烴為 1-丁烯、1-己烯與 1-辛烯。

本發明之觸媒亦可方便地用於乙烯與丙烯之共聚合方法，而產生可藉過氧化物硬化且相當抗老化及降解之飽和彈性共聚物，或乙烯、丙烯與具有 5 至 20 個碳原子之非共軛二烯之三聚合，而得到 EPDM 型可硬化橡膠。在這些後者方法之情形，已發現本發明之觸媒在聚合條件下可製造具有特高二烯含量及平均分子量之聚合物。

在 EPDM 之製備之情形，可用於該三聚物製備之二烯較佳為選自：

- 線形鏈二烯，如 1,4-己二烯與 1,6-辛二烯；
- 分支二烯，如 5-甲基-1,4-己二烯；3,7-二甲基-1,6-辛二烯；3,7-二甲基-1,7-辛二烯；
- 具有單環之二烯，如 1,4-環己二烯；1,5-環辛二烯；1,5-環十二碳二烯；
- 具有橋接縮合環之二烯，如二環戊二烯；雙環[2.2.1]庚-2,5-二烯；烯基、亞烯基、環烯基、與環亞烯基原冰片烯

五、發明說明(26)

，如 5-亞甲基-2-原冰片烯；5-亞乙烯基-2-原冰片烯(ENB)
、5-丙烯基-2-原冰片烯。

一般用於製備這些共聚物之非共軛二烯中，在伸展環中含至少一個雙鍵之二烯較佳，甚至更佳為 5-亞乙烯基-2-原冰片烯(ENB)，及 1,4-己二烯與 1,6-辛二烯。

在 EPDM 三聚物之情形，二烯單體之量不超過 15 重量%為方便的，而且較佳為 2 至 20 重量%。另一方面，丙烯含量範圍為 20 至 50 重量%。

本發明之觸媒亦可用於依照已知技術之 α -烯烴之同元-及共-聚合方法，而以優良之產率產生非規、順聯或間規聚合物，其視具有式(XI)之金屬錯合物之結構及幾何而定。適合此目的之 α -烯烴為具有 3 至 20 個碳原子者，其視情況地亦包括鹵素或芳族核，例如，丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-癸烯、與苯乙烯。

本發明更藉以下實例敘述，然而，其純粹為描述性目的而提供，而且不限制本發明本身之全部範圍。

實例

用於實例之分析技術及特徵化方法列於以下且簡單地敘述。

以下實例中提及之藉 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜術之特徵化在 Bruker MSL-300 型之核磁共振光譜儀進行。

產物及有機中間物藉氣相層析術/質譜術(GC-mass)之特徵化以 Finnigan TSQ700 儀器進行。

烯烴聚合物分子量以測量藉凝膠穿透層析術(GPC)進行

五、發明說明(27)

。樣品之分析以 WATERS 150-CA 層析儀使用 Waters 差式反射計作為偵檢器，在 135°C 在 1,2,4-三氯苯(以 Santonox 安定)進行。

層析分離以一組 μ -Styragel HT 管柱(Waters)建立 1 毫升/分鐘之溶析液流速而得到，其中 3 個各具有 10^3 、 10^4 、 10^5 Å 之孔尺寸，及 2 個具有 10^6 Å 之孔尺寸。

藉 Maxima820 軟體 3.30 版(Millipore)得到數據及處理；對於校正，以選擇具有 6,500,000-2,000 範圍內分子量之苯乙烯標準品之通用校正，進行數量(M_n)及重量(M_w)平均分子量計算。

衍生自丙烯及聚合物中可能二烯之單位含量之測定藉 IR 進行(依照申請人之方法)，其在具有 0.2 毫米厚度之膜形式相同聚合物上使用 ETIR Perkin-Elmer 光譜儀 1760 型進行。各測量丙烯在 4390 公分^{-1} 及 EMB 在 1688 公分^{-1} 之特徵峰相對在 2455 公分^{-1} 之峰之強度，及使用標準校正曲線測定量。

聚合物之熔化流動指數(MFI)依照法規 ASTM D-1238 D 測定。

在實例之製備中，使用下列之商業試劑：

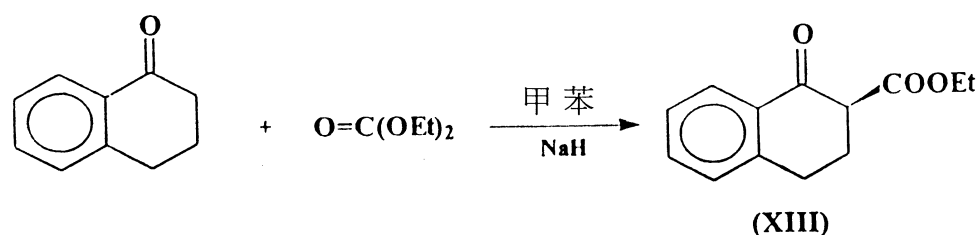
五、發明說明(28)

α -四氫萘酮	ALDRICH
α -苯并環庚酮	ALDRICH
5,7-二甲基-1-四氫萘酮	ALDRICH
碳酸二乙酯	CARLO ERBA
炔丙氯	FLUKA
於二乙醚之 1.6M 甲基鋰(LiMe)	ALDRICH
於庚烷之 2.5M 丁基鋰(LiBu)	ALDRICH
四氯化鋇(ZrCl ₄)	FLUKA
甲基鋁喹烷(MAO)(Eurecene5100 10T, WTTCO	
10 重量%/體積之 Al 於甲苯)	

使用且以上未示之試劑及/或溶劑為實驗室及工業規模常用者，而且完全易由此領域專長之商業操作者發現。

實例 1：貳(4,5-二氫苯并[d]茚基)-鋇二氯化物(XVIII)之合成

1a)1-氧-2-乙氧基羰基-1,2,3,4-四氫萘(XIII)之合成



將 2.5 公升之商業甲苯及 22 克之 NaH(0.96 莫耳)裝入 3 公升 3 頸玻璃燒瓶中，其裝有機械攪拌器及冷卻器，懸浮液在室溫保持在攪拌下 2 小時，然後加入 115 毫升之碳酸二乙酯(0.94 莫耳)。然後將混合物加熱至 80-90℃，而且在約 3 小時藉滴液漏斗加入 38 毫升稀釋於 80 毫升之甲苯

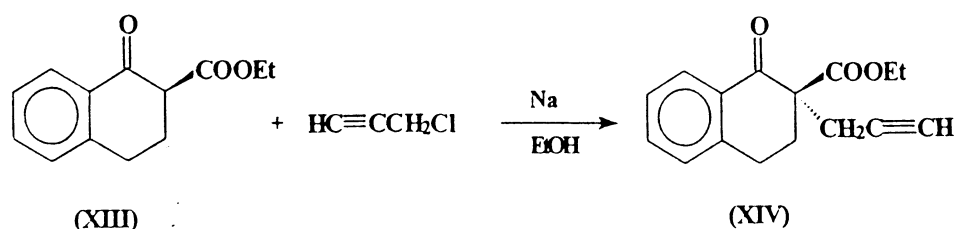
五、發明說明(29)

之 α -四氫萘酮(0.28 莫耳)。反應混合物維持在 90°C ，而且在爲此目的而移除之樣品藉薄層層析術(T.L.C.)定期地控制動向。在約 24 小時後，觀察到 α -四氫萘酮完全消失。

將反應混合物小心地倒入約 1 公斤之冰中，其含 50 毫升之冰醋酸。相分離且水相以乙醚重複地萃取，有機萃取物繼而以具有飽和 NaHCO_3 之水清洗，然後以水清洗直到爲中性。在以 Na_2SO_4 脫水後之有機相在低壓蒸發直到得到 53 克之紅色油狀殘渣，其在 20 公分之 *vigreux* 管柱藉蒸餾純化。得到 42.65 克(密度=1.5 克/立方公分)之具有上圖中式(XIII)之所需 1-氧-2-乙氧基羰基-1,2,3,4-四氫萘。NMR 光譜顯示產物以 55/45 比例之酮及烯醇形式存在於溶液中。

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 12.48 (s, 0.45H 烯醇); 7.81-7.14 (m, 4H); 4.24 (dq, 2H); 3.59 (dd, 0.55H 酮); 3.1-2.2 (m, 4H); 1.31 (dt, 3H)。

