

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480022981.4

[51] Int. Cl.

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/24 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 9 月 20 日

[11] 公开号 CN 1835801A

[51] Int. Cl. (续)

C07C 6/04 (2006.01)

C07B 37/04 (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

[22] 申请日 2004.7.16

[21] 申请号 200480022981.4

[30] 优先权

[32] 2003.8.11 [33] DE [31] 10337118.4

[86] 国际申请 PCT/EP2004/007939 2004.7.16

[87] 国际公布 WO2005/016524 德 2005.2.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.10

[71] 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 K·克勒 D·卢布达 K·魏格尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

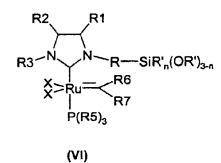
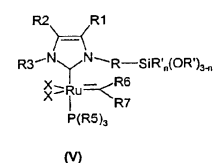
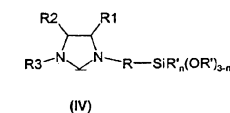
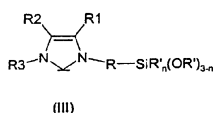
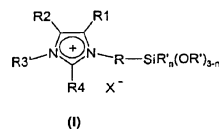
权利要求书 5 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

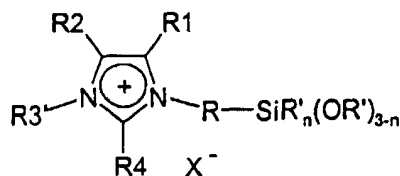
固定的咪唑类化合物和钌催化剂

[57] 摘要

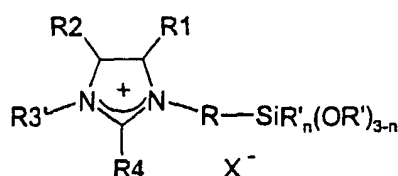
本发明涉及一种制备固定在无机氧化物载体上的 N, N - 二取代咪唑鎓盐、N - 杂环碳烯配体和具有 N - 杂环碳烯配体的钌催化剂 (I - VI) (即, 通式 (I) 和 (II) 化合物、通式 (III) 和 (IV) 化合物以及通式 (V) 和 (VI) 化合物) 的方法。本发明进一步涉及固定的通式 (I - IV) 化合物在有机、有机金属或过渡金属 - 催化的合成中的用途以及通式 (V) 和 (VI) 化合物作为有机和有机金属合成用催化剂的用途, 所述合成尤其是 C - C 偶联反应, 例如烯炔易位。



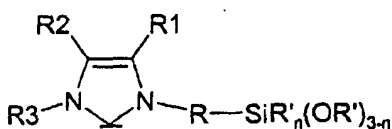
1、一种在无机氧化物载体上固定 N,N-二取代咪唑鎓盐、N-杂环碳烯配体和含有 N-杂环碳烯配体的钌催化剂的方法,其特征在于在无水的、惰性、非质子有机溶剂中在保护气氛下使通式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)或(VI)化合物



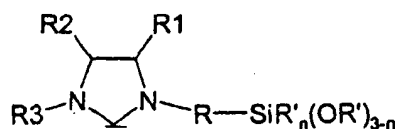
(I)



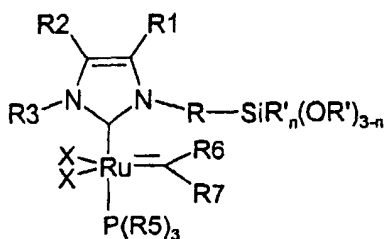
(II)



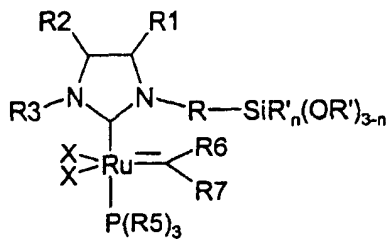
(III)



(IV)



(V)



(VI)

其中

R 是具有总计不超过 30 个碳原子的 A、Ar、A-Ar、A-Ar-A、Het、AHet 或 AHetA, 其中

A 是直链、支链或饱和的 C₁-C₂₀ 烷基、具有总计 4-30 个碳原子的环烷基或者经由一个或两个烷基键合的环烷基, 其中烷基和环烷基中的一个 CH₂ 或 CH 基团可以被 N、NH、NA、O 和/或 S 代替, H 原子可以被 OA、NA₂ 和/或 PA₂ 代替,

Ar 是具有总计不超过 20 个碳原子的单-或多-取代或者未取代的芳族烃基, 其中取代基可以是 A、Hal、OA、NA₂、PA₂、COOA、COA、

CN、CONHA、NO₂、=NH 或=O,

Het 是具有 1-4 个 N、O 和/或 S 原子的单环或二环、饱和或芳族杂环基团, 它可以是未取代的或者被 Hal 和/或 A、OA、COOA、COA、CN、CONHA、NA₂、PA₂、NO₂、=NH 或=O 单-、二-或三-取代, 其中

Hal 是 F、Cl、Br 或 I,

R' 独立于在分子中的位置为具有 1-12 个碳原子的 A 或 Ar,

R3 是具有 6-18 个碳原子的 A、Ar、AAr、AArA、Het、AHet 或 AHetA,

R3' 是具有总计 4-30 个碳原子的直链或支链的环烷基或者经由一个或两个烷基键合的环烷基、Ar、AAr、AArA、Het、AHet 或 AHetA,

R1 和 R2 彼此独立地是 H、Cl、Br 或者如对 R3 所定义,

R4 是 H、Cl、Br 或者直链、支链、饱和或者单-或多-不饱和的 C₁-C₇ 烷基, 其中烷基中的一个或多个 H 可以被 Z 代替,

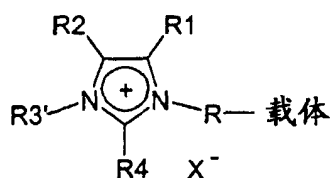
R5 是 A、Ar 或 AAr,

R6 和 R7 是 H、A 或 Ar, 其中 A 或 Ar 中的 H 原子可以被烯基或炔基代替,

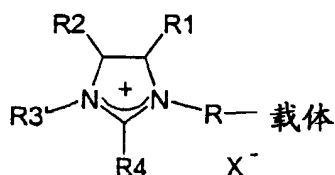
X 是彼此相同或不同的阴离子配体, 以及

n 是 0、1 或 2,

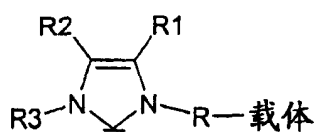
与在表面上含有活性 OH 基团的无机金属氧化物反应, 伴有醇 R'OH 的生成, 分离出通式(Ia)、(IIa)、(IIIa)、(IVa)、(Va)或(VIa)产物并且必要的话, 提纯



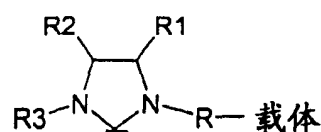
(Ia)



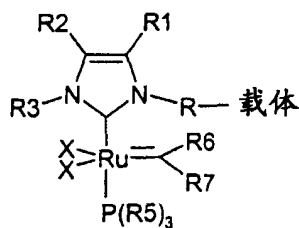
(IIa)



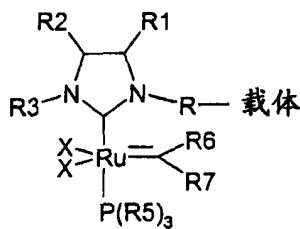
(IIIa)



(IVa)



(Va)



(VIa)

其中 R、R1、R2、R3、R3'、R4、R5、R6、R7 和 X 如上所定义，以及“载体”表示无机氧化物。

- 2、根据权利要求 1 的方法，其特征在于所用保护气氛是氮气或氩气。
- 3、根据权利要求 1 的方法，其特征在于通过过滤分离出所生成的产物并且必要的话，用适合的溶剂洗涤提纯。

4、根据权利要求 1 的方法，其特征在于它以分批方法进行。

5、根据权利要求 1 的方法，其特征在于它以连续方法进行。

6、根据权利要求 1-5 中一项或多项的方法，其特征在于所用无机氧化物是天然或化学制备的硅、硼、铝、钛和锆的颗粒状或整体式氧化物或者它们的混合氧化物，或者沸石。

7、根据权利要求 1-5 中一项或多项的方法，其特征在于所用无机氧化物是硅或铝的颗粒状或整体式氧化物或者它们的混合氧化物。

8、根据权利要求 1-5 中一项或多项的方法，其特征在于所用无机氧化物是硅的颗粒状或整体式氧化物，它们可以是硅胶或者天然存在的从链状、带状和层状硅酸衍生的硅酸盐。

9、根据权利要求 1-5 中一项或多项的方法，其特征在于所用溶剂是烃、卤代烃或环状醚。

10、根据权利要求 1-5 中一项或多项的方法，其特征在于所用溶剂是戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二氯甲烷、氯苯、三氯甲苯、四氢呋喃或者它们的混合物。

11、根据权利要求 1-5 中一项或多项的方法，其特征在于通式(I)至(VI)起始化合物的加入量关于氧化物表面上的活性 OH 基团而言为 0.01-100 倍过量，优选 0.1-50 倍过量，非常特别优选 0.5-10 倍过量。

12、根据权利要求 1-5 中一项或多项的方法，其特征在于反应在-20°C

至+150°C、优选 0°C 至+120°C 的温度下进行 30 分钟至 10 天、优选 1 小时至 2 天、非常优选 1 小时至 1 天的反应时间。

13、根据权利要求 1-5 中一项或多项的方法，其特征在于当反应完全时，通过过滤分离出所生成的产物(Ia)至(VIa)，任选地将其用选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二氯甲烷、氯苯、三氯甲苯和四氢呋喃或者它们的混合物的溶剂洗涤，并且随后干燥。

14、根据权利要求 1、3 和 5 中一项或多项的方法，其特征在于将通式(I)至(VI)化合物的溶液连续泵送通过整料，其中该整料温度设定为-20°C 至 +150°C，当反应完全时，将官能化的整料用选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯、二氯甲烷、氯苯、三氯甲苯和四氢呋喃或者它们的混合物的溶剂洗涤。

15、根据权利要求 14 的方法，其特征在于将通式(I)至(VI)化合物用泵连续循环，导致反复流经整料。

16、根据权利要求 1-4 中一项或多项的方法，其特征在于将无机氧化物混合并使之与通式(I)至(VI)化合物的溶液反应。

17、固定在无机氧化物载体上的通式(Ia)和(IIa)的 N,N-二取代咪唑鎓盐、通式(IIIa)和(IVa)的 N-杂环碳烯配体以及通式(Va)和(VIa)的含有 N-杂环碳烯配体的钌催化剂。

