

I301490

申請日期： 91-02-27

案號： 9110363V

類別：COPF4/00, COPF32/0P

(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

| | | |
|-------------------|--------------------|---|
| 一、 發明名稱 | 中文 | 製備冰片烯型單聚物或共聚物之觸媒組合物及方法 |
| | 英文 | CATALYST COMPOSITION AND PROCESS FOR PREPARING NORBORNENE-TYPE HOMOPOLYMERS OR COPOLYMERS |
| 二、 發明人 | 姓名 (中文) | 1. 李頂瑜 2. 徐美玉 3. 王美華 |
| | 姓名 (英文) | 1. Ting-Yu Lee 2. Meei-Yu Hsu 3. Mei-Hua Wang |
| | 國籍 | 1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國 |
| | 住、居所 | 1. 新竹市光復路二段321號 2. 新竹市光復路二段321號 3. 新竹市光復路二段321號 |
| 三、 申請人 | 姓名 (名稱) (中文) | 1. 財團法人工業技術研究院 |
| | 姓名 (名稱) (英文) | 1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE |
| | 國籍 | 1. 中華民國 |
| | 住、居所 (事務所) | 1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 |
| | 代表人 姓名 (中文) | 1. 翁政義 |
| 代表人 姓名 (英文) | 1. | |



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

無

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無

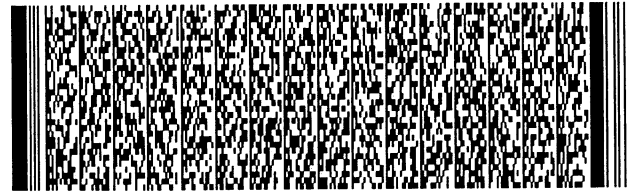
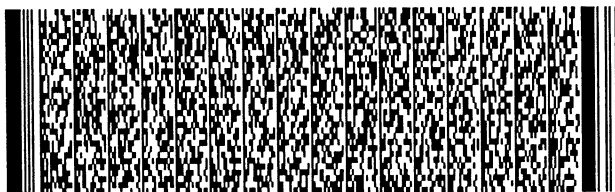
五、發明說明 (1)

發明背景

本發明有關於一種製備冰片烯型單聚物或共聚物之觸媒組合物，特別有關於一種使用原狀況(in situ)觸媒組合物以製備冰片烯單聚物或共聚物的方法。

冰片烯型聚合物(polynorbornenes)具有耐高溫和高透明性的材料特性，而具特殊官能基的冰片烯型聚合物更具有光電產品之應用價值。因此開發適用於合成冰片烯型單聚物或共聚物之觸媒，為一重要之課題。

已有許多研究者使用不同的金屬觸媒來合成冰片烯型聚合物。例如，Goodall等人在U.S. Patent No. 5,468,819中使用 $[\text{allyl-Ni-COD}]^+$ (weakly coordinating anion)，其中COD=cyclooctadiene(環辛二烯)。Lipian等人在WO 00/20472中使用 $[(R')_z M(L')_x(L'')_y]_b [WCA]_d$ ，其中 $[(R')_z M(L')_x(L'')_y]$ 為陽離子錯合物，M為第10族過渡金屬；R'為含陰離子型含碳氫基之配位子；L'為第15族之中性電子施者配位子；L''為labile之中性電子施者配位子；x為1或2；y為0, 1, 2, 或3；z為0或1，其中x, y, 和z之和為4；[WCA]為弱配位之counteranion complex；b和d為平衡陽離子錯合物和[WCA]的數目。具體的例子為(allyl)palladium(tricyclohexylphosphine)triflate。Sen等人在WO 01/21670中使用 $(L)_2 Pd(R)(X)$ 和 $L' Pd(R)(X)$ ，其中L為單芽團磷或氮配位子，L'為雙芽團磷或氮配位子，X為陰離子基團，R為烷基或芳香基(aryl)。具體的例子為 $(PPh_3)_2 Pd(CH_3)(Br)$ 。



五、發明說明 (2)

然而，上述專利中所使用之觸媒為各項成份所得之反應產物，需經過分離觸媒的步驟，非常麻煩。

發明之目的及概述

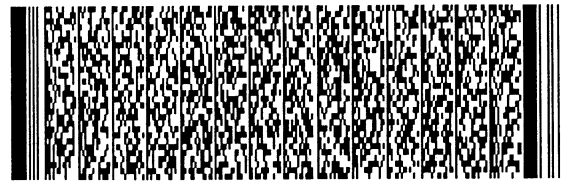
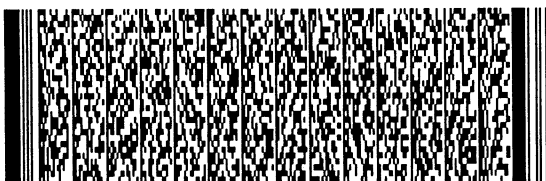
因此，本發明之目的即為開發出一種製備冰片烯型單聚物或共聚物之觸媒組合物，此觸媒組合物係處於各成份之混合狀態，而非各成份反應所得產物之分離狀態。

本發明之另一目的為提供一種製備冰片烯型單聚物或共聚物之方法，其係使用上述之觸媒組合物，在原狀況 (in situ) 下直接合成冰片烯聚合物。由於此觸媒組合物不需分離出來，而可以在原狀況 (in situ) 下直接使用，因此步驟簡單，可節省費用。

本發明之另一目的為提供一種觸媒產物，其可用於製備冰片烯型單聚物或共聚物。本發明並提供使用此觸媒產物以製備冰片烯單聚物或共聚物的方法。

為了達成本發明之上述目的，本發明之第一種觸媒組合物包括下列成份：(a) 一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為第10族金屬，L為中性電子施者配位子；(b) 含有雙鍵或三鍵之碳氫基鹵素；以及(c) 含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類，其中此觸媒組合物係處於成份(a)、(b)、(c)之混合狀態，或處於成份(a)和(b)之反應產物與成份(c)之混合狀態下，或處於成份(a)和(c)之混合狀態下。

本發明之第二種觸媒組合物包括下列成份：(a) 一過



五、發明說明 (3)

渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為第10族金屬，L為中性電子施者配位子；(c)含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類；以及(e)含鹵素之溶劑，其中該觸媒組合物係處於成份(a)、(c)、(e)之混合狀態下。

本發明之上述兩種觸媒組合物均可在原狀況下(in situ)以製備冰片烯型單聚物或共聚物。其方法為，在一觸媒組合物之存在下聚合至少一冰片烯型單體，此觸媒組合物之用量可為單體之0.02至0.2莫耳%。

本發明之觸媒產物為下列成份之反應產物：(a)一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為第10族金屬，L為中性電子施者配位子；(b)含有三鍵之碳氫基鹵素；(c)含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類；以及(d)一質子提供者，其可與eta-3-炔丙基反應。

圖式之簡單說明

第1圖顯示依據本發明實施例3至5以合成本發明觸媒產物之反應式。

發明之詳細敘述

本發明一共開發出兩種觸媒組合物和一種觸媒產物，都適合於製備冰片烯(norbornene)型單聚物或共聚物。

本發明之第一種觸媒組合物包括下列成份：(a)一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為第10族金屬，L為中性電子施者配位子；(b)含有雙鍵或三鍵之碳氫基鹵素；以及(c)含



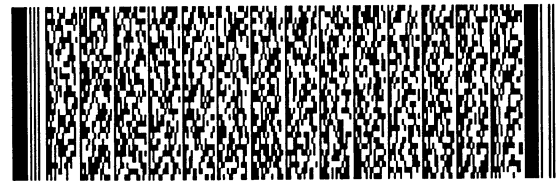
五、發明說明 (4)

有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類。此觸媒組合物係處於成份(a)、(b)、(c)之混合狀態下，或處於成份(a)和(b)之反應產物與成份(c)之混合狀態下。

上述本發明之第一種觸媒組合物可用於在原狀況(in situ)下以製備冰片烯型單聚物或共聚物，在第一種觸媒組合物之存在下聚合至少一冰片烯型單體。觸媒組合物之用量可為單體用量之0.02至0.2莫耳%。所謂的原狀況下，亦即本發明之第一種觸媒組合物不需先行純化分離，而可在各成份混合狀態下直接與單體聚合。所謂的混合狀態，可為成份(a)、(b)、(c)處於混合狀態。或者，成份(a)和(b)可先行反應，所得之產物再於成份(c)混合之混合狀態。