1b) 1-氧-2-丙-2-炔基-2-乙氧基羰基-1,2,3,4-四氫萘(XIV)之合成



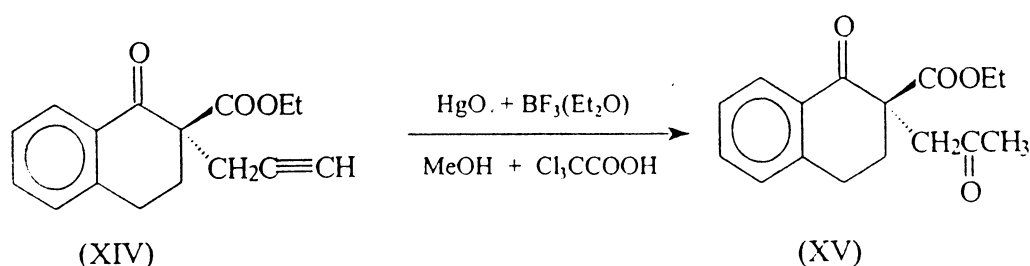
將 4.1 克(0.178 莫耳)之金屬裝入 1 公升燒瓶中，而且加入 500 毫升之無水乙醇。在金屬鈉完全溶解後，加入 42 克(0.175 莫耳)如上所述得到之 1-氧-2-乙氧基羰基-1,2,3,4-

五、發明說明(30)

-四氫萘(XIII)。立即形成淺黃色乳狀固體。將混合物加熱至溶劑之回流溫度，然後在約 2 小時藉滴液漏斗加入 42 毫升(0.4 莫耳)之以 30% 甲苯稀釋之炔丙氯。在加成結束時，混合物在回流溫度保持約 3 小時，然後冷卻至室溫且保持在攪拌下過夜。在此相中，黃色乳狀固體隨無色結晶固體之形成而逐漸消失。藉低壓蒸發去除約 400 毫升之 EtOH，混合物繼而以水與冰水解，及以多份乙醚萃取。組合醚萃取液，以水清洗直到為中性及以無水 Na_2SO_4 乾燥。溶劑然後在低壓蒸發且得到 45 克之油狀紅棕色殘渣，其包括 70 重量%之所需產物(XIV)(GC 分析，產率 70%)。

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 7.4-7.1 (m, 4H); 4.14 (q, 2H); 3.2-2.95 (m, 2H); 2.88 (d, 2H); 2.7-2.3 (m, 2H); 2.00 (t, 1H); 1.53 (t, 3H)。

1c) 1-氧-2-(2-氧丙基)-2-乙氧基羰基-1,2,3,4-四氫萘(XV)之合成



將以下產物依序裝入 500 毫升玻璃燒瓶中：200 毫升之甲醇、0.32 克(1.5 毫升)之氧化汞、1.4 毫升(11 毫莫耳)之三氟化硼醚化物、及 0.07 克(0.4 毫莫耳)之三氯乙酸。

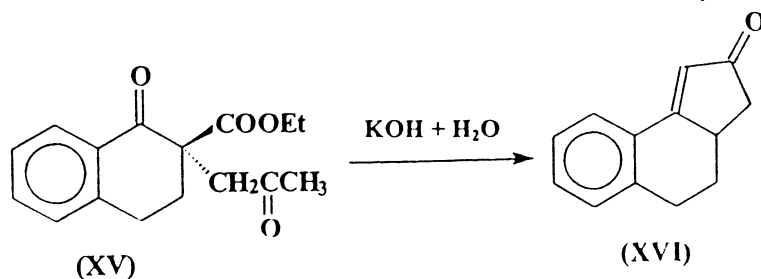
將 45 克(0.123 莫耳)如先前步驟(b)所述而得到，溶於 50 毫升之甲醇之具有式(XIV)之化合物加入如此得到之懸

五、發明說明(31)

浮液。反應混合物然後在室溫保持在攪拌下 18 小時，繼而以水水解且以多份乙醚萃取。組合醚萃取液，以 Na_2SO_4 脫水及藉低壓蒸發而濃縮，最後得到含 43.5 克之具有式(XV)之所需產物之油狀紅色殘渣(GC 分析為 65%純度，產率 86%)。分析顯示由於使用甲醇作為溶劑之轉酯化，存在衍生自產物(XV)之乙酯(45%)及甲酯(55%)。產物並未另外純化。

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 7.4-7.1 (m, 4H); 4.14 (q, 0.45x2H, ethyl ester); 3.67 (s, 0.55x3H, 甲酯); 3.2-2.3 (m, 6H); 2.22 (s, 3H); 1.29 (t, 0.45x3H, 乙酯)

1d)3,3a,4,5-四氫環戊[a]萘-2-酮(XVI)之合成



將 500 毫升之水及 40 克之 KOH 裝入 1 公升玻璃燒瓶中，其含 43 克之如上所述得到之 65%純度 2-乙氧基羰基-2-(2-氧丙基)- α 1-四氫萘(XV)。然後將混合物加熱至回流溫度 10 小時，藉 TLC 追蹤反應動向。

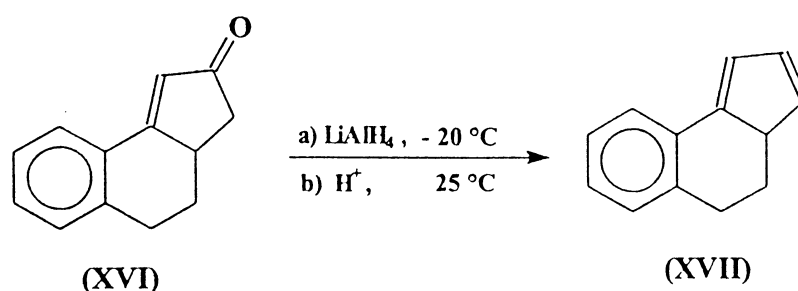
將水性懸浮液冷卻至室溫且以多份乙醚萃取，組合有機部份繼而以具有飽和 NH_4Cl 之水清洗，然後以水清洗直到為中性且以無水 Na_2SO_4 乾燥。溶劑在真空下去除且得到 26.5 克之油狀紅色殘渣，其含 65%(GC 分析)之產物(XVII)

五、發明說明(32)

(產率 93%)，其藉急驟層析術使用己烷/乙酸乙酯之 70/30 (體積比)混合物作為溶析液及 SiO_2 (Merck)32-60Å 作為固定相而純化。在此操作結束時，回收 9.4 克(51 毫莫耳)之具有式(XVII)之所需純產物。

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 7.65 (d, 1H); 7.4-7.2 (m, 3H); 6.38 (d, 1H); 3.1-2.9 (m, 3H); 2.84-2.72 (dd, 1H); 2.35-2.26 (m, 1H); 2.25-2.14 (dd, 1H); 1.77-1.55 (m, 1H)。

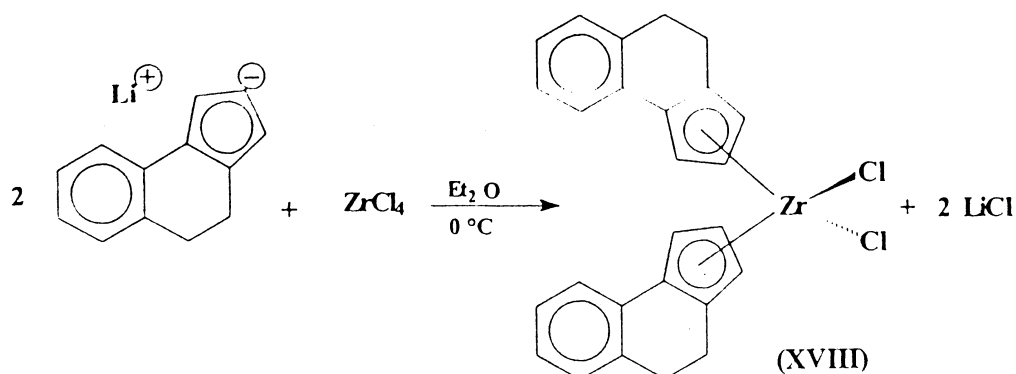
1e) 3a,4,5-三氫環戊[a]萘-(XVII)之合成



將 3.5 克(92 毫莫耳)之 LiAlH_4 與 250 毫升之乙醚裝入 500 毫升燒瓶中。在 -20°C 在約 1 小時之期間，藉滴液漏斗將 50 毫升含 4.0 克(21.5 毫莫耳)之具有式(XVI)產物之乙醚溶液加入如此形成之懸浮液。在加成結束時，溫度升至 25°C 且混合物保持在攪拌下 2 小時，得到黃色混合物。將此反應混合物小心地倒入水與冰中，然後以 HCl 酸化，以多份乙醚萃取，有機相以無水 Na_2SO_4 乾燥，最後溶劑在低壓蒸發，得到 2.9 克之所需純產物(VXII)如淺黃色粒狀固體(產率 80%)。

1f) 貳(4,5-二氫環戊[a]萘基)鋁二氯化物(XVIII)之合成

五、發明說明(33)



將 2.9 克(17.3 毫莫耳)依照先前步驟(e)得到之具有式(XVII)之環戊二烯基化合物及 200 毫升之己烷裝入 500 毫升燒瓶中。然後在約 30 分鐘藉滴液漏斗加入 16 毫升(25.6 毫莫耳)之 LiBu(於己烷 1.6M)。快速地形成黃色固體。混合物在室溫保持在攪拌下 18 小時，然後藉過濾回收固體，以三份 20 毫升之己烷清洗，及產物在低壓乾燥，如此得到具有式(XVII)之環戊二烯基化合物之鋰鹽(產率 24%)。

