



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0030938
(43) 공개일자 2021년03월18일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 31/22 (2006.01) B01J 31/24 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
B01J 31/2265 (2013.01)
B01J 31/2273 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-7001941</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2019년07월10일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2021년01월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/IB2019/055864</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2020/012370
국제공개일자 2020년01월16일</p> <p>(30) 우선권주장
PL426318 2018년07월12일 폴란드(PL)</p> | <p>(71) 출원인
아페이론 신세스 에스.아.
폴란드 54-427 브로츠와프 유엘. 던스카 9</p> <p>(72) 발명자
가원, 라팔
폴란드 바르샤바 02-759 크립스카 3/1
크라즈취, 패트릭
폴란드 글로고베크 48-250 팩스터니크 4/1
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
남호현</p> |
|--|---|

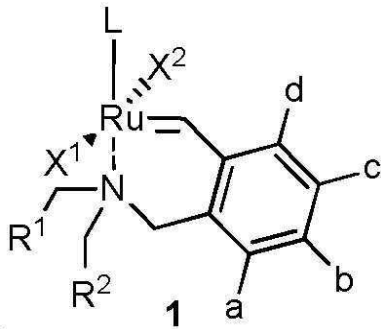
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **복분해 반응에서 N-킬레이트성 루테늄 착물의 용도**

(57) 요약

본 발명의 주제는 하기 화학식 1의 루테늄 착물의 용도로서, 여기서, 개별 치환기들은 폐환 복분해 (ring-closing metathesis: RCM), 동종 복분해 (homometathesis) (자가 CM) (self-CM) 또는 교차 복분해 (cross metathesis: CM)와 같은 것들로부터 선택된 반응을 포함한 올레핀 복분해 반응 설명에서 나타낸 바와 같은 의미를 갖는다:

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

B01J 31/2278 (2013.01)

B01J 31/2404 (2019.01)

C07F 15/0046 (2013.01)

B01J 2231/543 (2013.01)

B01J 2531/821 (2013.01)

(72) 발명자

가원, 안나

폴란드 바르샤바 02-759 크림스카 3/1

스코벨스키, 크지슈토프

폴란드 포모르스키에 자블로노우 87-330 스타라9

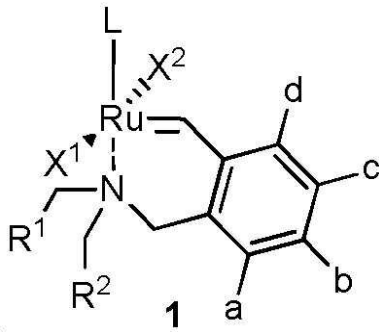
명세서

청구범위

청구항 1

폐환 복분해 (ring-closing metathesis: RCM), 동종 복분해 (homometathesis) (자가 CM) (self-CM) 또는 교차 복분해 (cross metathesis: CM)와 같은 것들로부터 선택된 반응을 포함한 올레핀 복분해 반응에서 하기 화학식 1의 루테튬 착물의 용도:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X^1 , X^2 는 독립적으로 할로젠 원자, -OR, -SR, -C(C=O)R로부터 선택된 음이온성 리간드를 나타내고, 여기서, R은 적어도 하나의 C_1 - C_{12} 알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 알콕시, 임의로 할로젠 원자로 임의로 치환되는 C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_{12} 사이클로알킬, C_2 - C_{12} 알케닐, C_5 - C_{20} 아릴을 나타내고;

R^1 은 수소 원자이거나, 적어도 하나의 C_1 - C_{12} 알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 알콕시, 임의로 할로젠 원자로 임의로 치환되는 C_5 - C_{24} 아릴, C_1 - C_{25} 알킬, C_4 - C_{25} 헤테로아릴, C_7 - C_{24} 아르알킬이고, 여기서, 상기 알킬기는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있고;