本發明之過渡金屬化合物 ML_4 中，L可為三苯基膦(PPh_3 , triphenylphosphine)、(PCy₃, tricyclohexylphosphine)、(P(o-tol)₃, trio-tolylphosphine)，較佳者為 PPh_3 。 ML_4 之具體例子包括 $Pd(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0))， $Ni(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine)nickel(0))， $Pt(PPh_3)_4$ (tetrakis(triphenylphosphine)platinum(0))，較佳之例子為 $Pd(PPh_3)_4$ 。

本發明上述含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類可為鹼金屬(如鋰)之鹽類，或銀之鹽



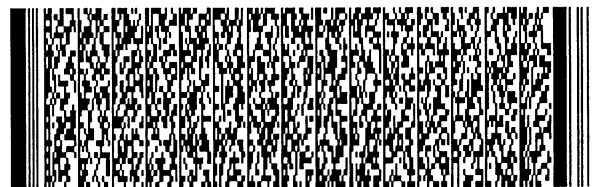
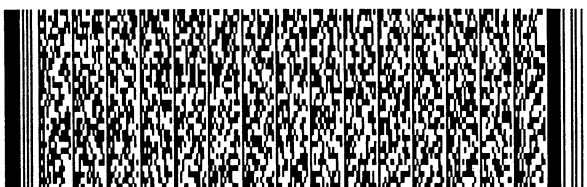
五、發明說明 (5)

類，較佳者為銀鹽。非配位或弱配位陰離子可為 BF_4^- ， PF_6^- ， CF_3SO_3^- ， SbF_6^- ， $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ， $\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4^-$ ， NO_3^- ，和 CH_3COO^- 。較佳之可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類的例子包括 AgBF_4 ， AgSbF_6 ， $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ，硝酸銀(silver nitrate)和醋酸銀(silver acetate)等。

本發明含有雙鍵或三鍵之碳氫基鹵素可與過渡金屬化合物 ML_4 進行反應。當此碳氫基鹵素包括雙鍵時，其具體例子包括 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCHCH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 等，較佳者為 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 。當此碳氫基鹵素包括三鍵時，具體例子包括炔丙基溴(propargyl bromide； HCCCH_2Br)、 $\text{H}_3\text{CCCCH}_2\text{Br}$ (1-bromo-2-butyne)等，較佳者為炔丙基溴(propargyl bromide； HCCCH_2Br)和 $\text{H}_3\text{CCCCH}_2\text{Br}$ 。

對於本發明之第一種觸媒組合物，當碳氫基鹵素包括三鍵時，此第一種觸媒組合物可更包括成份(d)一質子提供者，其可與eta-3-炔丙基反應，是具有質子/hydride活性基之親核性(nucleophilic)基團或化合物。此質子提供者可為胺類，其具體例子包括 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ，較佳者為 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。

本發明之第二種觸媒組合物包括下列成份：(a)一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為第10族金屬，L為中性電子施者配位子；(c)含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類；以及(e)含鹵素之溶劑；其中此觸



五、發明說明 (6)

媒組合物係處於成份(a)、(c)、(e)之混合狀態下。

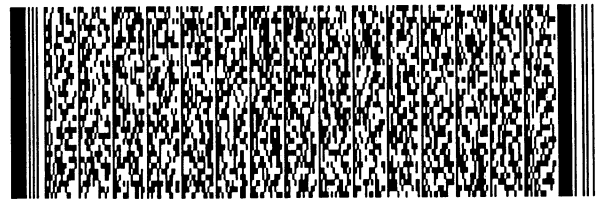
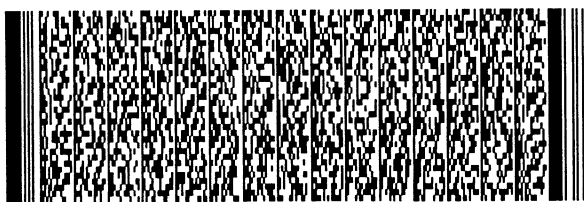
適用於本發明之上述含鹵素之溶劑可為 CH_2Cl_2 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 、 CHCl_3 等。

上述本發明之第二種觸媒組合物可用於在原狀況(in situ)下以製備冰片烯型單聚物或共聚物，在第二種觸媒組合物之存在下聚合至少一冰片烯型單體。觸媒組合物之用量可為單體用量之0.02至0.2莫耳%。所謂的原狀況下，亦即本發明之第二種觸媒組合物不需先行純化分離，而可在各成份(a)、(c)、(e)混合狀態下直接與單體聚合。

本發明之上述第一種或第二種觸媒組合物可更包括一施者清除劑(donor scavenger)，以用來除去殘餘之過渡金屬化合物 ML_4 ，以使觸媒之活性提高。施者清除劑之具體例子包括 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ， $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ， CuCl 等。

本發明之觸媒產物為下列成份之反應產物：(a)一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為第10族金屬，L為中性電子施者配位子；(b)含有三鍵之碳氫基鹵素；(c)含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類；以及(d)一質子提供者，其可與 η -3-炔丙基反應。

為了使得本發明之內容更容易瞭解，以下將一具體例子以說明合成本發明觸媒產物的反應。當上述過渡金屬化合物 ML_4 為 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ，含有三鍵之碳氫基鹵素為 $\text{H}_3\text{CCCCH}_2\text{Br}$ ，含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類為 AgBF_4 ，質子提供者為 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 時，其合成反應式如第1圖所示，實際之反應步驟如以下



五、發明說明 (7)

實施例3至5所述。

本發明上述之第一、二種觸媒組合物和觸媒產物均適合於用來聚合至少一冰片烯型單體，而得到冰片烯型單聚物或共聚物。適用於本發明之冰片烯型單體並沒有限制，可為冰片烯或冰片烯衍生物。冰片烯衍生物的具體例子如NB-Si(OMe)₃ [5-(bicycloheptenyl) trimethoxysilane]。

依據本發明，可聚合兩種不同之冰片烯型單體，而得到冰片烯型共聚物。例如，本發明上述之第一、二種觸媒組合物和觸媒產物可用來聚合冰片烯和NB-Si(OMe)₃。

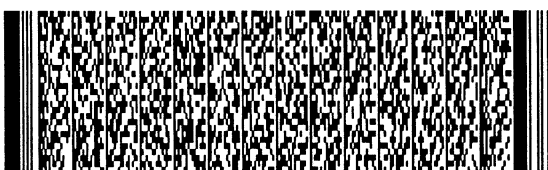
依據本發明，可聚合一冰片烯型單體和一不同於冰片烯之單體。例如，本發明上述之第一、二種觸媒組合物和觸媒產物可用來聚合一冰片烯型單體和一丙烯酸類。適用之丙烯酸類例如丙烯酸t-丁酯(t-BA ; t-butyl acrylate)、甲基丙烯酸丁酯(BMA ; butyl methacrylate)、和丙烯酸甲酯(MA ; methyl acrylate)。

以下藉由數個實施例以更進一步說明本發明之方法、特徵及優點，但並非用來限制本發明之範圍，本發明之範圍應以所附之申請專利範圍為準。

製備觸媒組合物

實施例1 : Pd(PPh₃)₄ 合成方法

取5 g 的PdCl₂ (28.2 mmol) 和37 g 的PPh₃ (141 mmol)



五、發明說明 (8)

置於DMSO(200 mL)溶劑內，加熱到140℃溶解，待完全溶解後停止加熱，15分鐘後再加入 $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6ml)，攪拌至室溫，再使用無氧快速過濾器，快速過濾，以乙醇和乙醚各洗產物二次，過濾抽乾，可得黃色粉末固體 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (31 g ; Yield = 95 %)。

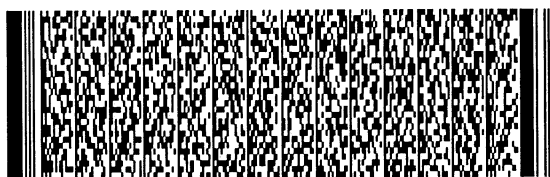
實施例2： $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})(\eta^1\text{-CHCCH}_2)$ 合成方法