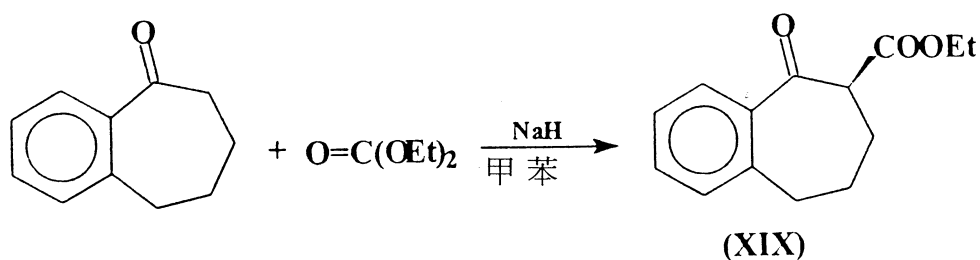
將如此得到之鋰鹽及 100 毫升之乙醚裝入 250 毫升燒瓶中。得到懸浮液，其冷卻至 0°C 且加入 0.5 克(2.14 毫莫耳)之 ZrCl₄。反應混合物然後此相保持在攪拌下 4 小時；得到黃色且形成易於傾析之白色固體。然後將懸浮液過濾且以三份 10 毫升之乙醚清洗。醚溶液在室溫在真空下蒸發，以此方式殘留全黃色殘渣，由其得到錯合物(XVIII)，其由甲苯戊烷結晶而純化。

¹H NMR (CD₂Cl₂ δ, ppm 相對 TMS): 7.41 (d, 1H); 7.35-7.15 (m, 7H); 6.36 (t, 1H); 6.30 (dt, 2H); 6.05 (dd, 1H); 5.90 (dd, 1H); 5.77 (t, 1H); 3.10-2.95 (m, 3H); 2.90-2.60 (m, 9H)。

五、發明說明(34)

實例 2：貳(4,5,6-三氫苯并[e]環庚烯基)-鋅二氯化物
(XXIV)之合成

2a)5-氧-6-乙氧基羰基-6,7,8,9-四氫-5H-苯并環庚二烯(XIX)
之合成

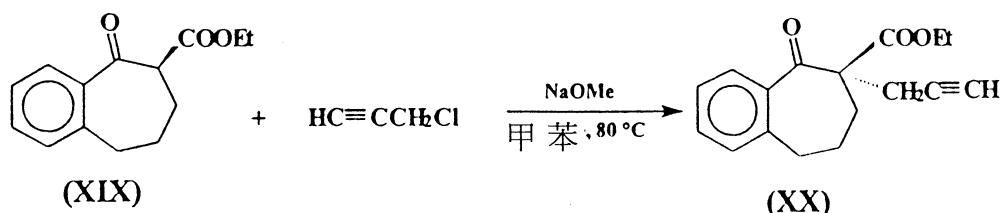


11.5 克之 NaH(0.48 莫耳)於 600 毫升之商業甲苯懸浮液於 1 公升玻璃燒瓶，其裝有氣泡冷卻器，及全部混合物在室溫攪拌下維持 2 小時。然後加入 63 毫升之碳酸二乙酯(0.52 莫耳)，而且將混合物加熱至 90℃，然後在約 3 小時藉滴液漏斗加入 25 克溶於 50 毫升之甲苯之 α -苯并環庚酮(0.156 莫耳)。藉 T.L.C.控制反應動向，及在 90℃ 約 4 小時後，觀察到 α -苯并環酮完全消失。將反應混合物小心地倒入約 2 公斤之冰中，其含 50 毫升之冰醋酸。相分離且水相以乙醚重複地萃取，繼而組合有機萃取物且以具有飽和 NaHCO₃ 之水清洗，然後以水清洗直到為中性。有機相以 Na₂SO₄ 脫水且溶劑在低壓完全去除。得到 33.2 克之黃色油，其以 90%純度包括具有上圖中式(XIX)之所需酮酯。¹H-NMR 光譜顯示產物(XIX)以 25 至 75%之比例以酮及烯醇形式存在於溶液中。

五、發明說明(35)

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 12.70 (s, 0.75H 烯醇); 7.7-7.1 (m, 4H); 4.28 (dq, 2H); 3.78 (dd, 0.25H 酮); 2.93 (m, 2x0.25H 酮); 2.63 (t, 2x0.75H 烯醇); 2.3-1.8 (m, 4H); 1.34 (t, 3x0.75H 烯醇); 1.25 (t, 3x0.25H 酮).

2b) 5-氧-6-乙氧基羰基-6-丙-2-炔基-6,7,8,9-四氫-5H-苯并環庚二烯(XX)之合成

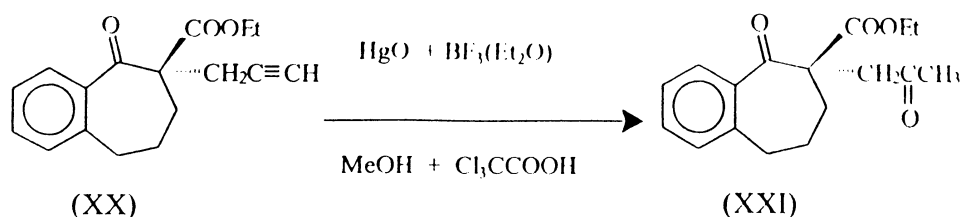


將 4.5 克之金屬鈉及 100 毫升之無水甲醇裝入 500 毫升燒瓶中。混合物保持在攪拌下直到鈉完全溶解，然後將溶劑蒸發且得到之固體更乾燥以去除大部份存在之甲醇。

如此得到之無色固體分散於 200 毫升之甲苯，加入酮酯 (XIX)，然後將懸浮液加熱至 80°C ，而且在約 1 小時藉滴液漏斗加入 31 毫升 (0.295 毫莫耳) 之炔丙氯於甲苯之 70% 溶液。24 小時後，反應混合物之 G.C. 分析顯示所有之酮酯 (XIX) 已轉化。反應混合物然後以水與冰水解，及以多份乙醚萃取。組合醚萃取液，繼而以水清洗及以無水 Na_2SO_4 乾燥。溶劑然後在低壓去除且如此得到 38.5 克之紅棕色油，其中存在約 35% 之具有式 (XX) 之所需產物，如基於 GC-mass 分析所測定。

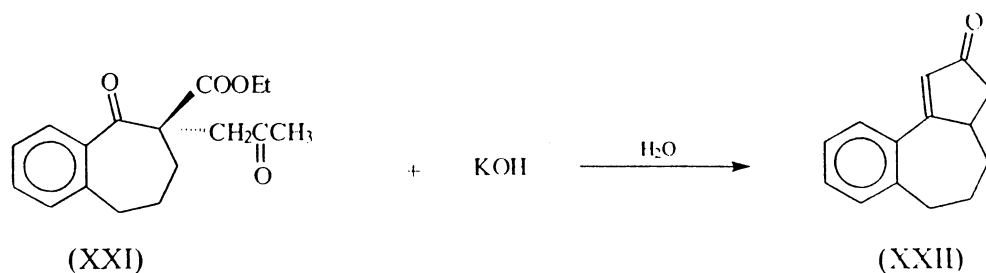
2c) 5-氧-6-乙氧基羰基-6-(-2-氧丙基)-6,7,8,9-四氫-5H-苯并環庚二烯(XXI)之合成

五、發明說明(36)



在室溫將以下產物依序裝入 500 毫升玻璃燒瓶中：200 毫升之甲醇、1.2 克(5.6 毫升)之氧化汞 HgO、1.5 毫升(11.8 毫莫耳)之三氟化硼醚化物、及 0.07 克(0.4 毫莫耳)之三氯乙酸、及 38.5 克如上所述得到之具有式(XX)之不純產物(35%)。如此形成之暗色懸浮液藉由加熱至 50°C 4 小時而反應。結束時，甲醇在低壓去除且將水加入殘渣形成懸浮液，其以多份乙醚萃取。將其組合，以水清洗直到為中性及以 Na₂SO₄ 脫水。將醚溶液乾燥得到 38 克之紅棕色油，其含約 35%之所需產物(XXI)。

2d)3,4,5,6-四氫-3H-苯并[e]環庚烯-2-酮(XXII)之合成



55 克(0.98 莫耳)之氫氧化鉀在 500 毫升燒瓶中溶於 300 毫升之水中，及加入 38 克如上所述得到之化合物(XXI)。形成懸浮液，其加熱至回流溫度 12 小時，反應以 G.C.追蹤。

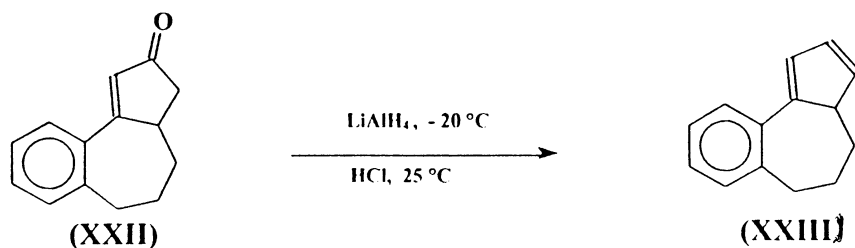
反應結束時，將懸浮液冷卻至室溫且以多份乙醚萃取。

五、發明說明(37)

繼而以具有飽和 NH_4Cl 之水清洗醚萃取液，繼而以水清洗直到為中性，然後以無水 Na_2SO_4 乾燥。溶劑在低壓蒸發後，得到 13 克之油狀紅色液體，其藉急驟層析術在管柱使用己烷/乙酸乙酯之 70/30(體積比)混合物作為溶析液及 SiO_2 (Merck)32-60 作為固定相而純化。結束時得到 2.2 克之所需純產物(XXII)。

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 7.4-7.1 (m, 4H); 6.20 (d, 1H); 3.2-2.6 (m, 4H); 2.4-1.2 (m, 5H) .