18、通式(Ia)和(IIa)化合物作为有机、有机金属和过渡金属-催化的合成用的固定反应介质、固定离子流体、固定配体或催化剂前体和固定催化剂的用途。

19、通式(IIIa)和(IVa)化合物作为原料以制备固定 N-杂环碳烯-金属配合物的用途。

20、通式(IIIa)和(IVa)化合物作为催化反应中的固定配体的用途，所述催化反应尤其是钌-催化的易位反应、钯-催化的 Heck 或 Suzuki 反应、铑-催化的氢化作用、呋喃合成、醛化作用、异构化作用或氢化硅烷化作用。

21、通式(Va)和(VIa)化合物作为有机和有机金属合成用固定催化剂的用途。

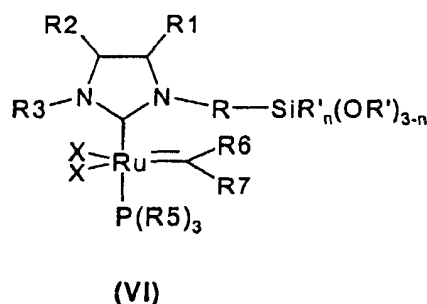
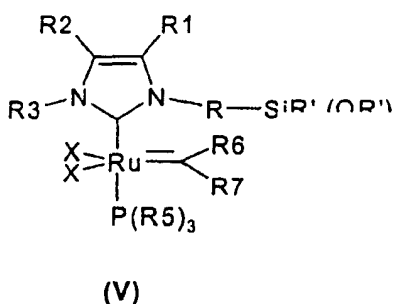
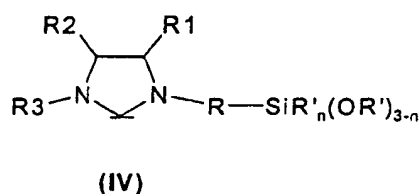
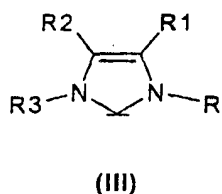
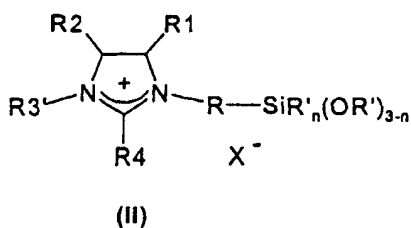
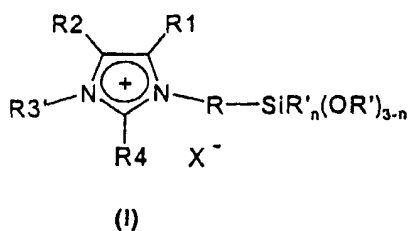
22、通式(Va)和(VIa)化合物作为 C-C 偶联反应、氢化作用、异构化作

用、甲硅烷基化作用和醛化作用用催化剂的用途。

23、通式(Va)和(VIa)化合物作为 C-C 偶联反应如烯烃易位和氢化反应用固定催化剂的用途，所述烯烃易位反应例如为交叉易位(CM)、闭环易位(RCM)、开环易位聚合(ROMP)、无环二烯易位聚合(ADMET)和烯-炔易位。

固定的咪唑类化合物和钌催化剂

本发明涉及一种制备固定在无机氧化物载体上的 N,N-二取代咪唑鎓盐、N-杂环碳烯配体和含有 N-杂环碳烯配体的钌催化剂(即, 通式(I)和(II)化合物、通式(III)和(IV)化合物以及通式(V)和(VI)化合物)的方法。

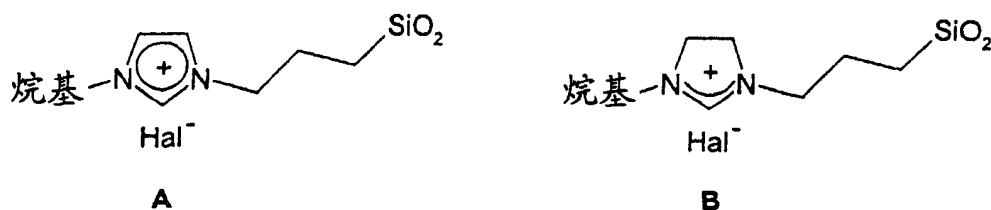


本发明进一步涉及固定的通式(I-IV)化合物在有机、有机金属或过渡金属-催化的合成中的用途以及通式(V)和(VI)化合物作为有机和有机金属合成用催化剂的用途, 特别是作为 C-C 偶联反应如烯烃易位中的催化剂的用途。

1、在先技术和发明目的

含有三烷氧基甲硅烷基的非空间需求性咪唑鎓盐和 4,5-二氢咪唑鎓盐的实例描述在 WO 01/32308 和 WO 02/098560 以及 J. Am. Chem. Soc.(美国化学会志)2002, 124, 12932; Topics in Catalysis(催化课题)2001, 14, 139; Journal of Catalysis(催化杂志)2000, 196, 86 和 J. Mol. Cat. A: Chem.(分子

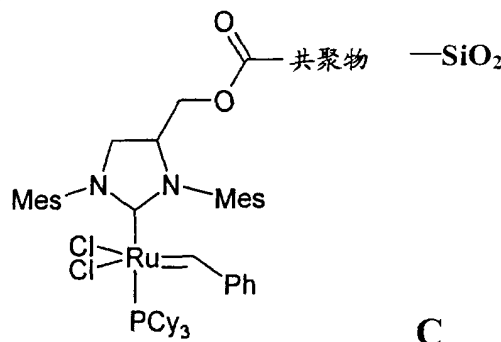
催化杂志 A 辑: 化学)2002, 184, 31 中。



这些化合物直接固定在无机氧化物上或者经由溶胶-凝胶法转化为经过相应表面改性的二氧化硅, 同时生成 A 和 B。不过, 这些化合物关于 A 和 B 的用途不适合用作配体前体, 例如用作固定的 NHC(N-杂环碳烯)配体的前体, 后者继而用作催化剂中的配体, 因为所得 NHC 配体不是热稳定的, 另外, 由于碳烯碳原子没有充分地经过空间筛选, 因此所得 NHC 配体也趋于二聚反应。通过向 A 和 B 中的氮原子上引入空间需求性烃基例如取代的芳族基团如苄基以及金刚烷基、环己基等代替烷基, 应当有可能克服这些缺点。固定在无机氧化物上的 N-杂环碳烯配体迄今是未知的。

含有 N-杂环碳烯配体的钌催化剂的实例例如描述在 WO 00/15339、WO 00/71554、WO 99/51344、EP 0721953 中以及例如 Chem. Eur. J.(欧洲化学杂志)2001, 7, 3236; J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 2674; Organic Letters(有机通讯)1999 1(6), 953 和 J. Organomet. Chem.(有机金属化学杂志)2000, 606, 49 中。不过, 所述化合物仅能用作均相催化剂。由于从反应产物中分离均相催化剂是昂贵且复杂的工艺, 在催化过程中采用固定在载体上的均相催化剂是重大的优点。这些固定催化剂借助过滤即可非常简单地从反应产物中分离出来。这一点受到极大关注, 特别是当催化剂非常昂贵时, 因而该催化剂可以再循环并重新用在下一催化过程中, 或者当催化过程的反应产物必须不被存在于配位化合物中的过渡金属所污染时。这特别适用于药用产品。Angew. Chem.(应用化学)2000, 112, 4062 描述了在有机载体如聚苯乙烯上固定含有 N-杂环配体的钌催化剂。不过, 有机载体材料与非常稳健的无机载体材料相比具有很多缺点, 例如依赖于所用介质的相当可观的溶胀或皱缩, 这可能以不可预见的方式降低催化剂活性。Buchmeiser 等人, Angew. Chem. 2000, 112, 4062; Designed Monomers and Polymers(设计单体与聚合物)2002, 5(2,3), 325 和 Adv. Synth. Catal.(高等合

成催化)2002, 344, 712 已经描述过在无机氧化物上固定这些催化剂。固定方法非常复杂, 借助有机共聚物从无机氧化物中分离催化剂, 也就是说它最终被固定在有机载体(C)上。

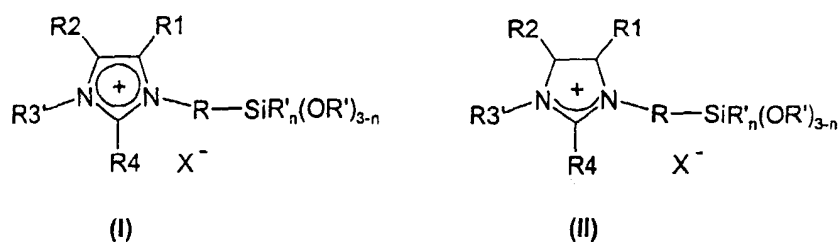


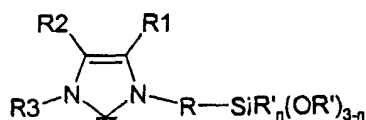
Hoveyda 等人, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4381 报道了在具有较小连接基团的氧化物材料上固定含有 N-杂环碳烯配体的钌催化剂。不过, 催化剂在这里是经由亚苄基配体固着的。不过, 在催化易位反应期间, 亚苄基配体与钌中心之间的键断裂, 导致催化剂脱离载体并转移至反应溶液。这导致载体上相当可观的催化剂损失(相当可观的催化剂沥滤), 结果使得重复利用和充分的转化变得不可能。

本发明的目的是在无机氧化物上固定可固定的空间需求性咪唑鎓盐和 4,5-二氢咪唑鎓盐、可固定的 N-杂环碳烯配体和含有 N-杂环碳烯配体的可固定的钌催化剂。与此同时, 应当可以以简单方式制备固定的咪唑鎓盐和 4,5-二氢咪唑鎓盐、固定的 N-杂环碳烯配体和固定的钌催化剂, 它们应当具有高热稳定性, 它们应当与无机载体共价键合, 并且在应用反应中在载体表面上足够大量可得。它们应当紧紧地固着在表面上, 并且不表现出沥滤。

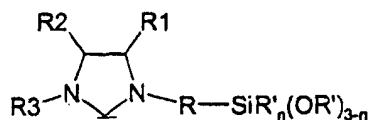
2、发明的描述

上述目的由一种在无机氧化物上固定如下通式(I-VI)化合物的方法并提供相应的新型载体-键合产物得以实现:

