

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95138713

※ 申請日期：95/10/20

※IPC 分類：C07F17/00 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

C08G 61/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機過渡金屬錯合物之製造方法、該方法所製造之複分解觸媒、由其所得之開環複分解聚合體及聚合體之製造方法

METHOD OF PRODUCING ORGANIC TRANSITION METAL COMPLEX, METATHETICAL CATALYST PRODUCED THEREBY, OPEN-RING METATHETICAL POLYMER OBTAINED THEREFROM AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三井化學股份有限公司 / MITSUI CHEMICALS, INC. (三井化学株式会社)

代表人：(中文/英文)

藤吉建二 / Kenji FUJIYOSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區東新橋一丁目 5 番 2 號

5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-7117 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 落合貴志 / OCHIAI Takashi

(2) 大川祐一 / OKAWA Yuichi

(3) 須永忠弘 / SUNAGA Tadahiro

國 籍：(中文/英文)

(1)~(3) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2005/10/20；2005-306026

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機過渡金屬錯合物之製造方法及以該方法所製造之複分解觸媒，暨使用該複分解觸媒進行聚合所得之開環複分解聚合體及聚合體之製造方法。

【先前技術】

一般而言，有機過渡金屬錯合物係容易受到氧、水、具有質子供應性之化合物的影響。視有機過渡金屬錯合物的種類，若與氧、水、具有質子供應性之化合物接觸，則將因氧化分解、水解和脫離分解等而進行分解。

為了合成具有環戊二烯基、烷氧基、羧基等之強電子供應性原子團的有機過渡金屬錯合物，大多係將具有質子供應性之化合物轉換為不具質子供應性的烷基鹼金屬鹽，而使用作為強電子供應性原子團的反應試劑。然而，若依此方法製造有機過渡金屬錯合物，則由於鹼金屬具有強陽離子性，故將不與有機過渡金屬錯合物的所需部位發生反應而使有機過渡金屬錯合物分解，或引起副反應，而有無法得到所需之有機過渡金屬錯合物的情形。另外，由於配位基交換的反應性係視鹼金屬離子與對陰離子原子團的種類而異，故可製造的有機過渡金屬錯合物有其限制，基於此等理由，期盼能夠有不引起分解反應和副反應之有機過渡金屬錯合物的改良製造方法。

另一方面，於具有環戊二烯基等烴系配位基的有機過渡金屬複分解錯合物中，根據 Jordan 等人的報告，係不進

行使習知方法所用之環戊二烯與丁基鋰等之有機金屬化合物或氫化鹼金屬化合物反應而所得之環戊二烯基金屬鹽、與過渡金屬鹼化物的合成反應，而藉由將特定之質子供應性的環戊二烯與過渡金屬二甲基醯胺化合物接觸，不使用鹼金屬鹽而合成有機過渡金屬複分解錯合物的方法。依此合成方法係可抑制鹼金屬鹽所造成之有機過渡金屬複分解錯合物合成時的副反應，但必須有於高溫下長時間的反應條件，而製造成本較高(參照專利文獻 1、2 及非專利文獻 1)。

近年來，由 Schrock 等人報告了藉由使用以鎢或鉬為中心金屬之複分解觸媒，而進行以開環複分解聚合為首之各種複分解反應(參照非專利文獻 2、3 及 4)。此等複分解觸媒係具有烷氧基等之具有較強電子供應性原子團的有機過渡金屬亞烷基錯合物，使醇等具有質子供應性的化合物與鈉、鋰、鉀或此等之氫化金屬化合物、或丁基鋰等之有機金屬化合物接觸，而得到烷基鹼金屬鹽，將此烷基鹼金屬鹽與屬於電子吸引性原子團的具有鹵素或三氟甲磺酸基(triflate)作為配位基之有機過渡金屬錯合物接觸，而交換為電子供應性更強之烷氧基等而合成，此時，將依副產物型式生成鹵化鹼金屬或三氟甲磺酸基鹼金屬鹽。

從而，若所製造之複分解觸媒中殘留過剩之反應試劑的烷基鹼金屬鹽，並使用殘留有此等副產物和反應試劑之複分解觸媒進行複分解反應，則由於副產物和反應試劑具有

強離子性，故有副產物和反應試劑成為陰離子聚合的聚合起始劑而使反應基質進行聚合的情形，或與複分解反應之活性種進行配位基交換反應而使複分解觸媒變質或分解的情形。另外，由複分解反應所製造的製品中若殘留著金屬，將有對製品物性和色調造成不良影響的情形。

於複分解聚合反應中，一般係將聚合後形成主鏈的不飽和鍵結藉由氫化反應而轉換為飽和鍵結。此時，若生成物中混入了來自複分解觸媒合成反應的鹼金屬鹽（亦即副產物和反應試劑），則將有副產物和反應試劑與氫化反應觸媒進行反應使其發生變質或分解，而阻礙正常氫化反應的情形。

於習知的複分解觸媒合成法中，由於使用高離子性的鹼金屬，故存在有各種問題，而期盼能夠開發出不使用鹼金屬的複分解觸媒製造法。

專利文獻 1：國際公開第 95/32979 號說明冊

專利文獻 2：美國專利 5597935 號說明書

非專利文獻 1：Gary M. Diamond 與另一人、「Synthesis of Group 4 Metal $\text{rac}-(\text{EBI})\text{M}(\text{NR}_2)_2$ Complexes by Amine Elimination. Scope and Limitations」、Organometallics、15、4030~4037(1996)

非專利文獻 2：Richard R. Schrock、「Living Ring-Opening Metathesis Polymerization Catalyzed by Well-Characterized Transition-Metal Alkylidene Complexes」、Acc.Chem.Res.、23、158(1990)

非專利文獻 3：R. R. Schrock 與其他 13 人、「Further Studies of Imido Alkylidene Complexes of Tungsten, Well-Characterized Olefin Metathesis Catalysts with Controllable」、Organometallics、9、2262(1990)

非專利文獻 4：Richard R. Schrock 等其他 5 人、「Synthesis of Molybdenum Imido Alkyidene Complexes and Some Reactions Involving Acyclic Olefins」、J. Am. Chem. Soc.、112、3875(1990)

【發明內容】

本發明係提供不以具有質子供應性的化合物作為金屬鹽，而於鹼性化合物存在下，有利工業性或經濟性地合成具有電子供應性原子團之有機過渡金屬錯合物的製造方法，及依該方法所製造之複分解觸媒，暨使用該複分解觸媒進行聚合所得之開環複分解聚合體與該聚合體的製造方法。

本發明者為解決上述問題而潛心研究，結果發現一種新穎之有機過渡金屬錯合物之製造方法，其係於任意之鹼性化合物存在下，藉由使任意之具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物與任意之具有質子供應性的化合物進行接觸，而將任意之具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物中的電子吸引性原子團，轉換為來自任意之具有質子供應性的化合物之電子供應性更強的電子吸引性原子團；並發現依該方法進行製造所得之使鹼金屬含量減低的複分解觸媒，再進一步使用該複分解觸媒使環狀烯烴進

行聚合而得之開環複分解聚合體與該聚合體的製造方法，遂完成本發明。

亦即，本發明為：

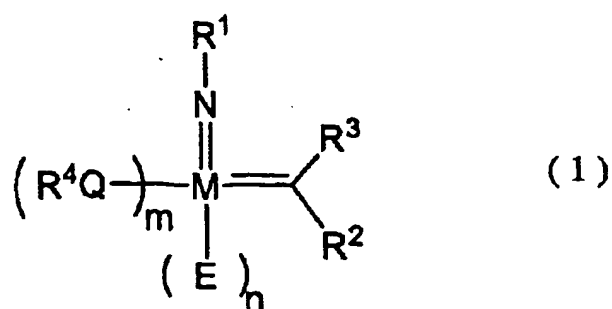
[1]一種(C)有機過渡金屬錯合物之製造方法，係包含下述步驟：於鹼性化合物存在下，藉由使(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物、與(B)具有質子供應性的化合物進行接觸，而將(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物中之電子吸引性原子團，轉換為來自(B)具有質子供應性的化合物之電子吸引性原子團；

[2]如[1]之有機過渡金屬錯合物之製造方法，其中，上述(B)具有質子供應性的化合物係選自醇類及硫醇之至少一種以上；

[3]如[1]或[2]之有機過渡金屬錯合物之製造方法，其中，上述(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物係具有金屬亞烷基(metal alkylidene)或金屬次烷基(metal alkylidyne)之有機過渡金屬錯合物；

[4]一種複分解觸媒，由依[1]至[3]項中任一項之有機過渡金屬錯合物之製造方法進行合成，並以下述一般式(1)所示；

[化 1]



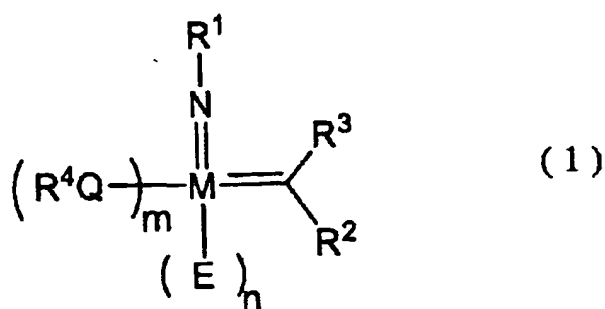
(上述一般式(1)中， R^1 係選自烷基、芳基、取代芳基。 R^2 及 R^3 分別獨立為選自氫、烷基、芳基、取代芳基、烷基矽烷基、烯基，此等可為相同或相異。 R^4 為選自烷基、鹵化烷基、芳基、取代芳基。 N 為氮原子， Q 為氧或硫原子。 E 為配位性分子，係選自醚、烷基膦、芳基膦、烷氧基膦、吡啶、烷基胺、亞烷基胺。 M 為選自週期表第3~12族之過渡金屬原子。 M 為1以上、3以下的整數，於 m 為2或3的情況下， R^4 亦可互相結合。又， n 為0以上、2以下的整數。)

[5] 如[4]之複分解觸媒，其中，上述一般式(1)所示之複分解觸媒中，選自週期表第3~12族之上述過渡金屬原子 M 係由鉭、釩、鉬、鎢、鎳、鈦及鐵所組成群組選出之一種， m 為1或2， n 為0或1；

[6] 如[4]或[5]之複分解觸媒，其中，鹼金屬的含量為10ppm以下；

[7] 一種複分解觸媒，係依下述一般式(1)所示，且鹼金屬的含量為10ppm以下；

[化 2]



(上述一般式(1)中， R^1 係選自烷基、芳基、取代芳基。 R^2 及 R^3 分別獨立為選自氫、烷基、芳基、取代芳基、烷基矽烷基、烯基，此等可為相同或相異。 R^4 為選自烷基、鹵化烷基、芳基、取代芳基。 N 為氮原子， Q 為氧或硫原子。 E 為配位性分子，係選自醚、烷基膦、芳基膦、烷氧基膦、吡啶、烷基胺、亞烷基胺。 M 為選自週期表第3~12族之過渡金屬原子。 M 為1以上、3以下的整數，於 m 為2或3的情況下， R^4 亦可互相結合。又， n 為0以上、2以下的整數。)

[8]一種複分解觸媒之製造方法，係使用[1]至[3]項中任一項之有機過渡金屬錯合物之製造方法；

[9]一種開環複分解聚合體，係於[4]至[7]項中任一項之複分解觸媒的存在下，使環狀烯烴進行聚合而得；及

[10]一種開環複分解聚合體之製造方法，係包含於[4]至[7]項中任一項之複分解觸媒的存在下，使環狀烯烴進行聚合的步驟。

藉由本發明之有機過渡金屬錯合物之製造方法，將可工業性且經濟效率佳地進行該有機過渡金屬錯合物之製造。

另外，依本發明之有機過渡金屬錯合物之製造方法進行合成所得的複分解觸媒，由於使鹼金屬之含量減低，故使用該觸媒進行聚合之開環複分解聚合體，將可不事先除去鹼金屬而進行氫化反應。

再者，該開環複分解聚合體或其氫化物亦可適合使用於例如對鹼金屬含量有嚴格限制之電子材料等用途，於工業

上極具價值。

【實施方式】

上述目的及其他之目的、特徵與優點，將藉由下述之較佳實施例形態及隨附的以下圖式予以闡明。

以下針對本發明之有機過渡金屬錯合物之製造方法及根據該方法進行製造而得之複分解觸媒、暨使用該複分解觸媒使環狀烯烴聚合所得之開環複分解聚合體與該聚合體之製造方法，進行具體說明。

本發明之有機過渡金屬錯合物之製造方法係包含：於鹼性化合物存在下，藉由使(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物與(B)具有質子供應性的化合物進行接觸，而將(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物中之電子吸引性原子團，轉換為來自(B)具有質子供應性的化合物之電子吸引性原子團，以得到(C)有機過渡金屬複分解錯合物的步驟。於任意之鹼性化合物存在下，藉由使任意之具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物與任意之具有質子供應性的化合物進行接觸，可將任意之具有電子吸引性原子團轉換為電子供應性更強的原子團。

以下，針對本發明所用之各成分，以具體例進行說明，但本發明並不限定於以下例示化合物。又，本發明中，各成分可單獨使用例示化合物，亦可組合複數種而使用。

另外，本說明書中，在未特別限定的情況下，Me表示甲基、ⁱPr表示異丙基、^tBu表示第三丁基、Ph表示苯基、

Ad 表示金剛烷基。又， PMe_3 表示三甲基磷、 P(OMe)_3 表示三甲氧基磷。又，dme 表示 1,2-二甲氧基乙烷，thf 表示四氫呋喃。

本發明中，鹼性化合物係指具有進行配位之未共用電子對的分子或質子受體，例如為鹼性有機化合物。又，鹼性化合物較佳為不含鹼金屬。

有機鹼性化合物的具體例可舉例如：氨、甲基胺等一級胺類；二苯基胺等之二級胺類；三乙基胺、乙基二異丙基胺等三級胺類；及 1,4-二氮雜聯環[2,2,2]辛烷、吡啶、二甲吡啶(lutidine)等之含氮雜環類；等含氮鹼性有機化合物，及磷等之含磷鹼性有機化合物。

