

# 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：93133204

※申請日期：93.10.29

※IPC 分類：C08F4/74

## 一、發明名稱：(中文/英文)

用於環烯烴潛伏聚合之單一成分陽離子性鈹前引發劑

SINGLE COMPONENT CATIONIC PALLADIUM PROINITIATORS FOR  
THE LATENT POLYMERIZATION OF CYCLOOLEFINS

## 二、申請人：(共2人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 普羅梅勒斯有限公司/PROMERUS, LLC
2. 凱斯西儲大學/CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY

代表人：(中文/英文)

1. 麥爾肯 G. 麥爾斯/MILES, MALCOLM G.
2. 多明尼克 R. 佛羅林尼/FROLLINI, DOMINICK R.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 美國俄亥俄州 44141 布瑞克鎮布瑞克鎮路 9921 號  
9921 Brecksville Road, Brecksville, OH 44141, USA
2. 美國俄亥俄州 44106-7219 克里夫蘭歐幾里得大道 10900 號  
10900 Euclid Ave., Cleveland, Ohio 44106-7219, USA

國籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 美國/U.S.A.

## 三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

1. 安德魯貝爾/BELL, ANDREW

- 2.帝諾艾摩羅索/AMOROSO, DINO
- 3.約翰 D.普洛塔西威茲/PROTASIEWICZ, JOHN D.
- 4.約泰森希魯帕西/THIRUPATHI, NATESAN

**國 籍：**(中文/英文)

- 1.美國/U.S.A.
- 2.加拿大/Canada
- 3.美國/U.S.A.
- 4.印度/India

**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.美國 2003.10.31 60/516,054
- 2.美國 2004.10.28 10/976,350

☐ 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。

- 2.帝諾艾摩羅索/AMOROSO, DINO
- 3.約翰 D.普洛塔西威茲/PROTASIEWICZ, JOHN D.
- 4.約泰森希魯帕西/THIRUPATHI, NATESAN

**國 籍：**(中文/英文)

- 1.美國/U.S.A.
- 2.加拿大/Canada
- 3.美國/U.S.A.
- 4.印度/India

**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.美國 2003.10.31 60/516,054
- 2.美國 2004.10.28 10/976,350

☐ 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】

本申請案之優先權乃 2003 年 10 月 31 日提出之美國臨時專利申請序號 60/516,054 號，發明名稱 "用於環烯烴潛伏聚合之單一成分陽離子性前引發劑"。

本發明一般有關用於形成聚合引發劑之鈮化合物組成物，及其安定的中間體，尤指用於形成環烯烴聚合之潛伏鈮觸媒組成物的陽離子(性)鈮前引發劑組成物。

### 【先前技術】

先前技術已有提到許多種觸媒可用於環烯烴單體之聚合。此等發明包含由元素週期表第 10 族金屬陽離子及 "弱配位陰離子"(以下略為 WCA)所組成之觸媒。然而此等以往的觸媒在應用方面有所局限。例如，其必須在原位形成，並立即用於引發現場單體之聚合反應。

美國專利 6,455,650 號："環烯烴聚合方法及所用的觸媒"乃一種有關於由週期表第 10 族金屬陽離子和弱配位陰離子所形成之觸媒的此種技術。該 '650 號專利之第 10 族金屬陽離子具有能形成活性觸媒中為重要的陰離子烴基配位體。'650 號專利發表在環烯烴單體存在下，製備第 10 族金屬和陰離子烴配位體之錯合物觸媒，並使所得觸媒混合物立即引發單體之聚合，因而 '650 號專利所製之觸媒無法分離。此外，'650 號專利並未提到觸媒可分離而用於其後的環烯烴單體。

日本專利申請公開案 JP 1996-325,329A 亦有發表由第

10 族過渡金屬化合物和任意之三芳膦配位體及輔觸媒 (cocatalyst) 混合所得之觸媒。輔觸媒例如有烷基鋁、路易氏酸或能形成離子錯合物 (包含弱配位之陰離子 WCA 鹽) 之化合物。具體而言，前述之申請公開案發表之反應液包含 (a) 欲聚合之液態單體，(b) 第 10 族過渡金屬化合物及 (c) 輔觸媒，將其注入模具中而形成模內聚合物。於是，和 '650 號專利一樣，此申請案教導在環烯烴單體存在下，原位形成活性觸媒，並立即引發單體之聚合反應。亦如同 '650 號專利，此申請案並未提到觸媒可以分離。

除 '650 號專利發表的溶液聚合外，日本專利申請公開案 JP 1996-325329A 指出環烯烴聚合可不用或用很少的溶劑完成。此種聚合反應往往可視為 "整體聚合反應" (Mass Polymerization)，可用為晶片之封裝膠。典型而言，整體聚合系統包含分別存放之兩部分，每部分均有觸媒前身及一或多種單體。欲聚合時，將兩分離之部分混合成活性觸媒種，並立即引發存在之單體的聚合反應。和溶液聚合不同的是，因為過剩的觸媒及 / 或觸媒前身無法移除，故整體聚合系統要求嚴格之配方參數，以確保觸媒成分依合適的化學計量，做有效率的聚合反應及獲得具理想物性組合之聚合物產品。此外，因為一旦兩部分混合，此混合物往往會分離，故配料之適用期變成有問題，因為一旦觸媒成分放在一起，單體就開始聚合，供配料變成太黏稠而不易均勻分散。

因此，就整體聚合而言，有一部分是潛伏系統 (亦即

單體中有能引發實質的聚合反應之單成分前引發劑)係有利的，此種系統比傳統的兩成分系統更佳，因為不必混合多成分，更容易使用，可長期存放而不會有明顯的黏度變化。此外，單成分系統沒有兩成分系統在使用必須處理調配比例之困擾，而且也可避免在混合物用完之前就已超過適用期之潛在的過度浪費。顯然的，用於溶劑聚合系統之獨立之潛伏前引發劑頗為有利。例如可大量的製備此種獨立的前引發劑而降低生產成本；在用於引發聚合之前，可先測定其活性，而可避免採用過量的引發劑並能確保所欲的轉化率，故能降低所欲聚合物之生產成本。此外，此種單成分前引發劑更容易控制計量的聚合反應。於是有必要尋求此種單成分潛伏前引發劑系統，而至少能獲致前述之優點。

#### 【發明內容】

茲將以示例實施例說明本發明。此等實施例乃有關用於環烯烴進行溶液及/或整體聚合之潛伏、單一成分鈹組成物。對於此項技藝中彼等熟習此藝者基於本文之揭示對本文所示實施例之各種改質、調整或變化係顯而易見的，應了解此等基於本發明之教示所做的改質、調整或變化，及此等已推進此項技藝之教示，被認為係包含於本發明之範疇及精神中。

本發明具體例所包含之潛伏、單一成分鈹組成物具有配位鈹金屬陽離子及弱配位陰離子。我們發現此種和弱配位陰離子結合之鈹金屬陽離子頗為有利地可應用於環烯烴單體組成物之潛伏聚合引發劑。在某些實施例中，和弱配

位陰離子結合之鈹金屬陽離子可用為潛伏聚合引發劑，例如是金屬化配位體及氫化鈹陽離子和弱配位陰離子之錯合物。依本發明之其他實施例包含由鈹金屬陽離子和弱配位陰離子之錯合物經熱分解或適當地替換反應順序以製備氫化及氘化鈹，其於下文中討論。某些本發明之實施例包含具元素週期表第 15 族中性供電子配位體、陰離子配位體及弱配位陰離子之鈹陽離子。又有另一實施例乃和陰離子配位體、螯合配位之膦配位體、路易氏鹼配位體及弱配位陰離子結合之鈹金屬陽離子。

較佳為本發明前引發劑活性引發劑種類並非衍生自中性烴基，亦非衍生自任何有機金屬添加劑或在金屬中心質子化。雖然我們不局限於任何理論，但我們相信此種前引發劑之活性引發種乃由負載之第 15 族配位體提取分子內氫化物或氘化物而產生所欲之氫化鈹陽離子。於是本發明之前引發劑特別有利，因為它不必原位製備，而大可在聚合之前加入單體聚合介質中，且必要時可做分子內氫化物之提取。

於是本發明之前引發劑乃潛伏的，亦即在環烯烴單體存在下實質上呈惰性，直到經特殊的活化才有活性。典型的活化乃使前引發劑接受能源。非限定範圍的能源例如是熱（提升至或超過特定溫度）、光化放射（亦可包含 X-光線及電子束照射）及聲能。此外，因為氫化鈹引發劑（以下將再說明）乃經配位體衍生之金屬化步驟及其後的脫除步驟的產物，其可利用氘動力同位素效果減緩其反應性而進一步擴大引發劑的潛在能力。此外，前引發劑的潛在中間體

可分離出來，而作為同等種類。

### 引發劑系統說明

本發明之前引發劑含有鈰金屬陽離子及弱配位陰離子，如式 Ia 及 Ib 所示：



在式 Ia 中， $E(R)_3$  係元素週期表第 15 族中性供電子配位體，其中 E 選自週期表第 15 族元素，諸 R 各自獨立，係氫(或它的一種同位素)，或含烴基之陰離子；Q 係陰離子配位體選自羧酸根、硫代羧酸根及雙硫代羧酸根等陰離子；LB 係路易氏鹼；WCA 係弱配位陰離子；a 係整數 1、2 或 3；b 係整數 0、1 或 2，其中 a+b 係 1、2 或 3；p 及 r 乃能平衡 Ia 結構中荷電的鈰陽離子及弱配位陰離子之數位，在實施例中，p 及 r 自獨立，選自 1 及 2 之整數。

在式 Ib 中， $E(R)_3$  如式 Ia 所定義， $E(R)_2R^*$  亦代表第 15 族中性供電子配位體，其中 E、R、r 及 p 如前述； $R^*$  係含烴之陰離子，結合在 Pd 上，對 Pd 中心而言，具有  $\beta$  氫原子。在實施例中，p 及 r 各自獨立，選自整數 1 及 2。

於本文敘述時，弱配位陰離子(WCA)之定義為通常龐大及成塊陰離子，其可使其陰電荷脫部化，且其只微弱地配位到本發明之鈰離子，並能頗容易地被溶劑、單體或中性路易氏鹼置換。更具體而言，WCA 乃對鈰陽離子而言是安定陰離子，不會移到陽離子而形成中性產物。WCA



陰離子相當安定，不會氧化，不會還原，也無親核性。

WCA 荷電之脫局部化的重要性在某種程度上端賴於過渡金屬(包含陽離子活性種)之性質。較佳為 WCA 並不和過渡金屬陽離子配位，或只是和陽離子微弱配位。此外，WCA 不對陽離子提供陰離子取代基或團而形成中性的金屬化合物及中性副產物係有利的。因此，依本發明就平衡離子電荷並能維持足夠的活性而在聚合時被烯烴不飽和單體置換之觀點而言，有用的 WCA 乃能和陽離子相容並穩定之者。此外，有用的 WCA 乃分子足夠大而能部分抑制或有助於防止後過渡金屬陽離子被路易氏鹼中和而非存在於聚合製程中的可聚合單體。雖然我們不願局限於任何理論，但我們相信用於本發明之 WCA 包含陰離子(或多或少有配位)，如三氟甲磺酸根( $\text{CF}_3\text{SO}_2^-$ )、參(三氟甲基)次甲基子( $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-)$ )、三氟甲磺醯亞胺(triflimide)、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BPh}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、肆(五氟苯)硼酸根(略為 FABA)及肆[3,5-(三氟甲基)苯]硼酸根( $[\text{BAr}^f]^-$ )。此外，我們相信本發明之前引發劑的催化活性隨著 WCA 之減少配位而上升，另外調配物的潛伏能力隨著 WCA 之配位增強而上升。因此，我們相信為獲得催化能力和潛伏能力之所欲平衡，所選的 WCA 及  $\text{ER}_3$  必須協合。

如本文所述，中性電子供體定義為自鈹金屬中心移除時，其封閉的殼電子構形具中性電荷之任何配位體。

如本文所述，陰離子性烴基部分定義為自'E'(見式 1a)移除時，其封閉之殼電子構形具陰電荷之任何烴基。

如本文中所述，路易氏鹼之定義為能提供一對電子做

為化學鍵之鹼性物質。

在本發明實施例中，E 選自元素週期表第 15 族元素，尤指磷(P)、砷(As)、銻(Sb)及鉍(Bi)。在式 Ia 中，諸具 R 基之陰離子性烴基各自獨立為(但非限於)氫、直鏈及分枝(C<sub>1-20</sub>)烷基、(C<sub>3-12</sub>)環烷基、(C<sub>2-12</sub>)烯基、(C<sub>3-12</sub>)環烯基、(C<sub>5-20</sub>)多環烷基、(C<sub>5-20</sub>)多環烯基及(C<sub>6-12</sub>)芳基；且兩個或以上的 R 可一起形成 C<sub>5-24</sub> 雜環或雜多環。在式 Ib 中，具 R\*之陰離子性烴基之非限制範圍的例子有直鏈及分枝(C<sub>2-20</sub>)烷基、(C<sub>3-12</sub>)環烷基、(C<sub>2-12</sub>)烯基、(C<sub>3-12</sub>)環烯基、(C<sub>5-20</sub>)多環烷基、C<sub>5-20</sub> 多環烯基，前提是當此種陰離子性烴基和 Pd 結合時，對 Pd 中心而言，有至少一個 β 氫原子。

非限制範圍之典型烷基例子有甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、另丁基、第三丁基、戊基及新戊基。非限制範圍的烯基典型例子有乙烯基、丙烯基、異丙烯基及異丁烯基。非限定範圍之環烷基典型例子有環丙烯基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基及環辛基。非限制範圍之多環烷基典型代表例子有原冰片烷基及金剛烷基。非限制範圍之多環烯基典型例子有原冰片烯基及金剛烯基。非限制範圍之芳基及芳烷基典型例子有苯基、萘基及苄基。

在某些本發明之實施例中，第 15 族中性供電子配位體有磷配位體。有利的磷配位體例如包含二-第三丁基環己磷、二環己基-第三丁磷、三環己基磷、三環戊基磷、二環己基金剛烷磷、環己基二金剛烷磷、三異丙磷、二-

第三丁基異丙膦及二異丙基-第三丁膦。

示例之膦配位體亦包含三-正丙膦、三-第三丁膦、二-正丁基金剛烷膦、二原冰片膦、第三丁基二苯膦、異丙基二苯膦、二環己基膦、二-第三丁基異丙膦、二異丙基-第三丁膦、二-第三丁基新戊膦及二環己基新戊膦。

非限制範圍之其他示例膦配位體包括三甲膦、三乙膦、三異丙膦、三正丁膦、三第二丁膦、三異丁膦、三環丙膦、三環丁膦、三環庚膦、異丙撐二(異丙基)膦、環戊烯二(環丙烯)膦、環己撐二(環己基)膦、三苯膦、三萘膦、三苄膦、苄二苯膦、二正丁基金剛烷膦、丙烯二苯膦、乙烯二苯膦、環己基二苯膦、二第三苯膦、二乙苯膦、二甲苯膦、二苯丙膦、乙基二苯膦、三正辛膦、三苄膦、4,8-二甲基-2-磷雙環并[3.3.1]壬烷及2,4,6-三異丙基-1,3-二噁-5-磷環己烷。

在另一本發明之實施例中，第15族中性供電子配位體乃砷配位體。有利的砷配位體例如包含三環己砷、三環戊砷、二第三丁基環己砷、二環己基-第三丁砷、三異丙砷、二第三丁基異丙砷、及二異丙基第三丁砷。

示例之砷配位體亦可包含二環己基金剛烷砷、環己二金剛烷砷、二正丁基金剛烷砷、二原冰片烷砷、第三丁基二苯砷、異丙基二苯砷、二環己基苯砷及二環己基新戊砷。

又有其他的非限制範圍之砷配位體例包含三甲砷、三乙砷、三正丙砷、三異丙砷、三正丁砷、三第二丁砷、三異丁砷、三第三丁砷、三環丙砷、三環丁砷、三環庚砷、

異丙撐二(異丙基) 砷、環庚烯二(環丙烯)砷、環己烯二(環己基)砷、三苯砷、三蔡砷、三苄砷、苄二苯砷、丙烯二苯砷、乙烯二苯砷、環己基二苯砷、二第三丁苯砷、二乙苯砷、二甲苯砷、二苯丙砷、乙基二苯砷、三正辛砷、三苄砷、二第三丁基異丙砷、二異丙基第三丁砷及二第三丁基戊砷。

在另一本發明實施例中，第 15 族中性供電子配位體乃腈配位體。有利的腈配位體包含三環己腈、二第三丁基環己腈、環己基二第三丁腈、三異丙腈、二第三丁基異丙腈及二異丙基第三丁腈。

腈配位體亦包含二環己基金剛烷腈、環己基二金剛烷腈、二環己基第三丁腈、二原冰片烷腈、第三丁基二腈、異丙基二苯腈、二環己苯腈及二環己基新戊腈。

再其他非限制範圍之腈配位體例子有三甲腈、三乙腈、三正丙腈、三異丙腈、三正丁腈、三第二丁腈、三異丁腈、三第三丁腈、三環丙腈、三環丁腈、三環戊腈、三環庚腈、異丙撐二(異丙基)腈、環戊烯二(環丙烯)腈、環己烯二(環己基)腈、三苯腈、三蔡腈、三苄腈、苄二苯腈、二第三丁基金剛烷腈、二原冰片烷腈、第三丁基二苯腈、丙烯二苯腈、乙烯雙苯腈、環己基雙苯腈、二第三丁苯腈、二乙苯腈、二甲苯腈、二苯丙腈、乙基二苯腈、三正辛腈、三苄腈、二第三丁基異丙腈、二異丙基第三丁腈及二第三丁基新戊腈。

在又另一本發明之實施例中，週期表第 15 族中性供電子配位體乃脒配位體。有利的脒配位體包含三環己脒及

二異丙基第三丁基。

基配位體例子亦包含二環己基金剛烷基、環己基二金剛烷基、二環己基第三丁基、二原冰片烷基、第三丁基二基、異丙基二苯基、二環己基苯基、二第三丁基異丙基、二異丙基第三丁基及二環己基新戊基。

另一非限制範圍之基配位體例如有三甲基、三乙基、三正丙基、三異丙基、三正丁基、三第二丁基、三異丁基、三第三丁基、二第三丁基環己基、二環己基第三丁基、三環丙基、三環丁基、三環戊基、三環己基、三環庚基、異丙撐二(異丙基)基、環庚烯二(環丙烯)基、環己烯二(環己基)基、三苯基、三萘基、三苄基、苄二苯基、二環己基金剛烷基、環己基二金剛烷基、二正丁基金剛烷基、二原冰片烷基、第三丁基二苯基、丙烯二苯基、乙烯二苯基、環己基二苯基、二第三丁基苯基、二乙苯基、二甲苯基、二苯丙基、乙基二苯基、二苯丙基、三正辛基、異丙基二苯基、二環己基苯基、三苄基、二第三丁基異丙基、二異丙基第三丁基、二第三丁基新戊基、二環己基新戊基、參(4-甲氧基)基、參(2-甲基)基及參(4-氟基)基。

前面已列出依本發明之第 15 族供電子配位體  $ER_3$  實例。然而本發明之範圍並不局限於此等配位體，我們認為有利的  $ER_3$  配位體之選擇準則有三：(1) $ER_3$  位阻係數、(2) $ER_3$  電子因素及(3)烴基金屬化之能力。

共通"托曼位阻模式"(Tolman steric model)所測量之圓錐角  $\theta$  (配位體充填配位球之角度)典型上為  $100^\circ$  至  $185^\circ$ 。一般認為托曼模式及具體之圓錐角同樣地可應用於磷

、砷、銻及鉍，為預測化合物 Ia 及 Ib 催化活性之有效方法。我們又認為  $ER_3$  之圓錐角必須大於  $140^\circ$ ，而在某些場合下為  $160^\circ$  至  $170^\circ$  較有利，有些則要  $170^\circ$  或以上特別有利。值得一提的是圓錐角  $180^\circ$  表示配位體能有效的保護(或覆蓋)金屬錯合體配位球之一半。

茲提到電子因素，一般認為配位體之供電子能力( $\sigma$  及  $\pi$ )有關於前引發劑 Ia 及 Ib 之反應性。有許多不同的分析方法可測定  $ER_3$  之特性，包含托曼電子參數(X)， $ER_3$  之共軛酸(亦即  $[ER_3H]^+$ )之  $pK_a$  值，分子計算法，如最小分子靜電位( $V_{min}$ - $\sigma$  供電子能力 E 之值)，結合親和力之量熱法，如  $Ni(CO)_3 + PR_3 \rightarrow Ni(CO)_3(PR_3)$  及標準還原電位，以及對應電化學偶  $\eta - Cp(CO)(PR_3)(COMe)Fe^+ / \eta - Cp(CO)(PR_3)(COMe)Fe^0$  之焓變化。舉例而言，在  $E=P$  之本發明利用托曼電子參數(X)實施例中，我們相信  $ER_3$  部分具有鎳錯合物  $LNi(CO)_3$  的  $V_{co}$  對稱( $A_1$ )延伸帶頻率是小於  $2068 \text{ 厘米}^{-1}$ ，而在  $2060$  至  $2055 \text{ 厘米}^{-1}$  之範圍是有利的，最好是小於  $2055 \text{ 厘米}^{-1}$ 。我們相其他分析法均直接或按比例地和托曼電子參數有關，於是可用來找出具有所欲活性水準之前引發劑及引發劑。

除了組合  $ER_3$  之預測性之電子及位阻成分外，我們亦認為某些烴基比其他基更能使鈰中心金屬化，而且某些基比其他基更容易進行  $\beta$ -氫化物之脫除作用。於是適當地選擇  $ER_3$  之烴基供鈰中心之金屬化，及其後的  $\beta$ -氫化物脫除，則能控制氫化鈰引發劑之產出，或至少可調節反應

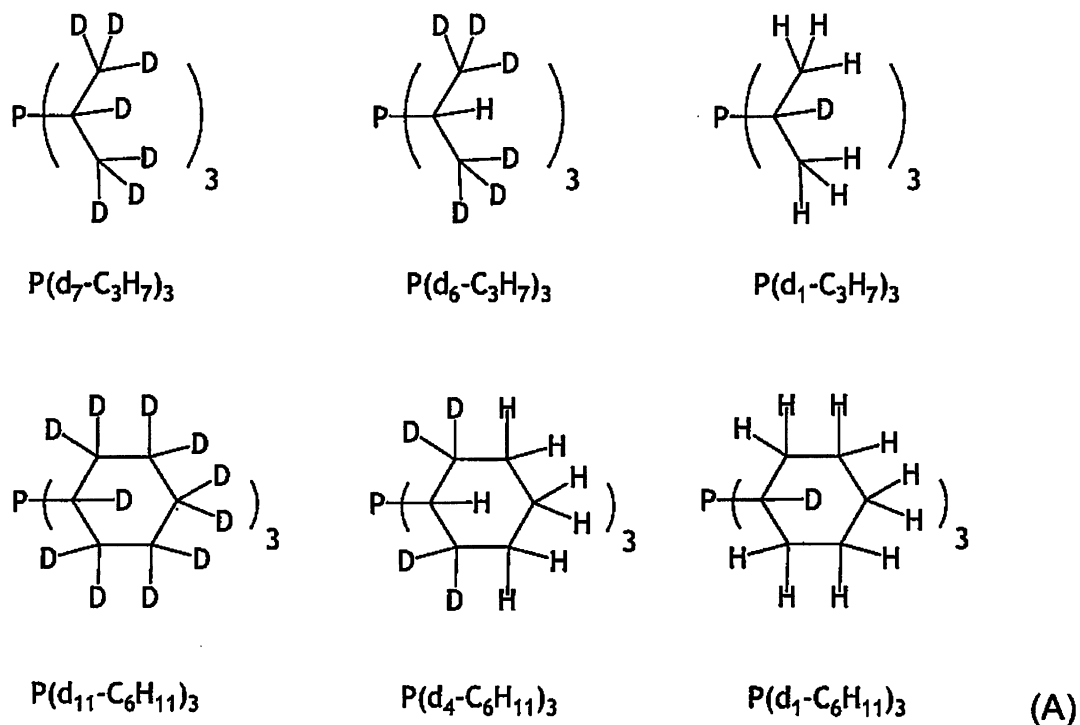
性之高低。舉例而言，三異丙膦比二異丙基甲膦更有利，而後又比異丙基二甲膦更為有利。

在本發明之實施例中，有利的是  $E(R_3)$  中之  $R$  ( $R=H$  或  $R=$  烴基) 中之氫被氘置換。若在反應產物分子中之氫被氘置換，則往往會改變反應速率，因為在相同的環境下氘之"離解"

(dissociation) 比對應的氫鍵需要更多的能量。此種改變稱之為氘同位素效應，其可用  $k_h/k_d$  之比表示，其中  $k_h$  及  $k_d$  分別為氫及氘之離解速率常數。同位素置換之衝擊可降低形成更多的同位素之反應速率，於是減緩氫化/氘化鈀之形成速率，因為合同位素之化學鍵反應乃形成氫化鍵之速率決定步驟，且在同位素變化中之  $Pd-H$  鍵比在引發劑引起聚合反應之過渡狀態中強。在一項被建議且非限制範圍的機構中，決定反應速率之步驟包含碳-氫鍵的離解，因此顯示有重要的氘同位素效果，且因為引發速率對擴長速率而言較慢，故聚合速率(亦即潛力)將會改善。氘同位素效果通常的範圍為 1(無同位素效果)至約 8，而在某些場合，可以有較大或較小的值。於是採用此種同位素置換可改善反應潛力，同時可保持基本的化學同一性(電子構型)及分子基本的反應性。

如本文中所述，氘同位素效果包含初級及次級同位素效果；在鄰接  $C-H$  鍵斷裂位置之氫用氘置換所產生之潛力可使反應變慢。用氘置換氫的同位素效果更大，因此，氘置換之引發劑比氘置換之引發劑更具潛能。

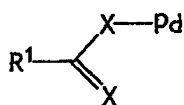
氘化之  $E(R)_3$  包含全氘化及部分氘化者。全氘化例如  $E(d_7-C_3H_7)_3$  及  $E(d_{11}-C_6H_{11})_3$ ；而部分氘化的有  $E(d_1-C_3H_7)_3$ 、 $E(d_1-C_6H_{11})_3$ 、 $E(d_4-C_6H_{11})_3$ ，式中  $E$  選自磷、砷、銻及鉍。含磷之配位體結構式如結構式 A 中所示：



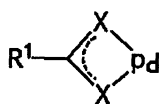
又參考式 Ia，若  $a$  為 2， $E$  為磷，則同個磷基可在一起形成雙磷螯合配位體。非限制範圍之雙磷螯合配位體包含雙(二環己磷)甲烷；1,2-雙(二環己磷)乙烷；1,3-雙(二環己磷)丙烷；1,4-雙(二環己磷)丁烷；1,5-雙(二環己磷)戊烷；1,2-雙(二異丙磷)乙烷；1,3-雙(二異丙磷)丙烷及 1,4-雙(二異丙磷)丁烷。

在前述之式 Ia 中， $Q$  為陰離子配位體選自羧酸根、硫代羧酸根及二硫代羧酸根。此等配位體，配合鈹金屬中心可單配位、對稱雙配位、不對稱螯雙配位、不對稱橋接或對稱橋接。非限制範圍之結構式代表例有：

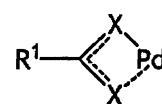




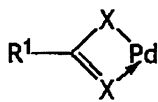
單配位



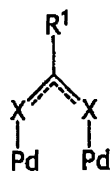
對稱雙配位



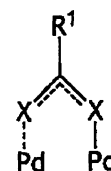
不對稱雙配位



不對稱雙配位



對稱橋接



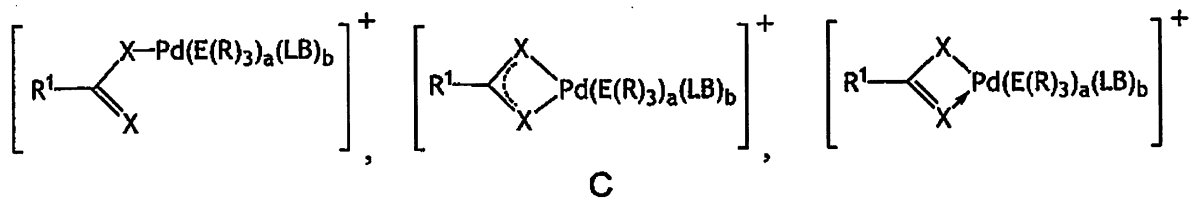
不對稱橋接

B

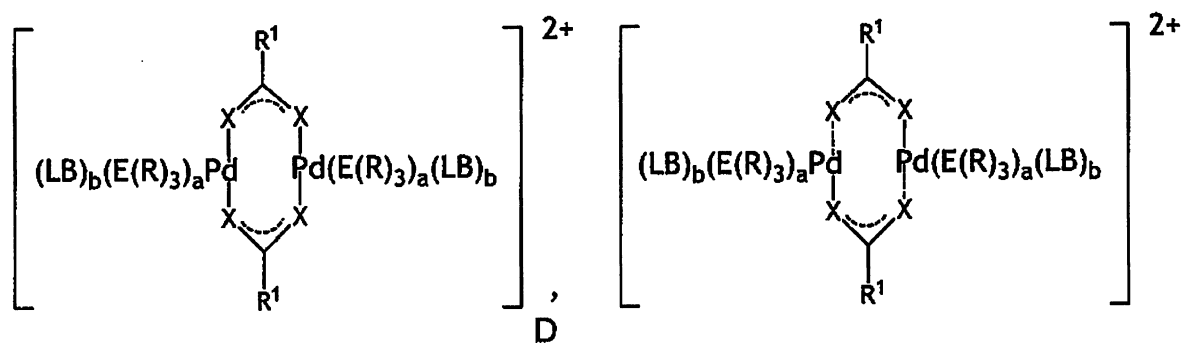
式中諸 X 各自獨立，係氧或硫； $R^1$  選自氫、直鏈及分枝  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  鹵烷基、被取代或未被取代  $C_{3-12}$  環烷基、被取代或未被取代  $C_{2-12}$  烯基、被取代或未被取代  $C_{3-12}$  環烯基、被取代或未被取代  $C_{5-20}$  多環烷基、被取代或未被取代  $C_{6-14}$  芳基、及被取代或未被取代  $C_{7-20}$  芳烷基。在所有本文中，鹵烷基一詞指烷基上至少有一氫原子被選自氟、氯、溴及 / 或碘之鹵原子所置換。鹵化度可為烷基上至少一個氫原子被鹵原子置換 (如單氟甲基) 至全部鹵化 (全鹵化)，亦即烷基上所有的氫原子均被鹵原子置換。