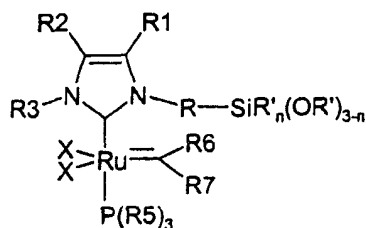




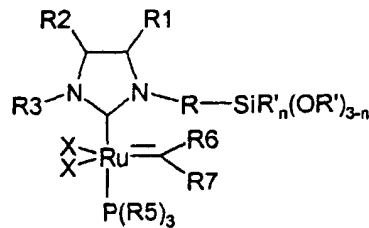
(III)



(IV)



(V)



(VI)

其中

R 是具有总计不超过 30 个碳原子的 A、Ar、A-Ar、A-Ar-A、Het、AHet 或 AHetA，其中

A 是直链、支链或饱和的 C_1 - C_{20} 烷基、具有总计 4-30 个碳原子的环烷基或者经由一个或两个烷基键合的环烷基，其中烷基和环烷基中的一个 CH_2 或 CH 基团可以被 N、NH、NA、O 和/或 S 代替，H 原子可以被 OA、 NA_2 和/或 PA_2 代替，

Ar 是具有总计不超过 20 个碳原子的单-或多-取代或者未取代的芳族烃基，其中取代基可以是 A、Hal、OA、 NA_2 、 PA_2 、COOA、COA、CN、CONHA、 NO_2 、=NH 或=O，

Het 是具有 1-4 个 N、O 和/或 S 原子的单环或二环、饱和或芳族杂环基团，它可以是未取代的或者被 Hal 和/或 A、OA、COOA、COA、CN、CONHA、 NA_2 、 PA_2 、 NO_2 、=NH 或=O 单-、二-或三-取代，其中

Hal 是 F、Cl、Br 或 I，

R' 独立于在分子中的位置为具有 1-12 个碳原子的 A 或 Ar，

R3 是具有 6-18 个碳原子的 A、Ar、AAr、AArA、Het、AHet 或 AHetA，

R3' 是具有总计 4-30 个碳原子的直链或支链的环烷基或者经由一个或两个烷基键合的环烷基、Ar、AAr、AArA、Het、AHet 或 AHetA，

R1 和 **R2** 彼此独立地是 H、Cl、Br 或者如对 R3 所定义，

R4 是 H、Cl、Br 或者直链、支链、饱和或者单-或多-不饱和的 C_1-C_7 烷基, 其中烷基中的一个或多个 H 可以被 Z 代替,

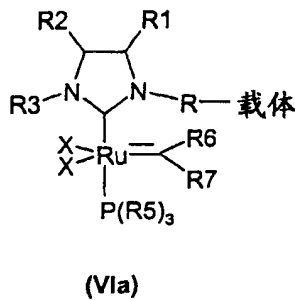
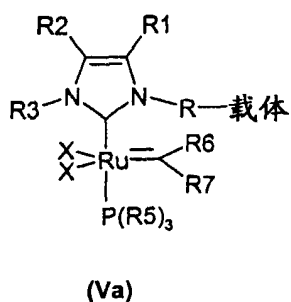
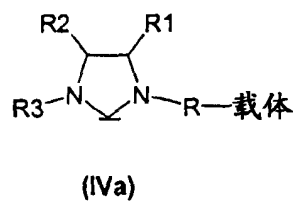
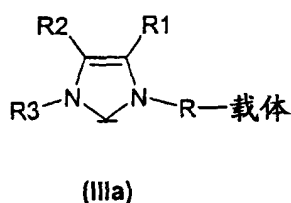
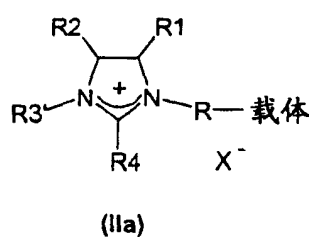
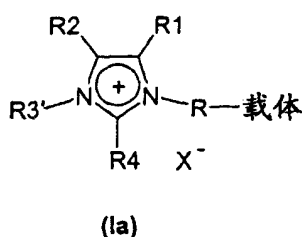
R5 是 A、Ar 或 AAr,

R6 和 **R7** 是 H、A 或 Ar, 其中 A 或 Ar 中的 H 原子可以被烯基或炔基代替,

X 是彼此相同或不同的阴离子配体, 以及

n 是 0、1 或 2,

生成通式(Ia-VIa)化合物



其中 R、R1、R2、R3、R3'、R4、R5、R6、R7 和 X 可以具有上述含义。

通式(I)至(VI)化合物通过使化合物(I)至(VI)与无机金属氧化物在无水、惰性、非质子有机溶剂中反应而固定。在反应中生成副产物醇 $R'OH$ 。借助过滤可以从溶剂和 $R'OH$ 中分离出产物(Ia)至(VIa), 并且必要的话可以用适合的溶剂洗涤进行提纯。固定化可以以分批方法或连续方法进行。

通式(Ia)和(IIa)化合物可以用作有机、有机金属和过渡金属-催化的合成用的固定反应介质、固定离子流体、固定配体或催化剂前体和固定催化

剂。通式(IIIa)和(IVa)化合物可以用作原料以制备固定的 N-杂环碳烯-金属配合物和用作催化反应中的固定配体。通式(Va)和(VIa)化合物可以用作有机和有机金属合成用固定催化剂。确切而言,它们可以用作 C-C 偶联反应、氢化作用和醛化作用用催化剂。

3、发明详述

通式(I)至(VI)化合物通过使化合物(I)至(VI)与无机金属氧化物在无水、惰性、非质子有机溶剂中反应而固定。各组分的加入顺序可以根据需要选择。可以将起始化合物预先溶解或悬浮在适合的溶剂中。

所用溶剂优选地是卤代或纯的烃和环状醚。在卤代烃中,优选使用二氯甲烷、氯苯或三氯甲苯,非常优选二氯甲烷。在纯的烃中,优选使用戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯或甲苯,非常优选庚烷和甲苯。在环状醚中,优选使用四氢呋喃。

所用保护气氛可以是氮气或氩气。

通式(I)至(VI)起始化合物的加入量关于氧化物表面上的活性 OH 基团而言为 0.01-100 倍过量,优选 0.1-50 倍过量,非常特别优选 0.5-10 倍过量

反应可以在-20°C 至+150°C、优选 0°C 至+120°C 的温度下进行。反应时间为 30 分钟至 10 天,优选 1 小时至 2 天,非常优选 1 小时至 1 天。

借助过滤即可以简单方式分离出所生成的产物(Ia)至(VIa),必要的话可以用上述溶剂洗涤提纯并随后干燥。

根据本发明的固定化可以以分批方法或连续方法进行。在连续方法中,将上述化合物(I)至(VI)的溶液泵送通过整体式或颗粒状材料,在此期间将相应材料升温至相应的反应温度。这里(I)至(VI)的溶液可以任选地循环并因此流经整体式或颗粒状材料多次。流动速率可以根据需要选择。随后将官能化载体用上述溶剂洗涤,并用于应用反应中。

为了以分批方式进行本发明方法,也可以将氧化物以细碎形式与通式(I)-(VI)化合物的溶液混合,并在保护气氛下和适合的反应温度下反应。为此,可以按任意所需顺序加入各反应剂。

反应是按分批方式还是按连续方式进行本身并不关键。所述反应可以按照简单的方式在这样的设备中进行,在该设备中所有与反应剂接触的部

件和装置对所用化学品都是惰性的，并且不表现出腐蚀或沥滤现象。关键因素在于所用设备可以是温控的，提供反应剂与反应产物的安全进料和排料，并且必要的话具有使反应溶液充分混合的装置。该设备此外还应当有利于在惰性气氛下工作和安全排出挥发性物质。因此，所述反应也可以在玻璃设备中进行，该设备配有搅拌器、进料器和任选的排料器，如果这种设备还可以提供惰性气体保护气氛，那么它还有回流冷凝器或带有排料器的冷凝冷却器。不过，所述反应也可以在工业设备中进行，该设备适当的话它不锈钢或其它适合的惰性材料制造，并且具有必需的装置供温度控制、原料与产物的进料和排料。所述反应通常以分批方式进行，尤其当反应缓慢发生时。如果需要制备相对大量的所需通式(Ia)至(VIa)产物并且如果所要反应的原料是反应性化合物，则可能合适的是在为连续操作而设计的相应设备中进行反应。

根据本发明的通式(Ia)和(IIa)化合物分别是固定的咪唑鎓盐和 4,5-二氢咪唑鎓盐。(Ia)包含固定的 1,3-二取代的咪唑鎓阳离子和单电荷阴离子，(IIa)包含固定的 1,3-二取代的 4,5-二氢咪唑鎓阳离子和单电荷阴离子。

根据本发明的通式(IIIa)和(IVa)化合物分别是固定的 1,3-二取代的亚咪唑-2-基和固定的 1,3-二取代的亚咪唑啉-2-基。(IIIa)包含 4,5-不饱和的二氮杂环，(IVa)包含饱和的二氮杂环。杂环的 2-位碳原子(在两个氮原子之间)是具有一对自由电子的二价碳烯碳原子。

根据本发明的通式(Va)和(VIa)化合物是固定的钌化合物，其中钌原子处于 2 价氧化态，其上键合有中性 N-杂环碳烯配体、中性膦配体、中性亚烷基配体和两个单电荷阴离子。N-杂环碳烯配体是从咪唑或 4,5-二氢咪唑母体结构衍生的 1,3-二取代的亚咪唑-2-基和 1,3-二取代的亚咪唑啉-2-基。在两种类型配体中，杂环基团两个氮原子之间的碳原子是碳烯碳原子，它借助自由电子对与钌原子配位键合。亚烷基配体也含有与钌中心键合的碳烯碳原子。

化合物(Ia)至(VIa)经由连接基 R 与载体表面键合，R 对应于这样的烃基 R，经由该烃基 R 通式(I)至(VI)化合物的 $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 基团与杂环氮原子键合。因此，连接基 R 具有与所述烃基相同的含义。

$\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 单元中的 R' 是烃基，其中 n 可以是 0、1 或 2，优选 0 或 1，非常优选 0。这种烃基 R' 可以独立于在分子中的位置具有不同的含义，可以是直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和、环状(A)、芳族(Ar)或烷基芳族(AAr 或 AArA)的，并且任选单-或多-取代。A 和 Ar 可以具有下文给出的所有含义。

R' 优选地是具有 1-12 个碳原子的直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和或者环状饱和、单-或多-不饱和的烷基。 R' 特别优选地是具有 1-7 个碳原子的直链或支链的饱和烷基，也就是烷基 A 的小组，下文对此有更详细的定义。

R' 因而可以优选地具有下列含义：甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，戊基，1-、2-或 3-甲基丁基($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$)，1,1-、1,2-或 2,2-二甲基丙基($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$)，1-乙基丙基($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$)，己基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$)，1-、2-、3-或 4-甲基戊基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$)，1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-或 3,3-二甲基丁基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$)，1-或 2-乙基丁基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$)，1-乙基-1-甲基丙基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$)，1-乙基-2-甲基丙基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$)，1,1,2-或 1,2,2-三甲基丙基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$)，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基或者十二烷基。