此等之中，以三乙基胺、乙基二異丙基胺、吡啶、二甲吡啶及 1,4-二氮雜聯環[2,2,2]辛烷為特佳。再者，此等之鹼性化合物亦可依任意比例使用 2 種以上。

另外，電子吸引性係指陰電性較佳者。又，電子吸引性的原子團係陰電性較佳的原子團，可例示如鹵素、含有鹵素之烷基或芳基磺酸鹽、烷基或芳基磺酸鹽、含鹵素之磷酸鹽、含鹵素之烷基或芳基羧酸鹽、及烷基或芳基羧酸鹽等。作為電子吸引性之原子團，更具體可例示如氟、氯、溴、碘、三氟甲烷磺酸鹽(亦即三氟甲磺酸基)、甲苯磺酸鹽、六氟磷酸鹽、及三氟乙酸鹽等，此等之中，以氯、三氟甲烷磺酸鹽及甲苯磺酸鹽。又，亦可將此等混合 2 種以上而使用。

本發明中之(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬

錯合物，係具有至少一個以上之下述原子團的化合物：可依電子供應性較(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物中之電子吸引性原子團更強、並來自(B)具有質子供應性的化合物之電子吸引性原子團進行置換的電子吸引性原子團。再者，(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物中除了電子吸引性原子團之外，亦可具有任意配位基，可舉例如含有單原子或多原子之中性、陽離子性、或陰離子性之原子團的配位基。

另外，(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物較佳為具有金屬亞烷基或金屬次烷基之有機過渡金屬錯合物或其前驅體。

具有金屬亞烷基或金屬次烷基之有機過渡金屬錯合物係指具有電子吸引性原子團之有機過渡金屬錯合物，其具有：於過渡中心金屬原子與 α 位碳之間形成具有2價或3價游離原子價之雙鍵或三鍵而結合之金屬亞烷基或金屬碳烯(metal carbene)；或於過渡金屬-碳之間具有三鍵之金屬亞烷基或金屬碳烯。

另外，具有金屬亞烷基或金屬次烷基之有機過渡金屬錯合物的前驅體係指其本身於過渡中心金屬原子與 α 位碳之間未形成具有2價或3價游離原子價之雙鍵或三鍵，但於以觸媒施行烷基化等之處理後，藉由加熱或與有機金屬試劑進行接觸，使金屬亞烷基和金屬次烷基形成之有機過渡金屬錯合物。

作為具有金屬亞烷基或金屬次烷基之有機過渡金屬錯

合物，可舉例如： $W(=CH^tBu)(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(dme)Cl_2$ 、
 $(=CH^tBu)(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)Cl_2(dme)$ 、
 $W(=CHCH=CPh_2)(O)Cl_2(thf)$ 、 $W(=CHCH=CPh_2)$
 $(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)Cl_2(PMe_3)$ 、 $W(=CHCH=CPh_2)$
 $(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)Cl_2[P(OMe)_3]$ 、 $W(=CHCH=CMePh)$
 $(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)Cl_2(PMe_3)_2$ 、 $Mo(=CHCMe_2Ph)$
 $(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、 $Mo(=CHCMe_2Ph)$
 $(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、
 $Mo(=CH^tBu)(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、
 $Mo(=CHCMe_3)(=N-2, 6-Cl_2C_6H_3)(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、
 $Mo(=CHSiMe_3)(=N-Ad)(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、
 $Ta(=CHCMe_3)Cl_2[OCMe(CH_2PPh_2)_2]$ 、
 $Mo(=CHSiMe_3)(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(OCMe_2CF_3)_2(PMe_3)$ 、 $W(\equiv$
 $C^tBu)(O^tBu)_2(OSO_2CF_3)_2(dme)$ 、 $W(\equiv C^tBu)(dme)Cl_2$ 、
 $W(NH-2, 6-^iPr_2C_6H_3)(\equiv C^tBu)(dme)Cl_2$ 、 $Re(\equiv$
 $C^tBu)(=CHMe)(OCMe_2CF_3)_2(dme)$ 、 $W(\equiv C^tBu)(O^tBu)_3$ 等。

作為具有金屬亞烷基或金屬次烷基之有機過渡金屬錯
 合物的前驅體，可舉例如： $W(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)Cl_4$ 、 $[Et_4N]$
 $[W(\equiv C^tBu)Cl_4]$ 、 $W(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CH_2^tBu)_2Cl_2(thf)_2$ 、 Mo
 $(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)Cl_4(thf)_2$ 、 $Os(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)$
 $(CH_2^tBu)_2Cl_2$ 、 $Os(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)Cl_4$ 、 $V(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)Cl_3$
 、 $V(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(NR_2)Cl_2$ 等。

本發明中，(B)具有質子供應性的化合物若為可供應質
 子之化合物則可為任一種，藉由於鹼性化合物存在下使其

與(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物接觸，使該質子脫離，而可將(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物中之電子吸引性原子團置換為來自(B)具有質子供應性的化合物之具有更強電子供應性的原子團的化合物。亦即，來自(B)具有質子供應性的化合物之電子吸引性原子團的電子供應性，係較(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物中之電子吸引性原子團的電子供應性更強。

尚且，本發明中，(B)具有質子供應性的化合物可與鹼性化合物為相同化合物，亦可為不同之化合物。

作為(B)具有質子供應性的化合物，具體可舉例如：第三丁基醇(2-甲基-2-丙醇)、1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇、全氟-第三丁基醇、酚、2,6-二異丙基苯、2,6-二氯苯、2,2'-聯苯、3,3'-二-第三丁基-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-二氫基聯苯等之醇類；

羧酸類；

磺酸類；

一級胺、二甲基胺等之二級胺等胺類；及

2-甲基-2-丙硫醇、苯并硫醇、4-第三丁基硫酚等硫醇類；

等。其中，(B)具有質子供應性的化合物以選自醇類及硫醇類之至少一種以上者為較佳。醇類可為含有醇性羥基者，亦可為含有酚性烴基者。

另外，(B)具有質子供應性的化合物可為選自醇類及硫醇類之至少一種以上，(A)具有電子吸引性原子團的有機

過渡金屬錯合物可為具有金屬亞烷基或金屬次烷基之有機過渡金屬錯合物。

另外，(B)具有質子供應性的化合物可為 1 質子或 2 質子以上之多官能性，此等化合物亦可同時含有鹵素、矽、氰基、醚、酯等。又，此等化合物可單獨或併用 2 種以上而使用。

本發明中之(C)有機過渡金屬錯合物係以自週期表(長週期型)第 3 族起至第 12 族為止的過渡金屬原子作為中心金屬之有機過渡金屬錯合物，較佳為由自第 4 族至第 9 族之過渡金屬原子所構成的有機過渡金屬錯合物。作為此種過渡金屬原子，可舉例如鈦、鈮、鉍、鉕、鉳、鎢、鎳、鈦、鐵及銻等，較佳為鉕、鈮、鉳、鎢、鎳、鈦及鐵，更佳為鉳或鎢。

作為(C)有機過渡金屬錯合物可舉例如亞烷基錯合物、次烷基錯合物、費雪(Fischer)型碳烯錯合物、二茂金屬錯合物及後二茂金屬(post metallocene)錯合物等。

再者，特別是於(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物為具有金屬亞烷基或金屬次烷基之有機過渡金屬錯合物的情況下，(C)有機過渡金屬錯合物可適合使用作為複分解聚合、開環複分解反應、閉環複分解反應或交叉複分解反應等之觸媒或觸媒的前驅體。

本發明中，於鹼性化合物的存在下，使(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物與(B)具有質子供應性的化合物接觸時之各成分的使用量係設為例如下述般。

首先，將相對於(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物 1 莫耳之(B)具有質子供應性的化合物的使用量，設為例如 0.1 莫耳以上、較佳 0.2 莫耳以上。又，將相對於(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物 1 莫耳之(B)具有質子供應性的化合物的使用量設為例如 100 莫耳以下、較佳 10 莫耳以下。

另外，將可對於(B)具有質子供應性的化合物 1 莫耳之鹼性化合物的使用量設為例如 0.1 莫耳以上、較佳 0.2 莫耳以上。又，將相對於(B)具有質子供應性的化合物 1 莫耳之鹼性化合物的使用量設為例如 100 莫耳以下、較佳 10 莫耳以下。但在鹼性化合物兼用為溶媒的情況下則不在此限。

再者，(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物與(B)具有質子供應性的化合物之接觸形態並無特別限制，可為以下任一種：無溶媒下之接觸、有機溶媒中之懸濁接觸、此等媒體中之均勻溶液接觸、及氣相中之接觸等。

於使用有機溶媒的情況下，其具體例有如：戊烷、己烷、甲苯、二甲苯等之烴；

二乙基醚、四氫呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷等之醚；

二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、氯苯等之鹵化烴；及

吡啶、哌啶等之鹼性化合物。此等可單獨使用、或混合 2 種以上使用。

再者，使此等進行接觸之溫度為例如 -100°C 以上、較佳 -80°C 以上。又，接觸溫度為例如 200°C 以下、較佳 100

°C 以下。

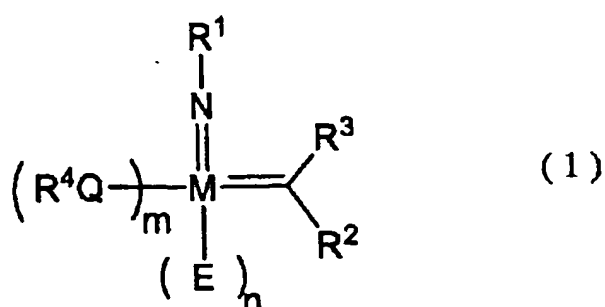
另外，接觸可於氮、氫等之惰性氣體環境下進行，進行接觸之壓力為例如常壓以上。又，接觸之壓力為例如 10MPa 以下，較佳為 1.0MPa 以下。

又，接觸時間係設為例如 0.1 小時以上、較佳 0.5 小時以上、更佳 1 小時以上。接觸時間設為例如 1 個月以下、較佳 200 小時以下、更佳 50 小時以下。

另外，藉本發明之製造方法所得到之(C)有機過渡金屬錯合物，視需要亦可予以單離或分離而進行精製。此精製可由一般的蒸餾、萃取、分液、濃縮、析出、再結晶、過濾、洗淨、或乾燥等公知方法適當地組合進行。又，此等之操作溫度為 $-100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 左右，壓力為 $1\times 10^{-6}\sim 10\text{MPa}$ 左右，並可選擇適合各種方法的條件。

本發明之製造方法可適合使用作為下述一般式(1)所示之複分解觸媒的製造方法。又，本發明中，(C)有機過渡金屬錯合物亦可為複分解觸媒。

[化 3]



上述一般式(1)中， R^1 係選自烷基、芳基、取代芳基，較佳為碳原子數 4 以上且 30 以下(更佳為碳原子數 4 以上

且 20 以下)之烷基、芳基、取代芳基。具體而言可較佳地例示如第三丁基、苯基、4-第三丁基苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二異丙基甲基、1-萘基、2,6-二氯苯基、4,-氯-2,6-二甲基苯基、金剛烷基等。

另外，上述一般式(1)中， R^2 及 R^3 為選自氫、烷基、芳基、取代芳基、烷基矽烷基、烯基，此等可為相同或相異，特佳為氫及碳原子數 4 以上且 20 以下之烷基、芳基、取代芳基、烷基矽烷基、烯基，具體可例示如氫、甲基、乙基、異丙基、第三丁基、2-苯基-2-丙基、苯基、1-萘基、三甲基矽烷基、2,2-二甲基乙烯基、2-甲基-2-苯基乙烯基、2,2-二苯基乙烯基等。

又，上述一般式(1)中， R^4 為選自烷基、鹵化烷基、芳基、取代芳基，特佳為碳原子數 4 以上且 20 以下之烷基、鹵化烷基、芳基、取代芳基，具體可例示如異丙基、全氟丙基、第三丁基、全氟正丁基、1,1,1-三氟-2-甲基-2-丙基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙基、全氟第三丁基、苯基、1-萘基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、2,6-二氯苯基、2,2'-聯苯基等。

又，上述一般式(1)中，N 為氮原子，Q 為氧或硫原子。

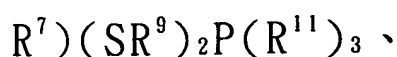
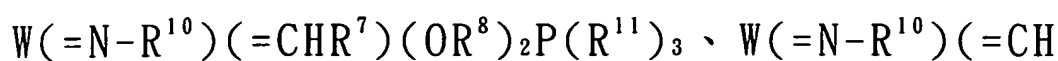
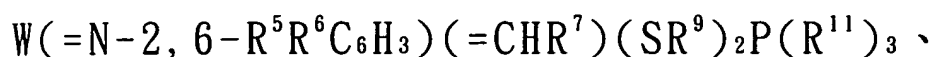
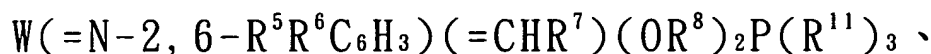
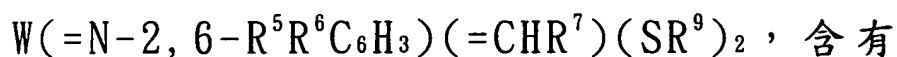
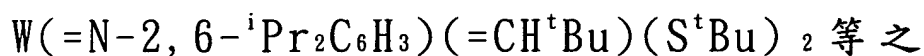
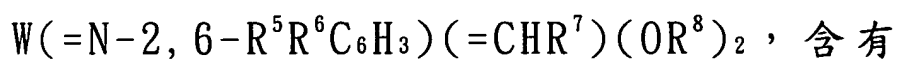
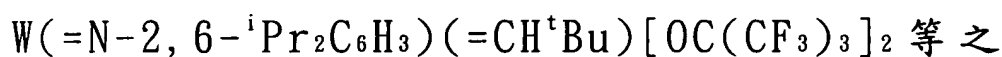
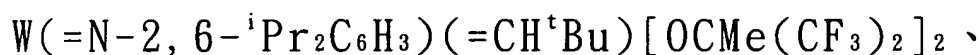
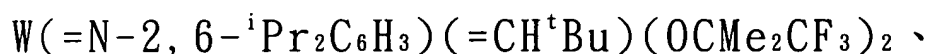
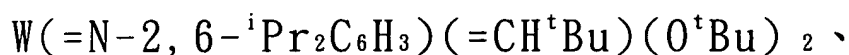
又，E 為選自醚、烷基膦、芳基膦、烷氧基膦、吡啶、烷基胺、亞烷基胺之配位性分子。E 可具體例示如二甲基醚、四氫呋喃、三甲基膦、三苯基膦、三甲氧基膦、吡啶、二甲吡啶、三乙基胺、亞丙基胺等。