2e) 3a,4,5,6-四氫苯并[e]環庚烯(XXIII)之合成

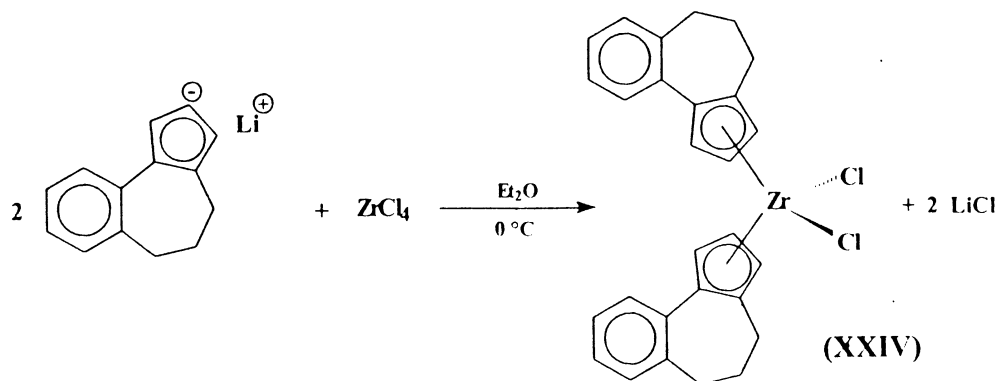


經約 1 小時之期間將 2.2 克如上所述製備之化合物(XXII)於 20 毫升之乙醚之溶液裝入冷卻至 -20°C 之 250 毫升燒瓶中，其含 2.1 克(55 毫莫耳)之 LiAlH_4 與 100 毫升之乙醚。形成淺黃色懸浮液，其在室溫保持在攪拌下又 2 小時。反應結束時，將懸浮液小心地倒入水與冰中，然後以 HCl 酸化，以四份 50 毫升之乙醚萃取。有機相以過量對甲苯磺酸處理且在 4°C 維持 18 小時。然後以具有飽和 NaHCO_3 之水水解及清洗直到為中性。在以 Na_2SO_4 乾燥及在真空下去除溶劑後，得到 1.1 克紅色形式之所需產物(XXIII)。

2f) 貳(4,5,6-三氫苯并[e]環庚烯基)-鉛二氯化物(XXIV)之合

五、發明說明(38)

成



1.1 克(6 毫莫耳)如上所述得到之產物(XXIII)在 100 毫升燒瓶中溶於乙醚，並且在冷卻至 -20°C 後，經約 30 分鐘加入 10 毫升之 1.6M 丁基鋰於己烷(16 毫莫耳)。混合物升至室溫且保持在攪拌下反應又 4 小時。形成淺黃色固體，其藉過濾回收，以 10 毫升之己烷清洗 3 次，及真空乾燥。

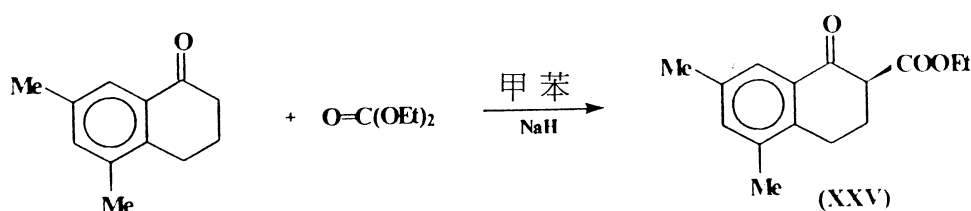
如此得到 0.94 克之化合物(XXIII)之鋰鹽(產率 83%)，將其裝入含 100 毫升之乙醚之 250 毫升燒瓶中。將如此得到之懸浮液冷卻至 0°C ，加入 0.52 克之 ZrCl_4 ，而且混合物保持在攪拌下 4 小時。反應混合物升至室溫，過濾且以 10 毫升之乙醚清洗 3 次。將醚蒸發後，得到橘色油狀殘渣，其在加熱下以甲苯/己烷之混合物(1/1 體積比)處理。紅色不溶部份在加熱下藉過濾去除，並且在冷卻烴溶液時形成黃橘色固體，其藉過濾回收，以己烷(10 毫升)清洗及真空乾燥。如此得到 0.21 克之所需鋅錯合物(XXIV)。

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 7.4-7.0 (m, 8H); 6.63 (t, 1H); 6.60 (t, 1H); 6.21 (m, 4H); 3.1-2.9 (m, 2H); 2.8-2.4 (m, 6H); 2.3-1.9 (m, 4H).

五、發明說明(39)

實例 3：貳(7,9-二甲基-4,5-二氫苯并[d]茛基)-鋁二氯化物(XXX)之合成

3a)5,7-二甲基-1-氧-2-乙氧基羰基-1,2,3,4-四氫萘(XXV)之合成



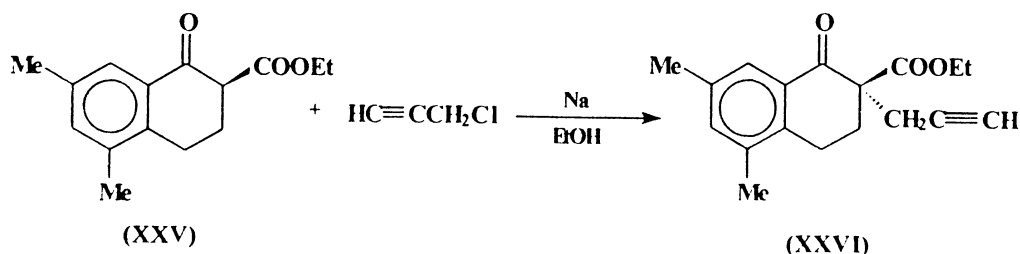
12.2 克(0.53 莫耳)之氫化鈉於 1 公升之甲苯之懸浮液在室溫在 2 公升燒瓶中維持在攪拌下 2 小時，然後加入 85 毫升(0.69 莫耳)之碳酸二乙酯。將混合物加熱至 90℃ 且在約 2 小時加入 25 克溶於 150 毫升之甲苯之 5,7-二甲基-1-四氫萘(0.14 莫耳)。反應混合物保持在 90℃ 在攪拌下又 8 小時直到試劑消失。結束時，反應混合物藉由將其倒入含 50 毫升之冰醋酸之冰水中而水解。相分離且以乙醚重複地萃取，全部有機相以具有飽和 NaHCO_3 之水清洗，然後以水清洗直到為中性，最後以無水 Na_2SO_4 乾燥。在低壓去除溶劑時，得到 33 克之紅油形式之所需純酮酯(XXV)(產率 96%)。NMR 光譜顯示產物以 55% 與 45% 比例之酮及烯醇形式存在於溶液中。

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 12.50 (s, 0.45H); 7.71 (s, 0.55H); 7.49 (s, 0.45H); 7.17 (s, 0.55H); 7.01 (s, 0.45H); 4.25 (dq, 2H); 3.53 (dd, 0.55H); 3.1-2.2 (m, 4H); 2.30 (s, 3H); 2.24 (s, 3H); 1.34 (t, 0.45x3H); 1.28 (t, 0.55x3H).

五、發明說明(40)

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 194.38; 173.46; 170.96; 166.18; 136.77; 136.96; 136.63; 136.08; 135.44; 134.01; 132.66; 130.64; 129.81; 128.93; 97.07; 61.79; 61.11; 54.73; 26.43; 25.11; 24.23; 21.64; 21.47; 21.04; 19.89; 19.84; 15.04; 14.87.