R' 非常特别优选地是 C_1 - C_4 烷基，其选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。

不过在 $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 中， R' 另外还可以是

链烯基 乙烯基，丙烯基，1,2-丙二烯基，丁烯基，丁二烯基，戊烯基，1,2-、1,4-或 1,3-戊二烯基，2,3-二甲基-2-丁烯基，己烯基，1,5-己二烯基，2-甲基-1,3-丁二烯基，2,3-二甲基-1,3-丁二烯基或者异戊烯基，
环烯基 环丙烯基，环丁烯基，环戊烯基，环戊二烯基或者甲基环戊二烯基，以及
炔基 乙炔基，1,2-丙炔基，2-丁炔基，1,3-丁二炔基，戊炔基或者己炔基。

$\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 基团中的烷氧基的数量越大并因此 n 越小，在固定之后金属氧化物与通式(I)和(II)化合物之间的共价键的数量就可能越大。

$\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 基团经由烃基 R 与杂环基的氮原子键合。

烃基 R 优选地是具有 1-30 个碳原子的基团。这种烃基可以是直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和、环状(A)或芳族(Ar)、杂环或杂芳族(Het)的, 并且任选单-或多-取代。

烃基 R 可以是 A、Ar、A-Ar、A-Ar-A、Het、A-Het 或 A-Het 基团, 其中 A、Ar 和 Het 基团中的每一种可以具有下文给出的含义。R 优选是具有不超过 20 个碳原子的 A、Ar、A-Ar 或 A-Ar-A。

A 是直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和或环状烷基 A, 其具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29 或 30 个碳原子, 优选地具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 个碳原子。

A 优选地是直链或支链的饱和 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 烷基或者具有 3-10 个碳原子的环烷基或者经由一个或两个烷基键合的 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 环烷基。

亚烷基具有对 A 所述相同的含义, 其条件是从该烷基到最接近的键合邻居存在另外的键。

A 例如是亚烷基, 其选自亚甲基($-\text{CH}_2-$), 亚乙基($-\text{C}_2\text{H}_4-$), 亚丙基($-\text{C}_3\text{H}_6-$), 亚异丙基($-\text{C}_3\text{H}_6-$), 亚丁基($-\text{C}_4\text{H}_8-$), 亚异丁基($-\text{C}_4\text{H}_8-$), 亚仲丁基($-\text{C}_4\text{H}_8-$)和亚叔丁基($-\text{C}_4\text{H}_8-$), 此外还有亚戊基($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), 1-、2-或 3-甲基亚丁基($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), 1,1-、1,2-或 2,2-二甲基亚丙基($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), 1-乙基亚丙基($-\text{C}_5\text{H}_{10}-$), 亚己基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1-、2-、3-或 4-甲基亚戊基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-或 3,3-二甲基亚丁基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1-或 2-乙基亚丁基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1-乙基-1-甲基亚丙基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1-乙基-2-甲基亚丙基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 1,1,2-或 1,2,2-三甲基亚丙基($-\text{C}_6\text{H}_{12}-$), 亚庚基, 亚辛基, 亚壬基, 亚癸基, 亚十一烷基或者亚十二烷基。

A 也可以是具有 3-30 个碳原子的亚环烷基, 优选 $\text{C}_3\text{-C}_9$ 亚环烷基。这里环烷基可以是饱和或不饱和的, 并且任选地经由分子中的一个或两个烷基与咪唑氮和 $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 基团键合。一个或多个 H 原子也可以被亚环烷基中的其它取代基代替。环烷基优选地是环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 甲基环戊基, 环庚基, 甲基环己基, 环辛基, 3-蒎基或樟脑-10-基(二

环萘), 十氢化萘或者二环庚烷, 其中这些基团可以经由分子中的一个或两个烷基与咪唑氮和 $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 基团键合。在这种情况下, 环烷基优选地是 1,2-环丙基, 1,2-或 1,3-环丁基, 1,2-或 1,3-环戊基或者 1,2-、1,3-或 1,4-环己基, 此外还有 1,2-、1,3-或 1,4-环庚基。不过, 所述基团也可以以取代或未取代的方式与第二咪唑氮键合, 如同 R3。

A 也可以是具有 2-20 个碳原子的不饱和烯基或炔基, 它们可以与咪唑氮或咪唑碳和 $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 基团键合。

烯基可以是直链、支链或环状 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 烯基, 优选直链、支链或环状 $\text{C}_2\text{-C}_9$ 烯基, 特别优选直链或支链 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烯基, 后者选自乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基和己烯基。

环烯基可以是直链或支链 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烯基, 优选 $\text{C}_3\text{-C}_9$ 环烯基, 特别优选 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 环烯基, 后者选自环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、环戊二烯基和甲基环戊二烯基。

炔基可以是直链或支链 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 炔基, 优选直链或支链 $\text{C}_2\text{-C}_9$ 炔基, 特别优选直链或支链 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 炔基, 后者选自乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基和己炔基。

如果链烯基、环烯基或炔基是烃基 R 的一部分, 它当然具有相同的含义, 其条件是从该烯基或者从该炔基到分子中最接近的键合邻居存在另外的键。

Ar 是具有 6-30 个碳原子的单-或多-环芳族烃基, 它可以是单-或多-取代的或未取代的。

Ar 优选地是单-或多-取代的苯基或萘基, 其中取代基可以具有 A 的含义, Ar 具有总计不超过 20 个碳原子。

芳基可以优选地是 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基, 优选苯基或萘基。烷基芳基可以是 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 烷基芳基, 优选甲苯基或苄基。

Ar 优选地是取代或未取代的苯基、萘基、蒽基或菲基, 它们各自可以被下列取代基单-、二-或三-取代: A、OA、CO-AOH、COOH、COOA、氟、氯、溴、碘、羟基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、硝基、氰基、甲酰基、乙酰基、丙酰基、三氟甲基、氨基、甲氨基、

乙氨基、二甲氨基、二乙氨基、苄氧基、磺酰氨基、甲硫基、甲亚磺酰基、甲磺酰基、甲磺酰氨基、乙磺酰氨基、丙磺酰氨基、丁磺酰氨基、二甲磺酰氨基、苯磺酰氨基、羧基、甲氧羰基、乙氧羰基或氨基羰基，其中如果 Ar 被 A 取代和/或与 A 键合，它具有不超过 20 个碳原子。

Ar 优选地是未取代或者单-或多-取代的苯基，具体优选苯基，邻-、间-或对-甲苯基，邻-、间-或对-乙基苯基，邻-、间-或对-丙基苯基，邻-、间-或对-异丙基苯基，邻-、间-或对-叔丁基苯基，邻-、间-或对-氟基苯基，邻-、间-或对-甲氧基苯基，邻-、间-或对-乙氧基苯基，邻-、间-或对-氟苯基，邻-、间-或对-溴苯基，邻-、间-或对-氯苯基，邻-、间-或对-甲硫基苯基，邻-、间-或对-甲亚磺酰基苯基，邻-、间-或对-甲磺酰基苯基，邻-、间-或对-氨基苯基，邻-、间-或对-甲氨基苯基，邻-、间-或对-二甲氨基苯基，邻-、间-或对-硝基苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二氟苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二氯苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二溴苯基，2-氯-3-甲基-、2-氯-4-甲基-、2-氯-5-甲基-、2-氯-6-甲基-、2-甲基-3-氯-、2-甲基-4-氯-、2-甲基-5-氯-、2-甲基-6-氯-、3-氯-4-甲基-、3-氯-5-甲基-或 3-甲基-4-氯苯基，2-溴-3-甲基-、2-溴-4-甲基-、2-溴-5-甲基-、2-溴-6-甲基-、2-甲基-3-溴-、2-甲基-4-溴-、2-甲基-5-溴-、2-甲基-6-溴-、3-溴-4-甲基-、3-溴-5-甲基-或 3-甲基-4-溴苯基，2,4-或 2,5-二硝基苯基，2,5-或 3,4-二甲氧基苯基，2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,6-或 3,4,5-三氯苯基，2,4,6-三叔丁基苯基，2,5-二甲基苯基，4-碘苯基，4-氟-3-氯苯基，4-氟-3,5-二甲基苯基，2-氟-4-溴苯基，2,5-二氟-4-溴苯基，2,4-二氯-5-甲基苯基，3-溴-6-甲氧基苯基，3-氯-6-甲氧基苯基，2-甲氧基-5-甲基苯基，2,4,6-三异丙基苯基，1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基，1,4-苯并二噁烷-6-基，苯并噻二唑-5-基或苯并噻二唑-5-基或者萘基。

亚芳基具有对 Ar 所述相同的含义，其条件是从芳族体系到最接近的键合邻居存在另外的键。

具体而言，被称为 Het 的基团可以具有下列含义：

Het 是具有 1-4 个 N、O 和/或 S 原子的单-或二-环饱和、不饱和或芳族杂环基团，它可以是未取代的或者被 Hal 和/或 A、OA、CO-AOH、COOH、

COOA、COA、OH、CN、CONHA、NO₂、=NH 或=O 单-、二-或三-取代, 其中 Hal 是 F、Cl、Br 或 I。

Het 优选地是苯并吡喃-2-酮基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、嘧啶基、哌啶基、1-甲基哌啶基、吲哚基、噻吩基、呋喃基、咪唑基、吡唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、三唑基、噻吩基、四唑基、噁二唑基、噻二唑基、噻喃基、哒嗪基、吡嗪基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、2,1,3-苯并噻二唑基、苯并咪唑基、苯并吡唑基、苯并噁唑基、苯并异噁唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并-2,1,3-噁二唑基、喹啉基、异喹啉基或噌啉基, 它们各自是未取代的或者被 Hal 和/或 A 单-或二-取代, 其中取代基可以是 A、OA、CO-AOH、COOH、COOA、氟、氯、溴或碘。