上述一般式(1)中，M 為選自週期表(長週期型)第 3 至

12 族之過渡金屬原子，較佳為第 4 族至第 9 族之過渡金屬原子。過渡金屬原子可舉例如鈦、鈮、鉍、鉕、鉬、鎢、釷、鐵、及銻等，較佳為鉕、鈮、鉬、鎢、鉍、釷、及鐵，更佳為鉬及鎢。又，M 為從由鉕、鈮、鉬、鎢、鉍、釷、及鐵所組成群組選出之一種，m 可為 1 或 2，n 可為 0 或 1。

又，上述一般式(1)中，m 為 1 以上、3 以下之整數，較佳為 1 或 2，m 為 2 或 3 時，R⁴ 亦可互相結合，具體可例示如 3, 3' -二第三丁基-5, 5', 6, 6' -四甲基-2, 2' -聯苯基等。又，n 為 0 以上、2 以下之整數，較佳為 0 或 1。

作為上述一般式(1)之複分解觸媒，若為可進行複分解反應及聚合之觸媒則無特別限定，可舉例如：含有



$W(=N-2, 6-R^5R^6C_6H_3)(=CHR^7)(OR^8)_2Py$ 、
 $W(=N-2, 6-R^5R^6C_6H_3)(=CHR^7)(SR^9)_2Py$ 、
 $W(=N-R^{10})(=CHR^7)(OR^8)_2Py$ 、
 $W(=N-R^{10})(=CHR^7)(SR^9)_2Py$ (其中， R^5 、 R^6 為 H 、 iPr 、 Me 、 tBu 等之烷基， OMe 等之烷氧基或鹵素； R^7 為 tBu 、 CMe_2 、 Ph 、 $CH=CMe_2$ 、 $CH=CMePh$ 、 $CH=CPh_2$ 、 Ph 、 $SiMe_3$ 等之烷基、芳基、矽殘基； R^8 為 tBu 、 CMe_2CF_3 、 $CMe(CF_3)_2$ 、 $C(CF_3)_3$ 、 C_6H_5 、 $2-^tBuC_6H_4$ 、 $2-^tBu-4,5-Me_2C_6H$ 、 $2,6-Cl_2C_6H_3$ 等之烷基、鹵化烷基、芳基； R^9 為 tBu 、 CMe_2CF_3 、 $CMe(CF_3)_2$ 、 $C(CF_3)_3$ 、 Ph 、 $2-^tBu-C_6H_4$ 、 $2-^tBu-4,5-Me_2C_6H$ 等之烷基、鹵化烷基、芳基； R^{10} 為 tBu 、金剛烷基等之烷基； R^{11} 為 H 、 Me 等之烷基， OMe 等之烷氧基或 Ph 等之芳基； Py 為吡啶、二甲吡啶等之吡啶衍生物或三乙基胺、亞丙基胺等之胺衍生物； Me 為甲基； iPr 為異丙基； tBu 為第三丁基； OMe 為甲氧基； Ph 為苯基。)等之鎢系亞烷基觸媒；

含有 $Mo(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)(=CH^tBu)(O^tBu)_2$ 、
 $Mo(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)(=CH^tBu)(OCMe_2CF_3)_2$ 、
 $Mo(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)(=CH^tBu)[OCMe(CF_3)_2]_2$ 、
 $Mo(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)(=CH^tBu)[OC(CF_3)_3]_2$ 、
 $Mo(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(=CH^tBu)[OC(CF_3)_3]_2$ 、
 $Mo(=CHCMe_2Ph)(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)[OC(CF_3)_3]_2$ 、
 $Mo(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)(=CH^tBu)(S^tBu)_2$ 、
 $Mo(=CHCMe_2Ph)(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)[OC(CF_3)_3]_2$ 等之
 $Mo(=N-2, 6-R^5R^6C_6H_3)(=CHR^7)(OR^8)_2$ ，含有

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2, 6-\text{}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{S}^t\text{Bu})_2$ 等之

$\text{Mo}(=\text{N}-2, 6-\text{R}^5\text{R}^6\text{C}_6\text{H}_3)(=\text{CHR}^7)(\text{SR}^9)_2$ ，含有

$\text{Mo}(=\text{CHSiMe}_3)(=\text{N}-\text{Ad})(=\text{O}-2, 6-\text{}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ 等之

$\text{Mo}(=\text{N}-\text{R}^{10})(=\text{CHR}^7)(\text{OR}^8)_2$ ， $\text{Mo}(=\text{N}-\text{R}^{10})(=\text{CHR}^7)(\text{SR}^9)_2$ 、

$\text{Mo}(=\text{N}-2, 6-\text{R}^5\text{R}^6\text{C}_6\text{H}_3)(=\text{CHR}^7)(\text{OR}^8)_2\text{P}(\text{R}^{11})_3$ 、

$\text{Mo}(=\text{N}-2, 6-\text{R}^5\text{R}^6\text{C}_6\text{H}_3)(=\text{CHR}^7)(\text{SR}^9)_2\text{P}(\text{R}^{11})_3$ 、

$\text{Mo}(=\text{N}-\text{R}^{10})(=\text{CHR}^7)(\text{OR}^8)_2\text{P}(\text{R}^{11})_3$ 、

$\text{Mo}(=\text{N}-\text{R}^{10})(=\text{CHR}^7)(\text{SR}^9)_2\text{P}(\text{R}^{11})_3$ 、

$\text{Mo}(=\text{N}-2, 6-\text{R}^5\text{R}^6\text{C}_6\text{H}_3)(=\text{CHR}^7)(\text{OR}^8)_2\text{Py}$ 、

$\text{Mo}(=\text{N}-2, 6-\text{R}^5\text{R}^6\text{C}_6\text{H}_3)(=\text{CHR}^7)(\text{SR}^9)_2\text{Py}$ 、

$\text{Mo}(=\text{N}-\text{R}^{10})(=\text{CHR}^7)(\text{OR}^8)_2\text{Py}$ 、

$\text{Mo}(=\text{N}-\text{R}^{10})(=\text{CHR}^7)(\text{SR}^9)_2\text{Py}$ (其中， R^5 、 R^6 為 H 、 ${}^i\text{Pr}$ 、 Me 、

${}^t\text{Bu}$ 等之烷基， OMe 等之烷氧基或鹵素； R^7 為 ${}^t\text{Bu}$ 、 CMe_2 、

Ph 、 $\text{CH}=\text{CMe}_2$ 、 $\text{CH}=\text{CMePh}$ 、 $\text{CH}=\text{CPh}_2$ 、 Ph 、 SiMe_3 等之烷基、

芳基、矽殘基； R^8 為 ${}^t\text{Bu}$ 、 CMe_2CF_3 、 $\text{CMe}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、

C_6H_5 、 $2-{}^t\text{BuC}_6\text{H}_4$ 、 $2-{}^t\text{Bu}-4, 5-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}$ 、 $2, 6-\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$ 等之烷

基、鹵化烷基、芳基，亦可二個 R^8 互相結合； R^9 為 ${}^t\text{Bu}$ 、

CMe_2CF_3 、 $\text{CMe}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 Ph 、 $2-{}^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_4$ 、

$2-{}^t\text{Bu}-4, 5-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}$ 等之烷基、鹵化烷基、芳基，亦可二個

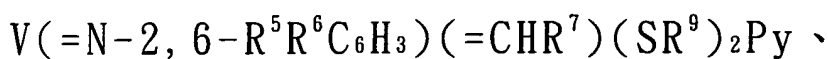
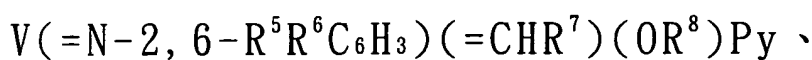
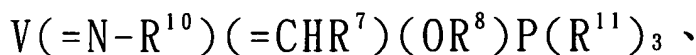
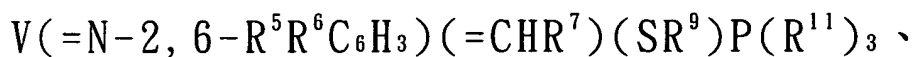
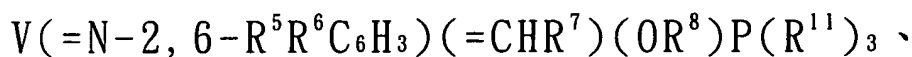
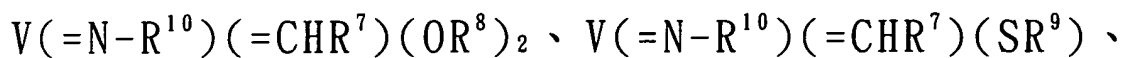
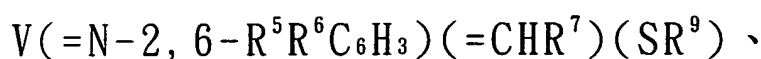
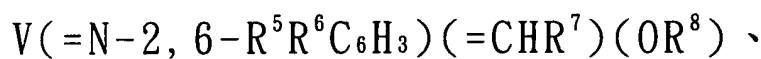
R^9 互相結合； R^{10} 為 ${}^t\text{Bu}$ 、金剛烷基等之烷基； R^{11} 為 H 、 Me

等之烷基， OMe 等之烷氧基或 Ph 等之芳基； Py 為吡啶、

二甲吡啶等之吡啶衍生物或三乙基胺、亞丙基胺等之胺衍

生物； Me 為甲基； ${}^i\text{Pr}$ 為異丙基； ${}^t\text{Bu}$ 為第三丁基； OMe 為

甲氧基； Ph 為苯基。)等之鎢系亞烷基觸媒；



中， R^5 、 R^6 為 H 、 iPr 、 Me 、 tBu 等之烷基， OMe 等之烷氧基

或鹵素； R^7 為 tBu 、 CMe_2Ph 、 $CH=CMe_2$ 、 $CH=CMePh$ 、 $CH=CPh_2$ 、

Ph 、 $SiMe_3$ 等之烷基、芳基、矽殘基； R^8 為 tBu 、 CMe_2CF_3 、

$CMe(CF_3)_2$ 、 $C(CF_3)_3$ 、 C_6H_5 、 $2-^tBuC_6H_4$ 、 $2-^tBu-4,5-Me_2C_6H$

等之烷基、鹵化烷基、芳基； R^9 為 tBu 、 CMe_2CF_3 、 $CMe(CF_3)_2$ 、

$C(CF_3)_3$ 、 Ph 、 $2-^tBuC_6H_4$ 、 $2-^tBu-4,5-Me_2C_6H$ 等之烷基、鹵

化烷基、芳基； R^{10} 為 tBu 、金剛烷基等之烷基； R^{11} 為 H 、

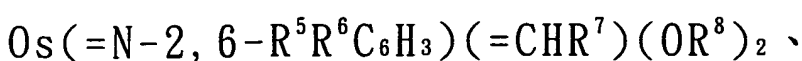
Me 等之烷基， OMe 等之烷氧基或 Ph 等之芳基； Py 為吡啶、

二甲吡啶等之吡啶衍生物或三乙基胺、亞丙基胺等之胺衍

生物； Me 為甲基； iPr 為異丙基； tBu 為第三丁基； OMe 為

甲氧基； Ph 為苯基。)等之釩系亞烷基觸媒；

含有 $Os(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CH_2^tBu)_2(O^tBu)_2$ 等之



$\text{Os}(=\text{N}-\text{R}^{10})(=\text{CHR}^7)(\text{OR}^8)_2$ 、 $\text{Os}(=\text{N}-\text{R}^{10})(=\text{CHR}^7)(\text{SR}^9)_2$ 、
 $\text{Os}(=\text{N}-2,6-\text{R}^5\text{R}^6\text{C}_6\text{H}_3)(=\text{CHR}^7)(\text{OR}^8)_2\text{P}(\text{R}^{11})_3$ 、
 $\text{Os}(=\text{N}-2,6-\text{R}^5\text{R}^6\text{C}_6\text{H}_3)(=\text{CHR}^7)(\text{SR}^9)_2\text{P}(\text{R}^{11})_3$ 、
 $\text{Os}(=\text{N}-\text{R}^{10})(=\text{CHR}^7)(\text{OR}^8)_2\text{P}(\text{R}^{11})_3$ 、
 $\text{Os}(=\text{N}-\text{R}^{10})(=\text{CHR}^7)(\text{SR}^9)_2\text{P}(\text{R}^{11})_3$ 、
 $\text{Os}(=\text{N}-2,6-\text{R}^5\text{R}^6\text{C}_6\text{H}_3)(=\text{CHR}^7)(\text{OR}^8)_2\text{Py}$ 、
 $\text{Os}(=\text{N}-2,6-\text{R}^5\text{R}^6\text{C}_6\text{H}_3)(=\text{CHR}^7)(\text{SR}^9)_2\text{Py}$ 、 Os
 $(=\text{N}-\text{R}^6)(=\text{CHR}^7)(\text{OR}^8)_2\text{Py}$ 、 $\text{Os}(=\text{N}-\text{R}^{10})(=\text{CHR}^7)(\text{SR}^8)_2\text{Py}$ (其
 中， R^5 、 R^6 為 H 、 ^iPr 、 Me 、 ^tBu 等之烷基， OMe 等之烷氧基
 或鹵素； R^7 為 ^tBu 、 CMe_2Ph 、 $\text{CH}=\text{CMe}_2$ 、 $\text{CH}=\text{CMePh}$ 、 $\text{CH}=\text{CPh}_2$ 、
 Ph 、 SiMe_3 等之烷基、芳基、矽殘基； R^8 為 ^tBu 、 CMe_2CF_3 、
 $\text{CMe}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 C_6H_5 、 $2-^t\text{BuC}_6\text{H}_4$ 、 $2-^t\text{Bu}-4,5-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}$
 等之烷基、鹵化烷基、芳基； R^9 為 ^tBu 、 CMe_2CF_3 、 $\text{CMe}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ 、 Ph 、 $2-^t\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_4$ 、 $2-^t\text{Bu}-4,5-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}$ 等之烷基、
 鹵化烷基、芳基； R^{10} 為 ^tBu 、金剛烷基等之烷基； R^{11} 為 H 、
 Me 等之烷基， OMe 等之烷氧基或 Ph 等之芳基； Py 為吡啶、
 二甲吡啶等之吡啶衍生物或三乙基胺、亞丙基胺等之胺衍
 生物； Me 為甲基； ^iPr 為異丙基； ^tBu 為第三丁基； OMe 為
 甲氧基； Ph 為苯基。)等之鐵系亞烷基觸媒；
 $\text{Ru}(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (其中，式中之 Ph 表示苯基)等
 之鈦系亞烷基觸媒。