3b) 5,7-1-氧-2-乙氧基羰基-2-(丙-2-炔基)-1,2,3,4-四氫萘 (XXVI) 之合成



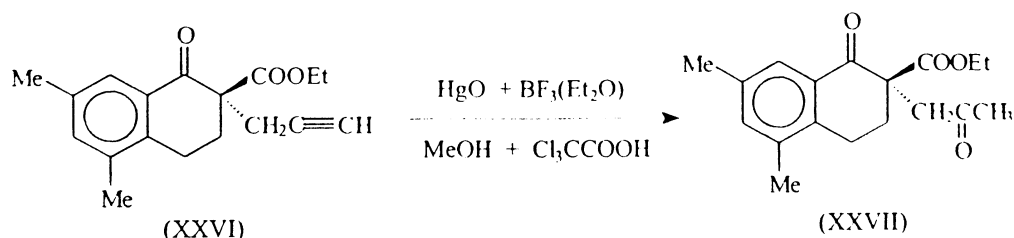
將 5.0 克 (0.217 莫耳) 之金屬鈉及 500 毫升之無水乙醇裝入 1 公升燒瓶中，而且保持攪拌直到鈉完全溶解；然後經 1 小時期間藉過濾漏斗加入 30 毫升之溶於 70 毫升之甲苯之炔丙氯 (0.285 莫耳) 及 20 毫升之 EtOH。如此得到之懸浮液在回流溫度維持在攪拌下又 8 小時，然後冷卻至室溫，藉由加入水而水解及以多份乙醚萃取。有機相以水重複地清洗直到為中性，而且以無水 Na_2SO_4 乾燥。溶劑繼而在真空下蒸發，如此得到 25 克之紅油，其在以後之

^1H NMR 分析證明為所需產物 (XXVI) (產率 65%)。

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 7.72 (s, 1H); 7.19 (s, 1H); 4.13 (dq, 2H); 3.1-2.6 (m, 2H); 2.86 (dd, 2H); 2.5-2.2 (m, 2H); 2.31 (s, 3H), 2.24 (s, 3H); 2.01 (t, 1H); 1.14 (t, 3H).

五、發明說明(41)

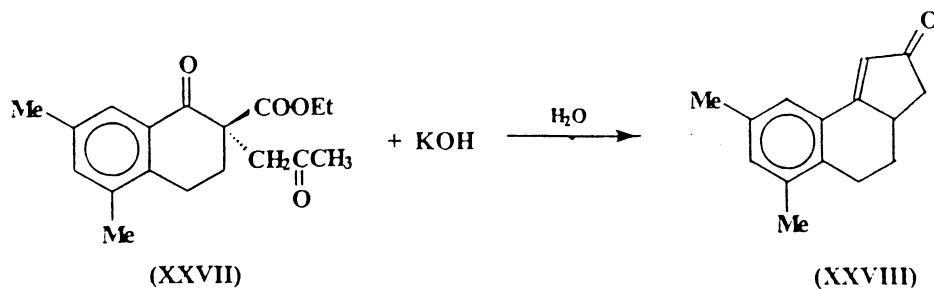
3c) 5,7-二甲基-1-氧-2-乙氧基羰基-2-(2-氧-丙基)-1,2,3,4-四氫萘(XXVII)之合成



將以下產物依序裝入 1 公升玻璃燒瓶中：1.5 克(7 毫莫耳)之 HgO 、2 毫升(15.7 毫莫耳)之三氟化硼醚化物($(\text{BF}_3)\text{Et}_2\text{O}$)、0.015 克(0.9 毫莫耳)之三氯乙酸、400 毫升之甲醇、及 20 克(0.07 毫升)如上所述得到之產物(XXVI)。將反應混合物加熱至 50°C 且在此溫度維持在攪拌下 5 小時。冷卻至室溫後，加入水以將混合物水解，其然後以多份乙醚萃取。由有機相得到 19.3 克之油狀液體，以 Na_2SO_4 脫水及在低壓去除溶劑後，其在特徵化後證明為具有式(XXVII)之所需產物(產率 96%)。

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 7.71 (s, 1H); 7.18 (s, 1H); 3.66 (s, 3H); 3.01 (s, 2H); 2.79 (m, 2H); 2.45 (m, 2H); 2.31 (s, 3H); 2.23 (s, 3H); 2.22 (s, 3H)。

3d) 6,8-二甲基-3,3a,4,5-四氫環戊[a]萘-2-酮(XXVIII)之合成



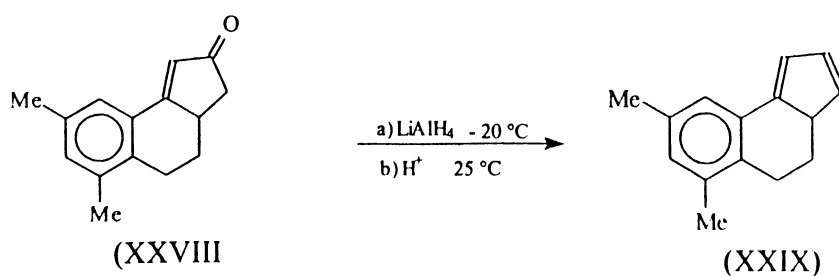
五、發明說明(42)

將以下產物依序裝入 500 毫升玻璃燒瓶中：250 毫升之水、30 克(0.53 莫耳)之氫氧化鉀、及 10 克(34.7 毫莫耳)如上所述得到之具有式(XXVII)之產物。然後將混合物加熱至回流溫度 50 小時，反應動向以 T.L.C. 控制。結束時，得到懸浮液，其冷卻至室溫且以多份乙醚萃取，全部有機相然後以具有飽和 NH_4Cl 之水清洗，繼而以水清洗直到為中性，最後以 Na_2SO_4 乾燥。在低壓去除溶劑後，得到 3.5 克之棕色半固體殘渣，其含約 70% 之具有式(XXVIII)之所需環戊酮產物(產率 33%)。然後藉急驟層析術使用己烷/乙酸乙酯之 70:30(體積比)混合物作為溶析液及 SiO_2 (Merck) 作為固定相而純產物。

^1H NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 7.31 (s, 1H); 7.08 (s, 1H); 6.35 (d, 1H); 3.1-2.6 (m, 4H); 2.4-2.1 (m, 2H); 2.32 (s, 3H); 2.24 (s, 3H); 1.8-1.5 (m, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , δ , ppm 相對 TMS): 208.87; 176.97; 137.75; 136.42; 135.48; 134.50; 130.55; 125.82; 123.96; 108.24; 107.23; 43.44; 40.09; 30.46; 27.47; 21.53; 20.13.

3e) 6,8-二甲基-3a,4,5-三氫環戊[a]萘(XXIX)之合成

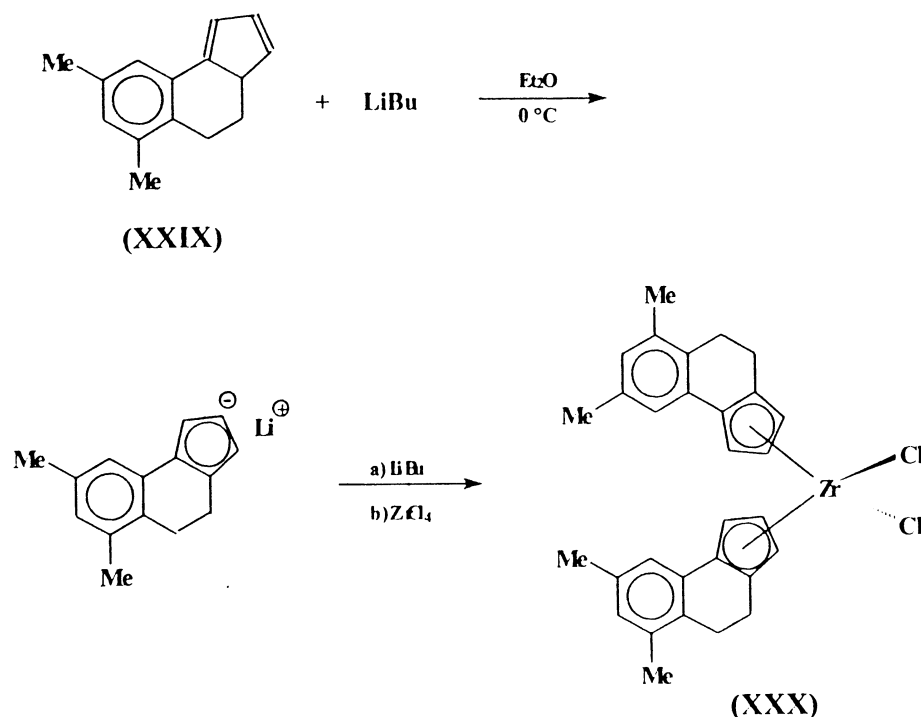


在 100 毫升燒瓶中將 1.2 克(31 毫莫耳)之 LiAlH_4 懸浮

五、發明說明(⁴³)