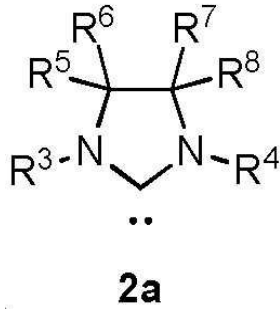
R^2 는 적어도 하나의 C_1 - C_{12} 알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 알콕시, 임의로 할로젠 원자로 임의로 치환되는 C_5 - C_{24} 아릴, C_4 - C_{25} 헤테로아릴, C_7 - C_{24} 아르알킬이고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 사이클릭 시스템을 형성할 수 있고;

a, b, c, d는 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, C_1 - C_{25} 알킬, C_1 - C_{25} 퍼플루오로알킬, C_3 - C_7 사이클로알킬, C_1 - C_{25} 알콕시, C_5 - C_{24} 아릴, C_7 - C_{24} 아르알킬, C_5 - C_{25} 헤테로아릴, 3 내지 12원 헤테로사이클을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 서로 연결되어 환을 형성하고; 또한 독립적으로 알콕시기 (-OR`), 티오에테르 (-SR`), 니트로 (-NO₂), 시아노 (-CN), 아마이드 (-CONR`R``), 카복실 및 에스테르 (-COOR`), 설펜 (-SO₂R`), 설펜아מיד (-SO₂NR`R``), 포르밀 및 케톤 (-COR`)을 나타내고, 여기서, 상기 치환기 R` 및 R``은 독립적으로 C_1 - C_{25} 알킬, C_1 - C_{25} 퍼플루오로알킬, C_5 - C_{24} 아릴, C_5 - C_{25} 헤테로아릴, C_5 - C_{24} 퍼플루오로아릴의 의미를 가지고;

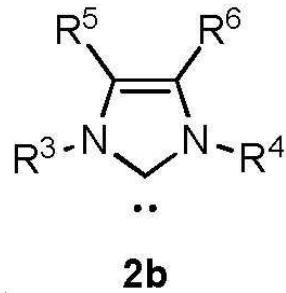
L은 P(R`)₃ 기와 같은 중성 리간드를 나타내고, 여기서, R`은 독립적으로 C_1 - C_6 알킬, C_3 - C_8 사이클로알킬, C_5 - C_{24} 아릴, C_7 - C_{24} 아르알킬, C_5 - C_{24} 퍼플루오로아릴을 나타내고, 2개의 치환기 R`은 상호 연결되어 환 내에 인 원자를 함유하는 사이클로알킬을 형성할 수 있거나,

L은 하기 화학식 2a 또는 2b의 소위 N-헤테로사이클릭 카벤 리간드를 포함하는 기로부터 선택되고:

[화학식 2a]



[화학식 2b]



상기 화학식 2a 및 2b에 있어서,

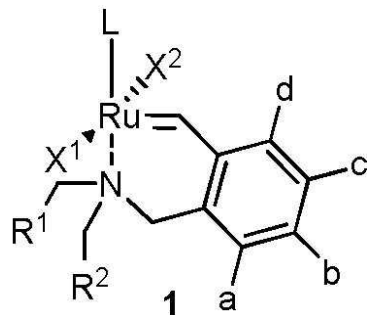
R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_{12} 사이클로알킬, C_5 - C_{20} 아릴, 또는 적어도 하나의 C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 퍼플루오로알킬, C_2 - C_{12} 알콕시 또는 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C_5 - C_{20} 헤테로아릴을 나타내고;

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} 은 각각 독립적으로 수소 원자, C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_{12} 사이클로알킬, C_5 - C_{20} 아릴, 또는 적어도 하나의 C_1 - C_{12} 알킬, C_1 - C_{12} 퍼플루오로알킬, C_1 - C_{12} 알콕시 또는 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C_5 - C_{20} 헤테로아릴을 나타내고, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} 기는 임의로 상호 연결되어 C_4 - C_{10} 사이클릭 또는 C_4 - C_{12} 폴리사이클릭 시스템을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 1에서

[화학식 1]



X^1 및 X^2 가 할로겐 원자를 나타내고;

L이 $P(R')$ ₃ 기를 나타내고, 여기서, R' 은 C_3 - C_8 사이클로알킬을 나타내거나, L이 화학식 2a 또는 2b의 리간드를 나타내고, 여기서, 치환기 R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} 은 상기에서 정의된 바와 같고;

