

公告本  
發明專利說明書

02-9-13

中文說明書替換本(102年9月)

(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：096145458

※ 申請日期：96.11.29

※IPC 分類：C07F 9/50, 15/00, 17/02,  
C07C 67/31 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

新穎羰基化反應配位子及其於烯系不飽和化合物羰基化中之用途

NOVEL CARBONYLATION LIGANDS AND THEIR USE IN THE  
CARBONYLATION OF ETHYLENICALLY UNSATURATED  
COMPOUNDS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

英商盧希特國際公司

LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED

代表人：(中文/英文)

大衛 派翠克 瓦西

WALSH, DAVID PATRICK

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國漢普夏郡南安普頓市皇后大道15-17號

QUEENS GATE, 15-17 QUEENS TERRACE, SOUTHAMPTON,  
HAMPSHIRE, SO14 3BP, UNITED KINGDOM

國籍：(中文/英文)

英國 U.K.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 葛瑞漢 雷納德 伊斯森  
EASTHAM, GRAHAM RONALD
2. 伊恩 巴特  
BUTLER, IAN

國 籍：(中文/英文)

1. 英國 U.K.
2. 英國 U.K.

#### 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. 英國；2006年12月02日；0624114.5

2. 英國；2006年12月21日；0625689.5

3. 英國；2007年08月24日；0716530.1

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

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】

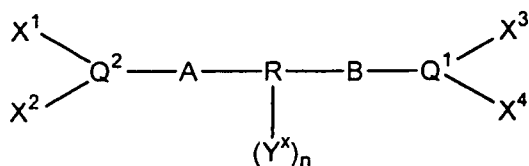
不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明描述通式(I)之新穎二合配位子。

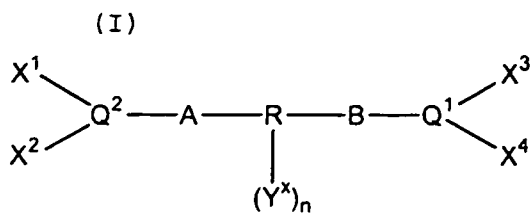
(I)



R表示烴基芳族結構。該芳族結構上之取代基Y<sup>x</sup>除氫以外之原子總計有 $x=1-n \sum tY^x$ 個，使得 $x=1-n \sum tY^x \geq 4$ ，其中n為取代基Y<sup>x</sup>的總數，且tY<sup>x</sup>表示特定取代基Y<sup>x</sup>上除氫以外之原子的總數。基團X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>及X<sup>4</sup>經由各別原子Q<sup>1</sup>或Q<sup>2</sup>之三級碳原子接合至Q<sup>1</sup>或Q<sup>2</sup>；且Q<sup>1</sup>及Q<sup>2</sup>各自獨立地表示磷、砷或銻。本發明亦描述一種觸媒系統及一種使用該觸媒系統使烯系不飽和化合物羰基化之方法。

## 六、英文發明摘要：

Novel bidentate ligands of general formula (I) are described.



R represents a hydrocarbyl aromatic structure. The substituent(s)  $\text{Y}^x$  on the aromatic structure has a total  $\sum_{x=1}^n t\text{Y}^x$  of atoms other than hydrogen such that  $\sum_{x=1}^n t\text{Y}^x \geq 4$ , where n is the total number of substituent(s)  $\text{Y}^x$  and  $t\text{Y}^x$  represents the total number of atoms other than hydrogen on a particular substituent  $\text{Y}^x$ . The groups  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  and  $\text{X}^4$  are joined to  $\text{Q}^1$  or  $\text{Q}^2$  via tertiary carbon atoms to the respective atom  $\text{Q}^1$  or  $\text{Q}^2$ ; and  $\text{Q}^1$  and  $\text{Q}^2$  each independently represent phosphorus, arsenic or antimony. A catalyst system and a process for the carbonylation of ethylenically unsaturated compounds utilising the catalyst system is also described.

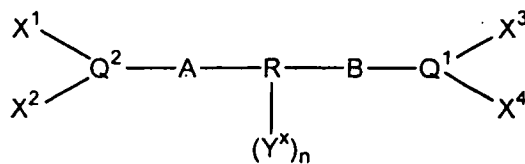
## 七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

## 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(I)



## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於新穎二合配位子、併入該等配位子之新穎觸媒系統及其於烯系不飽和化合物羰基化中之用途。

### 【先前技術】

在醇或水及包含例如鈮之第6族、第8族、第9族或第10族金屬及例如烷基磷、環烷基磷、芳基磷、吡啶基磷或二合磷之磷配位子的觸媒系統存在下使用一氧化碳將烯系不飽和化合物羰基化已描述於許多歐洲專利及專利申請案中，例如 EP-A-0055875、EP-A-04489472、EP-A-0106379、EP-A-0235864、EP-A-0274795、EP-A-0499329、EP-A-0386833、EP-A-0441447、EP-A-0489472、EP-A-0282142、EP-A-0227160、EP-A-0495547及EP-A-0495548。EP-A-0227160、EP-A-0495547及EP-A-0495548尤其揭示二合磷配位子提供使得高反應速率能夠實現之觸媒系統。磷原子之間的C3烷基橋與磷上之第三丁基取代基一起例示於EP 0495548中。

WO 96/19434隨後揭示具有芳基橋之二合磷化合物之特定群組可提供幾乎不要求補給之顯著穩定觸媒；該等二合觸媒之使用引起顯著高於彼等先前揭示者之反應速率；且在高轉化率下幾乎不產生雜質。

WO 01/68583揭示當用於高碳烯且在外部添加之非質子性溶劑存在下時與WO 96/19434相同之方法的速率。

WO 98/42717揭示一種對EP 0495548中使用之二合磷的

改質，其中將1或2個磷原子併入視情況經取代之2-磷雜-三環[3.3.1.1{3,7}]癸基或其一或多個碳原子經雜原子(第"2-PA"族)置換之衍生物。實例包括眾多乙烯、丙烯及某些高碳末端及內部烯烴之烷氧基羰基化。

WO 03/070370將WO 98/42717之教示擴展至具有WO 96/19434中所揭示類型的1,2-經取代之芳基橋之二合磷。所揭示之適當烯烴受質包括數種具有各種取代基之類型。

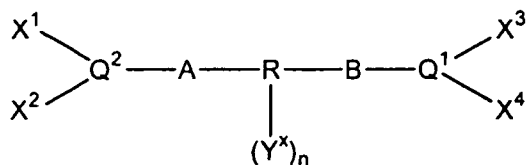
WO 04/103948描述兩種上述類型之配位子橋均適用於丁二烯羰基化且WO 05/082830描述在各別磷原子上之三級碳原子取代基不同時的WO 04/103948之選擇。

現已發現藉由進一步取代WO 96/19434、WO 01/68583及WO 03/070370中所述之類型的芳基橋之芳族結構，可獲得更穩定觸媒且由此獲得更高轉換數(TON)。

### 【發明內容】

根據本發明之第一態樣，提供一種通式(I)之新穎二合配位子：

(I)



其中：

A及B各自獨立地表示低碳伸烷基鍵聯基團；

R表示具有至少一個芳環之烴基芳族結構，其各自經由該至少一個芳環之可用相鄰環原子上的各該鍵聯基團鍵聯



$Q^1$ 及 $Q^2$ ，且該芳族結構上一或多個其他芳族環原子經一或多個取代基 $Y^x$ 取代；

其中該芳族結構上之該或該等取代基 $Y^x$ 除氫以外之原子總計有 $x=1 \cdot n \sum tY^x$ 個，使得 $x=1 \cdot n \sum tY^x \geq 4$ ，其中 $n$ 為取代基 $Y^x$ 的總數，且 $tY^x$ 表示特定取代基 $Y^x$ 上除氫以外之原子的總數；

基團 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及 $X^4$ 獨立地表示至多30個原子且具有至少一個三級碳原子的單價基團，或 $X^1$ 及 $X^2$ 及/或 $X^3$ 及 $X^4$ 一起形成至多40個原子且具有至少兩個三級碳原子之二價基團，其中該單價基團或該二價基團之各者分別經由該至少一個或至少兩個三級碳原子接合至各該原子 $Q^1$ 或 $Q^2$ ；且 $Q^1$ 及 $Q^2$ 各自獨立地表示磷、砷或銻。

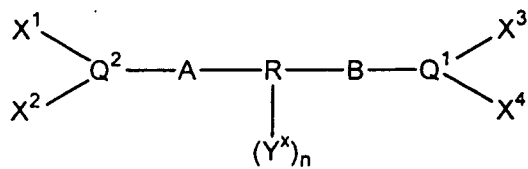
已發現上述新穎二合配位子在羰基化反應中意外地具有改良之穩定性。通常，羰基化反應、尤其羥基-或烷氧基-羰基化之轉換數(TON)(金屬之莫耳數/產物之莫耳數)接近或大於在相同條件下反應之1,3-雙(二第三丁基膦基)丙烷的轉換數，更佳大於在相同條件下反應之1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)苯的轉換數。較佳地，該等條件為連續反應之條件，但批次反應亦將受益。

因此，根據本發明之第二態樣，提供一種使烯系不飽和化合物羰基化之方法，其包含使該化合物與一氧化碳在羥基源及觸媒系統源存在下反應，該觸媒系統可藉由組合以下各物獲得：

(a)第8族、第9族或第10族之金屬或其化合物；及

(b) 通式(I)之二合配位子：

(I)



其中：

A及B各自獨立地表示低碳伸烷基鍵聯基團；

R表示具有至少一個芳環之烴基芳族結構，其各自經由該至少一個芳環之可用相鄰環原子上的各該鍵聯基團鍵聯 $Q^1$ 及 $Q^2$ ，該芳族結構上一或多個其他芳族環原子經一或多個取代基 $Y^x$ 取代；

其中該芳族結構上之該或該等取代基 $Y^x$ 除氫以外之原子總計有 $^{x=1..n} \sum tY^x$ 個，使得 $^{x=1..n} \sum tY^x \geq 4$ ，其中n為取代基 $Y^x$ 的總數，且 $tY^x$ 表示特定取代基 $Y^x$ 上除氫以外之原子的總數；

基團 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及 $X^4$ 獨立地表示至多30個原子且具有至少一個三級碳原子的單價基團，或 $X^1$ 及 $X^2$ 及/或 $X^3$ 及 $X^4$ 一起形成至多40個原子且具有至少兩個三級碳原子之二價基團，其中該單價基團或該二價基團之各者分別經由該至少一個或該至少兩個三級碳原子接合至各該原子 $Q^1$ 或 $Q^2$ ；且

$Q^1$ 及 $Q^2$ 各自獨立地表示磷、砷或銻；

及視情況選用之陰離子源。

通常，當存在一個以上取代基時，在下文中 $Y^x$ 亦簡稱為Y，任何兩個可位於芳族結構之相同或不同芳族環原子

上。較佳地，芳族結構上存在 $\leq 10$ 個Y基團，亦即n為1至10，更佳存在1-6個Y基團，最佳1-4個Y基團且尤其在芳族結構上存在1、2或3個取代基Y基團。經取代之環芳族原子可為碳或雜原子，但較佳為碳。

較佳地， $\sum_{x=1}^n Y^x$ 介於4-100、更佳4-60、最佳4-20、尤其4-12之間。

較佳地，當存在一個取代基Y時，Y表示空間位阻至少如苯基般之基團，且當存在兩個或兩個以上取代基Y時，其空間位阻各自如苯基般及/或組合以形成空間位阻比苯基大之基團。

無論在下文中描述之基團 $R^1$ - $R^{12}$ 之環境中或在取代基Y之環境中，本文中空間位阻意謂如熟習此項技術者易於理解之術語，但為避免任何疑問，可認為術語空間阻礙比苯基大意謂當 $PH_2Y$ (表示基團Y)根據下文之條件八倍過量與 $Ni(O)(CO)_4$ 反應時具有比 $PH_2Ph$ 低之取代程度(DS)。相似地，可認為空間阻礙比第三丁基大之引用係指與 $PH_2t-Bu$ 等相當之DS值。若比較兩個Y基團且 $PHY^1$ 之空間位阻不比參比大，則應將 $PHY^1Y^2$ 與參比相比較。相似地，若比較三個Y基團且尚未確定 $PHY^1$ 或 $PHY^1Y^2$ 之空間位阻比標準大，則應比較 $PY^1Y^2Y^3$ 。若存在三個以上Y基團，則應認為其空間位阻比第三丁基大。

本文中，本發明之環境中之空間位阻論述於由Chapman and Hall 1981出版之C. Masters之"Homogenous Transition Metal Catalysis-A Gentle Art"第14及以下頁中。

Tolman("Phosphorus Ligand Exchange Equilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects", Journal of American Chemical Society, 92, 1970, 2956-2965)已推斷出主要決定Ni(O)錯合物之穩定性的配位子之特性係其尺寸而非其電子特徵。

為測定基團Y之相對空間位阻，可對如上所闡述待測定之基團之磷類似物使用Tolman之測定DS的方法。

以八倍過量之磷配位子處理Ni(CO)<sub>4</sub>之甲苯溶液；利用羰基在紅外光譜中伸縮振動測定之後的配位子對CO之取代。藉由在100°下於密封管中加熱64 hr使溶液平衡。在100°下再進一步加熱74 hr並未顯著改變光譜。隨後測定所平衡溶液之光譜中羰基伸縮頻帶之頻率及強度。可自相對強度及以下假設半定量地估算取代程度：頻帶之消光係數均為同一數量級。舉例而言，在P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>情況下，Ni(CO)<sub>3</sub>L之頻帶A<sub>1</sub>及Ni(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>之頻帶B<sub>1</sub>具有幾乎相同強度，因此取代程度估算為1.5。若此實驗未能區分各別配位子，則視情況而定應將二苯基磷PPh<sub>2</sub>H或二第三丁基磷與PY<sub>2</sub>H等效物相比。此外，若此舉亦未能區分配位子，則視情況而定應將PPh<sub>3</sub>或P(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>配位子與PY<sub>3</sub>相比。完全取代Ni(CO)<sub>4</sub>錯合物之小配位子可需要該進一步實驗。

基團Y亦可藉由參考其錐角來定義，在本發明之環境中錐角可定義為以芳環之中點為中心的圓柱狀錐體的頂角。中點意謂與環中環原子等距之環平面中的一點。

較佳地，至少一個基團Y之錐角或兩個或兩個以上Y基

團之錐角的總和為至少  $10^\circ$ 、更佳至少  $20^\circ$ 、最佳至少  $30^\circ$ 。除錐之頂角現以芳環之中點為中心外，應根據 Tolman 之方法 {C. A. Tolman Chem. Rev. 77, (1977), 313-348} 量測錐角。Tolman 錐角之此改進用途已用於其他系統以量測空間效應，諸如在環戊二烯基銦乙烯聚合觸媒中之空間效應 (Journal of Molecular Catalysis: Chemical 188, (2002), 105-113)。

選擇具有適當尺寸之取代基 Y 以關於  $Q^1$  與  $Q^2$  原子之間的活性部位提供空間位阻。然而，尚不清楚取代基是否防止金屬離去，指引其之進入途徑，一般而言提供更穩定催化確認或以其他方式發揮作用。

當 Y 表示  $-SR^{40}R^{41}R^{42}$  (其中 S 表示 Si、C、N、S、O 或芳基且  $R^{40}R^{41}R^{42}$  如下文所定義) 時發現尤其較佳配位子。較佳地，各 Y 及 / 或兩個或兩個以上 Y 基團之組合的空間位阻至少如第三丁基般。

更佳地，當僅存在一個取代基 Y 時，其空間位阻至少如第三丁基般，而若存在兩個或兩個以上取代基 Y，則其空間位阻各自至少如苯基般且若將其視為單一基團則空間位阻至少如第三丁基般。

較佳地，當 S 為芳基時， $R^{40}$ 、 $R^{41}$  及  $R^{42}$  獨立地為氫、烷基、 $-BQ^3-X^3(X^4)$  (其中 B、 $X^3$  及  $X^4$  如本文中所定義且  $Q^3$  如上文之  $Q^1$  及  $Q^2$  所定義)、磷、芳基、伸芳基、烷芳基、伸芳基烷基、烯基、炔基、雜環 (het)、雜原子 (hetero)、鹵基、氰基、硝基、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、 $-C(O)R^{21}$ 、 $-C(O)OR^{22}$ 、

$N(R^{23})R^{24}$ 、 $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-C(O)SR^{30}$ 、 $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ 、 $-CF_3$ 、 $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$ 或烷基磷。

本文中所提及之 $R^{19}$ 至 $R^{30}$ 通常可獨立地選自氫、未經取代或經取代之芳基或未經取代或經取代之烷基，此外 $R^{21}$ 可為硝基、鹵基、胺基或硫基。

較佳地，當S為Si、C、N、S或O時， $R^{40}$ 、 $R^{41}$ 及 $R^{42}$ 獨立地為氫、烷基、磷、芳基、伸芳基、烷芳基、芳烷基、伸芳基烷基、烯基、炔基、雜環、雜原子、鹵基、氰基、硝基、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、 $-C(O)R^{21}$ 、 $-C(O)OR^{22}$ 、 $-N(R^{23})R^{24}$ 、 $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-C(O)SR^{30}$ 、 $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ 、 $-CF_3$ 、 $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$ 或烷基磷，其中 $R^{40}$ 至 $R^{42}$ 中之至少一者不為氫且其中 $R^{19}$ 至 $R^{30}$ 如本文中所定義；且 $R^{71}$ 至 $R^{73}$ 如 $R^{40}$ 至 $R^{42}$ 所定義但較佳為 $C_1$ - $C_4$ 烷基或苯基。

較佳地，S為Si、C或芳基。然而，當一或多個Y基團組合或在多個Y基團情況下，N、S或O亦可較佳。為避免疑問，由於氧或硫可為二價的，因此 $R^{40}$ 至 $R^{42}$ 亦可為未共電子對。

較佳地，除基團Y之外，芳族結構可未經取代或當可能進一步經選自以下之基團取代時：Y(在非芳族環原子上)、烷基、芳基、伸芳基、烷芳基、芳烷基、伸芳基烷基、烯基、炔基、雜環、雜原子、鹵基、氰基、硝基、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、 $-C(O)R^{21}$ 、 $-C(O)OR^{22}$ 、 $-N(R^{23})R^{24}$ 、 $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-C(O)SR^{30}$ 、 $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ 、 $-CF_3$ 、 $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$ 或烷基磷，其中 $R^{19}$ - $R^{30}$ 如本文中所定

義且在Y或滿足第一態樣之Y定義的基團情況下，連接係至芳族結構之非環芳族原子；且 $R^{71}$ 至 $R^{73}$ 如 $R^{40}$ 至 $R^{42}$ 所定義但較佳為 $C_1$ - $C_4$ 烷基或苯基。此外，該至少一個芳環可為茂金屬錯合物之部分，例如當R為環戊二烯基或茚基陰離子時，其可形成金屬錯合物之部分，諸如二茂鐵基、二茂鈦基、二茂鉬基或茚基等效物。

在本發明之環境中該等錯合物應視為芳族結構，以便當其包括一個以上芳環時，取代基 $Y^x$ 可處於(例如) $Q^1$ 及 $Q^2$ 原子鍵聯之同一芳環上或處於該結構之另一芳環上。舉例而言，在茂金屬情況下，取代基 $Y^x$ 可處於茂金屬結構之任何一或多個環上，且此可為 $Q^1$ 及 $Q^2$ 鍵聯之同一或不同環。

熟習此項技術者將已知，可經如本文中所述定義之基團Y取代之適當茂金屬類型配位子且其廣泛地定義於WO 04/024322中。該等芳族陰離子之尤其較佳Y取代基為當S為Si時。

然而，一般而言當S為芳基時，該芳基可進一步未經取代或經除 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 外之關於上文之芳族結構定義的其他取代基中之任一者取代。

本發明中Y取代基更佳可選自第三烷基或第三烷基芳基(諸如-第三丁基或2-苯基丙-2-基)、 $-SiMe_3$ 、-苯基、烷基苯基-、苯基烷基-或膦基烷基(諸如膦基甲基)。

較佳地，當S為Si或C且 $R^{40}$ - $R^{42}$ 中之一或多者為氫時， $R^{40}$ - $R^{42}$ 中之至少一者應充分大以提供所要求空間位阻，且該等基團較佳為磷、膦基烷基-、帶有三級碳原子之基團

(諸如-第三丁基)、-芳基、-烷芳基、-芳烷基或第三矽烷基。

較佳地，若非茂金屬錯合物，則烴基芳族結構具有5至多達70個環原子、更佳5至40個環原子、最佳5-22個環原子、尤其5或6個環原子(包括取代基)。

較佳地，芳族烴基結構可為單環或多環結構。環芳族原子可為碳或雜原子，其中本文中對雜原子之引用係指硫、氧及/或氮。然而，較佳為 $Q^1$ 及 $Q^2$ 原子與該至少一個芳環之可用相鄰環碳原子鍵聯。通常，當環狀烴基結構為多環結構時，其較佳為二環或三環結構。芳族結構中之其他環自身可或不可為芳族環，且芳族結構應據此理解。如本文中所定義之非芳族環狀環可包括不飽和鍵。環原子意謂形成環骨架之部分的原子。

較佳地，無論是否進一步經取代，橋基 $-R(Y^x)_n$ 較佳包含少於200個原子、更佳少於150個原子、更佳少於100個原子。

術語芳族結構之一個其他芳族環原子意謂芳族結構中之任何其他芳族環原子，其不為 $Q^1$ 或 $Q^2$ 原子經由鍵聯基團鍵聯之該至少一個芳環之可用相鄰環原子。

較佳地，該等可用相鄰環原子之任一側上的直接相鄰環原子較佳未經取代。舉例而言，經由環上之位置1與 $Q^1$ 原子接合且經由環上之位置2與 $Q^2$ 原子接合之芳族苯基環較佳具有一或多個在環位置4及/或位置5經取代之該等其他芳族環原子，及兩個在位置3及位置6未經取代之該等可用



相鄰環原子的直接相鄰環原子。然而，此僅為較佳取代基布置且環位置3及位置6之取代(例如)係可能的。

術語芳環意謂 $Q^1$ 及 $Q^2$ 原子分別經由B&A鍵聯之至少一個環為芳族的，且芳族較佳地應廣泛解釋為不僅包括苯基、環戊二烯基陰離子、吡咯基、吡啶基類型結構，而且亦包括其他具有芳族性之環，諸如在任何具有能夠在環中自由移動之離域 $\pi$ 電子的該環中所發現之芳族性。

較佳芳環在環中具有5或6個原子，但具有 $4n+2$ 個 $\pi$ 電子之環亦係可能的，諸如[14]輪烯、[18]輪烯等。

芳族烴基結構可選自：4-及/或5-第三烷基苯-1,2-二基、4,5-二苯基-苯-1,2-二基、4-及/或5-苯基-苯-1,2-二基、4,5-二第三丁基-苯-1,2-二基、4-或5-第三丁基苯-1,2-二基、2-、3-、4-及/或5-第三烷基-萘-8,9-二基、1H-節-5,6-二基、1-、2-及/或3-甲基-1H-節-5,6-二基、4,7-甲橋-1H-節-1,2-二基、1-、2-及/或3-二甲基-1H-節-5,6-二基、1,3-雙(三甲基矽烷基)-異苯并呋喃-5,6-二基、4-(三甲基矽烷基)苯-1,2-二基、4-膦基甲基苯-1,2-二基、4-(2'-苯基丙-2'-基)苯-1,2-二基、4-二甲基矽烷基苯-1,2-二基、4-二第三丁基甲基矽烷基苯-1,2-二基、4-(第三丁基二甲基矽烷基)-苯-1,2-二基、4-第三丁基矽烷基-苯-1,2-二基、4-(三第三丁基矽烷基)-苯-1,2-二基、4-(2'-第三丁基丙-2'-基)苯-1,2-二基、4-(2',2',3',4',4'-五甲基-戊-3'-基)-苯-1,2-二基、4-(2',2',4',4'-四甲基-3'-第三丁基-戊-3'-基)-苯-1,2-二基、4-(或1'-)第三烷基二茂鐵-1,2-二基、4,5-二苯基-二茂鐵-1,2-

二基、4-(或1'-)苯基-二茂鐵-1,2-二基、4,5-二第三丁基-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)第三丁基二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)膦基甲基二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)二甲基矽烷基二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)二第三丁基甲基矽烷基二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(第三丁基二甲基矽烷基)-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)第三丁基矽烷基-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(三第三丁基矽烷基)-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(2'-第三丁基丙-2'-基)二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(2',2',3',4',4'-五甲基-戊-3'-基)-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(2',2',4',4'-四甲基-3'-第三丁基-戊-3'-基)-二茂鐵-1,2-二基。

在本文之結構中，若存在一種以上可能的立體異構形式，則涵蓋所有該等立體異構體。

如上所述，在某些實施例中，在芳族結構之其他芳族環原子上可能存在兩個或兩個以上該Y及/或非Y取代基。視情況，尤其當自身位於相鄰環芳族原子上時該兩個或兩個以上取代基可組合以形成另一環結構，諸如環脂族環結構。

該等環脂族環結構可為飽和或不飽和，橋接或未橋接，經以下基團取代的：烷基、如本文中所定義之Y基團、芳基、伸芳基、烷芳基、芳烷基、伸芳基烷基、烯基、炔基、雜環、雜原子、鹵基、氰基、硝基、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、 $-C(O)R^{21}$ 、 $-C(O)OR^{22}$ 、 $-N(R^{23})R^{24}$ 、 $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ 、 $-SR^{29}$ 、

$-\text{C}(\text{O})\text{SR}^{30}$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{R}^{27})\text{R}^{28}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{SiR}^{71}\text{R}^{72}\text{R}^{73}$ 或膦基烷基(其中當存在時 $\text{R}^{40}$ - $\text{R}^{42}$ 中之至少一者不為氫且其中 $\text{R}^{19}$ - $\text{R}^{30}$ 如本文中所定義；且 $\text{R}^{71}$ - $\text{R}^{73}$ 如 $\text{R}^{40}$ - $\text{R}^{42}$ 所定義，但較佳為 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基或苯基)，及/或經一或多個(較佳地，總計低於4個)氧、氮、硫、矽原子或經矽烷基或二烷基矽基團或其混合物中斷。

該等結構之實例包括哌啶、吡啶、嗎啉、環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷、咪喃、二噁烷、經烷基取代之DIOP、經2-烷基取代之1,3-二噁烷、環戊酮、環己酮、環戊烯、環己烯、環己二烯、1,4-二噻烷、哌嗪、吡咯啶、硫代嗎啉、環己烯酮、雙環[4.2.0]辛烷、雙環[4.3.0]壬烷、金剛烷、四氫哌喃、二氫哌喃、四氫硫代哌喃、四氫-咪喃-2-酮、 $\delta$ -戊內酯、 $\gamma$ -丁內酯、戊二酐、二氫咪唑、三氮雜環壬烷、三氮雜環癸烷、噻唑烷、六氫-1H-茛(5,6-二基)、八氫-4,7-甲橋-茛(1,2-二基)及四氫-1H-茛(5,6-二基)，其全部可未經取代或如本文中芳基所定義般經取代。

然而，無論是否形成組合基團，當芳族結構包含一個以上芳環時， $\text{Q}^1$ 及 $\text{Q}^2$ 經由該鍵聯基團鍵聯之該等可用相鄰環原子任一側上之直接相鄰芳族環原子較佳未經取代，且較佳取代在該至少一個芳環上之其他處，或在芳族結構中之其他處，且組合Y取代基之較佳位置應據此理解。

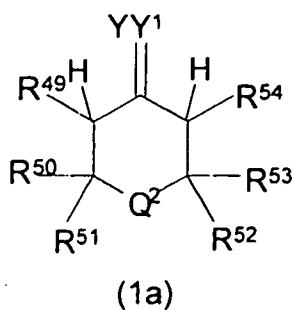
通常，基團 $\text{X}^1$ 表示 $\text{CR}^1(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ ， $\text{X}^2$ 表示 $\text{CR}^4(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ ， $\text{X}^3$ 表示 $\text{CR}^7(\text{R}^8)(\text{R}^9)$ 且 $\text{X}^4$ 表示 $\text{CR}^{10}(\text{CR}^{11})(\text{R}^{12})$ ，其中 $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$

表示烷基、芳基或雜環。

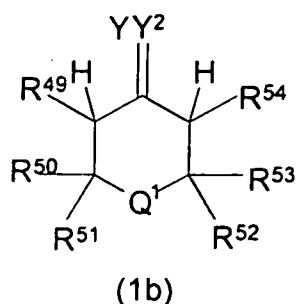
當有機基團  $R^1-R^3$ 、 $R^4-R^6$ 、 $R^7-R^9$  及 / 或  $R^{10}-R^{12}$  或者  $R^1-R^6$  及 / 或  $R^7-R^{12}$  以其各別三級碳原子結合形成空間位阻至少如第三丁基般之複合基團時尤其較佳。

空間基團可為環狀、部分環狀或非環狀的。當為環狀或部分環狀時，基團可經取代或未經取代或可為飽和或不飽和的。環狀或部分環狀基團在環狀結構中可較佳地含有  $C_4-C_{34}$ 、更佳  $C_8-C_{24}$ 、最佳  $C_{10}-C_{20}$  個碳原子(包括三級碳原子)。環狀結構可經一或多個選自以下之取代基取代：鹵基、氰基、硝基、 $OR^{19}$ 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 $SR^{29}$ 、 $C(O)SR^{30}$ 、 $C(S)NR^{27}R^{28}$ 、芳基或雜環(其中  $R^{19}$  至  $R^{30}$  各自獨立地表示氫、芳基或烷基)，及 / 或經一或多個氧或硫原子或經矽烷基或二烷基矽基團中斷。