又，作為(C)有機過渡金屬錯合物，可舉例如由作為複
 分解觸媒前驅體之有機過渡金屬錯合物與作為助觸媒之
 路易士酸之組合所構成的複分解觸媒。可舉例如：含有

$W(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(O^tBu)_2Cl_2$ 等之

$W(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(thf)(O^tBu)_2X_2$ 、

$Mo(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)(thf)(O^tBu)_2X_2$ 、含有

$V(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)[OC(CF_3)_3]Cl_2$ 等之

$V(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(O^tBu)_2$ 、

$Os(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)(O^tBu)_2X_2$ 、

$W(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(thf)(O^tBu)_2R_2$ 、

$Mo(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)(thf)(O^tBu)_2R_2$ 、

$V(=N-2, 6-Me_2C_6H_3)(PR_3)(O^tBu)R_2$ 、

$Os(=N-2, 6-^iPr_2C_6H_3)(O^tBu)_2R_2$ 等之有機過渡金屬錯合物，

與三甲基鋁、二乙基氯化鋁、甲基鋁氧烷(methyl aluminoxane)等之有機鋁化合物、四甲基錫等之有機錫化合物等助觸媒。其中，上述式中之 iPr 為異丙基， tBu 為第三丁基， R 為烷基， X 為鹵素， thf 為四氫呋喃。再者，此等之開環複分解聚合觸媒可為單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

另外，本發明之(C)有機過渡金屬錯合物的製造方法中，可使用鹼性化合物及(B)具有質子供應性的化合物，將(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物之電子吸引性原子團變換為電子供應性更強之原子團。依此方法，由於具有質子供應性的化合物不需為鹼金屬鹽，故可不使用含鹼金屬之化合物而獲得(C)有機過渡金屬錯合物。因此，可減低(C)有機過渡金屬錯合物中之鹼金屬濃度。

例如於上述一般式(1)所示之複分解觸媒中，鹼金屬之含量可為例如 10ppm 以下、較佳 5ppm 以下、更佳 2ppm 以下。

另外，複分解觸媒中之鹼金屬含量設為例如 0ppm 以上。又，由更加確實地抑制鹼金屬之影響所造成之副反應的發生的觀點而言，鹼金屬的含量以較少者為佳，可依不損及本發明目的之範圍內含有，例如可含有 0.001ppm 左右。

於此，依習知製造方法所得之複分解觸媒中，由於複分解觸媒中之鹼金屬係以鹼金屬鹽的型式含有，故若鹼金屬的含量過多，則如上述般，複分解聚合反應時將與反應質基發生副反應，而對所生成之聚合物物性造成影響的可能性變高。又，若使用鹼金屬含量過多之複分解觸並進行所生成之聚合物的氫化反應，則聚合物中殘留的鹼金屬鹽將與氫化觸媒反應而變質或分解，阻礙正常氫化反應的可能性變高。

藉由使複分解觸媒中的鹼金屬濃度設為上述範圍，則可更加確實地抑制複分解聚合反應時和其後氫化時生成物品質的降低。

尚且，本發明中，鹼金屬係指鋰、鈉及鉀，鹼金屬的含量係指複分解觸媒中之上述鹼金屬的合計量。

另外，由於可未使用含鹼金屬之化合物而得到上述一般式(1)所示之複分解觸媒，故於複分解觸媒中，可去除不可避免的含有而使其成為實質上不含有鹼金屬。具體而言，可使複分解觸媒中之鹼金屬濃度成為未滿誘導耦合電

漿質量分析法(ICP-MS)中之檢測界限，更具體而言，可使其成為未滿 10ppb。藉此，可更進一步地確實防止複分解聚合反應時和其後氫化時之生成物的品質降低。

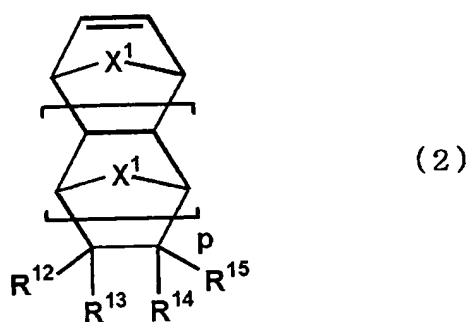
其次，針對使用上述一般式(1)所示之複分解觸媒的複分解聚合體及其製造方法進行說明。

本發明中，開環複分解聚合體係於上述一般式(1)所示之複分解觸媒存在下，使環狀烯烴聚合而獲得。

另外，本發明之開環複分解聚合體的製造方法，係包含於上述一般式(1)所示之複分解觸媒存在下，使環狀烯烴進行聚合的步驟。

例如，於本發明中，使用上述一般式(1)所示之複分解觸媒使下述一般式(2)或下述一般式(3)所示之環狀烯烴進行聚合，可得到開環複分解聚合體。又，亦可使用由作為複分解觸媒前驅體之上述有機過渡金屬錯合物與作為助觸媒之路易士酸的組合所構成的複分解觸媒。

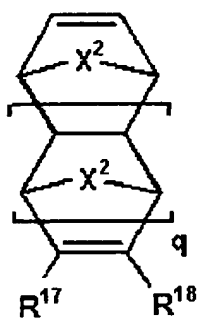
[化 4]



(上述一般式(2)中， $R^{12} \sim R^{15}$ 分別獨立為從由氫、碳原子數 1 以上且 20 以下之烷基、碳原子數 6 以上且 20 以下之芳基、鹵素、碳原子數 1 以上且 20 以下之鹵化烷基、碳

原子數 1 以上且 20 以下之烷氧基、碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基烷基、碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基羰基、碳原子數 6 以上且 20 以下之芳基氧羰基、羥基、碳原子數 1 以上且 20 以下之羥基烷基、酸酐、氰基、及含矽基所組成群選出之基， $R^{12} \sim R^{15}$ 亦可互相結合形成環構造。 X^1 為選自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{16}-$ 、 $-PR^{16}-$ 及 $-CR^{16}_2-$ (R^{16} 表示氫、碳原子數 1 以上且 20 以下之烷基)，可為相同或相異。 p 為 0 或 1 以上且 3 以下之整數。)

[化 5]



(3)

(上述一般式(3)中， $R^{17} \sim R^{18}$ 分別獨立為從由氫、碳原子數 1 以上且 20 以下之烷基、碳原子數 6 以上且 20 以下之芳基、鹵素、碳原子數 1 以上且 20 以下之鹵化烷基、碳原子數 1 以上且 20 以下之烷氧基、碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基烷基、碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基羰基、碳原子數 6 以上且 20 以下之芳基氧羰基、羥基、碳原子數 1 以上且 20 以下之羥基烷基、酸酐、氰基、及含矽基所組成群選出之基， $R^{17} \sim R^{18}$ 亦可互相結合形成環構造。 X^2 為選自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{19}-$ 、 $-PR^{19}-$ 及 $-CR^{19}_2-$ (R^{19} 表示氫、碳原子數 1 以上且 20 以下之烷基)，可為相同或

相異。 q 為 0 或 1 以上且 3 以下之整數。)

本發明中，作為使用複分解觸媒所聚合之上述一般式(2)或上述一般式(3)所示之環狀烯烴，可舉例如 p 或 q 為 0 之聯環庚烯之衍生物、 p 或 q 為 1 之四環癸烯之衍生物、 p 或 q 為 2 之六環十七烯之衍生物、 p 或 q 為 3 之八環二十二烯之衍生物等。

以下，更具體說明上述一般式(2)及(3)。

首先，說明上述一般式(2)。

作為上述一般式(2)中之 $R^{12} \sim R^{15}$ ，可更具體地舉例如以下者。

作為 $R^{12} \sim R^{15}$ ，可舉例如氫。

另外，作為碳原子數 1 以上且 20 以下之烷基，可舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基、莧基(menthyl)等。

作為碳原子數 6 以上且 20 以下之芳基，可舉例如苯基、萘基、甲基等之烷基取代芳基。

作為鹵素可舉例如氯原子、溴原子、碘原子、氟原子等。

作為碳原子數 1 以上且 20 以下之鹵化烷基，可舉例如氟甲基、氯甲基、溴甲基、二氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基等。

再者，作為碳原子數 1 以上且 20 以下之烷氧基，可舉例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、莧氧基等。

作為碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基烷基，可舉例

如甲氧基甲基、甲氧基乙基、第三丁氧基甲基、第三丁氧基乙基、甲氧基莖醇、甲基葡萄糖等之烷氧基糖類等。

作為碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基羰基，可舉例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、異丙氧基羰基、正丁氧基羰基、第三丁氧基羰基、1-甲基環戊基氧基羰基、1-乙基環戊基氧基羰基、1-乙基降萜基氧基羰基、1-乙基金剛烷基氧基羰基、環己基氧基羰基、四氫吡喃-2-基氧基羰基、四氫呋喃-2-基氧基羰基、1-乙氧基乙氧基羰基、1-丁氧基乙氧基羰基等。

作為碳原子數 6 以上且 20 以下之芳基氧基羰基，可舉例如苯氧基羰基等。

又，可舉例如羥基。

作為碳原子數 1 以上且 20 以下之羥基烷基，可舉例如羥基甲基、羥基乙基、羥基丙基、羥基丁基、羥基己基、含有莖醇和葡萄糖等之糖類的羥氧烷基等。

作為酸酐，可舉例如羧酸酐等。

作為氰基，可舉例如腈、氰甲基或氰乙基等之碳原子數 1 以上且 20 以下之氰基等。

又，作為含矽氧可舉例如：三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、三丙基矽烷基、三異丙基矽烷基、三丁基矽烷基、三異丁基矽烷基、三第三丁基矽烷基、三戊基矽烷基、三己基矽烷基等之碳原子數 3 以上且 20 以下之三烷基矽烷基；三甲基矽烷基氧基、三乙基矽烷基氧基、三丙基矽烷基氧基、三異丙基矽烷基氧基、三丁基矽烷基氧基、三異丁基

矽烷基氧基、三第三丁基矽烷基氧基、三戊基矽烷基氧基、三己基矽烷基氧基等之碳原子數 3 以上且 20 以下之三烷基矽烷基氧基；

三甲基矽烷基氧基羰基、三乙基矽烷基氧基羰基、三丙基矽烷基氧基羰基、三丁基矽烷基氧基羰基、三異丁基矽烷基氧基羰基、三第三丁基矽烷基氧基羰基、三戊基矽烷基氧基羰基、三己基矽烷基氧基羰基等之碳原子數 3 以上且 20 以下之三烷基矽烷基氧基羰基等。

再者，上述一般式(2)中， $R^{12} \sim R^{15}$ 亦可互相結合形成環構造，可舉例如：可形成環己基環之環狀烷基構造、可形成內酯環之環狀酯構造、可形成苯基順丁烯二醯亞胺環之環狀醯亞胺構造、可形成羧酸酐之酸酐構造等。

上述一般式(2)中，再者， X^1 為選自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{16}-$ 、 $-PR^{16}-$ 及 $-CR^{16}_2-$ 。其中， R^{16} 表示氫、碳原子數 1 以上且 20 以下之烷基。 p 為 0 或 1 以上且 3 以下之整數，較佳為 0 或 1。又，於 p 為 1 以上且 3 以下之整數時， X^1 可為相同或相異。作為 $-NR^{16}-$ 、 $-PR^{16}-$ 及 $-CR^{16}_2-$ ，其具體例可舉例如氫、碳原子數 1 以上且 20 以下之甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基、或苄基之烷基。

本發明中之上述一般式(2)的具體例，可舉例如：以聯環[2.2.1]庚-2-烯作為基本骨架之聯環庚烯類；以四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-十二烯作為基本骨架之四環十二烯類；

以六環 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]$ -4-十七烯作為基本骨架之六環十七烯類；

以八環 $[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]$ -5-二十二烯作為基本骨架之八環二十二烯類之環狀烯烴；

另外，可例示如：作為上述一般式(2)所記載之 $R^{12} \sim R^{15}$ 的取代基，係具有選自碳原子數1以上且20以下之烷基、碳原子數6以上且20以下之芳基、鹵素、碳原子數1以上且20以下之鹵化烷基、碳原子數1以上且20以下之烷氧基、碳原子數2以上且20以下之烷氧基烷基、碳原子數2以上且20以下之烷氧基羰基、碳原子數6以上且20以下之芳基氧羰基、羥基、碳原子數1以上且20以下之羥基烷基、酸酐、氰基之取代基的環狀烯烴； X^1 為選自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{16}-$ 、 $-PR^{16}-$ 及 $-CR^{16}_2-$ （ R^{16} 表示氫、碳原子數1以上且20以下之烷基）；上述之中，將聯環庚烯類之亞甲基 $(-CH_2-)$ 替代為甲基亞甲基 $(-CH(\text{甲基})-)$ 之7-甲基聯環庚烯類、將亞甲基 $(-CH_2-)$ 替代為7-氧之7-氧聯環庚烯類、將亞甲基 $(-CH_2-)$ 替代為硫 $(-S-)$ 之7-硫代聯環庚烯類、將亞甲基 $(-CH_2-)$ 替代為氮雜 $(-NH-)$ 或甲基氮雜 $(-N(\text{甲基})-)$ 之7-氮雜聯環庚烯類或7-甲基-7-氮雜聯環庚烯類、將亞甲基 $(-CH_2-)$ 替代為磷 $(-PH-)$ 或甲基磷 $(-P(\text{甲基})-)$ 之7-磷聯環庚烯類或7-甲基-7-磷聯環庚烯類等。