如本文中所述，被取代乃指取代基含一或多個直鏈或分枝  $C_{1-5}$  烷基、 $C_{6-14}$  芳基及選自氟、氯、溴及 / 或碘之鹵原子。前述之取代基可依前述之方式做取代。 $R^1$  例如是甲基、三氟甲基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、異丁基、新戊基、環己基、原冰片烷基、金剛烷基、苯基、全氟苯基及苄基。有利的陰離子配位體包含醋酸根 ( $CH_3CO_2^-$ ) 及  $Me_3CCO_2^-$ 。其他的陰離子配位體例如是  $CF_3CO_2^-$ 、 $C_6H_5CO_2^-$ 、 $C_6H_5CH_2CO_2^-$  及  $C_6F_5CO_2^-$ 。非限制範圍之其他

例子有硫代醋酸根 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{O}^-$ )、二硫代醋酸根 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})_2^-$ )、 $\text{CF}_3\text{C}(\text{S})\text{O}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(\text{S})_2^-$ 、 $\text{Me}_3\text{CC}(\text{S})\text{O}^-$ 、 $\text{Me}_3\text{CC}(\text{S})_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{S})\text{O}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{S})_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{S})\text{O}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{S})_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{S})\text{O}^-$ 、及  $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{S})_2^-$ 。



依本發明對稱及不對稱之橋接例中，鉑前引發劑陽離子可為二聚物。非限制範圍之代表例有結構式 D：



式中，R、E、LB 如式 I 中所述，而  $\text{R}^1$  及 X 如結構式 B 中所述。

依本發明之路易氏鹼配位體乃能提供一個電子對之任何化合物。路易氏鹼例如是水，任一型的下列化合物：烷醚、環醚、脂族或芳族酮、醇、胺、亞胺、醯胺、異氰酸酯、脞、異脞、環胺(尤指吡啶及吡啶)及亞磷酸三烷酯或三芳酯。

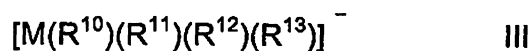
更具體而言，有利的路易氏鹼配位體例如是乙脞、吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶，及吡啶。路易氏

鹼配位體之其他例子有水、二甲醚、二乙醚、四氫？喃、苯腈、第三丁腈、第三丁基異腈、二甲苯異腈、4-二甲胺吡啶、四甲基吡啶、4-甲基吡啶、四甲基吡啶、亞磷酸三異丙酯、亞磷酸三苯酯及氧化三苯膦。尚有其他非限制範圍之例子有二噁烷、丙酮、二苯基酮、乙醯苯、甲醇、異丙醇、三乙胺、二甲苯胺、N-新戊叉甲胺、1,1-二甲基-N-新戊叉乙胺、N-甲基三甲基乙醯胺、N-甲基-環己羧醯胺、二甲胺吡啶、四甲基吡啶及亞磷酸三苯酯。膦亦可做為路易氏鹼，只要在形成本發明的單成分前引發劑時加入反應介質即可算。非限制範圍之膦路易氏鹼例如是三異丙膦、三環己膦、三環戊膦及三苯膦。

再回到式 Ia 及 Ib，WCA 選自三氟甲磺醯亞胺、硼酸及鋁酸陰離子。若 WCA 係三氟甲磺醯亞胺，則其如式 II 所示：



而若 WCA 係硼酸或鋁酸陰離子，則如式 III 及 IV 所示：



先回看式 III，R 如前面式 Ia 中所述，係三氟甲磺醯亞胺類，非限制範圍的例子有雙(三氟甲磺醯)亞胺、三氟甲磺醯亞胺 ( $[\text{N}(\text{S}(\text{O})_2\text{C}_4\text{F}_9)_2]^-$ )、雙(五氟乙磺醯)醯亞胺 ( $[\text{N}(\text{S}(\text{O})_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ )、及 1,1,2,2,2-五氟乙烷-N-[(三氟甲基)磺醯]磺醯胺 ( $[\text{N}(\text{S}(\text{O})_2\text{CF}_3)(\text{S}(\text{O})_2\text{C}_4\text{F}_9)]^-$ ) 陰離子。或是 WCA 可為三(三氟甲磺醯)甲烷陰離子 ( $[\text{C}(\text{S}(\text{O})_2\text{CF}_3)_3]^-$ )。

現回到式 III，M 係硼或鋁，而  $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$  及  $\text{R}^{13}$

各自獨立，係氟、直鏈及分枝  $C_{1-10}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-10}$  烷氧基、直鏈及分枝  $C_{3-5}$  鹵烯基、直鏈及分枝  $C_{3-12}$  三烷矽氧基、 $C_{18-36}$  三芳矽氧基，被取代或未被取代  $C_{6-30}$  芳基、被取代或未被取代  $C_{6-30}$  芳氧基，但  $R^{10}$  至  $R^{13}$  不同時為烷氧基或芳氧基。若  $R^{10}$  至  $R^{13}$  選自被取代芳基或芳氧基，則此等基可被單取代或多取代，其中諸取代基各自獨立，選自  $C_{1-5}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  鹵烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷氧基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  鹵烷氧基、直鏈及分枝  $C_{1-12}$  三烷矽烷基、 $C_{6-18}$  三芳矽烷基、及選自氯、溴、碘及氟之鹵原子。

有利的硼酸根陰離子包含例如：肆(五氟苯)硼酸根及肆(3,5-雙(三氟甲基)苯)硼酸根。其他硼酸根陰離子為例子有：肆(2,3,4,5-四氟苯)硼酸根、肆(3,4,5,6-四氟苯)硼酸根、肆(1,2,2-三氟乙烯)硼酸根、肆(4-三-異丙矽四氟苯)硼酸根、肆(4-二甲基第三丁矽烷基四氟苯)硼酸根、肆[3,5-雙(1-甲氧-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基)苯]硼酸根、肆[3-(1-甲氧-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基)-5-(三氟甲基)苯]硼酸及肆[3-(2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧)-1-(三氟甲基)乙基)-5-(三氟甲基)苯]硼酸根等陰離子。

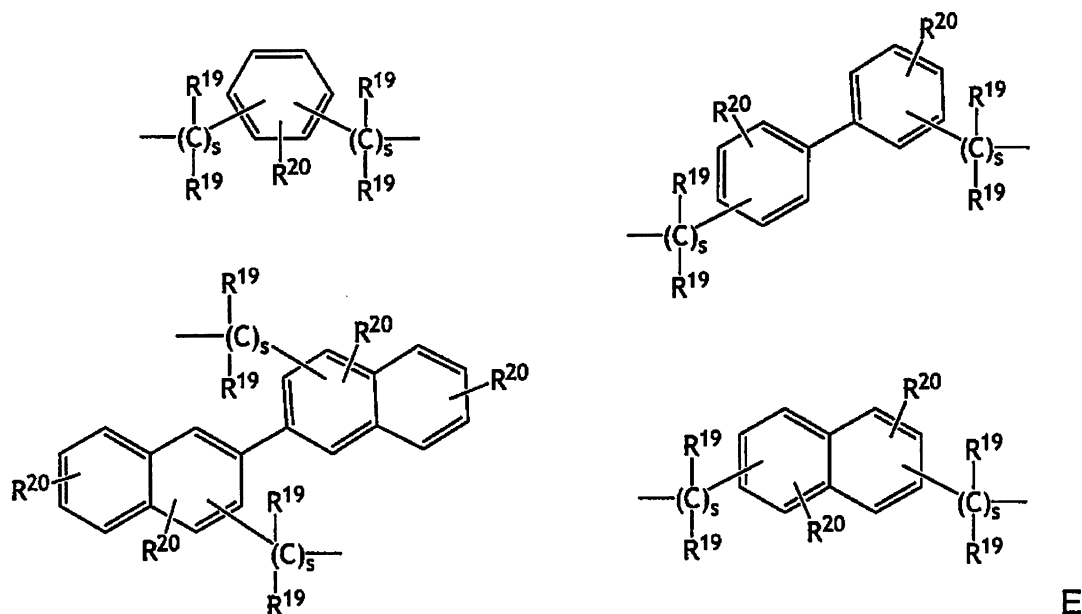
尚有非限制範圍之其他的硼酸根陰離子有肆(2-氟苯)硼酸根、肆(3-氟苯)硼酸根、肆(4-氟苯)硼酸根、肆(3,5-二氟苯)硼酸根、肆(3,4,5-三氟苯)硼酸根、甲基參(全氟苯)硼酸根、乙基參(全氟苯)硼酸根、苯參(全氟苯)硼酸根、(三苯矽氧)參(五氟苯)硼酸根、(辛氧)參(五氟苯)硼酸根、肆[3,5-雙[1-甲氧-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯基]硼酸

根、及肆[3-[1-甲氧-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯]硼酸根等陰離子。

式 III 中有利的鋁酸根陰離子例如是肆(五氟苯)鋁酸根及肆(3,5-雙(三氟甲基)苯)鋁酸根。其他非限制範圍的鋁酸根陰離子例如是參(全氟聯苯)氟鋁酸根、(辛氧)參(五氟苯)鋁酸根及甲基參(五氟苯)鋁酸根等陰離子。

在式 IV 中，M 係硼或鋁， $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  及  $R^{17}$  各自獨立，係直鏈及分枝  $C_{1-10}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-10}$  鹵烷基、 $C_{2-10}$  鹵烯基、被取代或未被取代  $C_{6-30}$  芳基、及被取代或未被取代  $C_{7-30}$  芳烷基，但  $R^{14}$  至  $R^{17}$  中至少有三基必須含具鹵之取代基。若  $R^{14}$  至  $R^{17}$  選至被取代之芳基或芳氧基，則此等基可被單或多取代，其中諸取代基各自獨立，選至直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  鹵烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷氧基、直鏈及分枝  $C_{1-10}$  鹵烷氧基，以及選自氯、溴及氟之鹵原子。 $OR^{14}$  及  $OR^{15}$  可一起形成  $-O-R^{18}-O-$  所示之螯合基，其中氧原子結合在 M 上，且  $R^{18}$  乃兩價基選自被取代或未被取代之  $C_{6-30}$  芳基及被取代或未被取代  $C_{7-30}$  芳烷基。在本發明之一實施例中，氧原子可直接或經由烷基連接到芳環的鄰位或間位。若芳基及芳烷基被單或多取代，則諸取代基各自獨立，選自直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  鹵烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷氧基、直鏈及分枝  $C_{1-10}$  鹵烷氧基，以及選自氯、溴和氟之鹵原子。

兩價基  $R^{18}$  之典型結構如結構式 E 所示：



式中諸  $R^{19}$  各自獨立，係氫、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  鹵烷基，選自氯、溴及氟之鹵原子；諸  $R^{20}$  可為單取代基或視在每個環碳原子之可用價位而定，在每個芳環上可有高至 4 個取代基，各自獨立，係氫、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  鹵烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷氧基、直鏈及分枝  $C_{1-10}$  鹵烷氧基，以及選自氯、溴及氟之鹵原子；諸  $s$  各自獨立，係整數 0 至 6。須注意的是若  $s$  係 0，則在  $-O-R^{18}-O-$  中之氧原子直接連結在  $R^{18}$  所代表之芳環上。在前面兩價結構式中，氧原子（亦即  $s$  係 0）及甲撐或被取代之甲撐、 $-(C(R^{19})_2)_s$  較佳為位於芳環之鄰或間位。非限制範圍之螯合基  $-O-R^{18}-O-$  的代表例有 2,3,4,5-四氟苯二醇撐 ( $-OC_6F_4O-$ )、2,3,4,5-四氯苯二醇撐 ( $-OC_6Cl_4O-$ )、2,3,4,5-四溴苯二醇撐 ( $-OC_6Br_4O-$ ) 及雙 (1,1'-

聯四氟苯-2,2-二醇撐)。

有利的鋁酸根陰離子例如是  $[Al(OC(CF_3)_2Ph)_4]^-$ 、  
 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]^-$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-第三丁基)_4]^-$ 、  
 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]^-$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,4,6-(CF_3)_3)_4]^-$ 、及  $[Al(OC(CF_3)_2C_6F_5)_4]^-$ 。非限制範圍的硼酸根及鋁酸根陰離子有  $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ 、雙  $[3,4,5,6-四氟-1,2-苯二醇撐-{}_kO,{}_kO']$  硼酸  $-([B(O_2C_6F_4)_2]^-)$ 、 $[B(OC(CF_3)_3)_4]^-$ 、  
 $[B(OC(CF_3)_2(CH_3))_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)_2H)_4]^-$ 、  
 $[B(OC(CF_3)_3)_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)_2(CH_3))_4]^-$ 、 $[B(OC(CF_3)_2H)_4]^-$ 、  
 $[B(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]^-$ 、 $[B(O_2C_6F_4)_2]^-$ 、 $[B(OCH_2(CF_3)_2)_4]^-$ 、 $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ 、  
 $[Al(OC(CF_3)(CH_3)H)_4]^-$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2H)_4]^-$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-i-Pr)_4]^-$ 、  
 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-SiMe_3)_4]^-$ 、 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-Si-i-Pr_3)_4]^-$ 、及  
 $[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,6-(CF_3)_2-4-Si-i-Pr_3)_4]^-$ 。

### 鈹前引發劑之熱解

#### 反應性中間體及氫化鈹之形成

第 1 圖乃本發明各種三異丙膦衍生物 (A、B、C、D、E、F、G、H 及 I) 之形成機構的建議圖示。單成分前引發劑 B 乃由含第 15 族供電子配位體之鈹錯合物 A、三異丙膦、和 WCA 鹽之醋酸配位體、LiFABA 醚化物  $[Li(OEt_2)_{2.5}][FABA]$  及路易氏鹼、乙腈所得。單成分前引發劑 C 乃由鈹錯合物 A 和 DANFABA 反應而得。於是在路易氏鹼存在下，可得前引發劑 B，而不在路易氏鹼存在下，得前引發劑 C。我們更相信，原先的單配位羧酸配位體 B 經加熱脫除路易氏鹼可轉變成 C 之  $\kappa$ -雙配位構型。我們認為前引發劑 B 及 C 均可分離，且各均有潛在聚合活性。或是如

第 1 圖所示，前引發劑 C 乃由鈹錯合物 A 和對-甲苯磺酸在現場反應而形成錯合物 H，其中甲苯磺酸陰離子被醋酸配位體取代。然後錯合物 H 和 LiFABA 醚化物反應，可得前引發劑 C。

我們相合前引發劑 C 在熱解條件下脫除醋酸，可如所示產生配位體金屬化種類 D。我們認為金屬化種類 D 已分離，並如第 1 圖 E 所示，在合適的活化條件(亦即加熱)下，可轉化成陽離子鈹氫化物引發劑錯合物、三烷膦(雙烷基烯基)膦鈹(乙腈)氫化物。引發劑錯合物 E 經不對稱反應，如所示導致在金屬中心有兩型(飽和及不飽和)摻混的膦化物，於是產生三種陽離子鈹氫化物錯合物的衍生物：原先的錯合物 E、種類 F 及 G。

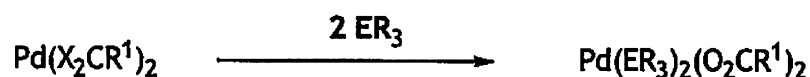
或是在適當的活化溫度下及路易氏鹼存在下，我們相信前引發劑 B 可進行熱解反應，如第 1 圖 I 所示，羧酸根陰離子脫羧酸(亦即脫  $\text{CO}_2$ )可形成活化鈹烴(例如  $\text{R}^1$ =甲基)觸媒種。我們更相信，活化觸媒種 I 可進一步做熱解，而喪失烴配位體(如甲烷)而得活化氫化物引發劑(未盡出)。此外，我們認為在某些反應條件下，品種 I 可再進入氫化物形成排序，經由鈹甲基官能基之質子化，現場形成醋酸，而產生前引發劑 C。

#### 鈹引發劑錯合物之製備

含第 15 族供電子配位體之鈹錯合物可購得，或依熟知的合適途徑合成之。在一種此項合成途徑中，鈹化物  $\text{Pd}(\text{Q})_2$  可和第 15 族供電子配位體  $\text{E}(\text{R})_3$  在惰性溶劑及合

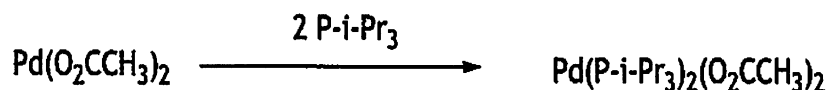


適的溫度下反應，而形成鈀錯合物  $\text{Pd}(\text{Q})_2(\text{E}(\text{R})_3)_2$ ，式中 Q、E 及 R 如前面式 Ia 中所述。非限制範圍的鈀錯合物  $\text{Pd}(\text{Q})_2(\text{E}(\text{R})_3)_2$  有  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{O}_2\text{C-t-Bu})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Cp})_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{PCy}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{As}(\text{i-Pr})_3)_2$ 、及  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{As}(\text{Cy})_3)_2$ 。此外，亦可用  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{Sb}(\text{Cy})_3)_2$ 。此種合成途徑的典型反應例示如下：

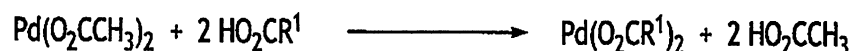


式中 R 如式 Ia 及 X 中所定義， $\text{R}^1$  如結構式 B 所示。

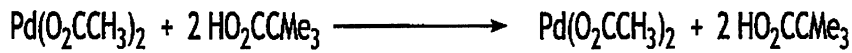
下列反應式例之原料為  $\text{Pd}(\text{Q})_2$  (式中 Q 係醋酸根)，而第 15 族配位體乃三異丙磷 ( $\text{P-i-Pr}_3$ )。



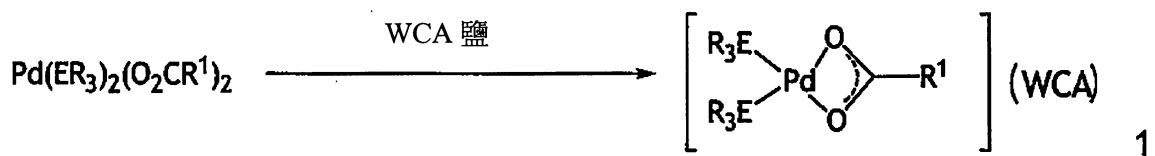
若  $\text{Pd}(\text{Q})_2$  係  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ，通常可購得。但若為其他的羧酸鈀、硫代醋酸鈀及雙硫代醋酸鈀，則不容易購得。有利的是，此等其他的羧酸根、硫代醋酸根及雙硫代醋酸根均可由  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  和至少兩倍當量的合適羧酸 ( $\text{R}^1\text{CO}_2\text{H}$ )、硫代羧酸 ( $\text{R}^1\text{C}(\text{S})\text{OH}$ ) 或雙硫代羧酸 ( $\text{R}^1\text{CS}_2\text{H}$  反應) 而得。為說明起見，其反應式通常如下：



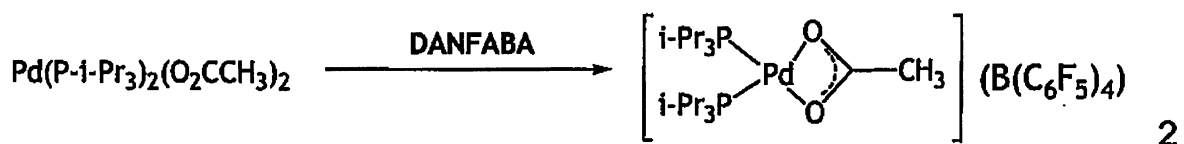
而更具體的例子為：



更概括而言，單成分前引發劑 Ia 可由鈀錯合物前身在合適溶劑中，和弱配位陰離子鹽混合，在適當的反應溫度（如  $-78^\circ\text{C}$  至  $25^\circ\text{C}$ ）下使反應完全，接著分離前引發劑產物在一項本發明之實施例中，使含第 15 族供電子配位體之鈀錯合物  $[\text{Pd}(\text{E}(\text{R})_3)_a(\text{Q})_2]_p$  中和 WCA 鹽在惰性溶劑中，且不在路易氏鹼存在下反應，可得單成分前引發劑  $\text{Pd}(\kappa^2\text{-Q})(\text{E}(\text{R})_3)_a]_p[\text{WCA}]_r$  式中 Q、E、R、a、p 及 r 如前面式 Ia 中所述。若  $[\text{Pd}(\text{Q})_2(\text{E}(\text{R})_3)_a]_p$  和 WCA 鹽不在路易氏鹼或極弱配位性路易氏鹼（亦即容易自金屬中心被醋酸根、硫代醋酸根或雙硫代醋酸根之氧或硫置換者）存在下反應，則含於鈀錯合物前身之陰離子配位體會在所得前引發劑產物中由單配位或一配位構型轉變成雙配位或  $\kappa^2$  構型。此種反應式圖示如下：



下列反應例原料為  $\text{Pd}(\text{P}-(i\text{-Pr}_3))_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ ，而用於轉型之弱配位陰離子乃肆（五氟苯）硼酸 N,N-二甲苯鎗（DANFABA）：



在另一本發明實施例中，前引發劑  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-Q})(\text{E}(\text{R})_3)_a]_p[\text{WCA}]_r$ （第 1 圖之 C）乃由式 Ib 之金屬化鈀種異構物

$[(E(R)_3)(E(R)_2R^*)Pd(LB)]_p[WCA]_r$  和 羧酸、硫代羧酸或雙硫代羧酸反應而得。式中  $R$  及  $R^*$  如前面式 Ia 及 Ib 中所定義，結構式如下：



$[Pd(LB)(ER_3)(ER_2R^*)][WCA]$  選自：

$[Pd(P(-i-Pr)_3)(\kappa^2-P, C-P(-i-Pr)_2(C(CH_3)_2))(\text{乙腈})][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[Pd(P(-i-Pr)_3)(\kappa^2-P, C-P(-i-Pr)_2(C(CH_3)_2))(\text{吡啶})][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[Pd(P(-i-Pr)_3)(\kappa^2-P, C-P(-i-Pr)_2(C(CH_3)_2))(\text{吡啶})][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[Pd(\kappa^2-P, C-PCy_2(C_6H_{10}))(\text{乙腈})][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[Pd(\kappa^2-P, C-PCy_2(C_6H_{10}))(\text{吡啶})][B(C_6F_5)_4]$ , 及  
 $[Pd(\kappa^2-P, C-PCy_2(C_6H_{10}))(\text{吡啶})][B(C_6F_5)_4]$ 。

此外，有用的相關的金屬化氫種類為

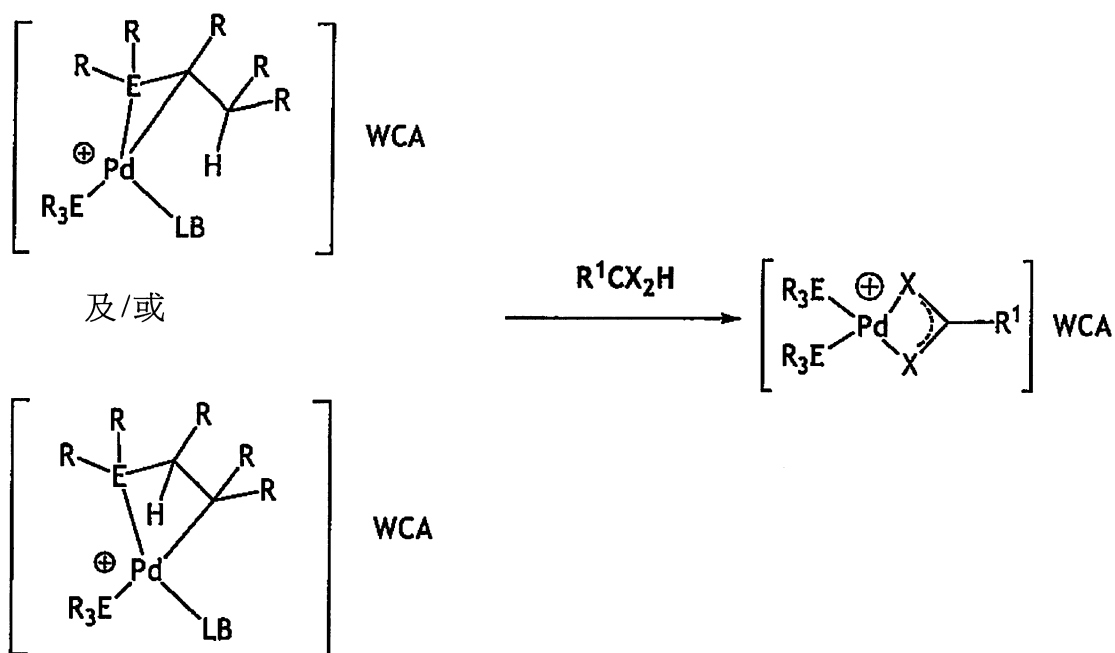
$[Pd(P(C_3D_7)_3)(\kappa^2-P, C-P(i-C_3D_7)_2(C(CD_3)_2))(\text{乙腈})][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[Pd(P(C_6D_{11})_3)(\kappa^2-P, C-P(C_6D_{11})_2(C_6D_{10}))(\text{乙腈})][B(C_6F_5)_4]$ 。

前述之羧酸、硫代羧酸或雙硫代羧酸乃選自醋酸、三氟醋酸、第三戊酸 ( $Me_3CCO_2H$ )、硫代醋酸 ( $CH_3C(S)OH$ )、苯酸 ( $C_6H_5CO_2H$ )、硫化苯酸 ( $C_6H_5C(S)OH$ )、五氟苯酸 ( $C_6F_5CO_2H$ )、三氟甲基苯酸 ( $4-CF_3C_6H_4CO_2H$ ) 及 4-甲氧苯酸 ( $4-CH_3OC_6H_4CO_2H$ )，及其酸氫被氫置換之同位素種。

本發明之特例可由下列反應表示，其中

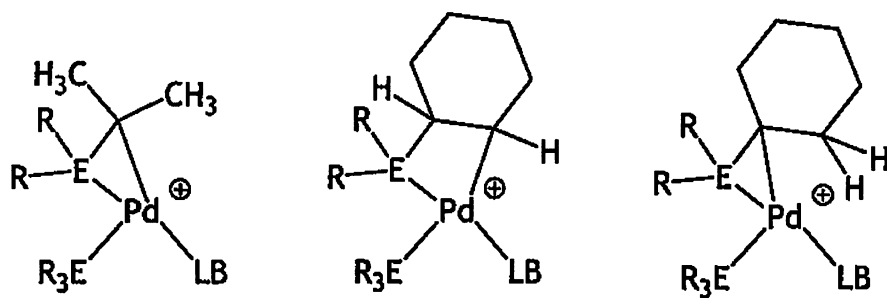
$[Pd(LB)(ER_3)(ER_2R^*)][WCA]$  被有機酸所質子化而產生  $\kappa^2-$

衍生物， $[\text{Pd}(\text{ER}_3)_2(\text{Q})][\text{WCA}]$ ：

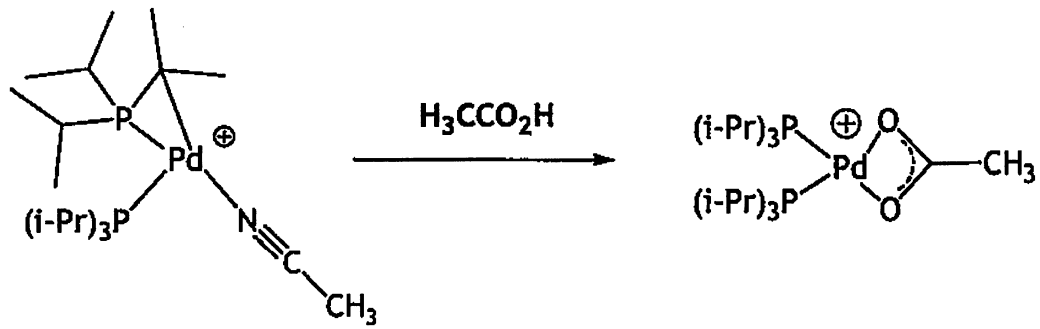


基於異丙基及環己基之  $[\text{Pd}(\text{LB})(\text{ER}_3)(\text{ER}_2\text{R}^*)][\text{WCA}]$