Het 特别优选地是 2-或 3-呋喃基, 2-或 3-噻吩基, 1-、2-或 3-吡咯基, 1-、2-、4-或 5-咪唑基, 1-、3-、4-或 5-吡唑基, 2-、4-或 5-噁唑基, 3-、4-或 5-异噁唑基, 2-、4-或 5-噻唑基, 3-、4-或 5-异噻唑基, 2-、3-或 4-吡啶基, 1-甲基哌啶-4-基或哌啶-4-基或者 2-、4-、5-或 6-嘧啶基, 此外优选 1,2,3-三唑-1-、-4-或-5-基, 1,2,4-三唑-1-、-3-或-5-基, 1-或 5-四唑基, 1,2,3-噁二唑-4-或-5-基, 1,2,4-噁二唑-3-或-5-基, 1,3,4-噻二唑-2-或-5-基, 1,2,4-噻二唑-3-或-5-基, 1,2,3-噻二唑-4-或-5-基, 2-、3-、4-、5-或 6-2H-噻喃基, 2-、3-或 4-4H-噻喃基, 3-或 4-哒嗪基, 吡嗪基, 2-、3-、4-、5-、6-或 7-苯并呋喃基, 2-、3-、4-、5-、6-或 7-苯并噻吩基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-或 7-吲哚基, 1-、2-、4-或 5-苯并咪唑基, 1-、3-、4-、5-、6-或 7-苯并吡唑基, 2-、4-、5-、6-或 7-苯并噁唑基, 3-、4-、5-、6-或 7-苯并异噁唑基, 2-、4-、5-、6-或 7-苯并噻唑基, 2-、4-、5-、6-或 7-苯并异噻唑基, 4-、5-、6-或 7-苯并-2,1,3-噁二唑基, 2-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-喹啉基, 1-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-异喹啉基, 3-、4-、5-、6-、7-或 8-噌啉基, 2-、4-、5-、6-、7-或 8-噻唑啉基, 4-或 5-异吲哚基, 5-或 6-喹喔啉基, 2-、3-、5-、6-、7-或 8-2H-苯并[1,4]噁嗪基, 此外优选 1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基, 1,4-苯并二噁烷-6-基, 2,1,3-苯并噻二唑-4-或-5-基, 2,1,3-苯并噁二唑-5-基或者苯并吡喃基。

杂环基团也可以是部分或完全氢化的, 并且具有下列含义:

Het 是 2,3-二氢-2-、-3-、-4-或-5-呋喃基, 2,5-二氢-2-、-3-、-4-或-5-呋喃基, 四氢-2-或-3-呋喃基, 1,3-二氧杂环戊烷-4-基, 四氢-2-或-3-噻吩基, 2,3-二氢-1-、-2-、-3-、-4-或-5-吡咯基, 2,5-二氢-1-、-2-、-3-、-4-或-5-吡咯基, 1-、2-或3-吡咯烷基, 四氢-1-、-2-或-4-咪唑基, 2,3-二氢-1-、-2-、-3-、-4-或-5-吡唑基, 四氢-1-、-3-或-4-吡唑基, 1,4-二氢-1-、-2-、-3-或-4-吡啶基, 1,2,3,4-四氢-1-、-2-、-3-、-4-、-5-或-6-吡啶基, 1-、2-、3-或4-哌啶基, 2-、3-或4-吗啉基, 四氢-2-、-3-或-4-吡喃基, 1,4-二噁烷基, 1,3-二噁烷-2-、-4-或-5-基, 六氢-1-、-3-或-4-哒嗪基, 六氢-1-、-2-、-4-或-5-嘧啶基, 1-、2-或3-哌嗪基, 1,2,3,4-四氢-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7-或-8-喹啉基, 1,2,3,4-四氢-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7-或-8-异喹啉基或者 2-、3-、5-、6-、7-或8-3,4-二氢-2H-苯并[1,4]噁嗪基, 此外优选 2,3-亚甲二氧基苯基, 3,4-亚甲二氧基苯基, 2,3-亚乙二氧基苯基, 3,4-亚乙二氧基苯基, 3,4-(二氟亚甲二氧基)苯基, 2,3-二氢苯并呋喃-5-或-6-基, 2,3-(2-氧代亚甲二氧基)苯基或者 3,4-二氢-2H-1,5-苯并二氧杂革-6-或-7-基, 此外优选 2,3-二氢苯并呋喃基或者 2,3-二氢-2-氧代呋喃基。

亚杂环烷基或亚杂环芳基具有与对 Het 所述相同的含义, 其条件是从杂环体系到最接近的键合邻居存在另外的键。

亚杂环烷基优选地是 1,2-、2,3-或 1,3-吡咯烷基, 1,2-、2,4-、4,5-或 1,5-咪唑烷基, 1,2-、2,3-或 1,3-吡唑烷基, 2,3-、3,4-、4,5-或 2,5-噁唑烷基, 1,2-、2,3-、3,4-或 1,4-异噁唑烷基, 2,3-、3,4-、4,5-或 2,5-噻唑烷基, 2,3-、3,4-、4,5-或 2,5-异噻唑烷基, 1,2-、2,3-、3,4-或 1,4-哌啶基或者 1,4-或 1,2-哌嗪基, 此外优选 1,2,3-四氢三唑-1,2-或-1,4-基, 1,2,4-四氢三唑-1,2-或-3,5-基, 1,2-或 2,5-四氢四唑基, 1,2,3-四氢噁二唑-2,3-、-3,4-、-4,5-或-1,5-基, 1,2,4-四氢噁二唑-2,3-、-3,4-或-4,5-基, 1,3,4-四氢噻二唑-2,3-、-3,4-、-4,5-或-1,5-基, 1,2,4-四氢噻二唑-2,3-、-3,4-、-4,5-或-1,5-基, 1,2,3-噻二唑-2,3-、-3,4-、-4,5-或-1,5-基, 2,3-或 3,4-吗啉基或者 2,3-、3,4-或 2,4-硫代吗啉基。

烃基 R 非常特别优选地是具有不超过 20 个碳原子的基团, 并且具有选自下列化合物基团的含义, 包括 C₁-C₁₂ 亚烷基、C₃-C₁₀ 亚环烷基或 C₄-C₂₀ 亚环烷基、C₆-C₁₄ 亚芳基或者 C₇-C₂₀ 烷基亚芳基, 后者经由一个或两个烷

基键合。其中特别优选 C_1 - C_4 亚烷基链，其选自亚甲基、亚乙基、亚丙基和亚丁基； C_6 - C_8 亚芳基链，其选自 $-C_6H_4-$ 和 $-C_6H_2Me_2-$ ；或者 C_7 - C_9 烷基芳基链，其选自 $-CH_2C_6H_4-$ 、 $-CH_2C_6H_2Me_2-$ 、 $-CH_2C_6H_4CH_2-$ 和 $-CH_2C_6H_2Me_2CH_2-$ 。

R3 是这样一种烃基，它可以具有 A、Ar、AAr、AArA、Het、AHet 或 AHetA 的所有含义，其中 H 原子可以被官能团 Z 代替。这种烃基可以是直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和、环状(A)或芳族(Ar)、杂环或杂芳族(Het)的，并且任选单-或多-取代。烃基 R3 尤其是这样一种基团，它对通式(I)和(II)化合物的碳烯官能表现出稳定化作用。R3 中的 H 原子可以被如下所定义的官能团 Z 代替。

R3 优选地是脂族、芳族或杂芳族烃基，更准确为如上所述的脂族基团 A、选自上文所列举基团的芳族烃基 Ar 或如上所定义的杂环取代基 Het。R3 非常优选地是具有 1-18 个碳原子的脂族(即直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和的)、环脂族或芳族烃基。从这组化合物中，基团苯基、甲苯基、2,6-二甲基苯基、茚基、2,6-二异丙基苯基、2,4,6-三异丙基苯基或环己基已经证实是特别适合的，导致所制备的化合物具有特别有利的性能。

R1 和 R2 彼此独立地可以是 H 或者可以具有所有如上所示 Hal、A、Ar 和 AAr 的含义，其中 A 和 Ar 中的 H 原子可以被官能团 Z 代替，Hal 可以是 F、Cl、Br 或 I。R1 和 R2 特别优选地具有 R3 的含义，或者是 H、Cl 或 Br。R1 和 R2 特别优选地彼此独立地是 H、Cl、Br，直链、支链、饱和或者单-或多-不饱和的 C_1 - C_7 烷基，其中该烷基中的一个或多个 H 可以被 Z 代替。

正如已经描述的，所有烃基 R、R1、R2 和 R3、特别是 R3 中的 H 原子可以被官能团 Z 代替，并且携带 N、P、O 或 S 原子。它们可以是具有一个或多个醇、醛、羧基、胺、酰胺、酰亚胺、磷、醚或硫醚官能团的基团，也就是说它们尤其可以是具有下列含义的基团：OA、NHA、NAA'、PAA'、CN、NO₂、SA、SOA、SO₂A 或 SO₂Ar，其中 A、A' 和 A'' 彼此独立地可以具有根据所给定义的 A 的含义。它们可以是具有一个或多个醇

(OA)、醛、羧基、胺、酰胺、酰亚胺、膦、醚或硫醚官能团的基团。一组 Z 优选地具有 OA、NHA、NAA' 或 PAA' 的含义。

R1 和 R2 因此例如也可以是 SO₃H、F、Cl 或者羟基、链烷酰基或环烷酰基。R1、R2 和 R3 可以是甲氧基、乙氧基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一烷酰基、十二烷酰基、十三烷酰基、十四烷酰基、十五烷酰基、十六烷酰基、十七烷酰基或十八烷酰基。

R1、R2 和 R3 也可以是酰基。R1、R2 和 R3 可以优选地是具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子的酰基，例如可以是甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、三氟乙酰基、苯甲酰基或萘甲酰基。R1、R2 和 R3 此外可以是氨基、甲氨基、二甲氨基、甲硫基、甲亚磺酰基、甲磺酰基或苯磺酰基。

另外，烷基、亚烷基、环烷基、亚环烷基、链烷酰基和环烷酰基中的基团 R1、R2 和 R3 中的一个、两个或三个亚甲基各自可以被 N、O 和/或 S 代替。

R1、R2 和 R3 中的烃基因而可以具有 A、Ar 或 AAr 的含义，可以是如上所定义的烷基、烯基、芳基、烷基芳基或炔基，其中一个或多个 H 原子可以被上述官能团 Z 代替。

R3' 是环状烃基，与在先技术相比它对通式(I)和(II)化合物表现出稳定化作用。R3' 中的 H 原子可以被官能团 Z 代替。R3' 优选地是如上所述的环状脂族烃基 A、选自上文所列举基团的芳族烃基 Ar 或者如上所定义的杂环取代基 Het。R3' 非常优选地是具有 6-18 个碳原子的环状脂族或芳族烃基。从这组化合物中，基团苄基、三异丙基苯基和环己基已经证实是特别适合的，导致所制备的化合物具有特别有利的性能。

在基团 R3' 和 R4 中，官能团 Z 可以代替 H 原子。这些官能团 Z 可以携带 Si、N、P、O 或 S 原子，并且尤其可以是具有 OA、NHA、NAA'、PAA'、CN、NO₂、SA、SOA、SO₂A 或 SO₂Ar 含义的基团，其中 A、A' 和 A'' 彼此独立地可以具有根据所给定义的 A 的含义。它们可以是具有一个或多个醇(OA)、醛、羧基、胺、酰胺、酰亚胺、膦、醚或硫醚官能团的