另外， $R^{12} \sim R^{15}$ 亦可互相結合形成環構造，例如，作為可形成環己基環之環狀烷基構造，可舉例如

1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-八氫-1, 4-甲橋-萘等；作為可形成內酯環之環狀酯構造，可舉例如 4-氧-三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ -8-癸-3-酮或 4, 10-二氧-三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ -8-癸-3-酮等；作為可形成苯基順丁烯二醯亞胺之環狀醯亞胺構造，可舉例如 4-環己基-4-氮雜-三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ -8-癸-3, 5-二酮、4-環己基-4-氮雜-10-氧-三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ -8-癸-3, 5-二酮等；再者，作為可形成羧酸酐之酸酐構造，可舉例如 4-氧-三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ -8-癸-3, 5-二酮或 4, 10-二氧-三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ -8-癸-3, 5-二酮、4-氧-10-硫-三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ -8-癸-3, 5-二酮等。

再者，四環十二烯類、六環十七烯類、或八環二十二烯類亦與聯環庚烯類同樣地，可舉例如：將此等之 X^1 之亞甲基替代為甲基亞甲基(-CH(甲基)-)之甲基四環十二烯類、甲基六環十七烯類、或甲基八環二十二烯類；將亞甲基替代為氧(-O-)之氧四環十二烯類、氧六環十七烯類、或氧八環二十二烯類；將亞甲基替代為硫(-S-)之硫代四環十二烯類、硫代六環十七烯類、或硫代八環二十二烯類；替代為氮雜(-NH-)或甲基氮雜(-N(甲基)-)之氮雜四環十二烯類或甲基氮雜四環十二烯類、氮雜六環十七烯類或甲基氮雜六環十七烯類；再者，替代為磷(-PH-)或甲基磷(-P(甲基)-)之磷四環十二烯類或甲基磷四環十二烯類； X^1 可為相同或相異。

其次，更具體地說明上述一般式(3)。

作為上述一般式(3)中之 $R^{17} \sim R^{18}$ ，可更具體地舉例如以

下者。

作為 $R^{17} \sim R^{18}$ ，可舉例如氫。

另外，作為碳子數 1 以上且 20 以下之烷基，可舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基、莧基(menthyl)等。

作為碳原子數 6 以上且 20 以下之芳基，可舉例如苯基、萘基、或甲基等之烷基取代芳基等。

作為鹵素可舉例如氯原子、溴原子、碘原子、氟原子等。

作為碳原子數 1 以上且 20 以下之鹵化烷基，可舉例如氟甲基、氯甲基、溴甲基、二氟甲基、二氯甲基、二溴甲基、三氟甲基、三氯甲基、三溴甲基等。

再者，作為碳原子數 1 以上且 20 以下之烷氧基，可舉例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、莧氧基等。

作為碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基烷基，可舉例如甲氧基甲基、甲氧基乙基、第三丁氧基甲基、第三丁氧基乙基、甲氧基莧醇、甲基葡萄糖等之烷氧基糖類等。

作為碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基羰基，可舉例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、正丙氧基羰基、異丙氧基羰基、正丁氧基羰基、第三丁氧基羰基、1-甲基環戊基氧基羰基、1-乙基環戊基氧基羰基、1-乙基降萘基氧基羰基、1-乙基金剛烷基氧基羰基、環己基氧基羰基、四氫吡喃-2-基氧基羰基、四氫呋喃-2-基氧基羰基、1-乙氧基乙氧基羰基、1-丁氧基乙氧基羰基等。

作為碳原子數 6 以上且 20 以下之芳基氧基羰基，可舉例如苯氧基羰基等。

又，可舉例如羧基。

作為碳原子數 1 以上且 20 以下之羧基烷基，可舉例如羧基甲基、羧基乙基、羧基丙基、羧基丁基、羧基己基、含有蓋醇和葡萄糖等之糖類的羧基烷基等。

再者，作為酸酐，可舉例如羧酸酐等。

作為氰基，可舉例如腈、氰甲基或氰乙基等之碳原子數 1 以上且 20 以下之氰基。

又，作為含矽氧可舉例如：三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、三丙基矽烷基、三異丙基矽烷基、三丁基矽烷基、三異丁基矽烷基、三第三丁基矽烷基、三戊基矽烷基、三己基矽烷基等之碳原子數 3 以上且 20 以下之三烷基矽烷基；三甲基矽烷基氧基、三乙基矽烷基氧基、三丙基矽烷基氧基、三異丙基矽烷基氧基、三丁基矽烷基氧基、三異丁基矽烷基氧基、三第三丁基矽烷基氧基、三戊基矽烷基氧基、三己基矽烷基氧基等之碳原子數 3 以上且 20 以下之三烷基矽烷基氧基；

三甲基矽烷基氧基羰基、三乙基矽烷基氧基羰基、三丙基矽烷基氧基羰基、三丁基矽烷基氧基羰基、三異丁基矽烷基氧基羰基、三第三丁基矽烷基氧基羰基、三戊基矽烷基氧基羰基、三己基矽烷基氧基羰基等之碳原子數 3 以上且 20 以下之三烷基矽烷基氧基羰基等。

另外， $R^{17} \sim R^{18}$ 亦可互相結合形成環構造，可舉例如：可

形成環己基環之環狀烷基構造、可形成內酯環之環狀酯構造、可形成苯基順丁烯二醯亞胺環之環狀醯亞胺構造、可形成羧酸酐之酸酐構造等。

上述一般式(3)中，再者， X^2 為選自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{19}-$ 、 $-PR^{19}-$ 及 $-CR^{19}_2-$ 。其中， R^{19} 表示氫、碳原子數1以上且20以下之烷基。 q 為0或1以上且3以下之整數，較佳為0或1。又，於 q 為1以上且3以下之整數時， X^2 可為相同或相異。作為 $-NR^{19}-$ 、 $-PR^{19}-$ 及 $-CR^{19}_2-$ ，可舉例如氫、碳原子數1以上且20以下之甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環己基、或落基之烷基。 X^2 較佳為 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CH_2-$ 。

本發明中之上述一般式(3)的具體例，可舉例如：以聯環[2.2.1]庚-2,5-二烯作為基本骨架之聯環庚二烯類；以四環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3,7-十二碳二烯作為基本骨架之四環十二碳二烯類；以六環[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-4,11-十七碳二烯作為基本骨架之六環十七碳二烯類；以八環[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5,14-二十二碳二烯作為基本骨架之八環二十二碳二烯類之環狀烯烴。

另外，可例示如：作為上述一般式(3)所記載之 $R^{17} \sim R^{18}$ 的取代基，係具有選自碳原子數1以上且20以下之烷基、碳原子數6以上且20以下之芳基、鹵素、碳原子數1以上且20以下之鹵化烷基、碳原子數1以上且20以下之烷

氧基、碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基烷基、碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基羰基、碳原子數 6 以上且 20 以下之芳基氧羰基、羥基、碳原子數 1 以上且 20 以下之羥基烷基、酸酐、氰基之取代基的環狀烯烴； X^2 為選自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{19}-$ 、 $-PR^{19}-$ 及 $-CR^{19}_2-$ (R^{19} 表示氫、碳原子數 1 以上且 20 以下之烷基)；上述之中，將聯環庚二烯類之亞甲基($-CH_2-$)替代為甲基亞甲基($-CH(\text{甲基})-$)之 7-甲基聯環庚二烯類、將亞甲基($-CH_2-$)替代為 7-氧之 7-氧聯環庚二烯類、將亞甲基($-CH_2-$)替代為硫($-S-$)之 7-硫代聯環庚二烯類、將亞甲基($-CH_2-$)替代為氮雜($-NH-$)或甲基氮雜($-N(\text{甲基})-$)之 7-氮雜聯環庚二烯類或 7-甲基-7-氮雜聯環庚二烯類、將亞甲基($-CH_2-$)替代為磷($-PH-$)或甲基磷($-P(\text{甲基})-$)之 7-磷聯環庚二烯類或 7-甲基-7-磷聯環庚二烯類等。

另外， $R^{17} \sim R^{18}$ 亦可互相結合形成環構造，例如，作為可形成環己基環之環狀烷基構造，可舉例如 1,4,5,6,7,8-六氫-1,4-甲橋-萘等；作為可形成內酯環之環狀酯構造，可舉例如 4-氧-三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ -2,8-癸二烯-3-酮或 4,10-二氧-三環 $[5.2.1.0^{2,6}]$ -2,8-癸二烯-3-酮等；作為可形成苯基順丁烯二醯亞胺之環狀醯亞胺構造，可舉例如 4-環己基-4-氮雜-三環 $-[5.2.1.0^{2,6}]$ -2,8-癸二烯-3,5-二酮、4-環己基-4-氮雜-10-氧-三環 $-[5.2.1.0^{2,6}]$ -2,8-癸二烯-3,5-二酮等；再者，作為可形成羧酸酐之酸酐構造，可舉例如 4-氧-三環 $-[5.2.1.0^{2,6}]$ -2,8-癸二烯-3,5-

二酮或 4,10-二氧-三環-[5.2.1.0^{2,6}]-2,8-癸二烯-3,5-二酮、4-氧-10-硫-三環-[5.2.1.0^{2,6}]-2,8-癸二烯-3,5-二酮等。

再者，四環十二碳二烯類、六環十七碳二烯類、或八環二十二碳二烯類亦與聯環庚二烯類同樣地，可舉例如：將此等之 X^2 之亞甲基替代為甲基亞甲基(-CH(甲基)-)之甲基四環十二碳二烯類、甲基六環十七碳二烯類、或甲基八環二十二碳二烯類；將亞甲基替代為氧(-O-)之氧四環十二碳二烯類、氧六環十七碳二烯類、或氧八環二十二碳二烯類；將亞甲基替代為硫(-S-)之硫代四環十二碳二烯類、硫代六環十七碳二烯類、或硫代八環二十二碳二烯類；替代為氮雜(-NH-)或甲基氮雜(-N(甲基)-)之氮雜四環十二碳二烯類或甲基氮雜四環十二碳二烯類、氮雜六環十七碳二烯類或甲基氮雜六環十七碳二烯類、氮雜八環二十二碳二烯類或甲氧氮雜八環二十二碳二烯類；再者，替代為磷(-PH-)或甲基磷(-P(甲基)-)之磷四環十二碳二烯類或甲基磷四環十二碳二烯類； X^2 可為相同或相異。

再者，作為聚合時所使用之其他環狀烯烴，可舉例如：二環戊二烯、環丙烯、環丁烯、環戊烯、環庚烯、環辛烯等之環烯烴類；

環己-1,4-二烯、環己-1,3-二烯、環辛-1,5-二烯、環辛-1,4-二烯、環辛-1,3-二烯等之環二烯類；

環辛-1,3,5-三烯、環辛-1,3,6-三烯等之環三烯類等。

本發明中，開環複分解聚合體可為：上述一般式(2)、

上述一般式(3)及環烯烴類、環二烯類、或環三烯類等之環狀烯烴中，使至少一種之環狀烯烴進行聚合者，或使此等之中至少二種環狀烯烴進行共聚合者。

另外，於使用上述一般式(1)所示之複分解觸媒之聚合中，作為環狀烯烴以外的單體，可使乙炔與其衍生物及二乙烯衍生物單獨或與環狀烯烴進行共聚合，再者，亦可使用由作為複分解觸媒前驅體之上述有機過渡金屬錯合物與作為助觸媒之路易士酸的組合所構成之複分解觸媒。

於使用本發明之上述一般式(1)所示之複分解觸媒的聚合中，環狀烯烴與複分解觸媒的莫耳比係相對於鉭、釩、鉬、鎢、鈮、銻、釷及鐵之觸媒 1 莫耳，環狀烯烴以莫耳比計為例如 2 以上、較佳 10 以上。又，環狀烯烴與複分解觸媒之莫耳比係相對於上述觸媒 1 莫耳，為例如 30,000 以下、較佳 20,000 以下。

另外，於使用由作為複分解觸媒前驅體之上述有機過渡金屬錯合物與作為助觸媒之路易士酸的組合所構成之複分解觸媒的聚合中，相對於有機過渡金屬錯合物 1 莫耳，環狀烯烴以莫耳比計為例如 2 以上、較佳 10 以上。又，相對於有機過渡金屬錯合物 1 莫耳，環狀烯烴以莫耳比計為例如 10,000 以下、較佳 5,000 以下。

又，作為助觸媒之有機金屬化合物係相對於有機過渡金屬錯合物 1 莫耳，以莫耳比計為例如 0.01 以上、較佳 0.1 以上、更佳 1 以上。又，作為助觸媒之有機金屬化合物係相對於有機過渡金屬錯合物 1 莫耳，以莫耳比計為例如

100 以下、較佳 10 以下、更佳 5 以下。

另外，本發明中以複分解觸媒所進行之環狀烯烴的聚合係可以無溶媒進行、亦可使用溶媒而進行。此時，作為所使用之溶媒，可舉例如：四氫呋喃、二乙基醚、二丁基醚、二甲氧基乙烷、或二噁烷等之醚類；

苯、甲苯、二甲苯或乙基苯等之芳香族烴類；

戊烷、己烷或庚烷等之脂肪族烴類；

環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷或十氫萘等等脂肪族環狀烴類；

或者亞甲基二氯化物、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯或三氯苯等之鹵化烴類等；此等亦可並用 2 種以上。

再者，本發明中為了提高觸媒效率，或藉由控制環狀烯烴與觸媒之莫耳比而得到所需之分子量、分子量分佈的聚合體，可於作為鏈移動劑之烯烴類和二烯類的共存下進行聚合。

使用作為鏈移動劑之烯烴，可舉例如乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 等之 α -烯烴；再者，可舉例如乙烯基三甲基矽烷、烯丙基三甲基矽烷、烯丙基三乙基矽烷、烯丙基三異丙基矽烷等之含矽烯烴；又，作為二烯可舉例如 1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯等之非共價系二烯。再者，此等烯烴或二烯可分別單獨使用，亦可並用 2 種以上。