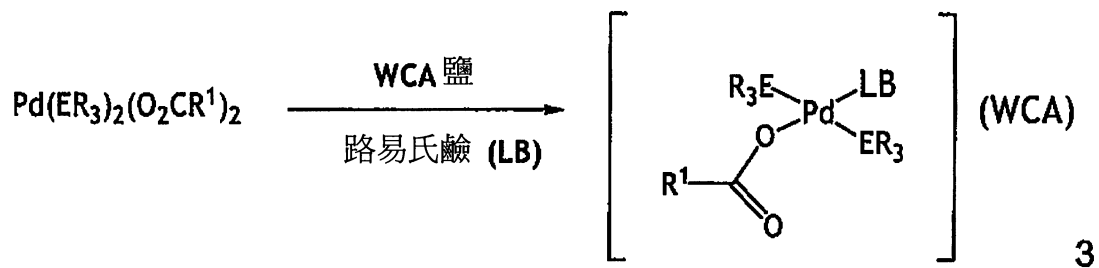
種有：



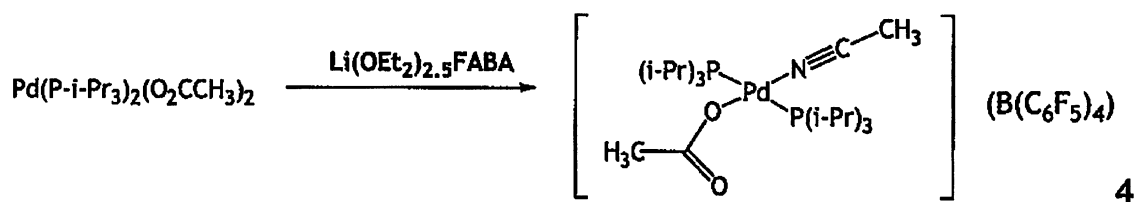
有利的本發明實施例可由下列反應式表示：



在另一本發明實施例中，含第 15 族供電子配位體之鈀錯合物  $(\text{Pd}(\text{Q})_2(\text{E}(\text{R})_3)_a)_p$  (參照第 1 圖之 B) 同時和 WCA 鹽及路易氏鹼在合適溶劑中反應而得鈀前引發劑 Ia。路易氏鹼可溶於反應溶劑，或路易氏鹼可用為反應溶劑。一項反應式例為：



下列反應式之原料為  $\text{Pd}(\text{P-}i\text{-Pr}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 、路易氏鹼乃乙腈，而弱配位陰離子鹽乃四(五氟苯)硼酸鋰(二乙醚) $_{2.5}$   $\text{Li}(\text{OEt}_2)_{2.5}\text{FABA}$ ：



依本發明另種 LB 配位體取代之前引發劑可由所得之 LB 配位體取代之前引發劑和結合力強過 LB 配位體之路易氏鹼反應而置換之。

若用本發明之非路易氏鹼配位之前引發劑，合成反應

在惰性溶劑中進行。此反應包含在惰性溶劑中溶解所選之第 15 族配位之鈹化物，然後在溶液中，依 1：1 之當量比加入所選之 WCA 鹽。非限制範圍之有用惰性溶劑包含烷及環烷溶劑，如戊烷、己烷、庚烷和環己烷；鹵化烷溶劑，如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲基丙烷及 1-氯戊烷；芳族溶劑，如苯、二甲苯、甲苯、苯甲醚、三甲苯(萊)、氯苯、鄰-二氯苯及氟苯；鹵碳溶劑，如杜邦的氟利昂(Freon)<sup>®</sup>112；及其混合物。在某些實驗的環境及某些鈹引發劑形成反應中，某些醚，如二乙醚、二甲醚、二噁烷及四氫呋喃，可用於形成路易氏鹼自由前引發劑，儘管此等醚往往被視為路易氏鹼。

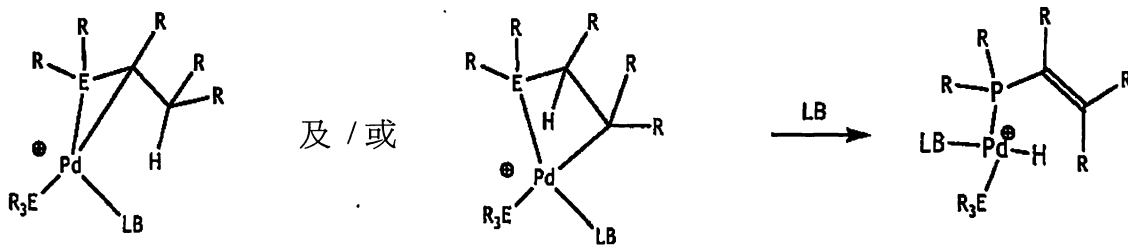
在本發明之路易氏鹼配位的前引發劑實施例中，利用 WCA 鹽之合成反應可在前述之惰性溶劑存在下進行，或亦採用所選的路易氏鹼為溶劑，亦即不再用其他溶劑。路易氏鹼例如有二甲醚、二乙醚、二噁烷、乙腈、四氫呋喃、吡啶、苯腈及三烷膦，包含三甲膦、三異丙膦及三環己膦。

在 LB(路易氏鹼)配位之前引發劑在惰性溶劑中合成之場合下，先使第 15 族配位之鈹化物溶於溶劑中，然後將所欲路易氏鹼及 WCA 鹽加入溶劑中，使得鈹化物：路易氏鹼：WCA 之當量比為 1：1：1 至 1：1：5。在此種惰性溶劑中，路易氏鹼當成配位體做鈹配位。如前所述，若

在前引發劑形成時(亦即當第 15 族配位之鈀化合物和 WCA 鹽反應時)加入膦，則膦視為路易氏鹼。若以路易氏鹼為溶劑，則在路易氏鹼中加入第 15 族配位之鈀化合物及 WCA 鹽，其中鈀化合物對 WCA 鹽之當量比為 1：1，而路易氏鹼之用量當然是過量的。

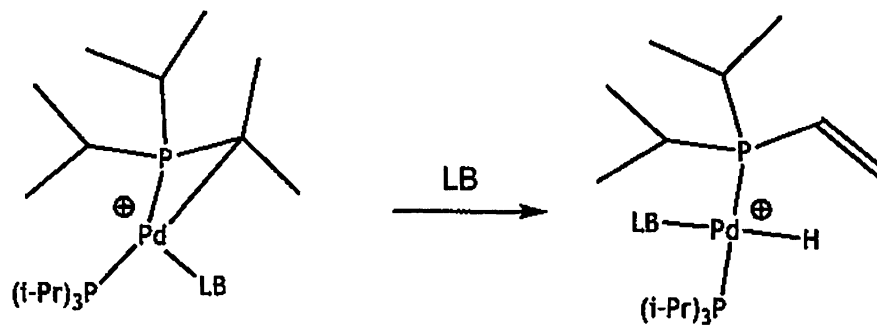
在另一本發明之實施例中，加熱(或用其他能量)金屬化鈀種：式 Ib( $[\text{Pd}(\text{LB})(\text{ER}_3)(\text{ER}_2\text{R}^*)][\text{WCA}]$ )而產生引發劑  $[(\text{ER}_3)_2\text{Pd}(\text{H})(\text{LB})][\text{FABA}]$ (參照第 1 圖之 E、F 及 G)(參照第 1 圖之 D)：

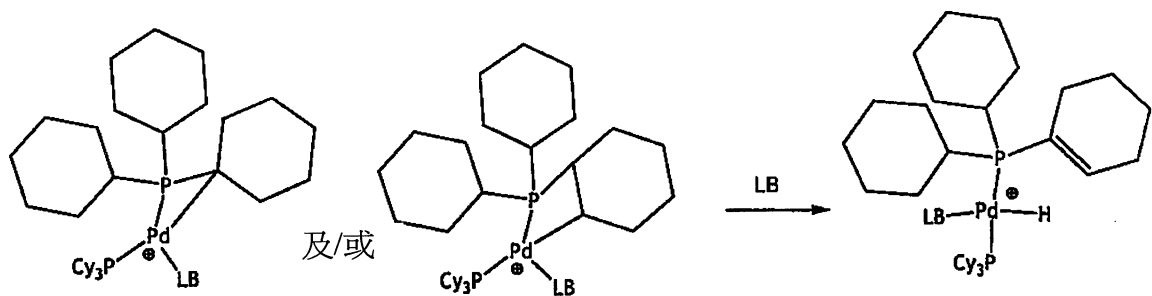
此實施例可用下列反應式表示：



更具體而言，三異丙膦及三環己膦衍生物之場合如下：

:





綜而言之，本發明包含式 Ia 及 Ib 所代表之下列化合物： $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ，

$[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_2(\text{CMe}_3))_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  
 $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(i\text{-Pr})(\text{CMe}_3))_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  
 $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(i\text{-Pr})_2(\text{CMe}_3))_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  
 $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  
 $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{C}-t\text{-Bu})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  
 $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{C}-t\text{-Bu})(\text{P}(\text{Cy})_2(\text{CMe}_3))_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  
 $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{C}-t\text{-Bu})_2(\text{P}(i\text{-Pr})_2(\text{CMe}_3))_2]$ ,  
 $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{C}-t\text{-Bu})(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  
 $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\kappa^2\text{-P,C-P}(i\text{-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2)(\text{MeCN}))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 及  
 $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\kappa^2\text{-P,C-P}(i\text{-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2)(\text{NC}_5\text{H}_5))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

其他較佳的化合物 Ia 及 Ib 有：

$[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cp})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(i\text{-Pr})_2(\text{CMe}_3))_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{C}-t\text{-Bu})(\text{P}(\text{Cp})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  
 $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{C}-t\text{-Bu})_2(\text{P}(i\text{-Pr})(\text{CMe}_3))_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{C}-t\text{-Bu})(\text{P}(i\text{-Pr})_2(\text{CMe}_3))_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\kappa^2\text{-P,C-P}(i\text{-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2)(\text{NC}_5\text{H}_5))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\kappa^2\text{-P,C-P}(i\text{-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2)(2,6\text{-Me}_2\text{py}))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , and  $cis\text{-}[\text{Pd}(\text{P}(i\text{-Pr})_3)(\kappa^2\text{-P,C-P}(i\text{-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2)(2,6\text{-Me}_2\text{pyz}))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

非限制範圍的其他化合物 Ia 及 Ib 有：

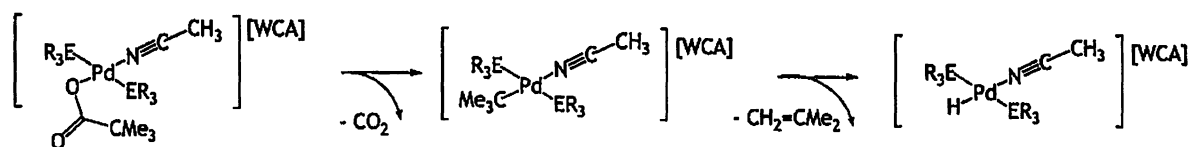


$[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2C-t-Bu)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CC_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CC_6F_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CCF_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]$ ,  $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]$ ,  $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CPh)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy-d_{11})_3)_2Pd(\kappa^2-O,O-OAc)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(i-Pr)_3)_2(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(i-Pr)_3)_2(\kappa^2-O,O'-O_2C-t-Bu)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O-O_2CCF_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O-O_2CC_6F_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O-O_2CC_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O-O_2CC_6H_4-p-(CF_3))][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O-O_2CC_6H_4-p-(OMe))][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(Cy)_2(CMe_3))_2(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(Cy)(CMe_3)_2)_2(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(i-Pr)_2(CMe_3))_2(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(i-Pr)(CMe_3)_2)_2(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(\kappa^2-O,O'-OAc)(As(Cy)_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(\kappa^2-O,O'-OAc)(As(i-Pr)_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(As-i-Pr)_3)_2(O_2CCH_3)(NCCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[Pd(As(Cy)_3)_2(O_2CCH_3)(NCCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy-d_{11})_3)_2Pd(NCMe)(O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy-d_1)_3)_2Pd(NCMe)(O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $Pd(O_2CCH_3)(P(Cy)_3)_2(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $Pd(O_2CCH_3)(P(i-Pr)_3)_2(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(O_2CCH_3)(P(i-Pr)_3)_2(MeCN)][B(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]$ ,  $[Pd(O_2CCH_3)(P(Cy)_3)_2(MeCN)][Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]$ ,  $[Pd(O_2CCH_3)(P(i-Pr)_3)_2(MeCN)][Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]$ ,  $[Pd(O_2C-t-Bu)(P(Cy)_3)_2(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(O_2CPh)(P(Cy)_3)_2(NCMe)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(O_2CCF_3)(P(Cy)_3)_2(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[Pd(OAc)(P(Cy)_3)_2(NC_5H_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(O_2CCH_3)(NC_5H_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy-$

$d_1)_3)_2Pd(NCMe)(O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(Cy)_3)_2(O_2CCH_3)(4-Me_2NC_5H_4N)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $Pd(P(Cy)_3)_2(O_2CCH_3)(CNC_6H_3Me_2-2,6)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $trans-[(P-i-Pr)_3)_2Pd(O_2CCH_3)(CNC_6H_3Me_2-2,6)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(PCy_2-tert-butyl)_2Pd(O_2CCH_3)(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(i-Pr)_2(CMe_3))_2(O_2CCH_3)(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(PCy_2-tert-butyl)_2(O_2CCH_3)(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $cis-[Pd(P(i-Pr)_3)(\kappa^2-P,C-P(i-Pr)_2(C(CH_3)_2)(NC_5H_5))][B(C_6F_5)_4]$ ,  $cis-[Pd(P(i-Pr)_3)(\kappa^2-P,C-P(i-Pr)_2(C(CH_3)_2)(2,6-Me_2py))][B(C_6F_5)_4]$ ,  $cis-[Pd(P(i-Pr)_3)(\kappa^2-P,C-P(i-Pr)_2(C(CH_3)_2)(2,6-Me_2pyz))][B(C_6F_5)_4]$ ,  $cis-[Pd(P(i-Pr)_3)(\kappa^2-P,C-P(i-Pr)_2(C(CH_3)_2)(4-t-BuC_5H_4N))][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(\kappa^2-P,C-PCy_2(C_6H_{10}))(acetonitrile)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(Cy)_3)(\kappa^2-P,C-PCy_2(C_6H_{10}))(pyrazine)][B(C_6F_5)_4]$ , and  $[Pd(P(Cy)_3)(\kappa^2-P,C-PCy_2(C_6H_{10}))(pyridine)][B(C_6F_5)_4]$ .

經由熱解及合成途徑而得之氫化鈰衍生物

在本發明之一實施例中，氫化鈰之形成可由羧基配位體  $[(R)_3E)_aPd(Q)(LB)_b]_p[WCA]_r$  脫羧基 ( $CO_2$ )，然而在熱解條件下脫掉小分子(烯或烷；此例為異丙烯)得之：

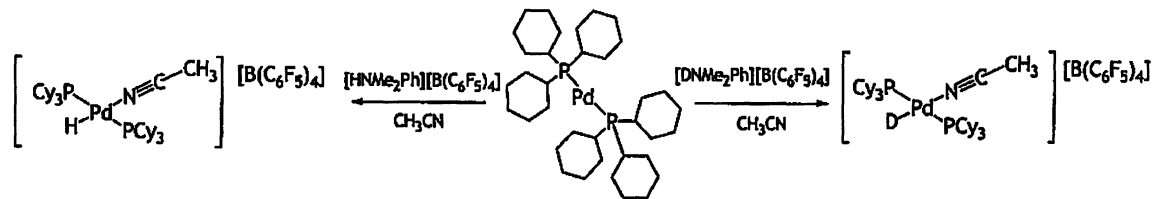


一實施例為  $[(R)_3E)_aPd(O_2CMe_3)(LB)_b]_p[WCA]_r$ ，更具體為  $Pd(O_2C-t-Bu)(NCCH_3)(P(Cy)_3)_2[B(C_6F_5)_4]$  及  $Pd(O_2C-t-Bu)(NCCH_3)(P(i-Pr)_3)_2[B(C_6F_5)_4]$ 。

依本發明之一項實施例，氫化鈰可由羧基配位體  $[(R)_3E)_aPd(Q)(LB)_b]_p[WCA]_r$  脫羧基，並在熱解反應條件下，去掉小分子(烯或烷)得之。

依本發明之一種體系，較佳為氫化鈰或氘化鈰引發劑

$[\text{Pd}(\text{PR}_3)_2(\text{H})(\text{LB})][\text{FABA}]$  乃直接在合適路易氏鹼（如  $\text{CH}_3\text{CN}$ ）存在下，在零價之鈀種中加入 WCA 之強酸（ $\text{H}^+$  或  $\text{D}^+$ ），亦即  $\text{H}(\text{OEt}_2)_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 、 $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ （DANFABA）或  $[\text{DNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  進行氧化，而得本發明之氫化物或氘化物之陽離子。



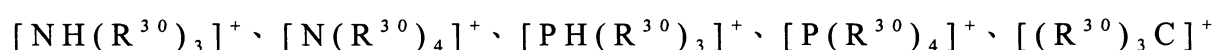
非限制範圍之鈀 (O) 種類包括  $\text{Pd}(\text{ER}_3)_n$  (式中  $n=2$ 、 $3$ 、或  $4$ )； $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ；具體而言，包括  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{P}(\text{o-甲苯})_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{P-i-Pr}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{P-i-Pr}_3)_3$  及  $\text{Pd}(\text{P}(\text{Cy}_3)_2$ 。路易氏鹼可選自式 1 中所述之前引發劑中的任一路易氏鹼。

#### WCA 鹽

在某些本發明之實施例中，用於製造前引發劑之 "弱配位陰離子" (WCA) 鹽可用  $[\text{C}]_e[\text{WCA}]_d$  表示，式中  $\text{C}$  係質子 ( $\text{H}^+$ )，含有機基之陽離子、鹼金屬、鹼土金屬或過渡金屬之陽離子，WCA 如前述，而  $e$  及  $d$  分別係指陽離子錯合物 ( $\text{C}$ ) 及弱酸配位陰離子錯合物 (WCA) 之數目，但必須使整個鹽錯合物的電荷平衡。

鹼金屬陽離子選自鋰、鈉、鉀、銣及銫。鹼土金屬陽離子包含選自第 2 族之鈹、鎂、鈣、鋇及鋇。過渡金屬陽離子選自鋅、銀及鉍。

有機陽離子選自銨、鏷、鏷及鈞陽離子，亦即



、及  $[(R^{30})_3Si]^+$ 。

式中諸  $R^{30}$  各自獨立，係烴基、矽烷基烴基或全氟烴基，含  $C_{1-24}$ ，可呈直鏈、分枝或環形結構。全氟烴基指所有和碳連接之氫原子均被氟原子置換。非限制範圍之烴基有直鏈或分枝  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{3-20}$  環烷基、直鏈或分枝  $C_{2-20}$  烯基、 $C_{3-20}$  環烯基、 $C_{6-24}$  芳基及  $C_{7-20}$  芳烷基。有機金屬陽離子選自三苯甲基、三甲矽基、三乙矽基、參(三甲矽)矽基、三苄矽基、三苯矽基、三環己矽基、二甲基十八烷矽基及三苯鏷(即，三苯甲基)等之陽離子。除前述之陽離子錯合物外，亦可用二茂鐵陽離子，如  $[(C_5H_5)_2Fe]^+$  及  $[(C_5(CH_3)_5)_2Fe]^+$  做為本發明 WCA 鹽中之陽離子。

具弱配位陰離子之較有利的 WCA 鹽如式 II、III 及 IV 中所述，包括鋰(乙醚)<sub>2.5</sub> 肆(五氟苯)硼酸(LiFABA 醚根)、二甲苯胺鎗肆(五氟苯)硼酸(DANFABA)，及肆(3,5-雙(三氟甲基)苯)硼酸鈉。其他較佳的 WCA 鹽包含三氟甲磺醯亞胺化鋰或  $Li[N(SO_2C_4F_9)_2]$ 、雙(五氟乙磺醯)亞胺)鋰  $[LiN(SO_2C_4F_9)_2]$ ；1,1,2,2,2-五氟乙烷-N-[(三氟甲基)磺醯]磺醯胺化鋰  $[N(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)]$ 、[參(三氟甲磺醯)甲烷鋰陰離子  $(Li[C(SO_2CF_3)_3])$ 、 $Li[Al(OC(CF_3)_2Ph)_4]$  及  $Li[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]$ 。

依本發明實施例，尚有另一有用的 WCA 鹽，非限制範圍的例子有雙(三氟甲磺醯)亞胺化鋰、肆(3,5-雙(三氟甲基)苯)硼酸鋰、肆(3,5-雙(三氟甲基)苯)硼酸鋰、二甲苯胺鎗肆(3,5-雙(三氟甲基)苯)硼酸鋰、肆(2,3,4,5-四氟苯)硼酸鋰、肆(五氟苯基)硼酸鋰、肆(3,4,5,6-四氟苯)硼酸鋰、肆

(1,2,2-三氟乙烯)硼酸鋰、肆(4-三-異丙矽四氟苯)硼酸鋰、肆(4-二甲基第三丁矽四氟苯)硼酸鋰、(肆[3,5-雙[1-甲氧-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯]硼酸鋰、肆[3-[1-甲氧-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯]硼酸鋰、肆[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯]硼酸鋰、肆(五氟苯)鋁酸鋰、參(全氟聯苯)氟鋁酸鋰、參(全氟聯苯)氟鋁酸鋰、(辛氧)參(五氟苯)鋁酸鋰、肆(3,5-雙(三氟甲基)苯)鋁酸鋰、甲基參(五氟苯)鋁酸鋰、雙[3,4,5,6-四氟-1,2-苯二醇- $\kappa O, \kappa O'$ ]硼酸鋰( $Li[B(O_2C_6F_4)_2]$ )、(肆(五氟苯)硼酸二甲苯銨( $[HNMe_2Ph][B(OC_6F_5)_4]$ ))、肆(五氟苯)硼酸三甲銨

$[ [HNMe_3][B(OC_6F_5)_4] ]$ ,  $Li[Al(OC(CF_3)_2Ph)_4]$ ,  $Li[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]$ ,  $Li[Al(OC(CF_3)_2C_6H_4-4-t-butyl)_4]$ ,  $Li[Al(OC(CF_3)_2C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]$ ,  $Li[Al(OC(CF_3)_2C_6H_2-2,4,6-(CF_3)_3)_4]^+$ , 及  $Li[Al(OC(CF_3)_2C_6F_5)_4]^+$ ..

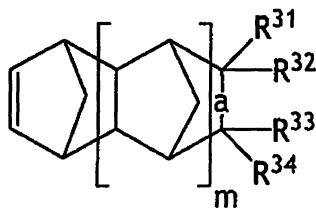
### 單體

本發明之前引發劑適用被廣範圍含環形重覆單元之聚合物。此聚環聚合物之製法乃在催化量的式 I 單成分前引發劑存在下使多環烯烴單體進行加合聚合反應。如本文中所定義，"多環烯烴"、"多環"、及"原冰片烯型"單體等術語是可互用的，係指含至少一個下述原冰片烯結構之可加合聚合單體。



依本發明最簡單的多環單體乃雙環單體：雙環並[2.2.1]庚-2-烯，即俗稱的原冰片烯。原冰片烯型單體包含原冰

片烯，被取代之原冰片烯，及只有單體中含至少一個原冰片烯基或被取代之原冰片烯基之任何被取代或未被取代高級環形衍生物。被取代之原冰片烯及含其之高級環形衍生物含有側接烴基或具雜原子之側接官能基。可加合聚合之單體如下式所示：

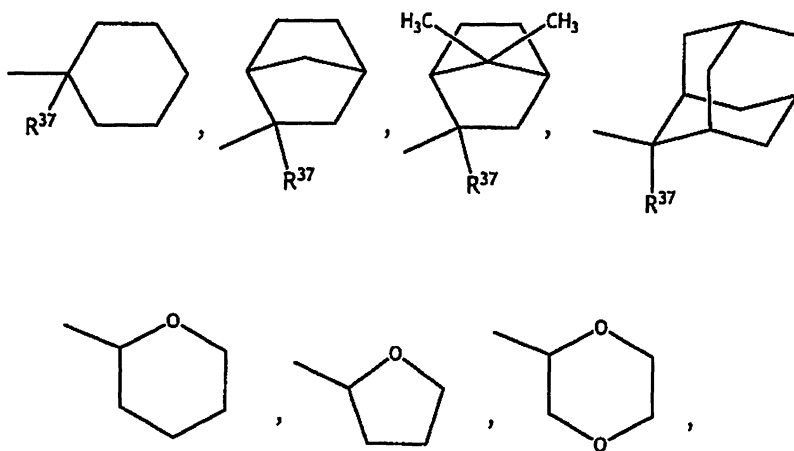


式中  $a$  係單鍵或雙鍵； $R^{31}$  至  $R^{34}$  各自獨立，係烴基或官能基； $m$  係 0 至 5 之整數；而若  $a$  係雙鍵，則  $R^{31}$ 、 $R^{32}$  中之一及  $R^{33}$ 、 $R^{34}$  中之一不存在。

若取代基係烴基、鹵烴基或全鹵烴基，則  $R^{31}$  至  $R^{34}$  各自獨立，係烴基及全鹵烷基，選自氫、直鏈或分枝  $C_{1-10}$  烷基、直鏈或分枝  $C_{2-10}$  烯基、直鏈或分枝  $C_{1-10}$  炔基、 $C_{4-12}$  環烷基、 $C_{4-12}$  環烯基、 $C_{6-12}$  芳基及  $C_{7-24}$  芳烷基、 $R^{31}$  及  $R^{32}$  或  $R^{33}$  及  $R^{34}$  可一起形成烷叉基。非限制範圍之烷基包含甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基及癸基。非限制範圍之烯基有乙烯基、丙烯基、丁烯基及環己烯基。非限制範圍之炔基代表例有乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基及 2-丁炔基。非限制範圍之環烷基有環戊基、環己基及環辛基。非限制範圍之芳基有苯基、萘基及蒽基。非限制範圍之芳烷基有苄及苯乙基。烷叉基包含甲叉及乙叉。

有利的全鹵烴基包含全鹵苯基及烷基。可用於本發明之鹵化烷基為直鏈或分枝之  $C_fX"_{2f+1}$ ，式中  $X''$  係前述之鹵原子，而  $f$  選自整數 1 至 10。有用的全氟化基有全氟苯基、全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基及全氟己基。除鹵取代基外，本發明之環烷基、芳基及芳烷基可進一步被直鏈或分枝  $C_{1-5}$  烷基及鹵烷基、芳基及環烷基取代。

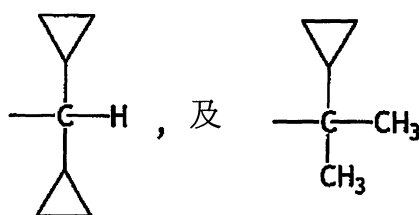
若側接基為官能基，則  $R^{31}$  至  $R^{34}$  各自獨立，選自  $-(CH_2)_nC(O)OR^{35}$ 、 $-(CH_2)_nC(O)OR^{35}$ 、 $-(CH_2)_nOR^{35}$ 、 $-(CH_2)_n-OC(O)R^{35}$ 、 $-(CH_2)_nC(O)R^{35}$ 、 $-(CH_2)_n-OC(O)OR^{35}$ 、 $-(CH_2)_nSiR^{35}$ 、 $-(CH_2)_nSi(OR^{35})_3$ 、及  $-(CH_2)_nC(O)OR^{36}$ 、式中諸  $n$  各自獨立，係 0 至 10 之整數；諸  $R^{35}$  各自獨立，係氫、直鏈或分枝  $C_{1-10}$  烷基、直鏈或分枝  $C_{2-10}$  烯基、直鏈或分枝  $C_{2-10}$  炔基、 $C_{5-12}$  環烷基、 $C_{6-14}$  芳基及  $C_{7-24}$  芳烷基。 $R^{35}$  所代表之烴基和前述  $R^{31}$  至  $R^{34}$  之定義相同。如前面  $R^{31}$  至  $R^{34}$  所述，烴基  $R^{35}$  可經鹵化及全鹵化， $R^{36}$  選自  $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^{37})OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^{37})OC(CH_3)_3$  或下列環基：



式中  $R^{37}$  係氫或直鏈或分枝  $C_{1-5}$  烷基。烷基包含甲基、乙

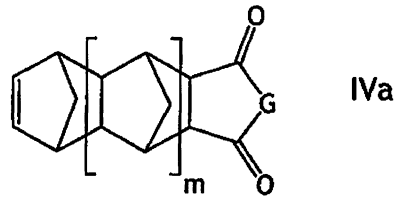
基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、第三戊基及新戊基。在前面的結構式中，由環等伸出之單鍵係指環基連接在酸基之位置。 $R^{36}$  例如是 1-甲基-1-環己基、異冰片烷基、四氫吡喃基、3-氧絡環己酮基、戊內酯基、1-乙氧乙基及 1-第三丁氧乙基。

