



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201609757 A

(43) 公開日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：104116598

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 25 日

(51) Int. Cl. :

C07F15/00 (2006.01)

B01J31/22 (2006.01)

C07C5/02 (2006.01)

C08C19/02 (2006.01)

C08L15/00 (2006.01)

(30) 優先權：2014/05/27

歐洲專利局

14170031.0

(71) 申請人：多倫多大學管理委員會 (加拿大) THE GOVERNING COUNCIL OF THE UNIVERSITY OF TORONTO (CA)

加拿大

(72) 發明人：龐克維克斯 康納爾 PRANCKEVICIUS, CONOR (CA)；史帝芬 韋德道格拉斯 STEPHAN, WADE DOUGLAS (CA)

(74) 代理人：林秋琴；陳彥希；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 69 頁

(54) 名稱

環狀彎曲重烯金屬錯合物

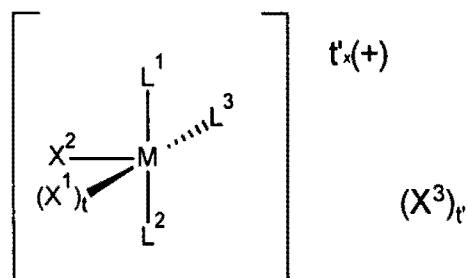
CYCLIC BENT ALLENE METAL COMPLEXES

(57) 摘要

本發明提供了穩定的、環狀彎曲的重烯金屬錯合物以及進行化學過程(較佳為烯烴氫化)之方法，該等方法包括使一烯烴基質(較佳為不飽和聚合物)，與如在此所述之環狀彎曲的重烯金屬錯合物在氫化條件下接觸。

The present invention provides stable, cyclic bent allene metal complexes and methods of conducting chemical processes, preferably olefin hydrogenation, comprising contacting an olefin substrate, preferably an unsaturated polymer, with a cyclic bent allene metal complex as described herein, under hydrogenation conditions.

特徵化學式：



201609757

## 發明摘要

※ 申請案號：104116598

※ 申請日：104. 5. 25

※IPC 分類：C07F15/00(2006.01)  
B01J31/22(2006.01)  
C07C5/02(2006.01)  
C08C19/02(2006.01)  
C08L15/00(2006.01)

## 【發明名稱】（中文/英文）

環狀彎曲重烯金屬錯合物

CYCLIC BENT ALLENE METAL COMPLEXES

## 【中文】

本發明提供了穩定的、環狀彎曲的重烯金屬錯合物以及進行化學過程（較佳為烯烴氫化）之方法，該等方法包括使一烯烴基質（較佳為不飽和聚合物），與如在此所述之環狀彎曲的重烯金屬錯合物在氫化條件下接觸。

## 【英文】

The present invention provides stable, cyclic bent allene metal complexes and methods of conducting chemical processes, preferably olefin hydrogenation, comprising contacting an olefin substrate, preferably an unsaturated polymer, with a cyclic bent allene metal complex as described herein, under hydrogenation conditions.



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】 (中文/英文)

環狀彎曲重烯金屬錯合物

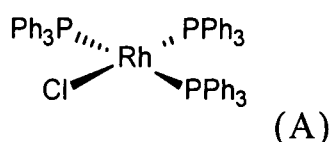
CYCLIC BENT ALLENE METAL COMPLEXES

## 【技術領域】

本發明提供了穩定的、環狀彎曲的重烯 (allene) 金屬錯合物以及進行化學過程 (較佳為烯烴氫化) 的方法，該等方法包括使一烯烴基質 (較佳為不飽和的聚合物) 與一如在此所述的環狀彎曲的重烯金屬錯合物在氫化條件下接觸。

## 【先前技術】

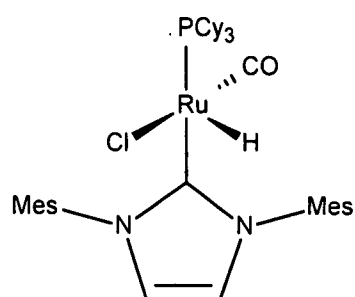
在過去幾年中已經揭露了用於烯烴的氫化之金屬錯合催化劑，典型地由一種與不同類型的配位基如膦配位基 (例如  $\text{PPh}_3$  或  $\text{PCy}_3$ )、氫、鹵化物、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}$  或  $\text{N}$ -雜環卡賓 (Cabeen) (NHC) 配位的過渡金屬 (例如  $\text{Ru}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Ir}$ ) 組成。基於銨的氫化催化劑的一典型的實例係如在式 A 中示出的“威爾金森 (Wilkinson) 催化劑”。



在上述的配位基中， $\text{N}$ -雜環卡賓配位基已經在有機金屬化學中得到高的受歡迎度。它們的高供  $\sigma$  能力和空間位阻已經被

證明在穩定低配位過渡金屬錯合物中起作用，並且它們賦予金屬中心添加的電子富集度在  $\pi$ -酸性基底的活化中是有利的。

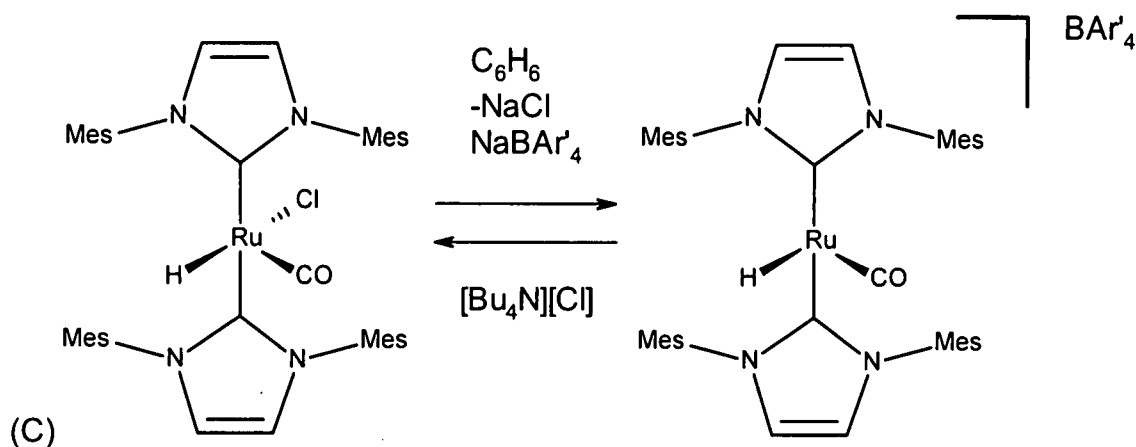
在 Lee, H.M., Smith Jr., D.C., He, Z., Stevens, E.D., Yi, C.S., Nolan, S.P. *Organometallics*[有機金屬]，2001, 20 (4), 794-797 和 Beach, N.J., Blacquiere, J.M., Drouin, S.D., Fogg, D.E. *Organometallics*[有機金屬]，2009, 28 (2), 441-447 中，揭露了如在式 B 中示出的類型  $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{NHC})$  的合成的混合 NHC-膦變體。發現將不穩定的膦與強供 NHC 組合使用對催化的速率具有積極影響。文件沒有揭露使用該等錯合物用於腈橡膠之氫化。



(B)

在 Chatwin, S.L., Davidson, M., Doherty, C., Donald, S.M., Jazzar, R., Macgregor, S., McIntyre, G., Mahon, M., Whittlesey, M. *Organometallics*[有機金屬]，2006 年，25 (1)，第 99-110 頁中，描述了如在式 C 中所示出的具有式  $\text{RuHX}(\text{CO})(\text{NHC})_2$  之金屬錯合物。Lee, J.P., Ke, Z., Ramírez, M.A., Gunnoe, T.B., Cundari, T.R., Boyle, P.D., Petersen, J.L. *Organometallics*[有機金屬]，2009 年，28 (6)，第 1758-1775 頁揭露了使用具有式 C 之錯合物氫化 1-己烯。然而，與

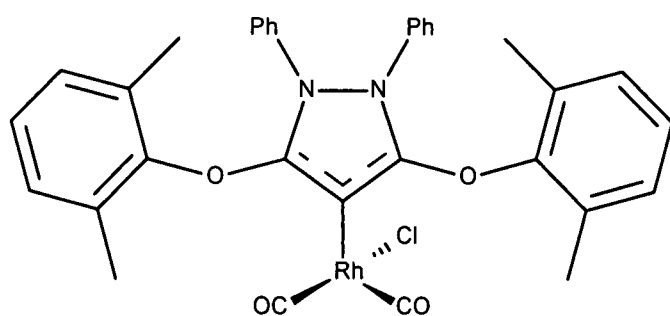
$[\text{Ru}(\text{IMes})_2(\text{CO})(\text{H})][\text{BAr}'_4]$ 相比，催化活性係差的。此外，它對於烯烴不具有選擇性。



然而，最近基於其他雜環如三唑以及吡唑已經合成了許多種新穎的二價碳物種，向傳統的NHC提供了不同的電子特徵，其中許多已經顯示出具有更強的 $\sigma$ 貢獻。

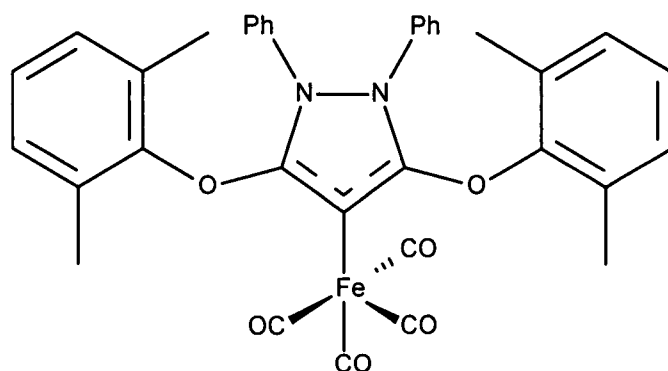
在 Lavallo, V., Dyker, C.A., Donnadiu, B., Bertrand, G. 的僅含有第二列元素的穩定的五員環重烯的合成和配位基特性 ( Synthesis and Ligand Properties of Stable Five-Membered-Ring Allenes Containing Only Second-Row Elements) *Angew. Chem. Int. Ed.*[應用化學國際版]，2008年，47，第 5411-5414 頁中，報導了以在環的 3,5 位具有雜原子為特徵的穩定的吡唑啉-4-亞基 (第 5412 頁，結構 3b)，被稱為“環狀彎曲的重烯”(CBA)的合成。已經計算地且實驗地示出了該等雜原子之引入對系統的電性質具有強烈的影響，因為環 $\pi$ 電子藉由該等位置被環外離域。這移動了中心碳原子上的兩個孤對電子，使得配位基在電學上類似於碳二卡賓 (carbodicarbenes)，正在增長的一族碳(0)化合物的一部分。

帶有此配位基的如在式 D (第 5413 頁, 結構 4) 中所示的 Rh-雙羰基錯合物的分離揭示了它們相對於 NHC 更大的給出能力。然而, 沒有揭露混合的 CBA/NHC 錯合物。此外, 該文件沒有揭露該錯合物用於氫化不飽和烯烴之用途。



(D)

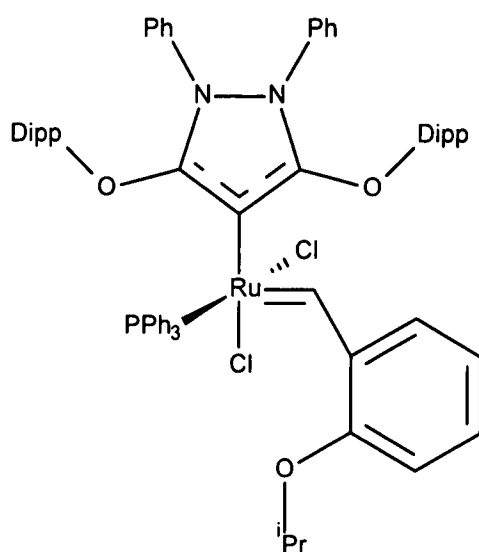
在 Prankevicius, C., Stephan, D.W. 的三配位, 環狀彎曲的重烯鐵錯合物 (Three-coordinate, Cyclic Bent Allene Iron Complexes), *Organometallics*[有機金屬], 2013 年, 32, 第 2693-2697 頁中, 揭露了如在式 E 中所示的新穎的 Fe(CBA)錯合物之製備。然而, 該文件沒有揭露該等錯合物作為催化劑用於烯烴氫化之用途。



(E)

在 DeHope, A., Donnadiou, B., Bertrand, G. 的具有環狀彎曲的重烯的格魯布斯 (Grubbs) 和荷維達 (Hoveyda) 類型的

鈦錯合物 (Grubbs and Hoveyda-type ruthenium complexes bearing a cyclic bent-allene), *Journal of Organometallic Chemistry*[有機金屬化學雜誌], 2011 年, 696, 第 2899-2903 頁中, 揭露了如在式 F 中所示的基於鈦的環狀彎曲的重烯錯合物 (2900 頁, 錯合物 3)。然而, 該文件僅揭露了格魯布斯和荷維達類型的鈦錯合物並且完全沒有揭露該等錯合物作為催化劑用於不飽和烯烴氫化之用途。



(F)

在 WO 2009/089483 中, 揭露了彎曲的重烯金屬錯合物。根據段[0052], 該彎曲的重烯可以是 5 員雜環。在段[0057]中, 揭露了該彎曲的重烯金屬錯合物的金屬除其他之外可以是鈦。在段[0060]中, 揭露了陰離子配位基, 較佳的是鹵離子, 適合作為陰離子配位基。在該文件中沒有揭露氫根 (hydride) 作為金屬錯合物之配位基。其他適合的配位基可以是卡賓配位基如二胺基卡賓配位基 (例如, NHC)。然而, 段落[0060]還揭露了使用磷作為中性配位基。

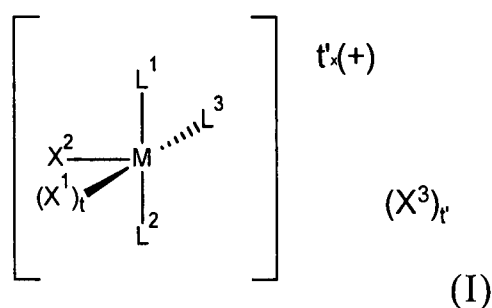
該文件在段落[0063]中揭露了彎曲的重烯金屬錯合作為多種合成有機反應的催化劑之用途，該等反應包括胺芳基化、鈴木（Suzuki）偶合反應（芳基-芳基或芳基-烷基偶合反應），以及  $\alpha$ -芳基化反應，（烯烴和炔烴的）加氫甲醯化，（烯烴、炔烴、酮類以及醛類）的矽氫化，閉環複分解（RC），開環聚合複分解（ROMP），交叉複分解（CM），自複分解，非環二烯複分解聚合，烯-炔複分解，羰基化，氫芳基化（hydroarylation）以及氫胺基化（hydroamination）。然而，該文件完全沒有揭露該等彎曲的重烯金屬錯合物作為催化劑用於不飽和化合物的氫化反應之用途。

### 【發明內容】

本發明之目的因此是提供一用於烯烴化合物，較佳的是用於不飽和聚合物，更佳的是用於不飽和腈橡膠的氫化的具有優異活性之穩定催化劑。

### 發明概述

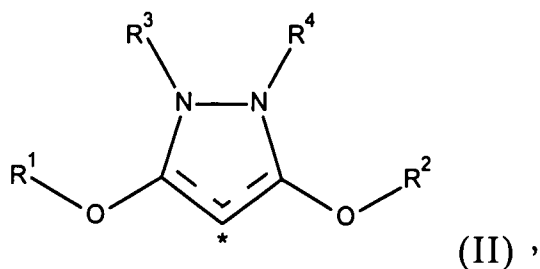
上述目的已經藉由具有通式 (I) 的環狀彎曲的重烯金屬錯合物得以解決



其中

**M** 係一選自週期表的第 6-11 族之過渡金屬，

**L<sup>1</sup>** 係一根據式 (II) 之環狀彎曲的重烯配位基



其中 **R<sup>1</sup>**、**R<sup>2</sup>**、**R<sup>3</sup>** 和 **R<sup>4</sup>** 各自獨立地選自由以下各項組成之群組：C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-環烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-環烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔基、胺基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜環烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔氧基、鹵素、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基磺醯基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基亞磺醯基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基磺醯基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、醯胺基、烷胺基、含磷基團、含矽基團以及含硼基團，

並且其中該 (\*) 指示過渡金屬 **M** 的結合位點，

**L<sup>2</sup>** 係一 N-雜環卡賓配位基，

**L<sup>3</sup>** 係一 π-酸性供體配位基，較佳的是羰基 (CO)、亞硝醯基 (NO) 或異氰基，

**X<sup>1</sup>** 係一陰離子配位基，

**X<sup>2</sup>** 係氫根，

$X^3$  係一非配位陰離子，

$t$  係 0 亦或 1，以及

$t'$  係 0 亦或 1，其中  $t$  和  $t'$  不可以同時都表示 0。

### 發明詳細說明

在此所使用的縮寫具有它們對於熟習該項技術者來說常用的且接受的含義。

在本說明書中術語“**烷基**”，單獨地或組合地，指的是具有指示的碳原子數的直鏈或支鏈的烷基基團。例如， $C_1$ - $C_{10}$ -烷基指的是具有從一至十個碳原子其中剩餘的原子價被氫原子佔用的烷基基團。較佳的烷基基團係具有 1 至 8 個碳原子的那些，更佳的是具有 1 至 6 個碳原子的直鏈或支鏈的烷基基團並且特別佳的是具有 1 至 4 個碳原子的直鏈或支鏈的烷基基團。直鏈和支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基基團的實例係甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、同分異構的戊基、同分異構的己基、同分異構的庚基以及類似物。