R^1 이 수소 원자이거나, 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, 임의로 C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1-C_{12} 알콕시, 임의로 할로젠 원자로 임의로 치환되는 C_5-C_{24} 아릴, C_4-C_{25} 헤테로아릴, C_7-C_{24} 아르알킬을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 사이클릭 시스템을 형성할 수 있고;

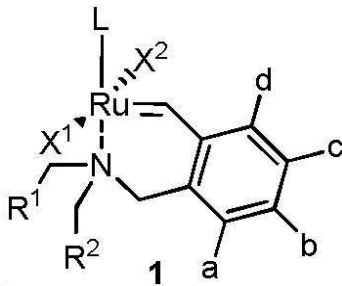
R^2 가 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, 임의로 C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1-C_{12} 알콕시, 임의로 할로젠 원자로 임의로 치환되는 C_5-C_{24} 아릴, C_4-C_{25} 헤테로아릴을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있고;

a, b, c, d가 독립적으로 수소 원자, 알콕시 ($-OR^*$), 티오에테르 ($-SR^*$), 니트로 ($-NO_2$), 시아노 ($-CN$), 아미드 ($-CONR^*$), 카복실 및 에스테르 ($-COOR^*$), 설펜 ($-SO_2R^*$), 설펜아미드 ($-SO_2NR^*$), 포르밀 및 케톤 ($-COR^*$) 기를 나타내고, 여기서, 상기 치환기 R^* 및 R^{**} 은 독립적으로 C_1-C_{25} 알킬, C_1-C_{25} 퍼플루오로알킬, C_5-C_{24} 아릴, C_5-C_{25} 헤테로아릴, C_5-C_{24} 퍼플루오로아릴의 의미를 갖는, 용도.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 1에서

[화학식 1]



X^1 및 X^2 가 할로젠 원자를 나타내고;

L이 $P(R^*)_3$ 기를 나타내고, 여기서, R^* 은 C_3-C_8 사이클로알킬을 나타내거나;

L이 화학식 2a의 리간드를 나타내고, 여기서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, C_2-C_{12} 알콕시로 임의로 치환되는 C_5-C_{20} 아릴을 나타내고, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 은 각각 독립적으로 수소 원자, C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_5-C_{20} 아릴, 또는 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{12} 알콕시 또는 할로젠 원자로 임의로 치환되는 C_5-C_{20} 헤테로아릴을 나타내고, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 기는 임의로 상호 연결되어 C_4-C_{10} 사이클릭 또는 C_4-C_{12} 폴리사이클릭 시스템을 형성하고;

R^1 이 수소 원자이거나, 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, 임의로 C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1-C_{12} 알콕시, 임의로 할로젠 원자로 임의로 치환되는 C_5-C_{24} 아릴, C_4-C_{25} 헤테로아릴을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 사이클릭 시스템을 형성하고;

R^2 가 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, 임의로 C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1-C_{12} 알콕시, 임의로 할로젠 원자로 임의로 치환되는 C_5-C_{24} 아릴, C_4-C_{25} 헤테로아릴을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 어사이클릭 (acyclic)을 형성할 수 있고;

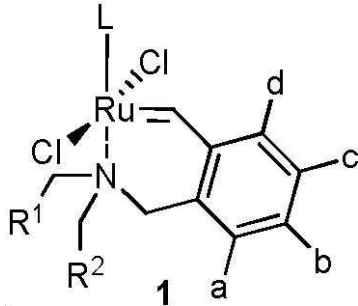
a, b, c, d가 독립적으로 수소 원자, 알콕시 ($-OR^*$), 니트로 ($-NO_2$), 아미드 ($-CONR^*$), 에스테르 ($-COOR^*$), 설펜 ($-SO_2R^*$), 설펜아미드 ($-SO_2NR^*$) 기를 나타내고, 여기서, 상기 치환기 R^* 및 R^{**} 는 독립적으로 C_1-C_{25}

알킬, C₅-C₂₄ 아릴의 의미를 갖는, 용도.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1에서

[화학식 1]



L이 P(R')₃ 기를 나타내고, 여기서, R'은 C₃-C₈ 사이클로알킬을 나타내거나;