$R^{36}$  亦可代表二環丙甲基 (Dcpm) 及二甲基環丙甲基 (Dmcp)，如下列結構式所示：



在前面式 IV 中， $R^{31}$  及  $R^{34}$  可一起和其所連接之環碳原子形成  $C_{4-30}$  被取代或未被取代之環脂族基或  $C_{6-18}$  被取代或未被取代之芳基。環脂族基可為單環或多環。若環基未飽和，則可含單單不飽和鍵或多不飽和鍵，而較有用的是單不飽和環基。若環基被取代，則可單取代或多取代，諸取代基各自獨立，選自氫、直鏈或分枝  $C_{1-5}$  烷基、直鏈或分枝  $C_{1-5}$  鹵烷基、直鏈或分枝  $C_{1-5}$  烷氧基、鹵原子或其混合。 $R^{31}$  及  $R^{32}$  可一起形成橋基  $-C(O)-G-(O)C-$ ，其若和兩環碳原子一起形成五環，其中 G 係氧原子或  $N(R^{38})$ ，而  $R^{38}$  選自氫、鹵原子、直鏈或分枝  $C_{1-10}$  烷基、及  $C_{6-18}$  芳基。A 之結構式如下：





式中  $m$  係 0 至 6 之整數。

#### 單體之聚合

本發明之多環烯烴單體可在溶液中進行聚合，或直接做整體聚合。在含至少一種多環烯烴單體之反應介質中可加入預形成之單成分前引發劑。多環烯烴單體之非限制範圍的例子有前述之單體 IV。在含所欲之單體或單體混合物之反應介質中加入本發明之前引發劑，並在合適的前引發劑活化溫度（亦即前引發劑可引發單體聚合之溫度）下，進行聚合反應。若欲有潛伏能力，則反應介質之溫度必須保持在所用前引發劑活化溫度以下。活化溫度可由室溫至約  $250^{\circ}\text{C}$ 。在另一實施例中，活化溫度範圍為約  $40$  至約  $180^{\circ}\text{C}$ 。又另一實施例之活化溫度為約  $60^{\circ}\text{C}$  至約  $130^{\circ}\text{C}$ ，以及就是  $100^{\circ}\text{C}$ 。一般的行家即由所用的前引發劑，單體反應性及在聚合反應中單體對前引發劑之濃度，不必做太多的試驗，即可測定理想的活化溫度。

前引發劑/單體組成物降至低於室溫，則可延長其潛伏及/或儲存安定性。典型上，此溫度為  $-150^{\circ}\text{C}$  至約剛剛低於室溫（亦即約  $15^{\circ}\text{C}$ ）。

在本發明之一實施例中，單體對前引發劑之比（亦即單體：鈹金屬）為約  $250,000:1$  至約  $50:1$ ；在另一實施例中為約  $100,000:1$  至約  $100:1$ ；又實施例另為約  $50,000$

: 1 至約 500 : 1 ; 尤其是約 25,000 : 1 。

未發現壓力須有嚴格的要求，但乃視所用溶劑之沸點而定，亦即壓力須足以維持溶劑於液相。此反應較佳為在例如氮或氬之惰氣中進行。

在本發明之一實施例中，所形成的聚合物之重量平均分子量(Mw)為約 150,000 至約 1,000,000。分子量乃利用膠體滲透層析儀(GPC)，以聚原冰片烯為標準(ASTM D 3536-91 之修正版)測定之(儀器：Alcot 708 自動取樣器；Waters 515 泵；Waters 410 折射率偵測器。圓柱：Phenomenex Phenogel 線型圓柱(2)及 Phengoel 10<sup>6</sup> A 圓柱，所有圓柱均為 10 微米充填之毛細圓柱)。以單氯苯使試樣流動。聚原冰片烯標準之絕對分子量乃以低角度雷射光散射儀(Chromatics CMX 100)測定得之。

必要時聚合物之分子量可用例如美國專利 6,136,499 號所述之  $\alpha$ -烯烴鏈轉移劑控制之，可參閱其相關部分。在本發明之一實施例中，有用的  $\alpha$ -烯烴鏈轉移劑選自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯、環戊烯及環己烯。

#### 溶液法

在溶液法中，在含有欲聚合之環烯烴單體或其混合物之溶液中加入所欲之單成分前引發劑。在一實施例中，單體在溶劑中之濃度為約 10 至約 50 重量%，而在另一實施例中為約 20 至約 30 重量%。在單體溶液中加入單成分前引發劑後，攪盪(例如攪拌)反應介質，以確保前引發劑及

單體成分之完全混合。

非限制範圍之聚合反應用溶劑例如烷及環烷類，有戊烷、己烷、庚烷及環己烷；鹵化烷溶劑，如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲丙烷及1-氯戊烷；芳族溶劑，如苯、二甲苯、甲苯、苯醚、茱、氯苯、鄰二氯苯、氟利昂®112 鹵碳溶劑及其混合物。

#### 整體法

整體聚合法乃指實質上不用溶劑之聚合反應。在某些場合下，可在反應介質中加入小比例量的溶劑。若前引發劑加入單體中之前，須預先溶於溶劑中，則少量的溶劑會隨著前引發劑進入反應介質中。在聚合反應終止時，亦可在反應介質中用溶劑，降低聚合物之黏度，以利於其後聚合物之應用及處理。在本發明之一實施例中，反應介質中溶劑之用量可為約 0 至約 20 重量%；在另一實施例中為約 0 至約 10 重量%；在又一實施例中為約 0 至約 1 重量%。非限制範圍之溶劑例子有烷及環烷類，如戊烷、己烷、庚烷及環己烷；鹵化烷溶劑，如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、1-氯丙烷、2-氯丙烷、1-氯丁烷、2-氯丁烷、1-氯-2-甲丙烷及1-氯戊烷；芳族溶劑，如苯、二甲苯、茱、氯苯及鄰二氯苯；及鹵碳溶劑，如氟利昂®112，以及其混合液。

本發明之單成分前引發劑乃加入所致之單體或單體混合物中。混合反應成分，並加熱至所用前引發劑活化溫度

。或是單體混合物先預熱至前引發劑活化溫度，然後使前引發劑加入預熱之單體中；使聚合反應進行至完成。初步聚合反應後，必要時可使所得聚合物產物做後固化，以除去任何殘留之溶劑或未反應之單體。

不願受制於本發明之理論，但就使聚合物轉化率最大化之觀點而言，較佳為做後固化處理。在本體製程中，單體實質上是觸媒系統成分之稀釋劑。當單體轉變成聚合物達高原區後，單體形成聚合物之速率會變成遲緩或停滯，因為反應介質變成聚合物基料(玻璃化)，而觸媒系統成分和未轉化之單體分離。我們相信在高溫後熟化可提升基料中單體之活動力，而進一步提高單體變成聚合物之轉化率。

在本發明之採用後熟化實施例中，乃在約 100 至約 300°C 之溫度範圍進行後熟化 1 至 2 小時。溫度在另一實施例為約 125 至約 200°C；又一實施例為約 140 至約 180°C。熟化週期可為恒溫或升溫模式(亦即在所欲之熟化週期中，由所欲之最低溫上升至所欲之最高溫)。

在某些本發明之實施例中，較佳為在本體及溶液聚合法中均採用過量的弱配位陰離子鹽。此種過量的弱配位陰離子鹽對鈀前引發劑之莫耳當量比(亦即  $[C]_e.[WCA]_d : Pd$  前引發劑)合適為 0.1 至 100，在另一些實施例為 0.5 至 50，而其他實施例為 1 至 10。我們發現有利的 WCA 鹽 ( $[C]_e.[WCA]_d$ ) 為鋰(二乙醚)<sub>2.5</sub> 肆(五氟苯)硼酸鹽、肆(五氟苯)硼酸二甲苯銨、肆(3,5-雙(三氟甲基)苯)硼酸二甲苯銨

、 $\text{H}(\text{OEt})_x$  肆(五氟苯)硼酸鹽、肆[4-甲基- $\alpha, \alpha$ -雙(三氟甲基)苯甲醇- $\kappa\text{O}$ ]鋁酸鹽、肆(3,5-雙(三氟甲基)苯)硼酸鈉、肆

(五氟苯)硼酸三烷基及三芳基磷、及肆(五氟苯)硼酸三苯甲酯。

### 【實施方式】

茲用下列實例說明本發明某些組成物之製法及應用。詳細製法說明乃在前述一般製法說明之範圍內，乃舉例說明之用。故此等實例乃說明之用，並非限制本發明之範圍。

#### 實例 1-10：鈰錯合物前身之製備

##### 實例 1： $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2$ 之製法

在裝有添加漏斗之氮氣充填的燒瓶中，於  $-78^\circ\text{C}$  攪拌中之  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (5.00 克，22.3 毫莫耳)/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 毫升)之紅褐色懸浮液中，滴入  $\text{P}(\text{i-Pr})_3$  (8.51 毫莫耳，44.6 毫升)/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

(20 毫升)溶液。溫熱至室溫，懸浮液逐漸澄清成黃綠色溶液，攪拌 2 小時，然後經 0.45 微米濾器過濾。濃縮濾液至約 10 毫升，接著加入 20 毫升己烷，得黃色固體，在空氣中過濾，以  $5 \times 5$  毫升己烷洗，並真空乾燥。產量 10.94 克 (89%)。核磁共振譜： $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 1.37 (dd, 36H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.77 (s, 6H,  $\text{CCH}_3$ ), 2.12 (m, 6H, CH)。  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 32.9 (s)。

##### 實例 2： $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$ 之製法

在裝有添加漏斗之兩頸圓底燒瓶中，於  $-78^{\circ}\text{C}$  攪拌紅褐色  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (5.00 克，22.3 毫莫耳) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 毫升) 懸浮液。在添加漏斗中裝  $\text{P}(\text{Cy})_3$  (13.12 克，44.6 毫莫耳) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 (30 毫升)，然後在 15 分鐘過程中滴入攪拌中的懸浮液中，結果紅褐色漸變成黃色。在  $-78^{\circ}\text{C}$  攪拌 1 小時後，使懸浮液溫熱至室溫，又攪拌 2 小時，然後以 20 毫升己烷稀釋。在空氣中過濾黃色固體，以  $5 \times 10$  毫升戊烷清，然後真空乾燥。冷卻濾液至  $0^{\circ}\text{C}$ ，如前法過濾並乾燥，再得第二批產物。產量 15.42 克 (產率 88%)。  $^1\text{H}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 1.18-1.32 (br m, 18H, Cy), 1.69 (br m, 18H, Cy), 1.80 (br m, 18H, Cy), 1.84 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.00 (br d, 12H, Cy)。  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 21.2 (s)。

### 實例 3：反式 $\text{Pd}(\text{O}_2\text{C-t-Bu})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$ 之製法

在 100 毫升 "斯連克燒瓶" (Schlenk flask) 中，使  $\text{Pd}(\text{O}_2\text{C-t-Bu})_2$  (1.3088 克，4.2404 毫莫耳) 分散於  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 毫升) 中，攪拌並冷卻瓶內含物至  $-78^{\circ}\text{C}$ 。在前述溶液中，以注射筒注入  $\text{P}(\text{Cy})_3$  (2.6747 克，9.5382 毫莫耳) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 毫升) 溶液，在  $-78^{\circ}\text{C}$  攪拌 1 小時，並在室溫 2 小時。在前述反應混合物中加入 20 毫升己烷，得標題錯合物，為黃色固體 (1.39 克)。過濾固體，以己烷 (10 毫升) 洗，並減壓乾燥。由濾液中移除溶劑，使所得橙色固體溶於氯仿 / 己烷 (1/1 體積比) 混合液中，在煙櫥中蒸發所得溶液，得更多的標題錯合物 (648 毫克)，全部產量 2.04 克 (2.345 毫莫

耳，產率 55%)。由  $C_{46}H_{84}O_4P_2Pd$  計算：C 63.54, H 9.74%。

#### 實例 4：Pd(OAc)<sub>2</sub>(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 之製法

在充滿氮氣之燒瓶中，於 -78℃ 攪拌 Pd(OAc)<sub>2</sub> (2.00 克，8.91 毫莫耳)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (~ 25 毫升) 之紅褐色懸浮液。利用插管，在攪拌中之懸浮液中滴入 P(Cp)<sub>3</sub> (4.25 克，17.83 毫莫耳)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (~ 20 毫升)，歷 10 分鐘而使橙褐色逐漸變成黃色。溫熱懸浮液至室溫，又攪拌 1 小時。濃縮溶劑 (~ 5 毫升)，然後加入己烷 (~ 15 毫升)，使所得黃色固體在空氣中過濾，以己烷 (5×10 毫升) 洗，並真空乾燥。冷卻濾液至 0℃，仿實例 3 過濾清洗，得第二批產物。產量 4.88 克 (產率 85%)。<sup>1</sup>H NMR (δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1.52-1.56 (br m, 12H, Cp<sub>3</sub>), 1.67-1.72 (br m, 12H, Cp<sub>3</sub>), 1.74 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.85-1.89 (br m, 12H, Cp<sub>3</sub>), 1.96-1.99 (br d, 6H, Cp<sub>3</sub>), 2.03-2.09 (br m, 12H, Cp<sub>3</sub>)。 <sup>31</sup>P NMR (δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 22.4 (s)。

#### 實例 5：Pd(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 之製法

在 100 毫升斯連克燒瓶中，使 Pd(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.5424 克，4.790 毫莫耳) 分散於 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 毫升)，攪拌並冷卻燒瓶內含物至 -78℃。在前述溶液中經由注射筒慢慢加入 P(Cy)<sub>3</sub> (2.8592 克，10.1954 毫莫耳)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (16 毫升) 溶液，在 -78℃ 攪拌燒瓶內含物 1 小時，在室溫 2 小時。在前述反應混合物中加入己烷 (20 毫升)，得黃色固體。過濾固體，以己烷 (10 毫升) 洗，減壓乾燥，得標題錯合物 (2.48 克)。自濾液中移除溶劑，得橙色固體，然後溶於四氫呋喃 (THF)，並

在煙櫥中蒸發所得溶液，得更多的標題錯合物(380 毫克)。  
全部產量 2.86 克(3.201 毫莫耳)，產率 67%。由  $C_{40}H_{66}P_2F_6Pd$  計算而得之元素分析：C 53.78%；H 7.45%。  
實測值：試驗 1. C 53.90%；H 7.24%，試驗 2. C 53.84%；H 7.08%。

#### 實例 6：Pd(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 之製法

在 100 毫升斯連克燒瓶中，分散 Pd(O<sub>2</sub>CPh)<sub>2</sub>(0.743 克，2.126 毫莫耳)於 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(10 毫升)中，攪拌並冷卻燒瓶內含物至 -78 °C。在所述溶液中，以注射筒慢慢加入 P(Cy)<sub>3</sub>(1.2814 克，4.569 毫莫耳)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(7 毫升)溶液，在 -78 °C 攪拌燒瓶內含物 1 小時，然後在室溫 2 小時。使反應混合物體積降至約 7 毫升，以己烷(18 毫升)稀釋，得標題錯合物，為黃色固體(602 毫克)。利用下法由濾液中收集更多的標題錯合物。在煙櫥中使母液慢慢蒸發，得標題錯合物沈積，為黃色粉末(550 毫克)。全部產率 60%(1.152 克，1.266 毫莫耳)。元素分析由 C<sub>50</sub>H<sub>76</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd 計算得 C 66.03%；H 8.42%。

#### 實例 7：Pd(OAc)<sub>2</sub>(P(Cy)<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>))<sub>2</sub>

在冷卻至 -78 °C 之 Pd(OAc)<sub>2</sub>(17.3 克，77.3 毫莫耳)/CH<sub>3</sub>CN(400 毫升)懸浮液中，滴入 P(Cy)<sub>2</sub>tBu(35.42 克，155 毫莫耳)/甲苯(50 毫升)溶液。10 分鐘後，移除冷卻浴，攪拌溫熱紅褐色混合物至室溫。溶液變橙色，並形成黃色沈積。攪拌 15 小時後，在 25 °C 以迴轉蒸發移除溶劑，以乙醚(130 毫升)收集所得油體，加入戊烷(300 毫升)使固體沈澱



。傾析溶劑，過濾收集固體。第二批產物  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PCy}_2\text{t-Bu})_2$  之收集包含冷卻母液至  $-30^\circ\text{C}$  數小時。分離產物，得在空氣中安定之黃色固體 (56.6 克，77.3 毫莫耳)。

實例 8：  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{i-Pr})(\text{CMe}_3)_2)_2$

在充滿氮氣之燒瓶中，於  $-78^\circ\text{C}$  攪拌  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1.00 克，4.45 毫莫耳) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 毫升) 紅褐色懸浮液，利用插管於中滴入  $-78^\circ\text{C}$  之  $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{iPr}$  (1.68 克，8.90 毫莫耳) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 毫升) 溶液，歷 15 分鐘，紅褐色逐漸變成橙色。溫熱懸浮液至室溫，攪拌 1 小時，蒸發溶液至乾固，得黃色固體。產量 2.2 克 (82%)。

實例 9：  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{i-Pr})_2(\text{CMe}_3))_2$

在氮氣充填之燒瓶中，在  $0^\circ\text{C}$  冷卻並攪拌  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1.00 克，4.45 毫莫耳) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 毫升) 紅褐色懸浮液。經由插管滴入  $0^\circ\text{C}$   $\text{P}^t\text{Bu}^i\text{Pr}_2$  (1.55 克，8.90 毫莫耳) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 毫升) 溶液，歷 15 分鐘，紅褐色逐漸變成橙色。溫熱懸浮液至室溫，攪拌 2 小時，並濃縮溶液至約 5 毫升，得一些黃色固體。加入石油醚 (5 毫升)，過濾得更多的固體，以  $3 \times 3$  毫升己烷洗，並真空乾燥。得 1.6 克 (產率 63%)。如前法冷卻濾液至  $-15^\circ\text{C}$ ，分離得第二批產物沈澱。

實例 10：  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  和三環丙膦 ( $\text{P}(\text{c-Pr})_3$ ) 和 LiFABA 之反應

在氮氣充填之燒瓶中，在  $-35^\circ\text{C}$  攪拌  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.50 克，2.23 毫莫耳) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 毫升) 紅褐色懸浮液，並滴入  $\text{PcPr}_3$

(0.69 克，2.23 毫莫耳)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(5 毫升)溶液，歷 5 分鐘，顏色由紅褐色變成橙色。溫熱懸浮液至室溫，並攪拌 1 小時，經 0.45 微米鐵氟龍濾器過濾溶液，濃縮濾液至約 2-3 毫升，得黃色固體。加入石油醚(4 毫升)，過濾得更多固體，以石油醚(2×2 毫升)洗，真空乾燥得 0.80 克(68%產率)。

實例 11-19：沒有路易氏鹼(LB)加合物之鈀前引發劑化合物的製法

實例 11：[Pd(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(κ<sup>2</sup>-O,O'-OAc)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

方法 1：

在 Pd(OAc)<sub>2</sub>(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1.004 克，1.2729 毫莫耳)/二氯甲烷溶液(50 毫升)中，慢慢加入 PhN(Me)<sub>2</sub>HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (DANFABA)(1.025 克，1.2793 毫莫耳)/二氯甲烷溶液(25 毫升)，並在室溫攪拌 21 小時。在前述反應過程中，反應混合物變成深橙色。減壓移除反應混合物中之揮發物，在所得糊體中加入二乙醚(約 30 毫升)，形成橙色粉末。過濾橙色粉末，以乙腈洗，真空乾燥，得標題化合物(1.020 克，0.726 毫莫耳)，為空氣及濕氣安定之橙色固體。產率 57%。在標題化合物之四氫呋喃溶液中擴散進入醚或乙腈，可使結晶生長(見第 2 圖之 X-光線結構分析)。

方法 2：

在 Pd(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(333 毫克，424 微莫耳)及 4-甲苯磺酸單水合物之混合物中，以注射筒注入 5 毫升二氯甲烷，並攪拌 22 小時。反應混合物之 <sup>31</sup>P-NMR 核磁共振譜

顯示在  $\delta P=59.0$  有新峰，而沒有  $Pd(OAc)_2(P(Cy)_3)_2$  ( $\delta P=21.3$ ) 之峰。因此，在前述反應混合物中加入  $Li(Et_2O)_{2.5}(P(Cy)_3)_2$

( $\delta P=21.3$ )/ $CH_2Cl_2$  (2 毫升) 溶液，攪拌 5 分鐘，經中孔隙度玻璃料過濾。減壓濾液移除溶劑，以 5 毫升己烷碾製所得泡沫體，減壓乾燥，得黃色固體 (577 毫克)。以  $2 \times 3$  毫升乙腈洗固體以移除未反應之  $Li(Et_2O)_{2.5}B(C_6F_5)_4$ ，減壓乾燥得標題化合物 (491 毫克，335 微莫耳)，產率 79%。由

$C_{62}H_{69}O_2P_2BF_{20}Pd$  計算而得之元素分析：C 52.99%；H 4.95%。實測值：試驗 1. C 53.30%；H 5.03%，試驗 2. C 53.29%；H 5.05%。

實例 12：[(P(Cy-d<sub>11</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd( $\kappa^2$ -O,O-OAc)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在 2 毫升  $CH_2Cl_2$  中攪拌  $Pd(OAc)_2(P(Cy-d_{11})_3)_2$  (111 毫克，0.130 毫莫耳) 及對-甲苯磺酸 (28 毫克，0.147 毫莫耳) 12 小時。加入  $Li(Et_2O)_{2.5}B(C_6F_5)_4$  (133 毫克，0.153 毫莫耳) /

1 毫升  $CH_2Cl_2$  溶液，攪拌混合 15 分鐘，過濾混合物。真空移除揮發性成分，得  $[(P(Cy-d_{11})_3)_2Pd(\kappa^2-O,O-OAc)][B(C_6F_5)_4]$ ，為淡橙色粉末 (0.166 克，85% 產率)。

$^1P\{H\}NMR(C_6D_6)$ ： $\delta$  36.9 ppm。

實例 13：[Pd( $\kappa^2$ -O,O'-OAc)](P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在  $Pd(OAc)_2(P(i-Pr)_3)_2$  (378 毫克，694 微莫耳) 及 4-甲基碳酸單水合物 (137 毫克，720 微莫耳) 混合物中，以

注射筒注入二氯甲烷(7 毫升)，並攪拌 22 小時。反應混合物之  $^{31}\text{P}$ -NMR 核磁共振譜有  $\delta \text{P}=70.1$  處有一新峰，及另一未鑑別的產物峰  $\delta \text{P}=37.1, 54.0(\text{s})$ ，而  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2$  ( $\delta \text{P}=33.0$ ) 未觀察到高峰。因此，在前述反應混合物中加入  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.5}\text{FABA}$ (628 毫克，720 微莫耳)之二氯甲烷(4 毫升)溶液，攪拌 5 分鐘，減壓移除溶劑，得橙色固體。以二乙醚( $3 \times 5$  毫升)聲解橙色固體。在聲解過程中，沈積出黃色粉末，過濾，減壓乾燥，得標題化合物(645 毫克，0.554 毫莫耳)，產率 80%。Pd-1165 為黃色固體。元素分析：由  $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{O}_2\text{P}_2\text{PdBF}_2$  計算：C 45.36%，H 3.89%。實測：C 45.37%，H 3.88%。

實例 14：[Pd( $\kappa^2$ -O,O'-OAc)](P(Cp)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在 25 毫升斯連克燒瓶中，加入  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Cp})_3)_2$ (500 毫克，0.71 毫莫耳)及 4-甲苯磺酸單水合物(80 毫克，0.73 毫莫耳)，並溶於 10 毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 。攪拌橙色溶液 22 小時，然後變成暗紫/褐色。利用插管，滴入  $\text{Li}(\text{OEt}_2)_{2.5}\text{FABA}$ (640 毫克，0.73 毫莫耳)/5 毫升二氯甲烷溶液。攪拌溶液 5 分鐘，然後真空移除溶劑。使所得橙/紫色結晶再溶於  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ，利用注射筒過濾器過濾。真空蒸發濾液，得橙褐色結晶。產量 0.68 克(產率 72%)。

實例 15：[Pd( $\kappa^2$ -O,O'-O<sub>2</sub>-C-t-Bu)(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在  $\text{Pd}(\text{O}_2\text{C-t-Bu})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$ (448 毫克，515 毫莫耳)及 4-甲苯磺酸單水合物(107 毫克，563 毫莫耳)混合物中，以注射筒加入二氯甲烷(18 毫升)，攪拌 24 小時。由反應混

合物之  $^{31}\text{P}$ -NMR 核磁共振譜顯示在  $\delta \text{P}=58.6$  有新峰，而沒有  $\text{Pd}(\text{O}_2\text{C}-t\text{-Bu})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$  ( $\delta \text{P}=17.6$ ) 之峰。因此，在前述反應混合物中加入  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.5}\text{FABA}$  (512 毫克，588 毫莫耳)/二氯甲烷 (4 毫升) 溶液，攪拌 10 分鐘，並過濾。由濾液移除揮發性成分，以 7 毫升己烷碾製所得樹膠體，減壓移除己烷，得黃色固體。使固體溶於最少量的乙腈 ( $3 \times 5$  毫升)，使所得溶液聲解 10 分鐘。在聲解之過程中，黃色固體沈積，過濾，並減壓乾燥，得標題化合物，產率 69% (517 毫克，0.357 毫莫耳)。元素分析：由  $\text{C}_{65}\text{H}_{75}\text{O}_2\text{P}_2\text{PdBF}_2$  計算：C 53.94%，H 5.22%。實測：試驗 1：C 53.78%，H 4.98%；試驗 2：C 53.85%，H 4.90%。

實例 16：[Pd( $\kappa^2$ -O,O'-O<sub>2</sub>CPh)(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

方法 1：

在實例 6 之鈰錯合物 (0.179 克，0.197 毫莫耳)/二乙醚 (30 毫升) 分散液中分批加入 DANFABA (162 毫克，0.203 毫莫耳)，並攪拌 72 小時，反應混合物之體積縮為 10 毫升，並以 15 毫升己烷稀釋，得灰色固體。以乙腈 ( $3 \times 6$  毫升) 洗，並減壓乾燥，得標題化合物，為黃色固體 (150 毫克，0.1022 毫莫耳)，產率 52%。元素分析：由  $\text{C}_{67}\text{H}_{71}\text{O}_2\text{P}_2\text{PdBF}_2$  計算：C 54.84%，H 4.88%。實測：試驗 1：C 54.58%，H 4.89%；試驗 2：C 54.72%，H 4.71%。

方法 2：

在  $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$  (128 毫克，0.141 毫莫耳) 及 4-

甲苯磺酸單水合物 (0.032 毫克, 0.170 毫莫耳) 混合物中, 以注射筒加入二氯甲烷 (6 毫升), 並攪拌 24 小時。

接著, 在前述反應混合物中, 加入  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.5}\text{FABA}$  (154 毫克, 0.177 毫莫耳)/二氯甲烷 (3 毫升) 溶液, 攪拌 10 分鐘並過濾。由濾液移除揮發性成分, 得標題化合物, 為黃色固體 (0.192 毫克), 其中雜有痕量的未鑑別之產物。

實例 17:  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{c-Pr})_3)_2](\mu\text{-OAc})_2$  和  $\text{Li}(\text{OEt}_2)_{2.5}\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  之反應

在氮氣充填之燒瓶中, 攪拌  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{c-Pr})_3)_2](\mu\text{-OAc})_2$  (0.25 克, 0.47 毫莫耳)/二氯甲烷 (10 毫升) 黃色溶液, 並加入對-甲苯磺酸 (0.09 克, 0.47 毫莫耳)/二氯甲烷 (10 毫升) 溶液, 結果黃色逐漸變成淡橙色。攪拌溶液 15 分鐘, 同時加入  $\text{Li}(\text{OEt}_2)_{2.5}\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.41 克, 0.47 毫莫耳)/二氯甲烷 (10 毫升)。攪拌所得黃褐色懸浮液 15 分鐘, 然後經 0.45 微米鐵氟龍濾器過濾, 並乾燥黃色濾液, 得黃色泡沫體。產量 0.42 克。在裝有癸基原冰片烯 (1.63 克) 及三甲氧矽原冰片烯 (0.37 克) 混合物之盤中, 加入此物 (0.0004 克)/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.1 毫升) 溶液, 並加熱至  $130^\circ\text{C}$ , 在 15 分鐘內形成膠體。1 小時後, 得固體產物。

實例 18:  $[(\text{P}(\text{i-Pr}_3))_2\text{Pd}(\kappa^2\text{-O,O-O}_2\text{CCMe}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

在 3 毫升  $\text{CDCl}_3$  中溶解 300 毫克、8.7 微莫耳實例 60 之順式  $[(\text{P}(\text{i-Pr}_3))_2\text{Pd}(\kappa^2\text{-P,C-P}^i\text{Pr}_2\text{CMe}_2)(\text{NCMe})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 然後加入 1 當量, 27 毫克  $\text{BuCO}_2\text{H}$ 。攪拌反應混合物 5 分鐘後, 移除揮發性成分, 得粉末產物  $[(\text{P}(\text{i-Pr}_3))_2\text{Pd}(\kappa^2\text{-O,O-}$

$\text{O}_2\text{CCMe}_3$ )]

$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ，產率 95%。可由  $^{31}\text{P}$ -NMR 及  $^1\text{H}$  譜定性。 $^{31}\text{P}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ )： $\delta$  31.4 ppm。

實例 19a-19e：[(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd( $\kappa^2$ -O, O-O<sup>R</sup>)] $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

依下列通法製備標題之  $\kappa^2$ -O, O-OAc 衍生物 19a-19e。

在 3 毫升  $\text{CDCl}_3$  中溶解 100 毫克、87 微莫耳實例之順式  $[(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2\text{Pd}(\kappa^2\text{-P, C-P}(\text{i-Pr})_2\text{CMe}_2)(\text{NCMe})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ，

並加入 1 當量  $\text{RCCOH}$ 。反應 5 分鐘後，移除揮發物，得粉末產物，以  $^{31}\text{P}$ -NMR 及  $^1\text{H}$ -譜定性。下面列出產物 19a-19e

(以 R 區別)之重量及特性數據：

**19a R = -CF<sub>3</sub>**

10 毫克  $\text{CF}_3\text{-COOH}$  (8.8  $\mu\text{mol}$ ); 得 98 毫克 19a，92%產率。

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  70.8 ppm;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.51 (d, 9H,  $\text{CH}_3$ );  $\delta$  1.45 (d, 9H,  $\text{CH}_3$ );  $\delta$  2.39 (m, 6H, CH).