將由實施例1所得之 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5g, 4.3mmol) 溶於苯溶劑(50 mL)內，再加入炔丙基溴(propargyl bromide) (0.8g, 6.7mmol) 於室溫下攪拌反應30分鐘，待反應完後經減壓濃縮抽掉大部分的溶劑，再緩慢加入乙醚使產物沉析出來，過濾可得土黃色固體 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})(\eta^1\text{-CHCCH}_2)$ (2.8 g ; Yield = 87%)。

實施例3： $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})[\eta^1\text{-C(Me)CCH}_2]$ 合成方法

將由實施例1所得之 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1g, 0.86mmol) 溶於苯溶劑(20 mL)內，再加入 MeCCCH_2Br (0.23g, 1.73mmol) 室溫下攪拌反應30分鐘，反應完後經減壓濃縮抽掉大部分的溶劑，再緩慢加入乙醚使產物沉析出來，過濾可得土黃色固體 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CCMe})/\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})[\eta^1\text{-C(Me)CCH}_2]$ (0.5g ; Yield = 76%)。

實施例3至5之反應式如第1圖所示。

實施例4： $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCMe})]\text{BF}_4$ 合成方法

五、發明說明 (9)

將由實施例3所得之 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CCMe}) / \text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})[\eta^1\text{-C}(\text{Me})\text{CCH}_2](0.44\text{g}, 0.57\text{mmol})$ 溶於 CH_2Cl_2 溶劑(20 mL)內，再加入 $\text{AgBF}_4(0.11\text{g}, 0.57\text{mmol})$ ，即產生土白色 AgBr 沉澱，攪拌15分鐘後過濾掉固體 AgBr ，濾液再經減壓濃縮抽掉大部分的溶劑，再緩慢加入乙醚使產物沉析出來，過濾可得灰白色固體 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCMe})]\text{BF}_4(0.34\text{g}; \text{Yield} = 77\%)$ 。

實施例5： $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CHMe})(\text{NHCH}_2\text{-}))]_2(\text{BF}_4)_2$ 合成方法

將由實施例4所得之 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCMe})]\text{BF}_4(0.1\text{g}, 0.13\text{mmol})$ 溶於 CH_2Cl_2 溶劑(15 mL)內，於 -35°C 下加入 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2(4\text{mg}, 0.065\text{mmol})$ ，攪拌30分鐘後，經減壓濃縮抽掉大部分的溶劑，再緩慢加入乙醚使產物沉析出來，過濾可得土白色固體 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CMe})(\text{NHCH}_2\text{-}))]_2(\text{BF}_4)_2(0.16\text{g}; \text{Yield} = 75\%)$ 。

實施例6： $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{NEt}_2)(\text{CHMe}))]\text{SbF}_6$ 合成方法

進行如實施例4所述之相同步驟，但將以 AgSbF_6 取代 AgBF_4 ，即可得到 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCMe})]\text{SbF}_6$ 。

將 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCMe})]\text{SbF}_6(0.5\text{g}, 0.566\text{mmol})$ 溶於 CH_2Cl_2 溶劑(20 mL)內，於 -35°C 下加入過量的 $\text{HNEt}_2(0.2\text{g}, 2.74\text{mmol})$ ，攪拌30分鐘後，經減壓濃縮抽



五、發明說明 (10)

掉大部分的溶劑，再緩慢加入乙醚使產物沉析出來，過濾可得土白色固體 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{NEt}_2)(\text{CHMe}))]\text{SbF}_6$ (0.34g ; Yield = 61%)。

冰片烯型單聚物和共聚物之合成

冰片烯之單聚：

實施例7

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 將實施例2所得之觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})(\eta^1\text{-CHCCH}_2)$ 秤0.036g(0.048mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之。

2. 秤0.016g(0.082mmol)之 AgBF_4 置入5mL sample vial，加入2mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。並攪拌20 min後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重0.81g。

實施例8

進行和實施例7相同的步驟，但將 AgBF_4 改為0.085 g



五、發明說明 (11)

(0.25 mmol) 之 AgSbF_6 ，溶劑改用 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 。產物為 2.28 g。

實施例 9

一、單體前處理

在 50 mL 之反應瓶中，degas 純化之 toluene 20 mL 和 norbornene (85 wt%) 4 mL。

二、觸媒

1. 將實施例 2 所得之觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})(\eta^1\text{-CHCCH}_2)$ 秤 0.009 g (0.012 mmol) 置入 20 mL sample vial，加入 3 mL 之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ，使溶解之。

2. 秤 0.007 g (0.02 mmol) 之 AgSbF_6 置入 5 mL sample vial，加入 2 mL 之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ，使溶解之，用滴管吸取加入步驟 1. 中之觸媒，並攪拌 40 min。

3. 秤 0.006 g (0.022 mmol) 之 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 置入 5 mL sample vial，加入 2 mL 之 toluene，使溶解之，再加入步驟 2. 中。攪拌 5 min 後，注入步驟一中，開始反應。

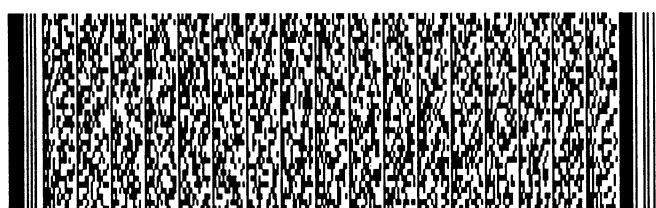
三、待反應完後之產物，加入 MeOH 使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重 0.23 g。

實施例 10

一、單體前處理

在 50 mL 之反應瓶中，degas 純化之 toluene 20 mL 和 norbornene (85 wt%) 4 mL。

二、觸媒



五、發明說明 (12)

1. 將實施例2所得之觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})(\eta^1\text{-CHCCH}_2)$ 秤0.009g(0.012mmol)置入20mL sample vial, 加入3mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之。

2. 秤0.004g(0.021mmol)之 AgBF_4 置入5mL sample vial, 加入2mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒, 並攪拌40 min。

3. 秤0.005g(0.051mmol)之 CuCl 置入5mL sample vial, 加入1mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之, 再加入步驟2.中, 攪拌10 min後, 注入步驟一中, 開始反應。

三、待反應完後之產物, 加入MeOH使沈降, 再過濾之, 將產物置於烘箱中隔夜烘乾, 秤重1.06g。

實施例11

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中, degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 將實施例3所得之觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})[\eta^1\text{-C}(\text{Me})\text{CCH}_2]$ 秤0.037g(0.048mmol)置入20mL sample vial, 加入3mL之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 使溶解之。

2. 秤0.028g(0.081mmol)之 AgSbF_6 置入5mL sample vial, 加入2mL之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌30 min後, 注入步驟一中, 開始反應。

三、待反應完後之產物, 加入MeOH使沈降, 再過濾之, 將



五、發明說明 (13)

產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重1.97g。

實施例12

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 將實施例3所得之觸媒Pd(PPh₃)₂(Br)[η¹-C(Me)CCH₂]秤0.037g(0.048mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之CH₂Cl₂，使溶解之。

2. 秤0.016g(0.082mmol)之AgBF₄置入5mL sample vial，加入2mL之CH₂Cl₂，使溶解之，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌40 min後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重1.27g。

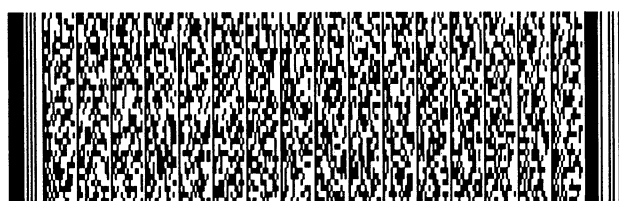
實施例13

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 將實施例3所得之觸媒Pd(PPh₃)₂(Br)[η¹-C(Me)CCH₂]秤0.037g(0.048mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之C₆H₅Cl，使溶解之。



五、發明說明 (14)

2. 秤0.028g(0.081mmol)之 AgSbF_6 置入5mL sample vial, 加入2mL之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒中。攪拌30 min後, 注入步驟一中, 開始反應。