L이 화학식 2a의 리간드를 나타내고, 여기서, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬로 임의로 치환되는 C₅-C₂₀ 아릴을 나타내고, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자를 나타내고;

R¹이 수소 원자이거나, 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬, 임의로 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C₅-C₂₄ 아릴, C₄-C₂₄ 헤테로아릴을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 사이클릭 시스템을 형성할 수 있고;

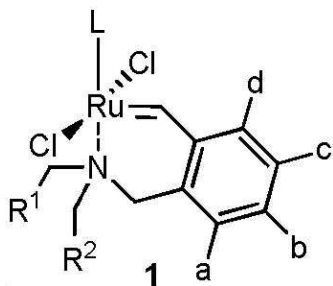
R²가 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬, 임의로 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C₅-C₂₄ 아릴 또는 C₄-C₂₄ 헤테로아릴을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 사이클릭 시스템을 형성할 수 있고;

a, b, c, d가 독립적으로 수소 원자, 알콕시기 (-OR')를 나타내고, 여기서, 상기 치환기 R'는 독립적으로 C₁-C₂₅ 알킬, C₅-C₂₄ 아릴을 나타내는, 용도.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 1에서

[화학식 1]



L이 트리사이클로헥실포스핀이거나;

L이 화학식 2a의 리간드를 나타내고, 여기서, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬로 임의로 치환되는 C₅-C₂₀ 아릴을 나타내고, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자를 나타내고;

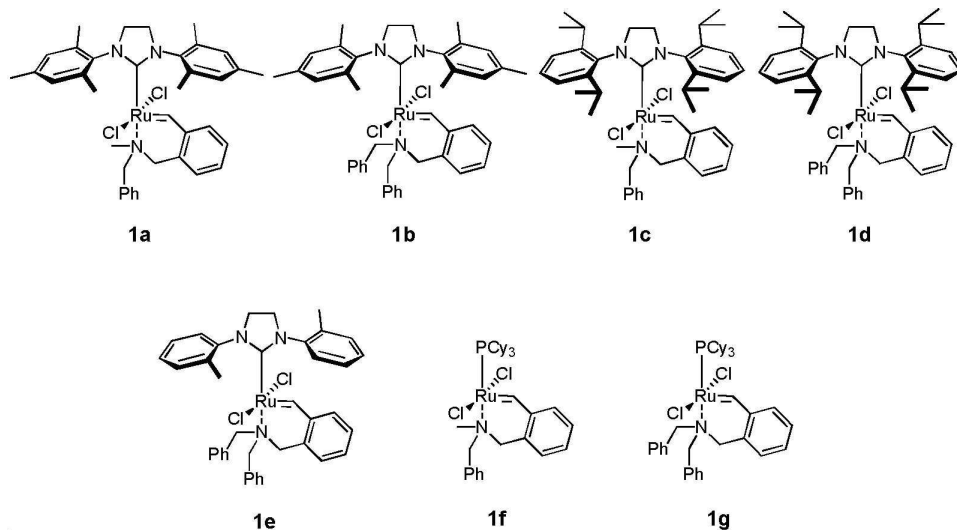
R¹이 수소 원자이거나, 적어도 하나의 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C₅-C₂₄ 아릴 또는 C₄-C₂₅ 헤테로아릴이고;

R^2 가 적어도 하나의 할로젠 원자로 임의로 치환되는 C_5-C_{24} 아릴 또는 C_4-C_{25} 헤테로아릴이고;

a, b, c, d가 독립적으로 수소 원자, 알콕시기 ($-OR'$)를 나타내고, 여기서, 상기 치환기 R' 는 독립적으로 C_1-C_{25} 알킬을 나타내는, 용도.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 1의 루테튬 착물이 하기 화학식 1a 내지 1g로부터 선택된 구조식으로 표시되는 구조를 갖는, 용도:



청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응이 톨루엔, 벤젠, 메시틸렌, 디클로로메탄, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 테트라부틸 메틸 에테르, 사이클로헥실 메틸 에테르와 같은 유기 용매 중에서 또는 용매 없이 수행되는, 용도.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응이 0 내지 150°C의 온도에서 수행되는, 용도.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응이 20 내지 120°C의 온도에서 수행되는, 용도.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응이 1분 내지 24 시간 동안 수행되는, 용도.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물 1이 0.5 몰% 이하의 양으로 사용되는, 용도.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물 1이 고체 형태 및/또는 유기 용매 중의 용액 형태로 반응 혼합물에 첨가되는, 용도.