**19b R = -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>**

19 毫克  $\text{C}_6\text{F}_5\text{-COOH}$  (8.9  $\mu\text{mol}$ ); 得 110 毫克 19b，96%產率。

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  75.4 ppm;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.51 (d, 9H,  $\text{CH}_3$ );  $\delta$  1.45 (d, 9H,  $\text{CH}_3$ );  $\delta$  2.38 (m, 6H, CH).

**19c R = -p-(CF<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>**

17 毫克 p-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH (8.9 μmol); 得 101 毫克 19c, 89%產率。  
 yield. <sup>31</sup>P{H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 71.7 ppm. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.52 (d, 9H, CH<sub>3</sub>); δ 1.47 (d, 9H, CH<sub>3</sub>); δ 2.39 (m, 6H, CH).

**19d R = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**

11 毫克 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COOH (9.0 μmol); 得 100 毫克 19d, 93%產率。  
<sup>31</sup>P{H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 69.8 ppm. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.51 (d, 9H, CH<sub>3</sub>); δ 1.46 (d, 9H, CH<sub>3</sub>); δ 2.41 (m, 6H, CH); δ 7.46 (t, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); δ 7.62 (t, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); δ 7.92 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**19e R = -p-(OMe)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>**

13 毫克 p-(OMe)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH (8.5 μmol); 得 103 毫克 19e, 94%產率。  
 yield. <sup>31</sup>P{H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 68.7 ppm. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.50 (d, 9H, CH<sub>3</sub>); δ 1.45 (d, 9H, CH<sub>3</sub>); δ 2.38 (m, 6H, CH); δ 3.86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); δ 6.91 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); δ 7.88 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

實例 20-35：具路易氏鹼(LB)加合物之前引發劑的製法實例 20：反式-[Pd(OAc)(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在 Pd(OAc)<sub>2</sub>(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (764 毫克, 0.792 毫莫耳)/乙腈 (40 毫升)分散液中, 慢慢加入 Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>2.5</sub>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (0.864 毫克, 0.992 毫莫耳)/乙腈 (5 路易氏鹼)溶液。攪拌反應混合物 3 小時, 經 0.45 微米濾器過濾, 減壓除去溶劑, 得定量固體, 為標題化合物。在室溫, 於標題化合物之甲苯或苯溶液中使二乙醚以蒸氣擴散進入, 所得之結晶適合做 X-光線數據之收集。第 3 圖顯示反式-[Pd(OAc)(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]之結構(ORTEP)。元素分析: 由 C<sub>64</sub>H<sub>72</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>BF<sub>20</sub>Pd.1Et<sub>2</sub>O 計算: C 53.71%, H 5.44%, N 0.92%。實測: 試驗 1: C 54.13%, H 5.43%, N 0.91%。試驗 2: C 53.85%, H 5.18%, N 0.93%。



實例 21：[(P(Cy-d<sub>11</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(NCMe)OAc][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在 Pd(OAc)<sub>2</sub>(P(Cy-d<sub>11</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(76 毫克，0.089 毫莫耳)/4 毫升乙腈溶液中，滴入 Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>2.5</sub>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>](86 毫克，0.099 毫莫耳)/0.5 毫升乙腈溶液。攪拌反應混合物 3 小時。經微孔濾器過濾沈澱之鹽。真空移除揮發物，得 0.118 克(81% 產率)固態 [(P(Cy-d<sub>11</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(NCMe)OAc][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]。<sup>1</sup>P{H} NMR(THF)：δ 29.2 ppm。

實例 22：[(P(Cy-d<sub>1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(NCMe)OAc][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在 Pd(OAc)<sub>2</sub>(P(Cy-d<sub>1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(75 毫克，0.095 毫莫耳)/4 毫升 CH<sub>3</sub>CN 溶液中滴入 Li(Et<sub>2</sub>O)<sub>2.5</sub>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>](84 毫克，0.097 毫莫耳)/0.5 毫升 CH<sub>3</sub>CN。攪拌反應混合物 3 小時。經微孔濾器過濾沈澱之鹽。真空移除揮發物，得 0.120 克(產率 87%)淡橙色固態：[(P(Cy-d<sub>1</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(NCMe)OAc][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]。 <sup>1</sup>P{H}

NMR(THF)：δ 31.5 ppm。

實例 23：[Pd(OAc)(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在攪拌中的 Pd(OAc)<sub>2</sub>(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(0.600 克，1.10 毫莫耳)/乙腈(20 毫升)溶液，緩慢加入 Li(OEt)<sub>2</sub><sub>2.5</sub>FABA(0.960 克，1.100 毫莫耳)/乙腈 910 毫升)溶液。攪拌所得黃橙色溶液 4 小時後，形成固體。經 0.45 微米濾器過濾，蒸發濾液至乾固，留下黃色固體。產量 1.224 克(93%產率)。<sup>1</sup>H NMR

(δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)：1.38(m, 36H, -CH<sub>3</sub>), 1.92(s, 3H, -CCH<sub>3</sub>), 2.25(m, 6H, -CH), 2.42(s, 3H, CH<sub>3</sub>)。 <sup>31</sup>P NMR(δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

: 44.5(s)。

實例 24：反式-[Pd(OAc)(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在室溫之二氯甲烷(10 毫升)中，使[Pd(OAc)(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>](173 毫克，0.143 毫莫耳)和吡啶(48 毫克，0.60 毫莫耳)反應 100 分鐘，可得錯合之反式[Pd(OAc)(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]。自反應混合物中移除揮發成分，以己烷碾製成餘物，並過濾收集固體。真空乾燥固體，即得標題錯合物，100%產率(177 毫克，0.142 毫莫耳)。<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 33.4。 <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 1.27 (m, 36H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.91(s, 3H, O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 1.98(m, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.57(t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.2 Hz, <sup>2</sup>H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 7.96(t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.8 Hz, <sup>1</sup>H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 8.78(d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=4.8 Hz, <sup>2</sup>H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 19.6, 23.5, 24.9 (virtual t, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>+<sup>3</sup>J<sub>CP</sub>=9.7 Hz, 6C, CHMe<sub>2</sub>), 124.2(br), 128.0, 136.9(d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>=244.9 Hz), 138.8(d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>=243.0 Hz), 141.3, 148.7(d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>=236.8 Hz), 154.2, 176.7. 元素分析：由 C<sub>49</sub>H<sub>50</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>PdBF<sub>20</sub> · C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 計算：C, 49.01； H, 4.19； N, 2.12%。實測：C, 48.45； H, 3.93； N, 1.81。

實例 25：反式-[(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(O<sub>2</sub><sup>13</sup>C<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>)(MeCN)] [B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

仿實例 20，由反式-[(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(O<sub>2</sub><sup>13</sup>C<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](100 毫克，0.127 毫莫耳)及 Li(OEt)<sub>2</sub>.<sub>5</sub>[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>](113 毫克，0.130 毫莫耳)在乙腈中反應，可得定量之標題錯合物。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  32.3.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.17 (q,  $J = 13.2$  Hz, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 1.28 (q,  $J = 13.2$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 1.62 (q,  $J = 12.6$  Hz, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 1.77 (br d,  $J = 12.6$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 1.91 (q,  $J = 13.2$  Hz,  $^{30}\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 2.00 (dd,  $^1J_{\text{CH}} = 128.1$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.70$  Hz,  $^3\text{H}$ ,  $\text{O}_2^{13}\text{C}^{13}\text{CH}_3$ ), 2.38 (s,  $^3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.31, 23.4 (d,  $^1J_{\text{CC}} = 54.4$  Hz,  $^1\text{C}$ ,  $\text{O}_2^{13}\text{C}^{13}\text{CH}_3$ ), 26.3, 27.9 (virtual t,  $^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}} = 5.4$  Hz), 29.9, 33.7 (virtual t,  $^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}} = 9.4$  Hz), 124.6 (br), 127.2, 136.4 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 242.2$  Hz), 138.4 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 241.6$  Hz), 148.4 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 242.8$  Hz), 175.5 (d,  $^1J_{\text{CC}} = 54.4$  Hz,  $^1\text{C}$ ,  $\text{O}_2^{13}\text{C}^{13}\text{CH}_3$ )。利用  $\text{O}_2^{13}\text{C}^{13}\text{CH}_3$  甲基之  $^1\text{H}$ -NMR (600 MHz) 信號可知有雙峰中之大雙峰，配合未標示之  $\text{O}_2\text{CCH}_3$  甲基之雙峰中雙峰中點的更小的單峰，經由相對之積分，可估計  $^{13}\text{C}$  之參與佔與 94% (因為和環己基共振造成之某些重疊，故此值有點不確定性。)

實例 26:  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cp})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

在 50 毫升斯連克反應燒瓶中，於攪拌中  $0^\circ\text{C}$   $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Cp})_3)_2]$  (0.62 克，0.88 毫莫耳)/乙腈 (20 毫升) 溶液中用插管慢慢加入  $\text{Li}(\text{OEt})_{2.5}\text{FABA}$  (0.77 克，0.88 毫莫耳)/乙腈 (20 毫升) 溶液。溫熱所得黃色溶液至室溫，又攪拌 1 小時的過程中形成固體。利用注射筒過濾器過濾混合物，蒸發濾液至乾固，得黃色泡沫。產量 0.94 克 (78% 產率)。

實例 27: 反式- $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{C}-t\text{-Bu})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

在攪拌中之  $\text{Pd}(\text{O}_2\text{C}-t\text{-Bu})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$  (83.6 毫克，0.096 毫莫耳)/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6 毫升) 溶液中，緩慢加入  $\text{Li}(\text{OEt})_{2.5}\text{FABA}$  (87.0 毫克，0.100 毫莫耳)/乙腈溶液 (6 毫升)。繼續攪拌 5 小時，經 0.45 微米濾器過濾反應混合物。減壓移除揮發

性成分，以 10 毫升戊烷碾製所得物質，減壓乾燥，得定量之標題化合物。元素分析：由  $C_{67}H_{78}NO_2P_2BF_{20}Pd$  計算知 C 54.06；H 5.28%；N 0.94%。

實例 28：反式-[Pd(O<sub>2</sub>CPh)(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在攪拌中之 Pd(O<sub>2</sub>CPh)(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (146 毫克，0.161 毫莫耳)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 毫升) 溶液中，緩慢加入 Li(OEt)<sub>2</sub>.<sub>5</sub>FABA (142 毫克，0.164 毫莫耳)/乙腈溶液 (10 毫升)。繼續攪拌 15 小時，經 0.45 微米濾器過濾。減壓移除揮發性成分，得定量之標題化合物。元素分析：由  $C_{69}H_{74}NO_2P_2PdBF_{20}$  計算：C 54.94%，H 4.94%，N 0.93%。實例：試驗 1：C 54.75%，H 4.75%，N 0.94%。試驗 2：C 54.97%，H 4.62%，N 0.96%。

實例 29：反式-[Pd((O<sub>2</sub>C)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在攪拌中之 Pd((O<sub>2</sub>C)CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (266 毫克，0.297 毫莫耳)/乙腈 (20 毫升) 溶液中，慢慢加入 Li(OEt)<sub>2</sub>.<sub>5</sub>FABA (264 毫克，0.303 毫莫耳)/乙腈溶液 (3 毫升)。繼續攪拌 21 小時後，使反應混合物經 0.45 微米濾器過濾。溶液體積降為 5.0 毫升，得標題化合物 (263 毫克、0.175 毫莫耳) (產率 59%)，為淡褐色粉末。元素分析：由  $C_{64}H_{69}NO_2P_2PdBF_{20}.CDCN$  計算：C 51.28%，H 4.47%，N 1.81%。實測：試驗 1：C 51.00%，H 4.59%，N 2.12%。試驗 2：C 50.99%，H 4.58%，N 2.12%。

實例 30：反式-[Pd(OAc)(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

使反式-[Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CMe)(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (198 毫克，0.137 毫莫耳) 及吡啶 (61 毫克，0.77 毫莫耳) 分別溶於甲苯

(4.0 毫升及 1.0 毫升)中，冷卻至  $-35^{\circ}\text{C}$ 。在室溫，於鈰錯合物之甲苯溶液中加入吡啶之甲苯溶液，並在相同溫度下攪拌 100 分鐘。真空移除反應混合物中之揮發物，以  $3 \times 10$  毫升己烷碾製殘餘物，並過濾收集。真空乾燥固體，得反式 -  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]$

$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ，產率 99% (202 毫克，0.136 毫莫耳)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  22.1.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.04 (m, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 1.22 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 1.50-1.70 (m, 18H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 1.71-1.90 (m, 30H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 2.00 (s, 3H,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ), 7.54 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), 7.98 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), 8.77 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8$  Hz, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  23.6, 26.7, 28.2 (virtual t,  $^2J_{\text{CP}} + ^4J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 30.2, 34.6 (virtual t,  $^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 8.8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 124.5 (br), 127.8, 136.8 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 253.5$  Hz), 138.8 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 244.3$  Hz), 140.8, 148.7 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 237.3$  Hz), 154.3, 176.0. 元素分析：由  $\text{C}_{67}\text{H}_{74}\text{NO}_2\text{P}_2\text{PdBF}_{20}$  計算： $\delta$  54.21; H, 5.02; N, 0.94%。實測：C, 54.34; H, 4.92; N, 0.83。

實例 31：反式 -  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(4\text{-Me}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{N})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

由反式 -  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (210 毫克，0.145 毫莫耳) 及 4-(二甲胺)吡啶 (20 毫克，0.16 毫莫耳)，在 6.0 毫升四氫呋 (THF) 中，可定量地製得 221 毫克標題錯合物。反式 -  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(4\text{-Me}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{N})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 。  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  21.8。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.95-1.36 (m, 18H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 1.48-1.95 (m, 48H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ),

1.97 (s,  $^3\text{H}$ ,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ), 3.03 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.55 (d,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^2\text{H}$ , 4-Me $_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}$ ), 8.01 (d,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.6$  Hz,  $^2\text{H}$ , 4-Me $_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  23.7, 26.3, 27.9 (virtual t,  $^2\text{J}_{\text{CP}} + ^4\text{J}_{\text{CP}} = 5.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 29.8, 34.0 (virtual t,  $^1\text{J}_{\text{CP}} + ^3\text{J}_{\text{CP}} = 8.8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 39.4, 108.8, 124.2 (br), 136.4 (d,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 242.2$  Hz), 138.3 (d,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 243.6$  Hz), 148.4 (d,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 237.9$  Hz), 151.6,

154.7, 176.0。元素分析：由  $\text{C}_{69}\text{H}_{79}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{PdBF}_2\text{O}$  計算：C, 54.25; H, 5.21; N, 1.83%。實測：C, 54.17; H, 5.03; N, 1.78。

實例 32：反式 - $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

由反式 - $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2(\text{O}_2\text{CMe})(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (298 毫克, 0.206 毫莫耳) 及 2,6-二甲苯化異氰 (28 毫克, 0.21 毫莫耳) 在 6.0 毫升 THF 中反應, 可定量得標題錯合物反式 - $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (316 毫克)。

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  40.6.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.10-1.38 (m, 18H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 1.60-1.80 (m, 18H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 1.87 (br d,  $J = 12.0$  Hz, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 2.03 (br d,  $J = 12.0$  Hz, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 2.06 (s, 3H,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ), 2.16 (m, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 2.47 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-2,6$ ), 7.24 (d,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^2\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-2,6$ ), 7.37 (t,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^1\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-2,6$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  18.9, 24.4, 26.6, 28.1 (virtual t,  $^2\text{J}_{\text{CP}} + ^4\text{J}_{\text{CP}} = 5.3$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 30.7, 35.6 (virtual t,  $^1\text{J}_{\text{CP}} + ^3\text{J}_{\text{CP}} = 9.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 124.4 (br), 125.7, 129.8, 132.1, 135.4, 136.8 (d,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 249.9$  Hz), 138.8 (d,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 252.4$  Hz), 148.7 (d,  $^1\text{J}_{\text{CF}} = 243.7$

Hz), 176.0。元素分析：由  $\text{C}_{71}\text{H}_{78}\text{NO}_2\text{P}_2\text{PdBF}_2\text{O}$ 。THF 計算：C, 55.99; H, 5.39; N, 0.87%。實測：C, 56.23; H, 5.38; N, 0.78。

實例 33：- $[(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

由 2,6-二甲苯化異氰和  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

或反式  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  反應，可得反式  $-\text{[(P}(\text{i-Pr})_3)_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)]\text{[B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 。

由  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  錯合物 (98 毫克，84.1 毫莫耳) 及 2,6-二甲苯化異氰 (13 毫克，99 微莫耳) 分別溶於 THF (4.0 毫升及 1.0 毫升)，並冷卻至  $-35^\circ\text{C}$ 。在  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  之 THF 溶液中，加入 2,6-二甲苯化異氰之 THF 溶液，並在室溫攪拌 2 小時。真空移除反應混合物中之揮發物，得定量之反式  $-\text{[(}^i\text{Pr}_3\text{P)}_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)]\text{[B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (108 毫克，83.4 毫莫耳)。

由  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  錯合物 (197 毫克，0.163 毫莫耳) 及 2,6-二甲苯化異氰 (23 毫克，0.175 毫莫耳) 分別溶於二氯甲烷 (6.0 及 4.0 毫升)。在室溫於  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  之二氯甲烷溶液中加入 2,6-二甲苯化異氰之二氯甲烷溶液，並在相同溫度下攪拌 3 小時。真空移除反應混合物中的揮發物，可得定量反式  $-\text{[(}^i\text{Pr}_3\text{P)}_2\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)(\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6)]\text{[B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ，為淡褐色固體 (210 毫克，0.162 毫莫耳)。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ ： $\delta$

53.8.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.42 (m, 36H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.96 (s, 3H,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ), 2.43 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-2,6}$ ), 2.47 (m, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 7.22 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^2\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-2,6}$ ), 7.36 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^1\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_{2-2,6}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  19.1, 20.1, 24.1, 26.0 (virtual t,  $^1J_{\text{CP}} + ^3J_{\text{CP}} = 10.6$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 124 (br), 125.5, 129.7, 132.1, 135.7, 136.9 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 243.0$  Hz), 138.8 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 242.4$  Hz), 148.7 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 239.9$  Hz), 176.6. 元素

分析：由  $\text{C}_{53}\text{H}_{54}\text{NO}_2\text{P}_2\text{PdBF}_2$  計算：C, 49.10; H, 4.20; N, 1.08%。實測：C, 48.94; H, 3.88; N, 1.52。

實例 34：反式  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_2(\text{CMe}_3))_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

在充滿氮氣之燒瓶中，冷卻  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (1.00 克，4.45 毫莫耳)/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (15 毫升) 紅褐色溶液至  $0^\circ\text{C}$ ，攪拌加入  $\text{P}^t\text{Bu}^i\text{Pr}_2$  (1.55 克，8.90 毫莫耳)/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 毫升) 溶液，逐漸變成黃色。溫熱至室溫，攪拌 30 分鐘，同時加入  $\text{Li}(\text{OEt})_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.41 克，0.47 毫莫耳)/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 毫升) 溶液。攪拌所得黃褐色懸浮液 1 小時，然後經 0.45 微米鐵氟龍濾器過濾，蒸發黃色濾液至乾固，得黃色泡沫體。

實例 35： $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{MeCN})(\text{P}(\text{Cy}_2)\text{t-butyl})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$

冷卻至  $-78^\circ\text{C}$  之  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (17.3 克，77.3 毫莫耳)/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (400 毫升) 懸浮液中，滴入  $\text{P}(\text{Cy}_2)\text{t-Bu}$  (35.42 克，155 毫莫耳)/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (100 毫升) 溶液。10 分鐘後，移除冷卻浴，攪拌並溫熱紅褐色混合物至室溫。溶液轉成橙色，並形成黃色沈澱。攪拌 3 小時後，加入  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  ( $\text{LiFABA}$ ) (67.3 克，77.3 毫莫耳)/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (150 毫升) 溶液。攪拌懸浮液 5 小時，以 100 毫升甲苯稀釋，然後經 1/4 吋矽藻土墊過濾助劑，移除醋酸鋰副產品。真空濃縮黃橙色



濾液，得金黃色漿體，依序以 1：5 體積比醚、戊烷 (2× 300 毫升)、戊烷 (2× 300 毫升)洗，利用 35℃迴轉蒸發器濃縮。抽真空 24 小時，得  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{MeCN})(\text{P}(\text{Cy}_2)\text{t-Bu})_2]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (100 克，72 毫克，93%產率)，為非晶黃色固體。

#### 實例 36-39：溶液聚合

#### 實例 36：癸基原冰片烯之溶液聚合

在 10 毫升二氯甲烷中溶解表 1 所列之已知量的化合物形成儲液。以注射筒抽取 0.1 毫升此等溶液，注入 5-癸基原冰片烯之甲苯溶液(預先以氮氣沖洗)，在密封的管瓶中加熱所得溶液至 63℃。每支管瓶均加熱 3 小時，然後在氮氣中冷卻，在空氣中倒入裝有 125 毫升之燒杯中。分離出甲醇不溶的無色聚合物，在 65℃爐中乾燥 20 小時。若無特別註明，則所有聚合反應均是在  $63 \pm 3^\circ\text{C}$  使 10.7 毫 M 5-癸基原冰片烯和 0.4 微 M 引發劑濃度，於甲苯(17 毫升)中進行 3 小時。以聚苯乙烯為標準測定分子量。5-癸基原冰片烯/引發劑之莫耳比為 26,700。

表 1

| 前引發劑/引發劑                                                                                                            | 轉化率 (%) | Mw      | Mn      | Mw/Mn |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|-------|
| $[\text{Pd}(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{k}^2\text{-O}, \text{O}'\text{-OAc})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ | 86      | 1615000 | 94300   | 1.7   |
| $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{NCMe})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$                   | 74      | 1965000 | 1245000 | 1.6   |
| $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$                 | 66      | 1924000 | 617000  | 3.1   |
| $[\text{Pd}(\text{H})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$                   | 98      | 1311000 | 737000  | 1.8   |
| $[\text{Pd}(\text{H})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$                 | 92      | 1369000 | 768000  | 1.8   |

前述聚合數據表示本發明鈀前身在現場所形成的氫化種實質上具有和實例 66 及 70 之  $\text{Pd}^+$ 引發劑相同的活性。

實例 37：癸基原冰片烯/三甲氧矽原冰片烯和 1-己烯之溶液聚合

在不銹鋼反應器中，使三甲氧矽原冰片烯(33.5 克)和 1-己烯(12.2 毫升)和甲苯(1170 毫升)混合，並以氮氣沖洗，在 80℃攪拌。加入  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{MeCN})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.038 克/甲苯(10 毫升)溶液，並攪拌溶液 3 小時。然後慢慢加入甲醇於所得黏稠聚合物溶液中，引起沈澱。以甲醇洗所得白色聚合物，並真空乾燥。得 144.8 克(80%產率)， $M_n=61,868$ ， $M_w=152,215$ ， $\text{PDI}=2.46$ 。

實例 38：癸基原冰片烯/三甲氧矽原冰片烯和乙烯之溶液聚合

在不銹鋼反應器中，使癸基原冰片烯(146.5 克)和三甲氧矽原冰片烯(33.5 克)和甲苯(1170 毫升)混合，並以氮氣沖洗，加入乙烯(300 厘米<sup>3</sup>)，在 80℃攪拌溶液。加入  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.038 克/甲苯(10 毫升)溶液，並攪拌溶液 3 小時。慢慢加入甲醇於所得黏稠聚合物溶液沈澱。以甲醇洗白色聚合物固體。產量 146.7 克(82%產率)， $M_n=37,815$ ， $M_w=100,055$ ， $\text{PDI}=2.65$ 。

實例 39：癸基原冰片烯和 1-己烯之溶液聚合

在不銹鋼反應器中，使癸基原冰片烯(180.0 克)和 1-

己烯 (12.2 毫升) 和 甲苯 (1170 毫升) 混合，以 氮氣 沖洗，並在 80℃ 攪拌。加入  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.038 克 / 甲苯 (10 毫升) 溶液。慢慢加入 甲醇，使所得黏稠聚合物溶液沈澱。以 甲醇 洗所得白色聚合物固體，並真空乾燥。得 144.8 克 (80% 產率)， $M_n=225,000$ ， $M_w=677,000$ ， $\text{PDI}=3.00$ 。

#### 實例 40：丁基原冰片烯之整體聚合

在加熱至 130℃ 裝有 丁基原冰片烯 (5.00 克) 之盤中加入  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O},\text{O}'\text{-OAc})\text{P}((\text{Cy})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.002 克) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.1 毫升) 溶液。10 分鐘內，液態單體就硬化成固體。

#### 實例 41：丁基原冰片烯之整體聚合

在加熱至 130℃ 裝有 丁基原冰片烯 (5.00 克) 之盤中加入  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.002 克) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.1 毫升) 溶液。10 分鐘內，液態單體硬化成固體。

#### 實例 42：丁基原冰片烯之整體聚合

在加熱至 130℃ 裝有 丁基原冰片烯 (5.00 克) 之盤中加入  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O},\text{O}'\text{-OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.002 克) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.1 毫升) 溶液。10 分鐘內，液態單體硬化成固體。

#### 實例 43：丁基原冰片烯之整體聚合

在加熱至 130℃ 裝有 丁基原冰片烯 (5.00 克) 之盤中加入  $[\text{P}(\text{OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.002 克) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.1 毫升) 溶液。10 分鐘內，液態單體硬化成固體。

實例 38-43 舉例之聚合反應均用前引發劑 (式 1， $p=r=1$ )。此等前引發劑之 WCA : Pd 當量比為 1 : 1。為評估採用

過量的弱配位陰離子(WCA)供聚合用是否有利，在下述之實例 44-47 中採用額外的 WCA。此外，在實例 48 進行溶液聚合反應，以評估過剩的 WCA 對聚合物產率之效應。

實例 44-47：在整體聚合中採用過量 WCA 之效應

表 2：

| 實例 | DANFABA<br>過量之當量 | $\Delta H(J/g)$ | 尖峰溫度(°C) |
|----|------------------|-----------------|----------|
| 44 | 0                | 224.6           | 116.3    |
| 45 | 1                | 261.4           | 107.9    |
| 46 | 2                | 257.9           | 109.4    |
| 47 | 4                | 255.9           | 83.8     |

在實例 44-47 中，癸基原冰片烯和三甲氧矽原冰片烯(10 克，43 毫莫耳)80：20(莫耳%)之混合物和前引發劑  $[P(OAc)(P(i-Pr)_3)_2(NMe)][B(C_6F_5)_4]$ (2.1 毫克，1.74 微米)及當量過量的 WCA 鹽(如表 2 所示，當量係對前引發劑中 Pd 而言)一起加入反應器中。然後以 10°C/分鐘之速率將反應混合物由室溫加熱至 300°C，並利用 DSC(微差掃描量熱儀)測量  $\Delta H$  及尖峰溫度。在所有的場合中，所得熱固性材料實質上完全硬化。

結果：如表 1 所示，和實例 44 比較起來，加入過量 WCA 鹽可降低聚合之尖峰溫度(亦即降聚合活化溫度)。因此，含過量 WCA 鹽之配方可比無過量 WCA 鹽之相同配方能在較低的溫度完全硬化。

實例 48：過量 WCA 鹽在溶液聚合中之效應

在不銹鋼反應器中，使癸基原冰片烯(146.5 克)、三

甲氧矽原冰片烯 (33.5 克)、 $\text{PhN}(\text{Me})_2\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (DANFABA) (0.075 克) 及 1-己烯 (12.2 毫升) 和 甲苯 (1170 毫升) 混合，以氮氣沖洗，並在  $80^\circ\text{C}$  攪拌。加入  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{MeCN})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (0.038 克) / 甲苯 (10 毫升) 溶液，並攪拌溶液 3 小時。慢慢加入甲醇，使所得黏稠聚合物溶液沈澱。以甲醇洗所得白色聚合物固體，並真空乾燥。產量 174.8 克 (97% 產率)。結果：和沒加 WCA 之實例 31 比較起來，產幾乎提升 20%。