術語“**環烷基**”，單獨地或組合地，指的是具有 3 至 8 個碳原子作為環頂點的環狀烷基基團。較佳的環烷基基團係具有 3 至 6 個碳原子的那些。 $C_3$ - $C_8$ -環烷基的實例係環丙基、甲基-環丙基、二甲基環丙基、環丁基、甲基-環丁基、環戊基、甲基-環戊基、環己基、甲基-環己基、二甲基-環己基、環庚基以及環辛基。

術語“**烯基**”，單獨地或組合地，指的是含有至少一個烯鍵和指示的碳原子數的直鏈、環狀或支鏈的烴殘基。較佳的烯基

基團具有最高達 8 個、較佳的是最高達 6 個、特別佳的最高達 4 個碳原子。C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-烯基基團的實例係乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、異丁烯基、1-環己烯基、1-環戊烯基。

術語“**環烯基**”，單獨地或組合地，指的是具有 3 至 8 個碳原子作為環頂點的環狀烯基基團。較佳的環烯基基團係具有 3 至 6 個碳原子的那些。C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-環烯基的實例係環丙烯基、環戊烯基、二甲基環丙烯基以及環丁烯基。

術語“**烷氧基**”，單獨地或組合地，表示具有式烷基-O-，其中術語“**烷基**”具有前面給出的定義的基團。它係在其常規意義上使用，並且指的是經由一個氧原子附接到分子的剩餘部分的那些烷基基團。烷氧基基團的實例包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基以及三級丁氧基。較佳的烷氧基基團係甲氧基和乙氧基。

術語“**炔基**”，單獨地或組合地，指的是具有一個碳碳三鍵和指示的碳原子數的直鏈或支鏈的烴殘基。較佳的炔基基團具有最高達 8 個、較佳的是最高達 6 個、特別佳的最高達 4 個碳原子。炔基基團之實例係乙炔基、1-丙炔基、1-丁炔基以及 2-丁炔基。

術語“**烷硫基**”、“**烷基磺醯基**”、“**烷基亞磺醯基**”以及“**芳基磺醯基**”指的是分別具有式 -S-R<sup>5</sup>、-S(O)<sub>2</sub>-R<sup>5</sup>、-S(O)-R<sup>5</sup> 以及 -S(O)<sub>2</sub>R<sup>5</sup> 的基團，其中 R<sup>5</sup> 係烷基或如前面所定義的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基基團。

術語“**烯氧基**”和“**炔氧基**”指的是具有式 -O-R<sup>6</sup>，其中 R<sup>6</sup> 分

別是烯基或炔基基團的基團。

術語“**烯硫基**”和“**炔硫基**”指的是具有式-S-R<sup>6</sup>的基團其中 R<sup>6</sup>分別是烯基或炔基基團。

術語“**烷氧基羰基**”指的是具有式-C(O)O-R<sup>5</sup>的基團，其中 R<sup>5</sup>係一如以上所定義的烷基基團並且其中碳原子的總數指的是組合的烷基和羰基部分。

術語“**芳基**”係指，除非另外說明，多不飽和的、典型地芳香族的、烴基團，該基團可以是一單環或稠合在一起或共價連接的多個環（最高達三個環），較佳的是 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、更佳的是 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳基，並且其可隨意地攜帶一個或多個取代基，較佳的是鹵素、三氟甲基、胺基、烷基、烷氧基、烷基羰基、氰基、胺基甲醯基、烷氧基胺基甲醯基、亞甲基二氧基、羧基、烷氧基羰基、胺基羰基、烷胺基羰基、二烷胺基羰基、羥基、硝基以及類似物。未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基基團的非限制性實例包括苯基、萘基以及聯苯基。取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基基團的實例包括但不限於，苯基、氯苯基、三氟甲基苯基、氯氟苯基以及胺基苯基。

術語“**雜烷基**”，藉由本身或與另一個術語相結合，是指，除非另外說明，穩定的直鏈或支鏈，或其組合，由所說明的碳原子數（較佳的是 1 至 10 個碳原子）和從一至五個雜原子（更佳的是從一至三個雜原子，選自 O、N、Si 以及 S 組成的組）組成，並且其中氮和硫原子可以可隨意地被氧化並且氮雜原子可以可隨意地季銨化。雜烷基基團係藉由碳原子或雜原子附接到分子的剩餘部分上。

術語“**雜環烷基**”，藉由本身或與另一個術語相結合，指的是一環狀烴基或環狀烴基與直鏈或支鏈的烷基基團的組合，由所說明的碳原子數（較佳的是 2 至 10 個碳原子）和從一至三個選自 O、N、Si 以及 S 組成的組的雜原子作為環成員組成，並且其中氮和硫原子可以可隨意地被氧化並且氮雜原子可以可隨意地季銨化。雜環烷基基團係藉由碳原子或雜原子附接到分子的剩餘部分上。

術語“**雜芳基**”，單獨地或組合地，典型地表示含有一個或多個，較佳的是一個或兩個選自氮、氧以及硫（其中氮或氧係較佳的）的雜原子的芳香雜環。較佳的雜芳基係具有一個、兩個或三個雜原子之 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基。如果希望的話，它可以在一個或多個碳原子取代基上被取代，較佳的是鹵素、烷基、烷氧基、氰基、鹵烷基（較佳的是三氟甲基）、以及雜環基（較佳的是咪啉基或吡咯啉基）、以及類似物。C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基的實例包括但不限於，吡啶基或呋喃基。

術語“**雜環**”，單獨地或組合地，除非另外說明，指的是 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基和雜環烷基基團，較佳的是 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-雜環。

術語“**芳氧基**”和“**雜芳氧基**”，單獨地或組合地，分別表示具有式芳基-O-和雜芳基-O-的基團，其中術語“芳基”和“雜芳基”具有如以上提供的意義，較佳的是苯氧基、以及吡啶氧基、以及類似物。

術語“**胺基**”，單獨地或組合地，表示經由氮原子連接到分子上的剩餘部分的一級、二級或三級胺基團，其中該二級胺基團攜帶一個烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷

基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜環烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基或 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基取代基並且該三級胺基團攜帶兩個相似的或不同的烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜環烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基或 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基取代基。可替代地，在三級胺基團上的這兩個氮取代基可以一起形成一個 3 至 7 元環，該環可能具有附加的 1 至 2 個選自 N、O、P 以及 S 的雜原子作為環頂點。胺基基團的實例包括但不限於，-NH<sub>2</sub>、甲胺基、乙胺基、苯胺基、N-苯基-N-甲氧基胺基、二甲胺基、二乙胺基、甲基-乙胺基、吡咯啉-1-基或哌啉基等，較佳的是胺基、二甲胺基和二乙胺基。

術語“**烷胺基**”，在其常規意義上使用，並且指的是具有烷基取代基的二級胺基團，並且是經由該二級胺基團的氮原子附接到分子的剩餘部分上。附加地，對於二烷胺基基團，烷基部分可以是相同或不同的並且還可以與每一個附接到其上的氮原子結合以形成 3-7 員環。因此，二烷胺基基團係指包括哌啉基、吡咯啉基、咪啉基、氮雜環丁烷基以及類似物。

術語“**鹵 (halo)**”或“**鹵素**”藉由本身或作為另一種取代基的一部分，是指（除非另外說明）氟、氯、溴、或碘原子。附加地，術語如“鹵烷基”係指包括單鹵烷基和多鹵烷基。例如，術語“C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-鹵烷基”係指包括三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、4-氯丁基、3-溴丙基、以及類似物。

術語“**醯胺基**”指的是基團-C(O)NR<sup>7</sup>R<sup>7</sup>或-NR<sup>7</sup>C(O)R<sup>7</sup>，其中 R<sup>7</sup> 取代基獨立地是氫、烷基、烯基或 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基。

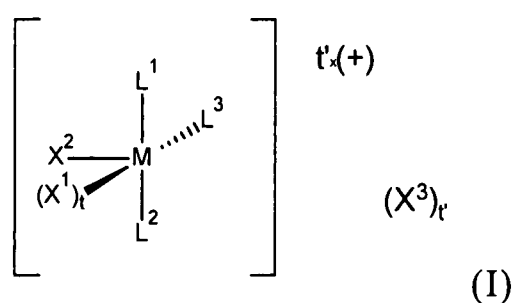
如在此所使用的，術語“**含硼基團**”指的是具有通式

-BR<sup>5</sup>R<sup>5</sup>R<sup>5</sup>之基團，其中 R<sup>5</sup> 獨立地是烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基基團。

如在此所使用的，術語“含矽基團”指的是具有通式 -SiR<sup>7</sup>R<sup>7</sup>R<sup>7</sup>之基團，其中 R<sup>7</sup> 獨立地是氫、烷基、烯基或 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基。

如在此所使用的，術語“含磷基團”指的是有機磷基團，除其他之外，較佳的是膦、次亞膦酸酯、磷酸酯、麟酸酯、磷酸酯、氧化膦、以及次膦酸酯。

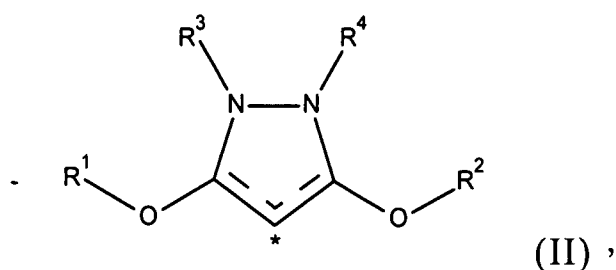
本發明提供了具有通式 (I) 之環狀彎曲的重烯金屬錯合物



其中

**M** 係一選自週期表的第 6-11 族之過渡金屬，

**L<sup>1</sup>** 係一根據式 (II) 之環狀彎曲的重烯配位基



其中 **R<sup>1</sup>**、**R<sup>2</sup>**、**R<sup>3</sup>** 和 **R<sup>4</sup>** 各自獨立地選自由以下各項組成之群組：C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-環烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-環烯

基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔基、胺基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜環烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔氧基、鹵素、芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基磺醯基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基亞磺醯基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基磺醯基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、醯胺基、烷胺基、含磷基團、含矽基團以及含硼基團，

並且其中該 (\*) 指示過渡金屬 M 之結合位點，

L<sup>2</sup> 係一 N-雜環卡賓配位基，

L<sup>3</sup> 係一 π-酸性供體配位基，較佳的是羰基 (CO)、亞硝醯基 (NO) 或異氰基，

X<sup>1</sup> 係一陰離子配位基，

X<sup>2</sup> 係氫根，

X<sup>3</sup> 係一非配位陰離子，

t 係 0 亦或 1，以及

t' 係 0 亦或 1，其中 t 和 t' 不可以同時都表示 0。

### 過渡金屬的定義

在具有通式 (I) 的錯合物中，M 係一選自週期表的第 6-11 族的過渡金屬。例如，適合的過渡金屬包括鈦、銻、鈮、銀、鐵、銻、鉑、金、鐵、銻或鎳。

較佳的是，該過渡金屬係選自由以下各項組成之群組：鈦、銻、鈮、鐵、銻以及鉑。

更佳的是，該過渡金屬係鈦或鐵。

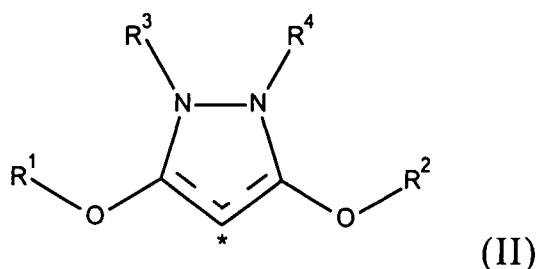
特別地，該過渡金屬係鈦。

## 配位基之定義

### L<sup>1</sup>（環狀彎曲的重烯配位基）之定義

該環狀彎曲的重烯金屬錯合物包含一環狀彎曲的重烯配位基。如在此所用，術語“環狀彎曲的重烯”指的是重烯化合物（或配位基）其中該重烯部分係由三個碳原子組成並且其中該碳-碳-碳鍵角（在直鏈重烯中典型地為 180°）已經“彎曲”到一典型地為 160°或更小的角度。使用提供重烯中的電子的極化的取代基來實現將重烯從一線性構造彎曲。雖然單個的取代基可以實現一適合的極化，更典型地，用在重烯的每一端的取代基實現電子的“推-推作用（push-push）”。當涉及多個取代基時，它們可以是相同或不同的並且通常為重烯提供電子供給。以此方式，該環狀彎曲的重烯變成一具有二價碳負離子（carbodianion）類型的配位基的特性之強配位基。

本發明之環狀彎曲的重烯配位基係由式 (II) 表示



其中 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 各自獨立地選自由以下各項組成之群組：C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-環烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-環烯

基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔基、胺基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜環烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔氧基、鹵素、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基磺醯基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基亞磺醯基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基磺醯基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、醯胺基、烷胺基、含磷基團、含矽基團以及含硼基團，

並且其中該 (\*) 指示金屬 M 的結合位點。

較佳的是，式 (II) 的 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 獨立地是丁基、苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二異丙基苯基或 2,6-二甲基苯基並且 R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 獨立地是氫、丁基、苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二異丙基苯基或 2,6-二甲基苯基。

在一更佳的實施方式中，式 (II) 的 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 獨立地是丁基、苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二異丙基苯基或 2,6-二甲基苯基並且 R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 獨立地是氫、丁基或苯基。

特別地，式 (II) 的 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 係 2,6-二甲基-苯基並且 R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 係苯基。

附加地，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 的脂肪族或芳香族部分可隨意獨立地用從 1 至 4 個取代基取代，該等取代基係選自由以下各項組成之群組：鹵素、氰基、硝基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烯氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-炔氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-烷氧基羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基磺醯基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基亞磺醯基、側氧基 (oxo)、亞

胺基、硫羰基 (thiono)、一級胺基、羧基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-二烷胺基、醯胺基、氮雜環、羥基、硫醇以及含磷基團。

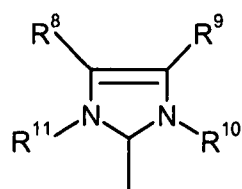
## L<sup>2</sup> (NHC-配位基) 的定義

在具有通式 (I) 之錯合物中，L<sup>2</sup> 代表一 N-雜環卡賓配位基 (NHC-配位基)。

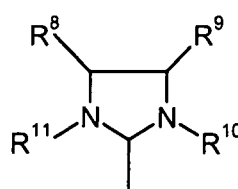
該 NHC-配位基典型地代表一具有至少一個氮作為雜原子在環中存在的環狀卡賓類型之配位基。該環在該等環原子上可以展示不同的取代類型。較佳的是，這種取代類型提供一定程度的空間的位阻 (steric crowing)。

在本發明的背景下，一種或多種 N-雜環卡賓配位基 (以下被稱為“NHC-配位基”) 較佳的是基於咪唑啉或咪唑啉部分。

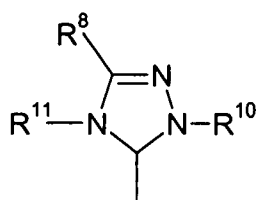
該 NHC-配位基典型地具有對應於通式 (IIa) 至 (IIe) 的一結構



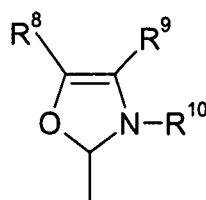
(IIa)



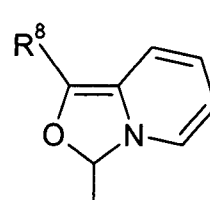
(IIb)



(IIc)



(IIId)



(IIe)

其中

$R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{11}$  係相同的或不同的並且代表氫、直鏈或直鏈的  $C_1$ - $C_{30}$ -烷基、 $C_3$ - $C_{20}$ -環烷基、 $C_2$ - $C_{20}$ -烯基、 $C_2$ - $C_{20}$ -炔基、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳基、 $C_7$ - $C_{25}$ -烷芳基、 $C_2$ - $C_{20}$ -雜芳基、 $C_2$ - $C_{20}$ -雜環基、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷氧基、 $C_2$ - $C_{20}$ -烯氧基、 $C_2$ - $C_{20}$ -炔氧基、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳氧基、 $C_2$ - $C_{20}$ -烷氧基羰基、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷硫基、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳硫基、 $-\text{Si}(\text{R})_3$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R})_3$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{R})_2$ 、 $-\text{NR}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R})_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})_2$ 、 $-\text{S}(=\text{O})\text{R}$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}$ 、 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}$ 、鹵素、硝基或氰基。

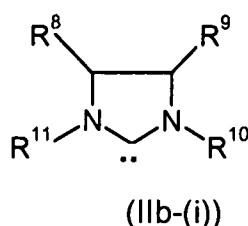
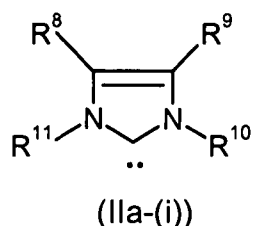
如果適當的話， $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、以及  $R^{11}$  的一個或多個可以彼此獨立地被一個或多個取代基所取代，較佳的是直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基、 $C_3$ - $C_8$ -環烷基、 $C_1$ - $C_{10}$ -烷氧基、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳基、 $C_2$ - $C_{20}$  雜芳基、 $C_2$ - $C_{20}$  雜環，以及被一個選自由以下各項組成之群組的官能團取代：羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳二亞胺、烷氧羰基、胺基甲酸酯和鹵素，其中上述取代基在化學上可能的程度上可以進而被一個或多個取代基取代，該等取代基較佳的是選自由以下各項組成之群組：鹵素（特別是氯或溴）、 $C_1$ - $C_5$ -烷基、 $C_1$ - $C_5$ -烷氧基以及苯基。