尤其當為環狀時， $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及 / 或  $X^4$  可表示鑽石烷基 (congressyl)、降萜基、1-降萜二烯基或金剛烷基，或  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成視情況經取代之 2- $Q^2$ -三環 [3.3.1.1{3,7}] 癸基或其衍生物，或  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成式 1a 之環系統：



相似地， $X^3$ 及 $X^4$ 連同其連接之 $Q^1$ 一起可形成視情況經取代之2- $Q^1$ -三環[3.3.1.1{3,7}]癸基或其衍生物，或 $X^3$ 及 $X^4$ 連同其連接之 $Q^1$ 一起可形成式1b之環系統：



或者，基團 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及/或 $X^4$ 中之一或多者可表示與配位子連接之固相。

當 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 與 $X^4$ 或 $X^1$ 及 $X^2$ 連同其各別 $Q^2$ 原子一起與 $X^3$ 及 $X^4$ 連同其各別 $Q^1$ 原子一起為相同的，或當 $X^1$ 與 $X^3$ 為相同的而 $X^2$ 與 $X^4$ 為不同的但彼此相同時尤其較佳。

在較佳實施例中， $R^1$ 至 $R^{12}$ 各自獨立地表示烷基、芳基或雜環；

$R^{19}$ 至 $R^{30}$ 各自獨立地表示氫、烷基、芳基或雜環；

若存在，則 $R^{49}$ 及 $R^{54}$ 各自獨立地表示氫、烷基或芳基；

若存在，則 $R^{50}$ 至 $R^{53}$ 各自獨立地表示烷基、芳基或雜環；

若存在，則 $YY^1$ 及 $YY^2$ 各自獨立地表示氧、硫或 $N-R^{55}$ ，其中 $R^{55}$ 表示氫、烷基或芳基。

較佳地， $R^1$ 至 $R^{12}$ 各自獨立地表示烷基或芳基。更佳地， $R^1$ 至 $R^{12}$ 各自獨立地表示 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基苯基(其中苯基視情況如本文中芳基所定義般經取代)或苯基(其

中苯基視情況如本文中芳基所定義般經取代)。甚至更佳地， $R^1$ 至 $R^{12}$ 各自獨立地表示 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基，其視情況如本文中烷基所定義般經取代。更佳地， $R^1$ 至 $R^{12}$ 各自表示未經取代之 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基及環己基，尤其甲基。

在本發明之一尤其較佳實施例中， $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ 及 $R^{10}$ 各自表示如本文中所定義之相同烷基、芳基或雜環部分， $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 及 $R^{11}$ 各自表示如本文中所定義之相同烷基、芳基或雜環部分且 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 及 $R^{12}$ 各自表示如本文中所定義之相同烷基、芳基或雜環部分。更佳地， $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ 及 $R^{10}$ 各自表示相同 $C_1$ - $C_6$ 烷基，尤其未經取代之 $C_1$ - $C_6$ 烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基或環己基； $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 及 $R^{11}$ 各自獨立地表示如上文所定義之相同 $C_1$ - $C_6$ 烷基；且 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 及 $R^{12}$ 各自獨立地表示如上文所定義之相同 $C_1$ - $C_6$ 烷基。舉例而言： $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ 及 $R^{10}$ 各自表示甲基； $R^2$ 、 $R^5$ 、 $R^8$ 及 $R^{11}$ 各自表示乙基；且 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^9$ 及 $R^{12}$ 各自表示正丁基或正戊基。

在本發明之一尤其較佳實施例中，各 $R^1$ 至 $R^{12}$ 基團表示如本文中所定義之相同烷基、芳基或雜環部分。較佳地，當為烷基時，各 $R^1$ 至 $R^{12}$ 表示相同 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基，尤其未經取代之 $C_1$ - $C_6$ 烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基及環己基。更佳

地，各 $R^1$ 至 $R^{12}$ 表示甲基或第三丁基，最佳為甲基。

當在本文中使用时，式I化合物中A及B表示之術語"低碳伸烷基"包括 $C_0$ - $C_{10}$ 或 $C_1$ 至 $C_{10}$ 基團，其在後者情況下可在基團之兩個位置上鍵結以藉此將基團 $Q^1$ 或 $Q^2$ 連接至R基團，且在後者情況下以與下文之"烷基"相同的方式另外定義。然而，在後者情況下，亞甲基最佳。在前者情況下， $C_0$ 意謂基團 $Q^1$ 或 $Q^2$ 直接連接至R基團且不存在 $C_1$ - $C_{10}$ 低碳伸烷基，且在此情況下僅A及B中之一者為 $C_1$ - $C_{10}$ 低碳伸烷基。在任一情況下，當基團A或B中之一者為 $C_0$ 時，則另一基團不可為 $C_0$ ，且必須為如本文中所定義之 $C_1$ - $C_{10}$ 基團，且因此A及B中之至少一者為 $C_1$ - $C_{10}$ "低碳伸烷基"。

當在本文中使用时，術語"烷基"意謂 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基且包括甲基、乙基、乙烯基、丙基、丙烯基、丁基、丁烯基、戊基、戊烯基、己基、己烯基及庚基。除非另有說明，否則當存在足夠數目之碳原子時，烷基可為直鏈或支鏈(尤其較佳支鏈基團包括第三丁基及異丙基)、飽和或不飽和、環狀、非環狀或部分環狀/非環狀、未經取代、經一或多個選自以下之取代基取代或終止：鹵基、氰基、硝基、 $OR^{19}$ 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 $SR^{29}$ 、 $C(O)SR^{30}$ 、 $C(S)NR^{27}R^{28}$ 、未經取代或經取代之芳基或未經取代或經取代之雜環(其中 $R^{19}$ 至 $R^{30}$ 各自獨立地表示氫、鹵基、未經取代或經取代之芳基或未經取代或經取代之烷基，或在 $R^{21}$ 情況下，表示鹵基、硝基、氰基及胺基)，及/或經一或多個(較佳地少於4個)氧、

硫、矽原子或經矽烷基或二烷基矽基團或其混合物中斷。

當在本文中使用时，術語"Ar"或"芳基"包括5至10員、較佳5至8員之碳環芳族或假芳族基團，諸如苯基、環戊二烯基及茛基陰離子及萘基，該等基團可未經取代或經一或多個選自以下之取代基取代：未經取代或經取代之芳基、烷基(該基團本身可未經取代或如本文中所定義般經取代或終止)、雜環(該基團本身可未經取代或如本文中所定義般經取代或終止)、鹵基、氰基、硝基、OR<sup>19</sup>、OC(O)R<sup>20</sup>、C(O)R<sup>21</sup>、C(O)OR<sup>22</sup>、NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>、C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>、SR<sup>29</sup>、C(O)SR<sup>30</sup>或C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>，其中R<sup>19</sup>至R<sup>30</sup>各自獨立地表示氫、未經取代或經取代之芳基或烷基(該烷基本身可未經取代或如本文中所定義般經取代或終止)，或在R<sup>21</sup>情況下，表示鹵基、硝基、氰基或胺基。

當在本文中使用时，術語"烯基"意謂C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>烯基且包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基及己烯基。除非另有說明，否則當存在足夠數目之碳原子時烯基可為直鏈或支鏈、飽和或不飽和、環狀、非環狀或部分環狀/非環狀、未經取代、經一或多個選自以下之取代基取代或終止：鹵基、氰基、硝基、OR<sup>19</sup>、OC(O)R<sup>20</sup>、C(O)R<sup>21</sup>、C(O)OR<sup>22</sup>、NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>、C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>、SR<sup>29</sup>、C(O)SR<sup>30</sup>、C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、未經取代或經取代之芳基、或未經取代或經取代之雜環(其中R<sup>19</sup>至R<sup>30</sup>如上文關於烷基所定義)，及/或經一或多個(較佳地少於4個)氧、硫、矽原子或經矽烷基或二烷基矽基團或其混合物中斷。



當在本文中使用时，"炔基"意謂C<sub>2</sub>至C<sub>10</sub>炔基且包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基及己炔基。除非另有說明，否則當存在足夠數目之碳原子時炔基可為直鏈或支鏈、飽和或不飽和、環狀、非環狀或部分環狀/非環狀、未經取代、經一或多個選自以下之取代基取代或終止：鹵基、氰基、硝基、OR<sup>19</sup>、OC(O)R<sup>20</sup>、C(O)R<sup>21</sup>、C(O)OR<sup>22</sup>、NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>、C(O)NR<sup>25</sup>R<sup>26</sup>、SR<sup>29</sup>、C(O)SR<sup>30</sup>、C(S)NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>、未經取代或經取代之芳基、或未經取代或經取代之雜環(其中R<sup>19</sup>至R<sup>30</sup>如上文關於烷基所定義)，及/或經一或多個(較佳地少於4個)氧、硫、矽原子或經矽烷基或二烷基矽基團或其混合物中斷。

在不存在相反資訊情況下，就基團之烷基或烷部分而論，術語"烷基"、"芳烷基"、"烷芳基"、"伸芳基烷基"或其類似基團應根據上文關於"烷基"之定義理解。

上述Ar或芳基可經一或多個共價鍵連接，但本文中引用"伸芳基"或"伸芳基烷基"或其類似基團應理解為兩個共價鍵連接，但就基團之伸芳基部分而論，另外定義為上文之Ar或芳基。就基團之Ar或芳基部分而論，應認為引用"烷芳基"、"芳烷基"或其類似基團係指上述Ar或芳基。

可取代或終止上述基團之鹵基包括氟基、氯基、溴基及碘基。

當在本文中使用时，術語"雜環"包括4至12員、較佳4至10員環系統，該等環含有一或多個選自氮、氧、硫及其混合物之雜原子，且該等環不含雙鍵或含有一或多個雙鍵或

其在特徵上可為非芳族、部分芳族或完全芳族環。環系統可為單環、雙環或稠合環。本文中確定之各"雜環"基團可未經取代或經一或多個選自以下之取代基取代：鹵基、氰基、硝基、側氧基、烷基(該烷基本身可未經取代或如本文中所定義般經取代或終止)、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、 $-C(O)R^{21}$ 、 $-C(O)OR^{22}$ 、 $-N(R^{23})R^{24}$ 、 $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-C(O)SR^{30}$ 或 $C(S)N(R^{27})R^{28}$ ，其中 $R^{19}$ 至 $R^{30}$ 各自獨立地表示氫、未經取代或經取代之芳基或烷基(該烷基本身可未經取代或如本文中所定義般經取代或終止)，或在 $R^{21}$ 情況下，表示鹵基、硝基、胺基或氰基。因此術語"雜環"包括以下基團：諸如視情況經取代之吡啶基、吡咯啶基、咪唑基、吡啶基、咪唑基、噁唑基、異噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、三唑基、噁三唑基、噻三唑基、噻嗪基、嗎啉基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、異喹啉基、哌啶基、吡唑基及哌嗪基。在雜環上之取代可在雜環之碳原子上或(若適當)在一或多個雜原子上。

"雜環"基團亦可以N-氧化物之形式。

如本文中所述術語雜原子意謂氮、氧、硫或其混合物。

除氫原子外，金剛烷基、鑽石烷基、降萘基或1-降萘二烯基可視情況包含一或多個選自以下之取代基：烷基、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、鹵基、硝基、 $-C(O)R^{21}$ 、 $-C(O)OR^{22}$ 、氰基、芳基、 $-N(R^{23})R^{24}$ 、 $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ 、 $-C(S)(R^{27})R^{28}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-C(O)SR^{30}$ 、 $-CF_3$ 、 $-P(R^{56})R^{57}$ 、 $-PO(R^{58})(R^{59})$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-PO(OR^{60})(OR^{61})$ 或 $-SO_3R^{62}$ ，其中 $R^{19}$ - $R^{30}$ 、烷

基、鹵基、氟基及芳基係如本文中所述定義且 $R^{56}$ 至 $R^{62}$ 各自獨立地表示氫、烷基、芳基或雜環。

適當地，當金剛烷基、鑽石烷基、降萘基或1-降萘二烯基經一或多個如上文所定義之取代基取代時，高度較佳取代基包括未經取代之 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基、 $-OR^{19}$ 、 $-OC(O)R^{20}$ 、苯基、 $-C(O)OR^{22}$ 、氟基、 $-SO_3H$ 、 $-N(R^{23})R^{24}$ 、 $-P(R^{56})R^{57}$ 、 $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ 及 $-PO(R^{58})(R^{59})$ 、 $-CF_3$ ，其中 $R^{19}$ 表示氫、未經取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基或苯基， $R^{20}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 各自獨立地表示氫或未經取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基， $R^{56}$ 至 $R^{59}$ 各自獨立地表示未經取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基或苯基。在一尤其較佳實施例中，取代基為 $C_1$ 至 $C_8$ 烷基，更佳甲基，諸如1,3-二甲基金剛烷基中所見之甲基。

適當地，除氫原子外，金剛烷基、鑽石烷基、降萘基或1-降萘二烯基可包含多達10個如上文所定義之取代基、較佳多達5個如上文所定義之取代基、更佳多達3個如上文所定義之取代基。適當地，當除氫原子外，金剛烷基、鑽石烷基、降萘基或1-降萘二烯基包含一或多個如本文中所述定義之取代基時，較佳為各取代基相同。較佳取代基為未經取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基及三氟甲基，尤其未經取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基，諸如甲基。高度較佳金剛烷基、鑽石烷基、降萘基或1-降萘二烯基僅包含氫原子，亦即金剛烷基、鑽石烷基、降萘基或1-降萘二烯基未經取代。

較佳地，當一個以上金剛烷基、鑽石烷基、降萘基或1-降萘二烯基存在於式I化合物中時，該基團各自相同。

除氫原子外，2- $Q^2$ (或 $Q^1$ )-三環[3.3.1.1. $\{3,7\}$ ]癸基(為便利起見在下文中稱作2-金屬雜-金剛烷基，其中2-金屬雜-金剛烷基係指 $Q^1$ 或 $Q^2$ 為砷、銻或磷原子，亦即2-砷雜-金剛烷基及/或2-銻雜-金剛烷基及/或2-磷雜-金剛烷基；較佳為2-磷雜-金剛烷基)可視情況包含一或多個取代基。適當取代基包括彼等如本文中關於金剛烷基所定義之取代基。高度較佳取代基包括烷基，尤其未經取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基，尤其甲基、三氟甲基、 $-OR^{19}$ (其中 $R^{19}$ 如本文中所定義)，尤其為未經取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基或芳基及4-十二烷基苯基。當2-金屬雜-金剛烷基包括一個以上取代基時，較佳為各取代基相同。

較佳地，2-金屬雜-金剛烷基經如本文中所定義之取代基在1位、3位、5位或7位中之一或多者上取代。更佳地，2-金屬雜-金剛烷基在1位、3位及5位中之各者上經取代。適當地，該布置意謂2-金屬雜-金剛烷基之 $Q$ 原子經鍵聯至不含氫原子之金剛烷基骨架中之碳原子。最佳地，2-金屬雜-金剛烷基在1位、3位、5位及7位中之各者上取代。當2-金屬雜-金剛烷基包括1個以上取代基時，較佳為各取代基相同。尤其較佳取代基為未經取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基及鹵烷基，尤其未經取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基(諸如甲基)及氟化 $C_1$ - $C_8$ 烷基(諸如三氟甲基)。

較佳地，2-金屬雜-金剛烷基表示未經取代之2-金屬雜-金剛烷基或經一或多個未經取代之 $C_1$ - $C_8$ 烷基取代基取代之2-金屬雜-金剛烷基或其組合。

較佳地，除2-Q原子以外，2-金屬雜-金剛烷基在2-金屬雜-金剛烷基骨架中包括其他雜原子。適當其他雜原子包括氧及硫原子，尤其氧原子。更佳地，2-金屬雜-金剛烷基在6位、9位及10位包括一或多個其他雜原子。甚至更佳地，2-金屬雜-金剛烷基在6位、9位及10位中之各者中包括另一雜原子。最佳地，當2-金屬雜-金剛烷基在2-金屬雜-金剛烷基骨架中包括兩個或兩個以上其他雜原子時，該等其他雜原子中之各者相同。較佳地，2-金屬雜-金剛烷基在2-金屬雜-金剛烷基骨架中包括一或多個氧原子。可視情況經一或多個如本文中所定義之取代基取代之尤其較佳2-金屬雜-金剛烷基在2-金屬雜-金剛烷基骨架之6位、9位及10位中之各者中包括氧原子。

如本文中所定義之高度較佳2-金屬雜-金剛烷基包括2-磷雜-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基、2-磷雜-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基、2-磷雜-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜金剛烷基及2-磷雜-1,3,5-三(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜金剛烷基。最佳地，2-磷雜-金剛烷基係選自2-磷雜-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基或2-磷雜-1,3,5,-三甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基。

較佳地，當一種以上2-金屬雜-金剛烷基存在於式I化合物中時，各2-金屬雜-金剛烷基相同。然而，若製備不對稱配位子且若該等配位子包括併入有 $Q^1$ 原子之2-金屬雜-金剛烷基，則可於 $Q^2$ 原子上發現其他基團，或反之亦然，此亦可為有利的。

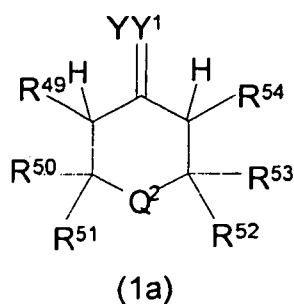
可藉由熟習此項技術者所熟知之方法製備2-金屬雜-金剛烷基。適當地，某些2-磷雜-金剛烷基化合物可獲自 Cytec Canada Inc, Canada。同樣地，式I之相應2-金屬雜-金剛烷基化合物等可獲自同一供應商或藉由類似方法製備。

本發明之較佳實施例包括以下實施例，其中：

$X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$ ， $X^4$  表示  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ ， $X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$  且  $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ；

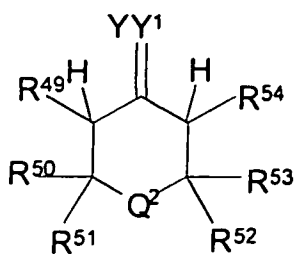
$X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$ ， $X^4$  表示  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$  且  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成2-磷雜-金剛烷基；

$X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$ ， $X^4$  表示  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ ；且  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成式1a之環系統：



$X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$ ， $X^4$  表示金剛烷基，且  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成2-磷雜-金剛烷基；

$X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$ ， $X^4$  表示金剛烷基，且  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成式1a之環系統：



(1a)

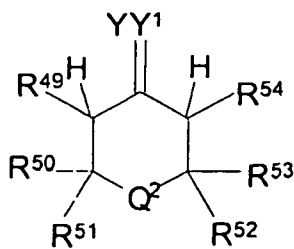
$X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$ ， $X^4$  表示金剛烷基， $X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$  且  $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ；

$X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$ ， $X^4$  表示鑽石烷基，且  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成 2-磷雜-金剛烷基；

$X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$ ， $X^4$  表示鑽石烷基， $X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$  且  $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ；

$X^3$  及  $X^4$  獨立地表示金剛烷基，且  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成 2-磷雜-金剛烷基；

$X^3$  及  $X^4$  獨立地表示金剛烷基，且  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成式 1a 之環系統；

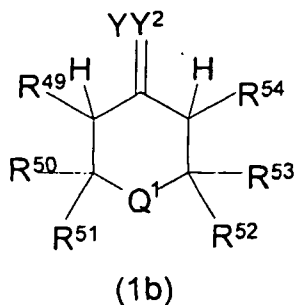


(1a)

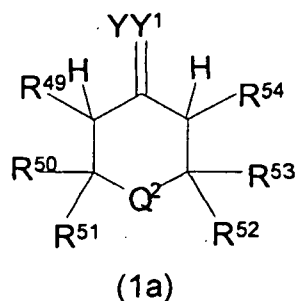
$X^3$  及  $X^4$  獨立地表示金剛烷基， $X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$  且  $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ；

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及  $X^4$  表示金剛烷基；

$X^3$  及  $X^4$  連同其連接之  $Q^1$  一起可形成式 1b 之環系統；

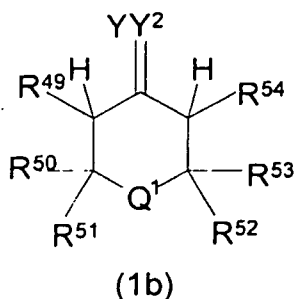


且  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成式 1a 之環系統：



$X^3$  及  $X^4$  獨立地表示鑽石烷基，且  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成 2-磷雜-金剛烷基；

$X^3$  及  $X^4$  連同其連接之  $Q^1$  一起可形成式 1b 之環系統：

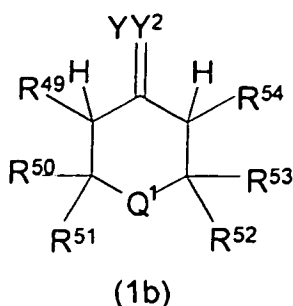


且  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成 2-磷雜-金剛烷基；

$X^3$  及  $X^4$  獨立地表示鑽石烷基，且  $X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$  且  $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ；

$X^3$  及  $X^4$  連同其連接之  $Q^1$  一起可形成式 1b 之環系統：





$X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$  且  $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ；

$X^3$  及  $X^4$  連同其連接之  $Q^1$  一起形成 2-磷雜-金剛烷基，且  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成 2-磷雜-金剛烷基。

本發明之高度較佳實施例包括以下實施例，其中：

$X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$ ， $X^4$  表示  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ ， $X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$  且  $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ；尤其其中  $R^1$ - $R^{12}$  為甲基。

較佳地，在式 I 化合物中， $X^3$  與  $X^4$  相同及 / 或  $X^1$  與  $X^2$  相同。

本發明之尤其較佳組合包括以下組合，其中：

(1)  $X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$ ， $X^4$  表示  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ ， $X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$  且  $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ；

A 與 B 為相同的且表示  $-CH_2-$ ；

$Q^1$  及  $Q^2$  皆表示在環位置 1 及位置 2 與 R 基團鍵聯之磷；

R 表示 4-(三甲基矽烷基)-苯-1,2-二基；

(2)  $X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$ ， $X^4$  表示  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ ， $X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$  且  $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ；

A 與 B 為相同的且表示  $-CH_2-$ ；

$Q^1$  及  $Q^2$  皆表示在環位置 1 及位置 2 與 R 基團鍵聯之磷；

R 表示 4-第三丁基-苯-1,2-二基；

(3)  $X^3$ 及 $X^4$ 連同其連接之 $Q^1$ 一起形成2-磷雜-金剛烷基，且  
 $X^1$ 及 $X^2$ 連同其連接之 $Q^2$ 一起形成2-磷雜-金剛烷基；  
 A與B為相同的且表示 $-CH_2-$ ；

$Q^1$ 及 $Q^2$ 皆表示在環位置1及位置2與R基團鍵聯之磷；

R表示4-(三甲基矽烷基)-苯-1,2-二基；

(4)  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及 $X^4$ 表示金剛烷基；

A與B為相同的且表示 $-CH_2-$ ；

$Q^1$ 及 $Q^2$ 皆表示在環位置1及位置2與R基團鍵聯之磷；

R表示4-(三甲基矽烷基)-苯-1,2-二基。

較佳地，在式I化合物中，A及B各自獨立地表示 $C_1$ 至 $C_6$ 伸烷基，其視情況如本文中所定義般經取代，例如經烷基取代。較佳地，A及B表示之低碳伸烷基未經取代。A及B可獨立地表示之尤其較佳伸烷基為 $-CH_2-$ 或 $-C_2H_4-$ 。最佳地，A及B中之各者表示如本文中所定義之相同伸烷基，尤其 $-CH_2-$ 。或者，A或B中之一者為 $C_0$ ，亦即 $Q^2$ 或 $Q^1$ 直接連接至基團R，且另一Q基團未直接連接至基團R且為 $C_1$ 至 $C_6$ 伸烷基，較佳為 $-CH_2-$ 或 $-C_2H_4-$ ，最佳為 $-CH_2-$ 。

式I之又其他較佳化合物包括以下化合物，其中：

$R^1$ 至 $R^{12}$ 為烷基且為相同的且較佳為各自表示 $C_1$ 至 $C_6$ 烷基，尤其甲基。

尤其較佳特定式I化合物包括以下化合物，其中：

各 $R^1$ 至 $R^{12}$ 為相同的且表示甲基；

A與B為相同的且表示 $-CH_2-$ ；

R表示4-第三丁基-苯-1,2-二基或4-(三甲基矽烷基)-苯-

1,2-二基。

適當二合配位子之實例為：1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-二苯基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-苯基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-苯基苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷

基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；  
 1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-  
 (二第三丁基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲  
 基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷  
 基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲  
 基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-  
 苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金  
 剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)  
 苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷  
 基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(二  
 第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基  
 苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-  
 苯基苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲  
 基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-  
 2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-  
 膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}  
 癸基)-4,5-二苯基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-  
 6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-苯基苯；1,2-雙  
 (2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-  
 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-  
 膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}  
 癸基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-  
 6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基  
 甲基)-4,5-二苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-

三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基苯；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-苯基苯；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基苯；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-苯基苯；1,2-雙-(2-膦基甲基-

1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二第三丁基苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-(二第三丁基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-第三丁基苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-

二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二第三丁基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲

基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-第三丁基苯；  
 1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-  
 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯  
 基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜  
 三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(2'-  
 苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧  
 雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-  
 (二第三丁基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧  
 雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-第  
 三丁基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三  
 環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-  
 (2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-  
 三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-  
 4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-  
 6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基  
 甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-  
 6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基  
 甲基)-4-第三丁基苯；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四  
 甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯  
 基丙-2'-基)苯；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-  
 6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)  
 苯；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜  
 三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二第三丁基)苯；1,2-雙-全氟  
 (2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環



{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-第三丁基苯；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二第三丁基)苯；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-第三丁基苯及1-(8-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-2,4,6-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-5-(三甲基矽烷基)苯。

適當二合二茂鐵類型配位子之實例為：1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-

4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-

4,5-二苯基二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)苯

基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二第三丁基二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基

二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-

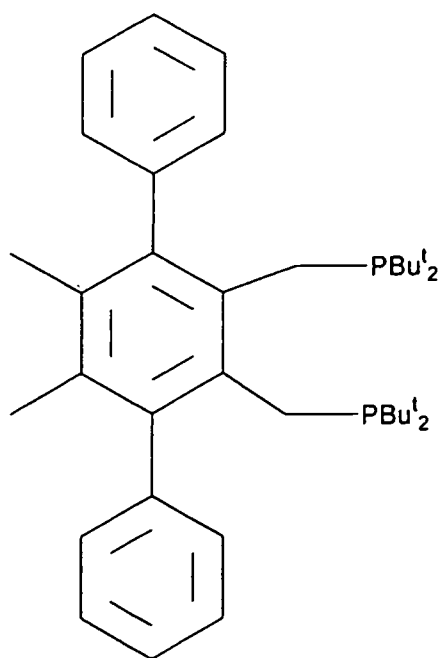
(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂

鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1')-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1')第三丁基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1')-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1')第三丁基二茂鐵；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1,2-雙-全氟(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1')第三丁基二茂鐵；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環

{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1,2-雙-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四(三氟甲基)-6,9,10-三氧雜三環{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵。

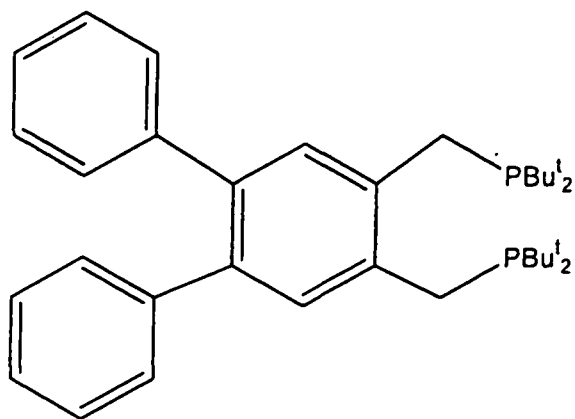
本發明亦擴展至所有上述適當二合配位子及適當二合二茂鐵類型配位子之實例之改進，其中將連接至芳環之亞甲基鍵聯基團中之一者移除以便各別磷原子直接連接至表示環之R。在此等改進實例中，當一個亞甲基已移除時，另一鍵聯另一磷原子之亞甲基仍存在以便C<sub>3</sub>橋連接在上述各實例中表示兩個磷原子之Q<sup>1</sup>及Q<sup>2</sup>。