關於本發明中所共存之烯烴或二烯的使用量，烯烴或二烯係相對於環狀烯烴 1 莫耳，以莫耳比計為例如 0.001 以

上、較佳 0.01 以上。又，烯烴或二烯係相對於環狀烯烴 1 莫耳，以莫耳比計為例如 1000 以下、較佳 100 以下。

另外，烯烴或二烯係相對於複分解觸媒 1 當量，為例如 0.01 當量以上、較佳 0.1 當量以上、更佳 1 當量以上。

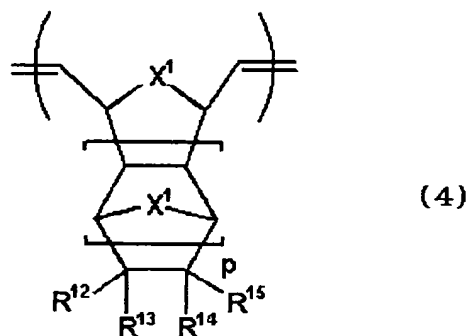
又，烯烴或二烯係相對於複分解觸媒 1 當量，為例如 10,000 當量以下、較佳 1000 當量以下、更佳 500 當量以下。

以複分解觸媒所進行之環狀烯烴聚合中，係視環狀烯烴的反應性及對聚合溶媒之溶解性而異，環狀烯烴的溶媒聚合濃度以 0.1~100 莫耳/L 左右之範圍為較佳，通常於 -30~150°C 左右的反應溫度使其反應 1 分鐘~10 小時左右，並以丁基醛等之醛類、丙酮等之酮類、甲醇等醇類等失活劑使反應停止，而可得到開環複分解聚合體溶液。

其次，表示將環狀烯烴進行聚合所得之開環複分解觸媒聚合體的具體例。

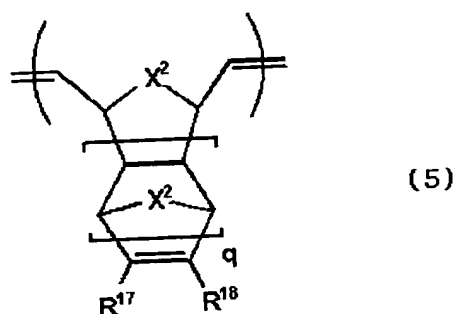
上述一般式(2)或上述一般式(3)所示之將環狀烯烴聚合所得之開環複分解聚合體的重複單位，係以下述一般式(4)或下述一般式(5)所表示。

[化 6]



(上述一般式(4)中， $R^{12} \sim R^{15}$ 分別獨立為從由氫、碳原子數1以上且20以下之烷基、碳原子數6以上且20以下之芳基、鹵素、碳原子數1以上且20以下之鹵化烷基、碳原子數1以上且20以下之烷氧基、碳原子數2以上且20以下之烷氧基烷基、碳原子數2以上且20以下之烷氧基羰基、碳原子數6以上且20以下之芳基氧羰基、羥基、碳原子數1以上且20以下之羥基烷基、酸酐、氰基、及含矽基所組成群選出之基， $R^{12} \sim R^{15}$ 亦可互相結合形成環構造。 X^1 為選自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{16}-$ 、 $-PR^{16}-$ 及 $-CR^{16}_2-$ ，可為相同或相異。其中， R^{16} 表示氫、碳原子數1以上且20以下之烷基。 p 為0或1以上且3以下之整數。)

[化 7]



(上述一般式(5)中， $R^{17} \sim R^{18}$ 分別獨立為從由氫、碳原子數1以上且20以下之烷基、碳原子數6以上且20以下之芳基、鹵素、碳原子數1以上且20以下之鹵化烷基、碳原子數1以上且20以下之烷氧基、碳原子數2以上且20以下之烷氧基烷基、碳原子數2以上且20以下之烷氧基羰基、碳原子數6以上且20以下之芳基氧羰基、羥基、碳原子數1以上且20以下之羥基烷基、酸酐、氰基、及

含矽基所組成群選出之基， $R^{17} \sim R^{18}$ 亦可互相結合形成環構造。 X^2 為選自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{19}-$ 、 $-PR^{19}-$ 及 $-CR^{19}_2-$ (R^{19} 表示氫、碳原子數 1 以上且 20 以下之烷基)，可為相同或相異。 q 為 0 或 1 以上且 3 以下之整數。)

本發明之開環複分解聚合體中，依凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography: GPC) 所測定之聚苯乙烯換算的重量平均分子量 (Mw) 為例如 2,000 以上、較佳 5,000 以上。又，上述之 Mw 為例如 1,000,000 以下、較佳 300,000 以下。

又，重量平均分子量 (Mw) 與數量平均分子量 (Mn) 之比的分子量分佈 (Mw/Mn)，較佳為 1.0 以上、5.0 以下。

再者，本發明之開環複分解聚合體中，由於複分解觸媒不含有鹼金屬鹽，故可不進行將鹼金屬去除之步驟操作，使聚合反應液直接進行氫化，而於開環複分解聚合體之主鏈雙鍵結合上進行氫化。此時，於氫化觸媒的存在下，係依使氫化率成為 (聚合物中所含之雙鍵結合之數量與經氫化之雙鍵結合之數量的比的百分率) 較佳 50% 以上且 100% 以下、更佳 80% 以上且 100% 以下的比例添加氫。

此氫化物之對於紫外線區域波長的光穿透性，係可藉由使開環複分解聚合體之主鏈雙鍵結合進行氫化，依任意比例成為飽和結合而予以控制。又，藉由進行氫化而增加相對於氧化之安定性，並視用途減少此等主鏈雙鍵結合，則可提升耐候性、熱安定性，並使開環複分解聚合體於實用上更容易使用。

(上述一般式(7)中， $R^{17} \sim R^{18}$ 分別獨立為從由氫、碳原子數 1 以上且 20 以下之烷基、碳原子數 6 以上且 20 以下之芳基、鹵素、碳原子數 1 以上且 20 以下之鹵化烷基、碳原子數 1 以上且 20 以下之烷氧基、碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基烷基、碳原子數 2 以上且 20 以下之烷氧基羰基、碳原子數 6 以上且 20 以下之芳基氧羰基、羥基、碳原子數 1 以上且 20 以下之羥基烷基、酸酐、氰基、及含矽基所組成群選出之基， $R^{17} \sim R^{18}$ 亦可互相結合形成環構造。 X^2 為選自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{19}-$ 、 $-PR^{19}-$ 及 $-CR^{19}_2-$ (R^{19} 表示氫、碳原子數 1 以上且 20 以下之烷基)，可為相同或相異。 q 為 0 或 1 以上且 3 以下之整數。)

本發明之開環複分解聚合體氫化物中，依凝膠滲透層析法(GPC)所測定之聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)較佳為 2,000 以上、更佳 5,000 以上。又，上述之 Mw 較佳為 1,000,000 以下、更佳 300,000 以下。

又，開環複分解聚合體氫化物之重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)之比的分子量分佈(Mw/Mn)，較佳為 1.0 以上。又，(Mw/Mn)較佳為 5.0 以下。

本發明之開環複分解聚合體的氫化反應中，可使用公知的氫化觸媒。

作為將開環複分解聚合體之主鏈雙鍵結合部分進行氫化之氫化觸媒的具體例，可舉例如屬於不均勻系觸媒，將鈳、鉑、鎳、銻、釩等之金屬載持於碳、二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鎂、矽藻土、合成沸石等之載體上之載

持型金屬觸媒等。又，可舉例如屬於均勻系觸媒中，環烷酸鎳/三乙基鋁、乙醯丙酮鎳/三異丁基鋁、辛烯酸鈷/正丁基鋰、二氯二茂鈦/二乙基氯化鋁、醋酸銻、二氯雙(三苯基膦)鈹、氯化參(三苯基膦)銻、二氫化肆(三苯基膦)鈦等。

再者，作為均勻系觸媒的具體例，可舉例如：二氯雙(三苯基膦)鎳、二氯雙(三苯基膦)鈹、二氯雙(三苯基膦)鉑、氯化參(三苯基膦)銻、二氯參(三苯基膦)鐵、二氯氫化雙(三苯基膦)銻、二氯參(三苯基膦)鈦、二氯肆(三苯基膦)鈦、三氯亞硝醯雙(三苯基膦)鈦、二氯雙(乙腈)雙(三苯基膦)鈦、二氯雙(四氫呋喃)雙(三苯基膦)鈦、氯氫化(甲苯)參(三苯基膦)鈦、氯氫化羰基參(三苯基膦)鈦、氯氫化羰基參(二乙基苯基膦)鈦、氯氫化亞硝醯基參(三苯基膦)鈦、二氯參(三甲基膦)鈦、二氯參(三乙基膦)鈦、二氯參(三環己基膦)鈦、二氯參(三苯基膦)鈦、二氯參(甲基二苯基膦)鈦、二氯參(二甲基苯基膦)鈦、二氯參(三鄰參膦)鈦、二氯參(二氯乙基膦)鈦、二氯參(二氯苯基膦)鈦、二氯參(三甲基磷)鈦、二氯參(三苯基磷)鈦等。

另外，亦可將此等均勻系觸媒與胺化合物並用。

作為胺化合物之具體例，可舉例如：甲基胺、乙基胺、苯胺、乙二胺、1,3-二胺基環丁烷等之一級胺化合物；二甲基胺、甲基異丙基胺、N-甲基苯胺等之二級胺化合物；三甲基胺、三乙基胺、三苯基胺、N,N-二甲基苯胺、吡啶、 γ -甲基吡啶等之三級胺化合物等。其中，以使用三級胺

化合物為較佳，尤其是使用三乙基胺時，氫化率的提升顯著。又，此等之均勻系觸媒或胺化合物亦可分別依任意比例並用 2 種以上。

於使用將本發明之開環複分解聚合體進行氫化之上述公知氫化觸媒的情況下，開環複分解聚合體與氫化觸媒的使用量，係相對於開環複分解聚合體，公知的氫化觸媒為例如 5ppm 以上、較佳 100ppm 以上。又，相對於開環複分解聚合體，公知的氫化觸媒為例如 50,000ppm 以下、較佳 1,000ppm 以下。

再者，於使用由均勻系觸媒與胺化合物所構成之氫化觸媒的情況下，氫化觸媒係相對於開環複分解聚合體，為例如 5ppm 以上、較佳 10ppm 以上、特佳 50ppm 以上。又，均勻系觸媒係相對於開環複分解聚合體，為例如 50,000ppm 以下、較佳 10,000ppm 以下、特佳 1,000ppm 以下。

另外，胺化合物係相對於所使用之均勻系觸媒 1 當量，為例如 0.1 當量以上、較佳 0.5 當量以上、特佳 1 當量以上。又，胺化合物係相對於所使用之均勻系觸媒 1 當量，為例如 1,000 當量以下、較佳 500 當量以下、特佳 100 當量以下。

由均勻系觸媒與胺化合物所構成的氫化觸媒，亦可使用預先使均勻系觸媒與胺化合物進行接觸處理者，但亦可不預先使均勻系觸媒與胺化合物進行接觸處理，而分別直接添加至反應系中。

作為開環複分解聚合體之氫化反應中所使用的溶媒，若為可使開環複分解聚合體溶解、且溶媒本身不被氫化者，則可為任意之溶媒，可舉例如：四氫呋喃、二乙基醚、二丁基醚、二甲氧基乙烷等之醚類；

苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等之芳香族烴類；

戊烷、己烷、庚烷等之脂肪族烴類；

環戊烷、環己烷、甲基環己烷、二甲基環己烷、十氫萘等之脂肪族環狀烴類；

二氯甲烷、二氯乙烷、二氯乙烯、四氯乙烷、氯苯、三氯苯等之鹵化烴類等；此等亦可並用 2 種以上。

於開環複分解聚合體之氫化反應中，氫壓力通常為常壓以上、較佳 0.5MPa 以上、特佳 2MPa 以上。又，氫壓力通常為於 30MPa 以下、較佳 20MPa 以下、特佳 15MPa 以下之範圍進行。

氫化反應的反應溫度通常設為 0℃ 以上、室溫以上，特佳為 50℃ 以上。又，反應溫度通常設為 300℃ 以下、較佳 250℃ 以下、特佳 200℃ 以下。

另外，可根據所需的氫化率設定此等條件和反應時間。

於開環複分解聚合體之氫化反應結束後，可藉公知方法去除殘存的開環複分解觸媒或氫化觸媒。又，由開環複分解聚合體氫化物溶液回收聚合體氫化物的回收法並無特別限定，可使用公知方法。可舉例如：將反應溶液排出至攪拌下的貧溶媒中，使聚合體氫化物凝固的，而藉過濾法、離心法、傾析法等進行回收的方法；於反應溶液中吹

入蒸氣使聚合體氫化物析出之蒸汽汽提法；由反應溶液藉由加熱溶媒而直接去除的方法等。

本發明之複分解觸媒係除了環狀烯烴之聚合以外，於使用作為乙炔類之炔聚合和具有雙鍵或三鍵之有機化合物的閉環複分解反應、交錯複分解反應等之有機合成反應的反應觸媒時，亦可與聚合反應同樣地不致引起副反應而進行複分解反應。此等複分解反應可為無溶媒或有機溶媒中之懸濁聚合或溶液聚合，又，溫度、壓力、時間及濃度等反應條件並無特別限制。

若根據本發明之有機過渡金屬錯合物的製造方法，則可工業性且經濟性而效率佳地製造該有機過渡金屬錯合物。本發明之有機過渡金屬錯合物可使用作為例如亞烷基錯合物、次烷基錯合物、費雪(Fischer)型碳烯錯合物、二茂金屬錯合物及後二茂金屬(post metallocene)錯合物等，亦可進一步使用作為有機合成反應的觸媒。

再者，依本發明之有機過渡金屬錯合物之製造方法進行合成所得之複分解觸媒，可使鹼金屬含量減低，例如可使鹼金屬含量成為 10ppm 以下。使用該觸媒所聚合之環狀烯烴等之閉環複分解聚合體，係例如可不事先去除鹼金屬而進行氫化反應，再者，該閉環複分解聚合體或氫化物可適合使用於例如對鹼金屬含量有嚴格限制之電子材料用途等，極具有工業性價值。

[實施例]

以下表示實施例進一步說明本發明，但本發明並不限於

此等實施例。

尚且，於以下實施例及比較例中，所得之有機過渡金屬錯合物係溶解於重氫化苯中，使用 270MHz 或 500MHz 之 ^1H -NMR 進行分析。

另外，鹼金屬之含量係藉由誘導耦合電漿質量分析法 (ICP-MS) 進行定量。又，鹼金屬之檢測界限為 10ppb。

聚合體或聚合體氫化物之分子量，係使用凝膠滲透層析法 (GPC)，將聚合所得之開環複分解聚合體及其氫化物的粉末溶解於四氫呋喃中，使用日本分光製 830-RI 作為檢測器，使用 Shodexk-804、803、802.5 作為管柱，藉由聚苯乙烯標準矯正分子量。