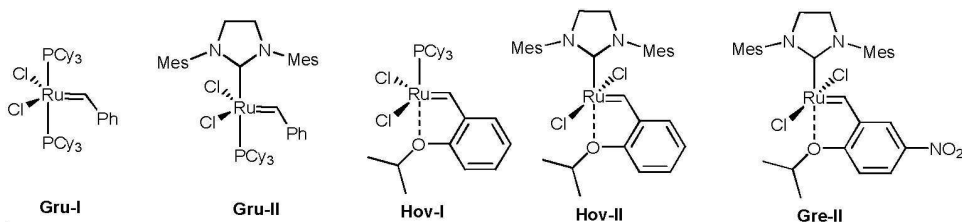
발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 올레핀 복분해 반응에서 촉매 및/또는 (예비) 촉매로서 화학식 1의 N-킬레이트성 루테늄 착물의 용도에 관한 것이다.

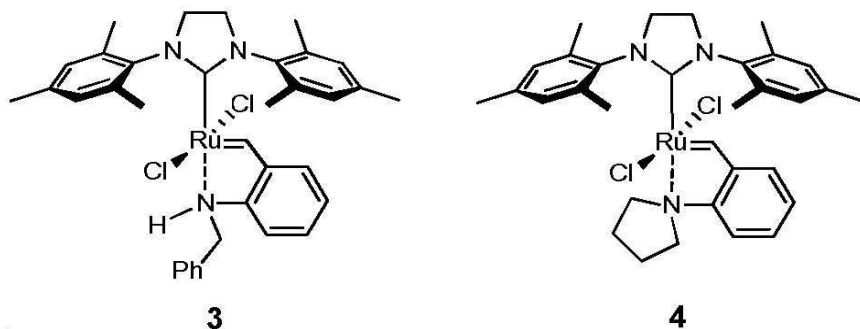
배경 기술

[0002] 최근에는 상당한 진전이 유기 합성에 있어서 올레핀 복분해의 적용에서 이루어졌다 (문헌 [R. H. Grubbs (Editor), A. G. Wenzel (Editor), D. J. O'Leary (Editor), E. Khosravi (Editor), *Handbook of Olefin Metathesis*, 2nd edition, 3 vol. 2015, John Wiley & Sons, Inc., 1608 pages]). 다양한 유형의 복분해 반응에서 높은 활성과 작용기에 대한 높은 내성을 모두 갖는 다수의 촉매가 선행 기술에 공지되어 있다. 이러한 특징들을 조합함으로써, 복분해 촉매는 현대 유기 합성 및 산업에서 중요하다. 문헌에서 가장 널리 기재된 (예비) 촉매는 Grubbs, Hoveyda, indenylidene 유형 착물 및 보다 최근에는 카벤 사이클로알킬아민 리간드 (CAAC)를 갖는 Bertrand 유형 촉매이다 (문헌 [Grubbs et al., *Chem. Rev.* 2010, 110, 1746-1787], [Nolan et al. *Chem. Commun.* 2014, 50, 10355-10375]). 다른 경우에서, 대부분의 올레핀 복분해 촉매 구조는 상기에서 언급된 루테늄 착물로부터 유래한다.