#### 實例 49-50 (比較例)

#### 兩成分引發劑系統在現場引發之癸基原冰片烯 / 三甲氧矽原冰片烯之聚合反應

在管瓶中，加入癸基原冰片烯 (8.6 克) 和三甲氧矽原冰片烯 (1.9 克) 混合物，以及  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2$  (0.001 克) 及  $\text{Li}(\text{OEt})_{2.5}\text{FABA}$  (0.006 克)，並在室溫 (約  $20^\circ\text{C}$ ) 攪拌。在 30 分鐘內，溶液膠凝化。

#### 實例 50 (比較例)

在管瓶中，加入癸基原冰片烯 (8.6 克) 和三甲氧矽原冰片烯 (1.9 克)，以及  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2$  (0.001 克) 及 DANFABA (0.006 克)，並在室溫 (約  $20^\circ\text{C}$ ) 攪拌。在 30 分鐘內，溶液膠凝化。

#### 實例 51：單成分前引發劑

在管瓶中，加入癸基原冰片烯 (8.6 克) 和三甲氧矽原冰片烯 (1.9 克) 混合物，以及  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{MeCN})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]$

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (0.002 克) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.1 毫升)，並在室溫 (約  $20^\circ\text{C}$ ) 攪拌。48 小時後，溶液之黏度只有最小的增大。

實例 52(比較例)：  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$  和三苯甲基 FABA 之反應

在攪拌中的  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$  (25 毫克，33.4 微莫耳) /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 毫升) 溶液中，以滴管滴入三苯甲基 FABA (31 毫克，33.4 微莫耳) /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 毫升) 溶液。將所得深紅 / 黑色溶液密封在核磁共振管中進行 NMR 分析。結果： $^1\text{H}$  及  $^{31}\text{P}$ -NMR 分析均顯示至少有六種產物 (包含原金屬化產物) 形成。

實例 53(比較例)：  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$  和  $\text{Li}(\text{OEt})_{2.5}\text{FABA}$  之反應

在攪拌中  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$  (25 毫克，33.4 微莫耳) /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 毫升) 溶液中，以滴管滴入  $\text{Li}(\text{OEt})_{2.5}\text{FABA}$  (29 毫克，33.4 微莫耳) 滴液。使所得深紅色溶液密封在核磁共振管中，做 NMR 分析。結果： $^1\text{H}$  及  $^{31}\text{P}$ -NMR 分析均顯示至少有六種產物 (包含原金屬化產物) 形成。

實例 54(比較例)：  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$  和 DANFABA 之反應

在攪拌中  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$  (25 毫克，33.4 微莫耳) /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 毫升) 溶液中，以滴管滴入 DANFABA (27 毫克，33.4 微莫耳) /  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.5 毫升) 溶液。使所得深紅色溶液密封在核磁共振管中，做 NMR 分析。結果： $^1\text{H}$  及  $^{31}\text{P}$ -NMR 分析均顯示至少有六種產物 (包含原金屬化產物) 形成。

實例 55(比較例)：  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$  和  $\text{Li}(\text{OEt})_{2.5}\text{FABA}$  在  $\text{CD}_3\text{CN}$  中反應而得  $\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Ph})_3)_2(\text{CD}_3\text{CN})[\text{FABA}]$

在攪拌中之  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$  (25 毫克, 33.4 微莫耳) /  $\text{CD}_3\text{CN}$  (0.5 毫升) 溶液中, 以滴管滴入  $\text{Li}(\text{OEt})_2$  FAB A (29 毫克, 33.4 微莫耳) /  $\text{CD}_3\text{CN}$  (0.5 毫升) 溶液。使所得黃色溶液密封在核磁共振管中, 做 NMR 分析。結果:  $^1\text{H}$  及  $^{31}\text{P}$ -NMR 均顯示至少有單一產物形成。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ ): 32.8(s)。

由比較例 49 至 51 所得的結論是  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2$  和許多弱配位陰離子鹽之反應不能獲得可分離的前引發劑產物。在反應中選用添加路易氏鹼, 亦即乙腈, 可形成安定的反式- $[\text{Pd}(\text{P}(\text{Ph})_3)_2(\text{OAc})(\text{MeCN})]\text{FABA}$  型之三芳膦錯合物。

實例 56(比較例):  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2$  和三苯甲基 FAB A 在室溫之反應

將淡黃色  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2$  (40 毫克) 計量加入 NMR 管中, 在此管內, 以注射筒滴入 68 毫克 (1 當量) 三苯甲基 FAB A / 0.75 毫升  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液。黃色溶液立即變成暗金褐色。充分混合溶液, 做 NMR 分析。結果: 有很少量的  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O, O'}\text{-OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  存在 ( $^{31}\text{P}$ -NMR 中有 1/12 之信號)。

實例 57(比較例):  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$  及三苯甲基 FAB A 在室溫反應而得  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O, O'}\text{-OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2][\text{FABA}]$

將淡黃色  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$  (40 毫克) 計量加入 NMR 管中。在此管內, 以注射筒滴入 47 毫克 (1 當量) 三苯甲基 FAB A / 0.75 毫升  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  溶液。黃色溶液立即變異。充分混合溶液後, 做 NMR 分析。結果  $^{31}\text{P}$ -NMR 鑑定  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O, O'}\text{-OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2][\text{FABA}]$

$\text{Ac})_2(\text{PCy})_3]_2)[\text{FABA}]$  爲唯一產物。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, \delta)$  : 58.9(s)。

實例 58(比較例) :  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2$  和三苯甲基 FABA 在室溫和乙腈反應而得  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{NCCH}_3)][\text{FABA}]$

將 30 毫克淡黃色  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2$  計量加入 NMR 管中。在此管內，以注射筒滴入 51 毫克(1 當量)三苯甲基 FABA/0.75 毫升  $\text{MeCN-d}_3$  溶液。溶液立即變成暗褐色，然後變成黃色且有些微沈澱。加入 4 滴甲苯- $\text{d}_8$  以溶解沈澱物。充分混合溶液，然後做 NMR 分析。結果  $^1\text{H}$  及  $^{31}\text{P}$ -NMR 分析均顯示有單一產物形成。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, \delta)$  : 44.8(s)。

實例 59(比較例) :  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$  和三苯甲基 FABA 在室溫和乙腈反應而得  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{NCMe-d}_3)]\text{FABA}$

將 30 毫克淡黃色  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{P}(\text{Cy})_3)_2$  計量加入 NMR 管中。在此管內，以注射筒滴入 35 毫克(1 當量)三苯甲基 FABA/0.75 毫升  $\text{MeCN-d}_3$  溶液。溶液立即變成暗褐色，然後變成黃色。使溶液充分混合後，做 NMR 分析。結果： $^{31}\text{P}$ -NMR 鑑別有單一產物： $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{NCMe-d}_3)][\text{FABA}]$ 。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CD}_3\text{CN}, \delta)$  : 32.7(s)。

由比較例 58-59 所得的結論是三苯甲基 FABA 可配用適當的三烷膦(不必用路易氏鹼)可形成安定之錯合物。三苯甲基 FABA 和路易氏鹼結合亦爲形成含三烷膦錯合物之有利方法。

實例 60 : 順式- $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-P,C-P}(\text{i-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{P}(\text{i-Pr})_3)(\text{d}_3\text{-MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 之製備



在  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O}, \text{O}'\text{-OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](0.1625 \text{ 毫克}, 0.1395 \text{ 毫莫耳})$  / 乙腈- $\text{d}_3$  溶液 (3.5 毫升) 中，加入碳酸鈉 (0.1914 克，1.8058 毫莫耳)，並在室溫攪拌所得雜相混合物 15 小時。過濾反應混合物，減壓自濾液中移除揮發物，得 0.1546 克順式- $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-P}, \text{C-P}(\text{i-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2)(\text{P}(\text{i-Pr})_3))$

$(\text{d}_3\text{-MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  為蠟狀物。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$ :  $\delta$  51.7 (d, 非金屬化磷), 43.2 (d, 金屬化磷),  $^2J_{\text{pp}} = 30.23 \text{ Hz}$ 。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{THF-}d_8)$ :  $\delta$  52.4 (br, 非金屬化磷), 44.0 (br, 金屬化磷)。 $^1\text{H NMR}(\text{THF-}d_8)$ :  $\delta$  1.29 (m, 18H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.46 (dd,  $J = 17.4 \text{ Hz}; 15.3 \text{ Hz}$ , 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  and d,  $J = 17.4 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.63 (dd,  $J = 12.75 \text{ Hz}; 9.75 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.21 (m, 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.65 (m,  $^2\text{H}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ )。  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{THF-}d_8)$ :  $\delta$  1.33 (m), 20.1, 20.4 (d,  $J = 5.1 \text{ Hz}$ ), 20.5 (m), 21.9, 23.8 (br), 45.7 (br), 125.4 (br), 137.1 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 242.40 \text{ Hz}$ ), 139.1 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 243.00 \text{ Hz}$ ), 149.2 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 240.60 \text{ Hz}$ )。並無  $\text{CD}_3\text{CN}$  之峰。

同法，可在原乙腈中可製得順式- $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-P}, \text{C-P}(\text{i-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_3)(\text{P}(\text{i-Pr})_3)(\text{MeCN}))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 。

實例 61：順式- $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-P}, \text{C-P}(\text{i-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2)\text{P}(\text{i-Pr})_3)(\text{NC}_5\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 之製備

在 6.0 毫升二氯甲烷中溶解化合物  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O}, \text{O}'\text{-OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](0.5079 \text{ 克}, 0.4360 \text{ 毫莫耳})$  並攪拌之。在前述溶液中，於空氣中加入吡啶 (0.164 克，7.070 毫莫耳) / 二氯甲烷 (6 毫升) 溶液，並攪拌 5 小時。原先的淡橙色逐漸消失而變成無色溶液。減壓移除揮發物，得標題化合物 (490 毫克，產率 95%)。使戊烷 (或庚烷) 蒸發擴散進入 NMR 管 (5 毫米，9 吋) 中之順式- $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-}$

P, C -

$P(i-Pr)_2(C(CH_3)_2)P(i-Pr)_3(NC_5H_5)[B(C_6F_5)_4]$  之醚溶液中歷 3 天，產生結晶（見第 4 圖之 X-光線結構）。藉助於兩度空間之 HMQC、HMBC 及 COSY NMR，可使  $^1H$  及

$^{13}C$  峰明  $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  49.1 (d), 37.2 (d);  $^2J_{PP} = 29.28$

$^{13}C$  Hz.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.14-1.21 (m, 24H,  $CH(CH_3)_2$ , ring- $C(CH_3)_2$ ), 1.41-1.47 (m, 12H, ring- $CH(CH_3)_2$ ), 2.00 (m, 3H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.52 (m, 2H, ring- $CH(CH_3)_2$ ), 7.50 (t,  $^3J_{HH} = 6.30$  Hz, 2H,  $C_5H_5N$ ), 7.87 (t,  $^3J_{HH} = 7.20$  Hz,  $^1H$ ,  $C_5H_5N$ ), 8.51 (d,  $^3J_{HH} = 4.20$  Hz,  $^2H$ ,  $C_5H_5N$ ).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  20.1, 20.3, 21.8, 22.5, 24.6 (d,  $^1J_{CP} = 13.8$  Hz), 24.8 (d,  $^1J_{CP} = 26.77$  Hz), 40.9 (dd,  $^2J_{PC} = 45.98, 28.27$  Hz,  $^1C$ , ring- $C(CH_3)_2$ ), 124.1 (br), 126.2, 136.4 (d,  $^1J_{CF} = 245.40$  Hz), 138.4 (d,  $^1J_{CF} = 244.20$  Hz), 138.8, 148.4 (d,  $^1J_{CF} =$

237.30 Hz), 151.1。元素分析：由  $C_{47}H_{46}NP_2PdBF_2$  計算：C, 47.68; H, 3.92; N, 1.18%。實測：C, 47.67; H, 3.63; N, 1.17。參閱第 4 圖之結構。

實例 62：順式 -  $[Pd(\kappa^2-P, C-P(i-Pr)_2(C(CH_3)_2)P(i-Pr)_3)(2,6-Me_2py)][B(C_6F_5)_4]$  之製備

在管瓶中使  $[Pd(P(i-Pr)_3)_2(\kappa^2-O, O'-OAc)][B(C_6F_5)_4]$  溶於二氯甲烷 (1.0 毫升)，並加入 2,6-二甲基吡啶 (0.0095 克)。在室溫攪拌溶液 1 小時，過濾溶液，蒸發溶劑得產物。  
 $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  46.71 (d), 33.53 (d);  $^2J_{PP} = 31.30$  Hz。

實例 63：順式 -  $[Pd(\kappa^2-P, C-P(i-Pr)_2(C(CH_3)_2)P(i-Pr)_3)(2,6-Me_2pyz)][B(C_6F_5)_4]$  之製備

在管瓶中於二氯甲烷 (1.0 毫升) 中溶解  $[Pd(P(i-Pr)_3)_2(\kappa^2-O, O'-OAc)][B(C_6F_5)_4]$  (0.102 克)，並加入 2,6-二甲基

吡啶 (0.0095 克)。在室溫攪拌溶液 1 小時，然後過濾溶液，蒸發溶劑得產物。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ :  $\delta$  47.18(d), 35.92(d);  $^2J_{\text{PP}}=31.65\text{ Hz}$ 。

實例 64：順式-[Pd( $\kappa^2$ -P,C-P(i-Pr) $_2$ (C(CH $_3$ ) $_2$ ) $_2$ )P(i-Pr) $_3$ )(4-t-BuC $_5$ H $_4$ N)][B(C $_6$ F $_5$ ) $_4$ ]之製備

仿實施例 61，由 [Pd(P(i-Pr) $_3$ ) $_2$ ( $\kappa^2$ -O,O'-OAc)][B(C $_6$ F $_5$ ) $_4$ ] (0.5034 克，0.4321 毫莫耳)及 4-第三丁基吡啶 (0.2282 克，1.6877 毫莫耳)/二氯甲烷 (10 毫升)可得標題錯合物。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$

(CDCl $_3$ ):  $\delta$  49.2 (d), 36.4 (d);  $^2J_{\text{PP}}=32.94\text{ Hz}$ .  $^1\text{H}\text{ NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  1.11-1.25 (m,  $^{24}\text{H}$ , CH(CH $_3$ ) $_2$ , ring-C(CH $_3$ ) $_2$ ), 1.33 (s, 9H, C(CH $_3$ ) $_3$ ), 1.40 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=7.10\text{ Hz}$ ;  $^3J_{\text{PH}}=4.95\text{ Hz}$ , 6H, ring-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 1.46 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=7.20\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{PH}}=5.10\text{ Hz}$ , 6H, ring-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 1.99 (m, 3H, CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 2.50 (m,  $^2\text{H}$ , ring-CH(CH $_3$ ) $_2$ ), 7.48 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.00\text{ Hz}$ ,  $^2\text{H}$ , 4-Bu $^t$ C $_5$ H $_4$ N), 8.36 (d,  $^3J_{\text{HH}}=6.00\text{ Hz}$ ,  $^2\text{H}$ , 4-t-BuC $_5$ H $_4$ N).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  20.2, 20.4 (d,  $^2J_{\text{PC}}=3.15\text{ Hz}$ ), 21.9 (d,  $^2J_{\text{PC}}=2.55\text{ Hz}$ ), 22.6 (m), 24.6 (d,  $^1J_{\text{CP}}=13.95\text{ Hz}$ ), 24.7 (dd,  $^1J_{\text{CP}}=25.20\text{ Hz}$ ;  $^3J_{\text{CP}}=3.15\text{ Hz}$ ), 30.3, 35.4, 40.5 (dd,  $^2J_{\text{PC}}=46.20$ ; 29.30 Hz,  $^1\text{C}$ , ring-C(CH $_3$ ) $_2$ ), 123.3, 124.0 (br), 136.4 (d,  $^1J_{\text{CF}}=245.40\text{ Hz}$ ), 138.4 (d,  $^1J_{\text{CF}}=244.80\text{ Hz}$ ), 148.4 (d,  $^1J_{\text{CF}}=240.30\text{ Hz}$ ),

150.6, 164.1。元素分析：由 C $_{51}$ H $_{54}$ NP $_2$ PdBF $_{20}$ 計算：C, 49.39; N, 4.39; N, 1.13%。實測：C, 49.54; H, 4.15; N, 1.44。

實例 65：利用金屬化三異丙膦鈰前引發劑進行癸基原冰片烯和三甲氧矽原冰片烯之聚合反應

表 2：在整體聚合中 Pd 金屬化種中路易氏鹼之效應

| 實例 | 路易氏鹼(LB)                       | $\Delta H$<br>(J/g) | 尖峰溫度<br>(°C) |
|----|--------------------------------|---------------------|--------------|
| 60 | MeCN                           | 232.5               | 114.3        |
| 61 | NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> | 261.4               | 142.4        |
| 62 | 2,6-Me <sub>2</sub> py         | 249.5               | 141.7        |
| 63 | 2,6-Me <sub>2</sub> pyz        | 232.3               | 132.2        |

在實例 60 至 63 中，均用癸基原冰片烯和三甲氧矽原冰片烯(10 克)80：20 莫耳比之混合物，配合前引發劑順式  $-[Pd(\kappa^2-P,C-P(i-Pr)_2(C(CH_2)CH_3)P(i-Pr)_3)(LB)[B(C_6F_5)_4]$ ，莫耳比為 25,000：1。然後依 10°C/分鐘之速率由室溫加熱反應混合物至 300°C，並以 DSC 測量  $\Delta H$  及尖峰溫度。在所有的實例中，所得熱固物質實質上完全固化。進行整體聚合(80°C 30 分鐘、130°C 30 分鐘)，以測量殘留單體，並做 DSC 分析。結果：如表 2 所示，當路易氏鹼強度提高，則聚合反應之尖峰溫度上揚(和實例 60 比較起來，聚合的活化溫度提高)。因此，加入適量的路易氏鹼可改善含  $-[Pd(\kappa^2-P,C-P(i-Pr)_2(C(CH_2)CH_3)P(i-Pr)_3)(LB)[B(C_6F_5)_4]$  種之配方的潛伏能力(亦即適用期可延長)。

實例 66-67：陽離子鈀之氫化物及氘化物衍生物(氫化物引發劑)之製備

實例 66：反式  $-[(Cy_3P)_2Pd(H)(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$  之製備

在 0°C Pd(H)Cl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(300 毫克，0.43 毫莫耳)/乙腈(30.0 毫升)溶液中，以插管加入 [Ag(甲苯)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>](415 毫克，0.43 毫莫耳)/乙腈(20 毫升)溶液。攪拌所得混合物 1 小時，然後過濾移除沈澱之 AgCl。然後真空移除揮發物，得黃色泡沫體 520 毫克(產率 88%)。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)：

$\delta$  -15.34(t,  $^2\text{JPH}=6.9\text{ Hz}$ ,  $^1\text{H}$ , PdH), 1.10-1.53(m, 33H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 1.70-2.05(m, 33H,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ), 2.28(s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CN}$ )。  
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

NMR( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  43.6。元素分析：由  $\text{C}_{62}\text{H}_{70}\text{NP}_2\text{PdBF}_{20}$  計算：C, 53.64; H, 5.08; N, 1.01%。實測：C, 53.64; H, 5.07; N, 0.96。或是在室溫使  $[\text{Me}_2(\text{H})\text{NC}_6\text{H}_5][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  及  $[\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2]$  在乙腈中反應可定量地獲得標題化合物。

#### 實例 67：反式- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pd}(^2\text{H})(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 之製備

在攪拌中的  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (2.50 克, 3.1 毫莫耳)/甲苯 1:1 混合之綠色懸浮液中加入大幅脫氣之  $\text{D}_2\text{O}$  (2 毫升)。懸浮液幾乎立即澄清化變成透明水液層及可溶淡綠色有機層之兩相混合物。攪拌混合物 2 小時, 經插管傾析有機層, 蒸發至乾固, 得很淡綠色之固體 2.32 克。 $^1\text{H}$ -NMR 顯示只有 15% 殘留 N-H, 而  $^2\text{H}$ -NMR 明顯可看出 N-H 鍵中有摻入  $^2\text{H}$ 。

攪拌  $(\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2)$  (0.50 克, 51.5 毫莫耳) 及  $^2\text{HN}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.60 克, 7.5 毫莫耳)/ $\text{d}_3$ -MeCN (5 毫升) 懸浮液 2 小時, 並取出一部分供分析用。 $^1\text{H}$  及  $^{31}\text{P}$ -NMR 顯示  $[\text{Pd}(^2\text{H})(\text{MeCN})(\text{PCy}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  之形成, 而沒有原料殘留, 故將試樣送回母懸浮液, 接著過濾移除殘餘固體。濃縮濾液至乾固, 留下棕色泡沫體 0.73 克。 $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$  及  $^{31}\text{P}$ -NMR 顯示所欲產物已形成, 並有約 50%  $^2\text{H}$  摻入 Pd-H 鍵中。亦發現有某些  $^2\text{H}$  摻入  $\text{PCy}_3$  基中。

#### 實例 68 及 69：同位素標示對於潛伏能力之效應

實例 68：利用基於  $\text{PCy}_3$  及  $\text{d}_{33}\text{-PCy}_3$  之鈀前引發劑的癸基原冰片烯和三甲氧矽原冰片烯之聚合反應

在兩支管瓶中分別加入癸基原冰片烯和三甲氧矽原冰片烯 (2 克, 8.7 毫莫耳) 80 : 20 莫耳比之混合物及磁力攪棒。在其中一支管瓶 (管瓶 68a) 中加入  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{MeCN})(\text{PCy}_3)_2]$

$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{Pd } 1446; 0.5 \text{ 毫克}, 3.5 \times 10^{-7} \text{ 莫耳})/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 (100 微升), 而在另一管瓶 (68b) 則加入  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{MeCN})(\text{d}_{33}\text{-PCy}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{d}_{66}\text{-Pd } 1446; 0.5 \text{ 毫克}, 3.5 \times 10^{-7} \text{ 莫耳})\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 (100 微升)。密封此兩支管瓶, 在室溫 (21 °C) 攪拌。48 小時後, 管瓶 68a 中之溶液明顯比管瓶 68a 更黏稠。100 小時後, 管瓶 68a 中溶液幾乎不能流動, 而管瓶 68b 則容易流動。將此兩試樣放在 130 °C 爐中 1 小時, 均硬化成固體。

實例 69：利用基於 Pd-H 及 Pd-D 之鈀前引發劑使癸基原冰片烯和三甲氧矽原冰片烯進行聚合

在兩支管瓶中分別加入癸基原冰片烯和三甲氧矽原冰片烯 (2 克, 8 毫莫耳) 80 : 20 莫耳 % 之混合物及磁力攪棒。在其中一支管瓶 (管瓶 69a) 中加入  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{MeCN})(\text{PCy}_3)_2]$   $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{Pd } 1446; 0.5 \text{ 毫克}, 3.5 \times 10^{-7} \text{ 莫耳})/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 (100 微升), 而在另一管瓶 (69b) 則加入  $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{MeCN})(\text{d}_{33}\text{-PCy}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{d}_{66}\text{-Pd } 1446; 0.5 \text{ 毫克}, 3.5 \times 10^{-7} \text{ 莫耳})\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 (100 微升)。密封此兩支管瓶, 在室溫 (21 °C) 攪拌。24 小時, 管瓶 69a 中之溶液明顯變得比管瓶 69a

中的更黏稠。將此兩試樣放置在  $130^{\circ}\text{C}$  爐中 1 小時，使試樣硬化成固體。

實例 70：反式- $[(P-i-Pr_3)_2Pd(H)(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ 之製法

在 6.0 毫升乙腈中攪拌反式- $[(P-i-Pr_3)_2Pd(H)Cl]$ (292 毫克，0.630 毫莫耳)，並冷卻至  $-35^{\circ}\text{C}$ 。在此懸浮液中慢慢加入  $-35^{\circ}\text{C}$  冰冷之  $[Ag(甲苯)_3][B(C_6F_5)_4]$ (683 毫克，0.642 毫莫耳)/二氯甲烷(6.0 毫升)溶液。在 15 分鐘內，反應混合物產生沈澱(推測為  $AgCl$ )，又在室溫攪拌 2 小時。然後經 0.45 微米濾器過濾溶液，真空移除揮發物，得 723 毫克反式- $[(P-i-Pr_3)_2Pd(H)(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ (定量產率 99%)。元素分析，由  $C_{44}H_{46}NP_2PdBF_{20}$  計算：C, 46.04; H, 40.04; N, 11.22%。

實測：C, 45.88; H, 3.71; N, 1.02.  $^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  55.5.  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  -15.26 (t,  $^2J_{PH} = 7.35$  Hz, 1H, PdH), 1.23 (m, 36H,  $CH(CH_3)_2$ ), 2.14-2.26 (m, 6H,  $CHMe_2$ ), 2.28 (s, 3H,  $CH_3CN$ ).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.5, 20.2, 24.9 (virtual t,  $^1J_{CP} + ^3J_{CP} = 11.0$  Hz), 124.0 (br), 125.3, 136.4 (d,  $^1J_{CF} = 238.3$  Hz), 138.4 (d,  $^1J_{CF} = 239.7$  Hz), 148.4 (d,  $^1J_{CF} = 236.5$  Hz).