基团。一组 Z 优选地具有 OA、NHA、NAA'或 PAA'的含义。

R4 因此例如也可以是 SO₃H、F、Cl、羟基、链烷酰基或环烷酰基。它们可以是甲氧基、乙氧基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一烷酰基、十二烷酰基、十三烷酰基、十四烷酰基、十五烷酰基、十六烷酰基、十七烷酰基或十八烷酰基。

R4 也可以是酰基。R4 可以优选地是具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子的酰基，例如可以是甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、三氟乙酰基、苯甲酰基或萘甲酰基。R1、R2 和 R4 此外可以是氨基、甲氨基、二甲氨基、甲硫基、甲亚磺酰基、甲磺酰基或苯磺酰基。

基团 R3'和 R4 中的烷基、亚烷基、环烷基、亚环烷基、链烷酰基和环烷酰基中的一个、两个或三个亚甲基也可以各自被 N、O 和/或 S 代替。

R4 中的烃基因而可以具有 A、Ar 或 AAr 的含义，因而可以是如上所定义的烷基、烯基、芳基、烷基芳基或炔基，其中一个或多个 H 原子可以被上述官能团 Z 代替。

R4 可以是 H 或者可以具有如上所示 Hal、A、Ar 和 AAr 的所有含义，其中 A 和 Ar 中的 H 原子可以被官能团 Z 代替，Hal 可以是 F、Cl、Br 或 I。R4 中的 Hal 优选地是 Cl 或 Br。R4 特别优选地彼此独立地是 H、Cl、Br 或者直链、支链、饱和、单-或多-不饱和的 C₁-C₇ 烷基，其中烷基中的一个或多个 H 可以被 Z 代替。

R5 可以彼此独立地是如上所定义的 A、Ar 或 AAr，特别可以是具有至多 10 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。R5 优选地是 C₁-C₆ 烷基、C₅-C₈ 环烷基或 C₆-C₁₀ 芳基，并且可以优选地具有下列含义：甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，戊基，1-、2-或 3-甲基丁基(-C₅H₁₀-)，1,1-、1,2-或 2,2-二甲基丙基(-C₅H₁₀-)，1-乙基丙基(-C₅H₁₀-)，己基(-C₆H₁₂-)，1-、2-、3-或 4-甲基戊基(-C₆H₁₂-)，1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-或 3,3-二甲基丁基(-C₆H₁₂-)，1-或 2-乙基丁基(-C₆H₁₂-)，1-乙基-1-甲基丙基(-C₆H₁₂-)，1-乙基-2-甲基丙基(-C₆H₁₂-)，1,1,2-或 1,2,2-三甲基丙基(-C₆H₁₂-)，环戊基，环己基，甲基环戊基，环庚基，甲基环己基，环辛基，苯基，邻-、间-或对-甲苯基，邻-、间-或对-乙基苯基，邻-、间-或对-丙基苯基，邻-、间-或

对-异丙基苯基, 邻-、间-或对-叔丁基苯基或者萘基。R5 非常优选地是环己基、环戊基、异丙基或苯基。

R6 和 R7 彼此独立地可以是 H、A 或 Ar, 其中 A 或 Ar 中的 H 原子可以被具有不超过 30 个碳原子的烯基或炔基代替。R6 和 R7 因此可以彼此独立地是 H, 具有至多 30 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、烯基或炔基。R6 和 R7 优选地是 H、C₁-C₁₀ 烷基、C₆-C₁₀ 芳基、C₂-C₁₀ 烯基或 C₂-C₈ 炔基。R6 和 R7 因而可以优选地具有下列含义: 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 戊基, 1-、2-或 3-甲基丁基(-C₅H₁₀-), 1,1-、1,2-或 2,2-二甲基丙基(-C₅H₁₀-), 1-乙基丙基(-C₅H₁₀-), 己基(-C₆H₁₂-), 1-、2-、3-或 4-甲基戊基(-C₆H₁₂-), 1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-或 3,3-二甲基丁基(-C₆H₁₂-), 1-或 2-乙基丁基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-1-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-2-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1,1,2-或 1,2,2-三甲基丙基(-C₆H₁₂-), 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 环丙烯基, 环丁烯基, 环戊烯基, 环己烯基, 环戊二烯基和甲基环戊二烯基, 苯基, 邻-、间-或对-甲苯基, 邻-、间-或对-乙基苯基, 邻-、间-或对-丙基苯基, 邻-、间-或对-异丙基苯基, 邻-、间-或对-叔丁基苯基, 萘基, 乙烯基, 丙烯基, 丁烯基, 戊烯基或己烯基, 乙炔基, 丙炔基, 丁炔基, 戊炔基或己炔基。R6 和 R7 非常优选地是 H、甲基、苯基或者 C₂-C₈ 烯基, 例如乙烯基、-C=CMe₂ 或 -C=CPh₂。

X 在每种情况下是一价阴离子, 起到平衡电荷的作用。它在通式(V)和(VI)或者(Va)和(VIa)化合物中作为配体与带两个正电荷的钕中心原子键合。依赖于阴离子 X 的电负性, 该键可以是由阴离子的自由电子对形成的配位键, 或者是离子键。

存在于通式(I)和(II)或者(V)和(VI)化合物中的阴离子 X 可以彼此独立地是卤离子(Hal), 其选自 Br⁻, Cl⁻, I⁻和 F⁻, 拟卤离子, 例如氰酸根(CN⁻)和硫氰酸根(SCN⁻), 醇盐阴离子, 芳基氧化物, 烷基, 芳基, 羧基等等。X 优选地是卤离子, 非常优选 Cl 或 Br 离子。

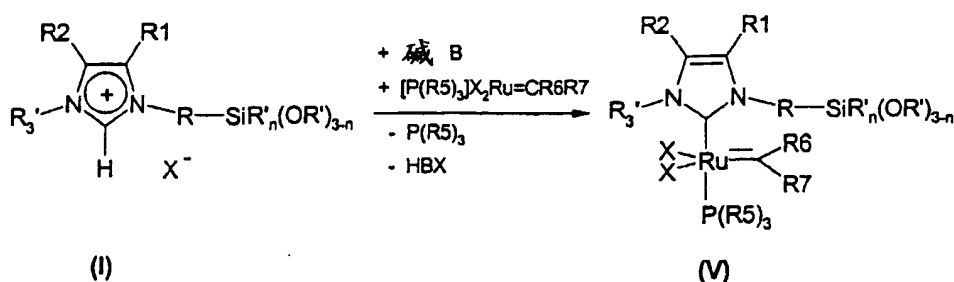
通式(V)和(VI)化合物基本上可以借助两种不同的方法制备, 下文称之为方法 A 和方法 B。

通式(V)和(VI)化合物的制备可以借助方法 A进行, 该方法在无水、惰

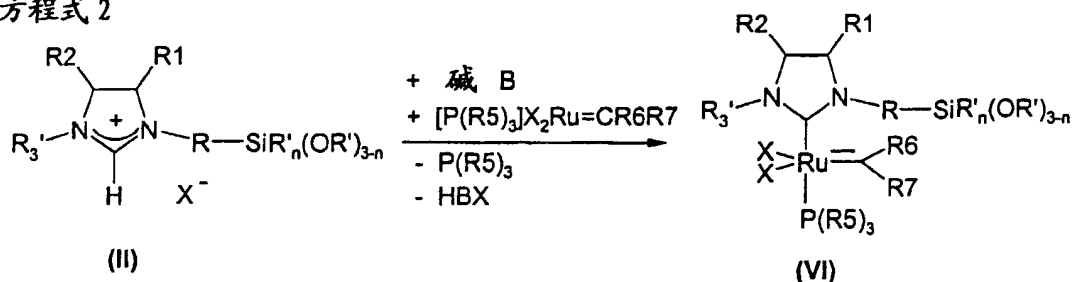
性、非质子有机溶剂中在保护气氛下分别使通式(I)和(II)化合物分别按照反应方程式 1 和 2 与能够分别使 (V) 和 (VI) 脱质子的碱和 $[P(R5)_3]_2X_2Ru=CR6R7$ 反应, 所述碱例如为金属醇盐 MOR、金属氢化物 MH、金属氨基化物 MNH_2 或氨。分离出副产物后, 可以得到通式(V)和(VI)化合物。

方法 A

方程式 1



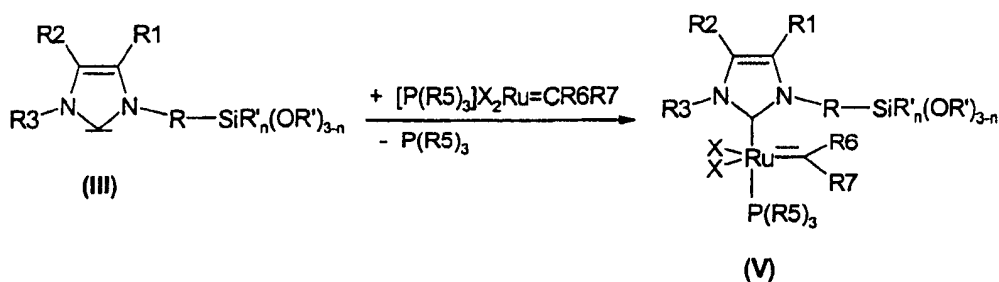
方程式 2



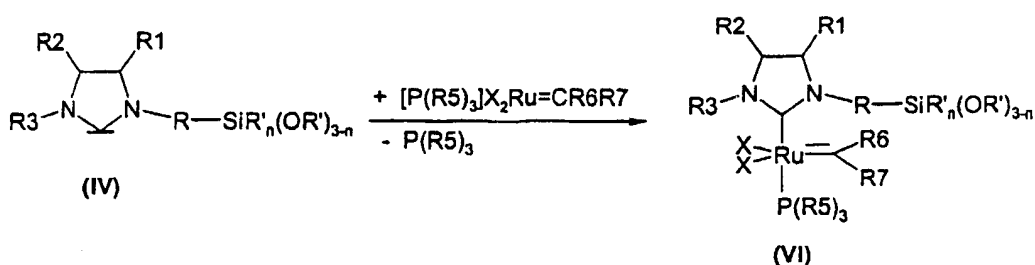
通式(V)和(VI)化合物的制备也可以借助方法 B 进行, 该方法在无水、惰性、非质子有机溶剂中分别使通式(III)和(IV)化合物分别类似于反应方程式 3 和 4 与 $[P(R5)_3]_2X_2Ru=CR6R7$ 反应来进行。分离出副产物后, 可以得到通式(I)和(II)化合物。