當該 NHC-配位基在環中包含不僅一個“N”（氮），而且還有一個“O”（氧）時，較佳的是  $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  和/或  $R^{11}$  的取代類型提供了一定的空間位阻。

在該等式（IIa）至（IIe）中，與鈮金屬中心結合的碳原子形式上是卡賓碳。

僅為了清楚的意義，應該附加的是在本專利申請案中，在通

式 (IIa) 和 (IIb) 中描繪的 NHC-配位基的結構相當於結構 (IIa-(i)) 和 (IIb-(i))，它們經常也在關於此類 NHC-配位基的文獻中對應地查到並且強調了 NHC-配位基之卡賓特性。這類似地適用於以下描繪的相關聯的特別佳的結構 (IIIa)-(IIIu)。



在具有通式 (I) 的錯合物的較佳的 NHC-配位基中，

$R^8$  和  $R^9$  係相同或不同的並且代表氫， $C_6$ - $C_{24}$ -芳基，更佳的是苯基，直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基，更佳的是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、異丁基或三級丁基或連同它們結合到其上的碳原子形成一個環烷基或芳基結構，並且

$R^{10}$  和  $R^{11}$  係相同或不同的並且較佳的是代表直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基，更佳的是異丙基或新戊基； $C_3$ - $C_{10}$ -環烷基，更佳的是金剛烷基；取代或未取代的  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基，更佳的是苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或 2,4,6-三甲基苯基； $C_1$ - $C_{10}$ -烷基磺酸酯；或  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基磺酸酯。

$R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  和  $R^{11}$  的較佳的含義可以是被一個或多個另外的取代基所取代，該等取代基係選自由以下各項組成之群組：直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基或  $C_1$ - $C_{10}$ -烷氧基、 $C_3$ - $C_8$ -環烷基、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳基，以及被一個選自由以下各項組成之群組的官能團取代：羥基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亞胺、醯胺、

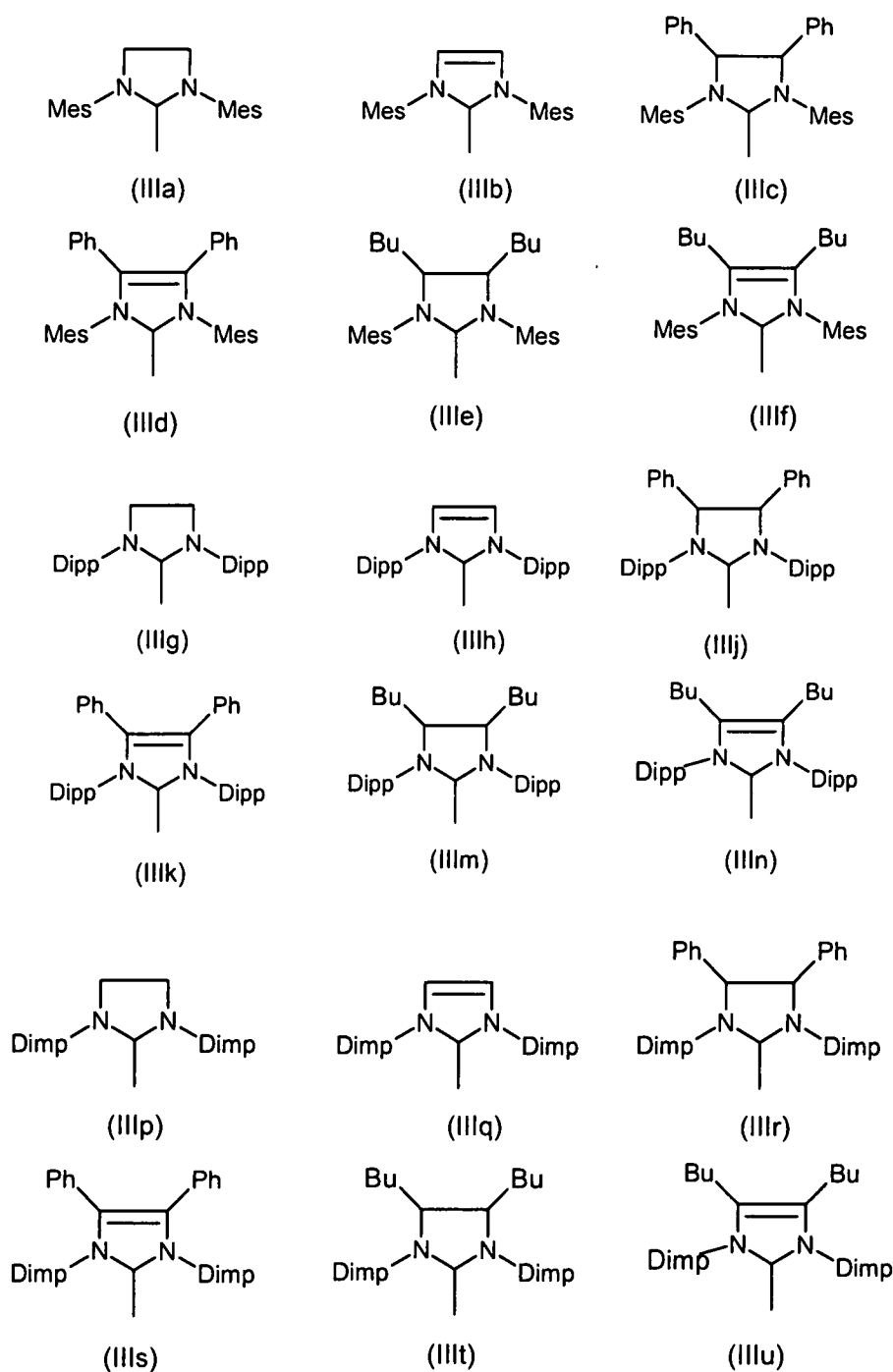
硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、異氰酸酯、碳二亞胺、烷氧羰基、胺基甲酸酯以及鹵素，其中所有該等取代基可以進而被一個或多個取代基取代，該等取代基較佳的是選自由以下各項組成之群組：鹵素（特別是氯或溴）、 $C_1$ - $C_5$ -烷基、 $C_1$ - $C_5$ -烷氧基以及苯基。

在具有通式 (I) 之錯合物的**更佳的 NHC-配位基**中，

$R^8$  和  $R^9$  係相同或不同的並且代表氫， $C_6$ - $C_{24}$ -芳基，更佳的是苯基，直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基，更佳的是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、以及異丁基，或連同它們結合到其上的碳原子形成一環烷基或芳基結構，並且

$R^{10}$  和  $R^{11}$  係相同或不同的並且較佳的是代表直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基，更佳的是異丙基或新戊基； $C_3$ - $C_{10}$ -環烷基，更佳的是金剛烷基；取代或未取代的  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基，更佳的是苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或 2,4,6-三甲基苯基； $C_1$ - $C_{10}$ -烷基磺酸酯；或  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基磺酸酯。

具有通式 (I) 的錯合物的**特別佳的 NHC-配位基**具有以下結構 (IIIa) 至 (IIIu) 之一，其中“Ph”在每種情況下是指苯基，“Bu”在每種情況下是指丁基，即正丁基、二級丁基、異丁基或三級丁基中的任何一者，“Mes”在每種情況下代表 2,4,6-三甲基苯基，“Dipp”在所有情況下是指 2,6-二異丙基苯基並且“Dimp”在每種情況下是指 2,6-二甲基苯基：



從該等特別佳的 NHC-配位基中，最佳的配位基係 SIMes (IIIa)、IMes (IIIb)、IDipp (IIIg)、SIDipp (IIIh) 並且尤其是 SIMes (IIIa)。

雖然本發明說明了在催化有機反應中有用的多種過渡金屬錯合物，熟習該項技術者將理解該等錯合物的許多可以原位

形成。因此，配位基(環狀彎曲的重烯配位基或附加的配位基)可以作為一單獨的化合物被添加到反應溶液中或者可以在將其引入反應溶液中之前錯合到金屬中心以形成一金屬配位基錯合物。**附加的配位基典型地**是被添加到可以結合到催化金屬中心的反應溶液中的化合物。在一些較佳的實施方式中，該附加的配位基係一整合配位基。雖然附加的配位基可以為催化金屬錯合物提供穩定性，它們還可以抑制不希望的反應以及增強所希望的過程的速率和效率。再進一步，在一些實施方式中，附加的配位基可以防止催化金屬錯合物的沈澱。

在相關的實施方式中，本發明提供了以上所描述的類型的金屬錯合物，其中該環狀彎曲的重烯配位基具有一側位官能化之側鏈(例如，胺基烷基、巰基烷基、醯氧基烷基以及類似物)其中該官能團充當一配位基以提供二齒配位基特徵。

在還其他實施方式中，該**環狀彎曲的重烯配位基**與沒有連接到環狀彎曲的重烯部分的二齒配位基形成一環狀彎曲的重烯金屬錯合物。

### **L<sup>3</sup> ( $\pi$ -酸性供體配位基) 之定義**

在具有通式 (I) 之錯合物中，**L<sup>3</sup>** 代表一  $\pi$ -酸性供體配位基。

較佳的是，該  $\pi$ -酸性供體配位基係羰基 (CO)、亞硝醯基 (NO) 或異氰基。

在一更佳的實施方式中，該  $\pi$ -酸性供體配位基係羰基 (CO) 或亞硝醯基 (NO)。

特別地，該  $\pi$ -酸性供體配位基係羰基 (CO)。

### $X^1$ 的定義

在具有通式 (I) 之錯合物中， $X^1$  代表一陰離子配位基。

該陰離子配位基  $X^1$  可以是，例如，氫根、鹵根、擬鹵根、烷氧根、醯胺、磷酸根、硼酸根、羧酸根、乙酸根、鹵化的乙酸根、鹵化的烷基磺酸根像三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根或者任何弱配位的陰離子配位基。 $X^1$  還可以是，例如，直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{30}$ -烷基、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳基、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷氧基、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳氧基、 $C_3$ - $C_{20}$ -烷基二酮酸酯、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳基二酮酸酯、 $C_1$ - $C_{20}$ -羧酸酯、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基磺酸酯、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳基磺酸酯、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基硫醇、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳基硫醇、 $C_1$ - $C_{20}$ -烷基磺醯基或  $C_1$ - $C_{20}$ -烷基亞磺醯基。

較佳的是，該陰離子配位基  $X^1$  係氫根、氟、氯、溴或碘、氰化物、硫氰酸根、氰酸根、異氰酸根、異硫氰酸根、磷酸根、硼酸根、羧酸根、乙酸根 ( $CH_3COO$ )、三氟乙酸根 ( $CF_3COO$ )、 $CFH_2COO$ 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、三氟甲基磺酸根 (縮寫為  $-OTf$ ;  $CF_3SO_3$ )、甲苯磺酸根 ( $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$ )、甲磺酸根 ( $CH_3SO_3$ )、苯甲酸根、 $C_1$ - $C_5$ -羧酸根、 $C_1$ - $C_5$ -烷基、苯氧基、 $C_1$ - $C_5$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_5$ -烷基硫醇、 $C_6$ - $C_{14}$ -芳基硫醇、 $C_6$ - $C_{14}$ -芳基-或  $C_1$ - $C_5$ -烷基磺酸根。

在一更佳的實施方式中，該陰離子配位基  $X^1$  係三氟甲基磺酸根 ( $CF_3SO_3$ ) 或氯離子。

特別地，該陰離子配位基  $X^1$  係氯離子。

## X<sup>2</sup> 之定義

在具有通式 (I) 之錯合物中，X<sup>2</sup> 代表氫根。

較佳的是，X<sup>2</sup> 代表氫根。

## X<sup>3</sup> 之定義

X<sup>3</sup> 表示作為平衡離子起作用的非配位陰離子。它表示一具有單負電荷或者其當量的平衡離子。在一實施方式中，X<sup>3</sup> 可以具有含義 (ER<sup>12</sup>)<sub>4</sub><sup>-</sup> 其中 E 係指 B、Al、或 Ga 並且 R<sup>12</sup> 係相同的或不同的並且具有如以上對於 X<sup>1</sup> 所定義的相同含義。X<sup>3</sup> 表示例如 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、[B(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>、B(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>、B(R<sup>13</sup>SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> (其中 R<sup>13</sup> 表示 H、烷基或 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基) 以及 Al(OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>。在一個可替代的實施方式中，X<sup>3</sup> 表示例如 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 或 AgBr<sub>2</sub><sup>-</sup>。

熟習該項技術者將理解根據本發明的環狀彎曲的重烯金屬錯合物根據過渡金屬的性質及其氧化態和其他因素 (包括，例如附加的配位基) 具有多種幾何形狀 (例如，三角形、正方形平面、三角雙錐以及類似物)。

在一較佳的實施方式中，本發明之環狀彎曲的重烯金屬錯合物不包含任何膦配位基，如三苯基膦 (PPh<sub>3</sub>)、或三環己基膦 (PCy<sub>3</sub>) 以及它們的類似物。

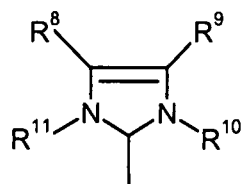
在具有通式 (I) 的較佳的實施方式中，

**M** 係一選自由以下各項組成之群組的過渡金屬係：鈦、銻、鈹、鐵、銱以及鉑，

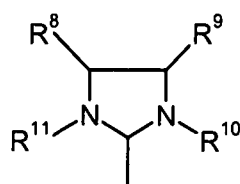
**L<sup>1</sup>** 係一由式 (II) 表示的環狀彎曲的重烯配位基，其中

該式 (II) 之  $R^1$  和  $R^2$  獨立地是丁基、苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二異丙基苯基或 2,6-二甲基苯基並且  $R^3$  和  $R^4$  獨立地是氫、丁基、苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二異丙基苯基或 2,6-二甲基苯基，

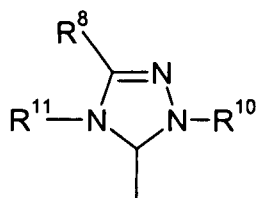
$L^2$  係一具有通式 (IIa) 至 (IIe) 之 NHC-配位基



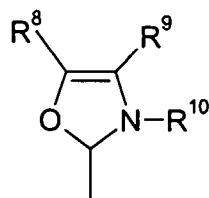
(IIa)



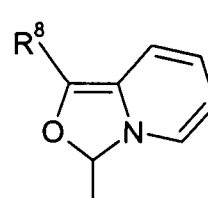
(IIb)



(IIc)



(IIId)



(IIe)

其中

$R^8$  和  $R^9$  係相同或不同的並且代表氫， $C_6$ - $C_{24}$ -芳基，更佳的是苯基，直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基，更佳的是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、異丁基或三級丁基或連同它們結合到其上的碳原子形成一環烷基或芳基結構，並且

$R^{10}$  和  $R^{11}$  係相同或不同的並且較佳的是代表直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基，更佳的是異丙基或新戊基； $C_3$ - $C_{10}$ -環烷基，更佳的是金剛烷基；取代或未取代的  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基，更佳的是苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或 2,4,6-三甲基苯基； $C_1$ - $C_{10}$ -烷基磺酸酯；或  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基磺酸酯，

$L^3$  係羰基 (CO)、亞硝醯基 (NO) 或異氰基，

$X^1$  係氟、氯、溴或碘、氰化物、硫氰酸根、氰酸根、異氰酸根、異硫氰酸根、磷酸根、硼酸根、羧酸根、乙酸根 ( $CH_3COO$ )、三氟乙酸根 ( $CF_3COO$ )、 $CFH_2COO$ 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、三氟甲基磺酸根 (縮寫為-OTf;  $CF_3SO_3$ )、甲苯磺酸根 ( $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$ )、甲磺酸根 ( $CH_3SO_3$ )、苯甲酸根、 $C_1-C_5$ -羧酸根、 $C_1-C_5$ -烷基、苯氧基、 $C_1-C_5$ -烷氧基、 $C_1-C_5$ -烷基硫醇、 $C_6-C_{14}$ -芳基硫醇、 $C_6-C_{24}$ -芳基-或  $C_1-C_5$ -烷基磺酸根，

$X^2$  係氫根，

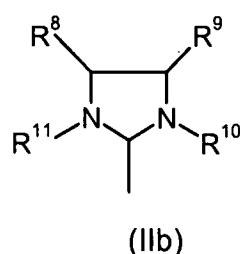
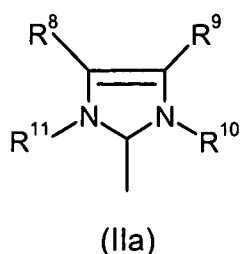
$X^3$ 、 $t$  以及  $t'$  具有關於通式 (I) 概述的含義。

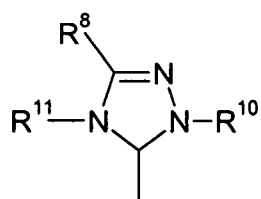
在具有通式 (I) 的更佳的實施方式中，

M 係鈦或鐵，

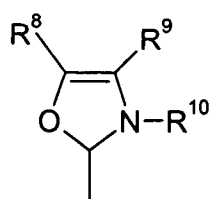
$L^1$  係一由式 (II) 表示的環狀彎曲的重烯配位基，其中該式 (II) 的  $R^1$  和  $R^2$  獨立地是丁基、苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二異丙基苯基或 2,6-二甲基苯基並且  $R^3$  和  $R^4$  獨立地是氫、丁基或苯基，

$L^2$  係一具有通式 (IIa) 至 (IIe) 之 NHC-配位基，

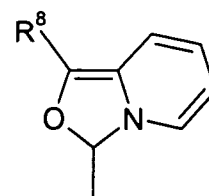




(IIc)