三、待反應完後之產物, 加入MeOH使沈降, 再過濾之, 將產物置於烘箱中隔夜烘乾, 秤重1.69g。

實施例14

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中, degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 將實施例3所得之觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})[\eta^1\text{-C}(\text{Me})\text{CCH}_2]$ 秤0.037g(0.048mmol)置入20mL sample vial, 加入3mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之。

2. 秤0.016g(0.082mmol)之 AgBF_4 置入5mL sample vial, 加入2mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌30 min後, 注入步驟一中, 開始反應。

三、待反應完後之產物, 加入MeOH使沈降, 再過濾之, 將產物置於烘箱中隔夜烘乾, 秤重2.56g。

實施例15

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中, degas純化之toluene 20mL和



五、發明說明 (15)

norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 將實施例3之觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})[\eta^1\text{-C}(\text{Me})\text{CCH}_2]$ 秤0.037g(0.048mmol)置入20mL sample vial, 加入3mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之。

2. 秤0.016g(0.082mmol)之 AgBF_4 置入5mL sample vial, 加入2mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟1. 中之觸媒, 並攪拌30 min。

3. 秤0.022g(0.08mmol)之 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 置入20mL sample vial, 加入5mL之toluene, 使溶解之, 再加入步驟2. 中。攪拌5 min後, 注入步驟一中, 開始反應。

三、待反應完後之產物, 加入MeOH使沈降, 再過濾之, 將產物置於烘箱中隔夜烘乾, 秤重2.38g。

實施例16

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中, degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 將實施例3之觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Br})[\eta^1\text{-C}(\text{Me})\text{CCH}_2]$ 秤0.037g(0.048mmol)置入20mL sample vial, 加入3mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之。

2. 秤0.016g(0.082mmol)之 AgBF_4 置入5mL sample vial, 加入2mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟



五、發明說明 (16)

1. 中之觸媒，並攪拌30 min。

3. 秤0.009g(0.081mmol)之CuCl置入5mL sample vial，加入2mL之CH₂Cl₂，再加入步驟2. 中。攪拌10 min 後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重2.19g。

實施例17

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和 norbornene(85 wt%)4mL。

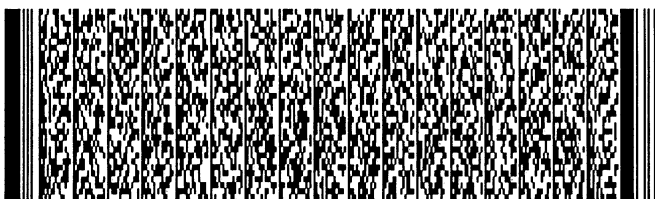
二、觸媒

1. 將實施例3所得之觸媒Pd(PPh₃)₂(Br)[η¹-C(Me)CCH₂]秤0.009g(0.012mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之C₆H₅Cl，使溶解之。

2. 秤0.007g(0.02mmol)之AgSbF₆置入5mL sample vial，加入2mL之C₆H₅Cl，使溶解之，用滴管吸取加入步驟1. 中之觸媒，並攪拌40 min。

3. 秤0.005g(0.051mmol)之CuCl置入5mL sample vial，加入2mL之C₆H₅Cl，使溶解之，再加入步驟2. 中。攪拌隔夜後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重1.22g。



五、發明說明 (17)

實施例18

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 觸媒Pd(PPh₃)₄ 秤0.044g(0.038mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之Et₂O，使溶解之。

2. 秤0.015g(0.126mmol)之C₃H₃Br置入5mL sample vial，加入2mL之Et₂O，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒，並攪拌1.5 hr。

3. 靜置1min後，取下層之固體，加入3mL CH₂Cl₂。

4. 秤0.016g(0.082mmol)之AgBF₄ 置入5mL sample vial，加入2mL之CH₂Cl₂使溶解。

5. 將步驟4.用滴管吸取加入步驟3.中之觸媒。攪拌1 min後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱隔夜烘乾，秤重2.17g。

實施例19

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 觸媒Pd(PPh₃)₄ 秤0.011g(0.0095mmol)置入20mL



五、發明說明 (18)

sample vial，加入3mL之 Et_2O ，使溶解之。

2. 秤0.004g(0.033mmol)之 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ 置入5mL sample vial，加入2mL之 Et_2O ，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒，並攪拌1.5 hr。

3. 靜置1min後，取下層之固體，加入3mL CH_2Cl_2 。

4. 秤0.004g(0.021mmol)之 AgBF_4 置入5mL sample vial，加入2mL之 CH_2Cl_2 使溶解。

5. 將步驟4.用滴管吸取加入步驟3.中之觸媒，攪拌1 hr。

6. 秤0.005g(0.051mmol)之 CuCl 置入5mL sample vial，加入2mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之，再加入步驟5.中。攪拌10 min後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入 MeOH 使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱隔夜烘乾，秤重1.74g。

實施例20

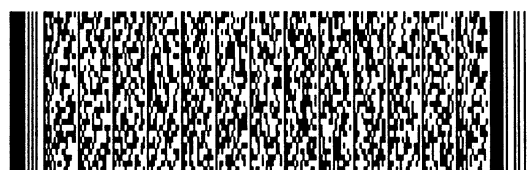
一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和 norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 秤0.011g(0.0095mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之toluene，使溶解之。

2. 秤0.004g(0.033mmol)之 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ 置入5mL sample vial，加入2mL之toluene，用滴管吸取加入步驟1.中之觸



五、發明說明 (19)

媒，並攪拌1.5 hr。

3. 秤0.004g(0.021mmol)之 AgBF_4 置入5mL sample vial，加入5mL之 CH_2Cl_2 使溶解。

4. 將步驟3. 用滴管吸取加入步驟2. 中之觸媒。攪拌1 hr後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱隔夜烘乾，秤重1.32g。

實施例21

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 秤0.011g(0.0095mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之 Et_2O ，使溶解之。

2. 秤0.004g(0.033mmol)之 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ 置入5mL sample vial，加入2mL之 Et_2O ，用滴管吸取加入步驟1. 中之觸媒，並攪拌1.5 hr。

3. 靜置1min後，取下層之固體，加入3mL CH_2Cl_2 。

4. 秤0.004g(0.021mmol)之 AgBF_4 置入5mL sample vial，加入2mL之 CH_2Cl_2 使溶解。

5. 將步驟4. 用滴管吸取加入步驟3. 中之觸媒，攪拌1 hr。

6. 秤0.012g(0.023mmol)之 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 置入5mL sample



五、發明說明 (20)

vial，加入1mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之，再加入步驟5.中。攪拌10 min後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱隔夜烘乾，秤重1.42g。

實施例22

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 秤0.022g(0.019mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之 Et_2O ，使溶解之。

2. 秤0.008g(0.066mmol)之 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ 置入5mL sample vial，加入2mL之 Et_2O ，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒，並攪拌1 hr。

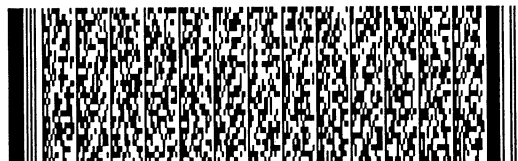
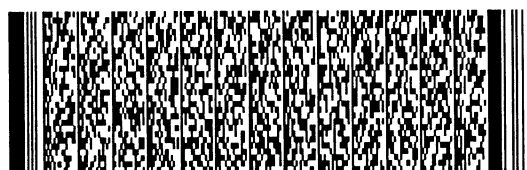
3. 靜置1min後，取下層之固體，加入3mL $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 。

4. 秤0.014g(0.041mmol)之 AgSbF_6 置入5mL sample vial，加入2mL之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 使溶解。

5. 將步驟4.用滴管吸取加入步驟3.中之觸媒。攪拌3 hr後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱隔夜烘乾，秤重1.28g。

實施例23



五、發明說明 (21)

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 觸媒Pd(PPh₃)₄ 秤0.011g(0.0095mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之Et₂O，使溶解之。

2. 秤0.002g(0.022mmol)之C₄H₇Cl置入5mL sample vial，加入2mL之Et₂O，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒，並攪拌1.5 hr。