方法 B

方程式 3

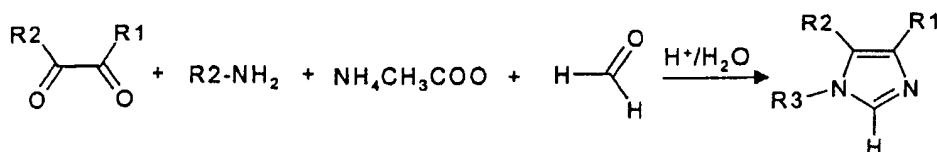


方程式 4

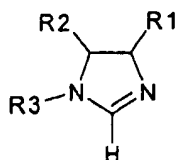


在方法 B 的情况下，反应也是在保护气氛下进行的。这里，氮气和氩气也是优选的保护气体。为了进行反应，可以将原料溶解或悬浮在无水性、非质子有机溶剂中。

作为制备通式(I)、(III)和(V)化合物的原料所需的取代咪唑的咪唑母体结构可以以类似于专利说明书 US-A-6,177,575 所述合成方法根据下列通用反应方程式制备：

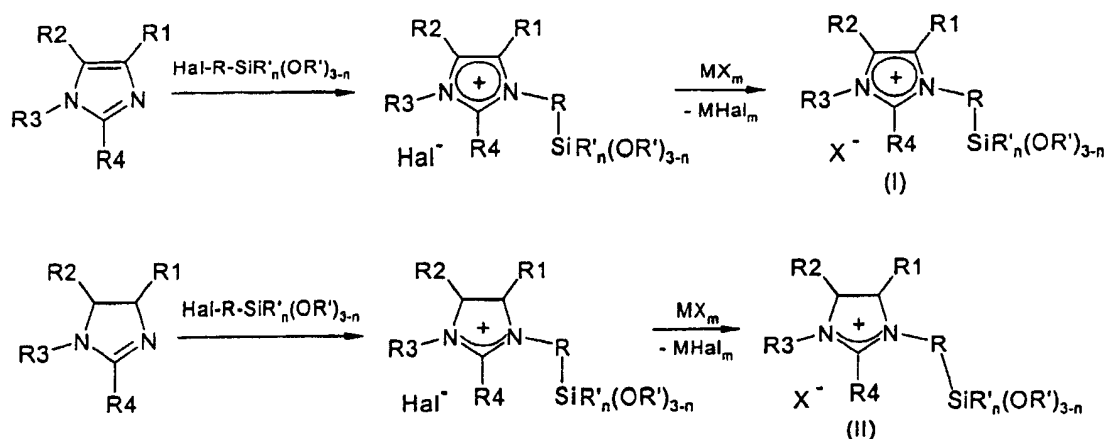


通式(II)、(IV)和(VI)化合物的母体结构(取代的 4,5-二氢咪唑)可以借助 Tetrahedron Lett.(四面体快报)1980, 21, 885、Chem. Ber.(化学学报)1965, 98, 1342 和 DE-A-11 89 998 所述方法合成。



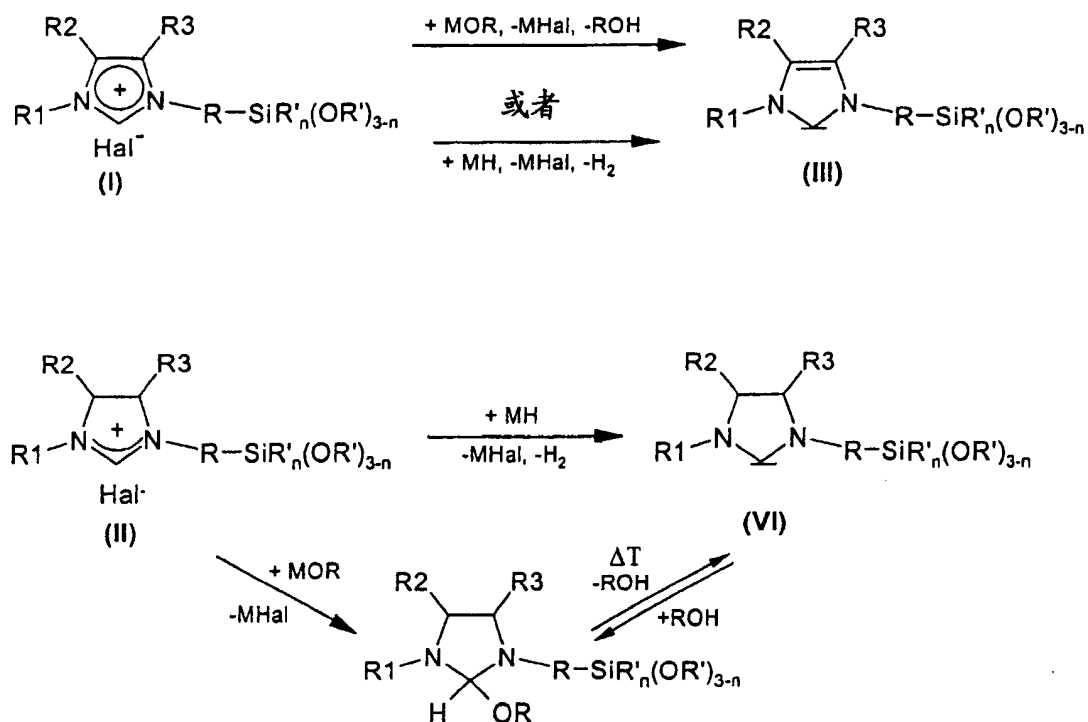
在咪唑环第二氮原子上被甲硅烷基取代的通式(I)与(II)化合物的制备可以以简单的方式通过在保护气氛下使 R3-取代的咪唑或取代的 4,5-二氢咪唑与含有氯、溴或碘的烷氧基硅烷 Hal-R-SiR'_n(OR')_{3-n} 反应且无需加入

另外的溶剂来进行。不过,所述反应也可以在惰性、非质子有机溶剂中进行。



依赖于所用通式咪唑的反应性,反应在短时间内发生或者需要数天,同时维持反应温度。反应温度在 20°C 至 $+200^\circ\text{C}$ 、优选 20°C 至 100°C 、非常优选 60°C 至 100°C 的范围内。在反应完成后,所生成的产物(I)和(II)可以借助已知方法分离为稳定的纯物质形式,并进一步借助方法 A 转化为通式(V)和(VI)化合物或者固定在载体上。

通式(III)和(IV)化合物通过在水、惰性、非质子有机溶剂中在保护气氛下使烷氧基甲硅烷基-官能化的咪唑鎓盐(I)或烷氧基甲硅烷基-官能化的4,5-二氢咪唑鎓盐(II)与适合的碱反应来制备。



需要的话,上述反应可以在制备咪唑鎓盐(I)或 4,5-二氢咪唑鎓盐(II)之后直接进行,无需在先提纯。适合于这种反应的碱是通式 MOR 的金属醇盐或者选自金属氢化物 MH、金属氨基化物 MNH₂ 和氨的碱,其中溶剂是无水、惰性、非质子有机溶剂。优选使用 NH₃/NaH 或金属氢化物或金属醇盐作为碱。叔丁醇钾(KO^tBu)和氢化钾(KH)已经证实非常特别适合于各种反应。

关于反应,可以将所有反应剂一起引入到反应容器中。各组分的加入顺序可以根据需要选择。可以将通式(I)和(II)起始化合物预先溶解或悬浮在适合的溶剂中,例如醚中。所用保护气氛可以是氮气或氩气。所述反应可以在-78°C 至+100°C、优选-40°C 至+60°C 的温度下进行1分钟至6小时的反应时间。所生成的通式(III)和(IV)产物可以合适的话在除去固体副产物和挥发性成分之后以简单方式借助萃取和结晶分离为纯的形式,或者借助方法 B 直接转化为通式(V)或(VI)化合物,或者固定在无机氧化物载体上。

可以使用的载体是在表面上含有活性 OH 基团并因而能够与起始化合物(I)至(VI)反应的无机氧化物。可以使用的无机氧化物是天然或化学制备的硅、硼、铝、钛和锆的颗粒状或整体式氧化物或者这些氧化物的混合物。优选使用硅或铝的颗粒状或整体式氧化物或者它们的混合氧化物以及沸

石。特别优选使用硅的颗粒状或整体式氧化物。含硅物质可以是硅胶或天然存在的从链状、带状和层状硅酸衍生的硅酸盐。

通式(Ia)和(IIa)化合物与在先技术相比的优点是：由于空间需求性基团 $R3'$ 的缘故，它们非常稳定，因而适合作为合成热非常敏感的 N-杂环碳烯配体和可以由其合成的金属配合物的前体。通式(IIIa)和(IVa)化合物与在先技术相比的优点是：它们首次可得，它们的热稳定性也比它们的未负载类似物高得多。因而，稳定的固定 N-杂环碳烯配体首次可得，它们与大量过渡金属生成可以有效地用于有机和有机金属合成中的非常有活性的催化剂。通式(Va)和(VIa)化合物与在先技术相比的优点是：含有 N-杂环碳烯配体的钌催化剂首次可得，它们直接固定在无机氧化物上，因而是非常热稳定的。化合物(Ia)至(VIa)共价固定在无机氧化物上。它们因而可以在应用反应中非常简单地从反应溶液或反应产物中分离出来。通式(Ia)至(VIa)化合物因而可以再循环并重新用在应用反应中。这在化合物(Va)和(VIa)的情况下是特别有利的，因为很多固定催化剂是非常昂贵的，因而可以多次使用。这节约了所有应用反应中的操作成本，特别是在使用昂贵过渡金属催化剂的催化反应。由于能够固定的 $SiR'_n(OR')_{3-n}$ 基团与 N-杂环碳烯配体键合，并且后者比仍然存在的 $P(R5)_3$ 基团更加紧密地与钌原子键合，因而没有催化剂沥滤的固定钌催化剂首次可得。在催化反应期间，较弱键合的膦配体从催化活性钌中心离解到溶液中，因此催化活性物质在催化期间保持与载体键合，因而不可能发生因沥滤引起的催化剂损失。通式(Ia)至(VIa)化合物简单易得，并且收率定量。另外，还有由颗粒或整料构成的无机载体。所以，所有应用反应都可以以分批方法或连续方法进行。

通式(Ia)和(IIa)化合物可以用作有机、有机金属和过渡金属-催化的合成用的固定反应介质、固定离子流体、固定配体或催化剂前体和固定催化剂。通式(IIIa)和(IVa)化合物可以用作原料以制备固定的 N-杂环碳烯-金属配合物和用作催化反应中的固定配体，所述催化反应尤其是钌-催化的易位反应、钯-催化的 Heck 或 Suzuki 反应、铑-催化的氢化作用、咪喃合成、醛化作用、异构化作用或氢化硅烷化作用。通式(Va)和(VIa)化合物可以用作有机和有机金属合成用固定催化剂。确切而言，它们可以用作 C-C 偶联