(IIId)



(IIe)

其中

$R^8$  和  $R^9$  係相同或不同的並且代表氫， $C_6$ - $C_{24}$ -芳基，更佳的是苯基，直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基，更佳的是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、異丁基或三級丁基、或連同它們結合到其上的碳原子形成一環烷基或芳基結構，並且

$R^{10}$  和  $R^{11}$  係相同或不同的並且較佳的是代表直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基，更佳的是異丙基或新戊基； $C_3$ - $C_{10}$ -環烷基，更佳的是金剛烷基；取代或未取代的  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基，更佳的是苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或 2,4,6-三甲基苯基； $C_1$ - $C_{10}$ -烷基磺酸酯；或  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基磺酸酯，

$L^3$  係羰基 (CO) 或亞硝醯基 (NO)，

$X^1$  係三氟甲基磺酸根 ( $CF_3SO_3$ ) 或氫離子，以及

$X^2$  係氫根，

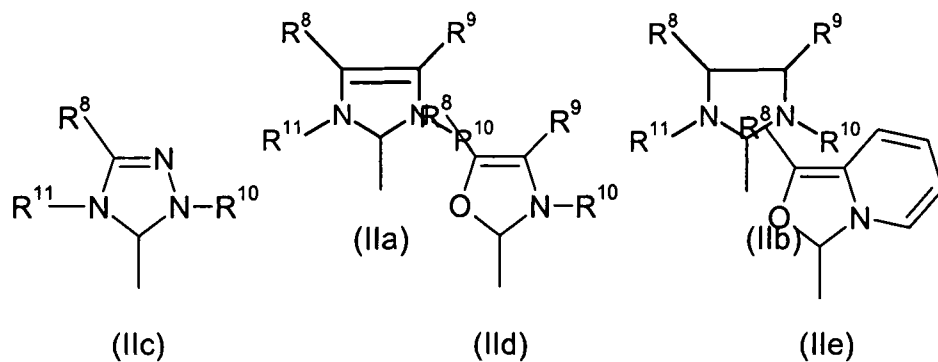
$X^3$ 、 $t$  以及  $t'$  具有關於通式 (I) 概述的含義。

在具有通式 (I) 的一特別的實施方式中，

$M$  係鈦，

$L^1$  係一具有通式 (II) 之環狀彎曲的重烯配位基，其中該式 (II) 的  $R^1$  和  $R^2$  係苯基並且  $R^3$  和  $R^4$  係 2,6-二甲基-苯基，

$L^2$  係一具有通式 (IIa) 至 (IIe) 之 NHC-配位基



其中

$R^8$  和  $R^9$  係氫並且

$R^{10}$  和  $R^{11}$  係 2,4,6-三甲基苯基 (Mes) ,

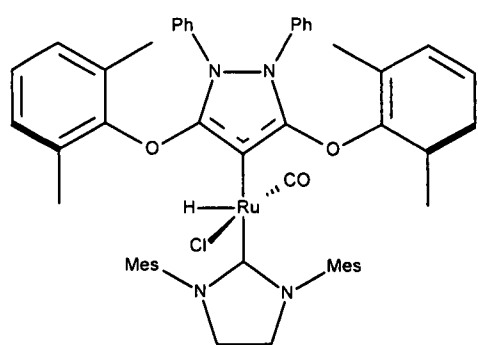
$L^3$  係羰基 (CO) ,

$X^1$  係氯離子, 並且

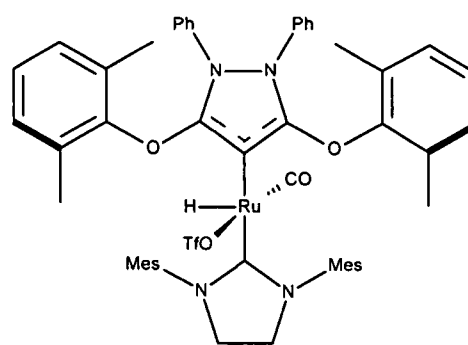
$X^2$  係氫根,

$X^3$ 、 $t$  以及  $t'$  具有關於通式 (I) 概述的含義。

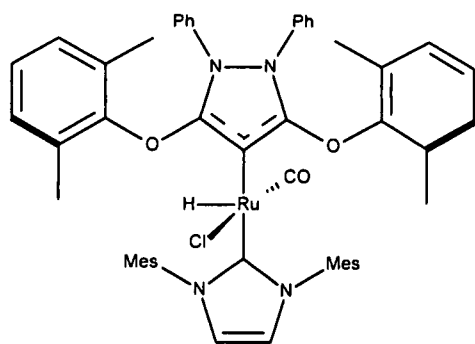
在下式 (I.1) 至 (I.36) 中示出了根據通式 (I) 的定義之環狀彎曲的重烯金屬錯合物之實例：



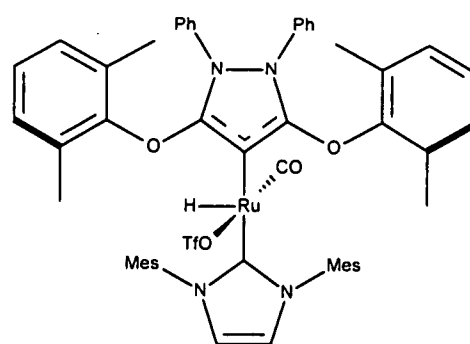
(I.1)



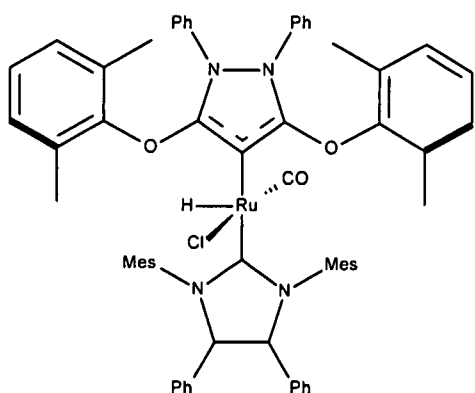
(I.2)



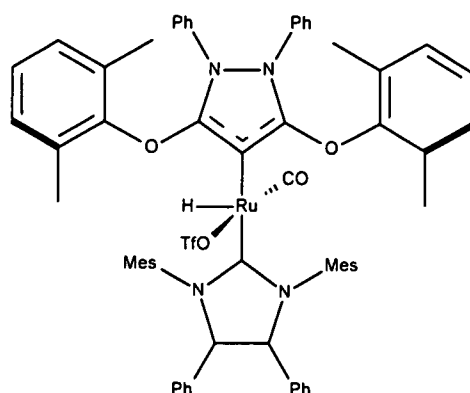
(I.3)



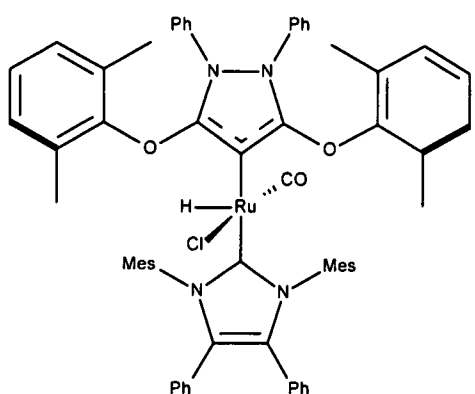
(I.4)



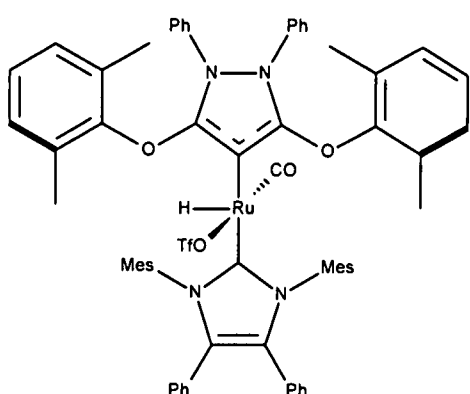
(I.5)



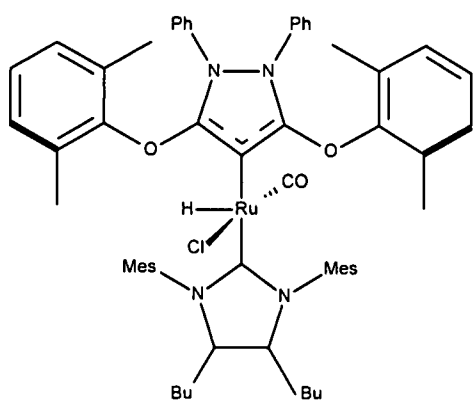
(I.6)



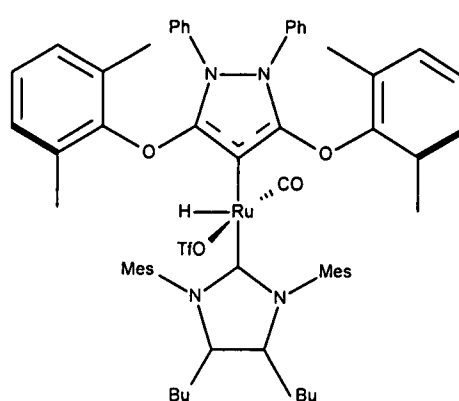
(I.7)



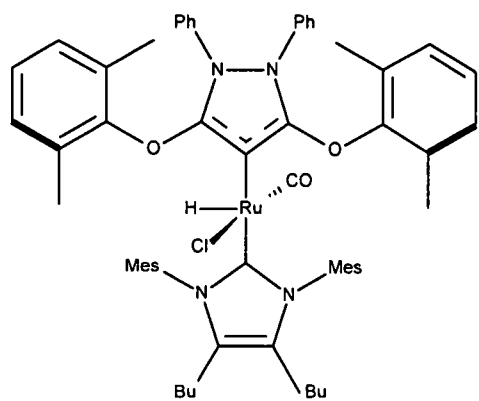
(I.8)



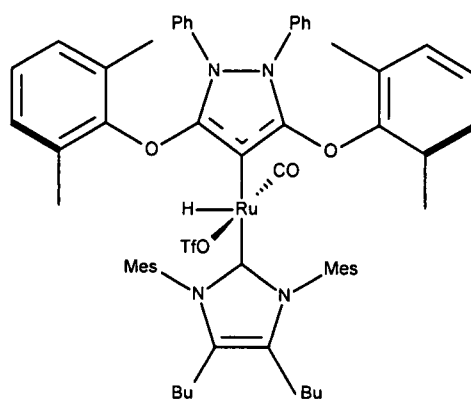
(I.9)



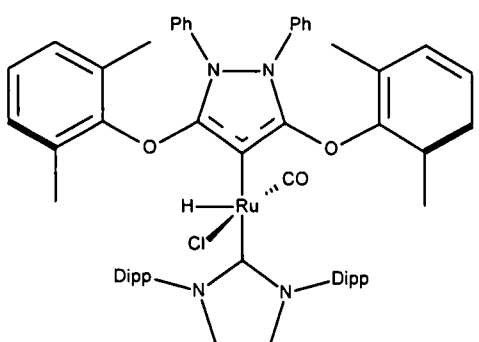
(I.10)



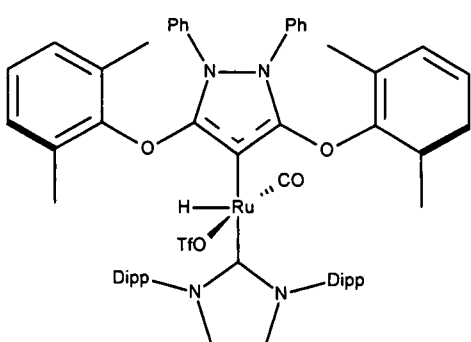
(I.11)



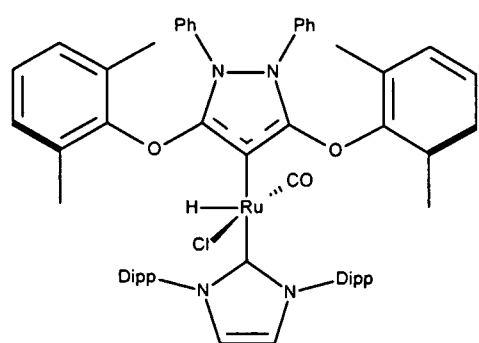
(I.12)



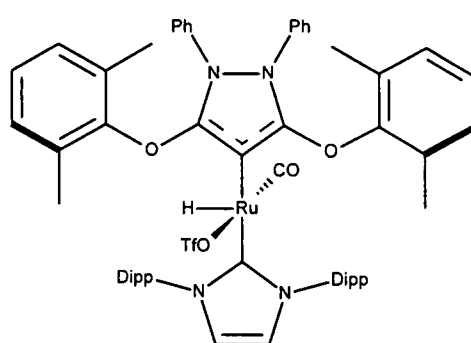
(I.13)



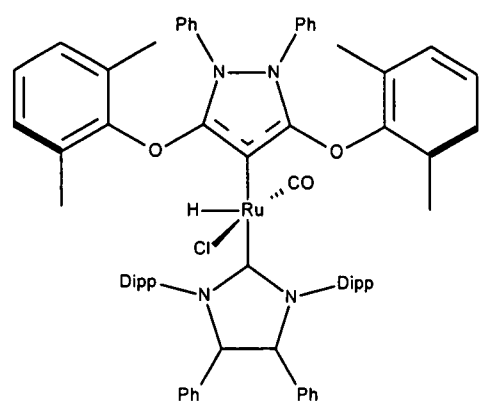
(I.14)



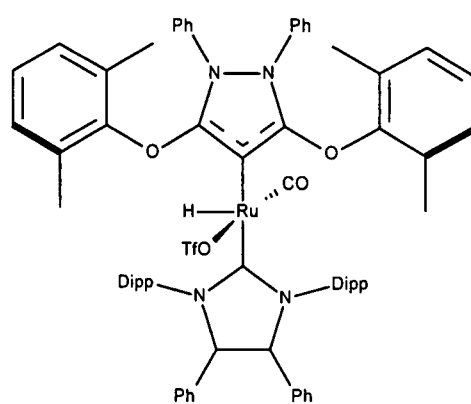
(I.15)



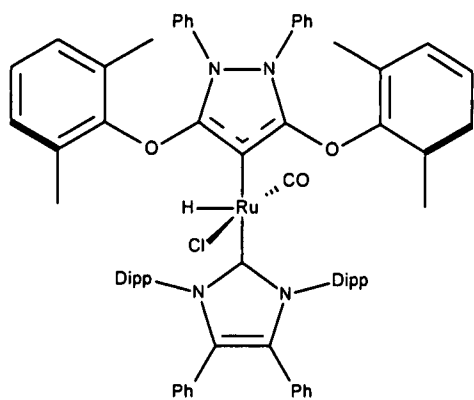
(I.16)



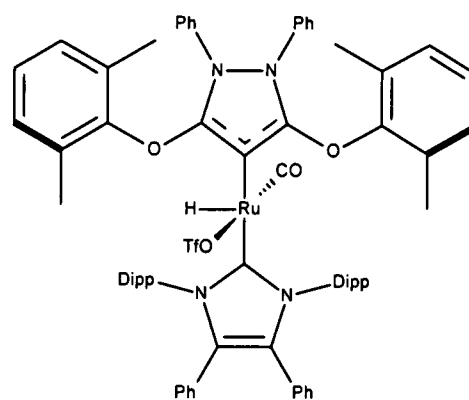
(I.17)



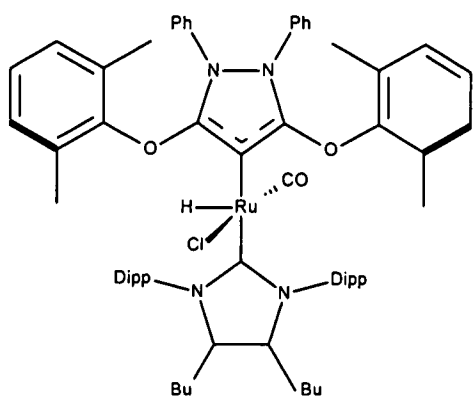
(I.18)



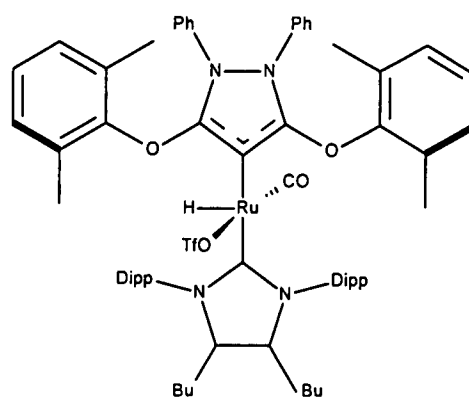
(I.19)



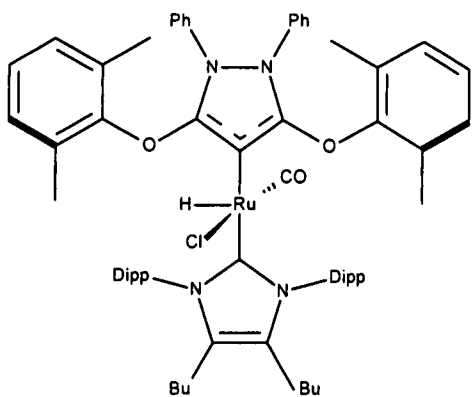
(I.20)



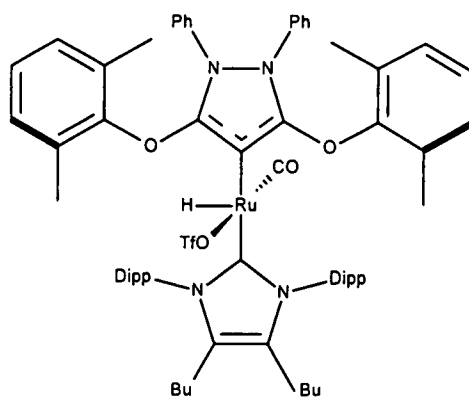
(I.21)