實例 71-74：胂衍生物之製備及反應性

實例 71： $Pd(As-i-Pr_3)_2(O_2CCH_3)_2$

依 Dyke, W.J.C.; Jones, W.J.等氏(化學協會期, 1930 年, 2426-2430 頁)之方法製備三異丙胂( $As-i-Pr_3$ )。亦即使  $AsCl_3$ (21.6 毫莫耳)和  $i-PrMgCl$ (76 毫莫耳)在二乙醚中反應，並真空蒸餾(b.p.  $37^{\circ}\text{C}/3$  毫米汞柱)，得 2.90 克，65.7% 產率。 $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.18 ppm(d, 18H,  $CH_3$ ,  $J_{HH} = 7.2$  Hz);  $\delta$  1.86(m, 3H, CH)。

在氮氣下，於攪拌中  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.229 克，1.20 毫莫耳)/氯仿溶液 (10 毫升) 中，加入  $\text{As-i-Pr}_3$  (0.420 克，2.06 毫莫耳)，並攪拌 1 小時。真空移除溶劑，以己烷洗殘餘物，得 0.630 克 (97.5% 產率) 淡黃色粉末。 $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.41 ppm (d, 36H,  $\text{CH}_3$ );  $\delta$  2.26 (m, 6H, CH);  $\delta$  1.79 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{COO}$ )。

實例 72:  $[\text{Pd}(\text{As-i-Pr}_3)_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

在 10 毫升二氯甲烷中溶解  $\text{Pd}(\text{As-i-Pr}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  (0.321 克，0.507 毫莫耳) 及對-甲苯磺酸 (HOT) (0.102 克，0.536 毫莫耳)。在室溫攪拌混合物 22 小時，加入  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.470 克，0.539 毫莫耳)/5 毫升二氯甲烷溶液，並在室溫攪拌 15 分鐘。過濾沈澱之鹽  $\text{LiOAc}$ ，並真空移除揮發性成分。以己烷及二乙醚洗黏稠殘餘物，過濾收集淡黃色粉末並真空乾燥，得 0.175 克 (產率 28%)。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.47 ppm (d, 36H,  $\text{CH}_3$ );  $\delta$  2.50 (m, 6H, CH);  $\delta$  2.03 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}_4$ , CH)。

實例 73:  $[\text{Pd}(\text{As-i-Pr}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

在 10 毫升  $\text{CH}_3\text{CN}$  中溶解  $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{As-i-Pr}_3)_2$  (0.191 克，0.302 毫莫耳) 及  $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_{2.5}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.263 克，0.302 毫莫耳)。在室溫及氮氣下，攪拌反應混合物 4 小時，然後真空移除溶劑，得很黏之褐色油體產物。以  $2 \times 3$  毫升己烷洗殘餘物，然後真空乾燥，得乾燥之黃色粉末，0.354 克 (91% 產率)。 $^1\text{H-NMR}$  (400 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.43 ppm (d, 36H,  $\text{CH}_3$ );  $\delta$  2.45 (m, 6H, CH);  $\delta$  1.92 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ),  $\delta$  2.35 (s,



3H, CH<sub>3</sub>CN)。

實例 74：癸基原冰片烯/三甲氧矽原冰片烯之聚合

在裝有癸基原冰片烯(1.63 克)及三甲氧矽原冰片烯之盤中加入  $[\text{Pd}(\text{As-i-Pr}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.0005 克)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(0.1 毫升)溶液，並加熱至 130℃，4 分鐘內所得混合物形成凝膠。1 小時後，得固體。亦依 10℃/分鐘之速率將試樣溶液由室溫加熱至 300℃，利用微差掃描量熱儀(DSC)測量  $\Delta H$  及尖峰溫度，結果知  $\Delta H=200.8$  焦耳/克，尖峰溫度 = 89.0℃。

實例 75：反式 - $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{NCCH}_3)][\text{FABA}]$

在充滿氮氣之燒杯中的  $\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{P-i-Pr}_3)_2$  (0.29 克，0.61 毫莫耳)/CH<sub>3</sub>CN(20 毫升)懸浮液中攪拌加入 Ag(甲苯)<sub>2</sub>  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (0.59 克，0.61 毫莫耳)/CH<sub>3</sub>CN 溶液(10 毫升)，立即澄清並再形成灰色固體。攪拌懸浮液 15 分鐘，然後經 0.45 微米鐵氟龍濾器過濾，蒸發淡黃色濾液至乾固，得灰白色泡沫體 0.43 克(62% 產率)。<sup>31</sup>P-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  = 40.2 ppm。

熱解試驗

實例 76：反式 - $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{R})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{R}=\text{Cy}, \text{i-Pr})$

分別在威瑪楊閥 NMR 管(管 75A 及 75B)中之 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>(0.6 毫升)中分散反式 - $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{Cy})_3)_2(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (26.5 毫克，0.0183 毫莫耳)及反式 - $[\text{Pd}(\text{OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2$

(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>](22.2 毫克，0.0184 毫莫耳)。加熱每支 NMR 管至 58-62℃，冷卻至室溫，3 及 18 小時後分別記錄 <sup>31</sup>P 及 <sup>1</sup>H-NMR。管 75A 及 75B 中含每種前引發劑之氫化物，可確認標題之前引發劑已進行熱解而形成氫化鈹。

實例 77：原位形成順式 -[(P(i-Pr)<sub>3</sub>)Pd(κ<sup>2</sup>-P,C-P(i-Pr)<sub>2</sub>)CMe<sub>2</sub>](CD<sub>3</sub>CN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]

在空氣中之乙腈-d<sub>3</sub>(0.79 毫升)中溶解 [Pd(κ<sup>2</sup>-O,O'-OAc)(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]錯合物(55 毫克，47 微莫耳)，並存放在相同溶劑中，直到環金屬化完成(以 <sup>31</sup>P-NMR 測知)。接著真空移除乙腈-d<sub>3</sub>，得油體，以 NMR(<sup>1</sup>H 及 <sup>31</sup>P)偵測知有約 70：30%之原料及順式 -[(P(i-Pr)<sub>3</sub>)Pd(κ<sup>2</sup>-P,C-P(i-Pr)<sub>2</sub>)CMe<sub>2</sub>](CD<sub>3</sub>CN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]。於在緩和之溫度及條件下，由 [Pd(κ<sup>2</sup>-O,O'-OAc)(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]可形成金屬化種。同樣的，在室溫於 1 當量 CH<sub>3</sub>CN 之存在下，溶於 d<sub>8</sub>-THF 之 1 當量 [Pd(κ<sup>2</sup>-O,O'-OAc)(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]可轉變成順式 -[(P(i-Pr)<sub>3</sub>)Pd(κ<sup>2</sup>-P,C-P(i-Pr)<sub>2</sub>)CMe<sub>2</sub>](CD<sub>3</sub>CN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]。

實例 78：反式 -[Pd(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OAc)(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]-之熱解

在氮氣下，於乾燥、脫氧之四氫呋-d<sub>8</sub>(0.79 毫升)中溶解反式 -[Pd(P(i-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OAc)(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>](40 毫升)。在 55℃加熱此管，以 <sup>31</sup>P-NMR 連續偵測熱解反應 120 分鐘。在反應過程中，反式 -[Pd(P(i-

$\text{Pr})_3)_2(\text{OAc})(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  消失，同時有形成混合的氫化鈰種 E、F 及 G 之訊號(參閱第 1 圖)。此外，尚有過渡中間體  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O}, \text{O}'\text{-OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2]$

$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]( < 2\% )$  之小訊號(第 1 圖之 C，實例 13)及反式- $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{NCCH}_3)[\text{FABA}](\leq 15\%)($ 第 1 圖之 I，實例 74)。反式- $[\text{Pd}(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{OAc})(\text{MeCN})[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  變成氫化種混合物(E、F 及 G)之全轉化率約 50%。

實例 79：順式- $[(\text{P}(\text{i-Pr})_3)\text{Pd}(\kappa^2\text{-P,C-P}(\text{i-Pr}_2)\text{CMe}_2)(\text{CD}_3\text{CN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 變成反式- $[(\text{P}(\text{i-Pr})_3)\text{P}(\text{i-Pr}_2)(\text{異丙烯})\text{Pd}(\text{H})(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

在氮氣下，於氯仿- $\text{d}_3$ (1 毫升)溶解順式- $[(\text{P}(\text{i-Pr})_3)\text{Pd}(\kappa^2\text{-P,C-P}(\text{i-Pr}_2)\text{CMe}_2)(\text{CD}_3\text{CN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  錯合物(40 毫克)。在室溫下，此錯合物定量地轉變成氫化種：反式- $[(\text{P}(\text{i-Pr})_3)\text{P}(\text{i-Pr}_2)(\text{異丙烯})\text{Pd}(\text{H})(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$   $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )： $\delta$  52.53 及 46.45( $J_{\text{PP}}=320\text{Hz}$ )(第 1 圖之錯合物 E)。  $^1\text{H}$ -NMR 顯示在  $\delta$  -15.25 ppm 有 AB 型，而在 5.90-5.60 ppm 區有類似乙烯基共振，可確認丙烯基產生，亦即經由脫除  $\beta$ -氫化而產生接連之異丙烯二異丙基磷配位體。進一步用  $^{31}\text{P}$  及  $^1\text{H}$ -NMR 偵測反應，可知共振變寬，表示有磷之變化。在實驗過程中，Pd-H 共振訊號(約  $\delta$  15.2 ppm)保持不變，表示產物未變質。

實例 80：  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O}, \text{O}'\text{-OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  變成陽離子氫化鈰種

在氮氣下，於含 1 當量乙腈之四氫？喃- $\text{d}_8$ (1 毫升)中

溶解  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O}, \text{O}'\text{-OAc})(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  錯合物 (40 毫克)。  
 加熱溶液至  $55^\circ\text{C}$ ，並以  $^{31}\text{P}$ -NMR 偵測反應，180 分鐘後，知有順式- $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-P}, \text{C-P}(\text{i-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2)(\text{P}(\text{i-Pr})_3)(\text{MeCN}))][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ，而混合物轉變成第 1 圖之氫化鈰種 E、F 及 G，產率約 50%。此產物之 Pd-共振為在  $\delta 56.8\text{ppm}$  有磷之單訊號(單峰)及在  $\delta -15.2\text{ppm}$  有寬的質子訊。

實例 81：  $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  變成陽離子氫化鈰種

在氮氣下，於四氫？喃-d<sub>8</sub> 溶解  $[\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2(\text{NCCH}_3)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  錯合物 (40 毫克)。加熱溶液至  $55^\circ\text{C}$ ，以  $^{31}\text{P}$ -NMR 偵測反應。在 180 分鐘之加熱中，有  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-O}, \text{O}'\text{-CMe}_3)(\text{P}(\text{i-Pr})_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  之存在下，而混合物完全變成氫化鈰種 E、F 及 G 之混合物(第 1 圖)，產率約 55%。此產物之特徵為有 Pd-H 共振，在  $\delta 56.2\text{ppm}$  有磷單訊中(單峰)，而在  $\delta -15.4\text{ppm}$  有寬的質子訊號。

實例 82a 及 82b：吡啶-和乙腈-系引發劑之潛伏能力的比較

在兩支管瓶中加入 80：20 莫耳比之癸基原冰片烯和三甲氧矽原冰片烯混合物 (2 克，8.7 毫莫耳)，及磁力棒。在第 1 支管瓶 (82a) 中，加入  $[\text{Pd}(\text{P-i-Pr}_3)_2(\text{OAc})(\text{MeCN})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (Pd 1206；0.4 毫克， $3.5 \times 10^{-7}$  莫耳)/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液 (100 微米)，而在另一支 (82b) 加入  $[\text{Pd}(\text{P-i-Pr}_3)_2(\text{OAc})(\text{NC}_5\text{H}_5)][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$

(0.4 毫克,  $3.5 \times 10^{-7}$  莫耳)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液 (100 微升)。密封此兩支管瓶, 在室溫 (21°C) 攪拌。70 小時後, 實例 82a 比實例 82b 更黏稠。亦依 10°C/分鐘之速率加熱每支管瓶由室溫至 300°C, 並以 DSC (微差掃描量熱儀) 測定  $\Delta H$ , 起始及尖峰溫度。將其餘的試樣放入 130°C 爐中 1 小時, 並硬化成固體。

| 實例  | 起始溫度 (°C) | $\Delta H$ (焦耳/克) | 尖峰溫度  |
|-----|-----------|-------------------|-------|
| 82a | 68        | 216.8             | 109.8 |
| 82b | 88        | 195.0             | 126.3 |

此項比較例顯示選用合適的路易氏鹼可延長配方的儲存期。

#### 實例 83a 及 83b：吡啶-及乙腈-負載之金屬化前引發劑的潛伏能力比較

在兩支管瓶中, 加入 80:20 莫耳比之癸基原冰片烯和三甲氧矽原冰片烯混合物 (2 克, 8.7 毫莫耳) 及磁力攪棒, 在第一管瓶中加入 [(P-i-Pr<sub>3</sub>)Pd( $\kappa^2$ -P,C-P-i-Pr<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>)(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]

[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] 混合物 (0.4 毫克,  $3.5 \times 10^{-7}$  莫耳)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液 (100 微米), 而在另一支加入 [(P-i-Pr<sub>3</sub>)Pd( $\kappa^2$ -P,C-P-i-Pr<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>CN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] (0.4 毫克,  $3.5 \times 10^{-7}$  莫耳)/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液 (100 微升)。密封此兩支管瓶, 在室溫 (21°C) 攪拌。23 小時後, 實例 83b 試樣比實例 83a 更黏稠。70 小時後,

實例 83b 試樣幾乎不能流動，而實例 83a 可自由流動。依 10℃/分鐘之速率加熱每支管瓶試樣由室溫至 300℃，並以 DSC 測定  $\Delta H$ ，起始及尖峰溫度。將其試樣放入 130℃ 爐中 1 小時，並固化成為固體。

| 實 例 | 起 始 溫 度 (°C) | $\Delta H$ (焦耳/克) | 尖 峰 溫 度 |
|-----|--------------|-------------------|---------|
| 83a | 82           | 226.2             | 139.9   |
| 83b | 38           | 232.5             | 114.3   |

此等比較例顯示選用合適的路易氏鹼可延長配方之儲存期。

以上已說明本發明單成分潛伏觸媒系統之優點(亦即在單體中單成分前引發劑可引起實質上之聚合反應)。此外，亦有說明此種單成分潛伏觸媒系統之製法，以及其可用於本體和溶液聚合。

本發明觸媒系統比傳統的整體聚合用兩部份系統上具相當大的益處，因為不必混合多份(尤其實例 44-47)，且可長期儲放，而不會有明顯的黏度改變(尤其實例 51)。此外，此種單成分之操作者不會有使用前混合兩成分之困擾及錯誤，避免以混合物在混合前可能已過期所造成之浪費。

我們亦發現本發明可獨立之潛伏前引發劑用於溶劑聚合系統中有好處(尤其實例 36-39)。例如此種可獨立之前引發劑可大量生產而降低製造成本，且在使用於引發聚合之前可測定其活性，因此不必使用過量的引發劑以確保所

欲之轉化率，而能降低成本。此外，此種單成分前引發劑可能控制計量的聚合反應。於是此種單成分潛伏前引發劑系統至少可提供前述優點，故頗為有用。

最後，必須瞭解的是本發明之觸媒系統所製之聚合物具有廣泛之應用或使用範圍。非限制範圍之應用包含微電子、光電及光學應用；包含模塑及形成架構及/或器具，其中至少有一部分的架構/器具乃由本發明觸媒所形成之聚合物製備之。

非限制範圍之此等微電子應用有電子膜(亦即多片模組及可撓曲電路)、晶片黏著劑、襯底黏著劑、晶片密封劑、團頂、密封板及晶片保護塗層、嵌入之被動元件、層合黏著劑、電容器介電質、高頻絕緣體/連接器、高電壓絕緣體、高溫電線塗層、導電性黏著劑、可重覆使用之黏著劑、光敏性黏著劑、介電膜、電阻器、電感器、電容器、天線及印刷電路基板。如技藝及文獻中所知，晶片一詞包含

"積體電路或形成積體電路板之半導體小薄片，參閱韋氏學生辭典，10版，1993年(Merrian Webster公司，美國麻州春田)。於是多片模組、晶片密著劑、晶片保護塗層等前述之電子應用乃利用本發明之光學聚合物密封及塗層等之半導體基板或元件及/或積體電路。因此光學塗層或密封劑可用為晶片、積體電路或半導體之包覆或包裝材，而形成光半導體元件之一部分。

非限制範圍之光學應用有光學薄膜、鏡片、波導、光

纖、光敏性光學薄膜、視窗、高折射率薄膜、雷射元件、濾色片、光學黏著劑及光學連接器。其他的光學應用包含採用前述共聚物為塗層、密封劑等，以供各種類型的光感應器，非限制範圍之例子包含電荷耦合件(CCD)影像感應器、互補性金屬氧化物半導體(CMOS)及影像 CMOS(IMOS)。IMOS 可用來密封整列晶片、半導體等。如技藝及文獻中所知，感應器通常具有光學元件，經由光源途徑。傳送光線至轉化器，後者可將光線型態、顏色等傳達成電子訊號，而送至及儲存於處理器或電腦中。其他的最終應用包含照相機之感應器，如網膜及數位器、監視器、望遠鏡感應器、顯微鏡感應器、各種紅外線偵測器、條碼閱讀器、個人數位助理器、影像掃描器、數位視訊會議系統、手機、電子現具等。其他的感應器應用包含各種生物統計器，如虹膜掃描器、視網膜掃描器、指紋掃描器等。

其他光學最終應用包含用光學環烯烴聚合物塗佈或封膠之各種發光二極體(LED)。LED 之例子有可見光 LED、白光 LED、紫外線 LED、雷射光 LED 等。此等 LED 可做為汽車之燈光系統、顯示器之背光源、一般照明系統、燈泡及交通號誌等之替代品。

#### 【圖式簡單說明】

第 1 圖乃依本發明形成各種三異丙膦衍生物(A、B、C、D、E、F、G、H 及 I)之所建議的機構及反應。

第 2、3 及 4 圖乃依本發明實施例之鈹錯合物結構。



## 五、中文發明摘要：

提供鈀化物組成物，包含  $[(R)_3E)_aPd(Q)(LB)_b]_p[WCA]_r$ ，式中  $((R)_3E)$  係元素週期表第 15 族元素之供電子配位體；Q 係陰離子配位體；LB 係路易氏鹼；WCA 係弱配位陰離子；a 係 1、2 或 3；b 係 0、1 或 2，而 a+b 之和為 1、2 或 3；且 p 及 r 乃使分子之電荷為零之整數；及  $[(E(R)_3)(E(R)_2R^*)Pd(LB)]_p[WCA]_r$ ，式中  $E(R)_2R^*$  係元素週期表第 15 族中性供電子配位體；R\* 係連在 Pd 之具陰離子烴基之基，具有對 Pd 中心而言在  $\beta$  位置之氫。本化合物組成物在多環烯烴存在下具有潛伏的聚合活性。

## 六、英文發明摘要：

Palladium compound compositions are provided in accordance with Formulae  $[(R)_3E)_aPd(Q)(LB)_b]_p[WCA]_r$ , where  $((R)_3E)$  is a Group 15 electron donor ligand, Q is an anionic ligand, LB is a Lewis base, WCA is a weakly coordinating anion, a is 1, 2 or 3, b is 0, 1 or 2, the sum of a and b is 1, 2 or 3 and each of p and r is an integer such that the molecular charge is zero, or  $[(E(R)_3)(E(R)_2R^*)Pd(LB)]_p[WCA]_r$  where  $E(R)_2R^*$  represents a Group 15 neutral electron donor ligand and where R\* is an anionic hydrocarbyl containing moiety, bonded to the Pd and having a  $\beta$  hydrogen with respect to the Pd center. Such compound composition exhibits latent polymerization activity in the presence of polycyclic olefins.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種組成物，其包含式 Ia 或 Ib 所示之鈰化合物：



式中  $E(R)_3$  係元素週期表第 15 族中性供電子配位體，其中 E 選自第 15 族元素；諸 R 各自獨立為氫、氘或含陰離子烴基之基； $R^*$  係含連接至 Pd 部分之陰離子烴基，具有對 Pd 而言為  $\beta$  氫；Q 係陰離子配位體，選自羧酸根、硫代羧酸根及雙硫代羧酸根基；LB 係路易氏鹼；WCA 係弱配位陰離子；a 係整數 1、2 或 3；b 係整數 0、1 或 2，而 a+b 之和為 1、2 或 3；p 及 r 乃平衡化合物荷電之適當整數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鈰化合物，其中 E 為磷(P)、砷(As)、銻(Sb)或鉍(Bi)。
3. 如申請專利範圍第 1 項之鈰化合物，其中諸 R 各自獨立為直鏈及分枝( $C_{1-20}$ )烷基、( $C_{3-12}$ )環烷基、( $C_{2-12}$ )烯基、( $C_{3-12}$ )環烯基、( $C_{5-20}$ )多環烷基、( $C_{5-20}$ )多環烯基或( $C_{6-12}$ )芳基。
4. 如申請專利範圍第 3 項之鈰化合物，其中 R 係單配位基、對稱雙配位基、不對稱螯合雙配位基、不對稱橋連基、對稱橋連基或其組合。
5. 如申請專利範圍第 1 項之鈰化合物，其中 E 係磷(P)或砷(As)，而諸 R 係直鏈及分枝( $C_{1-20}$ )烷基、( $C_{3-12}$ )環烷

- 基、 $(C_{2-12})$ 烯基、 $(C_{3-12})$ 環烯基、 $(C_{5-20})$ 多環烷基、 $(C_{5-20})$ 多環烯基或 $(C_{6-12})$ 芳基。
- 6.如申請專利範圍第5項之鈰化合物，其中 $R^*$ 係直鏈及分枝 $(C_{2-20})$ 烷基、 $(C_{3-12})$ 環烷基、 $(C_{2-12})$ 烯基、 $(C_{3-12})$ 環烯基、 $(C_{5-20})$ 多環烷基或 $C_{5-20}$ 多環烯基。
- 7.如申請專利範圍第1項之鈰化合物，其中E選自磷(P)、砷(As)、銻(Sb)及鉍(Bi)；諸R各自獨立為含下列部分之陰離子烴基之，該部分獨立選自直鏈及分枝 $(C_{1-20})$ 烷基、 $(C_{3-12})$ 環烷基、 $(C_{2-12})$ 烯基、 $(C_{3-12})$ 環烯基、 $(C_{5-20})$ 多環烷基、 $(C_{5-20})$ 多環烯基及 $(C_{6-12})$ 芳基；而 $R^*$ 係直鏈及分枝 $(C_{1-20})$ 烷基、 $(C_{3-12})$ 環烷基、 $(C_{2-12})$ 烯基、 $(C_{3-12})$ 環烯基、 $(C_{5-20})$ 多環烷基或 $(C_{5-20})$ 多環烯基。
- 8.如申請專利範圍第1項之鈰化合物，其中中性供電子配位體 $E(R_3)$ 係二第三丁基環己膦、二環己基第三丁膦、三環己膦、三環戊膦、二環己基金剛烷膦、環己基二金剛烷膦、三異丙膦、二第三丁基異丙膦或二異丙基第三丁膦。
- 9.如申請專利範圍第1項之鈰化合物，其中中性供電子配位體 $E(R_3)$ 係三正丙膦、三第三丁膦、二正丁基金剛烷膦、二原冰片膦、第三丁基二苯膦、異丙基二苯膦、二環己苯膦、二第三丁基異丙膦、二異丙基第三丁膦、二第三丁基新戊膦或二環己基新戊膦。
- 10.如申請專利範圍第1項之鈰化合物，其中中性供電子配位體 $E(R_3)$ 係三甲膦、三乙膦、三異丙膦、三正丁膦、三

第二丁膦、三異丁膦、三環丙膦、三環丁膦、三環庚膦、異丙烯二(異丙基)膦、環戊烯二(環丙烯)膦、環己烯二(環己基)膦、三苯膦、三萘膦、三苄膦、苄二苯膦、二正丁基金剛烷膦、丙烯二苯膦、乙烯二苯膦、環己基二苯膦、二第三丁苯膦、二乙苯膦、二甲苯膦、二苯丙膦、乙基二苯膦、三正辛膦、三苄膦、4,8-二甲基-2-磷雙環并[3.3.1]壬烷或2,4,6-三異丙基-1,3-二噁-5-磷環己烷。

11.如申請專利範圍第1項之鈹化合物，其中中性供電子配位體  $E(R_3)$  係三環己肫、三環戊肫、二第三丁基環己肫、二環己基第三丁肫、三異丙肫、二第三丁基異丙肫、或二異丙基第三丁肫。

12.如申請專利範圍第1項之鈹化合物，其中中性供電子配位體  $E(R_3)$  係二環己基金剛烷肫、環己基二金剛烷肫、二正丁基金剛烷肫、二原冰片烷肫、第三丁基二苯肫、異丙基二苯肫、二環己苯肫或二環己基新戊肫。

13.如申請專利範圍第1項之鈹化合物，其中中性供電子配位體  $E(R_3)$  係三甲肫、三乙肫、三正丙肫、三異丙肫、三正丁肫、三第二丁肫、三異丁肫、三第三丁肫、三環丙肫、三環丁肫、三環庚肫、異丙烯二(異丙基)肫、環戊烯二(環丙烯)肫、環己烯二(環己基)肫、三苯肫、三萘肫、三苄肫、苄二苯肫、丙烯二苯肫、乙烯二苯肫、環己基二苯肫、二第三丁苯肫、二乙苯肫、二甲苯肫、二苯丙肫、乙基二苯肫、三正辛肫、三苄肫、二第三丁

基異丙腭、二異丙基第三丁腭、或二第三丁基新戊腭。

14.如申請專利範圍第 1 項之鈹化合物，其中中性供電子配位體  $E(R_3)$  係三環己腭、二第三丁基環己腭、環己基二第三丁腭、三異丙腭、二第三丁基異丙腭或二異丙基第三丁腭。

15.如申請專利範圍第 1 項之鈹化合物，其中中性供電子配位體  $E(R_3)$  係二環己基金剛烷腭、環己基二金剛烷腭、二環己基第三丁腭、二原冰片烷腭、第三丁基二腭、異丙基二苯腭、二環己基苯腭、或二環己基新戊腭。

16.如申請專利範圍第 1 項之鈹化合物，其中中性供電子配位體  $E(R_3)$  係三甲腭、三乙腭、三正丙腭、三異丙腭、三正丁腭、三第二丁腭、三異丁腭、三第三丁腭、三環丙腭、三環丁腭、三環戊腭、三環庚腭、異丙烯二(異丙基)腭、環戊烯二(環戊烯)腭、環己烯二(環己基)腭、三苯腭、三萘腭、三苄腭、苄二苯腭、二正丁基金剛烷腭、二原冰片腭、第三丁基二苯腭、丙烯二苯腭、乙烯二苯腭、環己基二苯腭、二第三丁苯腭、二乙苯腭、二甲苯腭、二苯丙腭、乙基二苯腭、三正辛腭、三苄腭、二第三丁基異丙腭、二異丙基第三丁腭或二第三丁基新戊腭。

17.如申請專利範圍第 1 項之鈹化合物，其中中性供電子配位體  $E(R_3)$  係三環己脒或二異丙基第三丁脒。

18.如申請專利範圍第 1 項之鈹化合物，其中中性供電子配位體  $E(R_3)$  係二環己基金剛烷脒、環己基二金剛烷脒、二環己基第三丁脒、二原冰片烷脒、第三丁基二脒、異

丙基二苯鈹、二環己基苯鈹、二第三丁基異丙鈹、二異丙基第三丁鈹或二環己基新戊鈹。

19.如申請專利範圍第 1 項之鈹化合物，其中中性供電子配位體  $E(R_3)$  係三甲鈹、三乙鈹、三正丙鈹、三異丙鈹、三正丁鈹、三第二丁鈹、三異丁鈹、三第三丁鈹、二第三丁基環己鈹、二環己基第三丁鈹、三環丙鈹、三環丁鈹、三環戊鈹、三環己鈹、三環庚鈹、異丙烯二(異丙基)鈹、環戊烯二(環丙烯)鈹、環己烯二(環己基)鈹、三苯鈹、三萘鈹、三苄鈹、苄二苯鈹、二環己基金剛烷鈹、環己基二金剛烷鈹、二正丁基金剛烷鈹、二原冰片鈹、第三丁基二苯鈹、丙烯二苯鈹、乙烯二苯鈹、環己基二苯鈹、二第三丁基鈹、二乙基鈹、二甲基鈹、二苯基鈹、乙基二苯鈹、三正辛鈹、異丙基二苯鈹、二環己基鈹、三苄鈹、二第三丁基異丙鈹、二異丙基第三丁鈹、二第三丁基新戊鈹、二環己基新戊鈹、參(4-甲氧基)鈹、參(2-甲基)鈹及參(4-氟)鈹。

20.如申請專利範圍第 1 項之鈹化合物，其中 Q 係羧酸根陰離子，如下式所示：



式中諸  $R^1$  各自獨立為氫、直鏈及分枝  $C_{1-20}$  烷基、 $C_{1-20}$  鹵烷基、被取代或未被取代  $C_{3-12}$  環烷基、被取代或未被取代  $C_{2-12}$  烯基、被取代或未被取代  $C_{3-12}$  環烯基、被取代或未被取代  $C_{5-20}$  多環烷基、被取代或未被取代  $C_6$ 。

<sub>14</sub>芳基、及被取代或未被取代 C<sub>7-20</sub>芳烷基。

21.如申請專利範圍第 20 項之鈰化合物，其中 R<sup>1</sup> 係甲基、三氟甲基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、異丁基、新戊基、環己基、原冰片基、金剛烷基、苯基、五氟苯基或苄基。

22.如申請專利範圍第 21 項之鈰化合物，其中 Q 係 CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 或 Me<sub>3</sub>CCO<sub>2</sub><sup>-</sup>。

23.如申請專利範圍第 21 項之鈰化合物，其中 Q 係 CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>或 C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>。

24.如申請專利範圍第 21 項之鈰化合物，其中 Q 係 CH<sub>3</sub>C(S)O<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>C(S)<sub>2</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>C(S)O<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>C(S)<sub>2</sub><sup>-</sup>、Me<sub>3</sub>CC(S)O<sup>-</sup>、Me<sub>3</sub>CC(S)<sub>2</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(S)O<sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(S)<sub>2</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>(S)O<sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub><sup>-</sup>、C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>C(S)O<sup>-</sup>、或 C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>C(S)<sub>2</sub><sup>-</sup>。

25.如申請專利範圍第 5 或 6 項之鈰化合物，其中 Q 係下式所示之羧酸根陰離子：



式中諸 R<sup>1</sup> 各自獨立為氫、直鏈及分枝 C<sub>1-20</sub> 烷基、C<sub>1-20</sub> 鹵烷基、被取代或未被取代 C<sub>3-12</sub> 環烷基、被取代或未被取代 C<sub>2-12</sub> 烯基、被取代或未被取代 C<sub>3-12</sub> 環烯基、被取代或未被取代 C<sub>5-20</sub> 多環烷基、被取代或未被取代 C<sub>6-14</sub> 芳基、及被取代或未被取代 C<sub>7-20</sub> 芳烷基。

26.如申請專利範圍第 25 項之鈰化合物，其中 R<sup>1</sup> 係甲基、三氟甲基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、異丁基、

新戊基、環己基、原冰片基、金剛烷基、苯基、五氟苯基或苄基。

27.如申請專利範圍第 26 項之鈹化合物，其中 Q 係  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  或  $\text{Me}_3\text{CCO}_2^-$ 。

28.如申請專利範圍第 27 項之鈹化合物，其中 Q 係  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2^-$  或  $\text{C}_6\text{F}_5\text{CO}_2^-$ 。

29.如申請專利範圍第 26 項之鈹化合物，其中 Q 係  $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{O}^-$ 、 $(\text{CH}_3\text{C}(\text{S}))_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(\text{S})\text{O}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{C}(\text{S})_2^-$ 、 $\text{Me}_3\text{CC}(\text{S})\text{O}^-$ 、 $\text{Me}_3\text{CC}(\text{S})_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{S})\text{O}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{S})_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{S})\text{O}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{S})_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{S})\text{O}^-$  或  $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}(\text{S})_2^-$ 。

30.如申請專利範圍第 1 項之鈹化合物，其中路易氏鹼係水、二甲醚、二乙醚、四氫呋喃、二噁烷、丙酮、二苯基酮、乙醯苯、甲醇、異丙醇、苯腈、金剛烷腈、第三丁腈、第三丁基異腈、二甲苯異腈、二甲基胺吡啶、4-二甲胺吡啶、四甲基吡啶、4-甲基吡啶、四甲基吡啶、亞磷酸三異丙酯、亞磷酸三苯酯或氧化三苯膦。

31.如申請專利範圍第 1 項之鈹化合物，其中路易氏鹼係乙腈、吡啶、2,6-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶或吡啶。

