

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

胺-亞胺雙牙基錯合物的催化聚合反應及有機合成應用

(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2113-M-002-047-

執行期間：91年08月01日至92年09月30日

執行單位：國立臺灣大學化學系暨研究所

計畫主持人：陳竹亭

報告類型：完整報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 26 日

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 胺-亞胺雙牙基錯合物的催化聚合反應及有機合成應用(3/3)

計畫類別： 個別型計畫  
計畫編號： NSC 91 - 2113 - M - 002 - 047  
執行期間： 91 年 08 月 01 日 至 92 年 09 月 30 日  
執行單位： 國立臺灣大學化學系暨研究所

計畫主持人： 陳竹亭  
報告類型： 完整報告  
報告附件： 出席國際會議研究心得報告及發表論文  
處理方式： 本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 26 日

## 摘 要

九十一年八月一日至九十二年九月三十日期間發表的論文包括：

Chiang, W.-C; Tsai, F.-Y.; Cheng, Y.-C.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Chen, J.-T. "Organometallic sulfato- and phosphato allyl complexes synthesized from regioselective addition of oxyacids to an  $\eta^3$ -allenyl/propargyl complex" dedicated to Professor Andrew Wojcicki of Ohio State University for his Retirement, *Inorg. Chim Acta.* **2002**, 334, 213-218.

Yu, R.-C; Hung, C.-H.; Huang, J.-H.; Lee, H.-Y.; Chen, J.-T. "Four and Five Coordinate Aluminum Ketiminate Complexes: Synthesis, Characterization, and Ring-Opening Polymerization" *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6450-6455.

此外，含胺-亞胺雙牙配基的鎳錯合物在 MAO 的輔助下可催化降冰片烯/乙烯共聚合，在 60%wt 降冰片烯濃度時，活性(TOF)可達  $2.5 \times 10^6$  g COC /mol Ni . h ,  $M_n \sim 10^3$  , PDI < 2。改變降冰片烯濃度時 COC 共聚合反應的催化活性先增加，後下降，反應時間增長時活性下降，大分子量的產物略有增加。有機金屬鈮錯合物則可在不含 MAO 的條件下聚合降冰片烯及 COC。

九十二年八月十日至八月十五日於瑞士蘇黎士參加第十五屆歐盟有機金屬化學會議(FECHEM)。

## 壹、未發表成果

本研究已開發環烯烴共聚物(COC)的合成，建立 COC 產物的分離與鑑定技術，也合成有機金屬催化劑，進行環烯烴共聚反應。

COC 合成的過程經過優化條件的選擇，實驗結果列於表一。

在氮氣箱中，依序將催化劑、降冰片烯(40%wt)、甲苯(65 mL)加入高壓反應瓶，高壓瓶取出氮氣箱後，用針筒將 MAO(8 mL)注入，最後灌入乙烯 300 psi，反應 30 分鐘。獲得 COC 4.66 g，TOF ~700 Kg COC/mol Ni·h， $M_n = 1414$ ，PDI = 2.50 COC 中 N/E = 1.17。COC 以如下流程分離成三部分：

1. 反應槽釋壓後，以鹽酸及甲醇終止反應，萃取有機層。
2. 將溶液濃縮後，以甲醇將產物沉澱，減壓抽乾。
3. 純化的步驟是先用二氯甲烷清洗，不溶的部分為 A。
4. 將溶液濃縮後，以甲醇沉澱出的部分為 B。溶液部分抽乾後為 C。

改變反應時間所得的結果列於表一，反應時間增長時活性下降，大分子量的產物略有增加。

表 一

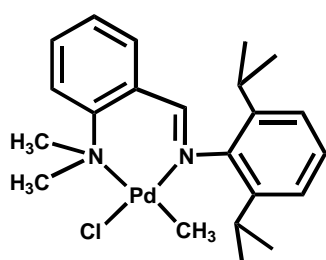
	Time (min)	Yield (g)	Activity 10 <sup>3</sup> g COC /mol Ni.h	Mn	PDI	N/E
1	10	Total:3.34 A:2.32 B:0.99 C:0.03	1488.6	A:3958 B:971 C:212	A:2.14 B:1.7 C:1.26	A:1.48 B:1.17 C:0.49
2	30	Total:4.66 A:1.85 B:2.58 C:0.23	692.3	A:3384 B:1130 C:341	A:1.99 B:2.03 C:1.23	A:2.73 B:1.41 C:1.13
3	50	Total:3.66 A:2.0 B:1.63 C:0.03	326.3	A:3621 B:1013 C:212	A:2.21 B:1.64 C:1.28	A:1.23 B:1.06 C:0.56
4	60	Total:3.04 A:1.82 B:0.7 C:0.26	225.8	A:2719 B:1726 C:485	A:2.62 B:1.34 C:1.42	A:1.47 B:0.99 C:0.84
5	90	Total:5.99 A:4.3 B:1.83 C:0.46	296.6	A:3813 B:1243 C:410	A:1.84 B:1.40 C:1.31	A:1.12 B:0.91 C:0.83