本發明配位子之所選結構包括：-

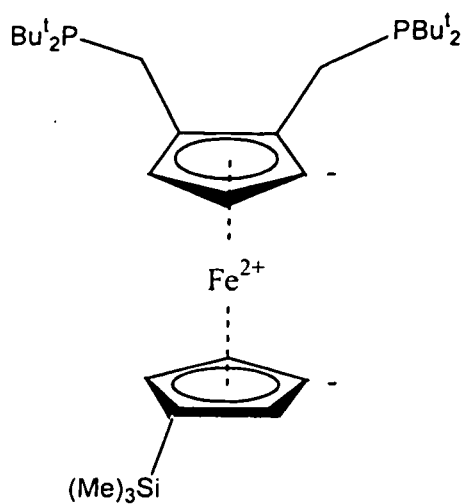


1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-3,6-二苯基-4,5-二甲基苯

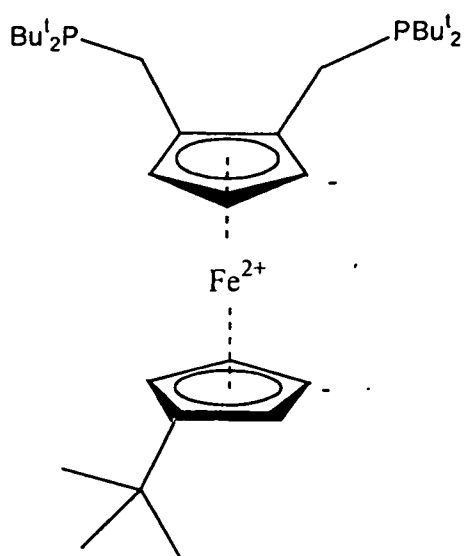




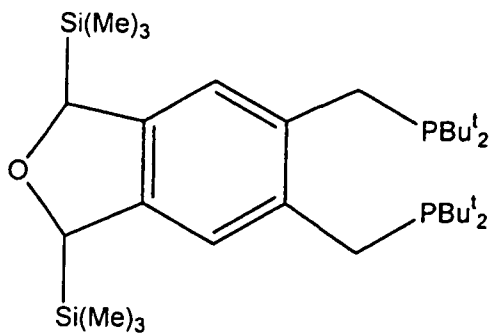
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4,5-二苯基苯



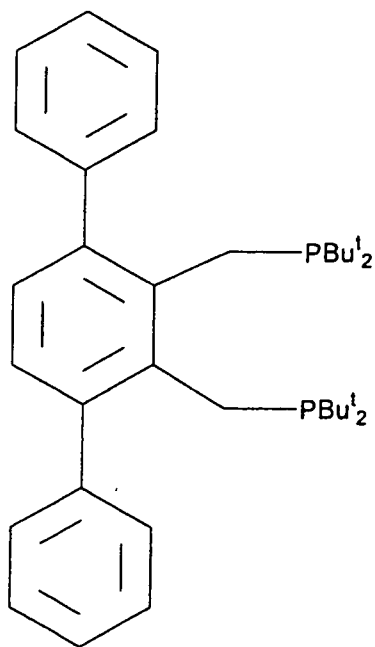
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-1'-三甲基矽烷基二茂鐵



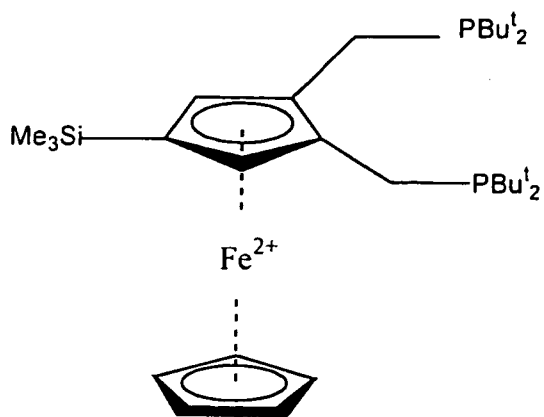
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-1'-第三丁基二茂鐵



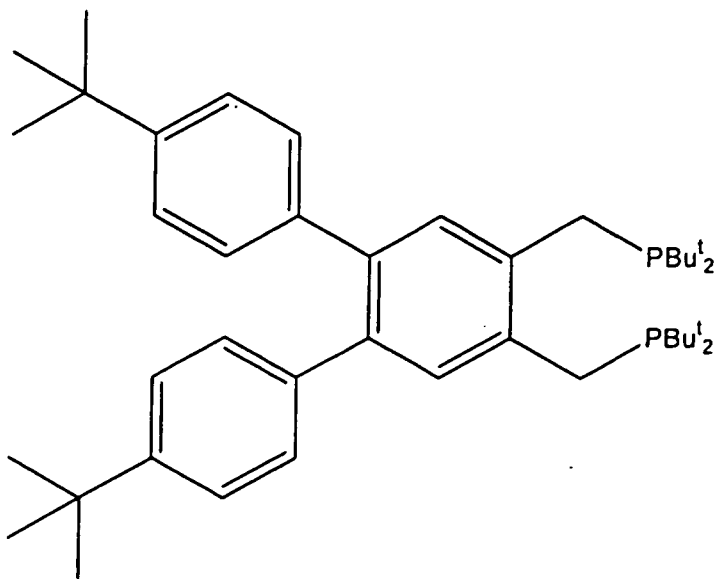
5,6-雙(二第三丁基磷基甲基)-1,3-雙-三甲基矽烷基-1,3-二氫異苯并呔喃



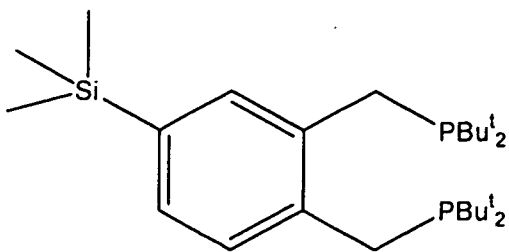
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-3,6-二苯基苯



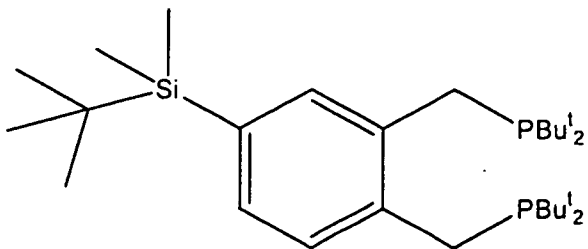
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4-三甲基矽烷基二茂鐵



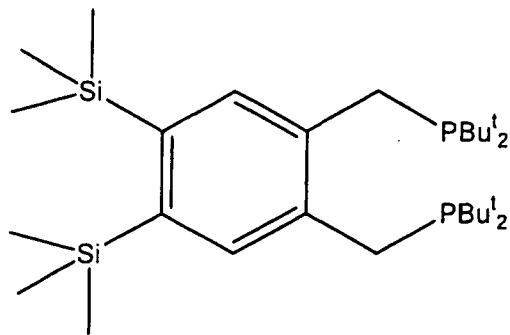
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4,5-二(4'-第三丁基苯基)苯



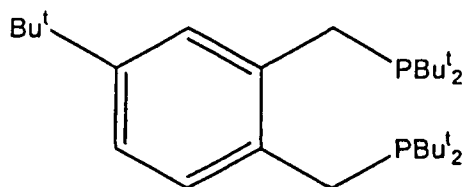
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-三甲基矽烷基苯



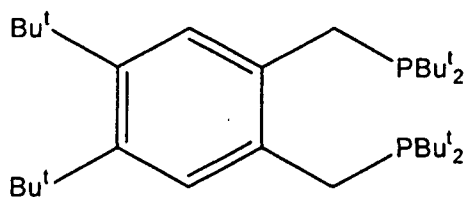
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(第三丁基二甲基矽烷基)苯



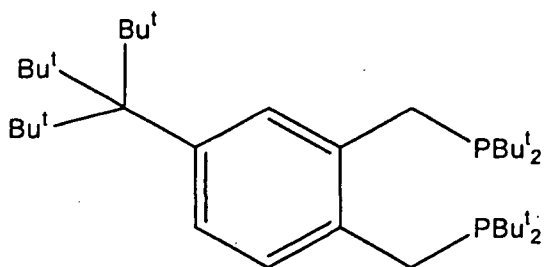
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4,5-雙(三甲基矽烷基)苯



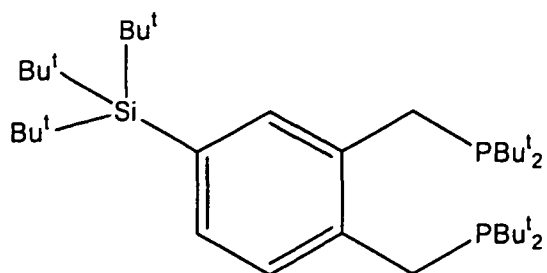
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4-第三丁基苯



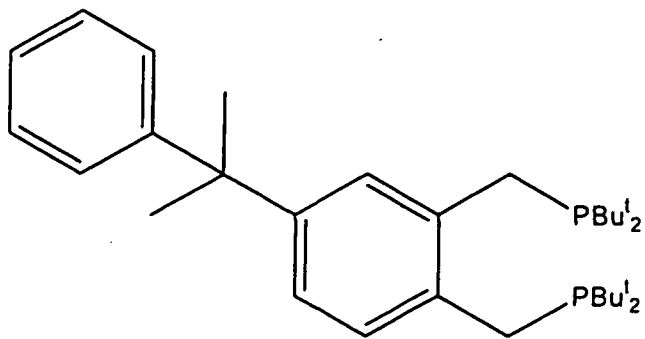
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4,5-二第三丁基苯



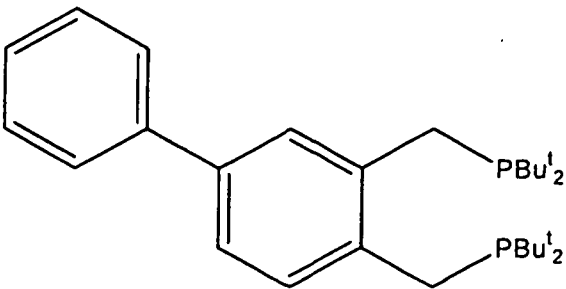
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4-(三第三丁基甲基)苯



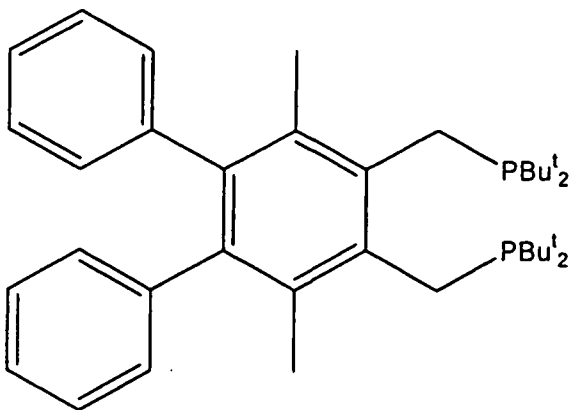
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4-(三第三丁基矽烷基)苯



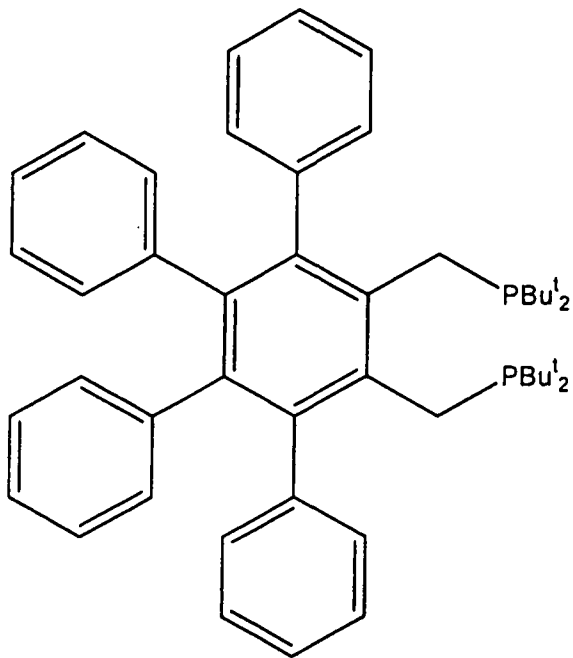
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯



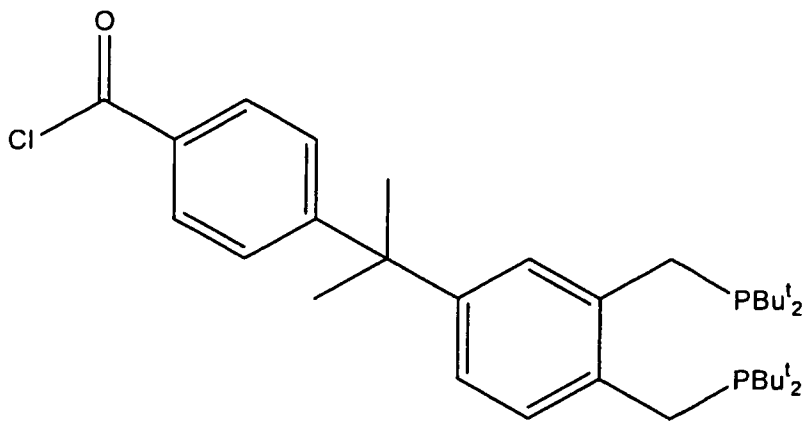
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4-苯基苯



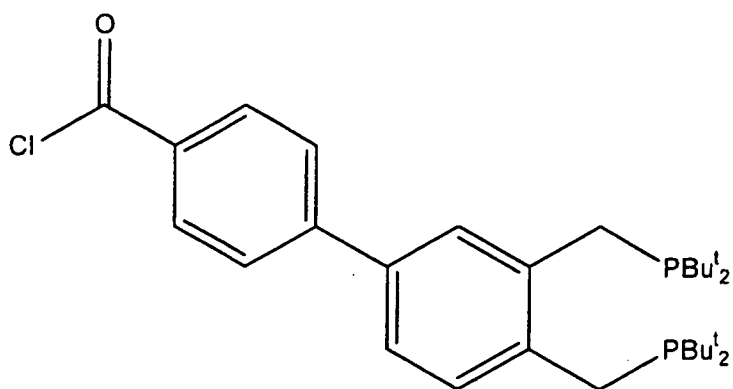
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-3,6-二甲基-4,5-二苯基苯



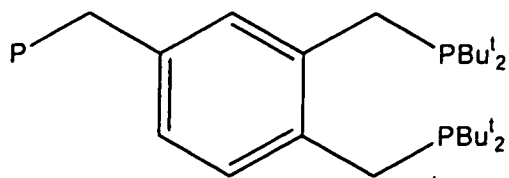
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-3,4,5,6-四苯基苯



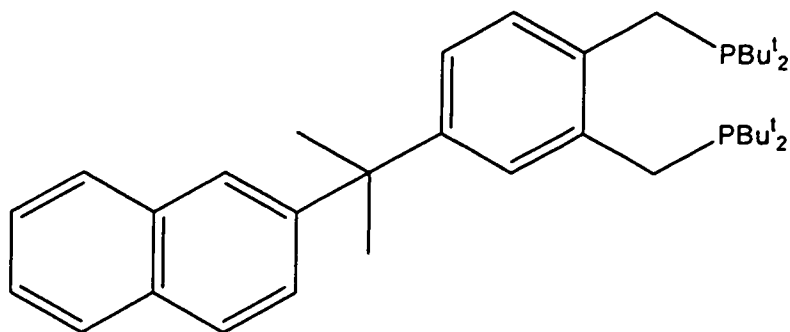
4-(1-{3,4-雙-[(二第三丁基-磷烷基)-甲基]-苯基}-1-甲基-乙基)-苄醯氯、



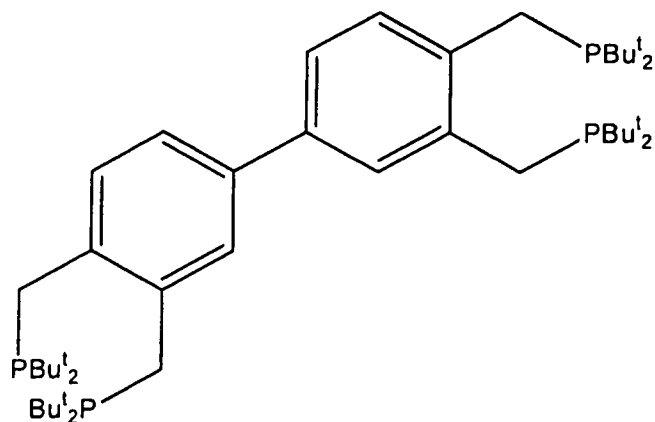
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4-(4'-氯羰基-苯基)苯



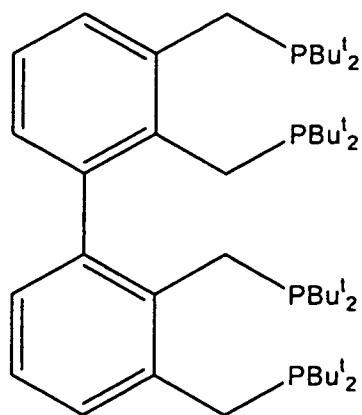
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(膦基甲基)苯



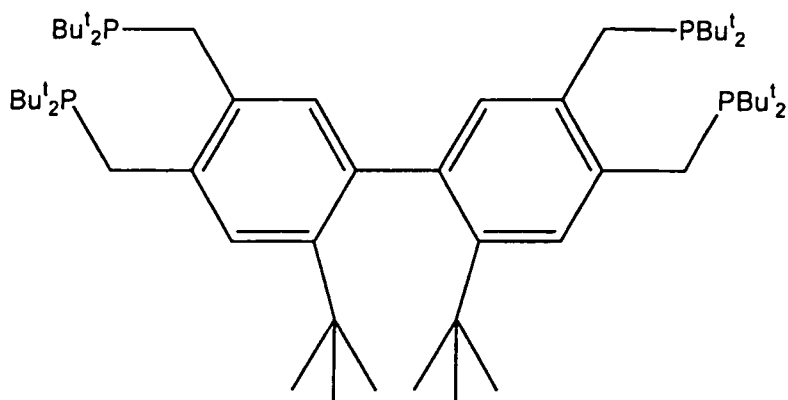
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(2'-萘基丙-2'-基)苯



1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(3',4'-雙(二第三丁基(膦基甲基))苯基)苯



1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-3-(2',3'-雙(二第三丁基(膦基甲基))苯基)苯



1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-第三丁基-5-(2'-第三丁基-4',5'-雙(二第三丁基(膦基甲基))苯基)苯。

在上述通式(I)配位子之實例結構中，連接至 $Q^1$ 及/或 $Q^2$ 基團磷的帶有 $X^1$ - $X^4$ 三級碳原子之基團、第三丁基中之一或多者可經適當替代方案置換。較佳替代方案為金剛烷基、1,3-二甲基金剛烷基、鑽石烷基、降萘基或1-降萘二烯基，或 $X^1$ 及 $X^2$ 及/或 $X^3$ 及 $X^4$ 連同磷一起形成2-磷雜-三環[3.3.1.1{3.7}]癸基，諸如2-磷雜-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基或2-磷雜-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基。在多數實施例中，較佳為 $X^1$ - $X^4$ 基團或組合之 $X^1/X^2$ 及 $X^3/X^4$ 基團為相同的，但亦可有利地使用不同基團來在此等所選配位子之活性部位周圍且通常在本發明中產生不對稱性。

相似地，在包括第三丁基替代方案之通式(I)配位子之所有上述實例結構中，作為替代方案在式(I)中表示亞甲基鍵聯基團之A或B中的一者可移除以便表示各別磷原子之 $Q^1$ 及 $Q^2$ 直接連接至表示芳環之R。在此等改進實例結構中，另一鍵聯另一磷原子之亞甲基仍存在以便 $C_3$ 橋連接在各實



例結構中表示兩個各別磷原子之 $Q^1$ 及 $Q^2$ 。

較佳地， $Q^2$ 為磷，且較佳地， $Q^1$ 獨立地為磷。

較佳地，二合配位子為二合磷、胂或銻化氫配位子，較佳為磷配位子。

為避免疑問，應認為本文中對第8族、第9族或第10族金屬之引用包括現代週期表命名法中之第8族、第9族或第10族。藉由術語"第8族、第9族或第10族"，較佳地選擇諸如Ru、Rh、Os、Ir、Pt及Pd之金屬。較佳地，金屬係選自Ru、Pt及Pd。更佳地，金屬為Pd。

該等第8族、第9族或第10族金屬之適當化合物包括該等金屬與以下各物之鹽或包含源自以下各物之弱配位陰離子的化合物：硝酸；硫酸；低碳烷酸(至多 $C_{12}$ )，諸如乙酸及丙酸；磺酸，諸如甲磺酸、氯磺酸、氟磺酸、三氟甲磺酸、苯磺酸、萘磺酸、甲苯磺酸(例如對甲苯磺酸)、第三丁基磺酸及2-羥基丙磺酸；磺化離子交換樹脂(包括低酸位磺酸樹脂)；高鹵酸，諸如高氯酸；鹵化羧酸，諸如三氯乙酸及三氟乙酸；正磷酸；磷酸，諸如苯磷酸；及源自路易斯酸(Lewis acid)與布倫斯特酸(Bronsted acid)之間的相互作用之酸。可提供適當陰離子之其他源包括視情況鹵化之硼酸四苯基酯衍生物，例如硼酸全氟四苯基酯。另外，可使用零價鈹錯合物，尤其彼等具有例如三苯基磷或烯烴(諸如二亞苄基丙酮或苯乙烯)之不穩定配位子者或三(二亞苄基丙酮)二鈹。上述陰離子可以金屬之化合物形式直接引入，但較佳應獨立於金屬或金屬化合物引入觸媒系統。

陰離子可源自或作為具有小於6、更佳小於5、最佳小於4之pKa(在稀水溶液中於18°C下量測)的酸、具有不干擾反應之陽離子的鹽(例如金屬鹽或大部分有機鹽，諸如烷基銨)，及在反應條件下可分解當場產生陰離子之前驅體(諸如酯類)中之一或多者引入。適當酸及鹽包括上文所列之酸及鹽。

烷氧基羰基化之尤其較佳酸促進劑為磺酸，其包括上文所列之磺化離子交換樹脂及羧酸。可使用之低酸位離子交換樹脂較佳在反應中提供小於35 mol/mol、更佳小於25 mol/mol、最佳小於15 mol/mol之SO<sub>3</sub>H/Pd比率位準。樹脂所提供之典型SO<sub>3</sub>H濃度範圍在1-40 mol/mol Pd、更通常在2-30 mol/mol Pd、最通常在3-20 mol/mol Pd範圍內。

通常，可選擇適合於反應之陰離子。某些烯系不飽和化合物可比其他化合物對陰離子之酸之pKa更敏感，且若適當，在熟習此項技術者之技能內可改變條件及溶劑。舉例而言，在丁二烯羰基化中，陰離子之酸在稀水溶液中於18°C下之pKa應大於2，更佳其具有介於2與5之間的pKa。

在羰基化反應中，所存在陰離子的量對觸媒系統之催化行為並不關鍵。陰離子與第8族、第9族或第10族金屬或化合物之莫耳比可為1:1至10000:1，較佳為10:1至2000:1且尤其為100:1至1000:1。若酸及鹽提供陰離子，則酸與鹽之相對比例並不關鍵。然而，若由酸或部分由酸提供陰離子，則酸與第8族、第9族或第10族金屬之比率較佳為與陰離子與上述金屬或化合物之比率相等。H<sup>+</sup>意謂活性酸性位

置之量，以使得1莫耳一元酸將具有1莫耳 $H^+$ ，而1莫耳二元酸將具有2莫耳 $H^+$ 且三元酸等應據此解釋。相似地， $C^{2+}$ 意謂具有 $2^+$ 陽離子電荷之金屬的莫耳數，因此對於 $M^+$ 離子，金屬陽離子之比率應據此調節。舉例而言，對於 $M^+$ 陽離子，應認為每莫耳 $M^+$ 具有0.5莫耳 $C^{2+}$ 。

在烷氧基羰基化反應中，較佳地，二合配位子與酸之比率為至少1:2 mol/mol( $H^+$ )，且較佳地，二合配位子與第8族、第9族或第10族金屬之比率為至少1:1 mol/mol( $C^{2+}$ )。較佳地，配位子相對金屬mol/mol( $C^{2+}$ )過量且較佳為配位子相對與酸之1:2 mol/mol( $H^+$ )比率過量。由於配位子本身可充當鹼以緩衝反應之酸位且防止受質降解，因此過量配位子係有利的。另一方面，酸之存在活化反應混合物且改良反應之總速率。

在羥基羰基化反應中，較佳地，二合配位子與酸之比率為至少1:2 mol/mol( $H^+$ )，且較佳地，二合配位子與第8族、第9族或第10族金屬之比率為至少1:1 mol/mol( $C^{2+}$ )。較佳地，配位子相對金屬mol/mol ( $C^{2+}$ )過量。由於配位子本身可充當鹼以緩衝反應之酸位且防止受質降解，因此過量配位子可為有利的。另一方面，酸之存在活化反應混合物且改良反應之總速率。

如上所述，可均相或非均相地使用本發明之觸媒系統。較佳為均相地使用該觸媒系統。

適當地，本發明之方法可用以在一氧化碳及含有羥基之化合物及(視情況)陰離子源存在下催化烯系不飽和化合物

羰基化。本發明之配位子在諸如乙烯、丙烯、1,3-丁二烯、戊烯腈及辛烯羰基化之羰基化反應中產生意外高之TON。因此，藉由採用本發明之方法將增加羰基化方法之商業生存能力。

有利地，在烯系不飽和化合物等之羰基化中使用本發明之觸媒系統亦尤其對烷氧基羰基化及羥基羰基化提供良好速率。

本文中對烯系不飽和化合物之引用應認為在化合物中包括任何一或多個不飽和C-C鍵，諸如在烯烴、炔烴、共軛及非共軛雙烯、功能烯烴等中所見之不飽和C-C鍵。

本發明之適當烯系不飽和化合物為每分子具有2至50個碳原子之烯系不飽和化合物或其混合物。適當烯系不飽和化合物每分子可具有一或多個獨立或共軛不飽和鍵。較佳為具有2至20個碳原子之化合物或其混合物，又更佳為具有至多18個碳原子、又更至多16個碳原子之化合物，再更佳具有至多10個碳原子之化合物。烯系不飽和化合物可進一步包含官能基或雜原子，諸如氮、硫或氧化物。實例包括作為功能基之羧酸、酯或腈。在較佳方法組中，烯系不飽和化合物為烯烴或烯烴之混合物。適當烯系不飽和化合物包括乙炔、甲基乙炔、丙基乙炔、1,3-丁二烯、乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯、戊烯、戊烯腈、諸如3-戊烯酸甲酯之戊烯酸烷酯、戊烯酸(諸如2-戊烯酸及3-戊烯酸)、庚烯、諸如乙酸乙烯酯之乙烯酯、辛烯、十二碳烯。

尤其較佳烯系不飽和化合物為乙烯、乙酸乙烯酯、1,3-

丁二烯、戊烯酸烷酯、戊烯腈、戊烯酸(諸如3-戊烯酸)、乙炔、庚烯、丁烯、辛烯、十二碳烯及丙烯。

尤其較佳烯系不飽和化合物為乙烯、丙烯、庚烯、辛烯、十二烯、乙酸乙烯酯、1,3-丁二烯及戊烯腈。

此外，可能使含有內部雙鍵之烯烴及/或支鏈烯烴與飽和烴之混合物羰基化。實例為抽餘油1(raffinate 1)、抽餘油2(raffinate 2)及其他源自裂化設備之混合流或源自烯烴二聚作用(丁烯二聚作用為一特定實例)及費托法(fischer tropsch)反應之混合流。

本文中對乙烯酯之引用包括引用經取代或未經取代之式(IV)之乙烯酯：



其中 $R^{62}$ 可選自氫、烷基、芳基、雜環、鹵基、氰基、硝基、 $OR^{19}$ 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 $C(S)R^{27}R^{28}$ 、 $SR^{29}$ 、 $C(O)SR^{30}$ ，其中 $R^{19}$ - $R^{30}$ 如本文所定義。

較佳地， $R^{62}$ 係選自氫、烷基、苯基或烷基苯基，更佳地，選自氫、苯基、 $C_1$ - $C_6$ 烷基苯基或 $C_1$ - $C_6$ 烷基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基，甚至更佳地，選自 $C_1$ - $C_6$ 烷基，尤其甲基。

較佳地， $R^{63}$ - $R^{65}$ 各自獨立地表示氫、如本文中所定義之烷基、芳基或雜環。最佳地， $R^{63}$ - $R^{65}$ 獨立地表示氫。

然而，視情況本文中對烯系不飽和化合物之引用可排除包括乙酸乙烯酯之乙烯酯。

若本文中某式(例如式I或式IV)之化合物含有如所定義之烯基或環烷基部分，則亦可存在順(E)及反(Z)式異構現象。本發明包括本文中所定義之式的任一者之化合物的個別立體異構體，及(若適當)其個別互變異構形式，以及其混合物。可藉由習知技術，例如藉由諸式之一之化合物的立體異構混合物或其適當鹽或衍生物之分步結晶、層析或H.P.L.C.實現非對映異構體或順及反式異構體之分離。亦可自相應光學純中間物或藉由拆分，諸如藉由使用適當對掌性載體進行相應外消旋體之H.P.L.C.，或藉由(若適當)相應外消旋體與適當光學活性酸或鹼反應形成的非對映異構鹽之分步結晶來製備諸式之一之化合物的個別對映異構體。

所有立體異構體均包括在本發明之方法的範疇內。

熟習此項技術者將瞭解式(I)化合物可充當配位子，其與第8族、第9族或第10族金屬或其化合物配位以形成適用於本發明之化合物。通常，第8族、第9族或第10族金屬或其化合物與式(I)化合物之該或該等磷、砷及/或銻原子配位。