32.如申請專利範圍第 1 項之鈹化合物，其中路易氏鹼係二噁烷、丙酮、二苯基酮、乙醯苯、甲醇、異丙醇、三乙胺、二甲苯胺、N-新戊叉甲胺、1,1-二甲基-N-新戊叉乙胺、N-甲基三甲基乙醯胺、N-甲基-環己羧醯胺、二甲胺吡啶、四甲基吡啶、及亞磷酸三苯酯。

33.如申請專利範圍第 1 項之鈹化合物，其中弱配位陰離子



為硼酸根、鋁酸根或三氟甲磺醯亞胺(triflimide)陰離子。

34.如申請專利範圍第 33 項之鈮化合物，其中弱配位陰離子係下式所示之硼酸根或鋁酸根陰離子：



式中 M 係硼或鋁，而  $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  及  $R^{13}$  各自獨立，係氟、直鏈及分枝  $C_{1-10}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-10}$  烷氧基、直鏈及分枝  $C_{3-5}$  鹵烯基、直鏈及分枝  $C_{3-12}$  三烷矽氧基、 $C_{18-36}$  三芳矽氧基，被取代及未被取代  $C_{6-30}$  芳基，及被取代及未被取代  $C_{6-30}$  芳氧基，其中  $R^{10}$  至  $R^{13}$  不可同時為烷氧基或芳氧基，且  $R^{10}$  至  $R^{13}$  為被取代之芳基或芳氧基時，其可被單取代或多取代，其諸取代基各自獨立，係直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  鹵烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷氧基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  鹵烷氧基、直鏈及分枝  $C_{1-12}$  三烷矽烷基、 $C_{6-18}$  三芳矽烷基、氯、溴、碘及氟；而  $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$  及  $R^{17}$  各自獨立，係直鏈及分枝  $C_{1-10}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-10}$  鹵烷基、 $C_{2-10}$  鹵烯基、被取代及未被取代  $C_{6-30}$  芳基、被取代及未被取代  $C_{7-30}$  芳烷基，其但書為至少有三個  $R^{14}$  至  $R^{17}$  為具鹵原子之取代基，而若  $R^{14}$  至  $R^{17}$  為被取代之芳基或芳氧基時，此等基可被單取代或多取代，其中取代基為直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  鹵烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷氧基、直鏈及分枝  $C_{1-10}$  鹵烷氧基、氯、溴及氟，且其中  $OR^{14}$  及  $OR^{15}$  可一起形成  $-O-R^{18}-O-$  螯合取代基，氧原子和 M 連接，而  $R^{18}$  係兩價基，如被取代及未被取代

$C_{6-30}$  芳基、被取代及未被取代  $C_{7-30}$  芳烷基。

35. 如申請專利範圍第 34 項之弱配位陰離子 (WCA)，其中 M 係硼，而此 WCA 乃肆(五氟苯)硼酸或肆(3,5-雙(三氟甲基)苯)硼酸根陰離子。

36. 如申請專利範圍第 34 項之弱配位陰離子 (WCA)，其中 M 係硼，而此等 WCA 係肆(2,3,4,5-四氟苯)硼酸根、肆(3,4,5,6-四氟苯)硼酸根、肆(1,2,2-三氟乙烯)硼酸根、肆(4-三-異丙矽四氟苯)硼酸根、肆(4-二甲基第三丁矽烷基四氟苯)硼酸根、肆[3,5-雙(1-甲氧-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基)苯]硼酸根、肆[3-(1-甲氧-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基)-5-(三氟甲基)苯]硼酸、或肆[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯]硼酸根陰離子。

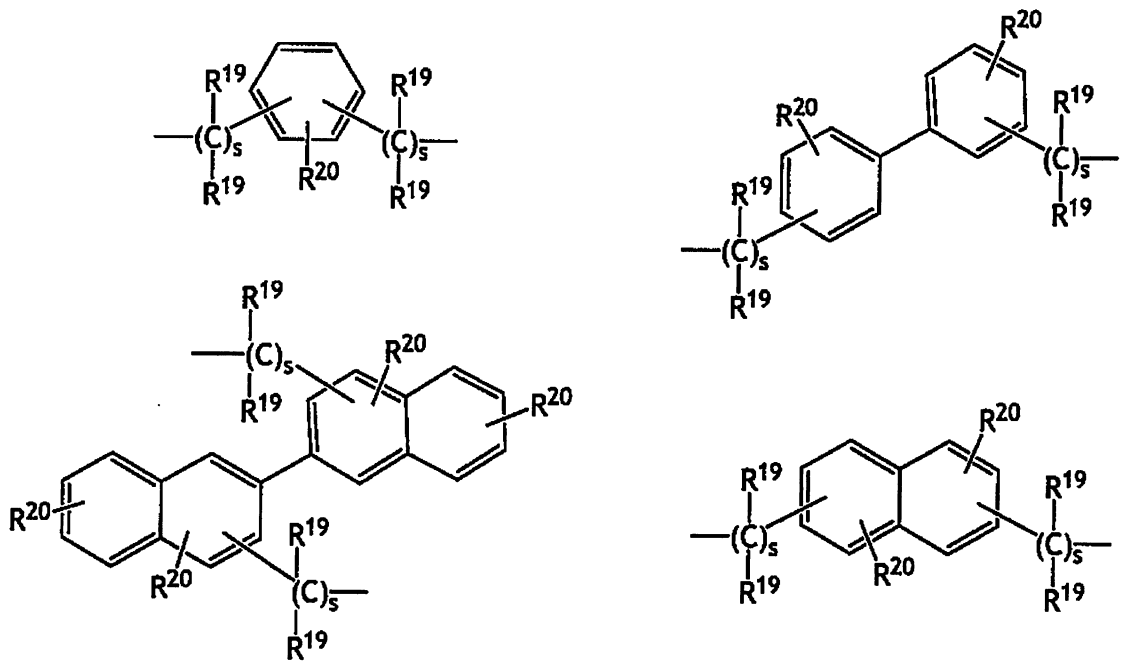
37. 如申請專利範圍第 34 項之弱配位陰離子 (WCA)，其中 M 係硼，而此等 WCA 係肆(2-氟苯硼酸根)、肆(3-氟苯)硼酸根、肆(4-氟苯)硼酸根、肆(3,5-二氟苯)硼酸根、肆(3,4,5-三氟苯)硼酸根、甲基參(全氟苯)硼酸根、乙基參(全氟苯)硼酸根、苯參(全氟苯)硼酸根、(三苯矽氧)參(五氟苯)硼酸根、(辛氧)參(五氟苯)硼酸根、肆[3,5-雙[1-甲氧-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]苯]硼酸根、肆[3-[1-甲氧-2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯]硼酸根、或肆[3-[2,2,2-三氟-1-(2,2,2-三氟乙氧)-1-(三氟甲基)乙基]-5-(三氟甲基)苯]硼酸根陰離子。

38. 如申請專利範圍第 34 項之弱配位陰離子 (WCA)，其中 M 係鋁，而此等 WCA 係肆(五氟苯)或鋁酸根或肆(3,5-雙

(三氟甲基)苯)鋁酸根陰離子。

39.如申請專利範圍第 34 項之弱配位陰離子(WCA)，其中 M 係鋁，而此等 WCA 係參(五氟聯苯)氟鋁酸根、(辛氧)參(五氟苯)鋁酸根或甲基參(五氟苯)鋁酸根陰離子。

40.如申請專利範圍第 34 項之弱配位陰離子(WCA)，其中  $R^{18}$  兩價基之結構式如下：



式中諸  $R^{19}$  各自獨立為氫、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  鹵烷基、氯、溴及氟； $R^{20}$  係單取代基，或高至四次，視每個苯環上可用之環碳原子價位而定，各自獨立為氫、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  鹵烷基、直鏈及分枝  $C_{1-5}$  烷氧基、直鏈及分枝  $C_{1-10}$  鹵烷氧基、氯、溴及氟；諸 s 各自獨立為 1 至 6 之整數。

41.如申請專利範圍第 40 項之弱配位陰離子(WCA)，其中 s 係 0； $-O-R^{18}-O-$  包含 2,3,4,5-四氟苯二醇撐( $-OC_6F_4O-$ )、2,3,4,5-四氯苯二醇撐( $-OC_6Cl_4O-$ )、2,3,4,5-四溴苯二

醇撐 (-OC<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>O-) 及 雙 (1,1'-聯四氟苯-2,2-二醇撐)。

42. 如申請專利範圍第 33 項之鈰化合物，其中弱配位陰離子係雙 (三氟甲磺醯) 亞胺、雙 (全氟丁磺醯) 亞胺 ([N(S(O)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>)、雙 (五氟乙磺醯) 亞胺 ([N(S(O)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>)、或 1,1,2,2,2-五氟乙烷-N-[(三氟甲基)磺醯]磺醯胺 ([N(S(O)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)(S)O]<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)]<sup>-</sup>。

43. 如申請專利範圍第 1 項之鈰化合物，其中弱配位陰離子係參 (三氟甲磺醯) 甲烷陰離子 ([C(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>)。

44. 如申請專利範圍第 1 項之鈰化合物，其中 [(E(R)<sub>3</sub>)<sub>a</sub>Pd(Q)(LB)<sub>b</sub>]<sub>p</sub>[WCA] 係 [Pd(OAc)(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(OAc)(P(Cy)<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(OAc)(P(*i*-Pr)(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(OAc)<sub>2</sub>(P(*i*-Pr)<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(OAc)(P(*i*-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(O<sub>2</sub>C-*t*-Bu)(P(Cy)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(O<sub>2</sub>C-*t*-Bu)(P(Cy)<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(O<sub>2</sub>C-*t*-Bu)<sub>2</sub>(P(*i*-Pr)<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), [Pd(O<sub>2</sub>C-*t*-Bu)(P(*i*-Pr)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>o</sup>。

45. 如申請專利範圍第 1 項之鈰化合物，其中 [(E(R)<sub>3</sub>)<sub>a</sub>Pd(Q)(LB)<sub>b</sub>]<sub>p</sub> 係 [Pd(OAc)(P(Cp)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(OAc)(P(*i*-Pr)<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(O<sub>2</sub>C-*t*-Bu)(P(Cp)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(O<sub>2</sub>C-*t*-Bu)<sub>2</sub>(P(*i*-Pr)(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], [Pd(O<sub>2</sub>C-*t*-Bu)(P(*i*-Pr)<sub>2</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeCN)][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], *cis*-[Pd(P(*i*-Pr)<sub>3</sub>)(κ<sup>2</sup>-P,C-P(*i*-Pr)<sub>2</sub>(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>))][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], *cis*-[Pd(P(*i*-Pr)<sub>3</sub>)(κ<sup>2</sup>-P,C-P(*i*-Pr)<sub>2</sub>(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(2,6-Me<sub>2</sub>py))][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], and *cis*-[Pd(P(*i*-Pr)<sub>3</sub>)(κ<sup>2</sup>-P,C-P(*i*-Pr)<sub>2</sub>(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)(2,6-Me<sub>2</sub>pyz))][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>o</sup>。

46. 如申請專利範圍第 1 項之鈰化合物，其中 [(E(R)<sub>3</sub>)<sub>a</sub>Pd(Q)(LB)<sub>b</sub>]<sub>p</sub> 係

$[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2C-t-Bu)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CC_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CC_6F_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CCF_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]$ ,  $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]$ ,  $[(P(Cy)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CPh)][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[(P(Cy-d_{11})_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-OAc)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(i-Pr)_3)_2(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(i-Pr)_3)_2(\kappa^2-O,O'-O_2C-t-Bu)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CCF_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CC_6F_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CC_6H_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CC_6H_4-p-(CF_3))][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(\kappa^2-O,O'-O_2CC_6H_4-p-(OMe))][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[Pd(P(Cy)_2(CMe_3))_2(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(Cy)(CMe_3)_2)_2(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(i-Pr)_2(CMe_3))_2(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(i-Pr)(CMe_3)_2)_2(\kappa^2-O,O'-O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(\kappa^2-O,O'-OAc)(As(Cy)_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(\kappa^2-O,O'-OAc)(As(i-Pr)_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(As(i-Pr)_3)_2(O_2CCH_3)(NCCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(As(Cy)_3)_2(O_2CCH_3)(NCCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[(P(Cy-d_{11})_3)_2Pd(NCMe)(O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy-d_1)_3)_2Pd(NCMe)(O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $Pd(O_2CCH_3)(P(Cy)_3)_2(MeCN)[B(C_6F_5)_4]$ ,  $Pd(O_2CCH_3)(P(i-Pr)_3)_2(MeCN)[B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(O_2CCH_3)(P(i-Pr)_3)_2(MeCN)][B(C_6H_3-3,5-(CF_3)_2)_4]$ ,  
 $[Pd(O_2CCH_3)(P(Cy)_3)_2(MeCN)][Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]$ ,  $[Pd(O_2CCH_3)(P(i-Pr)_3)_2(MeCN)][Al(OC(CF_3)_2C_6H_4CH_3)_4]$ ,  $[Pd(O_2C-t-Bu)(P(Cy)_3)_2(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(O_2CPh)(P(Cy)_3)_2(NCMe)][B(C_6F_5)_4]$ ,  
 $[Pd(O_2CCF_3)(P(Cy)_3)_2(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(OAc)(P(Cy)_3)_2(NC_5H_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(O_2CCH_3)(NC_5H_5)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(P(Cy-d_1)_3)_2Pd(NCMe)(O_2CCH_3)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(Cy)_3)_2(O_2CCH_3)(4-Me_2NC_5H_4N)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $Pd(P(Cy)_3)_2(O_2CCH_3)(CNC_6H_3Me_2-2,6)][B(C_6F_5)_4]$ ,  
*trans*- $[(P(i-Pr)_3)_2Pd(O_2CCH_3)(CNC_6H_3Me_2-2,6)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[(PCy_2-tert-butyl)_2Pd(O_2CCH_3)(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(P(i-Pr)_2(CMe_3))_2(O_2CCH_3)(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Pd(PCy_2-tert-butyl)_2(O_2CCH_3)(MeCN)][B(C_6F_5)_4]$ . *cis*- $[Pd(P(i-Pr)_3)(\kappa^2-P,C-P(i-Pr)_2(C(CH_3)_2)(NC_5H_5))][B(C_6F_5)_4]$ , *cis*- $[Pd(P(i-Pr)_3)(\kappa^2-P,C-P(i-Pr)_2(C(CH_3)_2)(2,6-Me_2py))][B(C_6F_5)_4]$ , *cis*- $[Pd(P(i-Pr)_3)(\kappa^2-P,C-P(i-Pr)_2(C(CH_3)_2)(2,6-$

$\text{Me}_2\text{pyz}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $\text{cis-}[\text{Pd}(\text{P}(\text{-i-Pr})_3)(\kappa^2\text{-P,C-P}(\text{-i-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2)))(4\text{-t-BuC}_5\text{H}_4\text{N})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-P,C-PCy}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}))](\text{乙腈})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  $[\text{Pd}(\text{P}(\text{Cy})_3)(\kappa^2\text{-P,C-PCy}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}))](\text{吡啶})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 及  $[\text{Pd}(\text{P}(\text{Cy})_3)(\kappa^2\text{-P,C-PCy}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}))](\text{吡啶})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 。

47. 如申請專利範圍第 1 項之鈀化合物，其中

$[(\text{E}(\text{R})_3)(\text{E}(\text{R})_2\text{R}^*)\text{Pd}(\text{LB}))_p[\text{WCA}]_r$  係  
 $[\text{Pd}(\text{P}(\text{-i-Pr})_3)(\kappa^2\text{-P,C-P}(\text{-i-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2))](\text{乙腈})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  
 $[\text{Pd}(\text{P}(\text{-i-Pr})_3)(\kappa^2\text{-P,C-P}(\text{-i-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2))](\text{吡啶})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  
 $[\text{Pd}(\text{P}(\text{-i-Pr})_3)(\kappa^2\text{-P,C-P}(\text{-i-Pr})_2(\text{C}(\text{CH}_3)_2))](\text{吡啶})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 。

48. 如申請專利範圍第 1 項之鈀化合物，其中

$[(\text{E}(\text{R})_3)(\text{E}(\text{R})_2\text{R}^*)\text{Pd}(\text{LB}))_p[\text{WCA}]_r$  係  
 $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-P,C-PCy}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}))](\text{乙腈})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,  
 $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-P,C-PCy}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}))](\text{吡啶})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ , 或  
 $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-P,C-PCy}_2(\text{C}_6\text{H}_{10}))](\text{吡啶})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 。

49. 如申請專利範圍第 1 項之鈀化合物，其中

$[(\text{E}(\text{R})_3)(\text{E}(\text{R})_2\text{R}^*)\text{Pd}(\text{LB}))_p[\text{WCA}]_r$  經氘化，且係  
 $[\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_3\text{D}_7)_3)(\kappa^2\text{-P,C-P}(\text{i-C}_3\text{D}_7)_2(\text{C}(\text{CD}_3)_2))](\text{乙腈})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  或  
 $[\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{D}_{11})_3)(\kappa^2\text{-P,C-P}(\text{C}_6\text{D}_{11})_2(\text{C}_6\text{D}_{10}))](\text{乙腈})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 。

50. 一種形成鈀前引發劑錯合物之方法，包含提供下式鈀錯合物



(式中 E 係元素週期表第 15 族元素；諸 R 各自獨立為氫、氘或具陰離子烴基之基；Q 係陰離子配位體；a 係 1、2 或 3，而 b 係 1 或 2)；在第一種溫度下使此鈀錯合物和弱配位陰離子(WCA)鹽混合反應第一段時間。

- 51.如申請專利範圍第 50 項之方法，其中 E 係磷、砷、銻或鉍，而 Q 係羧酸根、硫化羧酸根或二硫代羧酸根等陰離子。
- 52.如申請專利範圍第 51 項之方法，其中 E 係磷，而 Q 係羧酸根陰離子。
- 53.如申請專利範圍第 50 項之方法，其中具陰離子烴基之基係直鏈及分枝 (C<sub>1-20</sub>) 烷基、(C<sub>3-12</sub>) 環烷基、(C<sub>2-12</sub>) 烯基、(C<sub>3-12</sub>) 環烯基、(C<sub>5-20</sub>) 多環烷基、(C<sub>5-20</sub>) 多環烯基或 (C<sub>6-12</sub>) 芳基。
- 54.如申請專利範圍第 53 項之製法，其中具陰離子烴基之基係異丙基或環己基。
- 55.如申請專利範圍第 50 項之製法，其中 E 係磷、Q 係羧酸根陰離子，而諸 R 係環己基。
- 56.一種形成鈰前引發劑錯合物之方法，包含提供下式之鈰錯合物：



(式中 E 係元素週期表第 15 族元素，諸 R 各自獨立為氫、氘或具陰離子烴基之基，Q 係陰離子配位體，a 係 1 或 2)；先使此鈰錯合物和芳族磺酸在第一種溫度下使反應第一段時間，以磺酸置換一個 Q；其次使所得鈰錯合物和弱配位陰離子(WCA)鹽在第二種溫度下反應第二段時間。

- 57.如申請專利範圍第 56 項之方法，其中 E 係磷、砷、銻或鉍，而 Q 係羧酸根、硫化羧酸根或二硫代羧酸根陰離子。
- 58.如申請專利範圍第 57 項之方法，其中 E 係磷，而 Q 係

羧酸根陰離子。

59.如申請專利範圍第 56 項之方法，其中具陰離子烴基之係直鏈及分枝(C<sub>1-20</sub>)烷基、(C<sub>3-12</sub>)環烷基、(C<sub>2-12</sub>)烯基、(C<sub>3-12</sub>)環烯基、(C<sub>5-20</sub>)多環烷基、(C<sub>5-20</sub>)多環烯基或(C<sub>6-12</sub>)芳基。

60.如申請專利範圍第 59 項之方法，其中具陰離子烴基之基係異丙基或環己基。

61.如申請專利範圍第 60 項之方法，其中 E 係磷、Q 係羧酸根陰離子，而諸 R 係環己基。

62.一種原冰片烯型單體之溶液聚合法，包含：

提供第一溶液，第一溶液含有溶於第一種液體載劑材料之單成分鈀錯合物[(E(R)<sub>3</sub>)<sub>a</sub>Pd(Q)(LB)<sub>b</sub>]<sub>p</sub>[WCA]<sub>r</sub>或[(E(R)<sub>3</sub>)(E(R)<sub>2</sub>R\*)Pd(LB)]<sub>p</sub>[WCA]<sub>r</sub>；

提供第二溶液，第二溶液含有溶於第二種液體載劑材料之一或多種原冰片烯型單體；

在反應器中合併第一及第二液體載劑材料，並於反應器中加熱合併之液體載劑材料至第一種溫度經第一段時間，該第一種溫度足夠引起在鈀錯合物存在下之一或多種單體聚合反應；及

經一段時間後，分離聚合產物。

63.一種原冰片烯型單體之整體聚合法，包含

提供一種溶液，係在液體載劑材料中溶解單成分鈀錯合物

[(E(R)<sub>3</sub>)<sub>a</sub>Pd(Q)(LB)<sub>b</sub>]<sub>p</sub>[WCA]<sub>r</sub>或[(E(R)<sub>3</sub>)(E(R)<sub>2</sub>R\*)Pd(LB)]<sub>p</sub>[WCA]<sub>r</sub>；

提供一或多種原冰片烯型單體；

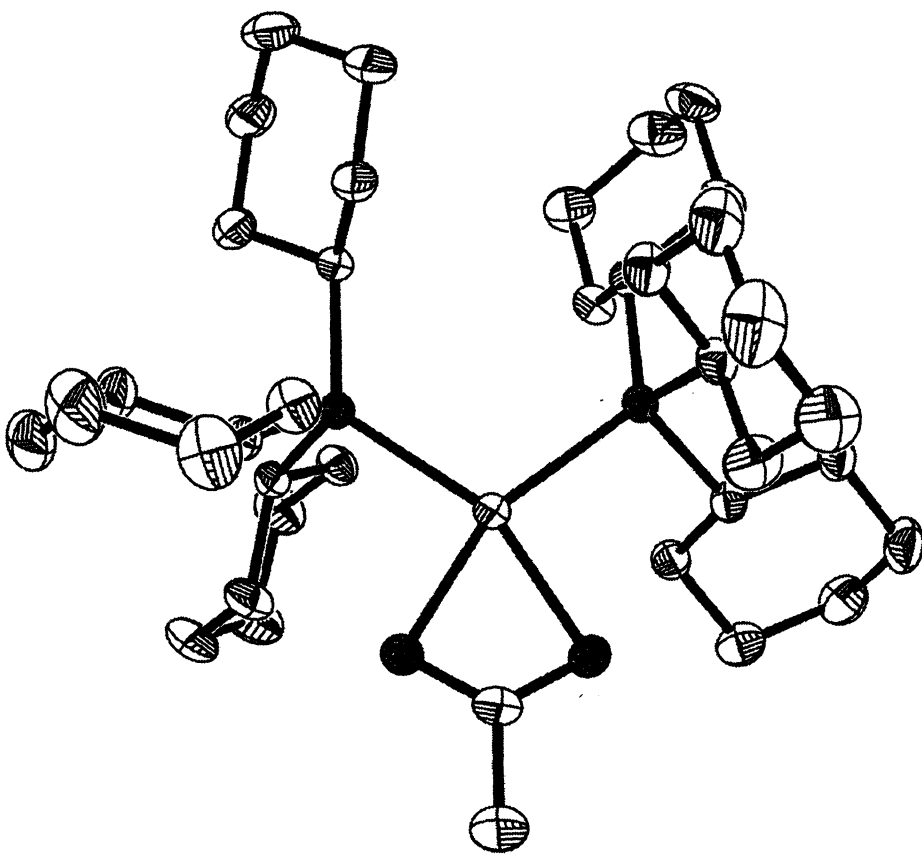


在單體中加入溶液而形成可聚合混合物；及

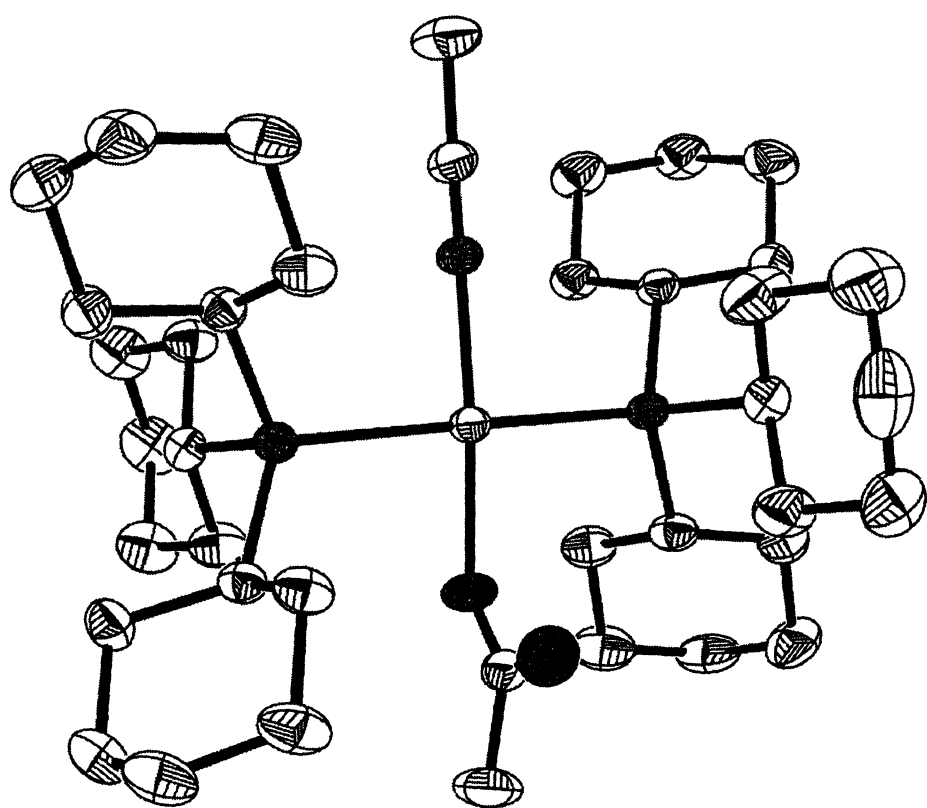
加熱混合物至第一種溫度經第一段時間，該第一種溫度乃在鈮錯合物存在下足夠引發一或多種單體進行聚合反應。

64.如申請專利範圍第 1 項之鈮化合物，其中 E 係磷(P)或砷(As)。

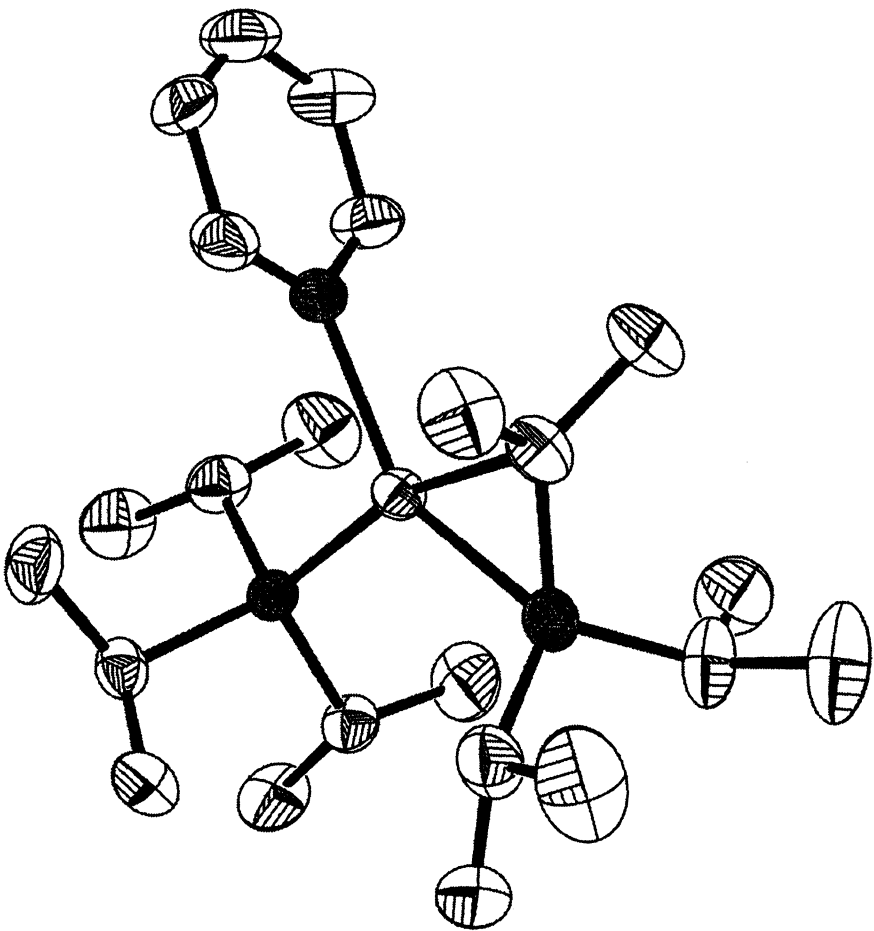




第 2 圖  
2/4



第 3 圖  
3/4



第 4 圖  
4/4

**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：**

無