另外，聚合體之玻璃轉移溫度 (T_g) 係使用島津製作所公司製 DSC-50，將測定試料於氮氣下依 10°C / 分鐘之升溫速度進行測定。

[實施例 1]

於氮氣下將

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})(1.00\text{g})$ 置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於二乙基醚，於室溫、攪拌下加入三乙基胺 (0.27g)。其後，冷卻至 -30°C ，於攪拌下滴入全氟第三丁基醇 (0.63g)。3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃色固體 1.09g。由此固體的 NMR 光譜確認到 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[比較例 1]

於實施例 1，除了於氮氣下由全氟第三丁基醇(5.0g)與正丁基鋰(1.6M 己烷溶液 13.2ml)進行合成，使用所精製之全氟第三丁氧基鋰(0.64g)取代三乙基胺(0.27g)與全氟第三丁基醇(0.63g)之外，其餘根據實施例 1 進行。所得的固體呈黑色，並混合了起始物質之鉬錯合物與分解生成物。又，由所得之固體檢測出 230ppm 的鋰。再者，將所得之固體以冷卻至 -30°C 之戊烷 5ml 洗淨 2 次後，檢測到 100ppm 以上的鋰。

[比較例 2]

於實施例 1，除了未使用三乙基胺之外，其餘根據實施例 1 進行。所得的固體為起始原料之鉬錯合物與亞烷基消失之分解生成物的混合物。又，由所得之固體未檢測出鹼金屬。

[實施例 2]

於實施例 1，除了取代全氟第三丁基醇，使用 1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇(0.48g)之外，其餘根據實施例 1 進行，得到黃色的固體 0.95g。由此固體的 NMR 光譜確認到

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ 的生成。

又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[比較例 3]

於實施例 2，除了於氮氣下由 1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇(5.0g)與正丁基鋰(1.6M 己烷溶液 18.9ml)進

行合成，使用所精製之 1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙氧基鋰(0.50g)取代三乙基胺(0.27g)與 1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇(0.48g)之外，其餘根據實施例 2 進行。得到黃色的固體 0.74g。

由此固體的 NMR 光譜確認到

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ 的生成。

又，由所得之固體檢測出 200ppm 的鋰。

[實施例 3]

於氮氣下將

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})(1.00\text{g})$ 置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於約 10ml 的二乙基醚中，於室溫、攪拌下加入三乙基胺(0.27g)。其後，冷卻至 -30°C ，於攪拌下滴入 2-甲基-2-丙烷硫醇(0.24g)。於室溫攪拌 3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到紅褐色固體。由此固體的 NMR 光譜確認到 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{S}^t\text{Bu})_2$ 的生成。另外，所得之固體的 ^1H -NMR 光譜示於圖 1。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[比較例 4]

於實施例 3，除了於氮氣下由 2-甲基-2-丙烷硫醇(5.0g)與氫化鋰(2.2g)進行合成，使用所精製之 2-甲基-2-丙硫氧基鋰(0.34g)取代三乙基胺(0.27g)與 2-甲基-2-丙烷硫醇(0.24g)之外，其餘根據實施例 3 進行。所得的固體為起始物質之鉬錯合物與分解生成物之混合物。又，由所得

之固體檢測出 300ppm 的鋰。

[實施例 4]

於氮氣下將

$\text{Mo}(=\text{CH}^t\text{Bu})(=\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})(1.00\text{g})$ 置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於二乙基醚，於室溫、攪拌下加入三乙基胺(0.32g)。其後，冷卻至 -30°C ，於攪拌下滴入 2-甲基-2-丙醇(0.23g)。3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃色固體 0.65g。

由此固體的 MNR 光譜確認到

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_3)(=\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{O}^t\text{Bu})_2$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[實施例 5]

於氮氣下將

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})(1.00\text{g})$ 置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於二乙基醚，於室溫、攪拌下加入三乙基胺(0.30g)。其後，冷卻至 -30°C ，於攪拌下滴入全氟第三丁基醇(0.67g)。16 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃色固體 1.02g。由此固體的 NMR 光譜確認到

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[實施例 6]

於氮氣下將

$\text{Mo}(=\text{CHSiMe}_3)(=\text{N}-\text{Ad})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})(1.00\text{g})$ 置入 50ml

茄型燒瓶中，並懸濁於二乙基醚，於室溫、攪拌下加入三乙基胺(0.29g)。其後，冷卻至 -30°C ，於攪拌下滴入 2,6-二異丙基苯(0.50g)。3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃色固體 0.91g。由此固體的 NMR 光譜確認到

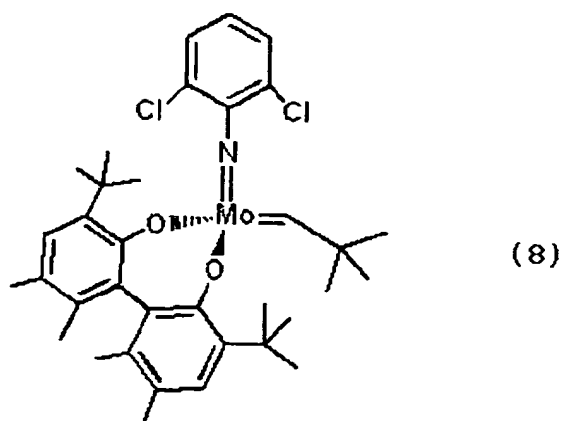
$\text{Mo}(=\text{CHSiMe}_3)(=\text{N-Ad})(\text{O-2,6-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。又，Ad 表示金剛烷基。

[實施例 7]

於氮氣下將

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_3)(=\text{N-2,6-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})(1.00\text{g})$ 置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於二乙基醚，於室溫、攪拌下加入三乙基胺(0.30g)。其後，冷卻至 -30°C ，於攪拌下滴入 3,3'-二第三丁基-5,5',6,6'-四甲基-2,2'-二羥基聯苯(0.51g)。3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃色固體 1.00g。由此固體的 NMR 光譜確認到下述化學式(8)所表示之化合物的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[化 10]



[實施例 8]

於氮氣下將

$W(=CHCH=CMePh)(=N-2,6-Me_2C_6H_3)Cl_2(PMe_3)_2$ (1.00g) 置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於約 10ml 的二乙基醚中，於室溫、攪拌下加入三乙基胺 (0.37g)。其後，冷卻至 $-30^\circ C$ ，於攪拌下滴入 2-甲基-2-丙醇 (0.26g)。於室溫下攪拌 3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃褐色固體。由此固體的 NMR 光譜確認到 $W(=CHCH=CMePh)(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(O^tBu)_2PMe_3$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[實施例 9]

於氮氣下將

$W(=CH^tBu)(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)Cl_2(dme)$ (1.00g) 置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於約 10ml 的二乙基醚中，於室溫、攪拌下加入三乙基胺 (0.36g)。其後，冷卻至 $-30^\circ C$ ，於攪拌下滴入 1,1,1,3,3,3-六氟-2-甲基-2-丙醇 (0.63g)。於室溫下攪拌 3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃色固體 0.88g。由此固體的 NMR 光譜確認到 $W(=CH^tBu)(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)[OCMe(CF_3)_2]_2$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[實施例 10]

於氮氣下將 $W(=N-2,6-Me_2C_6H_3)Cl_4(thf)$ (1.00g) 置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於約 10ml 的二乙基醚中，於室溫、攪拌下加入三乙基胺 (0.40g)。其後，冷卻至 -30

℃，於攪拌下滴入 2-甲基-2-丙醇(0.30g)。於室溫下攪拌 3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃色固體 0.95g。由此固體的 MNR 光譜確認到 $W(=N-2,6-Me_2C_6H_3)(O^tBu)_2Cl_2$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[實施例 11]

於氮氣下將 $[Et_4N][W(\equiv C^tBu)Cl_4]$ (1.00g) 置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於約 10ml 的二乙基醚中，於室溫、攪拌下加入三乙基胺(0.40g)。其後，冷卻至 $-30^\circ C$ ，於攪拌下滴入 2-甲基-2-丙醇(0.29g)。於室溫下攪拌 3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃白色固體。由此固體的 NMR 光譜確認到 $W(\equiv C^tBu)(O^tBu)_3$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[實施例 12]

於氮氣下將四環 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3$ -十二烯(10.00g) 與 1,5-己二烯(50mg) 溶解於乾燥四氫呋喃(60ml) 中，於室溫下進行攪拌。其次，加入使實施例 2 所合成之 $Mo(=CHCMe_2Ph)(=N-2,6-^iPr_2C_6H_3)[OCMe(CF_3)_2]_2$ (47mg) 溶解於乾燥四氫呋喃(2ml) 之溶液，於室溫進行攪拌。1 小時後加入使正丁醛(18.5mg、0.25mmol) 溶解於乾燥四氫呋喃之溶液，使反應停止。取 0.1g 反應溶液，以 1H -NMR 測定反應率，結果聚合反應係 100% 進行。再取 1g 反應溶液，加入甲醇使開環複分解聚合體沉澱，予以過濾分離後

進行真空乾燥，藉此得到白色粉末狀之開環複分解聚合體。此開環複分解聚合體之以 GPC 所測定的重量平均分子量(Mw)為 20100，分子量分佈(Mw/Mn)為 1.52。

[比較例 5]

於實施例 12 中，除了取代實施例 2 所合成之 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ ，使用比較例 3 所合成之 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ 以外，其餘根據實施例 12 進行。取 0.1g 反應停止後之反應溶液，以 $^1\text{H-NMR}$ 測定反應率，結果聚合反應為 98%。再取 1g 反應溶液，加入甲醇使開環複分解聚合體沉澱，予以過濾分離後進行真空乾燥，藉此得到白色粉末狀之開環複分解聚合體。此開環複分解聚合體之以 GPC 所測定的重量平均分子量(Mw)為 23300，分子量分佈(Mw/Mn)為 1.70。

[實施例 13]

於實施例 12 所合成之反應溶液 50.0g 中加入 $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2$ (5mg) 與三乙基胺 (1mg)，於氫氣壓 10MPa、125℃ 下進行氫化反應 7 小時後，使溫度回復至室溫，接著釋出氫氣體。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入至甲醇使開環複分解聚合體氫化物沉澱，予以過濾分離後進行真空乾燥，藉此得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物 7.7g。此開環複分解聚合體氫化物之由 $^1\text{H-NMR}$ 所算出之氫化率係未確認到屬於主鏈之烯烴之質子的波峰，其氫化率為 100%，以 GPC 所測定的重量平均分子量(Mw)為

29200，分子量分佈(Mw/Mn)為 1.60。

[比較例 6]

於實施例 13 中，除了取代實施例 12 所合成之反應溶液，使用比較例 5 所合成之反應溶液以外，其餘根據實施例 13 進行。將開環複分解聚合體氫化物溶液加入至甲醇使開環複分解聚合體氫化物沉澱，予以過濾分離後進行真空乾燥，藉此得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物 6.9g。此開環複分解聚合體氫化物之由 $^1\text{H-NMR}$ 所算出之氫化率係未確認到屬於主鏈之烯烴之質子的波峰，其氫化率為 80%，以 GPC 所測定的重量平均分子量(Mw)為 32600，分子量分佈(Mw/Mn)為 2.01。

[實施例 14]

於實施例 1，除了取代三乙基胺(0.27g)使用吡啶(0.22g)之外，其餘根據實施例 1 進行，得到黃色的固體 1.07g。由此固體的 NMR 光譜確認到 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[實施例 15]

於實施例 1，除了取代三乙基胺(0.27g)使用 2,6-二甲基吡啶(0.29g)之外，其餘根據實施例 1 進行，得到黃色的固體 1.08g。由此固體的 NMR 光譜確認到 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[實施例 16]

於氮氣下將 $\text{Os}(=\text{N}-2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2$ (1.00g) 置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於約 10ml 的二乙基醚，於室溫、攪拌下加入三乙基胺 (0.37g)。其後，冷卻至 -30°C ，於攪拌下滴入 2-甲基-2-丙醇 (0.27g)。於室溫下攪拌 3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃色固體 0.84g。由此固體的 NMR 光譜確認到 $\text{Os}(=\text{N}-2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2^t\text{Bu})_2(\text{O}^t\text{Bu})_2$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[實施例 17]

於氮氣下將 $\text{V}(=\text{N}-2, 6\text{-}\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cl}_3$ (1.00g) 置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於約 10ml 的二乙基醚，於室溫、攪拌下加入三乙基胺 (0.37g)。其後，冷卻至 -30°C ，於攪拌下滴入全氟第三丁基醇 (0.86g)。於室溫下攪拌 3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃色固體 1.08g。由此固體的 NMR 光譜確認到 $\text{V}(=\text{N}-2, 6\text{-}\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]\text{Cl}_2$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

[實施例 18]

於氮氣下將 8-第三丁基氧基羰基四環
 $[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3$ -十二烯 (15g) 與 4-氧-三環
 $[5.2.1.0^{2,6}]-8$ -癸-3,5-二酮 (8.8g) 溶解於乾燥四氫呋喃 100ml 中，加入 1,5-己二烯 300mg 並攪拌，加入使實施例 5 所合成之

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_2$ (30mg) 溶解於乾燥四氫呋喃 (2ml) 之溶液，於室溫進行攪拌。其後加入丁醛 (7mg) 攪拌 30 分鐘。取 0.1g 反應溶液，以 $^1\text{H-NMR}$ 測定反應率，結果聚合反應係 100% 進行。再取 1g 反應溶液，加入水使開環複分解聚合體沉澱，予以過濾分離後進行真空乾燥，藉此得到白色粉末狀之開環複分解聚合體。此開環複分解聚合體之以 GPC 所測定的重量平均分子量 (M_w) 為 14500，分子量分佈 (M_w/M_n) 為 1.68， T_g 為 155°C 。

[實施例 19]