3. 靜置1min後，取下層之固體，加入3mL CH₂Cl₂。

4. 秤0.004g(0.021mmol)之AgBF₄置入5mL sample vial，加入2mL之CH₂Cl₂使溶解。

5. 將步驟4.用滴管吸取加入步驟3.中之觸媒。攪拌1 hr後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱隔夜烘乾，秤重0.37g。

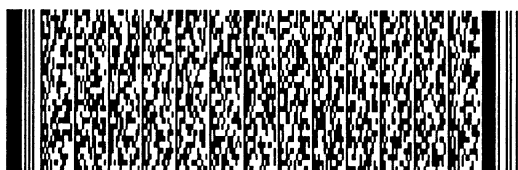
實施例24

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 實施例4所得之觸媒[Pd(PPh₃)₂(η^3 -CH₂CCMe)]BF₄ 秤0.024g(0.031mmol)置入20mL sample vial，加入5mL之



五、發明說明 (22)

CH_2Cl_2 ，使溶解之，然後注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重0.24g。

實施例25

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 實施例4所得之觸媒 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCMe})]\text{BF}_4$ 秤0.038g(0.049mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之。

2. 秤0.022g(0.08mmol)之 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 置入5mL sample vial，加入2mL之toluene，使溶解之，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌5 min後，注入步驟一中，開始反應。

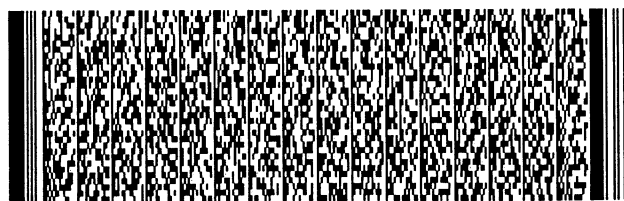
三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重0.21g。

實施例26

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒



五、發明說明 (23)

1. 實施例4所得之觸媒 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCMe})]\text{BF}_4$ 秤 0.038g(0.049mmol) 置入20mL sample vial, 加入3mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之。

2. 秤0.008g(0.081mmol)之 CuCl 置入5mL sample vial, 加入2mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌5 min後, 注入步驟一中, 開始反應。
三、待反應完後之產物, 加入 MeOH 使沈降, 再過濾之, 將產物置於烘箱中隔夜烘乾, 秤重1.72g。

實施例27

一、單體前處理

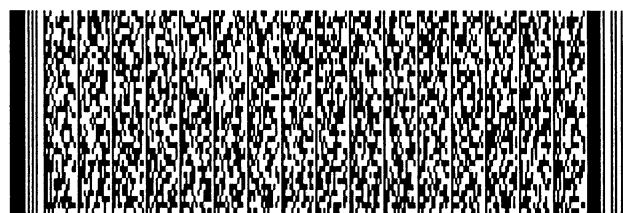
在50mL之反應瓶中, degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 實施例4所得之觸媒 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCMe})]\text{BF}_4$ 秤 0.006g(0.0078mmol) 置入20mL sample vial, 加入3mL之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 使溶解之。

2. 秤0.007g(0.02mmol)之 AgSbF_6 置入5mL sample vial, 加入2mL之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌30 min後, 注入步驟一中, 開始反應。
三、待反應完後之產物, 加入 MeOH 使沈降, 再過濾之, 將產物置於烘箱中隔夜烘乾, 秤重0.41g。

實施例28



五、發明說明 (24)

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 實施例4所得之觸媒 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{CCMe})]\text{BF}_4$ 秤0.006g(0.0078mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ，使溶解之。

2. 秤0.005g(0.026mmol)之 AgBF_4 置入5mL sample vial，加入2mL之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ，使溶解之，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌30 min後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重0.83g。

實施例29

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 實施例5所得之觸媒 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CMe})(\text{NHCH}_2\text{-}))_2(\text{BF}_4)]_2$ 秤0.022g(0.014mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之。

2. 秤0.007g(0.002mmol)之 AgSbF_6 置入5mL sample vial，加入2mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之，用滴管吸取加入步驟



五、發明說明 (25)

1. 中之觸媒。攪拌1 hr 後，注入步驟一中，加熱至50 °C，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重1.52g。

實施例30

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 實施例5所得之觸媒 $[Pd(PPh_3)_2(\eta^3-CH_2C(CMe)(NHCH_2-))_2(BF_4)_2]$ 秤0.022g(0.014mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之 C_6H_5Cl ，使溶解之。

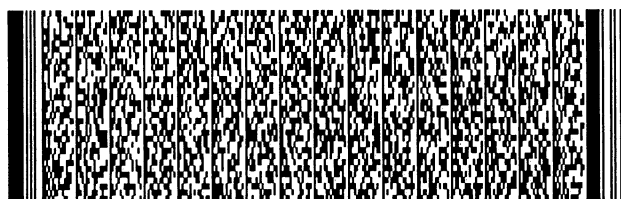
2. 秤0.007g(0.002mmol)之 $AgSbF_6$ 置入5mL sample vial，加入2mL之 C_6H_5Cl ，使溶解之，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌1 hr 後，注入步驟一中，加熱至50 °C，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重1.86g。

實施例31

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。



五、發明說明 (26)

二、觸媒

1. 實施例5所得之觸媒 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CMe})(\text{NHCH}_2\text{-}))_2(\text{BF}_4)_2]$ 秤0.022g(0.014mmol)置入20mL sample vial, 加入3mL之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 使溶解之。

2. 秤0.005g(0.02mmol)之 CuCl 置入5mL sample vial, 加入2mL之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌1 hr後, 注入步驟一中, 開始反應。

三、反應1hr後, 秤0.012g(0.023mmol)之 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 置入5mL sample vial, 加入2mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之, 用針筒吸取, 並注入步驟二中, 繼續反應。

四、待反應完後之產物, 加入 MeOH 使沈降, 再過濾之, 將產物置於烘箱中隔夜烘乾, 秤重0.31g。

實施例32

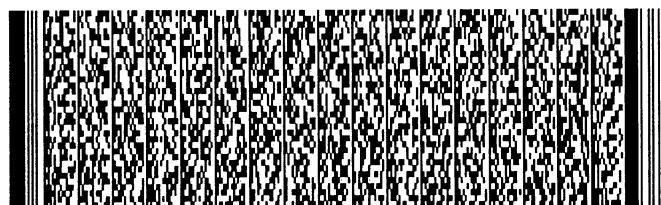
一、單體前處理

在50mL之反應瓶中, degas純化之toluene 20mL和 norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 實施例5所得之觸媒 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CMe})(\text{NHCH}_2\text{-}))_2(\text{BF}_4)_2]$ 秤0.022g(0.014mmol)置入20mL sample vial, 加入3mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之。

2. 秤0.012g(0.023mmol)之 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 置入5mL sample vial, 加入2mL之 CH_2Cl_2 , 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌1 hr後, 注入步驟一中, 開始反應。



五、發明說明 (27)

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重0.26g。

實施例33

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 實施例6所得之觸媒 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{NEt}_2)(\text{CMe}))\text{SbF}_6]$ 秤0.014g(0.014mmol)置入20mL sample vial，加入5mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之。接著，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重0.018g。

實施例34

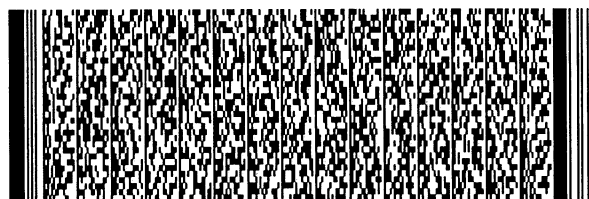
一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 實施例6所得之觸媒 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{NEt}_2)(\text{CMe}))\text{SbF}_6]$ 秤0.028g(0.028mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之。

2. 秤0.010g(0.01mmol)之CuCl置入5mL sample



五、發明說明 (28)

vial，加入2mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌30 min後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重0.21g。

實施例35

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 實施例6所得之觸媒 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{NEt}_2)(\text{CMe}))\text{SbF}_6]$ 秤0.014g(0.014mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之。

2. 秤0.007g(0.02mmol)之 AgSbF_6 置入5mL sample vial，加入2mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌1 hr後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重1.76g。

實施例36

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒



五、發明說明 (29)

1. 觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 秤 0.011g (0.0095mmol) 置入 20mL sample vial, 加入 3mL 之 CH_2Cl_2 , 使溶解之。