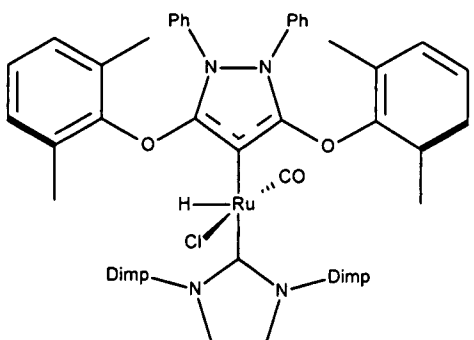
(I.22)



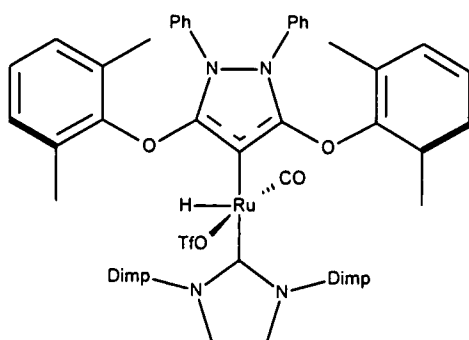
(I.23)



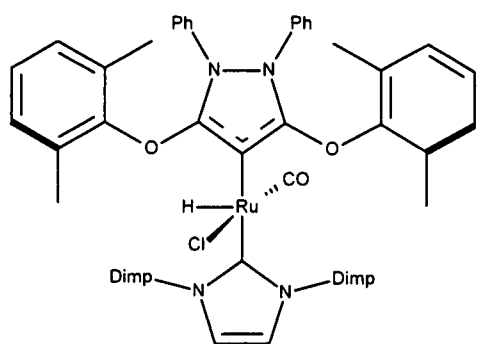
(I.24)



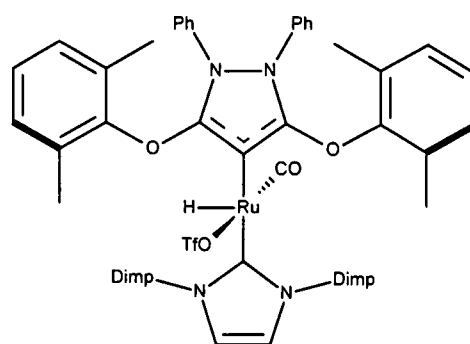
(I.25)



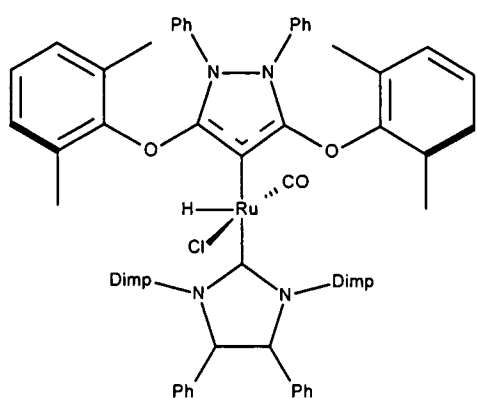
(I.26)



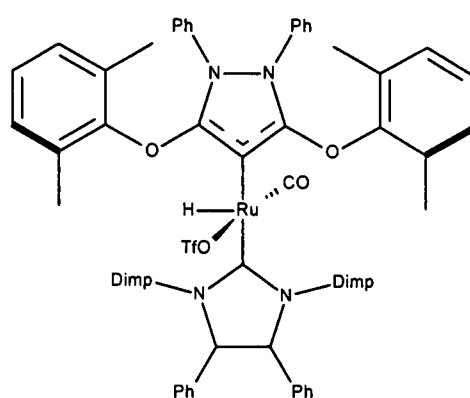
(I.27)



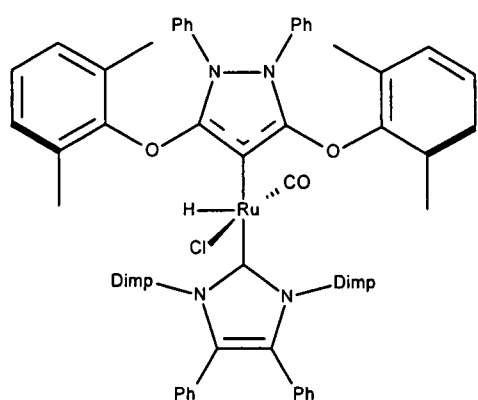
(I.28)



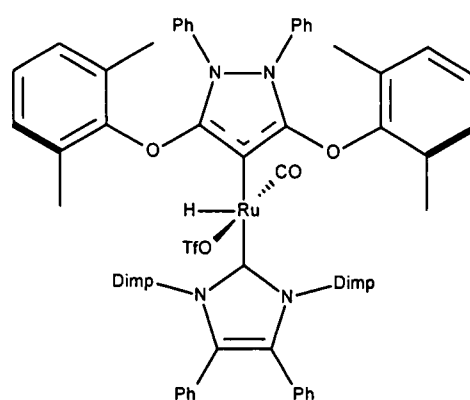
(I.29)



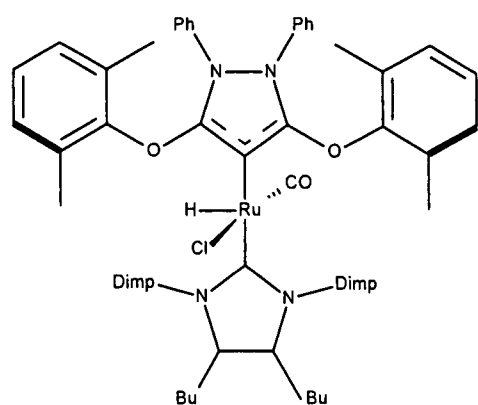
(I.30)



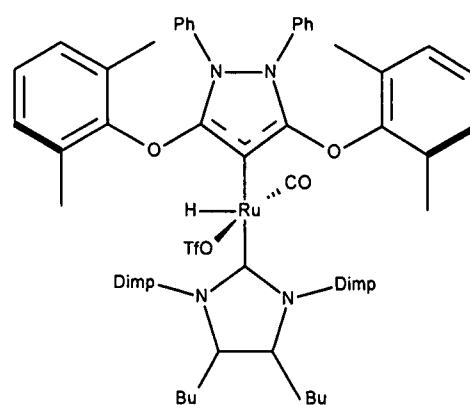
(I.31)



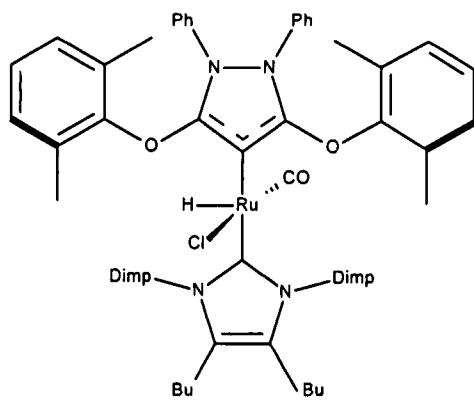
(I.32)



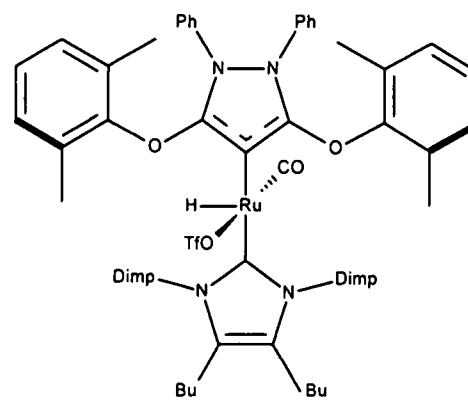
(I.33)



(I.34)



(I.35)



(I.36)

### 環狀彎曲的重烯以及環狀彎曲的重烯金屬錯合物之製備

本發明在於發現了可以製備根據式 (I) 的穩定的環狀彎曲的重烯金屬錯合物。

在 **Fernandez, I., Dyker, A., Dehope, A., Donnadiu, B., Frenking, G., Bertrand, G. J.A.C.S. 2009, 131, 11875-11881** 和 **Lavallo, V., Dyker, C.A., Donnadiu, B., Bertrand, G. Angew. Chem. Int. Ed.[應用化學國際版] 2008 年, 47, 第 5411-5414 頁**中揭露了用於合成環狀彎曲的重烯配位基之可能路徑。

在實例中揭露了一用於合成環狀彎曲的重烯金屬錯合物之可能路徑。

### 由環狀彎曲的重烯金屬錯合物催化之反應

本發明之環狀彎曲的重烯金屬錯合物在催化多種合成有機反應包括烯屬化合物，較佳的是用於不飽和的聚合物，更佳的是用於不飽和的腈橡膠之氫化中是有用的。

## 用於烯屬基底氫化的方法

本發明涉及將具有至少一個碳碳雙鍵的烯屬基底進行氫化之方法，包括使所述基底在根據通式 (I) 之錯合物的存在下經受氫化反應。

## 待氫化之基底

本發明的方法廣泛地適用於各種基底的氫化，該等基底包括：末端烯烴、內烯烴、環烯烴、共軛烯烴、以及任何另外的具有至少一個碳碳雙鍵以及額外地至少一個另外的極性的不飽和的雙鍵或三鍵的烯烴。該方法還適用於對具有碳碳雙鍵的聚合物之氫化。此類聚合物可以表示均、共或三聚物。

作為一**末端烯烴**或者烯，有可能的是對具有末端不飽和的碳碳雙鍵的具有通式  $C_nH_{2n}$  的烴化合物進行氫化。該末端烯烴可以是任何長度的直鏈或支鏈的烴化合物，較佳的是 1-己烯。

作為一**內烯烴**或者烯，有可能的是對具有內部不飽和的碳碳雙鍵的具有通式  $C_nH_{2n}$  的烴化合物進行氫化。該內烯烴可以是任何長度的直鏈或支鏈的烴，較佳的是 2-己烯。

作為一**環烯烴**或者環烯，有可能的是對具有環狀不飽和的碳碳雙鍵的具有通式  $C_nH_{2n-2}$  之烴化合物進行氫化。該環狀烯烴可以是任何大小的環，較佳的是環己烯。

作為一**共軛烯烴**或者二烯，有可能的是對具有共軛的碳碳不飽和雙鍵的烴化合物進行氫化。該共軛可以是任何長度的直鏈或支鏈的烴，較佳的是苯乙烯。

作為烯烴，還有可能的是對具有至少一個不飽和的碳碳雙

鍵和至少一個其他的不飽和的極性的雙鍵或者三鍵的烴化合物進行選擇性氫化。此類不飽和極性鍵出人意料地被留下未被改變。在此類烴中的碳碳雙鍵可以是任何性質的，包括末端烴、內烴、環烴以及共軛烴。這種附加的不飽和極性鍵可以是任何性質的，其中給予較佳的是碳-氮、碳-磷、碳-氧、以及碳-硫不飽和極性鍵。

**具有碳碳雙鍵的聚合物**也可以經受本發明的方法。此類聚合物較佳的是包括基於至少一種共軛二烯單體的重複單元。

該**共軛二烯**可以是具有任何性質的。在一實施方式中使用了 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-共軛二烯。給予較佳的是 1,3-丁二烯、異戊二烯、1-甲基丁二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊間二烯、氯丁二烯、或它們的混合物。給予更佳的是 1,3-丁二烯、異戊二烯或它們的混合物。給予特別佳的是 1,3-丁二烯。

在一可替代的實施方式中，具有碳-碳雙鍵的聚合物可以經受氫化過程，該等聚合物包含不僅作為單體 (a) 的至少一種共軛二烯而且附加地至少一種另外的可共聚單體 (b) 的多個重複單元。

適合的可共聚單體 (b) 係**烴**，較佳的是乙烯或丙烯。

適合的單體 (b) 係**乙烯基芳香族單體**，較佳的是苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、鄰氯苯乙烯或乙烯基甲苯類、脂肪族的或支鏈的 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-一元羧酸的乙烯基酯類，較佳的是乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、2-乙基己酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯以及硬脂酸乙烯酯。

適合的可共聚單體 (b) 係**烯鍵式不飽和一元羧酸的酯類**

或者二羧酸通常與 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-鏈烯醇類的單酯或二酯類，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸和伊康酸與例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、三級丁醇、正己醇、2-乙基己醇、或 C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-環烷醇類如環戊醇或環己醇的酯類，並且在該等之中較佳的是丙烯酸和/或甲基丙烯酸的酯類，實例係甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸三級丁酯、以及丙烯酸 2-乙基己酯。

本發明的方法可以進一步用於**腈橡膠**氫化。腈橡膠（“NBR”）表示含有至少一種共軛二烯單體、至少一種  $\alpha,\beta$ -不飽和腈單體作為適合的可共聚單體 (b) 以及如果適當的話一種或多種另外的可共聚單體的重複單元的共聚物或三聚物。

此類腈橡膠中的共軛二烯可以是任何性質的。給予較佳的是使用 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-共軛二烯。給予特別佳的是 **1,3-丁二烯**、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊間二烯或它們的混合物。特別地，較佳的是使用的是 1,3-丁二烯或異戊二烯或它們的混合物。給予非常特別佳的是 1,3-丁二烯。

作為  $\alpha,\beta$ -不飽和腈單體，有可能的是使用任何已知的  $\alpha,\beta$ -不飽和腈，其中給予較佳的是 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>- $\alpha,\beta$ -不飽和腈，較佳的是**丙烯腈**、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或者它們的混合物。特別佳的是丙烯腈。

一有待經受根據本發明的氫化的特別佳的腈橡膠因此是**丙烯腈**和 **1,3-丁二烯**的共聚物。

除了共軛二烯和  $\alpha,\beta$ -不飽和腈以外，有可能的是使用熟習



目錄 1-12，較佳的是丙烯酸 2-羥乙基酯、甲基丙烯酸 2-羥乙基酯以及丙烯酸 3-羥丙基酯；還可以使用含氟取代的苄基基團的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，較佳的是氟代苄基丙烯酸酯以及氟代苄基甲基丙烯酸酯。還可以使用含氟烷基的丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯，較佳的是丙烯酸三氟乙酯以及甲基丙烯酸四氟丙酯。還可以使用含胺基基團的  $\alpha,\beta$ -不飽和的羧酸酯，較佳的是丙烯酸二甲基胺基甲酯以及丙烯酸二乙基胺基乙酯。

作為可共聚單體，此外，有可能使用  $\alpha,\beta$ -不飽和二羧酸，較佳的是馬來酸、富馬酸、巴豆酸、伊康酸、檸康酸以及中康酸。

此外，可以使用  $\alpha,\beta$ -不飽和二羧酸酸酐，較佳的是馬來酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐以及中康酸酐。

此外，有可能使用  $\alpha,\beta$ -不飽和二羧酸的單酯類或二酯類。

該等  $\alpha,\beta$ -不飽和二羧酸單酯類或二酯類可以是，例如，烷基酯類，較佳的是  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基，更特別是乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級丁基、正戊基或正己基酯類；烷氧基烷基酯類，較佳的是  $C_2$ - $C_{12}$ -烷氧基烷基，更佳的是  $C_3$ - $C_8$ -烷氧基烷基；羥烷基，較佳的是  $C_1$ - $C_{12}$  羥烷基，更佳的是  $C_2$ - $C_8$ -羥烷基；環烷基酯類，較佳的是  $C_5$ - $C_{12}$ -環烷基，更佳的是  $C_6$ - $C_{12}$ -環烷基；烷基環烷基酯類，較佳的是  $C_6$ - $C_{12}$ -烷基環烷基，更佳的是  $C_7$ - $C_{10}$ -烷基環烷基；芳基酯類，較佳的是  $C_6$ - $C_{14}$ -芳基酯類，該等酯係單酯或二酯，並且還有可能的是在二酯的情況下該等酯係混合的酯類。

特別佳的  $\alpha,\beta$ -不飽和一元羧酸的烷基酯類係（甲基）丙烯

酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-丙基-庚酯以及(甲基)丙烯酸月桂酯。更特別的是，使用丙烯酸正丁酯。

特別佳的  $\alpha,\beta$ -不飽和一元羧酸的烷氧基烷基酯類係(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯以及(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯。更特別的是，使用丙烯酸甲氧基乙酯。

特別佳的  $\alpha,\beta$ -不飽和一元羧酸的羥烷基酯係(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、以及(甲基)丙烯酸羥丁酯。

使用的  $\alpha,\beta$ -不飽和一元羧酸的其他酯類附加地是，例如，聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸環氧酯、N-(2-羥乙基)丙烯醯胺、N-(2-羥基-甲基)丙烯醯胺以及胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

#### $\alpha,\beta$ -不飽和二羧酸單酯類之實例包括

- 馬來酸單烷基酯類，較佳的是馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、馬來酸單丙酯以及馬來酸單正丁酯；
- 馬來酸單環烷基酯類，較佳的是馬來酸單環戊酯、馬來酸單環己酯以及馬來酸單環庚酯；
- 馬來酸單烷基環烷基酯類，較佳的是馬來酸單甲基環戊基酯、以及馬來酸單乙基環己酯；
- 馬來酸單芳基酯類，較佳的是馬來酸單苯基酯；