液在 50 毫升之二乙醚，在降至 -20°C 之溫度後，經約 30 分鐘之期間加入 1.6 克 (7.5 毫莫耳) 之如上所述得到之具有式 (XXX) 之化合物於 20 毫升之 Et_2O 之溶液。加成結束後，溫度升至 25°C 且混合物維持在攪拌下又 3 小時。反應混合物然後藉由將其小心地倒入水與冰中而水解，加入 5 毫升之濃 HCl 而酸化，以乙醚萃取，而且有機相以無水 Na_2SO_4 脫水。在真空下蒸發溶劑後，得到 1.4 克之淺棕色固體產物，其在特徵化後證明為幾乎純之具有式 (XXIX) 之經取代環戊二烯類產物。

3f) 貳 (7,9-二甲基-4,5-二氫苯并[d]茚基)-鋯二氯化物 (XXX) 之合成



將 75 毫升之乙醚及 1.4 克 (6.6 毫莫耳) 之如上所述得到之具有式 (XXIX) 之二烯裝入 250 毫升燒瓶中。在混合物

五、發明說明(⁴⁴)

冷卻至 0°C 後，藉針筒加入 10 毫升之 1.6M 丁基鋰於己烷之溶液(16 毫莫耳)，溫度緩慢地升至 25°C 且混合物維持在攪拌下 18 小時。然後在低壓去除溶劑且加入己烷(100 毫升)。藉過濾回收在此相形成之淺棕色固體，在濾器上以 3 份 20 毫升之己烷清洗且在真空下乾燥。如此得到 0.3 克之具有式(XXXIX)之產物之鋰鹽。

在 250 毫升燒瓶中將鋰鹽(1.48 毫莫耳)懸浮於 100 毫升之無水乙醚，而且在冷卻至 -20°C，加入 0.16 克(0.69 毫莫耳)之 $ZrCl_4$ 。溫度升至 25°C，然後混合物保持在攪拌下 4 小時。形成易於傾斜之淺色固體。將懸浮液過濾，然後將生成醚溶液乾燥且如此得到之固體由甲苯/戊烷再結晶。如此回收具有式(XXX)之所需金屬錯合物。

實例 4-14：MAO 作為共觸媒之乙烯之共聚合

實例 4 至 14 有關製備基於乙烯/丙烯/亞乙烯基原冰片烯(ENB)之 EP(D)M 型彈性聚合物之一系列共及三聚合試驗，其使用包括如上實例 1 與 2 所述得到之金屬錯合物之一、及甲基鋁萘烷(MAO)作為共觸媒之催化系統進行。各實例之指定聚合條件及得到之結果包括於表(II)，其連續地指示參考實例號碼，使用之金屬錯合物，使用之鋁量，MAO 中之鋁與金屬錯合物之鋁之原子比，聚合總壓，ENB(如果存在)之起初濃度，催化系統之活性如每小時每克金屬鋁之聚合物公斤數($Kg_{pol}/g_{Zr} \times h$)，聚合物中之 C_3 單聚單位與 ENB 之相對量重量比，重量平均分子量 M_w 及分子量分布 M_w/M_n 。

五、發明說明(45)

聚合在裝有磁性錨拖拉攪拌器及連接熱加換器以控制溫度之外部外套之 0.5 公升壓力反應器進行。反應器先藉由在 80°C 之溫度維持在真空下(0.1 巴斯卡)至少 2 小時而沖洗。

在 23°C 將 120 克之液體“聚合級”丙烯與 ENB 二烯(如果需要)以得到以下表(II)中對應欄所示莫耳濃度之量進料至反應器中。反應器然後升至 40°C 之溫度，及藉柱形管線將“聚合級”氣態乙烯進料直到達到總所需平衡壓力(2.0-2.7MPa)。在這些條件下，液相中之乙烯莫耳濃度範圍為 11 至 23%，視系統之總壓而定，其易於使用適當之液-氣表計算。

將 MAO 如於甲苯之 1.5M 溶液(A1)及所需量之以上金屬錯合物之一，其為具有通常範圍為 3×10^{-4} 至 1×10^{-3} M 濃度之甲苯溶液，維持在氮下裝入適合之有尾試管中。如此形成之觸媒濃度維持在室壓數分鐘然後在惰氣流下轉移至金屬容器，由其藉過壓之氮引入反應器。

聚反應在 40°C 進行，應小心地藉由連續地進料乙烯補償此時反應之部份而使總壓保持固定。在 15 分鐘後，中止乙烯進料且聚合藉由將殘餘單體快速脫氣而停止。在 1000Pa 之低壓以乙醇清洗及在 60°C 乾燥至少 8 小時以完全排除任何可能之殘餘單體後回收聚合物。將如此得到之固體稱重且如上所述計算觸媒活性。在乾燥及均化固體藉基於 IR 光譜術之已知技術測量各種 C_3 單聚單位與 ENB 之含量，及重量(M_w)與數量(M_n)平均分子量。結果示於表 II。

五、發明說明(46)

實例 號碼	錯合物 (式)	Zr (莫耳數×10 ^b)	Al/Zr (mol./mol.)	P 總共 (MPa)	ENB 起初 (莫耳%)	活性 (Kg _{pol} /g _{Zr} .xh)	C ₃ (聚合物) (重量%)	ENB(聚合物) (重量%)	M _w (×10 ⁻³)	M _w /M _n
4	(XVIII)	0.40	3950	2.5	---	3360	34.5	----	378	3.1
5	(XVIII)	0.53	3600	2.2	---	912	53.3	----	131	3.0
6	(XVIII)	0.66	2350	2.5	0.4	1299	45.9	3.5	105	2.9
7	(XVIII)	0.27	5850	2.5	---	4721	38.5	---	160	3.8
8	(XVIII)	1.06	2230	2.5	0.8	1120	38.4	3.7	166	2.5
9	(XVIII)	0.20	7900	2.7	---	10769	36.3	---	229	3.0
10	(XVIII)	1.33	2200	2.7	1.2	793	33.4	4.9	218	2.7
11	(XXIV)	0.31	4950	2.5	---	1560	31.0	---	148	2.7
12	(XXIV)	0.43	3580	2.7	---	1533	28.3	---	362	2.9
13	(XXIV)	1.55	1990	2.2	---	1191	37.3	---	243	3.1
14	(XXIV)	0.93	3310	2.4	---	1134	31.8	---	138	2.8

表 II：依照實例 4 至 14 之乙烯共-及三聚合

五、發明說明(47)

實例 15 至 19：

實例 15 至 19 有關乙烯與丙烯製備對應之 EPR 型彈性聚合物之共聚合試驗，其使用包括如上實例 1 所術得到之具有式(XVIII)金屬錯合物、烷基鋁、及適當之硼化合物作為共觸媒之催化系統進行(陽離子型催化系統)。各實例之指定聚合條件及得到之結果示於表 III，其連續地指示參考實例號碼，使用之鋁量，鋁與錯之原子比，聚合總壓，催化系統關於錯之活性，聚合物中之 C_3 單聚單位之相對量重量比，重量平均分子量 M_w 及分子量分布 M_w/M_n 。

催化系統之製備

將 $Al(iso-Bu)_3$ 如於甲苯之 0.4M 溶液及所需量之金屬錯合物(XVIII)，其為具有通常範圍為 3×10^{-4} 至 $1 \times 10^{-3} M$ 濃度之甲苯溶液，維持在氮下裝入適合之有尾試管中。如此形成之溶液在 $23^\circ C$ 維持在攪拌下 15 分鐘，然後加入具有通常範圍 5×10^{-4} 至 $1 \times 10^{-3} M$ 濃度之 $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$ 甲苯溶液，在數分鐘後在惰性氣流下將其轉移至金屬容器，由其藉過壓之氮引入反應器。

聚合反應

聚合在裝有磁性錨拖拉攪拌器及連接熱加換器以控制溫度之外部外套之 0.5 公升壓力反應器進行。反應器先藉由在 $80^\circ C$ 之溫度維持在真空下(0.1 巴斯卡)至少 2 小時而沖洗。

在 $23^\circ C$ 將 120 克之液體“聚合級”丙烯與得到 5×10^{-3} 莫耳/公升之鋁濃度之正確量 $Al(iso-Bu)_3$ 進料至反應器中。反應器然後升至 $40^\circ C$ 之溫度，及藉柱形管線將“聚合級”

五、發明說明(48)

氣態乙烯進料直到達到總所需平衡壓力(2.0-2.7MPa)。在這些條件下，液相中之乙烯莫耳濃度範圍為 11 至 23%，視系統之總壓而定，其易於使用適當之液-氣表計算。此時，催化系統藉過壓之氮由連接反應器之適合容器引入。聚合反應使用如前實例 4 至 14 之相同步驟及在相同條件下進行。結束時，將如此得到之聚合物稱重且計算觸媒活性如每小時每克金屬鋯之聚合物公斤數($\text{Kg}_{\text{pol}}/\text{g}_{\text{Zr}}\times\text{h}$)。在乾燥及均化固體藉基於 IR 光譜術之已知技術測量丙烯單位之含量，及重量(M_w)與數量(M_n)平均分子量。結果示於表(III)。