2. 秤 0.005g (0.026mmol) 之 AgBF_4 置入 5mL sample vial, 加入 2mL 之 CH_2Cl_2 , 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟 1. 中之觸媒。攪拌 30 min 後, 注入步驟一中, 開始反應。
三、待反應完後之產物, 加入 MeOH 使沈降, 再過濾之, 將產物置於烘箱中隔夜烘乾, 秤重 0.49g。

實施例 37

一、單體前處理

在 50mL 之反應瓶中, degas 純化之 toluene 20mL 和 norbornene (85 wt%) 4mL。

二、觸媒

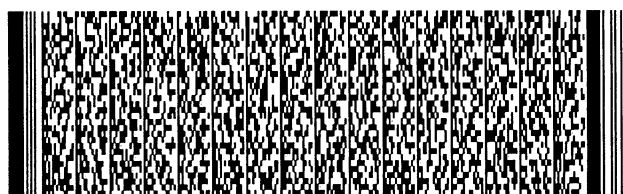
1. 觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 秤 0.011g (0.0095mmol) 置入 20mL sample vial, 加入 3mL 之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 使溶解之。

2. 秤 0.005g (0.026mmol) 之 AgBF_4 置入 5mL sample vial, 加入 2mL 之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 使溶解之, 用滴管吸取加入步驟 1. 中之觸媒。攪拌 30 min 後, 注入步驟一中, 開始反應。
三、待反應完後之產物, 加入 MeOH 使沈降, 再過濾之, 將產物置於烘箱中隔夜烘乾, 秤重 1.12g。

實施例 38

一、單體前處理

在 50mL 之反應瓶中, degas 純化之 toluene 20mL 和



五、發明說明 (30)

norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 秤0.011g(0.0095mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之toluene，使溶解之。

2. 秤0.005g(0.026mmol)之 AgBF_4 置入5mL sample vial，加入2mL之toluene，使溶解之，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌30 min後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重0.18g。

實施例39

一、單體前處理

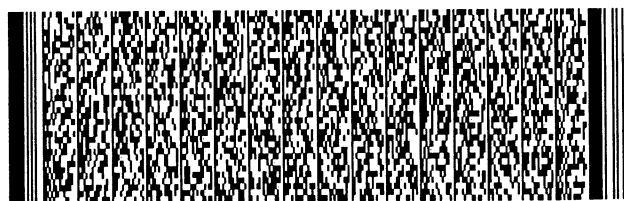
在50mL之反應瓶中，degas純化之toluene 20mL和norbornene(85 wt%)4mL。

二、觸媒

1. 觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 秤0.011g(0.0095mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之。

2. 秤0.007g(0.02mmol)之 AgSbF_6 置入5mL sample vial，加入2mL之 CH_2Cl_2 ，使溶解之，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒。攪拌30 min後，注入步驟一中，加熱至60 $^\circ\text{C}$ ，開始反應。

三、待反應完後之產物，加入MeOH使沈降，再過濾之，將產物置於烘箱中隔夜烘乾，秤重1.58g。



五、發明說明 (31)

冰片烯之共聚合

實施例40：NB與MA共聚操作步驟

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化後之norbornene(85 wt%)mL與MA 4mL。

二、觸媒

1. 實施例1觸媒秤0.011g(0.0095mmol)置入20mL Sample vial，加入3mL之Et₂O，使溶解之。

2. 秤0.004g(0.033mmol)之C₃H₃Br置入5mL Sample vial，加入2mL之Et₂O，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒，並攪拌1hr。

3. 靜置1min後，取得下層固體，加入3mL C₆H₅Cl。

4. 秤0.007g(0.02mmol)之AgSbF₆置入5mL Sample vial，加入2mL之C₆H₅Cl使溶解。

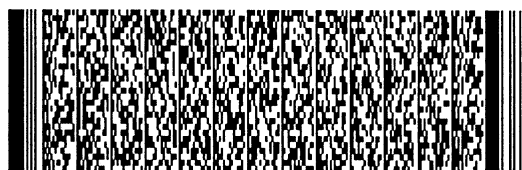
5. 將步驟4.用滴管吸取加入步驟3.中之觸媒。攪拌30min後，注入步驟一中，加熱至50℃開始反應。

三、待反應1hr後，將產物加入MeOH使沈降，再過濾之，產物置於烘箱烘乾overnight，秤重0.421g。

實施例41：NB與BMA共聚操作步驟

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化後之norbornene(85 wt%)1mL與BMA 4mL。



五、發明說明 (32)

二、觸媒

1. 實施例1觸媒秤0.011g(0.0095mmol)置入20mL Sample vial, 加入3mL之Et₂O, 使溶解之。

2. 秤0.004g(0.033mmol)之C₃H₃Br置入5mL Sample vial, 加入2mL之Et₂O, 用滴管吸取加入步驟1. 中之觸媒, 並攪拌1 hr。

3. 將靜置1min後, 取下層之固體, 加入3mL C₆H₅Cl。

4. 秤0.007g(0.02mmol)之AgSbF₆置入5mL Sample vial, 加入2mL之C₆H₅Cl使溶解。

5. 將步驟4. 用滴管吸取加入步驟3. 中之觸媒。攪拌30 min後, 注入步驟一中, 加熱至50°C開始反應。

三、待反應1hr後, 將產物加入MeOH使沈降, 再過濾之, 產物置於烘箱烘乾overnight, 秤重0.587g。

實施例42: NB與t-BA共聚操作步驟

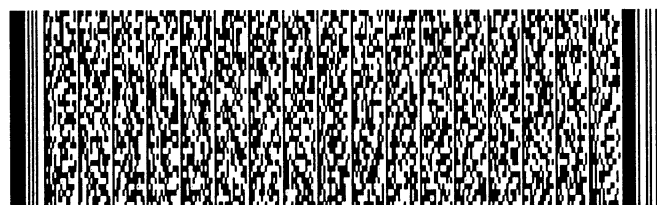
一、單體前處理

在50mL之反應瓶中, degas純化後之norbornene(85 wt%)1mL與t-BA 4mL。

二、觸媒

1. 實施例1觸媒秤0.011g(0.0095mmol)置入20mL Sample vial, 加入3mL之Et₂O, 使溶解之。

2. 秤0.004g(0.033mmol)之C₃H₃Br置入5mL Sample vial, 加入2mL之Et₂O, 用滴管吸取加入步驟1. 中之觸媒, 並攪拌1 hr。



五、發明說明 (33)

3. 靜置1min後，取下層固體，加入3mL C_6H_5Cl 。

4. 秤0.007g(0.02mmol)之 $AgSbF_6$ 置入5mL Sample vial，加入2mL之 C_6H_5Cl 使溶解。

5. 將步驟4. 用滴管吸取加入步驟3. 中之觸媒。攪拌30min後，注入步驟一中，加熱至50℃開始反應。

三、待反應24hr後，將產物加入MeOH使沈降，再過濾之，產物置於烘箱烘乾overnight，秤重0.248g。

實施例43: NB與t-BA共聚操作步驟

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化後之norbornene(85wt%)1mL與t-BA 4mL。

二、觸媒

1. 實施例1觸媒秤0.011g(0.0095mmol)置入20mL Sample vial，加入3mL之 Et_2O ，使溶解之。

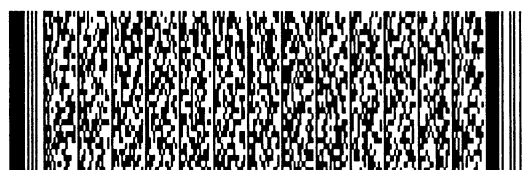
2. 秤0.004g(0.033mmol)之 C_3H_3Br 置入5mL Sample vial，加入2mL之 Et_2O ，用滴管吸取加入步驟1. 中之觸媒，並攪拌1 hr。

3. 靜置1min後，取下層之固體，加入3mL C_6H_5Cl 。

4. 秤0.004g(0.021mmol)之 $AgBF_4$ 置入5mL Sample vial，加入2mL之 C_6H_5Cl 使溶解。

5. 將步驟4. 用滴管吸取加入步驟3. 中之觸媒。攪拌30min後，注入步驟一中，加熱至50℃開始反應。

三、待反應1hr後，將產物加入MeOH使沈降，再過濾之，



五、發明說明 (34)