如上所述，本發明提供一種用於使烯系不飽和化合物羧基化之方法，其包含在如本發明所定義之觸媒化合物存在下使烯系不飽和化合物與一氧化碳及諸如水或烷醇之羥基源接觸。

適當地，羥基源包括具有羥基官能基之有機分子。較佳地，具有羥基官能基之有機分子可為支鏈或直鏈的，且包

含烷醇，尤其 $C_1$ - $C_{30}$ 烷醇，包括芳基烷醇，其可視情況經一或多個選自以下之取代基取代：如本文中所述定義之烷基、芳基、雜環、鹵基、氰基、硝基、 $OR^{19}$ 、 $OC(O)R^{20}$ 、 $C(O)R^{21}$ 、 $C(O)OR^{22}$ 、 $NR^{23}R^{24}$ 、 $C(O)NR^{25}R^{26}$ 、 $C(S)R^{27}R^{28}$ 、 $SR^{29}$ 或 $C(O)SR^{30}$ 。高度較佳烷醇為 $C_1$ - $C_8$ 烷醇，諸如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、異丁醇、第三丁醇、正丁醇、苯酚及氯癸醯基醇。儘管一元烷醇最佳，但較佳地亦可利用選自二元醇至八元醇之多元烷醇，諸如二元醇、三元醇、四元醇及糖。通常，該等多元烷醇係選自1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、甘油、1,2,4-丁三醇、2-(羥基甲基)-1,3-丙二醇、1,2,6-三羥基己烷、異戊四醇、1,1,1-三(羥基甲基)乙烷、甘露糖、山梨醇、半乳糖及其他糖。較佳糖包括蔗糖、果糖及葡萄糖。尤其較佳烷醇為甲醇及乙醇。最佳烷醇為甲醇。

醇之量並不關鍵。通常，使用相對待羰基化受質之量過量的量。因此，醇亦可充當反應溶劑，儘管若需要亦可使用獨立溶劑。

應瞭解至少由所用烷醇源而部分確定反應之最終產物。舉例而言，使用甲醇產生相應甲酯。相反地，使用水產生相應酸。據此，本發明提供跨過烯系不飽和鍵添加基團- $C(O)OC_1-C_{30}$ 烷基或芳基或- $C(O)OH$ 之便利方式。

在根據本發明之第二態樣之方法中，一氧化碳可以純態使用或經諸如氮、二氧化碳或稀有氣體(諸如氫)之惰性氣體稀釋。通常亦可存在小於5體積%之少量氫。

液相反應介質中烯系不飽和化合物與羥基源之比率(體積/體積)在寬限度內可變，且適當地處於1:0.1至1:10之範圍中、較佳為介於2:1至1:2之間，且至多達烷醇或水大量過量(當後者亦為反應溶劑時)，諸如至多達烷醇或水以100:1過量。然而，若烯系不飽和化合物在反應溫度下為氣體，則其可以低含量存在於液相反應介質中，諸如以與羥基源1:20,000至1:10，更佳1:10,000至1:50，最佳1:5000至1:500之比率。

用於羰基化方法之本發明觸媒之量並不關鍵。當(較佳地)第8族、第9族或第10族金屬在液相羰基化反應介質中之量在每莫耳烯系不飽和化合物 $10^{-7}$ 莫耳至 $10^{-1}$ 莫耳、更佳在 $10^{-6}$ 莫耳至 $10^{-2}$ 莫耳、最佳在 $10^{-5}$ 莫耳至 $10^{-2}$ 莫耳之範圍中時可獲得良好結果。

適當地，儘管對本發明並不必需，但如本文中所定義之烯系不飽和化合物之羰基化可在一或多種非質子性溶劑中進行。適當溶劑包括酮，諸如甲基丁基酮；醚，諸如苯甲醚(甲基苯基醚)、2,5,8-三氧雜壬烷(二乙二醇二甲醚)、乙醚、甲醚、四氫呋喃、二苯醚、二異丙醚及二乙二醇之二甲醚；酯，諸如乙酸甲酯、己二酸二甲酯、苯甲酸甲酯、鄰苯二甲酸二甲酯及丁內酯；醯胺，諸如二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮及二甲基甲醯胺；亞砷及砷，諸如二甲亞砷、二異丙基砷、環丁砷(四氫噻吩-2,2-二氧化物)、2-甲基環丁砷、二乙基砷、四氫噻吩-1,1-二氧化物及2-甲基-4-乙基環丁砷；芳族化合物，包括該等化合物之鹵基變體，



例如苯、甲苯、乙苯、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、氯苯、鄰二氯苯、間二氯苯；烷烴，包括該等化合物之鹵基變體，例如己烷、庚烷、2,2,3-三甲基戊烷、二氯乙烷及四氯化碳；腈，例如苯甲腈及乙腈。

極適當者為在 298.15 K 及  $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  下介電常數具有低於 50、更佳在 3 至 8 範圍內之值的非質子性溶劑。在本發明之環境中，給定溶劑之介電常數以其通常含義而使用，表示具有彼物質作為介電質之電容器之電容與以真空作為介電質之相同電容器之電容之比率。常見有機液體之介電常數值可見於一般參考書，諸如由 David R. Lide 等人所編且由 CRC 出版社於 1995 年出版之 Handbook of Chemistry and Physics，第 76 版，且通常引用在約 20°C 或 25°C (亦即約 293.15 K 或 298.15 K) 之溫度及大氣壓 (亦即約  $1 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ ) 下之值，或可易於使用所引用之換算因子將其轉化成彼溫度及壓力。若特定化合物無文獻資料可用，則使用已確定之物理化學方法可易於量測介電常數。

舉例而言，苯甲醚之介電常數為 4.3 (在 294.2 K 下)，乙醚之介電常數為 4.3 (在 293.2 K 下)，環丁砜之介電常數為 43.4 (在 303.2 K 下)，戊酸甲酯之介電常數為 5.0 (在 293.2 K 下)，二苯醚之介電常數為 3.7 (在 283.2 K 下)，己二酸二甲酯之介電常數為 6.8 (在 293.2 K 下)，四氫呋喃之介電常數為 7.5 (在 295.2 K 下)，壬酸甲酯之介電常數為 3.9 (在 293.2 K 下)。較佳非質子性溶劑為苯甲醚。

在烷醇存在下，將由反應產生非質子性溶劑，此係由於

烯系不飽和化合物、一氧化碳及烷醇之酯羰基化產物為非質子性溶劑。可在過量之非質子性溶劑中，亦即在至少1:1之非質子性溶劑與烷醇之比率(體積/體積)下進行該方法。較佳地，此比率範圍為1:1至10:1，且更佳為1:1至5:1。最佳地，該比率(體積/體積)範圍為1.5:1至3:1。

儘管存在上述情況，但較佳為反應在不存在任何外部添加之非質子性溶劑的情況下進行，亦即在不存在非由反應本身產生之非質子性溶劑的情況下進行。

在羰基羰基化期間，亦較佳存在質子性溶劑。質子性溶劑可包括羧酸或醇。亦可採用非質子性與質子性溶劑之混合物。

可將氫添加至羰基化反應中以改良反應速率。當使用時，適當氫含量可在一氧化碳之0.1%與20%(體積/體積)之間、更佳為一氧化碳之1-20%(體積/體積)、更佳為一氧化碳之2-15%(體積/體積)、最佳為一氧化碳之3-10%(體積/體積)。

本發明之觸媒化合物可充當"非均相"觸媒或"均相"觸媒，較佳為充當均相觸媒。

術語"均相"觸媒意謂未經負載，而僅較佳地在如本文中所述之適當溶劑中簡單地混雜或以羰基化反應之反應物(例如烯系不飽和化合物、含有羰基之化合物及一氧化碳)當場形成之觸媒，亦即本發明之化合物。

術語"非均相"觸媒意謂在載體上攜帶之觸媒，亦即本發明之化合物。

因此根據另一態樣，本發明提供一種使如本文中所定義之烯系不飽和化合物羰基化之方法，其中該方法係以包含載體、較佳為不溶性載體之觸媒進行。

較佳地，載體包含聚合物，諸如聚烯烴、聚苯乙烯或諸如二乙烯基苯共聚物之聚苯乙烯共聚物或熟習此項技術者已知之其他適當聚合物或共聚物；矽衍生物，諸如官能化二氧化矽、聚矽氧或聚矽氧橡膠；或其他多孔顆粒材料，諸如無機氧化物及無機氯化物。

較佳地，載體材料為多孔二氧化矽，其具有在  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  範圍內的表面積、在  $0.1 \text{ cc/g}$  至  $4.0 \text{ cc/g}$  範圍內的總孔隙體積及在  $10 \text{ }\mu\text{m}$  至  $500 \text{ }\mu\text{m}$  範圍內的平均粒徑。更佳地，表面積在  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  範圍內、孔隙體積在  $0.5 \text{ cc/g}$  至  $2.5 \text{ cc/g}$  範圍內且平均粒徑在  $20 \text{ }\mu\text{m}$  至  $200 \text{ }\mu\text{m}$  範圍內。最合意地，表面積在  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  至  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  範圍內、孔隙體積在  $0.8 \text{ cc/g}$  至  $3.0 \text{ cc/g}$  範圍內且平均粒徑在  $30 \text{ }\mu\text{m}$  至  $100 \mu\text{m}$  範圍內。典型多孔載體材料之平均孔徑在  $10 \text{ \AA}$  至  $1000 \text{ \AA}$  範圍內。較佳地，使用具有  $50 \text{ \AA}$  至  $500 \text{ \AA}$ 、且最合意為  $75 \text{ \AA}$  至  $350 \text{ \AA}$  之平均孔徑的載體材料。可尤其需要在  $100^\circ\text{C}$  至  $800^\circ\text{C}$  之溫度下使二氧化矽脫水，歷時3小時至24小時之間的任一時間。適當地，載體可為可撓性或剛性載體，藉由熟習此項技術者所熟知之技術將不溶性載體以本發明之方法之化合物塗佈及/或浸漬。

或者，視情況經由共價鍵將本發明之方法之化合物固定至不溶性載體之表面，且該布置視情況包括雙官能間隔劑

分子以將化合物與不溶性載體隔開。

可藉由促進式I化合物中存在之官能基(例如芳族結構之取代基)與載體上存在之或先前插入載體中之互補反應性基團之反應，將本發明之化合物固定至不溶性載體之表面。載體反應性基團與本發明化合物之互補取代基之組合提供非均相觸媒，其中本發明化合物與載體經由諸如醚、酯、醯胺、胺、脲、酮基之鍵而鍵聯。

將本發明之方法之化合物鍵聯至載體之反應條件的選擇係視烯系不飽和化合物及載體之基團而定。舉例而言，對於諸如碳化二醯亞胺、1,1'-羰基二咪唑之試劑及諸如使用混合酞之方法，可採用還原性胺化。

根據另一態樣，本發明提供一種本發明之任一態樣的方法或配位子觸媒組合物之用途，其中該觸媒被連接至載體。

另外，可經由橋取代基、橋基R、鍵聯基團A或鍵聯基團B中之一者將二合磷鍵結至適當聚合型受質，例如1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4-第三丁基苯可較佳地經由苯基之3-、5-或6-環碳鍵結至聚苯乙烯以提供固定非均相觸媒。

所用二合配位子之量可在寬限度內變化。較佳地，所存在二合配位子之量使得所存在二合配位子之莫耳數與所存在第8族、第9族或第10族金屬之莫耳數之比率為每mol金屬1 mol至50 mol，例如1 mol至15 mol，且尤其1 mol至10 mol。更佳地，式I化合物與第8族、第9族或第10族金屬之

mol:mol範圍在1:1至20:1範圍內，最佳在1:1至10:1或甚至在1:1至1.5:1範圍內。便利地，應用此等低莫耳比之可能性係有利的，此係由於其避免使用過量之式I化合物，且因此將此等通常昂貴之化合物的消耗最小化。適當地，在其當場用於羰基化反應之前的獨立步驟中製備本發明之觸媒。

便利地，可藉由將如本文中所定義之第8族、第9族或第10族金屬或其化合物溶解於諸如先前描述之烷醇或非質子性溶劑中之一者的適當溶劑(尤其較佳溶劑將為特定羰基化反應之酯或酸產物，例如乙酸乙烯酯羰基化中之丙酸2-乙醯氧基甲酯或丙酸3-乙醯氧基甲酯，或乙烯羰基化中之丙酸甲酯)中，且隨後與如本文中所定義之式I化合物混雜來進行本發明之方法。

可在於反應中呈惰性之其他氣體存在下使用一氧化碳。該等氣體之實例包括氫、氮、二氧化碳及諸如氫之稀有氣體。

可藉由任何合適方式將反應產物與其他組份分離。然而，本發明方法之優勢為：形成顯著較少副產物，藉此降低最初分離產物後進一步純化之必要，其可由通常顯著較高選擇性而證明。另一優勢為含有觸媒系統之其他組份，從而可以最小量補充新鮮觸媒而在其他反應中再循環及/或再使用。

較佳地，在介於-30°C與170°C、更佳為-10°C與160°C、最佳為20°C與150°C之間的溫度下進行羰基化。尤其較佳

溫度為在 40°C 與 150°C 之間選擇之溫度。有利地，可在中等溫度下進行羰基化，能夠在室溫下(20°C)進行反應尤其有利。

較佳地，當進行低溫羰基化時，羰基化在介於 -30°C 與 49°C、更佳為 -10°C 與 45°C、更佳為 0°C 與 45°C、最佳為 10°C 與 45°C 之間的溫度下進行。尤其較佳為 10°C 至 35°C 之範圍。

較佳地，在介於  $0.80 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$  與  $90 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ 、更佳為  $1 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$  與  $65 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ 、最佳為  $1 \text{ N.m}^{-2}$  與  $50 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$  之間的 CO 分壓下進行羰基化。尤其較佳為  $5 \text{ N.m}^{-2}$  至  $45 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$  之 CO 分壓。

較佳地，亦預期低壓羰基化。較佳地，當進行低壓羰基化時，在介於  $0.1 \text{ N.m}^{-2}$  與  $5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ 、更佳為  $0.2 \text{ N.m}^{-2}$  與  $2 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$ 、最佳為  $0.5 \text{ N.m}^{-2}$  與  $1.5 \times 10^5 \text{ N.m}^{-2}$  之間的 CO 分壓下進行羰基化。

除羰基化在商業上可接受之時間尺度中明顯較佳以外，對羰基化持續時間無特定限制。可在至多 48 小時、更通常至多 24 小時且最通常至多 12 小時內進行批次反應之羰基化。通常，羰基化歷時至少 5 分鐘、更通常至少 30 分鐘、最通常至少 1 小時。在連續反應中，該等時間尺度明顯不相關且連續反應可持續，其限制條件為觸媒要求補給之前 TON 在商業上可接受。

本發明之觸媒系統較佳為在液相中構成，其可藉由一或多種反應物或藉由使用適當溶劑來形成。

穩定化合物在觸媒系統中之使用亦可有利於改良已自觸媒系統損失之金屬之回收率。當在液體反應介質中使用觸媒系統時，該等穩定化合物可有助於回收第8族、第9族或第10族金屬。

因此，較佳地，觸媒系統在液體反應介質中包括溶解於液體載劑中之聚合型分散劑，該聚合型分散劑能夠使觸媒系統之第8族、第9族或第10族金屬或金屬化合物顆粒在液體載劑內之膠狀懸浮液穩定。

液體反應介質可為反應之溶劑或可包含反應物或反應產物自身中之一或多者。呈液體形式之反應物及反應產物可與溶劑或液體稀釋劑混溶或可溶解於其中。

聚合型分散劑可溶於液體反應介質中，但不應顯著增加反應介質之黏度，使得對反應動力學或傳熱不利。在溫度及壓力之反應條件下液體介質中的分散劑之溶解性不應過大以致顯著阻止分散劑分子於金屬顆粒上之吸附。

聚合型分散劑能夠使該第8族、第9族或第10族金屬或金屬化合物顆粒在液體反應介質內之膠狀懸浮液穩定，使得由於觸媒降解形成之金屬顆粒保持在液體反應介質之懸浮液中，且連同液體一起自反應器排出以進行回用且視情況再用於製備其他數量之觸媒。金屬顆粒通常具有膠體尺寸，例如在5-100 nm平均粒徑範圍中，儘管在某些情況下可形成較大顆粒。聚合型分散劑之部分吸附於金屬顆粒表面上，而其餘分散劑分子至少部分地經液體反應介質保持溶劑合物形式，且以此方式而使經分散之第8族、第9族或

第10族金屬顆粒穩定，以免沈降至反應器之壁上或沈降於反應器死空間內且以免形成可由顆粒碰撞生長且最終凝結之金屬顆粒之聚結體。甚至在適當分散劑存在下可存在顆粒之某些聚結，但當分散劑類型及濃度最佳化時，則該聚結應處於相對低為準且聚結體僅可鬆散地形成，從而使得其可破碎且顆粒經振盪再分散。

聚合型分散劑可包括均聚物或共聚物，其包括諸如接枝共聚物及星形聚合物之聚合物。

較佳地，聚合型分散劑具有足夠的酸性或鹼性功能基，以大體上穩定該第8族、第9族或第10族金屬或金屬化合物之膠狀懸浮液。

大體上穩定意謂大體上避免第8族、第9族或第10族金屬自液相之沈澱。

用於此目的之尤其較佳分散劑包括酸性或鹼性聚合物，其包括羧酸、磺酸、胺及醯胺(諸如聚丙烯酸酯)或雜環(尤其氮雜環)、經取代之聚乙烯聚合物(諸如聚乙烯吡咯啉酮)或上述各物之共聚物。

該等聚合型分散劑之實例可選自聚乙烯吡咯啉酮、聚丙烯醯胺、聚丙烯腈、聚伸乙基亞胺、聚甘胺酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚(3-羥基丁酸)、聚-L-白胺酸、聚-L-甲硫胺酸、聚-L-脯胺酸、聚-L-絲胺酸、聚-L-酪胺酸、聚(乙烯基苯磺酸)及聚(乙烯基磺酸)、醯化聚伸乙基亞胺。適當醯化聚伸乙基亞胺描述於BASF專利公開案EP 1330309 A1及US 6,723,882中。



較佳地，聚合型分散劑併入有處於聚合物主鏈之附掛處或其內的酸性或鹼性部分。較佳地，酸性部分具有小於6.0、更佳小於5.0、最佳小於4.5之解離常數( $pK_a$ )。較佳地，鹼性部分具有小於6.0、更佳小於5.0且最佳小於4.5之鹼解離常數( $pK_b$ )， $pK_a$ 及 $pK_b$ 係在稀水溶液中於25°C下量測。

除在反應條件下可溶於反應介質外，適當聚合型分散劑在聚合物主鏈中或以側基形式含有至少一個酸性或鹼性部分。吾人已發現併入有酸及醯胺部分之聚合物尤其適當，諸如聚乙烯吡咯啉酮(PVP)及聚丙烯酸酯，諸如聚丙烯酸(PAA)。適用於本發明之聚合物之分子量係視反應介質之性質及其中聚合物之溶解性而定。已發現平均分子量通常小於100,000。較佳地，平均分子量在1,000-200,000、更佳在5,000-100,000、最佳在10,000-40,000範圍內，例如當使用PVP時 $M_w$ 較佳在10,000-80,000、更佳在20,000-60,000範圍內，且在PAA情況下約為1,000-10,000。

應針對待使用之各反應/觸媒系統確定反應介質內分散劑之有效濃度。

可(例如)藉由過濾自反應器所移除之液體流回收所分散之第8族、第9族或第10族金屬且隨後進行安置或處理以再用作觸媒或其他應用。在連續製程中，液體流可經由外部熱交換器循環，且在該等情況下，在此等循環裝置中定位鈇顆粒之過濾器可係便利的。

較佳地，以g/g計之聚合物:金屬質量比在1:1與1000:1之

間，更佳在1:1與400:1之間，最佳在1:1與200:1之間。較佳地，以g/g計之聚合物:金屬質量比至多1000，更佳至多400，最佳至多200。

應瞭解在本發明之第一態樣中闡述之任一特徵可視為本發明之第二、第三、第四、第五或其他態樣的較佳特徵，且反之亦然。

本發明不僅擴展至式(I)之新穎二合配位子，而且亦擴展至該等配位子與第8族、第9族或第10族金屬或其化合物之新穎錯合物。

### 【實施方式】

現將藉助於以下非限制性實例及比較實例描述且說明本發明。

#### 合成實例

本發明之實例配位子之製備如下：

#### 化合物1

#### 1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4-三甲基矽烷基苯之合成部分(I)

#### 4-三甲基矽烷基-鄰二甲苯之合成

將鎂帶(2.91 g, 115.41 mmol)添加至史林克(schlenk)燒瓶中。向此中添加少許(3-4)碘晶體。接著添加THF(150 ml)以得到橙色/黃色溶液。以THF(80 ml)稀釋4-溴-鄰二甲苯(19.41 g, 104.91 mmol)且隨後經一個小時將其緩慢添加至鎂懸浮液中，將反應燒瓶置於溫(50°C)水浴中，歷時反應持續時間。藉此得到具有一些不溶性鎂之暗橙色/棕色

溶液。接著將該溶液加熱至85°C，歷時1小時。接著使溶液冷卻至室溫，隨後經套管將其轉移入乾淨史林克燒瓶中，使其與未反應鎂分離。接著將THF溶液冷卻至-78°C，隨後藉由注射器添加三甲基矽烷基氯(13.41 ml, 104.91 mmol)。接著使所得溶液在-78°C下攪拌三十分鐘，隨後將其升溫至室溫。接著，於室溫下將所得溶液攪拌隔夜。藉由添加水(100 ml)中止溶液。接著添加醚(100 ml)且分離兩相混合物。以醚(100 ml)洗滌水層且組合有機萃取液。接著經硫酸鈉乾燥有機萃取液，隨後將其過濾。接著在真空下乾燥濾液以得到無色油狀物。產量=14.47g, 77%。

## 部分(II)

以庚烷(100 ml)稀釋4-三甲基矽烷基-鄰二甲苯(5.00 g, 28.1 mmol)(在部分(I)中製備)且向此中添加NaOBu<sup>t</sup>(8.1 g, 84.3 mmol)、TMEDA(12.6 ml, 84.3 mmol)及Bu<sup>n</sup>Li(於己烷中2.5 M, 33.7 ml, 84.3 mmol)。逐滴添加丁基鋰且其立即提供自無色至黃色至橙色至暗紅色之顏色變化。接著將溶液加熱至65°C，歷時三小時。藉此得到棕色/橙色懸浮液。將懸浮液冷卻至室溫且藉由套管移除上清液。接著以戊烷(100 ml)洗滌棕色沈澱殘餘物。接著藉由套管移除戊烷洗滌液。接著將固體殘餘物懸浮於戊烷(100 ml)中且隨後使其在冷水浴中冷卻。接著將Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>PCl(7.5 ml, 39.3 mmol)逐滴添加至懸浮液中。接著將所得懸浮液攪拌三小時且將其靜置隔夜。以氮氣將水(100 ml)脫氣30分鐘且隨後將其添加至懸浮液中。藉此得到兩相溶液。以戊烷(100

ml)稀釋上層(有機相)且藉由套管將有機相移入乾淨史林克燒瓶中。接著經硫酸鈉乾燥戊烷萃取液且藉由套管將其轉移入乾淨史林克燒瓶中。接著在真空下移除溶劑以得到橙色油狀物。向此中添加甲醇(100 ml),得到兩相溶液。接著將此溶液加熱至回流(70°C),得到淺黃色溶液及一些無色不溶性物質。接著將溶液冷卻至室溫且將其過濾入乾淨史林克燒瓶中。接著將溶液置於冷藏器中在-20°C下隔夜。藉此得到灰白色固體之沈積物。接著藉由套管移除剩餘甲醇溶液且在真空下乾燥固體。在手套箱中分離固體。產量=4.70g, 36%。92%純。 $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 161.9 MHz,  $\delta$ ); 27.3 (s), 26.1 (s) ppm。

## 化合物 2

### 1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-第三丁基-苯之合成

以庚烷(100 ml)稀釋4-第三丁基-鄰二甲苯(4.55 g, 28.1 mmol)(Aldrich)且向此中添加 $\text{NaOBu}^t$ (8.1 g, 84.3 mmol)、TMEDA(12.6 ml, 84.3 mmol)及 $\text{Bu}^n\text{Li}$ (於己烷中 2.5 M, 33.7 ml, 84.3 mmol)。逐滴添加丁基鋰且其立即提供自無色至黃色至橙色至暗紅色之顏色變化。接著將溶液加熱至65°C, 歷時三個小時。藉此得到棕色/橙色懸浮液。將懸浮液冷卻至室溫且藉由套管移除上清液, 接著以戊烷(100 ml)洗滌棕色沈澱殘餘物。接著藉由套管移除戊烷洗滌液。接著將固體殘餘物懸浮於戊烷(100 ml)中且隨後使其在冷水浴中冷卻。接著將 $\text{Bu}^t_2\text{PCl}$ (7.5 ml, 39.3 mmol)逐滴添加至懸浮液中。接著將所得懸浮液攪拌三小時且將其靜

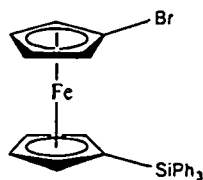
置隔夜。以氮氣將水(100 ml)脫氣30分鐘且隨後將其添加至懸浮液中。藉此得到兩相溶液。以戊烷(100 ml)稀釋上層(有機相)且藉由套管將有機相移入乾淨史林克燒瓶中。接著經硫酸鈉乾燥戊烷萃取液且藉由套管將其轉移入乾淨史林克燒瓶中。接著在真空下移除溶劑以得到橙色油狀物。向此中添加甲醇(100 ml)，得到兩相溶液。接著將此溶液加熱至回流(70°C)，得到淺黃色溶液及一些無色不溶性物質。接著將溶液冷卻至室溫且將其過濾入乾淨史林克燒瓶中。接著將溶液置於冷藏器中在-20°C下隔夜。藉此得到灰白色固體之沈積物。接著藉由套管移除剩餘甲醇溶液且在真空下乾燥固體。在手套箱中分離固體。產量=4.20 g，33%。95%純。 $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 161.9 MHz,  $\delta$ ); 27.1 (s), 26.3 (s) ppm。

### 化合物3

1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-1'-(三苯基矽烷基)二茂鐵之合成

#### 部分(I)

1-溴-1'-三苯基矽烷基二茂鐵之製備



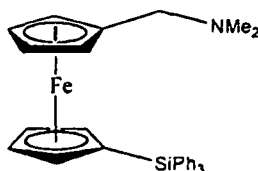
向冷卻至-78°C(乾冰/丙酮浴)之於無水THF(200 ml)中之1,1'-二溴二茂鐵(10.14 g, 29.49 mmol)中添加正丁基鋰(12.56 ml, 28.02 mmol, 0.95當量)且將反應在 $\text{N}_2$ 下攪拌30

min。接著逐滴添加溶解於最低量之無水 THF 中之氯三苯基矽烷 (8.26 g, 28.02 mmol, 0.95 當量) 且接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌 12 小時，得到紅色溶液。

接著以水中止反應且將其進一步攪拌 15 分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑 (得到紅色油狀物)。藉由管柱層析純化產物。以汽油移除起始物質且接著以汽油 / 10% Et<sub>2</sub>O 獲得呈橙色條帶狀之產物。最後在真空下乾燥所得油狀物，得到呈橙色晶體狀之純產物 (11.09 g, 產率 72%)。

## 部分 (II)

### 1-二甲胺基甲基-1'-三苯基矽烷基二茂鐵之製備

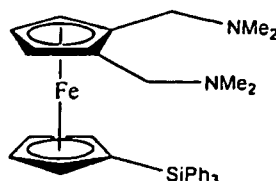


向於無水乙醚 (100 ml) 中之 1-溴-1'-三苯基矽烷基二茂鐵 (8 g, 15.29 mmol) 中 添加 正 丁 基 鋰 (6.73 ml, 16.82 mmol, 1.1 當量) 且 在 室 溫 下 將 反 應 在 N<sub>2</sub> 下 攪 拌 1 小 時。接 著 添 加 無 水 THF (100 ml) 且 接 著 將 溶 液 冷 卻 至 -78°C (乾 冰 / 丙 酮 浴) 且 以 埃 申 莫 澤 爾 (Eschenmoser) 鹽 (3.11 g, 16.82 mmol, 1.1 當量) 使 反 應 中 止。接 著 使 溶 液 升 溫 至 室 溫 且 將 其 進 一 步 攪 拌 12 小 時，得 到 黃 色 溶 液。接 著 以 水 中 止 反 應 且 將 其 進 一 步 攪 拌 15 分 鐘。分 離 含 有 產 物 之 醚 性 層 且 以 乙 醚 將 水 層 進 一 步 萃 取 數 次。經 硫 酸 鎂 乾 燥 所 組 合 之 醚 部 分

且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑(得到紅色油狀物)。藉由管柱層析純化產物。以汽油(10% Et<sub>2</sub>O)移除起始物質，且接著以1:1汽油/Et<sub>2</sub>O(5%三乙胺)獲得產物。最後在真空下乾燥所得紅色油狀物，得到呈紅色/橙色晶體狀之純產物：(3 g，產率39%)。

### 部分(III)

#### 1,2-雙-二甲胺基甲基-1'-三苯基矽烷基二茂鐵之製備



向於無水乙醚(100 ml)中之1-二甲胺基甲基-1'-三苯基矽烷基二茂鐵(2.66 g, 5.30 mmol)中添加正丁基鋰(2.55 ml, 6.36 mmol, 1.2當量)且在室溫下將反應在N<sub>2</sub>下攪拌1小時。接著添加無水THF(100 ml)且接著將溶液冷卻至-78°C(乾冰/丙酮浴)且以埃申莫澤爾鹽(1.08 g, 5.83 mmol, 1.1當量)使反應中止。接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌12小時，得到橙色溶液。

接著以水中止反應且將其進一步攪拌15分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑(得到紅色油狀物)。藉由管柱層析純化產物。以汽油(10% Et<sub>2</sub>O)移除起始物質，且接著以1:1汽油/Et<sub>2</sub>O(5%三乙胺)獲得產物。最後在真空下乾燥所得紅色油狀物：(2.94 g, 產率99%)。