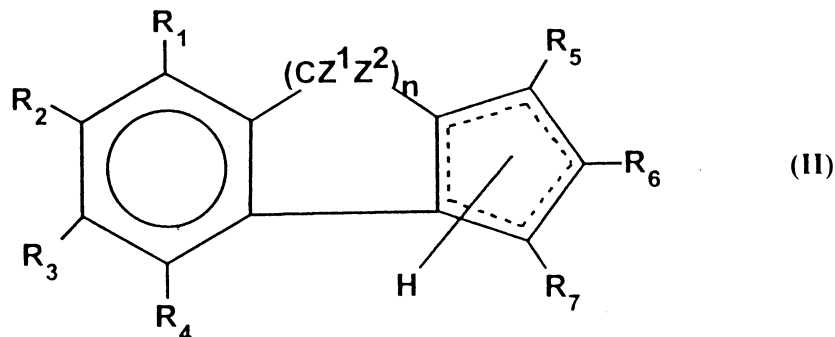
五、發明說明(49)

實例 號碼	Zr (莫耳數×10 ⁶)	Al/Zr (mol/mol)	B/Zr (mol/mol)	P _{總共} (MPa)	活性 (Kg _{pol} /g _{Zr} xh)	C ₃ (聚合物) (重量%)	M _w (×10 ⁻³)	M _w /M _n
15	0.38	316	1.1	2.2	1157	40.4	180	3.4
16	0.38	316	1.1	2.5	1619	35.5	281	3.3
17	0.38	316	4.3	2.2	1215	44.3	186	2.5
18	0.38	316	2.1	2.5	1677	36.3	215	2.9
19	0.38	316	4.3	2.5	1735	37.2	214	2.6

表Ⅲ：依照實例 5 至 19 之乙烯共聚合

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 取代多環式環戊二烯類及其製法)

具有下式 (II) 之新穎多環式環戊二烯類：

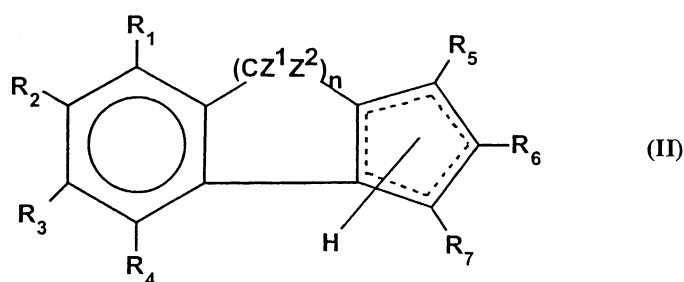


其中各取代基及符號 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 Z^1 與 Z^2 及 "n" 具有說明書中指定之意義。

這些化合物可與過渡金屬形成金屬錯合物，其已在一般乙烯與 α -烯烴之(共)聚合中顯示不尋常之性質。

英文發明摘要 (發明之名稱： Substituted polycyclic cyclopentadienes)
and method for their preparation

New polycyclic cyclopentadiene compounds having the following formula (II):



wherein the various substituents and symbols R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , Z^1 and Z^2 and "n" have the meaning specified in the description.

These compounds can form metallocene complexes with transition metals, which have shown unusual properties in the (co)polymerization of ethylene and alpha-olefins in general.

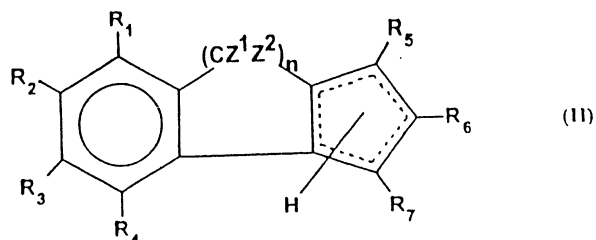
六、申請專利範圍

第 90109058 號「取代多環式環戊二烯類及其製法」專利案

(93 年 5 月修正)

六、申請專利範圍

1. 一種具有下式 (II) 之多環式環戊二烯基化合物，



其中： R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 Z^1 與 Z^2 獨立地代表氫或具有 1 至 6 個碳原子之線形或分支烷基，另外，該 R 或 Z 基任何之一可為二價有機基，其進一步鍵結至另一個具有 5 至 20 個碳原子且包括環戊二烯基之有機基，及 “n” 具有 1 至 4(含)之任何整數值。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中各該符號 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 Z^1 與 Z^2 代表氫或具有 1 至 6 個碳原子之線形或分支烷基，及 “n” 具有 1 至 3 之值。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中在式 (

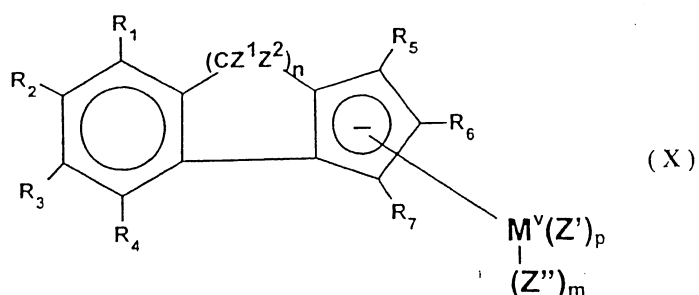
六、申請專利範圍

II) 中， Z^1 與 Z^2 均為氫。

4. 如申請專利範圍第 3 項之化合物，其中選自式 (II) 之 R_1 、 R_2 、 R_3 、與 R_4 代表之任何兩個基為具有 1 至 4 個碳原子之線形或分支烷基。
5. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中在式 (II) 中，符號 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 Z^1 、與 Z^2 均代表氫，且符號 R_5 、 R_6 或 R_7 至少之一獨立地代表甲基或乙基。
6. 如申請專利範圍第 5 項之化合物，其中符號 R_5 、 R_6 或 R_7 至少之一獨立地代表甲基。
7. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中在式 (II) 中， R_5 、 R_6 或 R_7 基之一為具有 2 至 6 個碳原子之二價烴或矽烷基，其進一步鍵結至具有 5 至 20 個碳原子之第二環戊二烯基。
8. 如申請專利範圍第 7 項之化合物，其中 R_5 或 R_7 基之一為具有 2 至 6 個碳原子之二價烴或矽烷基，其進一步鍵結至具有 5 至 20 個碳原子之第二環戊二烯基。
9. 如申請專利範圍第 7 項之化合物，其中第二環戊二烯基選自環戊二烯基、茚基、萘基、及其同系基。
10. 如申請專利範圍第 8 項之化合物，其中第二環戊二烯基選自環戊二烯基、茚基、萘基、及其同系基。
11. 一種有機金屬化合物，其包括至少一個藉由自環戊

六、申請專利範圍

二烯環摘取 H^+ 酸離子而形式上衍生自如申請專利範圍第 1 項之任何具有式 (II) 之化合物之多環式環戊二烯基陰離子，其具有以下通式 (X)：



其中：

各符號 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 Z^1 與 Z^2 基及代號 “n” 具有如申請專利範圍第 1 至 10 項中任何一項之式 (II) 對應符號之相同意義；

M^v 代表具有大於零之氧化態 (或價數) “v” 之元素週期表中任何金屬；

各 Z' 獨立地為鍵結至金屬 M^v 之陰離子本性之基如在離子對之陰離子，或具有 “ σ ” 型之共價鍵；

Z'' 代表具有 5 至 30 個碳原子之有機基團，其包括 π 配位至金屬 M^v 之環戊二烯基陰離子；

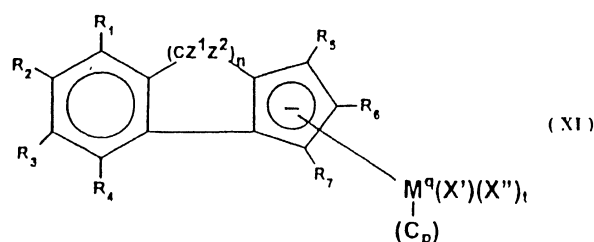
“m” 視 Z'' 在具有式 (X) 之化合物中存在或不存在而具有 1 或 0 之值；

“p” 具有使 $P = (v - m - 1)$ 之值。

六、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第11項之有機金屬化合物，其中該金屬 M^V 選自週期表第1或2族之金屬。
13. 如申請專利範圍第12項之有機金屬化合物，其中該金屬 M^V 選自鋰、鈉或鎂。
14. 如申請專利範圍第11項之有機金屬化合物，其中該金屬 M^V 選自週期表第3至10族之過渡金屬，其包括鏷系金屬。
15. 如申請專利範圍第14項之有機金屬化合物，其中該金屬 M^V 選自週期表第4至6族之金屬。
16. 如申請專利範圍第15項之有機金屬化合物，其中該金屬 M^V 選自氧化態+4之Ti、Zr或Hf。
17. 如申請專利範圍第11至16項中任何一項之有機金屬化合物，其中藉由具有1至15個碳原子之二價烴或矽烷，將式(X)中選自 Z' 與 Z'' 之基進一步與衍生自具有式(II)之化合物之多環式環戊二烯基共價鍵結，在相同之式(X)中鍵結至金屬 M^V ，以形成所謂之“橋接”結構。
18. 如申請專利範圍第17項之有機金屬化合物，其中二價烴或矽烷具有2至6個碳原子。
19. 一種如申請專利範圍第17項之有機金屬化合物，其為一雙環戊二烯基化合物，具有以下通式(XI)：