於實施例 18 所合成之反應溶液 50.0g 中加入 $\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ (4mg) 與三乙基胺 (1mg)，於氫氣壓 10MPa、 125°C 下進行氫化反應 7 小時後，使溫度回復至室溫，接著釋出氫氣體。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入至甲醇使開環複分解聚合體氫化物沉澱，予以過濾分離後進行真空乾燥，藉此得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物 12.0g。所得之開環複分解聚合體氫化物之由 $^1\text{H-NMR}$ 所算出之氫化率係未確認到屬於主鏈之烯烴之質子的波峰，其氫化率為 100%，以 GPC 所測定的重量平均分子量 (M_w) 為 20200，分子量分佈 (M_w/M_n) 為 1.75， T_g 為 125°C 。

[實施例 20]

於氫氣下於 5,5,6-三氟-6-(三氟甲基)聯環[2.2.1]庚-2-烯 (28.22g) 與 1,5-己二烯 (80mg) 之醋酸乙酯 (60ml) 溶液中，加入使實施例 2 所合成之

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (20mg) 溶解於醋酸乙酯溶液 (2ml) 之溶液，於 50°C 進行攪拌。36 小時後於溶液中加入丁醛 (7mg)，使反應停止。取 0.1g 反應溶液，以 $^1\text{H-NMR}$ 測定反應率，結果聚合反應係 100% 進行。再取 1g 反應溶液，加入至甲醇使開環複分解聚合體沉澱，予以過濾分離後進行真空乾燥，藉此得到白色粉末狀之開環複分解聚合體。此開環複分解聚合體之以 GPC 所測定的重量平均分子量 (M_w) 為 49300，分子量分佈 (M_w/M_n) 為 2.42， T_g 為 138°C 。

[實施例 21]

使實施例 20 所合成之反應溶液 50.0g 藉由鉑碳依 160°C 、氫氣壓 10MPa 進行氫化反應後，使溫度回復至室溫，接著釋出氫氣體。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入至甲醇，藉此得到白色粉末狀之開環複分解聚合體氫化物。所得到之聚合物的氫化率為 100%，重量平均分子量 (M_w) 為 53000，分子量分佈 (M_w/M_n) 為 2.64， T_g 為 107°C 。

[實施例 22]

於氫氣下在 1,5-環辛二烯 (5.22g) 之 THF (20ml) 溶液中，加入使實施例 2 所合成之 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (360mg) 溶解於 THF 溶液 (5ml) 之溶液，於室溫進行攪拌。3 小時後於溶液中加入丁醛 (120mg)，使反應停止。取 0.1g 反應溶液，以 $^1\text{H-NMR}$ 測定反應率，結果聚合反應係 100% 進行。

再取 1g 反應溶液，加入至甲醇使開環複分解聚合體沉澱，予以過濾分離後進行真空乾燥，藉此得到粉末狀之開環複分解聚合體。此開環複分解聚合體之以 GPC 所測定的重量平均分子量(Mw)為 74300，分子量分佈(Mw/Mn)為 1.54，Tg 為 -100°C。

[實施例 23]

於氮氣下在 2,3-雙三氟甲基-7-氧-聯環[2.2.1]庚-2,5-二烯(7.4g)之 THF(60ml)溶液中，加入使實施例 2 所合成之 $\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (40mg)溶解於 THF(2ml)之溶液，於室溫進行攪拌。40 小時後加入丁醛(15mg)，使反應停止。取 0.1g 反應溶液，以 $^1\text{H-NMR}$ 測定反應率，結果聚合反應係 100%進行。再取 1g 反應溶液，加入至甲醇使開環複分解聚合體沉澱，予以過濾分離後進行真空乾燥，藉此得到粉末狀之開環複分解聚合體。此開環複分解聚合體之以 GPC 所測定的重量平均分子量(Mw)為 17600，分子量分佈(Mw/Mn)為 1.31，Tg 為 91°C。

[實施例 24]

使實施例 23 所合成之反應溶液 50.0g 藉由鉑碳依 130°C、氮氣壓 9.5MPa 進行氫化反應後，使溫度回復至室溫，接著釋出氫氣體。將此開環複分解聚合體氫化物溶液加入至甲醇，藉此得到粉末狀之開環複分解聚合體氫化物。所得到之聚合物係主鏈雙鍵結與環內部雙鍵結均被氫化，其

氫化率為 100%，重量平均分子量(Mw)為 190000，分子量分佈(Mw/Mn)為 1.21，Tg 為 38℃。

[實施例 25]

於氮氣下將

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2(\text{dme})(1.00\text{g})$

置入 50ml 茄型燒瓶中，並懸濁於二乙基醚，於室溫、攪拌下加入吡啶(Py)0.33g。其後，冷卻至 -30℃，於攪拌下滴入 2,6-二氫苯(2,6-Cl₂C₆H₃OH)0.43g。3 小時後，去除溶媒，以戊烷進行萃取後，藉由過濾、減壓乾燥，得到黃色固體 0.46g。由此固體的 NMR 光譜確認到

$\text{Mo}(=\text{CHCMe}_2\text{Ph})(=\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)[\text{O}-2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3]_2(\text{Py})$ 的生成。又，由所得之固體並未檢測出鹼金屬。

【圖式簡單說明】

圖 1 為表示實施例所得之有機過渡金屬錯合物之 ¹H-NMR 光譜之圖。

五、中文發明摘要：

本發明係提供不需以具有質子供應性的化合物作為金屬鹽，而可工業性並經濟效率佳地合成具有電子供應性原子團之有機過渡金屬錯合物的製造方法，及以該方法所製造之複分解觸媒。本發明提供：於鹼性化合物存在下，藉由使具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物與具有質子供應性的化合物進行接觸，而將電子吸引性原子團轉換為電子供應性更強之原子團的有機過渡金屬錯合物之製造方法，及以該製造方法進行合成所得之使鹼金屬含量減低的複分解觸媒。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a method of producing an organic transition metal complex having electron donating atomic groups which can be synthesized industrially and efficiently without using a proton donating compound as a metal salt, and a metathetical catalyst produced by the method. According to the present invention, the organic transition metal complex is produced by contacting an organic transition metal complex having electron attractive atomic groups with a proton donating compound in the presence of a basic compound, so as to convert the electron attractive atomic groups into stronger electron donating atomic groups, and the metathetical catalyst is synthesized by the method so that the content of alkali metal is lowered.

十、申請專利範圍：

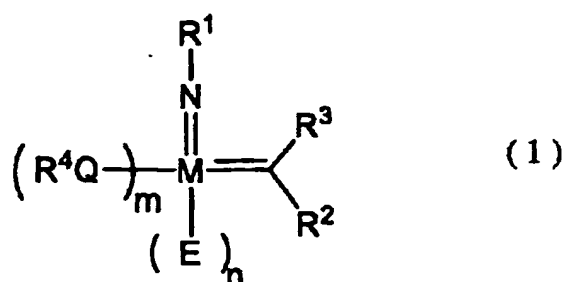
1. 一種(C)有機過渡金屬錯合物之製造方法，其特徵為包含下述步驟：於鹼性化合物之存在下，藉由使(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物與(B)具有質子供應性的化合物進行接觸，而將上述(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物中之電子吸引性原子團，轉換為來自上述(B)具有質子供應性的化合物之電子吸引性原子團。

2. 如申請專利範圍第 1 項之有機過渡金屬錯合物之製造方法，其中，上述(B)具有質子供應性的化合物係選自醇及硫醇之至少一種以上。

3. 如申請專利範圍第 1 項之有機過渡金屬錯合物之製造方法，其中，上述(A)具有電子吸引性原子團的有機過渡金屬錯合物係具有金屬亞烷基(metal alkylidene)或金屬次烷基(metal alkylidyne)之有機過渡金屬錯合物。

4. 一種複分解觸媒，其特徵為依申請專利範圍第 1 項之有機過渡金屬錯合物之製造方法進行合成而獲得，其係以下述一般式(1)表示；

[化 1]



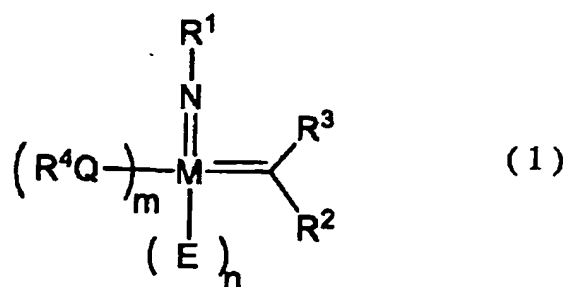
(上述一般式(1)中， R^1 係選自烷基、芳基、取代芳基； R^2 及 R^3 分別獨立選自氫、烷基、芳基、取代芳基、烷基矽烷基、烯基，此等可為相同亦可相異； R^4 為選自烷基、鹵化烷基、芳基、取代芳基；N為氮原子，Q為氧或硫原子；E為配位性分子，係選自醚、烷基膦、芳基膦、烷氧基膦、吡啶、烷基胺、亞烷基胺；M為選自週期表第3族~第12族之過渡金屬原子；m為1以上且3以下的整數，於m為2或3的情況， R^4 亦可互相結合；又，n為0以上且2以下的整數)。

5. 如申請專利範圍第4項之複分解觸媒，其中，上述一般式(1)所示之複分解觸媒中，選自週期表第3族~第12族之上述過渡金屬原子M，係由鈮、釩、鉬、鎢、鎳、鈷及鐵所組成群組選出之一種，m為1或2，n為0或1。

6. 如申請專利範圍第4項之複分解觸媒，其中，鹼金屬的含量為10ppm以下。

7. 一種複分解觸媒，其特徵為以下述一般式(1)表示，鹼金屬的含量為10ppm以下；

[化 2]



(上述一般式(1)中， R^1 係選自烷基、芳基、取代芳基； R^2 及 R^3 分別獨立選自氫、烷基、芳基、取代芳基、烷基矽烷基、烯基，此等可為相同亦可相異； R^4 為選自烷基、鹵化烷基、芳基、取代芳基；N為氮原子，Q為氧或硫原子；E為配位性分子，係選自醚、烷基膦、芳基膦、烷氧基膦、吡啶、烷基胺、亞烷基胺；M為選自週期表第3族~第12族之過渡金屬原子；m為1以上且3以下的整數，於m為2或3的情況， R^4 亦可互相結合；又，n為0以上且2以下的整數)。

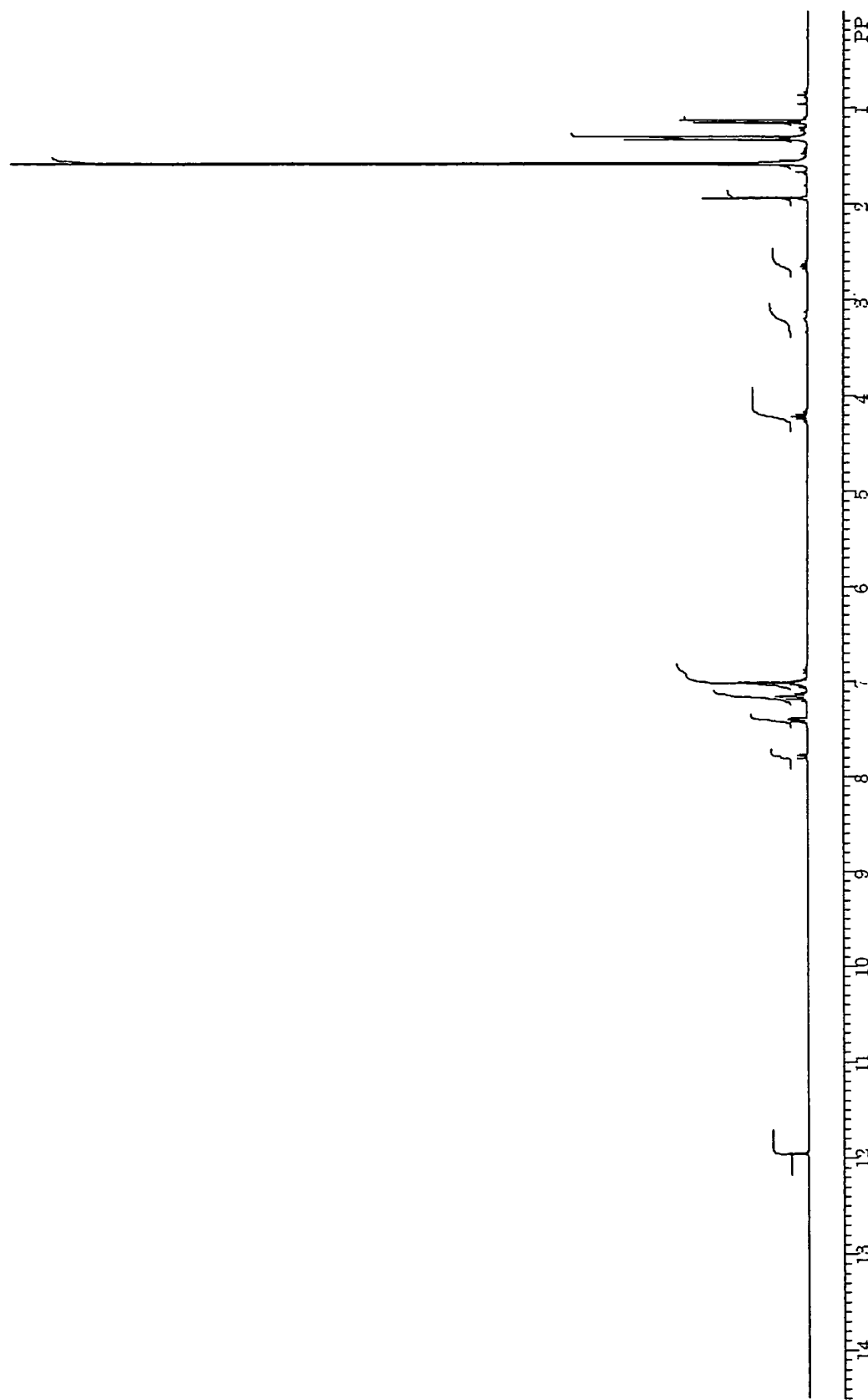
8. 一種複分解觸媒之製造方法，其特徵為使用申請專利範圍第1項之有機過渡金屬錯合物之製造方法。

9. 一種開環複分解聚合體，其特徵為於申請專利範圍第4項之複分解觸媒的存在下，使環狀烯烴進行聚合而獲得。

10. 一種開環複分解聚合體之製造方法，係包含於申請專利範圍第4項之複分解觸媒的存在下，使環狀烯烴進行聚合的步驟。

十一、圖式：

圖1



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[化1]