## 部分(IV)

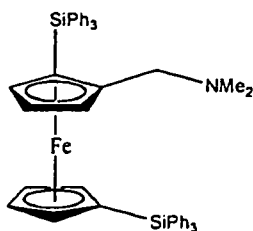
將1,2-雙(二甲胺基甲基)-1'-(三苯基矽烷基)二茂鐵(5.15 g, 9.23 mmol)及二第三丁基膦(4.00 g, 27.40 mmol)一起添加至史林克燒瓶中。向此中添加已經氮脫氣30分鐘之乙酸：乙酸酐(100 ml：10 ml)。接著將所得懸浮液加熱至130°C，歷時5小時。接著將溶液冷卻至室溫且在真空下移除溶劑。將殘餘物懸浮於甲醇(50 ml)中且將其攪拌20分鐘。接著在真空下移除甲醇。接著將殘餘物懸浮於乙醇(50 ml)中且將乙醇懸浮液加熱至回流。藉此得到紅色溶液，接著使其冷卻至室溫，隨後置於冷藏器中在-20°C下隔夜。藉此得到紅色-橙色固體之沈澱。經套管將母液轉移入乾淨史林克燒瓶中，且在真空下乾燥殘餘物。接著在手套箱中分離該固體。產量=2.8 g, 40%。95%純。<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 161.9 MHz, δ); 23.5 ppm。

## 化合物4

1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-1',3-雙(三苯基矽烷基)二茂鐵之合成

## 部分(I)

1-二甲胺基甲基-2,1'-雙-三苯基矽烷基二茂鐵之製備



向於無水乙醚(300 ml)中之二甲胺基甲基二茂鐵(20 g,

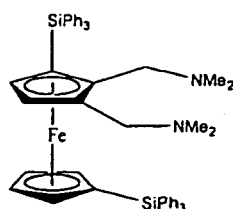


82.26 mmol)中添加正丁基鋰(82.26 ml, 205.65 mmol, 2.5當量)及TMEDA(13.66 ml, 90.49 mmol, 1.1當量), 且在室溫下將反應在 $N_2$ 下攪拌12小時。接著將溶液冷卻至 $-78^\circ C$ (乾冰/丙酮浴)且以溶解於無水THF(200 ml)中之氯三苯基矽烷(50.94 g, 172.75 mmol, 2.1當量)使反應中止。接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌12小時, 得到紅色溶液。

接著以水中止反應且將其進一步攪拌15分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑(得到紅色油狀物)。藉由以汽油及 $Et_2O$ 使油狀物分層且使其結晶隔夜來純化產物。傾析液體殘餘物, 且在真空下乾燥橙色/紅色晶體。使傾析液體分層且重複該方法獲得第二批收集之橙色/紅色晶體:(42.75 g, 產率68%)。

## 部分(II)

### 1,2-雙-二甲胺基甲基-3,1'-雙-三苯基矽烷基二茂鐵之製備



向於無水乙醚(400 ml)中之1-二甲胺基甲基-2,1'-雙-三苯基矽烷基二茂鐵(40 g, 52.63 mmol)中添加正丁基鋰(25.26 ml, 63.16 mmol, 1.2當量)且在室溫下將反應在 $N_2$ 下攪拌20小時。接著添加無水THF(250 ml)且接著將溶液冷卻至

-78 °C (乾冰/丙酮浴)且以埃申莫澤爾鹽 (12.65 g, 68.42 mmol, 1.3當量)使反應中止。接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌12小時，得到橙色溶液。

接著以水中止反應且將其進一步攪拌15分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑(得到紅色油狀物)。藉由以最低量的Et<sub>2</sub>O及汽油層使油狀物分層且使其結晶隔夜來純化產物。傾析液體殘餘物，且在真空下乾燥紅色晶體。使傾析液體分層且重複該方法獲得第二批收集之紅色晶體：(21.50 g, 產率50%)。

### 部分(III)

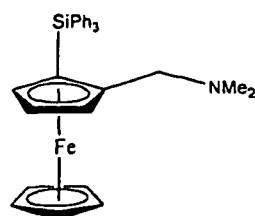
將1,2-雙(二甲胺基甲基)-1',3-雙(三苯基矽烷基)二茂鐵 (15.37 g, 18.84 mmol)及二第三丁基膦 (8.00 g, 54.79 mmol)一起添加至史林克燒瓶中。向此中添加已經氮脫氣30分鐘之乙酸：乙酸酐(100 ml：10 ml)。接著將所得懸浮液加熱至130 °C，歷時4小時。接著將溶液冷卻至室溫且在真空下移除溶劑。將殘餘物懸浮於甲醇(100 ml)中且將其攪拌20分鐘。接著在真空下移除甲醇。接著將殘餘物懸浮於乙醇(50 ml)中且將乙醇懸浮液加熱至80 °C。接著使所得懸浮液冷卻至室溫且將乙醇可溶物質過濾入乾淨史林克中。在真空下乾燥殘餘物以得到淺橙色固體。產量=8.0 g, 42%。95%純。<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 161.9 MHz, δ); 23.9 (s), 20.4 (s) ppm。

## 化合物 5

## 1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-3-(三苯基矽烷基)二茂鐵之合成

## 部分 (I)

## 1-二甲胺基甲基-2-三苯基矽烷基二茂鐵之製備



向於無水乙醚(300 ml)中之二甲胺基甲基二茂鐵(20 g, 82.26, mmol)中添加正丁基鋰(41.13 ml, 102.82 mmol, 1.25當量)及TMEDA(13.66 ml, 90.49 mmol, 1.1當量), 且在室溫下將反應在 $N_2$ 下攪拌12小時。接著將溶液冷卻至 $-78^\circ C$ (乾冰/丙酮浴)且以溶解於無水THF(200 ml)中之氯三苯基矽烷(25.48 g, 86.38 mmol, 1.05當量)使反應中止。接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌12小時, 得到紅色溶液。

接著以水中止反應且將其進一步攪拌15分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑(得到紅色油狀物)。藉由以汽油及 $Et_2O$ 使油狀物分層且使其結晶隔夜來純化產物。傾析液體殘餘物, 且在真空下乾燥橙色/紅色晶體。使傾析液體分層且重複該方法獲得第二批收集之橙色/紅色晶體:(25.63 g, 產率62%)。

## 部分 (II)

### 1,2-雙-二甲胺基甲基-3,1'-雙-三苯基矽烷基二茂鐵之製備

向於無水乙醚(400 ml)中之1-二甲胺基甲基-2-三苯基矽烷基二茂鐵(20 g, 39.87 mmol)中添加正丁基鋰(19.13 ml, 47.84 mmol, 1.2當量)且在室溫下將反應在 $N_2$ 下攪拌20小時。接著添加無水THF(250 ml)且接著將溶液冷卻至 $-78^\circ C$ (乾冰/丙酮浴)且以埃申莫澤爾鹽(9.59 g, 51.83 mmol, 1.3當量)使反應中止。接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌12小時, 得到橙色溶液。

接著以水中止反應且將其進一步攪拌15分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑(得到紅色油狀物)。藉由以最低量的 $Et_2O$ 及汽油層使油狀物分層且使其結晶隔夜來純化產物。傾析液體殘餘物, 且在真空下乾燥紅色晶體。使傾析液體分層且重複該方法獲得第二批收集之紅色晶體:(14.7 g, 產率66%)。

## 部分 (III)

將來自部分(II)之二胺(5.00 g, 8.96 mmol)及二第三丁基膦(3.50 g, 23.97 mmol)一起添加至史林克燒瓶中。向此中添加已經氮脫氣30分鐘之乙酸: 乙酸酐(100 ml: 10 ml)。接著將所得懸浮液加熱至 $130^\circ C$ , 歷時3小時。接著將溶液冷卻至室溫且在真空下移除溶劑。將殘餘物懸浮於甲醇(50 ml)中且將其攪拌20分鐘。接著在真空下移除甲醇。接

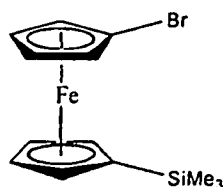
著添加戊烷(50 ml)且將戊烷可溶物質經套管轉移入乾淨史林克燒瓶中。在真空下移除溶劑以得到橙色/紅色油性固體。產量=2.0 g, 30%。90%純。 $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 161.9 MHz,  $\delta$ ); 26.0 (s), 20.3 (s) ppm。

### 化合物 6

1,2-雙(二-1-(3,5-二甲基金剛烷基)膦基甲基)-1'-三甲基矽烷基-二茂鐵之製備

#### 部分 (I)

1-溴-1'-三甲基矽烷基二茂鐵之製備

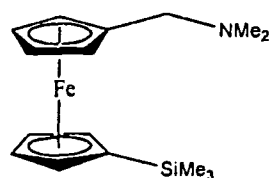


向冷卻至  $-78^\circ\text{C}$  (乾冰/丙酮浴) 之於無水 THF (200 ml) 中之 1,1'-二溴二茂鐵 (10 g, 29.08 mmol) 中添加正丁基鋰 (11.05 ml, 27.63 mmol, 0.95 當量) 且將反應在  $\text{N}_2$  下攪拌 30 min。接著逐滴添加氯三甲基矽烷 (3.7 ml, 29.08 mmol, 1 當量) 且接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌 12 小時, 得到紅色溶液。

接著以水中止反應且將其進一步攪拌 15 分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑 (得到紅色油狀物)。藉由管柱層析純化呈初始紅色條帶狀 (汽油) 之產物。最後在真空下乾燥所得紅色油狀物: (7.11 g, 產率 73%)。

## 部分(II)

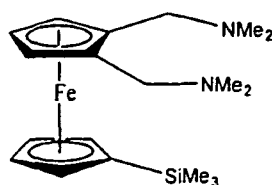
## 1-二甲胺基甲基-1'-三甲基矽烷基二茂鐵之製備



向於無水乙醚(100 ml)中之1-溴-1'-三甲基矽烷基二茂鐵(5.52 g, 16.37 mmol)中添加正丁基鋰(7.2 ml, 18.01 mmol, 1.1當量)且在室溫下將反應在 $N_2$ 下攪拌1小時。接著添加無水THF(100 ml)且接著將溶液冷卻至 $-78^\circ C$ (乾冰/丙酮浴)且以埃申莫澤爾鹽(3.33 g, 18 mmol, 1當量)使反應中止。接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌12小時, 得到黃色溶液。接著以水中止反應且將其進一步攪拌15分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑(得到紅色油狀物)。藉由管柱層析純化產物。以汽油(10%  $Et_2O$ )移除起始物質, 且接著以1:1汽油/ $Et_2O$ (5%三乙胺)獲得產物。最後在真空下乾燥所得紅色油狀物: (4.09 g, 產率79%)。

## 部分(III)

## 1,2-雙-二甲胺基甲基-1'-三甲基矽烷基二茂鐵之製備



向於無水乙醚(100 ml)中之1-二甲胺基甲基-1'-三甲基矽

烷基二茂鐵(3.86 g, 12.24 mmol)中添加正丁基鋰(5.88 ml, 14.69 mmol, 1.2當量)且在室溫下將反應在 $N_2$ 下攪拌1小時。接著添加無水THF(100 ml)且接著將溶液冷卻至 $-78^\circ C$ (乾冰/丙酮浴)且以埃申莫澤爾鹽(2.50 g, 13.47 mmol, 1.1當量)使反應中止。接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌12小時, 得到橙色溶液。

接著以水中止反應且將其進一步攪拌15分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑(得到紅色油狀物)。藉由管柱層析純化產物。以汽油(10%  $Et_2O$ )移除起始物質, 且接著以1:1汽油/ $Et_2O$ (5%三乙胺)獲得產物。最後在真空下乾燥所得紅色油狀物: (4.33 g, 產率95%)。

#### 部分(IV)

#### 1,2-雙(二-1-(3,5-二甲基金剛烷基)磷基甲基)-1'-(三甲基矽烷基)二茂鐵之合成

將部分(III)之二胺(1.00 g, 2.68 mmol)溶解於已經氮脫氣10分鐘之乙酸: 乙酸酐(18 ml: 2 ml)中。接著藉由套管將二胺溶液轉移入含有二甲基金剛烷基磷(1.98 g, 5.36 mmol)之500 ml史林克燒瓶中。接著將所得懸浮液加熱至 $130^\circ C$ , 歷時5小時。接著將溶液冷卻至室溫且在真空下移除溶劑。將殘餘物懸浮於甲醇(50 ml)中且將其攪拌20分鐘。接著在真空下移除甲醇。接著以乙醇(50 ml)洗滌殘餘物且藉由套管移除乙醇洗滌液。接著在真空下乾燥剩餘固

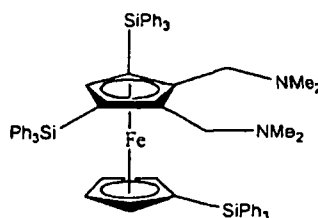
體且在手套箱中分離為黃色/橙色固體。產量=1.10 g，41%。86%純。 $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 161.9 MHz,  $\delta$ ); 18.7 ppm。

### 化合物 7

### 1,2-雙-(二第三丁基(膦基甲基)-3,5,1'-參-三苯基矽烷基二茂鐵之製備

#### 部分 (I)

### 1,2-雙-二甲胺基甲基-3,5,1'-參-三苯基矽烷基二茂鐵之製備



向於無水乙醚(200 ml)中之1,2-雙-二甲胺基甲基-3,1'-雙-三苯基矽烷基二茂鐵(10.2 g, 12.48 mmol)(如上述化合物4中製備)中添加正丁基鋰(5.99 ml, 14.98 mmol, 1.2當量)且在室溫下將反應在 $\text{N}_2$ 下攪拌4小時。接著將溶液冷卻至 $-78^\circ\text{C}$ (乾冰/丙酮浴)且以溶解於最低量之無水乙醚中的氯三苯基矽烷(4.78 g, 16.23 mmol, 1.3當量)逐滴使反應中止。接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌12小時，得到紅色溶液。

接著以水中止反應且將其進一步攪拌15分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑(得到紅色油狀物)。藉由以最低量的 $\text{Et}_2\text{O}$



及汽油層使油狀物分層且使其結晶隔夜來純化產物。傾析液體殘餘物，且在真空下乾燥獲得紅色晶體：(10.41 g，產率78%)。

將所產生之1,2-雙-二甲胺基甲基-3,5,1'-參-三苯基矽烷基二茂鐵(18.24 mmol)如下製成二第三丁基膦。

## 部分(II)

### 1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-1',3,5-參(三苯基矽烷基)二茂鐵之合成

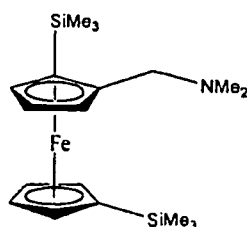
將來自部分(I)之二胺(10.41 g，9.69 mmol)及二第三丁基膦(5.00 g，34.2 mmol)一起添加至史林克燒瓶中。向此中添加已經氮脫氣30分鐘之乙酸：乙酸酐(100 ml：10 ml)。接著將所得懸浮液加熱至130°C，歷時4小時。接著將溶液冷卻至室溫且在真空下移除溶劑。將殘餘物懸浮於甲醇(100 ml)中且將其攪拌20分鐘。接著在真空下移除甲醇。接著添加戊烷(50 ml)且將戊烷可溶物質經套管轉移入乾淨史林克燒瓶中。在真空下移除溶劑以得到淺橙色/棕色固體。產量=1.7g，14%。95%純。 $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 161.9 MHz,  $\delta$ ); 23.9 (s), 20.4 (s) ppm。

## 化合物8

### 1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-3,1'-雙-三甲基矽烷基二茂鐵之製備

## 部分(I)

### 1-二甲胺基甲基-2,1'-雙-三甲基矽烷基二茂鐵之製備

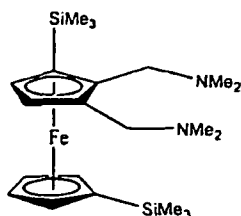


向於無水乙醚(200 ml)中之二甲胺基甲基二茂鐵(30 g, 123.39 mmol)(Aldrich)中添加正丁基鋰(123.39 ml, 308.48 mmol, 2.5當量)及TMEDA(20.48 ml, 135.73 mmol, 1.1當量)且在室溫下將反應在 $N_2$ 下攪拌12小時。接著將溶液冷卻至 $-78^\circ C$ (乾冰/丙酮浴)且以氯三甲基矽烷(34.45 ml, 271.46 mmol, 2.2當量)使反應中止。接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌12小時, 得到橙色溶液。

接著以水中止反應且將其進一步攪拌15分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑(得到紅色油狀物)。藉由管柱層析(大型管柱)純化產物。以汽油(5%三乙胺)移除少量起始物質, 且接著以1:1汽油/ $Et_2O$ (5%三乙胺)獲得產物。最後在真空下乾燥所得紅色油狀物:(40 g, 產率84%)。

## 部分(II)

### 1,2-雙-二甲胺基甲基-3,1'-雙-三甲基矽烷基二茂鐵之製備



向於無水乙醚(200 ml)中之1-二甲胺基甲基-2,1'-雙-三甲基矽烷基二茂鐵(30 g, 77.42 mmol)中添加正丁基鋰(37.2

ml, 92.91 mmol, 1.2當量)且在室溫下將反應在 $N_2$ 下攪拌20小時。接著添加無水THF(250 ml)且接著將溶液冷卻至 $-78^\circ C$ (乾冰/丙酮浴)且以埃申莫澤爾鹽(17.18 g, 92.91 mmol, 1.2當量)使反應中止。接著使溶液升溫至室溫且將其進一步攪拌12小時, 得到紅色溶液。

接著以水中止反應且將其進一步攪拌15分鐘。分離含有產物之醚性層且以乙醚將水層進一步萃取數次。經硫酸鎂乾燥所組合之醚部分且使其經由矽藻土過濾。藉由旋轉蒸發器移除醚溶劑(得到紅色油狀物)。藉由管柱層析(大型管柱)純化產物。以汽油(5%三乙胺)移除少量起始物質, 且接著以1:1汽油/ $Et_2O$ (5%三乙胺)獲得產物。最後在真空下乾燥所得紅色油狀物: (32.11 g, 產率93%)。

### 部分(III)

使用1,2-雙-二甲胺基甲基-3,1'-雙-三甲基矽烷基二茂鐵(9.23 mmol)代替1,2-雙(二甲胺基甲基)-1'-(三苯基矽烷基)二茂鐵如化合物3般製備化合物8。

### 化合物A

#### 1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4- $CMe_2Ph$ -苯之合成

##### 部分(I)

#### 4- $CMe_2Ph$ -鄰二甲苯之合成

將3,4-二甲基二苯甲酮(15.0 g, 71.43 mmol)添加至500 ml 史林克燒瓶中, 向此中添加苯甲酸(150 mg)。接著將固體溶解於甲苯(100 ml)中。向此中添加三甲基鋁(於甲苯中2.0 M, 100 ml, 200 mmol)。接著將所得溶液加熱至125

°C，歷時60小時。接著使溶液冷卻至室溫且接著藉由極緩慢添加水(100 ml)使反應中止。藉此得到白色懸浮液，接著添加乙醚(150 ml)且過濾懸浮液。接著經硫酸鈉乾燥濾液且將其過濾。接著在真空下乾燥濾液，藉此得到無色油狀物，產量=13.4 g，84%。

將來自上文部分 I 之 4-CMe<sub>2</sub>Ph-鄰二甲苯(13.0 g，58.0 mmol)及 NaOBu<sup>t</sup>(16.7 g，174.1 mmol)一起添加至史林克燒瓶中。接著向此中添加庚烷(150 ml)及 TMEDA(26.1 ml，174.1 mmol)，接著緩慢添加於己烷(69.6 ml，174.1 mmol)中之 Bu<sup>n</sup>Li(2.5 M)。添加丁基鋰，立即提供自無色至黃色至橙色至暗紅色之顏色變化。接著將所得溶液加熱至 70 °C，歷時3小時。藉此得到暗紅色懸浮液。將懸浮液冷卻至室溫且藉由套管移除上清液，接著以戊烷(200 ml)洗滌棕色沈澱殘餘物。接著藉由套管移除戊烷洗滌液。接著將固體殘餘物懸浮於戊烷(250 ml)中且隨後使其冷卻至 0°C。接著將 Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>PCl(19.8 ml，104.5 mmol)逐滴添加至懸浮液中。接著將所得懸浮液攪拌隔夜。以氮氣將水(100 ml)脫氣30分鐘且隨後將其添加至懸浮液中。藉此得到兩相溶液。以戊烷(100 ml)稀釋上層(有機相)且藉由套管將有機相移入乾淨史林克燒瓶中。接著以 100 ml 戊烷進一步洗滌水層且組合戊烷萃取液。接著經硫酸鈉乾燥戊烷萃取液且藉由套管將其轉移入乾淨史林克燒瓶中。接著在真空下移除溶劑以得到紅色/棕色油狀物。接著添加甲醇(100 ml)且將所得懸浮液加熱至回流，接著使所形成之懸浮液冷卻至

室溫且藉由套管移除甲醇可溶物質。在真空下乾燥殘餘物以得到橙色/棕色油狀物。產量=10.9 g, 45%。 $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR與結構一致，藉由轉化為雙甲磺酸鹽來清除該化合物(參見下文)。

### 1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4-CMe<sub>2</sub>Ph-苯之雙甲磺酸鹽之合成

將磷(化合物A)(10.9 g, 21.3 mmol)懸浮於甲醇(100 ml)中。向此中添加甲磺酸(2.76 ml, 42.6 mmol)。接著將所得溶液攪拌1小時。接著在真空下移除甲醇以得到黏稠棕色油狀物。接著添加乙醚(50 ml)，且藉由套管移除醚可溶物質。接著在真空下乾燥剩餘物質，藉此得到黏性黃色固體。接著添加乙醚(60 ml)且以刮勺在乙醚中攪拌固體。接著移除乙醚可溶物質且在真空下乾燥殘餘物，藉此得到自由流動之淺黃色固體。產量=11.0 g, 85%。95%純。 $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, 161.9 MHz,  $\delta$ ); 42.6 (br), 39.0 (br) ppm。

### 化合物B

### 1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4-第三丁基二甲基矽烷基苯之合成

#### 部分(I)

#### 4-第三丁基二甲基矽烷基-鄰二甲苯之合成

將鎂帶(2.91 g, 115.41 mmol)添加至史林克燒瓶中。向此中添加少許(3-4)碘晶體。接著添加THF(150 ml)以得到橙色/黃色溶液。以THF(80 ml)稀釋4-溴-鄰二甲苯(19.41

g, 104.91 mmol)且隨後經一個小時將其緩慢添加至鎂懸浮液中，將反應燒瓶置於溫(50°C)水浴中，歷時反應持續時間。藉此得到具有一些不溶性鎂之暗橙色/棕色溶液。接著將該溶液加熱至85°C，歷時1小時。接著使溶液冷卻至室溫，隨後經套管將其轉移入乾淨史林克燒瓶中，使其與未反應鎂分離。接著將THF溶液冷卻至-78°C，隨後添加第三丁基二甲基矽烷基氯(15.81 g, 104.91 mmol)於THF(50 ml)中之溶液。接著使所得溶液在-78°C下攪拌三十分鐘，隨後將其升溫至室溫。接著，於室溫下將所得溶液攪拌隔夜。藉由添加水(100 ml)中止溶液。接著添加醚(100 ml)且分離兩相混合物。以醚(100 ml)洗滌水層且組合有機萃取液。接著經硫酸鈉乾燥有機萃取液，隨後將其過濾。接著在真空下乾燥濾液以得到白色固體。產量=15.64g, 68%。

## 部分(II)

將來自上文部分(I)之4-第三丁基二甲基矽烷基-鄰二甲苯(7.5 g, 34.1 mmol)及NaOBu<sup>t</sup>(13.1 g, 136.4 mmol)一起添加至史林克燒瓶中。接著添加庚烷(100 ml)，隨後緩慢添加TMEDA(20.5 ml, 136.4 mmol)、Bu<sup>n</sup>Li(於己烷中2.5 M, 54.5 ml, 136.4 mmol)。添加丁基鋰，立即提供自無色至黃色至橙色至暗紅色之顏色變化。接著將溶液加熱至75°C，歷時3小時。藉此得到具有少量沈澱之棕色溶液。接著將溶液冷卻至0°C且接著將Bu<sup>t</sup><sub>2</sub>PtCl(11. ml, 62.5 mmol)逐滴添加至懸浮液。接著將所得懸浮液攪拌隔夜。以氮氣將水(100 ml)脫氣30分鐘且隨後將其添加至懸浮液中。藉

此得到兩相溶液。以戊烷(150 ml)稀釋上層(有機相)且藉由套管將有機相移入乾淨史林克燒瓶中。將戊烷(150 ml)添加至水性殘餘物中且組合戊烷萃取液。接著經硫酸鈉乾燥戊烷萃取液且藉由套管將其轉移入乾淨史林克燒瓶中。接著在真空下移除溶劑以得到棕色油狀物。向此中添加甲醇(50 ml)，得到兩相溶液。接著將此溶液加熱至回流(70 °C)，隨後使其冷卻至室溫。接著將甲醇可溶物質經套管轉移入乾淨史林克燒瓶中，且隨後置於冷藏器中在-20 °C下隔夜。藉此使得棕色油狀物形成。接著將甲醇母液轉移入乾淨史林克燒瓶中且置於冷藏器中。在冷藏器中靜置3天後，形成淺褐色固體。移除甲醇母液且在真空下乾燥殘餘物。藉此得到淺褐色固體。產量=0.80g，5%。95%純。  
 $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 161.9 MHz,  $\delta$ ); 28.3 (s), 26.0 (s) ppm。

比較實例係如下獲得：

#### 比較實例 1

1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)苯獲自Aldrich。

#### 比較實例 2

1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)二茂鐵之合成  
 部分(I)

#### 1,2-雙-(二甲胺基甲基)二茂鐵之製備

在氮下於25 °C之溫度下，將正丁基鋰(Aldrich，於己烷中2.5莫耳濃度，24 ml，54 mmol)添加至(二甲胺基甲基)二茂鐵(Aldrich，13.13 g，10.69 ml，48.97 mmol)於乙醚

(80 ml)中之溶液中，且將反應混合物攪拌4小時。接著在乾冰/丙酮浴中將所得紅色溶液冷卻至約 $-70^{\circ}\text{C}$ 且添加埃申莫澤爾鹽( $(\text{ICH}_2\text{NMe}_2)$ (Aldrich, 10 g, 54 mmol)。使反應混合物升溫至室溫且將其攪拌隔夜。

以過量氫氧化鈉水溶液中止所得溶液且以乙醚( $3\times 80$  ml)萃取所得產物，使其經無水硫酸鎂乾燥、經矽藻土過濾，且在真空中移除揮發物以得到呈淺橙色結晶固體狀之粗製標題化合物。將其冷卻至 $-17^{\circ}\text{C}$ ，自輕汽油再結晶粗產物且以冷汽油洗滌再結晶產物以得到呈淺橙色固體狀之標題化合物(13.2 g, 74%)。可藉由昇華進一步純化該化合物以得到8.5 g(52%)之部分(I)標題化合物(熔點 $74^{\circ}\text{C}$ )。

$^1\text{H}$  NMR(250 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  4.23(寬峰, 2H) ; 4.11-4.10(t, 1H) ; 4.04(s, 5H); 3.43, 3.38, 3.23, 3.18 (AB 四重峰, 2H); 2.22(s, 6H)。

$^{13}\text{C}$  NMR (63 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  83.81; 70.40; 69.25; 66.84; 57.35; 45.23。

元素分析：實驗值：C 63.7%; H 8.9%; N 9.5%。

計算值：C 64.0%; H 8.1%; N 9.4%。

## 部分(II)

將二第三丁基膦(13.3 g, 90.8 mmol)及1,2-雙(二甲胺基甲基)二茂鐵(13.6 g, 45.4 mmol)添加至500 ml 史林克燒瓶中。接著將此懸浮於已經氮脫氣30分鐘之乙酸：乙酸酐(100 ml : 30 ml)之混合物中。接著將懸浮液加熱至 $130^{\circ}\text{C}$ 且使其在此溫度下維持2小時。接著使所得溶液冷卻至環



境溫度且在真空下移除溶劑。將所得黏性固體懸浮於甲醇 (50 ml) 中且將其攪拌30分鐘。接著在真空下移除甲醇且將殘餘物懸浮於乙醇 (50 ml) 中。接著將乙醇懸浮液加熱升溫至70°C。使攪拌下之所得溶液冷卻至室溫，隨後將其置於冷藏器中在-20°C下隔夜。藉此得到大量橙色結晶產物。藉由套管移除乙醇母液且在真空下乾燥固體。藉此得到自由流動之橙色晶體。產量15.1 g, 57%。 $^{31}\text{P}$  NMR ( $^1\text{H}$ ) ( $\text{CDCl}_3$ , 161.9 MHz,  $\delta$ ); 23.6 ppm, 99%純。

### 比較實例3

#### 1,2-雙(二-1-(3,5-二甲基金剛烷基)膦基甲基)二茂鐵之合成部分(I)

##### 1-羥基甲基-2-二甲胺基甲基二茂鐵之製備

在氬下，將正丁基鋰(Aldrich, 於乙醚中1.6莫耳濃度, 5.14 ml, 8.24 mmol) 添加至1-二甲胺基甲基二茂鐵(Aldrich, 1.0 g, 4.12 mmol)於乙醚(20 mL)中之溶液中。將反應攪拌3小時且其顯出紅色顏色。接著在乾冰/丙酮浴中冷卻溶液，添加經煅燒之多聚甲醛(0.247 g, 2倍過量)，且在室溫下將所得混合物攪拌隔夜。接著以水中止反應，將其以乙醚萃取，經 $\text{MgSO}_4$ 乾燥且經矽藻土過濾。在真空中移除溶劑以得到粗製標題化合物。將粗產物塗覆至中性氧化鋁管柱，以汽油/乙醚(9:1比率)溶離來移除起始物質1-二甲胺基甲基二茂鐵。接著以大體上純之乙酸乙酯溶離管柱以溶離標題化合物。在真空中移除乙酸乙酯，以得到呈橙色油狀/晶體塊狀之標題化合物。