反应、氢化作用、异构化作用、甲硅烷基化作用和醛化作用中的催化剂。这些本发明化合物特别适合作为用于 C-C 偶联反应如烯烃易位和氢化反应的固定催化剂。这些本发明化合物对于烯烃易位反应,例如交叉易位(CM)、闭环易位(RCM)、开环易位聚合(ROMP)、无环二烯易位聚合(ADMET)和烯-炔易位是特别有利的。

4、实施例

为了更好地理解和澄清本发明,下文给出落入本发明保护范围内的实施例。不过,由于所述发明原理的一般有效性,不适合将本申请保护范围仅缩小至这些实施例。

(A) N,N'-二取代的咪唑鎓盐的固定化

在硅胶 60 上于 CH_2Cl_2 中固定 1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]咪唑鎓氯化物

将 2.64g 硅胶 60 和 2.68g(6.3mmol) 1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]咪唑鎓氯化物与 50ml CH_2Cl_2 的溶液在氩气氛下引入到装有回流冷凝器的烧瓶中。将混合物回流过夜,随后滤出硅胶,用 CH_2Cl_2 洗涤,直至洗液无色。在减压下干燥固体,得到产物,为淡褐色粉末。

分析[%]: 实测值: C 11.8, H 1.7, N 1.4。负载 [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]: C 1.62, N 1.17。

^{13}C MAS NMR: δ 0-34($\text{C}_{\text{脂族}}$), 44-64(NC, OC), 116-146($\text{C}_{\text{芳族}}$)。 ^{29}Si MAS NMR: δ -107(Q_3 , 25%), -98(Q_2 , 44%), -89(Q_1 , 7%), -65(T_4 , 10%), -58(T_3 , 3%), -51(T'_1 , 2%), -50(T_1 , 9%)。

在硅胶 60 上于甲苯中固定 1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]咪唑鎓氯化物

将 3.07g 硅胶 60 和 5.38g(12.6mmol) 1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]咪唑鎓氯化物与 50ml 甲苯的溶液在氩气氛下引入到装有回流冷凝器的烧瓶中。将混合物回流过夜。滤出硅胶,用 CH_2Cl_2 洗涤,直至洗液无色,随后在减压下干燥,得到产物,为淡褐色粉末。

分析[%]: 实测值: C 12.3, H 2.2, N 1.4。负载 [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]: C 1.72, N 1.27。

^{13}C MAS NMR: δ 4-32($\text{C}_{\text{脂族}}$), 46-64(NC, OC), 116-146($\text{C}_{\text{芳族}}$)。 ^{29}Si MAS NMR: δ -108(Q_3 , 34%), -98(Q_2 , 43%), -89(Q_1 , 5%), -49(T'_1 , 18%)。

在硅胶 60 上于 CH_2Cl_2 中固定 1-苄基-3-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]咪唑鎓氯化物

将 3.00g(6.94mmol) 1-苄基-3-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]咪唑鎓氯化物、2.69g 硅胶 60 和 25ml CH_2Cl_2 在氩气氛下引入到氮烧瓶中。将混合物回流过夜。从溶液中滤出硅胶，用 CH_2Cl_2 洗涤三次，随后在减压下干燥，得到产物，为褐色粉末。

分析[%]: 实测值: C 12.5, H3.0, N1.3。负载 [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]: C1.35, N1.10。
 ^{13}C MAS NMR: δ ? 12-26($\text{C}_{\text{脂族}}$), 44-56(NC, OC), 146-120($\text{C}_{\text{芳族}}$)。 ^{29}Si MAS NMR: δ -108(Q_3 , 39%), -98(Q_2 , 49%), -89(Q_1 , 3%), -68(T_4 , 1%), -60(T_3 , 5%), -53(T'_1 , 2%), -49(T_1 , 1%)。

在硅胶 60 上于甲苯中固定 1-苄基-3-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]咪唑鎓氯化物

将 3.00g(6.94mmol) 1-苄基-3-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]咪唑鎓氯化物、2.71g 硅胶 60 和 25ml 甲苯在氩气氛下引入到氮烧瓶中。将混合物回流过夜。从溶液中滤出硅胶，用 CH_2Cl_2 洗涤三次，随后在减压下干燥，得到产物，为褐色粉末。

分析[%]: 实测值: C 16.7, H2.6, N1.6。负载 [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]: C1.95, N1.42。
 ^{13}C MAS NMR: ? δ 12-26($\text{C}_{\text{脂族}}$), 44-58(NC, OC), 150-120($\text{C}_{\text{芳族}}$)。

在烧瓶中在二氧化硅整料上固定 1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]咪唑鎓氯化物

在连接有回流冷凝器的氮烧瓶中，将 624mg(1.46mmol) 1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]咪唑鎓氯化物溶于 5ml CH_2Cl_2 。将整料置于该溶液中，缓慢吸收液体直至完全。将混合物回流过夜。除去溶液。将整料用 CH_2Cl_2 洗涤，直至洗液无色，得到产物，为淡褐色整料棒。

分析[%]: 实测值: 12.4% C, 2.8% H, 1.5% N。负载 [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]: C1.72, N1.27。 ^{13}C MAS NMR: δ ? 8-36($\text{C}_{\text{脂族}}$), 52-62(NC, OC), 146-120($\text{C}_{\text{芳族}}$)。 ^{29}Si MAS NMR: δ T'_1 (7%), T_4 (4%), Q_1 (1%), Q_2 (43%), Q_3 (46%)。

以通流方式在色料(Chromolith)上固定 1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]咪唑鎓氯化物

在温度设定为 30°C 的流通烘箱中，安装于 80°C 在干燥箱中预先干燥过夜的整料。将其用 CH_2Cl_2 冲洗 1 小时，流速 0.05ml/min。向样品环路引入 10ml 一份的溶解在 50ml CH_2Cl_2 中的 1.03g(2.00mmol) 1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]咪唑鎓氯化物，泵送通过整料，流速 0.3ml/min。用 CH_2Cl_2 冲洗过夜，流速 0.1ml/min。

分析[%]: 实测值: 10.6% C, 1.7% H, 1.3% N。负载[$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]: C1.42, N1.17。 ^{13}C MAS NMR: δ 4-32($\text{C}_{\text{脂族}}$), 46-60(NC, OC), 146-116($\text{C}_{\text{芳族}}$)。 ^{29}Si MAS NMR: δ T₃(7%), T₄(11%), Q₁(5%), Q₂(46%), Q₃(31%)。

(B) N-杂环碳烯的固定化

在硅胶 60 上固定 1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基将 1.5g(3.77mmol) 1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苄基)咪唑鎓氯化物、403mg(3.60mmol) KO^tBu 和 15ml THF 在氩气氛下引入到 Schlenk 管中，在 RT 下搅拌 1 小时。在减压下除去挥发性成分。将残余物溶于 25ml 庚烷。通过过滤从所得固体中分离溶液，将其经由套管转移至已经引入有 1.44g 硅胶 60 的第二支 Schlenk 管。将混合物在 RT 下搅拌 3 小时。随后经由玻璃料分离出硅胶，用庚烷洗涤，在高真空下干燥，得到产物，为自由流动的粉末。

分析[%]: 实测值: C17.7, H2.4, N1.7。负载[$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]: C2.03, N1.49。

(C) 钌催化剂的固定化

在硅胶 60 上于庚烷中固定{1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh

在氩气氛下，将 380mg {1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 溶于 15ml CH_2Cl_2 ，加入 100mg 硅胶 60。将混合物在 25°C 下搅拌 18 小时。通过过滤从溶液中分离出硅胶 60，用庚烷和四氢呋喃反复洗涤。在高真空下干燥官能化的硅胶。

分析[%]: 实测值: C14.0, H2.3, N1.0。负载[$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]: C0.8, N0.8。 ^{13}C MAS NMR: δ 10-30($\text{C}_{\text{脂族}}$), 132-120($\text{C}_{\text{芳族}}$)。

以通流方式在 SiO_2 整料上固定{1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh

将 SiO_2 整料在 120°C 干燥箱中干燥过夜, 随后连接通流装置的恒温器。将色料用 CH_2Cl_2 冲洗 1 小时, 流速 0.5ml/min 。在烧瓶中, 在氩气氛下将 950mg {1- 苄基 -3-[3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基] 亚咪唑 -2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 溶于 30ml CH_2Cl_2 , 并注射到通流装置的样品环路中。在 0.03ml/min 的流速下进行固定。随后用 30ml 四氢呋喃和 20ml CH_2Cl_2 进行冲洗。

在硅胶 60 上于二氯甲烷中固定{1-苄基-3-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh

在氩气氛下, 将 212mg {1-苄基-3-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 溶于 5ml 二氯甲烷。向该溶液加入 70mg 硅胶 60, 并回流 24 小时。利用套管分离出上清液溶液, 将沉淀用庚烷洗涤三次, 用 THF 洗涤三次, 用二氯甲烷洗涤一次。在高真空下干燥, 得到褐色粉末。

分析[%]: 实测值: C12.2, H2.1, N0.5。负载 [$\mu\text{mol/m}^2$]: C0.57, N0.42。

(D)在催化中测试固定的钌催化剂

使用固定在硅胶 60 上的{1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 的易位

将固定在硅胶 60(100mg)上的 $40\mu\text{mol}$ {1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh、 86.4ml (4mmol) 1,7-辛二烯和 50ml CH_2Cl_2 在氩气氛下引入到三颈烧瓶中。将混合物在回流下搅拌, 取样以供气相色谱分析。GC: 1,7-辛二烯: 环己烯之比为 1:4.4(转化率 81%)。

使用固定在硅胶 60 上的{1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 的催化剂沥滤试验

将固定在硅胶 60(100mg)上的 $40\mu\text{mol}$ {1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 和 50ml CH_2Cl_2 在氩气氛下引入到三颈烧瓶中。分离出催化剂, 向溶液加入 86.4ml (4mmol) 1,7-辛二烯。将混合物在回流下搅拌, 取样以供气相色谱分析。在 GC 中检测不到环己烯。固定催化剂因而没有转移到溶液中。

使用固定在 SiO_2 整料上的{1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 的易位

在通流装置中安装用{1-苯基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 官能化的 SiO₂ 整料。向样品环路引入 8ml(53mmol) 1,7-辛二烯，并在室温下泵送经过色料，流速 0.5ml/min。所得反应溶液用 GC 分析。GC: 1,7-辛二烯:环己烯之比为 1.00:1.67(62%)。