- 馬來酸單苈基酯類，較佳的是馬來酸單苈基酯；
- 富馬酸單烷基酯類，較佳的是富馬酸單甲酯、富馬酸單乙酯、富馬酸單丙酯以及富馬酸單正丁酯；
- 富馬酸單環烷基酯類，較佳的是富馬酸單環戊酯、富馬酸單環己酯以及富馬酸單環庚酯；
- 富馬酸單烷基環烷基酯類，較佳的是富馬酸單甲基環戊基酯、以及富馬酸單乙基環己基酯；
- 富馬酸單芳基酯類，較佳的是富馬酸單苯基酯；
- 富馬酸單苈基酯類，較佳的是富馬酸單苈基酯；
- 檸康酸單烷基酯類，較佳的是檸康酸單甲酯、檸康酸單乙酯、檸康酸單丙酯以及檸康酸單正丁酯；
- 檸康酸單環烷基酯類，較佳的是檸康酸單環戊酯、檸康酸單環己酯以及檸康酸單環庚酯；
- 檸康酸單烷基環烷基酯類，較佳的是檸康酸單甲基環戊基酯、以及檸康酸單乙基環己基酯；
- 檸康酸單芳基酯類，較佳的是檸康酸單苯基酯；
- 檸康酸單苈基酯類，較佳的是檸康酸單苈基酯；
- 伊康酸單烷基酯類，較佳的是伊康酸單甲酯、伊康酸單乙酯、伊康酸單丙酯以及伊康酸單正丁酯；
- 伊康酸單環烷基酯類，較佳的是伊康酸單環戊酯、伊康酸單環己酯以及伊康酸單環庚酯；
- 伊康酸單烷基環烷基酯類，較佳的是伊康酸單甲基環戊基酯、以及伊康酸單乙基環己基酯；
- 伊康酸單芳基酯類，較佳的是伊康酸單苯基酯；

- 伊康酸單苄基酯類，較佳的是伊康酸單苄基酯；
- 中康酸單烷基酯類，較佳的是中康酸單乙基酯類。

作為  $\alpha,\beta$ -不飽和二羧酸二酯類，有可能使用基於上述單酯基團的類似二酯，並且該等酯基團還可以是化學上不同的基團。

較佳的是，待氫化的三聚物係一包括選自由 1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊間二烯以及它們的混合物組成的組的至少一種共軛二烯，選自由丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈以及它們的混合物組成的組的至少一種  $\alpha,\beta$ -不飽和腈，以及可隨意地選自由  $\alpha,\beta$ -不飽和一元羧酸、二羧酸、其酯類或醯胺類組成的組的一種或多種另外的可共聚單體的重複單元的腈橡膠。

在有待使用的 NBR 聚合物中共軛二烯與  $\alpha,\beta$ -不飽和腈單體的比例可以在寬的範圍內變化。基於總的聚合物，共軛二烯或共軛二烯的總和的比例通常在按重量計 40%至 90%的範圍內，較佳的是在按重量計 50%至 85%的範圍內。基於總的聚合物， $\alpha,\beta$ -不飽和腈或  $\alpha,\beta$ -不飽和腈的總和的比例通常為按重量計從 10%至 60%，較佳的是按重量計從 15%至 50%。該等單體的比例在各自情況下總計為按重量計 100%。附加的單體可以基於全部聚合物以按重量計從 0 至 40%、較佳的是按重量計從 0.1%至 40%、特別佳的是按重量計從 1%至 30%的量值存在。在這種情況下，這種或該等共軛二烯和/或這種或該等  $\alpha,\beta$ -不飽和腈的相應的比例被附加的單體的比例所替代，其中在各自的情況下所有單體的比例合計最高達按重量計 100%。

藉由上述單體的聚合來製備此類腈橡膠係熟習該項技術者充分已知的並且在文獻中進行了全面描述（例如，**Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Bd.14/1, 30 Georg Thieme Verlag Stuttgart 1961 ; Römpp Lexikon der Chemie, Band 2, 10. Auflage 1997 ; P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers[乳液聚合與乳液聚合物] ,John Wiley & Sons ,ISBN : 0471 96746 7 ; H. Gerrens, Fortschr. Hochpolym. Forsch. 1, 234 (1959)**）。

可以用於本發明目的的腈橡膠也是可商購的，例如像朗盛德國公司（Lanxess Deutschland GmbH）在商標 Perbunan®和 Krynac®下推廣的產品。

可以用於氫化的腈橡膠具有在從 30 至 70、較佳的是從 30 至 50 範圍內的孟納粘度（在 100°C 下，ML 1+4）。這對應於在 150 000 至 500 000 範圍內，較佳的是在 180 000 至 400 000 範圍內的重量平均分子量  $M_w$ 。所使用的該等腈橡膠典型地具有在 2.0 至 6.0 範圍內並且較佳的是在 2.0 至 4.0 範圍內的多分散性  $PDI = M_w/M_n$ （ $M_n$  係數目平均分子量）。

依照本發明所獲得的氫化的腈橡膠可以具有在大於 0 一直至 150 範圍內的孟納粘度（在 100°C 下 ML 1+4），典型地該孟納粘度位於從 5 到 150、較佳的是從 10 到 120、更佳的是從 30 到 110、甚至更佳的是從 35 到 100、並且特別佳的是從 50 到 100 並且最佳的是從 60 到 90 的範圍內。孟納粘度的確定係根據 ASTM 標準 D 1646 進行的。

它們典型地具有在 1.5 到 6 的範圍內並且較佳的是在 1.8 到 4 的範圍內之多分散性  $PDI = M_w/M_n$ ，其中  $M_w$  係重量平均分子量並且  $M_n$  係數目平均分子量。

#### 氫化條件：

本發明之氫化方法可以在寬範圍的條件下進行，並且在此列舉的溶劑和溫度範圍不應當認作是限制性的。總體上，令人希望的是使用將不會不利地影響反應物、環狀彎曲的重烯金屬錯合物、或產物的溫和的條件來進行氫化方法。例如，氫化過程溫度影響氫化過程的速度，以及反應物和環狀彎曲的重烯金屬錯合物的穩定性。

本發明之氫化方法總體上是在從 0°C 到 200°C 範圍內、較佳的是從 15°C 到 150°C 範圍內的溫度下進行的。這意味著該方法可以在溫和的條件下進行。在低分子量烯烴像末端烯烴、內烯烴、環烯烴、共軛烯烴、或者任何其他具有至少一個碳碳雙鍵以及附加地至少一種另外的極性的不飽和雙鍵的烯烴經受氫化的情況下，溫度典型地位於從 20°C 到 100°C 的範圍內。在聚合物主鏈中具有雙鍵的聚合物被用作基底的情況下，氫化溫度典型地位於從 40°C 到 200°C 的範圍內、較佳的是位於從 70°C 到 150°C 的範圍內。

本發明之氫化方法較佳的是用氫氣在從 0.1 Mpa 至 20 Mpa 的壓力下、較佳的是在從 1 Mpa 至 16 Mpa 的壓力下進行的。在本方法的一實施方式中，所述氫氣係實質上純淨的。

較佳的是，該氫化方法係在從 0°C 到 200°C 範圍內的溫度

下用在從 0.1 MPa 到 20 MPa 壓力下的氫氣，較佳的是在從 15°C 到 150°C 範圍內的溫度下用在從 1 MPa 到 16 MPa 壓力下的氫氣進行的。

附加地，該氫化方法將典型地進行從 30 秒至 100 小時（較佳的是至 24 小時）的時間段，取決於其他氫化方法條件（例如，溶劑、環狀彎曲的重烯金屬錯合物的濃度以及量）。

根據通式 (I) 之錯合物之量可以在一寬範圍內改變。典型地，根據通式 (I) 之錯合物係以基於待氫化的基底從 (0.0000001-0.05) : 1、較佳的是從 (0.0000001-0.001) : 1 的莫耳比使用。

典型地，用於低分子量烯烴的氫化的根據通式 (I) 之環狀彎曲的重烯金屬錯合物之量將是從 0.00001 至 5 mol 百分比，其中 0.0001 至 0.1 mol 百分比係較佳的並且其中 0.005 至 0.1 mol 百分比係更佳的。

在橡膠聚合物的氫化中，根據式 (I) 的錯合物之量還可以在一寬的範圍內改變。然後在重量基礎的比率上以“phr”（每百份橡膠的份數）計算錯合物的量。典型地，基於該橡膠使用 0.000001 phr 到 0.5 phr 的錯合物，較佳的是基於該橡膠使用 0.000001 phr 到 0.05 phr 的錯合物。

氫化方法通常是在液體反應介質中進行，但在一些情況下可以不添加溶劑進行。對於在溶劑中進行的那些氫化方法，較佳的是一惰性溶劑，特別是這樣的一溶劑其中氫化方法成分（包括環狀彎曲的重烯金屬錯合物）實質上是可溶的並且其不會使所使用的錯合物失活以及還有不會以任何其他的方式不

利地影響該氫化方法。較佳的溶劑包括但不限於甲醇、氯苯、溴苯、二氯甲烷、二氯乙烷、苯、二甲苯、甲苯、己烷、戊烷、甲基乙基酮、丙酮、四氫呋喃（THF）、四氫吡喃、2-丁酮、二噁吡以及環己烷。特別佳的溶劑為氯苯。在某些情況下，當有待氫化的基底本身可以起溶劑的作用時，例如，在 1-己烯的情況下，還可以省略加入另外的溶劑。

根據本發明，可以藉由任何可能的方式將錯合物引入聚合物中，例如像機械混合，較佳的是藉由使用一程序，該程序可以導致錯合物和聚合物之均勻分佈。

在本發明的一實施方式中，藉由向一基底溶液中添加該錯合物或錯合物溶液並混合直至已經發生該錯合物的有效分佈以及溶解使根據式 (I) 的錯合物與待氫化的基底接觸。

該方法可以在任何另外的助催化劑或者其他添加劑存在或者不存在的情況下進行。沒有必要添加此類另外的助催化劑或者其他添加劑。

本發明之氫化方法可在裝配有調溫和攪拌裝置的一合適的反應器中進行。有可能的是或者分批地或者連續地進行該方法。

在一些實施方式中，利用本發明之環狀彎曲的重烯金屬錯合物的氫化方法可以在溶劑的雙相混合物中、在乳液或懸浮液中、或在囊泡（lipid vesicle）或雙層中運行。在某些實施方式中，該催化的氫化方法可以在其中反應物之一被連接到或錨定在固體載體上的固相中運行。

在本發明之氫化方法的過程中，將氫氣加入反應器中。因

為該等新穎的錯合物係穩定的且穩健的，通常沒有必要使用一專門的氣體乾燥器來乾燥氫氣。

在某些實施方式中，較佳的是在氣體的惰性氣氛（較佳的是氮或氬）下進行氫化方法。

本發明之氫化方法可以按連續的、半連續的或分批的方式進行並且如所希望的可以涉及一液體回收操作。本發明之方法較佳的是以分批的方式進行。同樣地，添加反應成分、錯合物以及溶劑的方式或順序對氫化方法的成功通常也不是關鍵的，並且可以按任何常規的方式完成。

氫化方法可以在單個反應區中或在多個串聯或並聯的反應區中進行或者它可以在伸長的管狀區或一系列此種區中分批地或連續地進行。所採用的構造的材料在氫化過程中對於起始材料應該是惰性的並且設備的製造應該能經受氫化過程的溫度和壓力。引入和/或調節在氫化方法的過程中分批地或連續地引入反應區的起始材料或成分的量的手段可以很方便地用在該過程中尤其用來保持所希望的起始材料的莫耳比。反應步驟可以藉由將起始材料之增量添加到另一種中來進行。此外，反應步驟可以藉由將起始材料複合添加到金屬錯合物中進行結合。當完全轉化不是所希望的或不是可獲得的時，可將起始材料從產物分離並且然後回收回到反應區。

該方法可以在搪玻璃的、不銹鋼或類似類型的反應設備中進行。反應區可以配備有一個或多個內部和/或外部熱交換器以便控制過度的溫度波動，或者以便防止任何可能的“失控”氫化過程溫度。

此外，藉由例如用芳基基團的取代基的一個或多個衍生化可以將反應物的一種或多種固定或結合到一聚合物或其他不可溶的基質中。

根據本發明，當該氫化過程完成到所希望的程度時，該反應器可以進行冷卻（如果適用的話）並且排氣並且可以藉由任何技術人員所熟知的常規方法來分離出該氫化的基底。

在根據本發明之方法中，可能發生的是氫化方法和**複分解反應**同時出現。在聚合物基底並且特別是腈橡膠在根據本發明的方法中被用作基底的情況下，此類複分解反應導致了該基底分子量的降低。

新穎的環狀彎曲的重烯金屬錯合物可以作為用於含有碳-碳雙鍵的不飽和化合物（較佳的是腈橡膠）的氫化之催化劑使用。

#### **【圖式簡單說明】**

無

#### **【實施方式】**

**實例：**

**總論：**所有操作係在乾燥的、不含 O<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 氣氛下使用一真空氣氛手套箱或一個舒倫克（Schlenk）真空管路進行的。溶劑係用一由創新技術公司（Innovative Technology）製造的 Grubbs 類型的柱系統純化並且分散在配備有特氟龍（Teflon）閥柱塞的厚壁的斯特勞斯（Straus）瓶中。將氫化的二氯甲烷

在來自  $\text{CaH}_2$  的減壓下蒸餾並藉由連續的冷凍-泵送-解凍 (freeze-pump-thaw) 循環來脫氣。將氘化的苯從紫色二苯甲酮羰游離基鈉中蒸餾出。

除非另外指出，在 Bruker 400 MHz 光譜儀上在  $25^\circ\text{C}$  下記錄了  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{31}\text{P}$  以及  $^{19}\text{F}$ -NMR 光譜。化學位移以份每百萬 (ppm) 報告，相對於  $\text{SiMe}_4$  並參考殘餘溶劑信號給出。

燃燒分析係使用一珀金埃爾默 (Perkin-Elmer) 2400 系列 II CHN 分析儀進行的。

IR 光譜係在一珀金埃爾默 Spectrum One FT-IR 儀器上收集的。

氣相層析 (GC)：係用一結合了 7890A GC 系統和具有三軸檢測器的 5975C VLMSD 的安捷倫科技 (Agilent Technologies) GCMS 進行的。

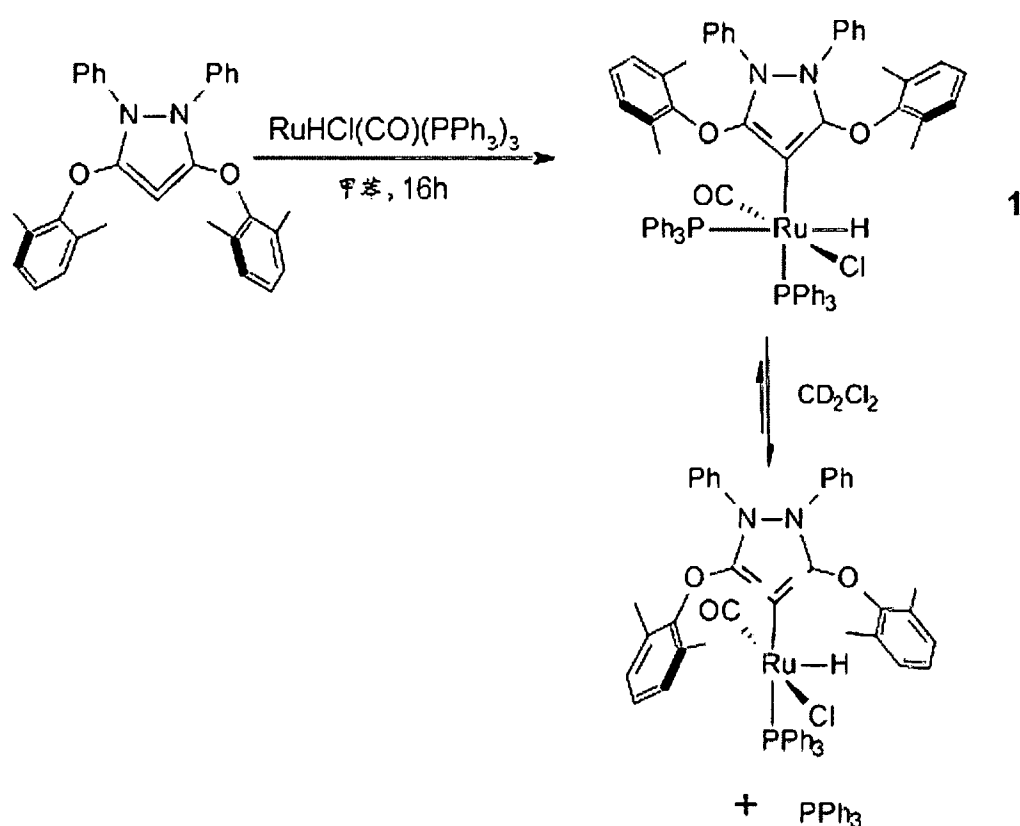
$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  和  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  係購買自斯特雷姆公司 (Strem) 並且未經後續純化使用。

環狀彎曲的重烯 1,2-二苯基-3,5-雙(2,6-二甲基苯氧基)-吡啶-4-次基  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{O})_2\text{C}_3(\text{NPh})_2$  的合成：將細粉狀的 1,2-二苯基-3,5-(2,6-二甲基苯氧基)吡啶四氟硼酸鹽 (800 mg, 1.46 mmol) 與六甲基二矽基胺基鉀 (292 mg, 1.46 mmol) 合併，並將混合物冷卻至  $-47^\circ\text{C}$ 。在此溫度下加入二乙醚 (10 mL)，並將攪拌的混合物在 50 min 的過程內加熱至室溫。然後加入二乙醚 (15 mL)，並將所得到的懸浮液通過一小空隙的玻璃料過濾。將溶液在高真空下濃縮直至淺黃色晶體剛開始形成 (約 5 mL)，並加入戊烷 (10 mL)。將該溶液再次濃縮至 5 mL，