$^1\text{H}$  NMR (250 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.131 (s, 6 H),  $\delta$  2.735 (d, 1 H, 12.512 Hz),  $\delta$  3.853 (d, 1 H, 12.512 Hz),  $\delta$  3.984 (dd, 1 H, 2.156 Hz),  $\delta$  4.035 (s, 5 H),  $\delta$  4.060 (dd, 1 H, 2.136 Hz),  $\delta$  4.071 (d, 1 H, 12.207 Hz),  $\delta$  4.154 (m, 1 H),  $\delta$  4.73 (d, 1 H, 12.207 Hz)。

$^{13}\text{C}$  NMR (61 MHz;  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.688,  $\delta$  84.519,  $\delta$  70.615,  $\delta$  68.871,  $\delta$  68.447,  $\delta$  65.369,  $\delta$  60.077,  $\delta$  58.318,  $\delta$  44.414。

#### COSY 2D $^1\text{H}$ NMR

證實在 4.071 ppm 處之部分模糊之雙重峰及其與 4.73 ppm 處雙重峰之偶合。

紅外光譜 ( $\text{CHCl}_3$ ) (約 0.06 g/0.8 mL)

2953.8  $\text{cm}^{-1}$ 、2860.6  $\text{cm}^{-1}$ 、2826.0  $\text{cm}^{-1}$ 、2783.4  $\text{cm}^{-1}$ 、1104.9  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 部分 (II)

在手套箱中將二甲基金剛烷基膦 (29.5 g, 82.3 mmol) 及 1-羥基甲基-2-二甲胺基甲基二茂鐵 (11.2 g, 41.2 mmol) 添加至 500 ml 史林克燒瓶中。接著將此懸浮於已經氮脫氣 30 分鐘之乙酸：乙酸酐 (150 ml：30 ml) 之混合物中。接著將懸浮液加熱至 130°C 且使其在此溫度下維持 60 分鐘。接著使所得溶液冷卻至環境溫度且在真空下移除溶劑。將所得黏性固體懸浮於甲醇 (50 ml) 中且將其攪拌 30 分鐘。接著在真空下移除甲醇且以乙醇 (100 ml) 懸浮殘餘物。接著攪拌乙醇懸浮液直至形成黃色/橙色粉末及暗紅色/棕色溶液。接著藉由過濾移除乙醇可溶物質洗滌液且在真空下乾

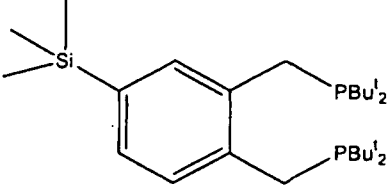
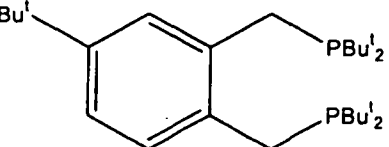
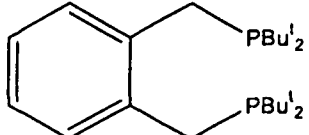
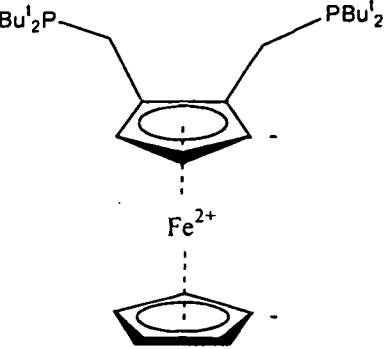
燥殘餘物。藉此得到自由流動之黃色/橙色固體，將其戴手套箱中分離。產量 26.7 g，70.1%。 $^{31}\text{P}$  NMR  $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 161.9 MHz,  $\delta$ ); 18.9 ppm, 95%純。

### 測試結果

表1展示將其首先在CO/乙烯存在下於80°C下加熱隔夜後，6種膦配位子在催化中之活性。在各情況下，鈀、配位子及酸之莫耳數與配位子未經預處理之標準批次運行(表2)相同。因此，氣體吸收及經處理(過早老化)配位子之重量增加可與未經處理之配位子的標準相比。熱處理用以研究在標準3小時批次測試中並不明顯之觸媒穩定性差異。換言之，採用將引起觸媒過早老化之條件。

可見在該等老化條件下在苯環之4位含有三甲基矽烷基之膦保留其大多數活性，而未經取代之配位子1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)苯已喪失其未經處理標準活性之85%。在所有情況下，觀測到環上之取代基對1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)苯提供改良。

表1新穎配位子與1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)苯之比較結果

配位子	自2.251儲集器 之氣體吸收 (巴)	再循環之平均最大 TON MeP (mol Pd/mol MeP)	標準之平均 活性%(基於氣 體吸收TON)
 <p>化合物1</p>	20.6	88182	100.34
 <p>化合物2</p>	12.5	52480	56.00
 <p>比較1</p>	4.4	12095	13.01
 <p>比較2</p>	20.3	82359	78.3

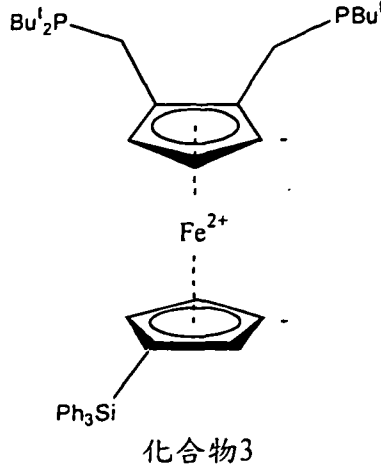
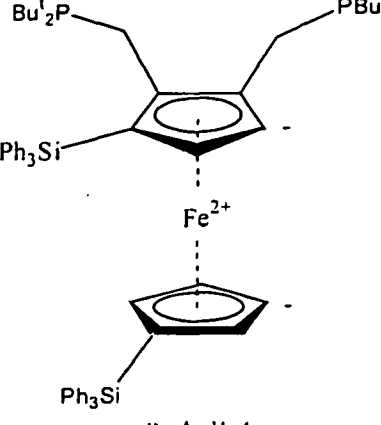
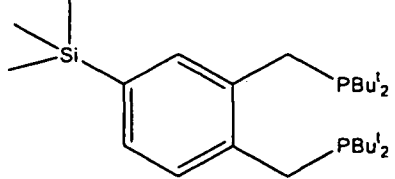
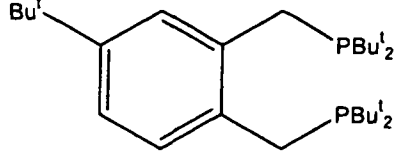
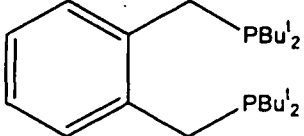
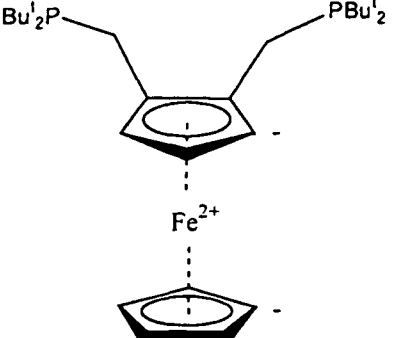
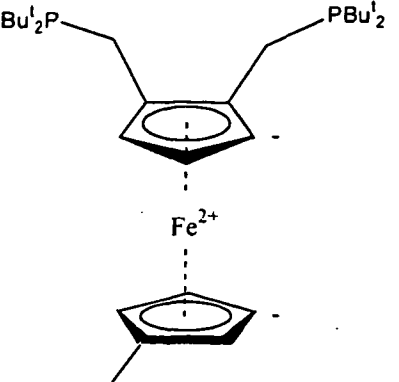
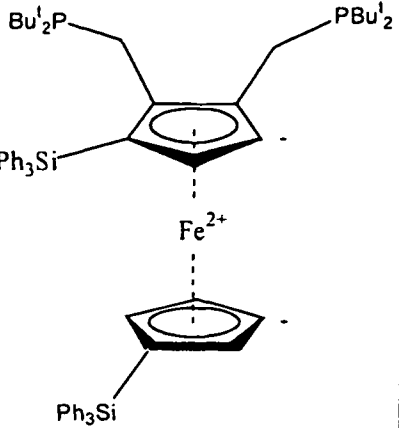
 <p>化合物3</p>	21.5	86493	98.86
 <p>化合物4</p>	21.3	86239	98.3

表2用於所有老化配位子之標準

配位子	自2.251儲集器 之氣體吸收(巴)	再循環之平均最大 TON MeP (mol Pd/mol MeP)
 <p>化合物1</p>	23.2	87886

 <p>化合物2</p>	22.4	93792
 <p>比較1</p>	22.9	92730
 <p>比較2</p>	26.0	105206
 <p>化合物3</p>	22.0	87487
 <p>化合物4</p>	21.7	87735

## 實驗測試方法

### 部分1老化

使用標準史林克(schlenk)管線技術製備觸媒溶液。使用氮氣吹掃手套箱將 $1.45 \times 10^{-5}$ 莫耳 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 及6當量磷配位子稱入500 ml圓底燒瓶中。接著將燒瓶轉移至史林克管線。向此燒瓶中添加172 ml(63.2重量%)脫氣MeP及116 ml(36.8重量%)脫氣MeOH。向此中添加450當量(420  $\mu\text{l}$ )甲磺酸。

接著將反應溶液饋入預先排空之高壓釜。在環境溫度下，添加5巴乙烯，接著添加10巴50:50乙烯/CO混合物，提供總計15巴氣體壓力。接著啟動攪拌器(1000 rpm)且將高壓釜加熱至 $80^\circ\text{C}$ 。一旦達此溫度後即標註時間，且使高壓釜在此等條件下攪拌隔夜，歷時17小時。

使用含63.2重量% MeP及36.8重量% MeOH之初始溶劑組合物，消耗10巴乙烯/CO，以製造MeP，產生含70重量% MeP與30重量% MeOH之新穎且最佳組合物，即可用於第二部分實驗。

### 部分2測試

此段時間過去後，由於10巴1:1乙烯/CO已充分反應，因此高壓釜總壓下降至約5巴。接著將高壓釜自 $80^\circ\text{C}$ 加熱至 $100^\circ\text{C}$ 。在此溫度下，立即添加乙烯以使壓力升高至10.2巴(在 $100^\circ\text{C}$ 下，乙烯上方溶劑蒸氣壓約8巴)。假定在此階段所有最初存在之CO已反應，此意謂僅乙烯保留於高壓釜中。經由Tescom公司提供之調壓閥(Tescom 1500型號編

號 26-1025-24-007)，設定在容許高壓釜達 12.2 巴壓力，打開高壓釜通往 2.25 l 氣缸中之 40 巴 50:50 乙烯/CO 供氣儲集槽中，從而啟動反應，使氣相中達 9:1 乙烯/CO 比率。使此反應進行 3 小時，然後冷卻高壓釜且排氣。

### 部分 3 標準 TON 測定

為計算與標準相比之平均活性%，以同樣方式使用標準史林克管線技術製備反應標準溶液。在氮吹掃手套箱中，將 7.8 mg  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  ( $1.45 \times 10^{-5}$  莫耳) 及 6 當量磷配位子 ( $8.7 \times 10^{-5}$  莫耳) 稱入 500 ml 圓底燒瓶中。接著將燒瓶轉移至史林克管線。接著將配位子及鈀溶解於 125 ml 脫氣丙酸甲酯中。為輔助錯合反應，最初將鈀及配位子溶解於丙酸甲酯中且將其攪拌 45 分鐘時段，隨後向溶液中添加另一溶劑。藉此使得當場形成中性、三角平面之 Pd(0) 錯合物 [Pd(配位子)(dba)]。

錯合反應後，使 175 ml 丙酸甲酯/甲醇混合物 (50 重量% 甲醇、50 重量% 丙酸甲酯) 脫氣且將其添加至燒瓶中。添加 420  $\mu\text{l}$  甲磺酸 (MSA)，完成觸媒溶液之製備。溶液之最終組成約為 70 重量% 丙酸甲酯、30 重量% 甲醇。

將催化溶液添加至預先排空之高壓釜中且將其加熱至 100°C。接著以蒸汽壓以上之 8 巴 乙烯將高壓釜加壓，在 100°C 下提供 10.2 巴之總壓。接著，添加自 10 公升儲集器饋入之 CO: 乙烯 (1:1 氣體) 將高壓釜加壓至 12.2 巴。經由自 10 公升儲集器恆定注氣，調節閥確保在整個反應期間高壓釜之壓力保持在 12.2 巴。在整個 1 小時反應期期間記錄儲



集器之壓力以及反應器溫度。

藉由假定理想氣體行為及100%丙酸甲酯選擇性，由儲集器壓力下降計算反應中任一時間點產生之量(莫耳)，藉此獲得反應TON及速率。結果展示於表1及表2中。

再循環實例實驗

使用標準史林克管線技術，藉由將 $1.45 \times 10^{-5}$ 莫耳Pd及 $8.7 \times 10^{-5}$ 莫耳配位子溶解於由70重量%丙酸甲酯及30重量%甲醇組成之300 ml溶劑中製備反應溶液。使鈀及配位在丙酸甲酯中錯合，隨後將甲醇添加至混合物中。添加420  $\mu$ l甲磺酸(450當量)完成觸媒溶液之製備。

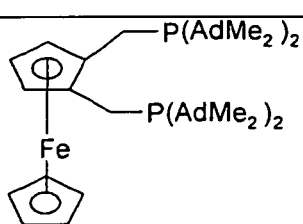
將催化溶液添加至預先排空之高壓釜中且將其加熱至100°C。接著以蒸汽壓以上之8巴乙烯將高壓釜加壓，在100°C下提供10.2巴總壓。接著，添加自10公升儲集器饋入之較高壓力CO：乙烯(1:1氣體)將高壓釜加壓至12.2巴。經由自10公升儲集器恆定注氣，調節閥確保在整個反應期間高壓釜之壓力保持在12.2巴。在整個3小時反應期期間記錄儲集器之壓力以及反應器溫度。藉由假定理想氣體行為及100%丙酸甲酯選擇性，可由儲集器壓力下降計算反應中任一時間點產生之量(莫耳)，藉此獲得特定配位子之反應TON。

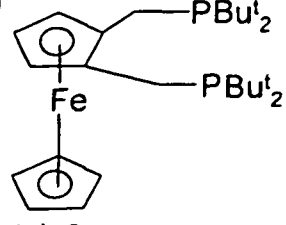
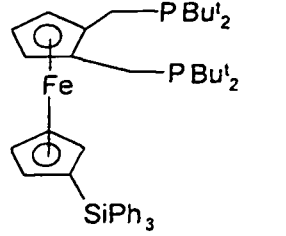
反應期後，將高壓釜冷卻且對其進行通風。自容器之底部收集反應溶液且將其立即放置在惰性氣氛下。接著在壓力下將溶液減縮至約50 ml。濃縮溶液以移除甲醇(混合物之最為揮發性組分)及任何痕量之CO，其兩者均可將Pd(II)

還原成 Pd(0)，使得鈀以金屬鈀形式自溶液沈澱析出。使此濃溶液在惰性氣氛下靜置隔夜，且接著以添加 200 ml 丙酸甲酯、100 ml 甲醇及 140  $\mu$ l 甲磺酸(150 當量)來用於形成下一反應溶液之主劑。添加過量酸以彌補溶液濃縮後可能的酸損失。接著將此再循環材料添加至高壓釜且使其在如前所述之相同一組條件下反應。以此方式使觸媒再循環，直至觀察到反應 TON 顯著下降。當在單一輪次中 TON 下降至低於 20000 莫耳 MeP/莫耳 Pd 時停止觸媒再循環。

### 再循環實驗資料

將各再循環實驗之以每莫耳鈀產生之 MeP 莫耳數表示的轉換數 (TON) 詳述於表 3 中。可見經取代之基於二茂鐵之配位子展現比未經取代等效物增強之穩定性。

表3		
	TON(莫耳MeP/莫耳Pd)	累計TON
再循環次數		
初始輪次	90834	90834
第1次再循環	79113	169947
第2次再循環	84796	254743
第3次再循環	80001	334744
第4次再循環	71211	405955
第5次再循環	17936	423891

 <p>比較2</p>		
初始輪次	84772	84772
第1次再循環	71637	156409
第2次再循環	69118	225527
第3次再循環	42847	268374
第4次再循環	14227	282601
 <p>化合物3</p>		
初始輪次	90000	90000
第1次再循環	91968	181968
第2次再循環	80355	262323
第3次再循環	72307	334630
第4次再循環	57821	392451
第5次再循環	86050	478501
第6次再循環	32934	511436
第7次再循環	9534	520969

高度經取代之配位子之 70 重量 % MeP、30 重量 % MeOH 的  
標準批次實驗

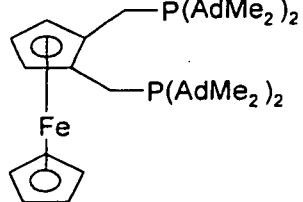
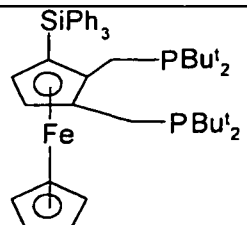
實驗

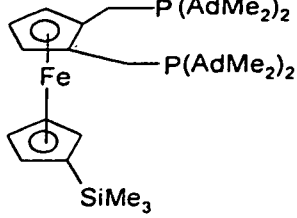
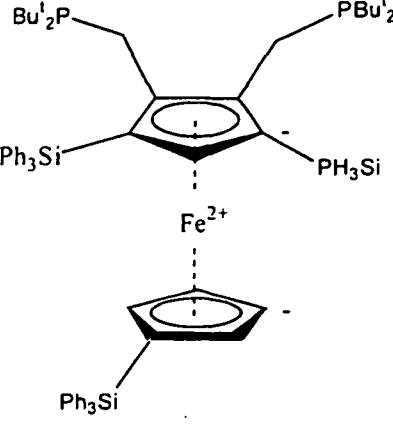
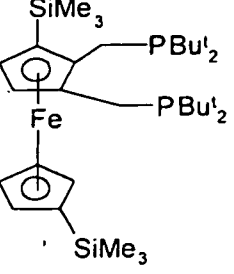
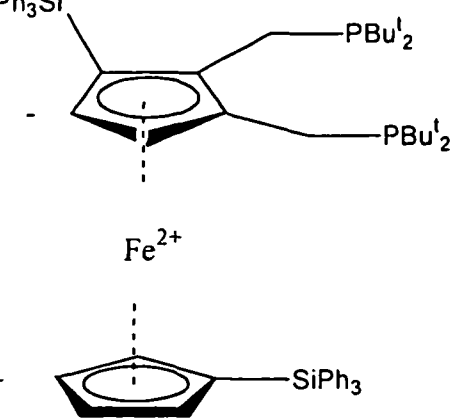
使用標準史林克管線技術製備反應溶液。在氮吹掃手套箱中，將 7.8 mg  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  ( $1.45 \times 10^{-5}$  莫耳) 及 6 當量膦配位子 ( $8.7 \times 10^{-5}$  莫耳) 稱入 500 ml 圓底燒瓶中。接著將燒瓶轉移至史林克管線。接著將配位子及鈀溶解於 125 ml 脫氣丙酸甲酯中。為輔助錯合反應，最初將鈀及配位子溶解於丙酸甲酯中且將其攪拌 45 分鐘時段，隨後向溶液中添加另一溶劑。藉此使得當場形成中性、三角平面之  $\text{Pd}(0)$  錯合物

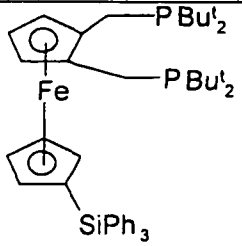
[Pd(配位子)(dba)]。

錯合反應後，使 175 ml 丙酸甲酯/甲醇混合物 (50 重量% 甲醇、50 重量% 丙酸甲酯) 脫氣且將其添加至燒瓶中。添加 420  $\mu$ l 甲磺酸 (MSA)，完成觸媒溶液之製備。

將催化溶液添加至預先排空之高壓釜中且將其加熱至 100°C。接著以蒸汽壓以上之 8 巴 乙 烯 將 高 壓 釜 加 壓，在 100°C 下提供 10.2 巴總壓。接著，添加自 10 公升儲集器饋入之 CO：乙 烯 (1:1 氣 體) 將 高 壓 釜 加 壓 至 12.2 巴。經由自 10 公升儲集器恆定注氣，調節閥確保在整個反應期間高壓釜之壓力保持在 12.2 巴。在整個 1 小時反應期期間記錄儲集器之壓力以及反應器溫度。藉由假定理想氣體行為及 100% 丙酸甲酯選擇性，可由儲集器壓力下降計算反應中任一時間點產生之量 (莫耳)，藉此獲得反應 TON。

表 4		
 <p>比較 3</p>		
最大初始速率	1 小時後之速率	1 小時後之 TON
39787	39543	35068
 <p>化合物 5</p>		
最大初始速率	1 小時後之速率	1 小時後之 TON
67117	57599	59995

 <p>化合物6</p>		
<p>最大初始速率</p>	<p>1小時後之速率</p>	<p>1小時後之TON</p>
<p>54449</p>	<p>53081</p>	<p>48798</p>
 <p>化合物7</p>		
<p>最大初始速率</p>	<p>1小時後之速率</p>	<p>1小時後之TON</p>
<p>61472</p>	<p>56391</p>	<p>57137</p>
 <p>化合物8</p>		
<p>最大初始速率</p>	<p>1小時後之速率</p>	<p>1小時後之TON</p>
<p>43823</p>	<p>36346</p>	<p>38317</p>
 <p>化合物4</p>		
<p>最大初始速率</p>	<p>1小時後之速率</p>	<p>1小時後之TON</p>
<p>51875</p>	<p>45793</p>	<p>51052</p>

 <p>化合物3</p>		
最大初始速率	1小時後之速率	1小時後之TON
55565	44176	47783

自上述資料可見，環戊二烯基環在上部與下部環位置處之取代提供更具活性且穩定之觸媒。此外，較龐大配位子及經多重取代之物質提供穩定性之進一步提高。

讀者之注意力係針對與本說明書同時或在此之前申請之與本申請案有關且對公開檢查本說明書開放之所有論文及文件，且將所有該等論文及文件的內容以引用的方式併入本文中。

本說明書(包括任何隨附申請專利範圍、摘要及圖式)中揭示之所有特徵及/或因此揭示之任何方法之所有步驟可以任何組合方式進行組合，其例外情況為該等特徵及/或步驟中之至少某些相互排斥之組合。

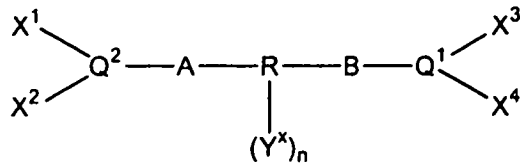
除非另外明確說明，否則本說明書(包括任何隨附申請專利範圍、摘要及圖式)中揭示之各特徵可經用於相同、等效或相似目的之替代特徵置換。因此，除非另外明確說明，否則所揭示之各特徵僅為等效或相似特徵之通用系列的一個實例。

本發明並不侷限於上述實施例之細節。本發明擴展至本說明書(包括任何隨附申請專利範圍、摘要及圖式)中揭示之特徵中的任何新穎者或任何新穎組合，或擴展至因此揭示之任何方法之步驟中的任何新穎者或新穎組合。

## 十、申請專利範圍：

### 1. 一種通式 (I) 之新穎二合配位子：

(I)



其中：

A 及 B 各自獨立地表示  $C_0$ - $C_{10}$  鍵聯基團，其中當 A 及 B 中之一係  $C_0$  基團時，另一者係  $C_1$ - $C_{10}$  基團；

R 表示具有至少一個 5 或 6 員芳環之烴基芳族結構，其各自經由該至少一個芳環之可用相鄰環原子上的各鍵聯基團鍵聯  $Q^1$  及  $Q^2$ ，且該芳族結構上一或多個其他芳族環原子經一或多個取代基  $Y^x$  取代；

其中該芳族結構上之該或該等取代基  $Y^x$  除氫以外之原子總計有  $x=1 \cdot n \sum tY^x$  個，使得  $x=1 \cdot n \sum tY^x \geq 4$ ，其中 n 為取代基  $Y^x$  的總數，且  $tY^x$  表示特定取代基  $Y^x$  上除氫以外之原子的總數，其中各  $Y^x$  及 / 或兩個或兩個以上  $Y^x$  基團之組合具有至少如苯基之空間位阻；

基團  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及  $X^4$  獨立地表示至多 30 個原子且具有至少一個三級碳原子的單價基團，或  $X^1$  及  $X^2$  及 / 或  $X^3$  及  $X^4$  一起形成至多 40 個原子且具有至少兩個三級碳原子之二價基團，其中該單價基團或該二價基團分別經由該至少一個或兩個三級碳原子接合至各該原子  $Q^1$  或  $Q^2$ ；該基團  $X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$ ， $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ， $X^3$  表示

$CR^7(R^8)(R^9)$ 且  $X^4$  表示  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ ，其中  $R^1$  至  $R^{12}$  表示  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、芳基或雜環；且

$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示磷。

2. 如請求項1之二合配位子，其中各  $Y^x$  獨立地表示  $-SR^{40}R^{41}R^{42}$ ；

其中 S 選自 Si 或 C；

其中當 S 為 Si 或 C 時， $R^{40}$ 、 $R^{41}$  及  $R^{42}$  獨立地選自  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、5 至 10 員之碳環芳基、 $-CF_3$  或  $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$ ；

其中  $R^{71}$  至  $R^{73}$  係獨立地選自  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、5 至 10 員之碳環芳基或  $-CF_3$ 。

3. 如請求項2之配位子，其中該取代基  $Y^x$  係獨立地選自  $C_1$ - $C_{10}$  烷基；第三烷基芳基；烷基矽烷基；-苯基；或苯基烷基-。

4. 如請求項2或3之配位子，其中  $R^{71}$  至  $R^{73}$  係  $C_1$ - $C_4$  烷基或苯基。

5. 如請求項1至3中任一項之配位子，其中存在兩個或兩個以上該等  $Y^x$  取代基。

6. 如請求項1至3中任一項之配位子，其中該烴基芳族結構  $R(Y^x)_n$  係選自 4-及/或5-第三烷基苯-1,2-二基、4,5-二苯基-苯-1,2-二基、4-及/或5-苯基-苯-1,2-二基、4,5-二-第三丁基-苯-1,2-二基、4-或5-第三丁基苯-1,2-二基、4-(三甲基矽烷基)苯-1,2-二基、4-(2'-苯基丙-2'-基)苯-1,2-二基、4-二第三丁基甲基矽烷基苯-1,2-二基、4-(第三丁基二甲基矽烷基)-苯-1,2-二基、4-(三第三丁基矽烷基)-苯-1,2-二基、4-(2'-第三丁基丙-2'-基)苯-1,2-二基、4-

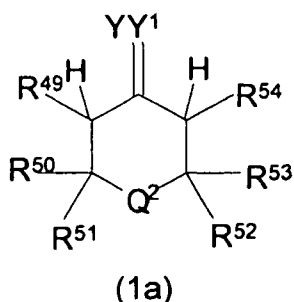


(2',2',3',4',4'-五甲基-戊-3'-基)-苯-1,2-二基、4-(或1'-)第三烷基二茂鐵-1,2-二基、4,5-二苯基-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)苯基-二茂鐵-1,2-二基、4,5-二第三丁基-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)第三丁基二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)二甲基矽烷基二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)二第三丁基甲基矽烷基二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(第三丁基二甲基矽烷基)-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(三第三丁基矽烷基)-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(2'-第三丁基丙-2'-基)二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(2',2',3',4',4'-五甲基-戊-3'-基)-二茂鐵-1,2-二基、1',2',3'-三苯基二茂鐵-1,2-二基、1',2',3',4'-四甲基二茂鐵-1,2-二基、1',2',3',4'-四苯基二茂鐵-1,2-二基、1',2',3',4',5'-五甲基二茂鐵-1,2-二基或1',2',3',4',5'-五苯基二茂鐵-1,2-二基。

7. 如請求項1至3中任一項之配位子，其中各 $Y^x$ 及/或兩個或兩個以上 $Y^x$ 基團之組合具有至少如第三丁基之空間位阻。
8. 如請求項1至3中任一項之配位子，其中該等有機基團 $R^1$ 至 $R^3$ 、 $R^4$ 至 $R^6$ 、 $R^7$ 至 $R^9$ 及/或 $R^{10}$ 至 $R^{12}$ 或者 $R^1$ 至 $R^6$ 及/或 $R^7$ 至 $R^{12}$ 當分別與其各三級碳原子結合形成複合基團時，具有至少如第三丁基之空間位阻。
9. 如請求項1至3中任一項之配位子，其中當為環狀時， $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及/或 $X^4$ 表示鑽石烷基(congressyl)、降萜基