產物置於烘箱烘乾overnight，秤重0.434 g。

實施例44：NB與NB-Si(OMe)₃共聚操作步驟

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化後之norbornene(85 wt%) 1mL與NB-Si(OMe)₃ 1mL。

二、觸媒

1. 觸媒Pd(PPh₃)₄ 秤0.011g(0.0095mmol)置入20mL sample vial，加入3mL之Et₂O，使溶解之。

2. 秤0.004g(0.033mmol)之C₃H₃Br置入5mL sample vial，加入2mL之Et₂O，用滴管吸取加入步驟1.中之觸媒，並攪拌1 hr。

3. 靜置1min後，取下層之固體，加入3mL C₆H₅Cl。

4. 秤0.007g(0.02mmol)之AgSbF₆置入5mL sample vial，加入2mL之C₆H₅Cl使溶解。

5. 將步驟4.用滴管吸取加入步驟3.中之觸媒，攪拌30 min後，注入步驟一中，開始反應。

三、待反應2 hr後，將產物加入MeOH使沈降，再過濾之，產物置於烘箱隔夜烘乾，秤重2.81 g。

實施例45

一、單體前處理

在50mL之反應瓶中，degas純化後之norbornene(85 wt%) 1mL與NB-Si(OMe)₃ 1mL。



五、發明說明 (35)

二、觸媒

1. 觸媒 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 秤 0.011g (0.0095mmol) 置入 20mL sample vial, 加入 3mL 之 Et_2O , 使溶解之。

2. 秤 0.004g (0.033mmol) 之 $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$ 置入 5mL sample vial, 加入 2mL 之 Et_2O , 用滴管吸取加入步驟 1. 中之觸媒, 並攪拌 1 hr。

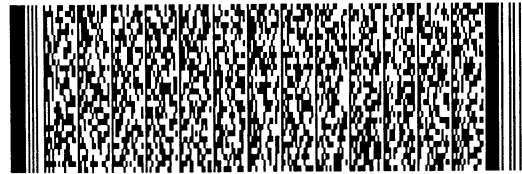
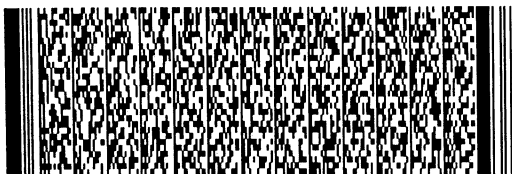
3. 靜置 1min 後, 取下層之固體, 加入 3mL $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 。

4. 秤 0.005g (0.026mmol) 之 AgBF_4 置入 5mL sample vial, 加入 2mL 之 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 使溶解。

5. 將步驟 4. 用滴管吸取加入步驟 3. 中之觸媒。攪拌 30 min 後, 注入步驟一中, 開始反應。

三、待反應 2 hr 後, 將產物加入 MeOH 使沈降, 再過濾之, 產物置於烘箱隔夜烘乾, 秤重 0.29 g。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上, 然其並非用以限定本發明, 任何熟習此項技藝者, 在不脫離本發明之精神和範圍內, 當可作更動與潤飾, 因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

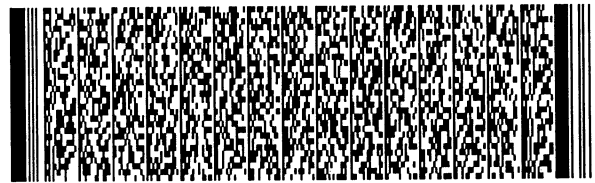


四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備冰片烯型單聚物或共聚物之觸媒組合物及方法)

本發明提供一種製備冰片烯(norbornene)型單聚物或共聚物之觸媒組合物及方法。本發明之觸媒組合物包括下列成份：(a)一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為第10族金屬，L為中性電子施者配位子；(b)含有雙鍵或三鍵之碳氫基鹵素；以及(c)含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類，此該觸媒組合物係處於成份(a)、(b)、(c)之混合狀態，或處於成份(a)和(b)之反應產物與成份(c)之混合狀態下。本發明又提供一種以上述之原狀況(in situ)觸媒組合物合成冰片烯聚合物的方法。本發明又提供一種觸媒產物，其為下列成份之反應產物：(a)一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為第10族金屬，L為中性電子施者配位子；(b)含有三鍵之碳氫基鹵素；(c)含

英文發明摘要 (發明之名稱：CATALYST COMPOSITION AND PROCESS FOR PREPARING NORBORNENE-TYPE HOMOPOLYMERS OR COPOLYMERS)

A catalyst composition and process for preparing norbornene-type homopolymers or copolymers. The catalyst composition of the present invention includes (a) a transition metal compound of ML_4 , wherein M is a Group 10 metal and L is a neutral electron donor ligand; (b) a hydrocarbyl halide containing a double bond or a triple bond; and (c) a salt of a non or weakly coordinative anion that can replace a halogen bonded to a metal. The catalyst composition is in

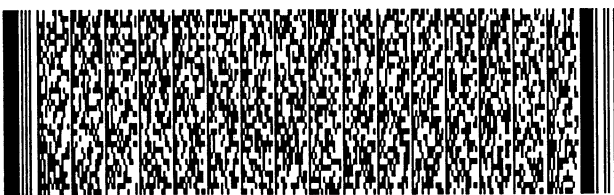


四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備冰片烯型單聚物或共聚物之觸媒組合物及方法)

有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類；以及(d)一質子提供者，其可與 η -3-炔丙基反應。

英文發明摘要 (發明之名稱：CATALYST COMPOSITION AND PROCESS FOR PREPARING NORBORNENE-TYPE HOMOPOLYMERS OR COPOLYMERS)

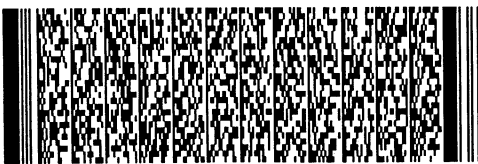
a mixing state of components (a), (b), and (c), or in a mixing state of a reaction product of components (a) and (b) together with component (c). The present invention also provides a process for preparing norbornene type polymers using the above-mentioned catalyst composition in situ. The catalyst product is a reaction product of the following components: (a) a transition metal compound of ML_4 , wherein M is a Group 10 metal and L is a neutral electron donor ligand;



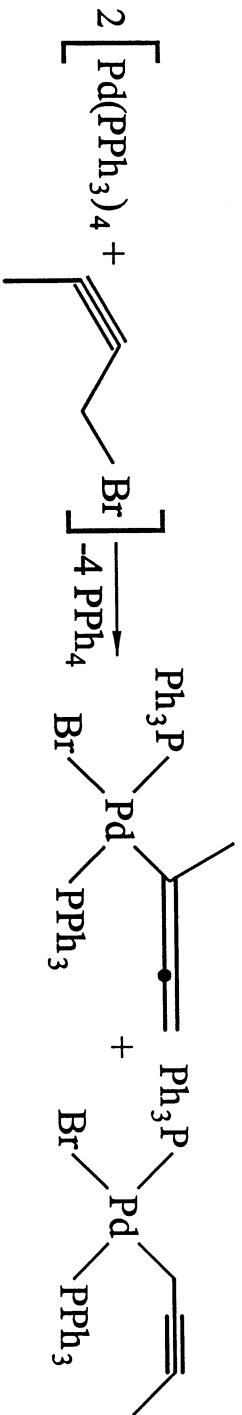
四、中文發明摘要 (發明之名稱：製備冰片烯型單聚物或共聚物之觸媒組合物及方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：CATALYST COMPOSITION AND PROCESS FOR PREPARING NORBORNENE-TYPE HOMOPOLYMERS OR COPOLYMERS)

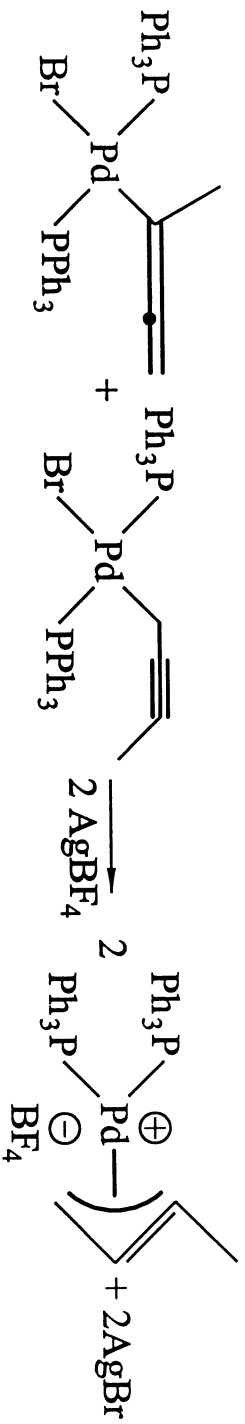
(b) a hydrocarbyl halide containing a double bond or a triple bond; (c) a salt of a non or weakly coordinative anion that can replace a halogen bonded to a metal; and (d) a proton source provider that can react with an eta-3-propargyl group.