得到大量的淺黃色晶體的沈澱。再一次重複此過程以有效完成產物的沈澱。將剩餘的上清液倒出，並將淺黃色沈澱物用戊烷（ $2 \times 10 \text{ mL}$ ）洗滌並在高真空下乾燥（ $525 \text{ mg}$ ， $88\%$ ）。

環狀彎曲的重烯金屬錯合物 **1** -  $\text{Ru}(\text{CBA})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{HCl}$  的合成：

Ru 的直接金屬化：



將該環狀彎曲的重烯（ $271 \text{ mg}$ ， $0.588 \text{ mmol}$ ）加入到  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{HCl}$ （ $504 \text{ mg}$ ， $0.529 \text{ mmol}$ ）在甲苯（ $10 \text{ mL}$ ）中的懸浮液中並將混合物攪拌過夜（16 小時）。然後將懸浮液通過一矽藻土塞過濾並將溶劑在未攪拌下在真空下移除，引起產物的 X 射線品質的晶體在一紅棕色油中沈澱。該混合物用小

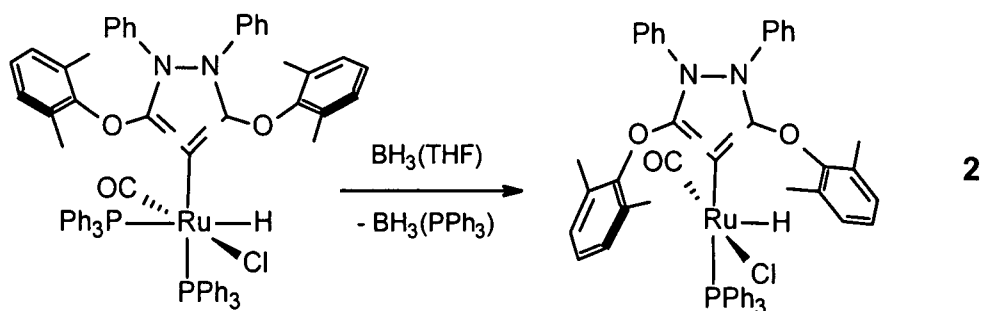
的連續部分的二乙醚研磨直至上清液的顏色變得淡黃。用戊烷（ $2 \times 5$  mL）進一步洗滌獲得的結晶狀米色固體並在高真空下乾燥（289 mg，47%）。不能獲得任何 NMR 資料，因為該錯合物在溶液中容易離解三苯基膦，形成環狀彎曲的重烯金屬錯合物 **2**。

**IR(KBr)**:  $1899\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ )。

對  $\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{PRu}$  (1150.67) 計算分析 :C, 70.98; H, 5.17; N, 2.43。發現是 : C, 71.24; H, 5.15; N, 2.45。

環狀彎曲的重烯金屬錯合物 **2** -  $\text{Ru}(\text{CBA})(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{HCl}$  之合成：

膦損失：



向 **1** (168 mg, 0.146 mmol) 在 THF (5 mL) 的溶液中加入  $\text{BH}_3$  (1.0 M 在 THF 中, 146  $\mu\text{L}$ , 0.146 mmol)。將該溶液濃縮至約 1 mL 並將戊烷 (15 mL) 加入以沈澱該產物。藉由過濾收集嫩黃色固體並在高真空下乾燥 (121 mg, 93%)。

**$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$** : 7.49 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, 4H, o-Ph), 7.42 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, 4H, m-Ph), 7.37-7.21 (m, 17H,  $\text{PPh}_3$  & p-Ph), 7.01 (br s, 2H, m-OAr), 6.74 (br s, 2H, m-OAr), 6.44 (br s, 2H, p-OAr),

2.28 (br s, 6H, OArCH<sub>3</sub>), 2.09 (br s, 6H, OArCH<sub>3</sub>), -24.21 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 26.3 Hz, 1H, RuH)。

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 136.92 (d, <sup>1</sup>J<sub>C-P</sub> = 36.4 Hz, ipso-PPh<sub>3</sub>), 134.96, 134.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>C-P</sub> = 11.3 Hz, o-PPh<sub>3</sub>), 129.84, 129.17 (d, <sup>4</sup>J<sub>C-P</sub> = 10.0 Hz, m-PPh<sub>3</sub>), 129.10, 127.67 (d, <sup>5</sup>J<sub>C-P</sub> = 9.1 Hz, p-PPh<sub>3</sub>), 126.68, 125.93, 17.53 (br, CH<sub>3</sub>)。

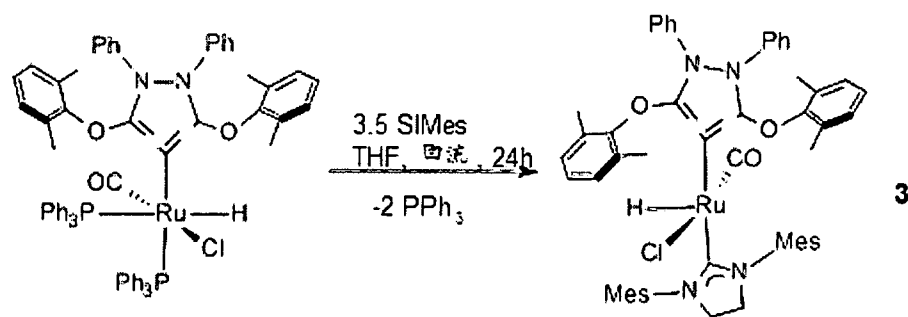
<sup>31</sup>P-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 44.60 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 23.5 Hz, PPh<sub>3</sub>)。

IR(KBr) : 1892 cm<sup>-1</sup> (νCO)。

對 C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PRu (888.39) 計算分析 :C, 67.60; H, 4.99; N, 3.15。發現是 : C, 67.87; H, 5.34; N, 2.93。

環狀彎曲的重烯金屬錯合物 3 - Ru(CBA)(SIMes)(CO)HCl 之合成 :

SIMes 取代 :



向 **1** (150 mg, 0.130 mmol) 在 THF (5 mL) 的溶液中加入 SIMes (140 mg, 0.457 mmol) 並將溶液回流 24 小時。將該溶液冷卻至室溫並濃縮至約 1 mL。加入戊烷 (15 mL) 以將產物沈澱為一嫩黃-橙色固體，將其用戊烷 (3 × 10 mL) 洗滌並在高真空下乾燥 (111 mg, 92%)。

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ : 6.88 (br s, 2H, Mes), 6.86-6.77 (m, 6H), 6.75 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, 4H, m-OAr), 6.65 (br s, 2H, Mes), 6.60-6.57 (m, 6H), 3.30 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.73 (br s,  $\text{MesCH}_3$ , 6H), 2.51 (br s,  $\text{MesCH}_3$ , 6H), 2.15 (br s,  $\text{OArCH}_3$ , 12H), 2.05 (br s,  $\text{MesCH}_3$ , 6H), -26.04 (s, 1H, Ru-H)。

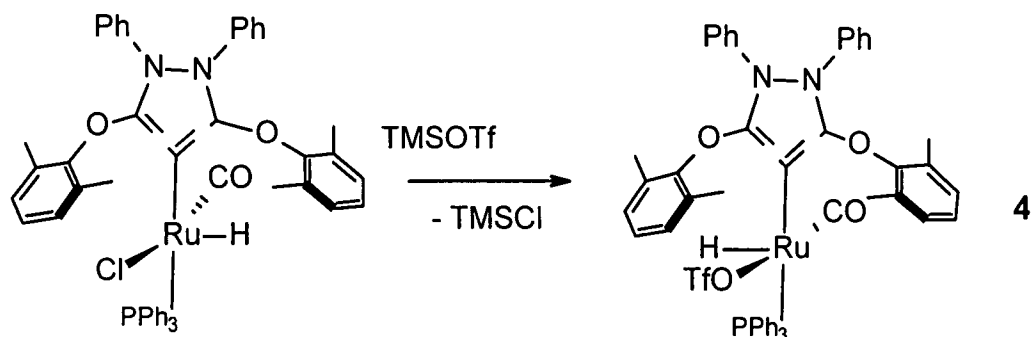
$^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ : 221.40 (CO), 203.37 (NCN), 171.39 (NCO), 152.38, 137.71, 137.64, 137.11, 136.81, 134.91, 130.38, 129.33, 129.30, 129.18, 128.93, 128.76 (br), 127.71, 125.41, 114.12 (CC(Ru)C), 51.18 (NCCN), 20.96 ( $\text{MesCH}_3$ ), 19.20 ( $\text{MesCH}_3$ ), 19.15 ( $\text{MesCH}_3$ ), 16.76 (br,  $\text{XylCH}_3$ )。

**IR(KBr)**:  $1881\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ )。

對  $\text{C}_{53}\text{H}_{55}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{Ru}$  (932.55) 計算分析: C, 68.26; H, 5.94; N, 6.01。發現是: C, 68.22; H, 5.38; N, 5.83。

環狀彎曲的重烯金屬錯合物 4 -  $\text{Ru}(\text{CBA})(\text{PPh}_3)(\text{CO})\text{H}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)$  之合成:

鹵離子交換:



採用矽烷化的玻璃器皿，將化合物 2 (50 mg, 0.056 mmol)

溶解在 THF (2 mL) 中並添加  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  (10.5  $\mu\text{L}$ , 0.058 mmol)。在高真空下移出溶液並將黃色固體用戊烷 (3  $\times$  5 mL) 洗滌並在高真空下乾燥 (54 mg, 96%)。由於可商購  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  中的酸雜質，還觀察到少量 (大約 5 mol%) 的不可分離的 [CBAH][OTf]。

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ : 7.60 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, 4H, o-Ph), 7.52-7.38 (m, 15H, o-PPh<sub>3</sub>, p-PPh<sub>3</sub>, m-Ph & p-Ph), 7.30 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, 6H, m-PPh<sub>3</sub>), 7.09 (br s, 2H, m-OAr), 6.85 (br s, 2H, m-OAr), 6.16 (br s, 2H, p-OAr), 2.47 (br s, 6H, OArCH<sub>3</sub>), 2.21 (br s, 6H, OArCH<sub>3</sub>), -23.31 (d,  $^2J_{\text{H-P}} = 23.3$  Hz, 1H, RuH)。

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ : (一些信號重疊阻止了明確歸屬)。204.53 (NCN), 158.84, 150.38, 135.40 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 37.3$  Hz, ipso-PPh<sub>3</sub>), 134.19 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 11.7$  Hz, o-PPh<sub>3</sub>), 133.80 (br), 132.42, 130.73, 130.32, 130.00, 129.80, 129.64, 129.62, 128.90, 128.11 (d,  $^5J_{\text{C-P}} = 9.0$  Hz, p-PPh<sub>3</sub>), 103.05 (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 77.5$  Hz, C<sub>CBA</sub>), 17.20 (br, Me)。

$^{19}\text{F-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ : -78.67 (s) (OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)。

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ : 43.16 (d,  $^2J_{\text{H-P}} = 23.5$  Hz, PPh<sub>3</sub>)。

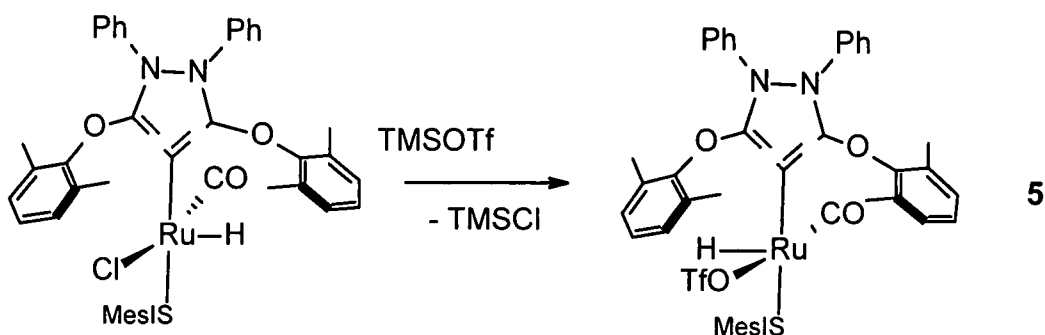
IR(KBr): 1919  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ )。

對  $\text{C}_{54}\text{H}_{55}\text{F}_3\text{ClN}_4\text{O}_6\text{PRuS}$  (1002.01) 計算分析: C, 61.13; H, 4.43; N, 2.80。發現是: C, 61.23; H, 4.84; N, 2.72。

## 環狀彎曲的重烯金屬錯合物 5 -

Ru(CBA)(SIMes)(CO)H(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)之合成：

鹵離子交換：



這係使用化合物 **3** 以與 **4** 完全類似的方式合成的。得到作為一橙色固體的產物 (87%)。由於可商購 Me<sub>3</sub>SiOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> 中的酸雜質，還觀察到少量 (大約 5 mol%) 的不可分離的 [CBAH][OTf]。

<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.46-6.48 (br m, 20H, Ar), 3.90-3.73 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.66-1.54 (br m, 24H, ArCH<sub>3</sub>) 2.34 (s, 6H, ArCH<sub>3</sub>), -26.56 (s, 1H, RuH)。

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 觀察到非常寬的低強度信號，報導了選擇的共振：217.96(CO), 205.83 (NCN), 137.41(br), 131-128.5 (br m), 127.7 (br), 125.3 (br), 109.58 (C<sub>CBA</sub>), 51.31 (br, NCCN), 20.85 (br, Me), 18.34 (br, Me), 18.14 (br, Me), 16.7 (br, Me)。

<sup>19</sup>F-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): -77.91 (s) (OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)。

IR(KBr): 1886 cm<sup>-1</sup> (νCO)。

對 C<sub>54</sub>H<sub>55</sub>F<sub>3</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>RuS (1046.17) 計算分析：C, 62.00; H, 5.30; N, 5.36。發現是：C, 62.02; H, 5.48; N, 5.14。

環狀彎曲的重烯金屬錯合物 **3** 和 **5** 係本發明之實例而錯合物 **1**、**2** 以及 **4** (包含  $\text{PPh}_3$ -配位基) 係對比實例。

#### 氫化程序：

對於丁腈橡膠之氫化程序：向 5.0 mL 的 NBR 在氯苯中的 5.0% w/w 溶液中加入適當的錯合物 (見表 2 中的催化劑負載量)。反應器用 20 巴  $\text{H}_2$  吹掃三次並且然後用 45 巴的  $\text{H}_2$  填充。將溫度調節至  $80^\circ\text{C}$ ，並在 20 分鐘的熱平衡時間後，將壓力調節至 50 巴  $\text{H}_2$  並將反應容器磁力攪拌 20 小時。然後將反應器冷卻至室溫並將壓力排空。藉由向反應器中加入甲醇使聚合物凝聚並攪拌另外的 24 小時。該聚合物藉由過濾分離，並在真空下在  $60^\circ$  下乾燥 24 小時。結果在表 1 中揭露。

對於低分子量烯烴之氫化程序(表 1-5)：在惰性氣氛下，將適當的錯合物 (見表 2-4 中的催化劑負載量) 稱量入一 Parr 容器中並溶解在 1.0 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中。加入 10 mmol 的適當的基底，將該容器密封，並用 20 巴  $\text{H}_2$  快速吹掃三次。然後將該容器填充至 20 巴  $\text{H}_2$  壓力並使其在環境溫度下攪拌。在規定時間以後將該壓力排空，並在空氣中打開該容器。溶液通過二氧化矽過濾，並藉由  $^1\text{H-NMR}$  或氣相層析法 (GC) 測定轉化率。結果在表 2-4 中揭露。

表 1: 使用環狀彎曲的重烯金屬錯合物 **2-5** 的 NBR 氫化。在所有實例中，5 mL 的 5% w/w NBR 在乾氯苯中；50 巴  $\text{H}_2$  壓力； $80^\circ\text{C}$ ；20 h。

錯合物	錯合物負載量		氫化度 [%]	HNBR 的 GPC (在 THF 中 1.0 mg/mL)		
	[ $\mu$ mol]	[mg]		$M_n$	$M_w$	PDI
2	2.5	2.22	形成凝膠	-	-	-
	0.5	0.44	0	-	-	-
3	2.5	2.33	100	nd	nd	nd
	0.5	0.47	100	nd	nd	nd
	0.2	0.187	100	110,000	259,000	2.35
	0.1	0.093	100	98,000	254,000	2.59
	0.05	0.047	100	97,000	248,000	2.56
	0.02	0.019	90	86,000	235,000	2.73
	0.01	0.009	57	在 THF 中不可溶的聚合物		
4	2.5	2.50	形成凝膠	-	-	-
	0.5	0.50	形成凝膠	-	-	-
5	2.5	2.62	100	nd	nd	nd
	0.5	0.52	100	nd	nd	nd
	0.2	0.209	100	110,000	247,000	2.25
	0.1	0.104	100	101,000	235,000	2.33
	0.05	0.052	66	87,000	225,000	2.54

錯合物 3 和 5 得到 100% 的氫化度。錯合物 2 和 4 僅得到凝膠。

n.d.= 未確定

表 2: 藉由環狀彎曲的重烯金屬錯合物 2-5 的 1-己烯氫化。

在所有實例中，10 mmol 1-己烯在 1.00 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中；20 巴  $\text{H}_2$ ；在 25°C 下。

錯合物	錯合物負載量 [mol %]	時間 [min]	轉化至 [%]		TON	TOF [ $\text{h}^{-1}$ ]
			2-己烯	己烷		
2	0.01	30	10	8	800	1,600
3	0.01	30	3	97	9,700	19,400
4	0.01	30	35	64	6,400	12,800
5	0.01	30	0	100	10,000	20,000
	0.01	15	0	100	10,000	40,000
	0.01	5	29	68	6,800	81,600
	0.005	30	6	92	18,400	36,800
	0.005	15	4	92	18,400	73,600
	0.005	5	18	47	9,400	112,800