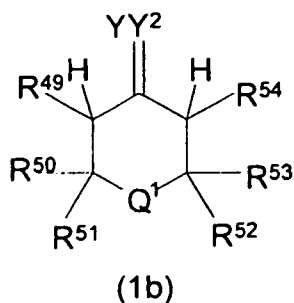
(norbornyl)、1-降萜二烯基或金剛烷基。

10. 如請求項1至3中任一項之配位子，其中 $X^1$ 及 $X^2$ 連同其連接之 $Q^2$ 一起形成視情況經取代之2- $Q^2$ -三環[3.3.1.1{3,7}]癸基或其衍生物，或 $X^1$ 及 $X^2$ 連同其連接之 $Q^2$ 一起形成式1a之環系統：



其中 $YY^1$ 代表氧、硫或 $N-R^{55}$ ，其中 $R^{49}$ 至 $R^{55}$ 係獨立地代表氫、 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基或芳基。

11. 如請求項1至3中任一項之配位子，其中 $X^3$ 及 $X^4$ 連同其連接之 $Q^1$ 一起形成視情況經取代之2- $Q^1$ -三環[3.3.1.1{3,7}]癸基或其衍生物，或 $X^3$ 及 $X^4$ 連同其連接之 $Q^1$ 一起形成式1b之環系統：



其中 $YY^2$ 代表氧、硫或 $N-R^{55}$ ，其中 $R^{49}$ 至 $R^{55}$ 係獨立地代表氫、 $C_1$ - $C_{10}$ 烷基或芳基。

12. 如請求項1至3中任一項之配位子，其中該二合配位子係選自：1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1,2-

雙(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-二苯基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-苯基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-苯基苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧

雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-苯基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基

苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4-苯基苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4,5-二第三丁基苯；1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4-第三丁基苯；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-(二第三丁基)苯；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-第三丁基苯；1,2-雙(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二金剛烷基磷基甲基)-4-(2

'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)4,5-(二第三丁基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛

烷基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(二第三丁基磷基甲基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(二第三丁基磷基甲基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(二第三丁基磷基甲基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4-第三丁基苯；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二第三丁基)苯；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-第三丁基苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4-第三丁基苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷

基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4-第三丁基苯；1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基磷基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基磷基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基磷基甲基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基磷基甲基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基磷基甲基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(P,P-金



剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-  
 (或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四  
 甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-  
 4,5-二苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-  
 6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或  
 1'-)苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-  
 三氧雜-金剛烷基)-2(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲  
 基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-  
 三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(三  
 甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-  
 6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-  
 二苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三  
 氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基  
 二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金  
 剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷  
 基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜  
 -金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽  
 烷基)二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基  
 膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-  
 2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(二第  
 三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲  
 基矽烷基)二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛  
 烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙  
 (2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-

{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二第三

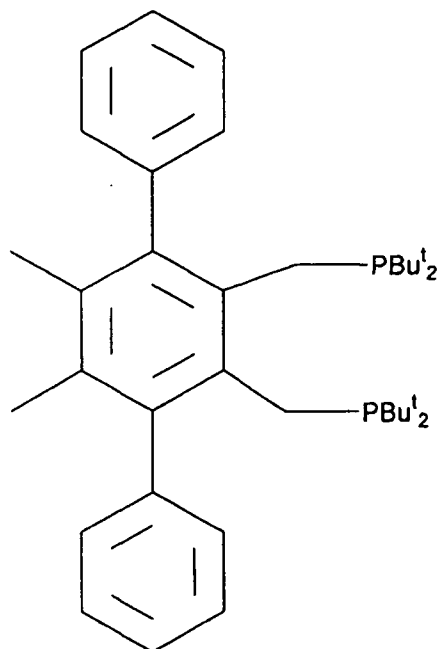
丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙  
 (二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂  
 鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二第三丁基二茂  
 鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二  
 茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-  
 金剛烷基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦  
 基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-  
 (或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-  
 1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-(二第三丁  
 基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三  
 氧雜-金剛烷基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1,2-雙(二金  
 剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-  
 雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂  
 鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂  
 鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二  
 茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁  
 基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(P,P-金  
 剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-  
 (或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁  
 基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)  
 二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三  
 丁基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(2-膦基甲  
 基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁  
 基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基

甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三  
 丁基磷基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-  
 磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二  
 第三丁基磷基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-磷基  
 甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三  
 丁基磷基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(2-磷基甲  
 基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷  
 基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-磷基  
 甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛  
 烷基磷基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-  
 磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二  
 金剛烷基磷基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-磷基  
 甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛  
 烷基磷基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(二第三丁  
 基磷基甲基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙  
 -2'-基)二茂鐵；1-(二第三丁基磷基甲基)-2-(二金剛烷基  
 磷基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(二第三  
 丁基磷基甲基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-(二第三丁  
 基)二茂鐵；1-(二第三丁基磷基甲基)-2-(二金剛烷基磷  
 基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1,2-雙(2-磷基甲基-  
 1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-  
 4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-磷基甲基-  
 1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-  
 (或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-磷基甲基-

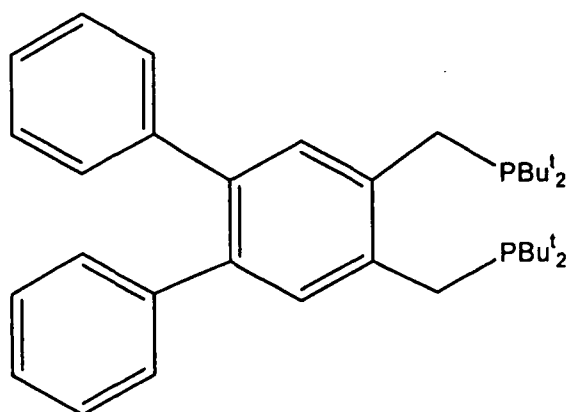
1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；或上述配位子中之任一者，其中移除一個以基團A或基團B表示之亞甲基，以使各該磷原子中之一者直接接合至以基團R表示之二茂鐵或苯環，因此形

成一個與以  $Q^1$  及  $Q^2$  表示之兩個磷原子連接的  $C_3$  橋。

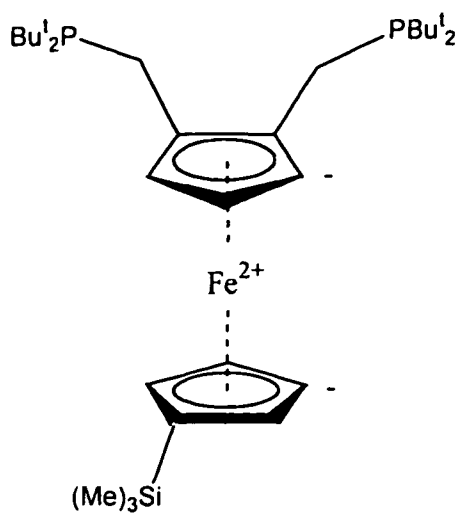
13. 如請求項 1 至 3 中任一項之二合配位子，其中式 I 配位子係選自：



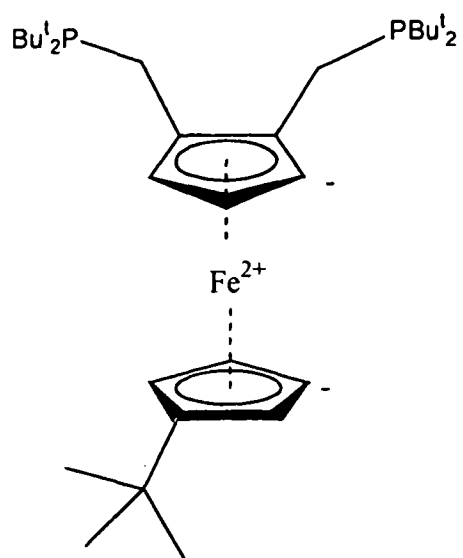
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-3,6-二苯基-4,5-二甲基苯



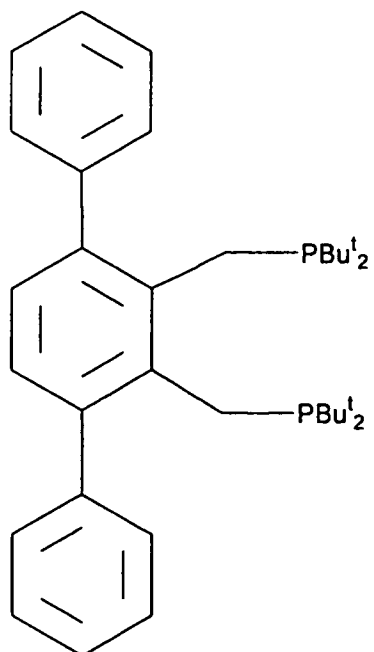
1,2雙(二第三丁基磷基甲基)-4,5-二苯基苯



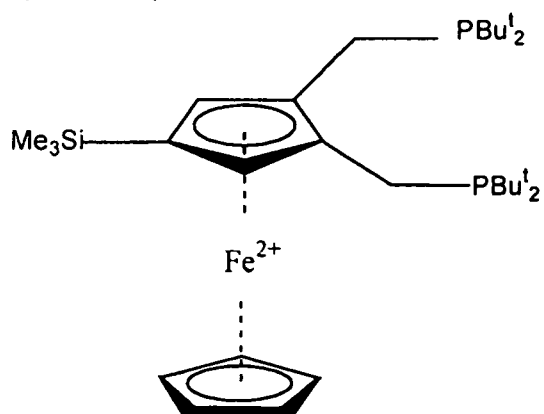
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-1'-三甲基矽烷基二茂鐵



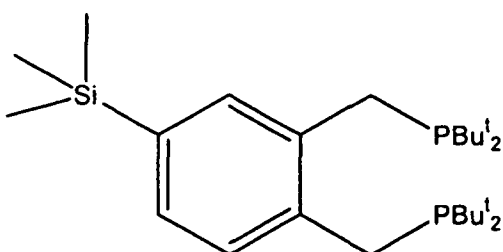
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-1'-第三丁基二茂鐵



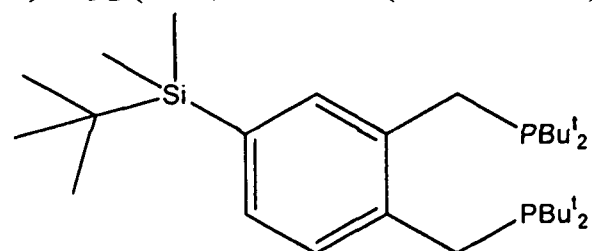
1,2-雙-(二第三丁基膦基甲基)-3,6-二苯基苯



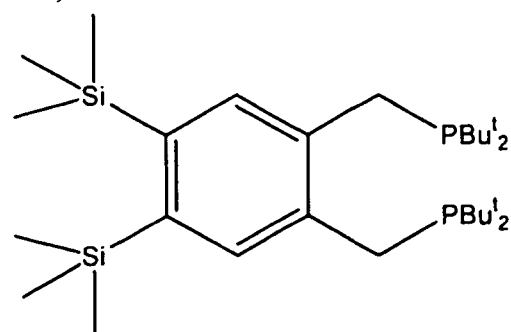
1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-三甲基矽烷基二茂鐵



1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-三甲基矽烷基苯

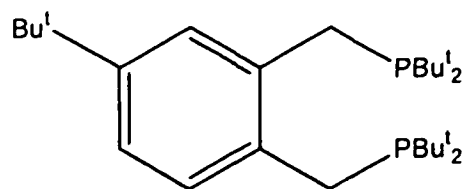


1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(第三丁基二甲基矽烷基)苯

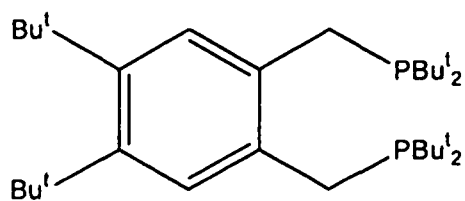


1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4,5-雙(三甲基矽烷基)苯

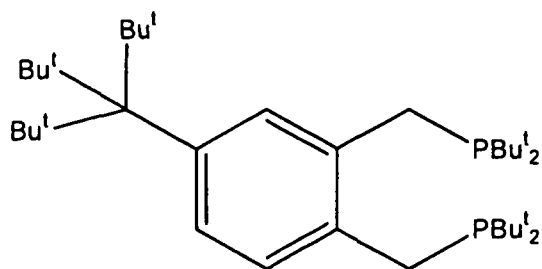




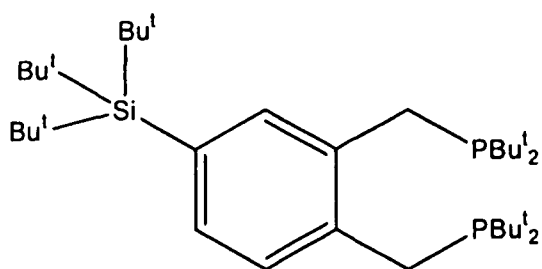
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-第三丁基苯



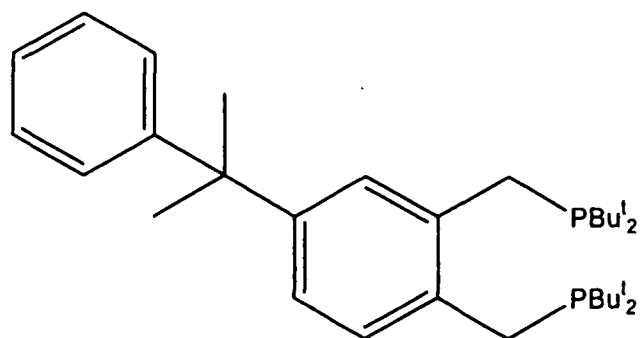
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4,5-二第三丁基苯



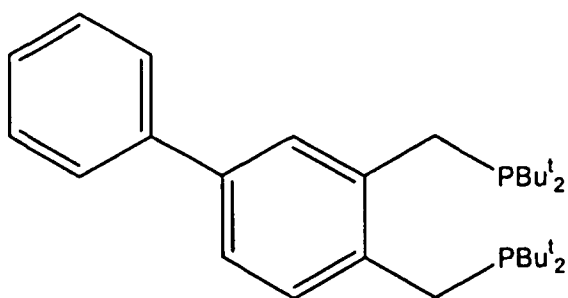
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(三第三丁基甲基)苯



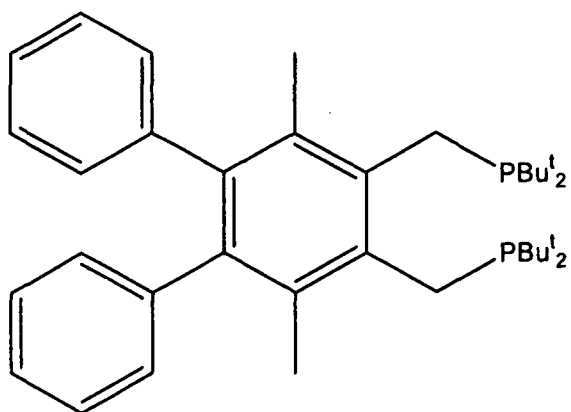
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(三第三丁基矽烷基)苯



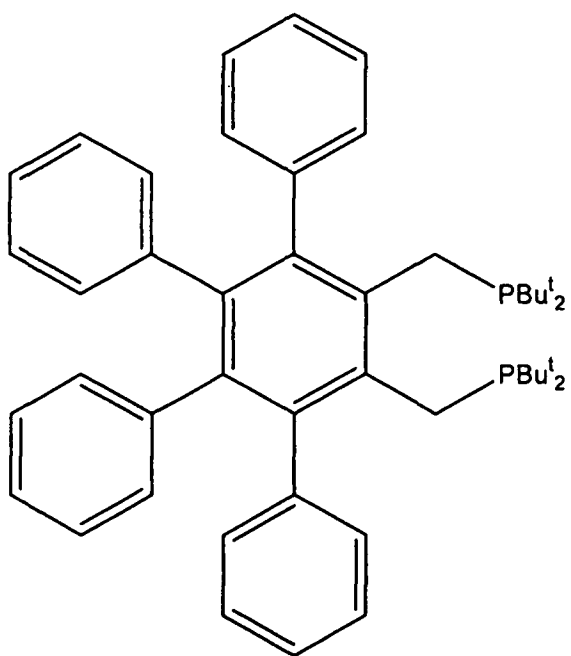
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯



1,2-雙(二第三丁基(膾基甲基))-4-苯基苯



1,2-雙(二第三丁基(膾基甲基))-3,6-二甲基-4,5-二苯基苯



1,2-雙(二第三丁基(膾基甲基))-3,4,5,6-四苯基苯、

或選自上述結構中之任一者，其中帶有三級碳原子且

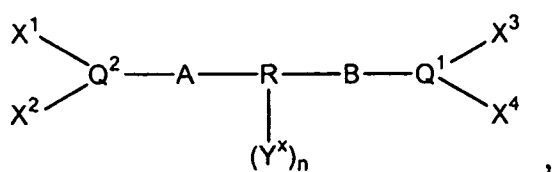
連接該  $Q^1$  及 / 或該  $Q^2$  基團磷之一個或多個  $X^1$  至  $X^4$  基團 (第三丁基) 被替代基團置換, 該替代基團選自金剛烷基、1,3-二甲基金剛烷基、鑽石烷基、降萘基或 1-降萘二烯基, 或  $X^1$  及  $X^2$  一起及 / 或  $X^3$  及  $X^4$  一起與磷一起形成 2-磷雜-三環 [3.3.1.1<sup>1,2</sup>] 癸基; 或選自上述結構或替代結構中之任一者, 其中移除一個在式 I 中以基團 A 或 B 表示之亞甲基鍵聯, 以使各該磷原子直接連接以基團 R 表示之芳環, 且因此  $C_3$  橋與該等實例結構中以  $Q^1$  及  $Q^2$  表示之兩個磷原子相連接。

14. 一種使烯系不飽和化合物羰基化之方法, 其包含使該化合物與一氧化碳在羥基源及觸媒系統存在下反應, 該觸媒系統可藉由組合以下各物獲得:

(a) 第 8 族、第 9 族或第 10 族之金屬或其化合物; 及

(b) 通式 (I) 之二合配位子:

(I)



其中:

A 及 B 各自獨立地表示  $C_0$ - $C_{10}$  鍵聯基團, 其中當 A 及 B 中之一係  $C_0$  基團時, 另一者係  $C_1$ - $C_{10}$  基團;

R 表示具有至少一個 5 或 6 員芳環之烴基芳族結構, 其各經由該至少一個芳環之可用相鄰環原子上可能存在之各該鍵聯基團鍵聯  $Q^1$  及  $Q^2$ , 且該芳族結構上一或多個其

他芳族環原子經一或多個取代基  $Y^x$  取代；

其中該芳族結構上之該或該等取代基  $Y^x$  除氫以外之原子總計有  $x=1-n\sum tY^x$  個，使得  $x=1-n\sum tY^x \geq 4$ ，其中  $n$  為取代基  $Y^x$  的總數，且  $tY^x$  表示特定取代基  $Y^x$  上除氫以外之原子的總數，其中各  $Y^x$  及/或兩個或兩個以上  $Y^x$  基團之組合具有至少如苯基之空間位阻；

基團  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及  $X^4$  獨立地表示至多 30 個原子且具有至少一個三級碳原子的單價基團，或  $X^1$  及  $X^2$  及/或  $X^3$  及  $X^4$  一起形成至多 40 個原子且具有至少兩個三級碳原子之二價基團，其中該單價基團或該二價基團分別經由該至少一個或兩個三級碳原子接合至各該原子  $Q^1$  或  $Q^2$ ；該基團  $X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$ ， $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ， $X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$  且  $X^4$  表示  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ ，其中  $R^1$  至  $R^{12}$  表示  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、芳基或雜環；且

$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示磷；

及視情況選用之陰離子源。

15. 如請求項 14 之方法，其中各  $Y^x$  獨立地表示  $-SR^{40}R^{41}R^{42}$ ；

其中  $S$  選自  $Si$  或  $C$ ；

其中當  $S$  為  $Si$  或  $C$  時， $R^{40}$ 、 $R^{41}$  及  $R^{42}$  獨立地選自  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、5 至 10 員之碳環芳基、 $-CF_3$  或  $-SiR^{71}R^{72}R^{73}$  中之任何一或多者；

其中  $R^{71}$  至  $R^{73}$  係獨立地選自  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、5 至 10 員之碳環芳基或  $-CF_3$ 。

16. 如請求項 15 之方法，其中該取代基  $Y^x$  係選自  $C_1$ - $C_{10}$  烷

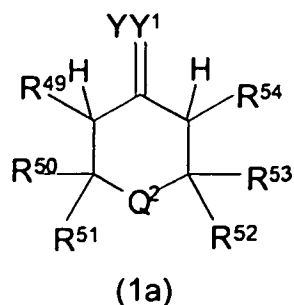
基；第三烷基芳基；烷基矽烷基；-苯基或苯基烷基-。

17. 如請求項15或16之方法，其中 $R^{71}$ 至 $R^{73}$ 係 $C_1$ - $C_4$ 烷基或苯基。
18. 如請求項14至16中任一項之方法，其中存在兩個或兩個以上該等 $Y^x$ 取代基。
19. 如請求項14至16中任一項之方法，其中該烴基芳族結構 $R(Y^x)_n$ 係選自4-及/或5-第三烷基苯-1,2-二基、4,5-二苯基-苯-1,2-二基、4-及/或5-苯基-苯-1,2-二基、4,5-二-第三丁基-苯-1,2-二基、4-或5-第三丁基苯-1,2-二基、2-、3-、4-及/或5-第三烷基-萘-8,9-二基、1H-茛-5,6-二基、1-、2-及/或3-甲基-1H-茛-5,6-二基、4,7-甲橋(methano)-1H-茛-1,2-二基、1-、2-及/或3-二甲基-1H-茛-5,6-二基、1,3-雙(三甲基矽烷基)-異苯并呋喃-5,6-二基、4-(三甲基矽烷基)苯-1,2-二基、4-膦基甲基苯-1,2-二基、4-(2'-苯基丙-2'-基)苯-1,2-二基、4-二甲基矽烷基苯-1,2-二基、4-二第三丁基甲基矽烷基苯-1,2-二基、4-(第三丁基二甲基矽烷基)-苯-1,2-二基、4-第三丁基矽烷基-苯-1,2-二基、4-(三第三丁基矽烷基)-苯-1,2-二基、4-(2'-第三丁基丙-2'-基)苯-1,2-二基、4-(2',2',3',4',4'-五甲基-戊-3'-基)-苯-1,2-二基、4-(2',2',4',4'-四甲基-3'-第三丁基-戊-3'-基)-苯-1,2-二基、4-(或1'-)第三烷基二茂鐵-1,2-二基、4,5-二苯基-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)苯基-二茂鐵-1,2-二基、4,5-二第三丁基-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)第三丁基二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)膦基甲基二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(2'-

苯基丙-2'-基)二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)二甲基矽烷基二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)二第三丁基甲基矽烷基二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(第三丁基二甲基矽烷基)-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)第三丁基矽烷基-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(三第三丁基矽烷基)-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(2'-第三丁基丙-2'-基)二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(2',2',3',4',4'-五甲基-戊-3'-基)-二茂鐵-1,2-二基、4-(或1'-)(2',2',4',4'-四甲基-3'-第三丁基-戊-3'-基)-二茂鐵-1,2-二基、1',2',3'-三苯基二茂鐵-1,2-二基、1',2',3',4'-四甲基二茂鐵-1,2-二基、1',2',3',4'-四苯基二茂鐵-1,2-二基、1',2',3',4',5'-五甲基二茂鐵-1,2-二基或1',2',3',4',5'-五苯基二茂鐵-1,2-二基。

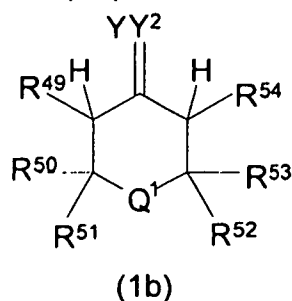
20. 如請求項14至16中任一項之方法，其中各 $Y^x$ 及/或兩個或兩個以上 $Y^x$ 基團之組合具有至少如第三丁基之空間位阻。
21. 如請求項14至16中任一項之方法，其中該等有機基團 $R^1$ 至 $R^3$ 、 $R^4$ 至 $R^6$ 、 $R^7$ 至 $R^9$ 及/或 $R^{10}$ 至 $R^{12}$ 或者 $R^1$ 至 $R^6$ 及/或 $R^7$ 至 $R^{12}$ 當分別與其各三級碳原子結合形成複合基團時，具有至少如第三丁基之空間位阻。
22. 如請求項14至16中任一項之方法，其中當為環狀時， $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 及/或 $X^4$ 表示鑽石烷基 (congressyl)、降萜基 (norbornyl)、1-降萜二烯基或金剛烷基。
23. 如請求項14至16中任一項之方法，其中 $X^1$ 及 $X^2$ 連同其連接之 $Q^2$ 一起形成視情況經取代之2- $Q^2$ -三環[3.3.1.1{3,7}]

癸基或其衍生物，或  $X^1$  及  $X^2$  連同其連接之  $Q^2$  一起形成式 1a 之環系統：



其中  $YY^1$  代表氧、硫或  $N-R^{55}$ ，其中  $R^{49}$  至  $R^{55}$  係獨立地代表氫、 $C_1$ - $C_{10}$  烷基或芳基。

24. 如請求項 14 至 16 中任一項之方法，其中  $X^3$  及  $X^4$  連同其連接之  $Q^1$  一起形成視情況經取代之 2- $Q^1$ -三環 [3.3.1.1{3,7}] 癸基或其衍生物，或  $X^3$  及  $X^4$  連同其連接之  $Q^1$  一起形成式 1b 之環系統：



其中  $YY^2$  代表氧、硫或  $N-R^{55}$ ，其中  $R^{49}$  至  $R^{55}$  係獨立地代表氫、 $C_1$ - $C_{10}$  烷基或芳基。

25. 如請求項 14 至 16 中任一項之方法，其中該二合配位子係選自：1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-二苯基苯；

1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-苯基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-苯基苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二



金剛烷基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四  
 甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-  
 4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲  
 基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-  
 (三甲基矽烷基)苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛  
 烷基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-  
 2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(二第三丁基膦基  
 甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)  
 苯；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-  
 4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-  
 6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基苯；  
 1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-  
 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-苯基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-  
 三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-雙-  
 (三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-  
 6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(三甲基矽烷  
 基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-  
 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基  
 苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-  
 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-苯基  
 苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-  
 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三  
 甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三  
 氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-

4-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-苯基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(三甲基矽烷基)苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二第三丁基苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-(二第三丁基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-第三丁基苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(P,P-金剛烷

基第三丁基磷基甲基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基磷基甲基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(P,P-金剛烷基第三丁基磷基甲基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4-第三丁基苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基磷基甲基)4,5-(二第三丁基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4-第三丁基苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(2-磷基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4-第三丁基苯；1-(二第三丁基磷基甲基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(二第三丁基磷基甲基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(二第三丁基磷基甲基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(二第三丁基磷基甲基)-2-(二

金剛烷基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-(二第三丁基)苯；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-第三丁基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)苯；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-

(二金剛烷基膦基甲基)-4-第三丁基苯；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-

6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2(二第三丁基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-二苯基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4,5-雙-(三甲基矽

烷基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三  
 氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二  
 茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-  
 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二苯基  
 二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-  
 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)  
 苯基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜  
 三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-  
 雙-(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-  
 6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基膦  
 基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲  
 基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-  
 2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二苯基二茂鐵；1-(2-膦基  
 甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸  
 基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)苯基二茂鐵；1-  
 (2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-  
 {3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-雙-(三  
 甲基矽烷基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-  
 6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基膦  
 基甲基)-4-(或1'-)(三甲基矽烷基)二茂鐵；1,2-雙(二第三  
 丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙  
 (二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂  
 鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二第三丁基二茂  
 鐵；1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二

茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1,2-雙(二金剛烷基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(P,P-金剛烷基第三丁基膦基甲基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三丁基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-膦基

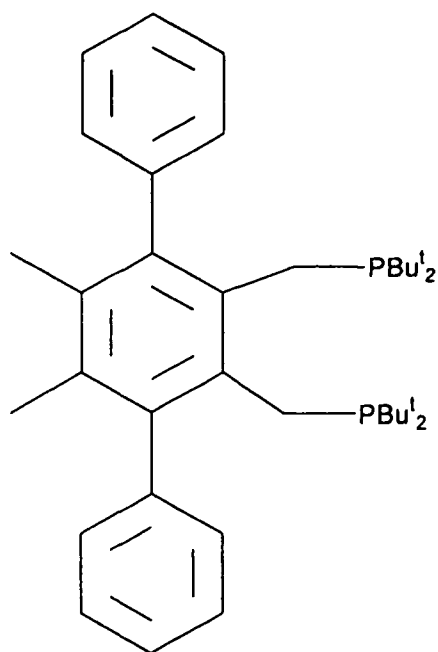


甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二第三  
 丁基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(2-膦基甲  
 基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛烷  
 基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-膦基  
 甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛  
 烷基膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-  
 膦基甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二  
 金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-膦基  
 甲基-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜-金剛烷基)-2-(二金剛  
 烷基膦基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(二第三丁  
 基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙  
 -2'-基)二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基  
 膦基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(二第三  
 丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦基甲基)-4,5-(二第三丁  
 基)二茂鐵；1-(二第三丁基膦基甲基)-2-(二金剛烷基膦  
 基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-  
 1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-  
 4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-  
 1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-  
 (或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-  
 1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-  
 4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1,2-雙(2-膦基甲基-1,3,5-三甲  
 基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-4-(或1'-)第三  
 丁基二茂鐵；1-(2-膦基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜

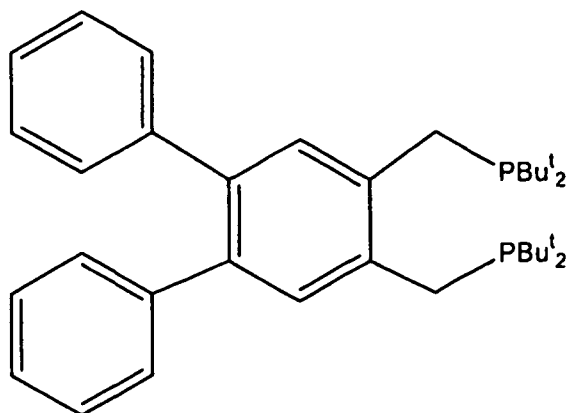
三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二第三丁基磷基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-二-(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4-(或1'-)(2'-苯基丙-2'-基)二茂鐵；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4,5-(二第三丁基)二茂鐵；1-(2-磷基甲基-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜三環-{3.3.1.1[3.7]}癸基)-2-(二金剛烷基磷基甲基)-4-(或1'-)第三丁基二茂鐵；或上述配位子中之任一者，其中移除一個以基團A或基團B表示之亞甲基，以使各該磷原子中之一者直接接合至以基團R表示之二茂鐵或苯環，因此形成一個與以 $Q^1$ 及 $Q^2$ 表示之兩個磷原子連接的 $C_3$ 橋。

26. 如請求項14至16中任一項之方法，其中該等烯系不飽和化合物為每分子具有2至50個碳原子之烯系不飽和化合物或其混合物。

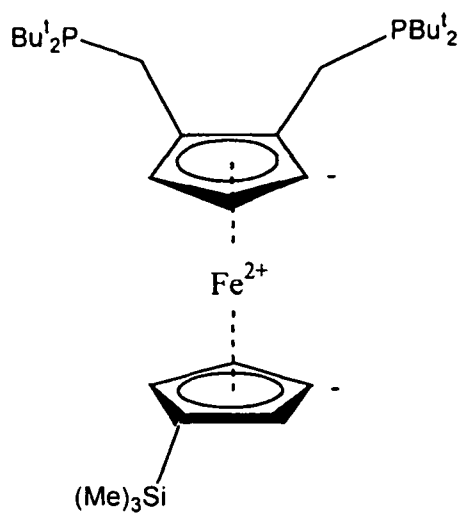
27. 如請求項14至16中任一項之方法，其中該等烯系不飽和化合物係選自乙炔、甲基乙炔、丙基乙炔、1,3-丁二烯、乙烯、丙烯、丁烯、異丁烯、戊烯、戊烯腈、戊烯酸烷酯、戊烯酸、庚烯、乙烯酯、辛烯、十二烯。
28. 如請求項14至16中任一項之方法，其中式I配位子係選自：



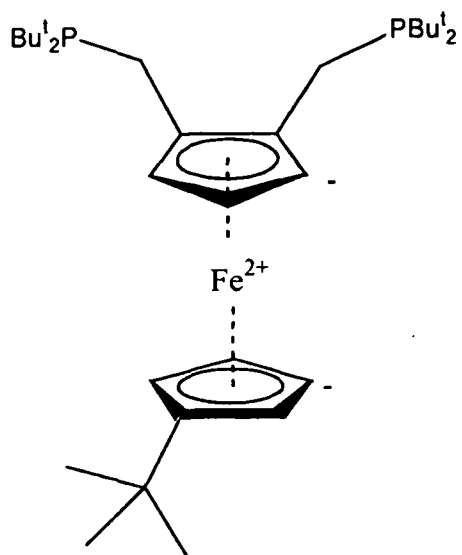
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-3,6-二苯基-4,5-二甲基苯



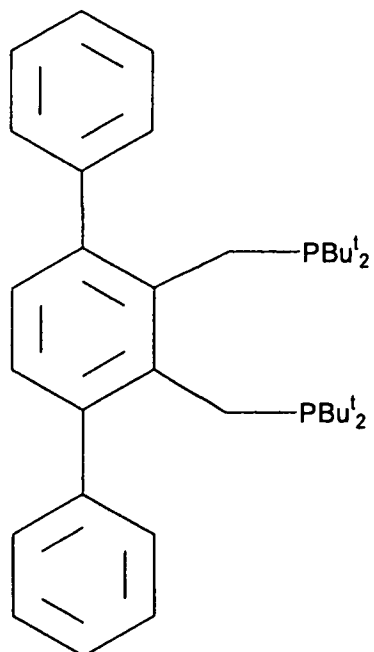
1,2雙(二第三丁基磷基甲基)-4,5-二苯基苯



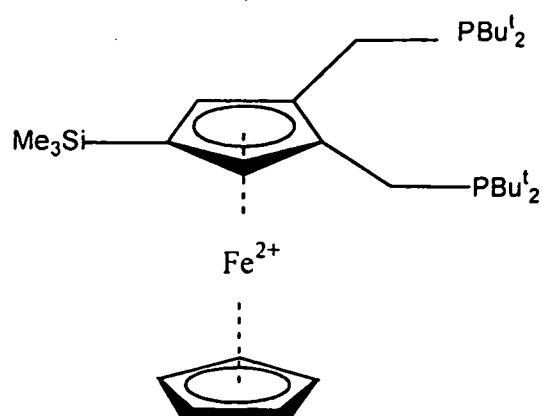
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-1'-三甲基矽烷基二茂鐵



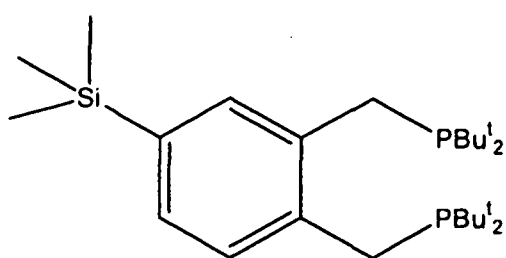
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-1'-第三丁基二茂鐵



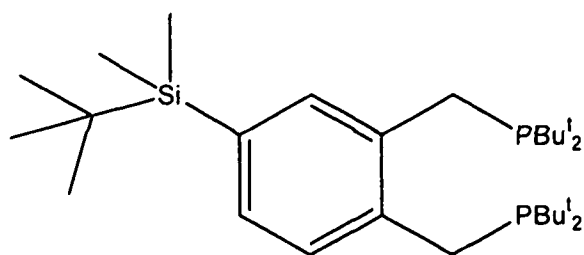
1,2-雙-(二第三丁基膦基甲基)-3,6-二苯基苯



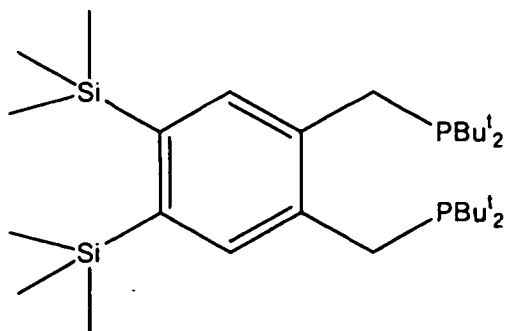
1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-三甲基矽烷基二茂鐵



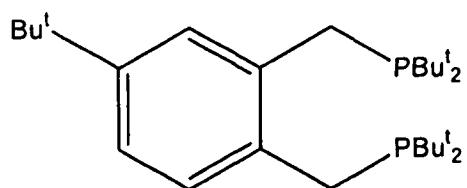
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-三甲基矽烷基苯



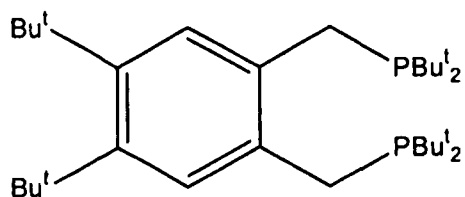
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(第三丁基二甲基矽烷基)苯



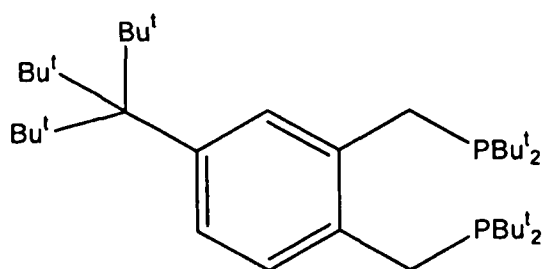
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4,5-雙(三甲基矽烷基)苯



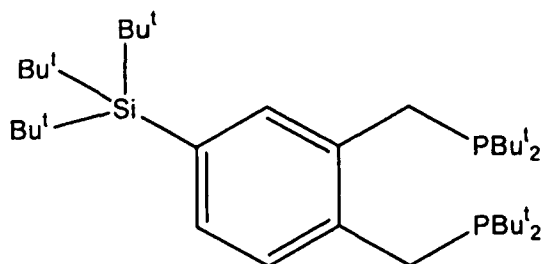
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-第三丁基苯



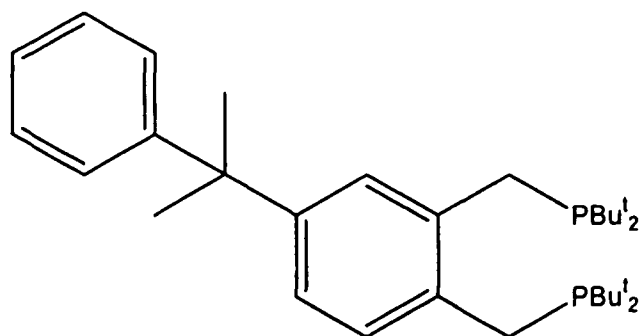
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4,5-二第三丁基苯



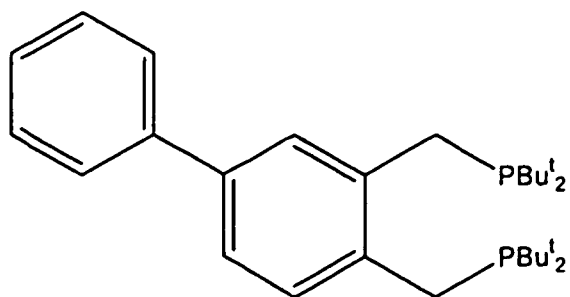
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(三第三丁基甲基)苯



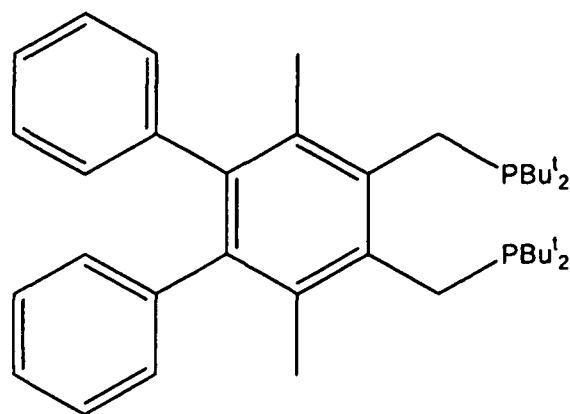
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(三第三丁基矽烷基)苯



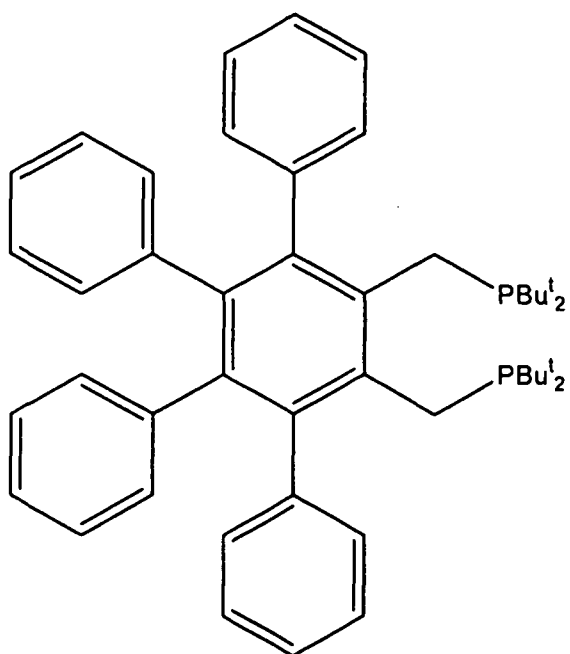
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯



1,2-雙(二第三丁基(膾基甲基))-4-苯基苯



1,2-雙(二第三丁基(膾基甲基))-3,6-二甲基-4,5-二苯基苯



1,2-雙(二第三丁基(膾基甲基))-3,4,5,6-四苯基苯、

或選自上述結構中之任一者，其中帶有三級碳原子且  
 連接該 $Q^1$ 及/或該 $Q^2$ 基團磷之一個或多個 $X^1$ 至 $X^4$ 基團(第

三丁基)被替代基團置換，該替代基團選自金剛烷基、1,3-二甲基金剛烷基、鑽石烷基、降萘基或1-降萘二烯基，或 $X^1$ 及 $X^2$ 一起及/或 $X^3$ 及 $X^4$ 一起與磷一起形成2-磷雜-三環[3.3.1.1{3.7}]癸基；或選自上述結構或替代結構中之任一者，其中移除一個在式I中以基團A或B表示之亞甲基鍵聯，以使各該磷原子直接連接以基團R表示之芳環，且因此 $C_3$ 橋與該等實例結構中以 $Q^1$ 及 $Q^2$ 表示之兩個磷原子相連接。

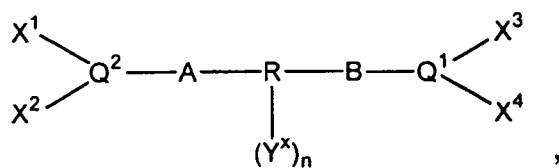
29. 如請求項14之方法，其中該第8族、第9族或第10族之金屬或其化合物為鈮。

30. 一種觸媒系統，其可藉由組合以下各物獲得：

(a) 第8族、第9族或第10族之金屬或其化合物；及

(b) 通式(I)之二合配位子：

(I)



其中：

A及B各自獨立地表示 $C_0$ - $C_{10}$ 鍵聯基團，其中當A及B中之一係 $C_0$ 基團時，另一者係 $C_1$ - $C_{10}$ 基團；

R表示具有至少一個5或6員芳環之烴基芳族結構，其各自經由該至少一個芳環之可用相鄰環原子上各該鍵聯基團鍵聯 $Q^1$ 及 $Q^2$ ，且該芳族結構上一或多個其他芳族環原子經一或多個取代基 $Y^x$ 取代；



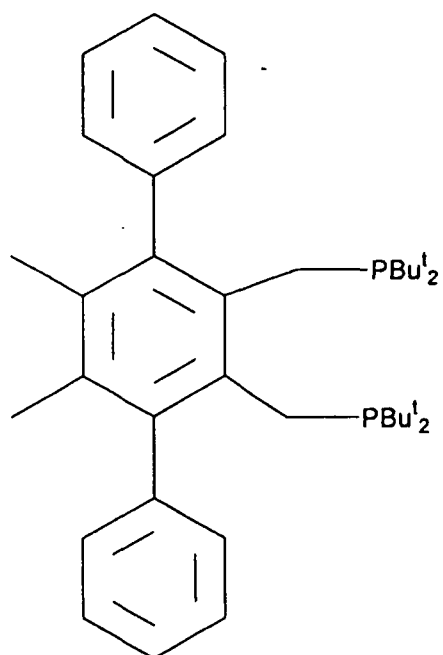
其中該芳族結構上之該或該等取代基  $Y^x$  除氫以外之原子總計有  $x=1-n \sum tY^x$  個，使得  $x=1-n \sum tY^x \geq 4$ ，其中  $n$  為取代基  $Y^x$  的總數，且  $tY^x$  表示特定取代基  $Y^x$  上除氫以外之原子的總數，其中各  $Y^x$  及 / 或兩個或兩個以上  $Y^x$  基團之組合具有至少如苯基之空間位阻；

基團  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及  $X^4$  獨立地表示至多 30 個原子且具有至少一個三級碳原子的單價基團，或  $X^1$  及  $X^2$  及 / 或  $X^3$  及  $X^4$  一起形成至多 40 個原子至具有至少兩個三級碳原子之二價基團，其中該單價基團或該二價基團分別經由該至少一個或兩個三級碳原子接合至各該原子  $Q^1$  或  $Q^2$ ；該基團  $X^1$  表示  $CR^1(R^2)(R^3)$ ， $X^2$  表示  $CR^4(R^5)(R^6)$ ， $X^3$  表示  $CR^7(R^8)(R^9)$  且  $X^4$  表示  $CR^{10}(R^{11})(R^{12})$ ，其中  $R^1$  至  $R^{12}$  表示  $C_1$ - $C_{10}$  烷基、芳基或雜環；且

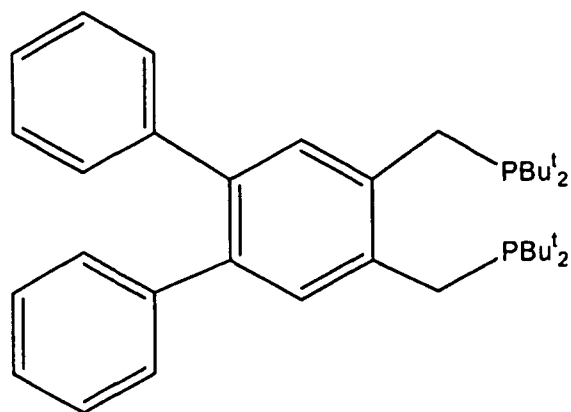
$Q^1$  及  $Q^2$  各自獨立地表示磷；

及視情況選用之陰離子源。

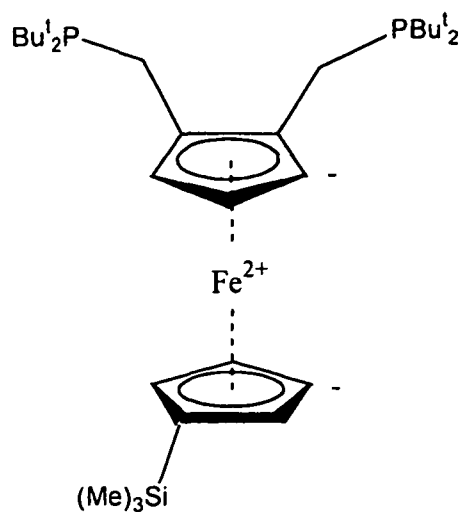
31. 如請求項 30 之觸媒系統，其中式 I 配位子係選自：



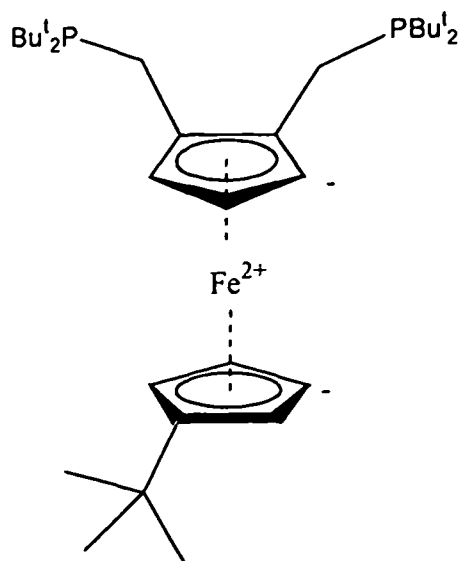
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-3,6-二苯基-4,5-二甲基苯



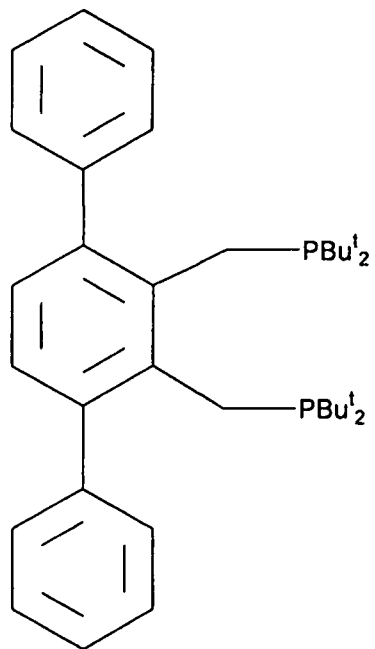
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-4,5-二苯基苯



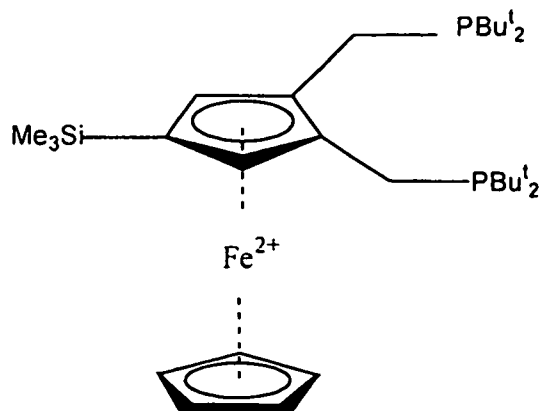
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-1'-三甲基矽烷基二茂鐵



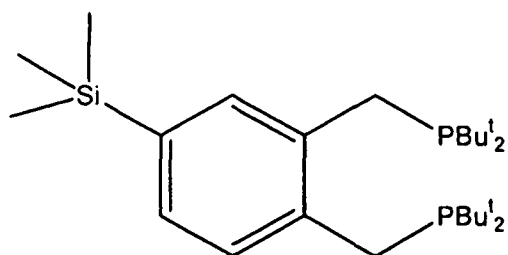
1,2-雙(二第三丁基磷基甲基)-1'-第三丁基二茂鐵



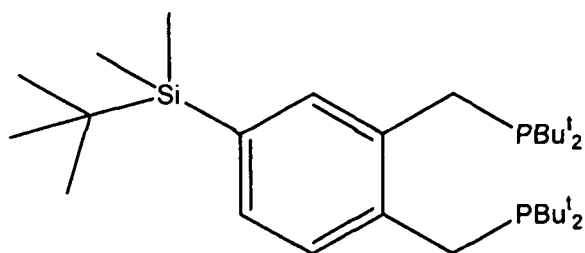
1,2-雙-(二第三丁基磷基甲基)-3,6-二苯基苯



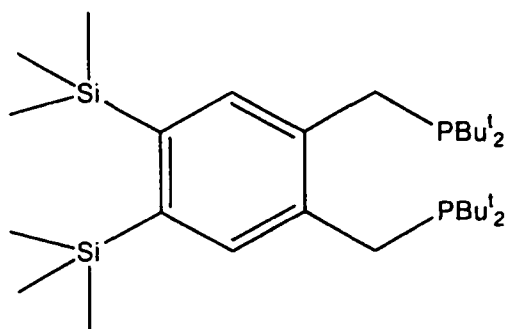
1,2-雙(二第三丁基膦基甲基)-4-三甲基矽烷基二茂鐵



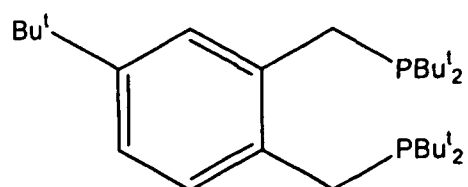
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-三甲基矽烷基苯



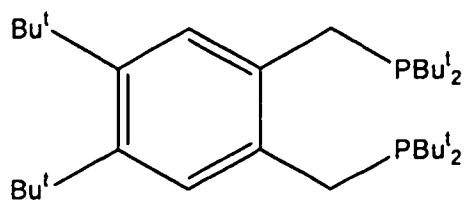
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-(第三丁基二甲基矽烷基)苯



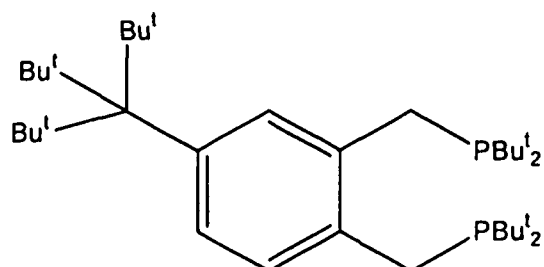
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4,5-雙(三甲基矽烷基)苯



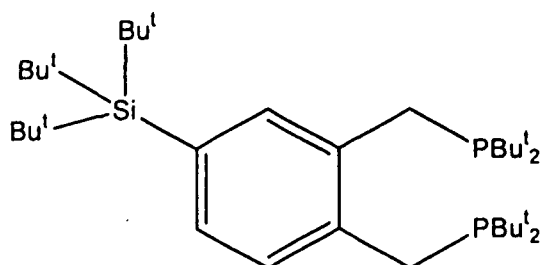
1,2-雙(二第三丁基(膦基甲基))-4-第三丁基苯



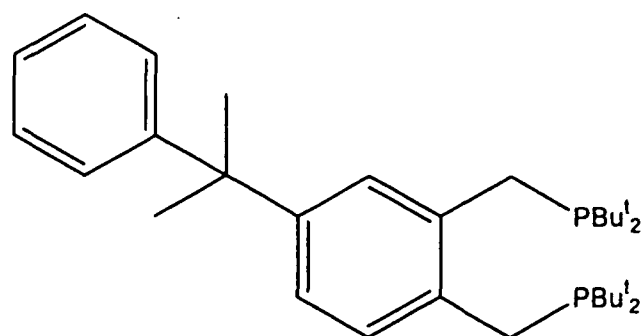
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4,5-二第三丁基苯



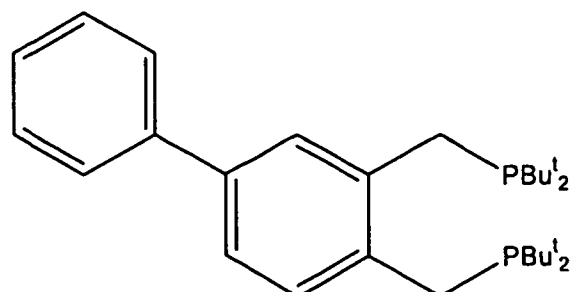
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4-(三第三丁基甲基)苯



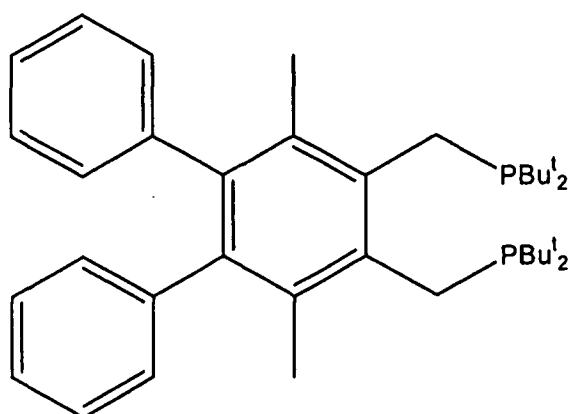
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4-(三第三丁基矽烷基)苯



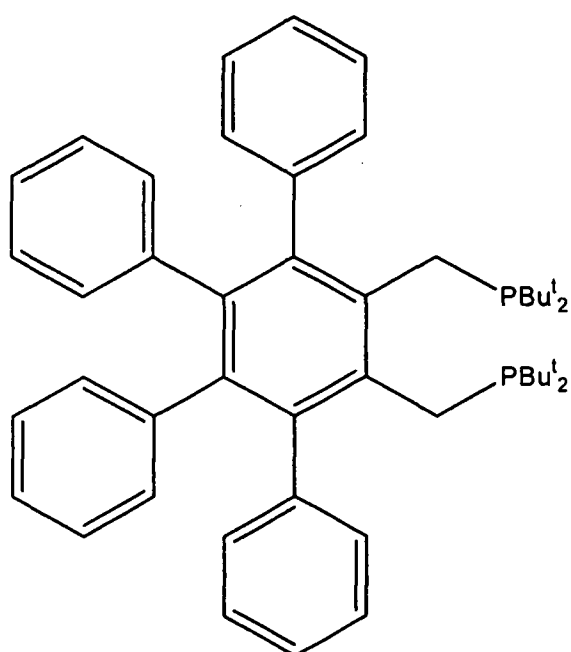
1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4-(2'-苯基丙-2'-基)苯



1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-4-苯基苯



1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-3,6-二甲基-4,5-二苯基苯



1,2-雙(二第三丁基(磷基甲基))-3,4,5,6-四苯基苯、

或選自上述結構中之任一者，其中帶有三級碳原子且連接該 $Q^1$ 及/或該 $Q^2$ 基團磷之一個或多個 $X^1$ 至 $X^4$ 基團(第三丁基)被替代基團置換，該替代基團選自金剛烷基、1,3-二甲基金剛烷基、鑽石烷基、降萘基或1-降萘二烯基，或 $X^1$ 及 $X^2$ 一起及/或 $X^3$ 及 $X^4$ 一起與磷一起形成2-磷雜-三環[3.3.1.1{3.7}]癸基；或選自上述結構或替代結構中

之任一者，其中移除一個在式I中以基團A或B表示之亞甲基鍵聯，以使各該磷原子直接連接以基團R表示之芳環，且因此C<sub>3</sub>橋與該等實例結構中以Q<sup>1</sup>及Q<sup>2</sup>表示之兩個磷原子相連接。

32. 如請求項2之二合配位子，其中該取代基Y<sup>x</sup>係第三烷基。
33. 如請求項15之方法，其中該取代基Y<sup>x</sup>係第三烷基。
34. 如請求項13之方法，其中該2-磷雜-三環[3.3.1.1{3.7}]癸基係2-磷雜-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基或2-磷雜-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基。
35. 如請求項28之方法，其中該2-磷雜-三環[3.3.1.1{3.7}]癸基係2-磷雜-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基或2-磷雜-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基。
36. 如請求項31之觸媒系統，其中該2-磷雜-三環[3.3.1.1{3.7}]癸基係2-磷雜-1,3,5,7-四甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基或2-磷雜-1,3,5-三甲基-6,9,10-三氧雜金剛烷基。