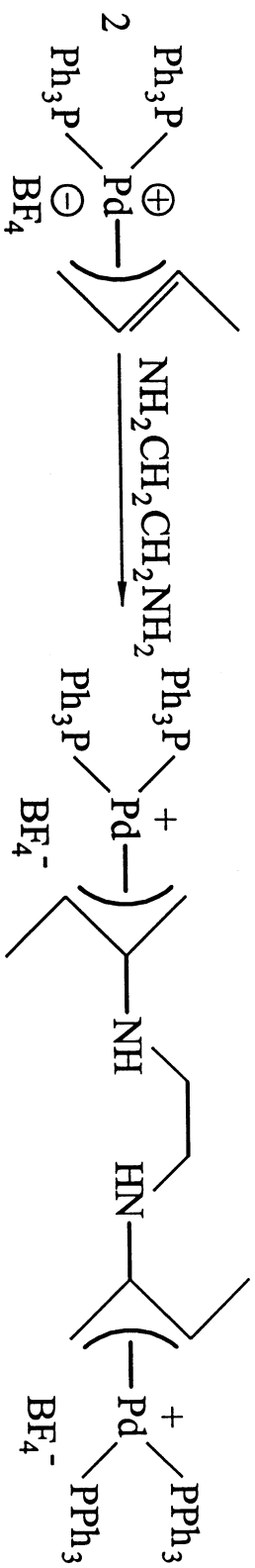
實施例3:



實施例4:



實施例5:



第 1 圖



六、申請專利範圍

1. 一種用於製備冰片烯(norbornene)型單聚物或共聚物之觸媒組合物，其包括下列成份：

(a) 一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為Ni、Pd或Pt，L為中性電子施者配位子(neutral electron donor ligand)；

(b) 含有雙鍵或三鍵之碳氫基鹵素(hydrocarbyl halogene)；以及

(c) 含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類，

其中該觸媒組合物係處於成份(a)、(b)、(c)之混合狀態下，或處於成份(a)和(b)之反應產物與成份(c)之混合狀態下，或處於成份(a)和(c)之混合狀態下。

2. 如申請專利範圍第1項所述之觸媒組合物，其中該過渡金屬化合物 ML_4 為 $Pd(PPh_3)_4$ 。

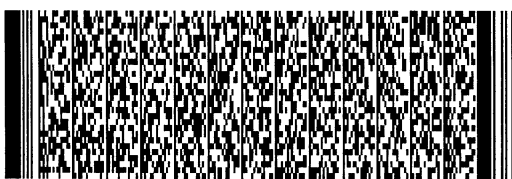
3. 如申請專利範圍第1項所述之觸媒組合物，其中該鹽類為銀鹽。

4. 如申請專利範圍第1項所述之觸媒組合物，其中該碳氫基鹵素包括雙鍵。

5. 如申請專利範圍第4項所述之觸媒組合物，其中該碳氫基鹵素為 $CH_3CH=CHCH_2Cl$ 。

6. 如申請專利範圍第1項所述之觸媒組合物，其中該碳氫基鹵素包括三鍵。

7. 如申請專利範圍第6項所述之觸媒組合物，其中該碳氫基鹵素為炔丙基溴(propargyl bromide = $HCCCH_2Br$)或 H_3CCCCH_2Br 。



六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第6項所述之觸媒組合物，更包括成份(d)一質子提供者，其可與 η -3-炔丙基反應。

9. 如申請專利範圍第8項所述之觸媒組合物，其中該質子提供者為 $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 或 $HN(C_2H_5)_2$ 。

10. 一種使用在原狀況(in situ)之觸媒組合物以製備冰片烯型單聚物或共聚物之方法，其包括在一觸媒組合物之存在下聚合至少一冰片烯型單體，該觸媒組合物包括下列成份：

(a) 一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為Ni、Pd或Pt，L為中性電子施者配位子；

(b) 含有雙鍵或三鍵之碳氫基鹵素；以及

(c) 含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類，

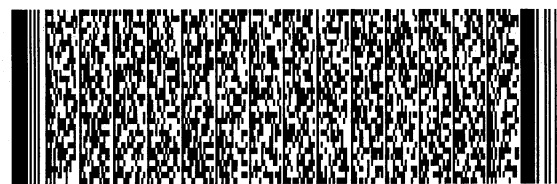
其中該觸媒組合物係處於成份(a)、(b)、(c)之混合狀態下，或處於成份(a)和(b)之反應產物與成份(c)之混合狀態下。

11. 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中該冰片烯型單體為冰片烯或NB-Si(OMe)₃(5-(bicycloheptenyl)trimethoxysilane)。

12. 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中該方法包括聚合一冰片烯型單體和一不同於冰片烯之單體。

13. 如申請專利範圍第12項所述之方法，其中該不同於冰片烯之單體為丙烯酸類。

14. 如申請專利範圍第13項所述之方法，其中該不同於冰片烯之單體為丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、或丙烯



六、申請專利範圍

酸甲酯。

15. 一種用於製備冰片烯(norbornene)型單聚物或共聚物之觸媒產物，其為下列成份之反應產物：

(a) 一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為Ni、Pd或Pt，L為中性電子施者配位子；

(b) 含有三鍵之碳氫基鹵素；

(c) 含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類；以及

(d) 一質子提供者，其可與eta-3-炔丙基反應。

16. 如申請專利範圍第15項所述之觸媒產物，其中該質子提供者為 $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 或 $HN(C_2H_5)_2$ 。

17. 一種製備冰片烯型單聚物或共聚物之方法，其包括在一觸媒產物之存在下聚合至少一冰片烯型單體，該觸媒產物為下列成份之反應產物：

(a) 一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為Ni、Pd或Pt，L為中性電子施者配位子；

(b) 含有三鍵之碳氫基鹵素；

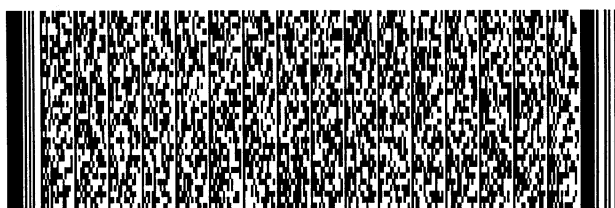
(c) 含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類；以及

(d) 一質子提供者，其可與eta-3-炔丙基反應。

18. 一種用於製備冰片烯(norbornene)型單聚物或共聚物之觸媒組合物，其包括下列成份：

(a) 一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為Ni、Pd或Pt，L為中性電子施者配位子；

(c) 含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位



六、申請專利範圍

陰離子之鹽類；以及，

(e) 含鹵素之溶劑，

其中該觸媒組合物係處於成份(a)、(c)、(e)之混合狀態下。

19. 一種使用在原狀況(in situ)之觸媒組合物製備冰片烯型單聚物或共聚物之方法，其包括在一觸媒組合物之存在下聚合至少一冰片烯型單體，該觸媒組合物包括下列成份：

(a) 一過渡金屬化合物 ML_4 ，其中M為Ni、Pd或Pt，L為中性電子施者配位子；

(c) 含有可取代與金屬鍵結之鹵素的非配位或弱配位陰離子之鹽類；以及

(e) 含鹵素之溶劑，

其中該觸媒組合物係處於成份(a)、(c)、(e)之混合狀態下。