RuHCl(CO) (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.01	30	2	79	7,900	15,800
RuHCl(CO) (PPh <sub>3</sub> ) (SImes)	0.01	30	5	35	3,500	7,000

表 3: 藉由環狀彎曲的重烯金屬錯合物 2-5 的環己烯氫化。

在所有實例中，10 mmol 環己烯在 1.00 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中；20 巴 H<sub>2</sub>；在 25°C 下。

錯合物	錯合物 負載量 [mol %]	時間 [min]	轉化至環己烷 [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
2	0.05	30	0		
3	0.05	30	11	220	440
4	0.05	30	6	120	240
5	0.05	30	100	2,000	4,000
	0.02	30	100	5,000	10,000
	0.02	15	71	3,550	14,200
	0.01	30	93	9,300	18,600
	0.005	30	7	1,400	2,800
RuHCl(CO)( PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.05	30	0		
RuHCl(CO)( PPh <sub>3</sub> ) (SImes)	0.05	30	<1		
RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.05	30	18	360	720

表 4: 藉由環狀彎曲的重烯金屬錯合物 5 的 2-甲基-2-丁烯

氫化。在所有實例中，10 mmol 2-甲基-2-丁烯在 1.00 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中在 20 巴 H<sub>2</sub> 下在 25°C 下。

錯合物	錯合物負載量 [mol %]	時間 [min]	轉化至 2-甲基- 丁烷[%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
5	0.1	60	100	1,000	1,000
5	0.1	30	91	910	1,820
5	0.05	120	100	2,000	1,000
5	0.05	30	56	1,120	2,240

表 5：藉由環狀彎曲的重烯金屬錯合物 5 的反式- $\beta$ -甲基苯  
 乙烯氫化。在所有實例中，10 mmol 反式- $\beta$ -甲基苯乙烯在 1.00  
 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中在 20 巴  $\text{H}_2$  下在 25°C 下。

錯合物	錯合物負 載量 [mol %]	時 間 [min]	轉化至乙苯 [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
5	0.05	30	88	1,760	3,520
5	0.05	60	95	1,900	1,900

氫化程序 (表 6-11)：在惰性氣氛下，將催化劑稱量入一  
 個 Parr 容器中並且加入 3.0 mmol 或 10 mmol 的適當的基底。  
 密封該容器，用 20 巴  $\text{H}_2$  快速吹掃三次，填充至 45 巴  $\text{H}_2$  壓力，  
 並放置在 80°C 油浴中快速攪拌持續一段 15 分鐘的熱平衡時間。  
 在此時間之後，將壓力調整至 50 巴，並使反應器在此溫度下  
 攪拌指定的時間。完成後，使反應器在 30 分鐘的時間內冷卻  
 至室溫，將壓力排空，並將容器在空氣中打開。藉由  $^1\text{H}$  NMR  
 和/或 GC MS 分析內容物。

表 6：藉由環狀彎曲的重烯金屬錯合物 5 的伊康酸二丁酯  
 氫化。在所有實例中，3 mmol 純的伊康酸二丁酯在 50 巴  $\text{H}_2$   
 下在 80°C 下。

錯合物	錯合物負載量 [mol %]	時 間 [h]	轉化至甲基琥珀 酸二丁酯 [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
5	0.01	3	100	10,000	3,333
5	0.005	3	81	8,100	2,700

表 7：藉由環狀彎曲的重烯金屬錯合物 5 的異佛爾酮氫化。  
 在所有實例中，3 mmol 純的異佛爾酮在 50 巴  $\text{H}_2$  下在 80°C 下。

錯合物	錯合物負載量 [mol %]	時間 [h]	轉化至 3,3,5-三甲基環己酮 [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
5	0.001	3	94	94,000	31,333
5	0.0005	3	64	128,000	42,666

表 8：藉由環狀彎曲的重烯金屬錯合物 5 氫化 3-硝基苯乙烯。在所有實例中，3 mmol 純的 3-硝基苯乙烯在 50 巴 H<sub>2</sub> 下在 80°C 下。

錯合物	錯合物負載量 [mol %]	時間 [h]	轉化至 3-乙基硝基苯 [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
5	0.002	16	98	49,000	3,063

表 9：藉由環狀彎曲的重烯金屬錯合物 5 的萜品-4-醇氫化。在所有實例中，10 mmol 純的萜品-4-醇 (terpinen-4-ol) 在 50 巴 H<sub>2</sub> 下在 80°C 下。

錯合物	錯合物負載量 [mol %]	時間 [h]	轉化至反式-1-羥基-1-異丙基-4-甲基環己烷 [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
5	0.02	13	100	5,000	384
5	0.01	13	93	9,300	715

表 10：藉由環狀彎曲的重烯金屬錯合物 5 的 1-甲基-4-甲氧基-4-異丙基環己烯氫化。在所有實例中，10 mmol 純的 1-甲基-4-甲氧基-4-異丙基環己烯在 50 巴 H<sub>2</sub> 下在 80°C 下。

錯合物	錯合物負載量 [mol %]	時間 [h]	轉化至反式-1-甲氧基-1-異丙基-4-甲基環己烷 [%]	TON	TOF [h <sup>-1</sup> ]
5	0.05	2	95	1,900	950
5	0.02	2	72	3,600	1,800

**【符號說明】**

無

**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

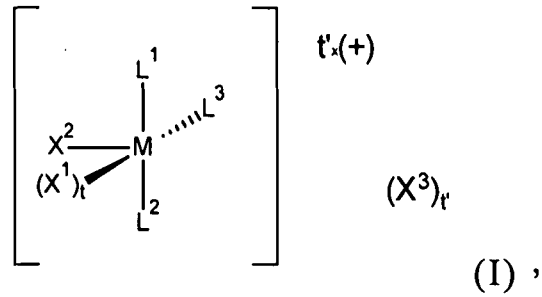
無

**【序列表】(請換頁單獨記載)**

無

# 申請專利範圍

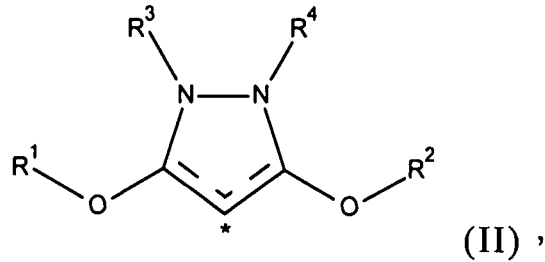
1. 一種具有通式 (I) 之環狀彎曲重烯金屬錯合物



其中

**M** 係一選自週期表第 6-11 族之過渡金屬，

**L<sup>1</sup>** 係一根據通式 (II) 之環狀彎曲的重烯配位基



其中 **R<sup>1</sup>**、**R<sup>2</sup>**、**R<sup>3</sup>** 和 **R<sup>4</sup>** 各自獨立地選自由以下各項組成之群組：

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-環烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯基、C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-環烯基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-雜環烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔氧基、鹵素、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烷氧基羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-烯硫基、C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-炔硫基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基磺醯基、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基亞磺醯基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基磺醯基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-雜烷基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-雜芳基-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-

雜烷基、胺基、醯胺基、烷胺基、含磷基團、含矽基團以及含硼基團，

並且其中該 (\*) 指示金屬 M 的結合位點，

$L^2$  係一 NHC-配位基，

$L^3$  係一  $\pi$ -酸性供體配位基，較佳的是羰基 (CO)、亞硝醯基 (NO) 或異氰基，

$X^1$  係一陰離子配位基，

$X^2$  係氫根，

$X^3$  係一非配位陰離子，

t 係 0 亦或 1，以及

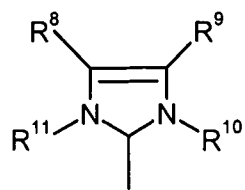
t' 係 0 亦或 1，其中 t 和 t' 不可以同時都表示 0。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之錯合物，其中

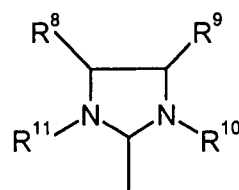
M 係一選自由以下各項組成之群組之過渡金屬係：鈦、鋁、鈹、鐵、銻以及鉑，

$L^1$  係一由式 (II) 表示的環狀彎曲的重烯配位基，其中該式 (II) 的  $R^1$  和  $R^2$  獨立地是丁基、苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二異丙基苯基或 2,6-二甲基苯基並且  $R^3$  和  $R^4$  獨立地是氫、丁基、苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二異丙基苯基或 2,6-二甲基苯基，

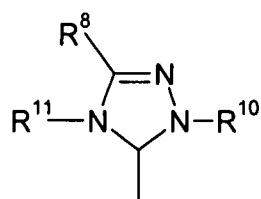
$L^2$  係一具有通式 (IIa) 至 (IIe) 之 NHC-配位基



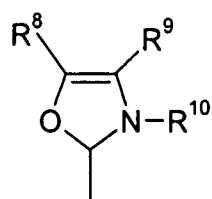
(IIa)



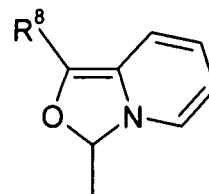
(IIb)



(IIC)



(IID)



(IIE)

其中

$R^8$  和  $R^9$  係相同或不同的並且代表氫， $C_6$ - $C_{24}$ -芳基，更佳的是苯基，直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基，更佳的是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、異丁基或三級丁基或連同它們結合到其上的碳原子形成一環烷基或芳基結構，並且

$R^{10}$  和  $R^{11}$  係相同或不同的並且較佳的是代表直鏈或支鏈的  $C_1$ - $C_{10}$ -烷基，更佳的是異丙基或新戊基； $C_3$ - $C_{10}$ -環烷基，更佳的是金剛烷基；取代或未取代的  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基，更佳的是苯基、2,6-二異丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或 2,4,6-三甲基苯基； $C_1$ - $C_{10}$ -烷基磺酸酯；或  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基磺酸酯，

$L^3$  係羰基 (CO)、亞硝醯基 (NO) 或異氰基，

$X^1$  係氫根、氟、氯、溴或碘、氰化物、硫氰酸根、氰酸根、異氰酸根、異硫氰酸根、磷酸根、硼酸根、羧酸根、乙酸根 ( $CH_3COO$ )、三氟乙酸根 ( $CF_3COO$ )、 $CFH_2COO$ 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、三氟甲基磺酸根 (縮寫為  $-OTf$ ;  $CF_3SO_3$ )、甲苯磺酸根 ( $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$ )、甲磺酸根 ( $CH_3SO_3$ )、苯甲酸根、 $C_1$ - $C_5$ -羧酸根、 $C_1$ - $C_5$ -烷基、苯氧基、 $C_1$ - $C_5$ -烷氧基、 $C_1$ - $C_5$ -烷基硫醇、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳基硫醇、 $C_6$ - $C_{24}$ -芳基-或  $C_1$ - $C_5$ -烷基磺酸根，

$X^2$  係氫根，

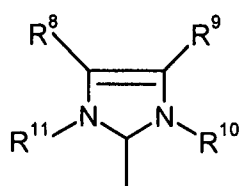
$X^3$ 、 $t$  以及  $t'$  具有關於通式 (I) 所述的含義。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之錯合物，其中

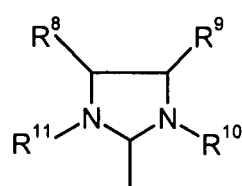
M 係鈦或鐵，

L<sup>1</sup> 係一由式 (II) 表示的環狀彎曲的重烯配位基，其中該式 (II) 的 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 獨立地是丁基、苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,6-二異丙基苯基或 2,6-二甲基苯基並且 R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 獨立地是氫、丁基或苯基，

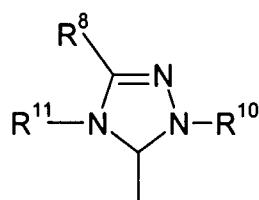
L<sup>2</sup> 係一具有通式 (IIa) 至 (IIe) 之 NHC-配位基



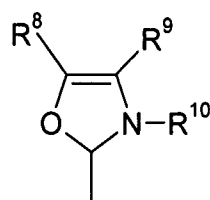
(IIa)



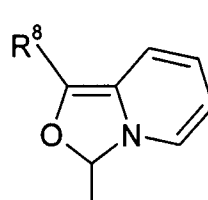
(IIb)



(IIc)



(IIId)



(IIe)

其中

R<sup>8</sup> 和 R<sup>9</sup> 係相同或不同的並且代表氫，C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基，更佳的是苯基，直鏈或支鏈的 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基，更佳的是甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、以及異丁基，或連同它們結合到其上的碳原子形成一環烷基或芳基結構，並且

R<sup>10</sup> 和 R<sup>11</sup> 係相同或不同的並且較佳的是代表直鏈或支鏈的 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷基，更佳的是異丙基或新戊基；C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-環烷基，更佳的是金剛烷基；取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基，更佳的是苯基、2,6-二異

丙基苯基、2,6-二甲基苯基、或 2,4,6-三甲基苯基； $C_1$ - $C_{10}$ -烷基磺酸酯；或  $C_6$ - $C_{24}$ -芳基磺酸酯，

$L^3$  係羰基 (CO) 或亞硝醯基 (NO) ，

$X^1$  係三氟甲基磺酸根 ( $CF_3SO_3$ ) 或氯離子，

$X^2$  係氫根，

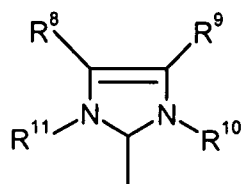
$X^3$ 、 $t$  以及  $t'$  具有關於通式 (I) 所述的含義。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之錯合物，其中

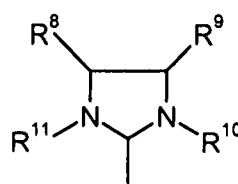
$M$  係鈦，

$L^1$  係一具有通式 (II) 的環狀彎曲的重烯配位基，其中該式 (II) 的  $R^1$  和  $R^2$  係苯基並且  $R^3$  和  $R^4$  係 2,6-二甲基-苯基，

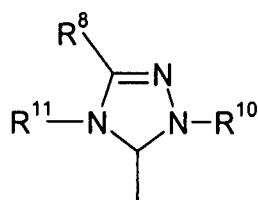
$L^2$  係一具有通式 (IIa) 至 (IIe) 的 NHC-配位基



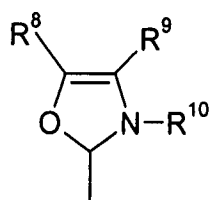
(IIa)



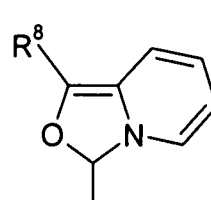
(IIb)



(IIc)



(IIId)



(IIe)

其中

$R^8$  和  $R^9$  係氫並且

$R^{10}$  和  $R^{11}$  係 2,4,6-三甲基苯基 (Mes) ，

$L^3$  係羰基 (CO) ，

$X^1$  係氫離子，

$X^2$  係氫根，

$X^3$ 、 $t$  以及  $t'$  具有關於通式 (I) 所述的含義。

5. 一種用於製備氫化之烯烴，較佳為末端烯烴、內烯烴、環烯烴或共軛烯烴，之方法，其特徵在於使該烯烴在至少一種如申請專利範圍第 1 至 4 項之一項所述之錯合物的存在下經受氫化。

6. 一種用於製備部分或完全氫化之腈橡膠之方法，其特徵在於將腈橡膠在至少一種如申請專利範圍第 1 至 4 項之一項所述之錯合物的存在下經受氫化。

7 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該氫化係在從  $0^{\circ}\text{C}$  至  $200^{\circ}\text{C}$ 、較佳的是從  $15^{\circ}\text{C}$  至  $150^{\circ}\text{C}$  範圍內的溫度下，並且在  $0.1\text{ MPa}$  至  $20\text{ MP}$ 、較佳的是  $1\text{ MPa}$  至  $16\text{ MPa}$  範圍內的氫壓下進行的。

8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項所述之方法，其中基於所使用的腈橡膠，該錯合物相對於該腈橡膠的量係在從  $0.000001\text{ phr}$  至  $0.5\text{ phr}$ 、較佳的是  $0.00001\text{ phr}$  至  $0.05\text{ phr}$  的範圍內。

9. 如申請專利範圍第 6 至 8 項中任一項所述之方法，其中該經受氫化的腈橡膠係一包括以下項的重複單元之共聚物或三聚物

(i) 至少一種  $\alpha,\beta$ -不飽和腈，較佳的是至少一種  $\text{C}_3\text{-C}_5\text{-}\alpha,\beta$ -不飽和腈，更佳的是選自由丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈及其

混合物組成之組，並且最佳的是丙烯腈，

(ii) 至少一種共軛二烯，較佳的是至少一種 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-共軛二烯，更佳的是選自由 1,3-丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、戊間二烯及其混合物組成之組，最佳的是 1,3-丁二烯，以及

(iii) 可隨意地一種或多種另外的選自由以下各項組成之群組的可共聚單體： $\alpha,\beta$ -不飽和的，較佳的是單不飽和的、一元羧酸類、它們的酯類以及醯胺類， $\alpha,\beta$ -不飽和的，較佳的是單不飽和的、二羧酸類、它們的單酯類或二酯類以及所述  $\alpha,\beta$ -不飽和二羧酸類的對應的酸酐或醯胺。

10. 如申請專利範圍第1至4項中任一項所述之錯合物作為催化劑用於含有碳-碳雙鍵的不飽和化合物（較佳為腈橡膠）之氫化之用途。