改變降冰片烯濃度所得的結果列於表四，降冰片烯濃度從 10%~60%時活性幾乎線性增加，大分子量的產物也增加，之後活性直線下降。

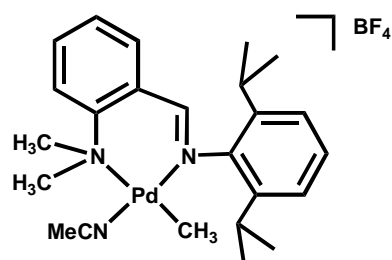
表 二

	NB (%wt)	Yield (g)	Activity kg COC /mol Ni.h	Mn	PDI	N/E	Tg
1	10	total:0.49 A:0.17 B:0.27 C:0.05	72.8	total:1868 A:3263 B:1768 C:558	total:2.67 A:1.84 B:1.65 C:1.24	total:0.75 A:3.05 B:2.29 C:0.93	A:301 B:226 C:87.7
2	25	total:4.66 A:1.85 B:2.58 C:0.23	692.3	total:1414 A:3384 B:1130 C:341	total:2.5 A:1.99 B:2.03 C:1.23	total:1.17 A:2.73 B:1.41 C:1.13	
3	40	total:7.28 A:5.63 B:1.13 C:0.52	1081.6	total:2438 A:3268 B:1495 C:522	total:2.15 A:2.33 B:1.46 C:1.38	total:1.67 A:3.52 B:1.12 C:0.61	A:294 B:237 C:115
4	55	total:16.88 A:13.94 B:2.84 C:0.1	2507.9	total:2436 A:3088 B:1061 C:244	total:2.49 A:2.42 B:1.97 C:1.28	total:1.05 A:1.45 B:1.47 C:0.57	
5	70	Total:7.42 A:6.67 B:0.59 C:0.016	1102.4	total:2885 A:3094 B:1909 C:491	total:2.82 A:2.44 B:2.36 C:1.29	total:1.54 A:0.95 B:1.19 C:0.52	
5	85	Total:0.16	23.8	12264	1.63	0.84	

合成有機金屬甲基鈀錯合物如下



A



B

使用有機金屬陽離子 **B** 作為催化劑，不需要使用 MAO，進行降冰片烯聚合反應，催化活性約  $10^4$  g/mole Pd . h，反應一小時後再加 1 g 降冰片烯，產物分子量增加。加入乙烯時，催化活性下降，產物分子量也下降，當乙烯的壓力上昇至 300 Psi 時，分子量更是降至 3000。

## 結論

1. 原型胺-亞胺雙牙配基鎳錯合物催化劑具有開發 COC 共聚合的條件，反應時

間增長時活性下降，大分子量的產物略有增加。改變降冰片烯濃度時 COC 共聚合反應的催化活性先增加，後下降，60%wt 降冰片烯濃度時，活性可達  $2.5 \times 10^6$  g COC / mol Ni . h。有機金屬鈀錯合物催化劑可在不含 MAO 的條件下聚合降冰片烯後過渡金屬對降冰片烯的優異聚合能力有助於 COC 的共聚反應，乙烯聚合反應中， $\beta$ -氫消去反應的抑制是增進聚合的關鍵

## 貳、參加會議報告



### 第十五屆歐盟有機金屬化學會議報告

#### 一 參加會議經過

第十五屆歐盟有機金屬化學會議(FECHEM，下稱本會)於民國九十二年八月十日(星期日)至八月十五日(星期五)假瑞士蘇黎士的蘇黎士大學舉行，本屆大會主席為蘇黎士大學無機化學所(University of Zürich, Institute of Inorganic Chemistry)教授 Heinz Berke。

本會議程分五天舉行，包括五位大會演講(plenary lecture)，二十二位邀請演講(invited lecture)，六十位短講報告(short lecture)，壁報論文(poster)約五百篇。內容涵概了下面的範疇：

- (一) 應用理論 (Applied Theory)
- (二) 有機金屬的催化 (Organometallic Catalysis)
- (三) 有機金屬化學新實驗方法 (New Experimental Methods of Organometallic Chemistry)
- (四) 功能有機金屬材料 (Functional Organometallic Materials)
- (五) 生命科學中的有機金屬化學 (Organometallics in Life Science)
- (六) 開殼有機金屬化學 (Open Shell Organometallics)

本人參加壁報報告，題目是「胺—亞胺混合配子雙牙基配位的後過渡金屬及其催化的烯烴聚合及共聚合反應」(Olefin Polymerization and Copolymerization Catalyzed by Late Transition Metal Complexes with Hybrid Amine-Imine Bidentate Ligands)。

#### 二 與會心得與建議

此會議是與歐洲有機金屬化學領域建立互動的主要會議。

#### 三 攜回資料名稱及內容

- (一) 會議摘要
- (二) 註冊資料