六、申請專利範圍



其中：

各 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 Z^1 與 Z^2 基及代號 “ n ” 具有如申請專利範圍第 11 項之式 (X) 中對應符號之相同意義；

M^q 代表選自具有等於 3 或 4 之氧化態 (或價數) “ q ” 之鈦、鋯與鉛之金屬；

“ t ” 在 M^q 之價數 “ q ” 為 4 時具有 1 價，及如果 M^q 之價數 “ q ” 為 3 時為 0 價；

X' 與 X'' 各獨立地代表單價陰離子本性以 σ -鍵結至金屬 M^q 之基；

C_p 代表 π 配位於金屬 M^q 之含 η^5 -環戊二烯基，或 η^5 -雜環戊二烯基環之任何陰離子本性有機基。

20. 如申請專利範圍第 19 項之有機金屬化合物，其中 M^q 代表選自具有等於 4 之氧化態 (或價數) “ q ” 之鈦、鋯與鉛之金屬。

21. 如申請專利範圍第 19 項之有機金屬化合物，其中 C_p 代表 π 配位於金屬 M^q 之含 η^5 -環戊二烯基，或 η^5 -雜環戊二烯基環之任何陰離子本性有機基，且具有至少 5 至 30 個碳原子。

六、申請專利範圍

22. 如申請專利範圍第 19 項之有機金屬化合物，其中該符號 X' 與 X'' 各獨立地代表陰離子本性以 σ -鍵結至金屬 M^q 之基，其選自氫化物、鹵化物、 C_1 - C_{20} 烷基或烷芳基、 C_3 - C_{20} 烷基矽烷基、 C_5 - C_{20} 環烷基、 C_6 - C_{20} 芳基或芳烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基或硫烷氧基、 C_2 - C_{20} 羧酸基或胺甲酸基、 C_2 - C_{20} 二烷基醯胺基、與 C_4 - C_{20} 烷基矽烷基醯胺基。或該 X' 與 X'' 基彼此化學地鍵結且形成具有 4 至 7 個異於氫之原子之環，其亦包括金屬 M^q 。
23. 如申請專利範圍第 19 至 22 項之任一項之有機金屬化合物，其中式 (XI) 中之 C_p 基選自環戊二烯基、茛基或茛基，及其同系產物，其中分子骨架之一或更多個碳原子，包括或未包括於環戊二烯環，以選自包括氯、溴、具有 1 至 10 個碳原子之視情況地鹵化之線形或分支烷基、具有 1 至 10 個碳原子之烷基矽烷基、具有 5 至 10 個碳原子之環烷基、具有 6 至 10 個碳原子之視情況地鹵化之芳基、烷氧基或硫烷氧基之基團取代。
24. 如申請專利範圍第 19 至 22 項之任一項之有機金屬化合物，其中式 (XI) 之 C_p 基選自如申請專利範圍第 1 至 7 項之一項中具有式 (II) 之多環式環戊二烯基化合物之陰離子。
25. 如申請專利範圍第 24 項之有機金屬化合物，其中式

六、申請專利範圍

(XI)之 C_p 基為與相同式 (XI) 之第一多環式環戊二烯基陰離子相同。

26. 如申請專利範圍第 19 至 22 項之任一項有機金屬化合物，其中藉由具有 1 至 15 個碳原子之二價烴或矽烷基，將式 (XI) 中之 C_p 基與衍生自具有式 (II) 之化合物之多環式環戊二烯基共價鍵結，在相同之式 (XI) 中鍵結至金屬 M^a ，以形成所謂之“橋接”結構。

27. 如申請專利範圍第 26 項之有機金屬化合物，其中該二價烴或矽烷基具有 2 至 6 個碳原子。

28. 一種用於乙烯與其他 α -烯烴之(共)聚合之觸媒，其包括以下兩種成分彼此接觸，或其反應產物：

(i) 至少一種如前申請專利範圍第 14 至 26 項任何一項之金屬錯合物，其條件為具有式 (X) 之錯合物中金屬 M' 為週期表第 4 至 6 族之金屬；

(ii) 共觸媒，其包括至少一種異於碳且選自硼、鋁、鋅、鎂、鎵、與錫之元素 M' 之有機金屬化合物。

29. 如申請專利範圍第 28 項之觸媒，其中成分 (ii) 中之元素 M' 選自硼與鋁。

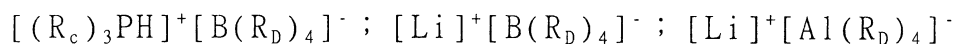
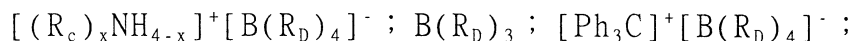
30. 如申請專利範圍第 28 或 29 項之觸媒，其中成分 (i) 中之金屬錯合物選自如申請專利範圍第 19 至 27 項任何一項具有式 (XI) 之錯合物。

六、申請專利範圍

31. 如申請專利範圍第 30 項之觸媒，其中成分(ii)為聚合鋁喹烷。
32. 如申請專利範圍第 31 項之觸媒，其中成分(ii)為甲基鋁喹烷。
33. 如申請專利範圍第 31 或 32 項之觸媒，其中具有式(X)之錯合物中之過渡金屬 M^v 或具有式(XI)之錯合物中之過渡金屬 M^q ，與鋁喹烷中之 Al 之原子比範圍為 100 至 5,000。
34. 如申請專利範圍第 28 項之觸媒，其中該成分(ii)由至少一種 M' 之有機金屬化合物之化合物或混合物所組成，其可藉由自其摘取 σ -鍵基以形成一方面至少一種中性化合物，另一方面包括含金屬 M^v 或 M^q 之金屬錯合物陽離子與含金屬 M' 之有機非配位陰離子之離子化合物，其負電荷分散於多中心結構，而與成分(i)中之錯合物反應。
35. 如申請專利範圍第 34 項之觸媒，其中 M' 為 B 或 Al。
36. 如申請專利範圍第 35 項之觸媒，其中 M' 為 B。
37. 如申請專利範圍第 34 項之觸媒，其中成分(ii)中之金屬 M' 與成分(i)中之金屬 M^v 或 M^q 的原子比範圍為 1 至 6。
38. 如申請專利範圍第 34 至 37 項任何一項之觸媒，其中成分(ii)包括選自具有下式之一之化合物之離

六、申請專利範圍

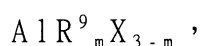
子性游離化合物：



其中代號 "x" 為範圍為 0 至 3 之整數；

各 R_c 基獨立地代表具有 1 至 10 個碳原子之烷基或芳基，及各 R_D 基獨立地代表部份地或完全氟化之具有 6 至 20 個碳原子之芳基。

39. 如申請專利範圍第 38 項之觸媒，其中成分 (ii) 除了離子性游離化合物，包括下式代表之三烷基鋁或烷鹵鋁：



其中： R^9 為線形或分支 C_1 - C_8 烷基，或其混合物之一，

X 為鹵素，及

"m" 為範圍為 1 至 3(含)之十進位數字。

其成分 (i) 中之 M^v 或 M^q 與烷基鋁中之 Al 之比例範圍為 1/10 至 1/1,000。

40. 如申請專利範圍第 39 項之觸媒，其中 X 為氯或溴。

41. 如申請專利範圍第 39 項之觸媒，其中成分 (i) 中之金屬 M^v 或 M^q 與烷基鋁中之 Al 之比例範圍為 1/100 至 1/500。

42. 一種 α -烯烴(共)聚合之方法，其係於連續法及批式法二者之中，以一或多步驟於 0.1~150 MPa 之壓力、20℃至 240℃之溫度範圍、視情況地在惰性稀

六、申請專利範圍

釋劑存在下之(共)聚合方法，其特徵為具有式(X)之錯合物之金屬 M^v 或具有式(XI)之錯合物之金屬 M^q ，其形成觸媒之成分(i)，其於聚合混合物中之濃度範圍為 10^{-5} 至 10^{-8} 莫耳/公升；且在以上條件下，將至少一種 α -烯烴接觸如前申請專利範圍第28至41項之任何一項之觸媒。

43如申請專利範圍第42項之方法，其中至少一種 α -烯烴為乙烯。

44如申請專利範圍第42或43項之方法，其中乙烯共聚合至少一種具有3至10個碳原子之第二 α -烯烴。

45如申請專利範圍第44項之方法，其中除了第二 α -烯烴，乙烯共聚合具有5至20個碳原子之脂族或脂環族、非共軛二烯。

46如申請專利範圍第42項之方法，其中在適當惰性液體介質之溶液或懸浮液中進行，包括具有3至15個碳原子之脂族或環脂族烴，或其混合物。