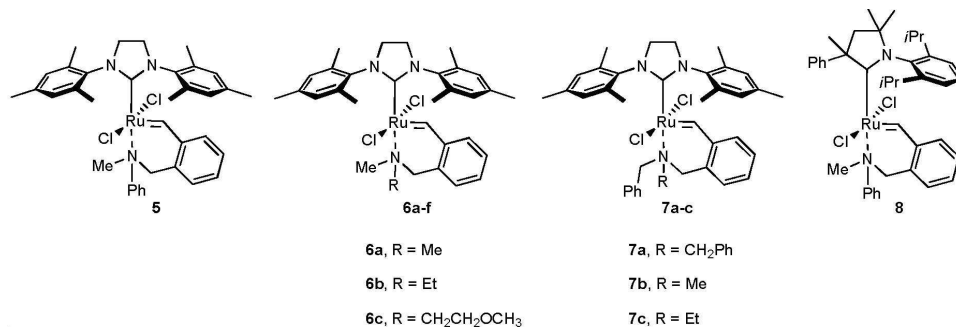
[0003] 신속한 개시 (예비) 촉매의 사용이 바람직한 루테늄 착물의 산업적 응용의 많은 예가 존재한다. 개시 속도가 천연 화합물의 합성에 결정적인 것으로 판명되었으며, 예로는 **Gre-II** 촉매의 적용이 있다: 문헌 [Shu, C., Zeng, X., Hao, M.-H., Wei, X., Yee, N. K., Busacca, C. A., Han, Z., Farina, V., Senanayake, Ch. H., *Org. Lett.* 2008, 10, 1303-1306], [Winter, P., Hiller, W., Christmann, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 3396-3400], [Stellfeld, T., Bhatt, U., Kalesse, M., *Org. Lett.* 2004, 6, 87], [Seiser, T., Kamena, F., Cramer, N., *Ang. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 6483]. **Gre-II** 촉매의 개시 속도의 증가는 전자를 유인하는 니트로기를 도입함으로써 달성되었다 [국제공개공보 WO 2004/035596 A1]. 니트로 치환기는 에테르 산소 원자의 전자 밀도를 감소시킨다. 그 결과로서, Ru-O 결합이 약해지고, 이는 **Gre-II** 착물을 복분해 반응의 신속한 개시제가 되도록 한다.

[0005] 많은 촉매가 선행 기술에 기재되어 있으며, 이의 변형은 킬레이트성 헤테로 원자 상의 전자 밀도를 루테늄으로 변경함으로써 (예비) 촉매 활성에 영향을 미치도록 의도되었다. 이러한 변형들 중에서, 루테늄과 배위하는 질소, 황, 셀레늄 및 인과 같은 원자를 갖는 벤질리덴 리간드 (문헌 [Diesendruck, C. E., Tzur, E., Ben-Asuly, A., Goldberg, I., Straub, B. F., Lemcoff, N. G., *Inorg. Chem.* 2009, 48, 10819-10825])가 기재되어 있다.



[0006] 킬레이트성 산소 원자가 질소로 대체된 변형이 가장 널리 기재되어 있다. Slugovc는 벤질리덴 리간드에 슈프 염기를 갖는 착물을 기재하였다 (문헌 [Slugovc, C., Butscher, D., Stelzer, F., Mereiter, K., *Organometallics* 2005, 24, 2255-2258]). Grela는 N-피리딘 리간드 착물의 구조 (문헌 [Szadkowska, A., Gstrein, X., Butscher, D., Jarzemska, K., Wozniak, K., Slugovc, C., Grela, K., *Organometallics* 2010, 29, 117-124]) 및 벤질리덴 리간드에 2차 아민을 갖는 일련의 착물 (**3**) (문헌 [Zukowska, K., Szadkowska, A., Pazio, A., Wozniak, K., Grela, K., *Organometallics* 2012, 31, 462-469])을 제시하였다. 또 다른 예로는, 알킬 치환기가 질소 원자와 함께 피롤리딘 환 (**4**)을 형성하는 킬레이트성 질소 원자를 갖는 리간드를 갖는 착물

이 있다 (문헌 [Tzur, E., Szadkowska, A., Ben-Asuly, A., Makal, A., Goldberg, I., Wozniak, K., Grela, K., Lemcoff, N. G., Chem. Eur. J. 2010, 16, 8726-8737]). 상기에서 인용된 (예비) 촉매는 승온 또는 산, 예를 들어, 활성화를 위한 루이스 산의 첨가를 필요로 하는 잠재적 N-킬레이트성 착물의 예이다. 이들의 잠재성은, Ru-N의 강력한 상호 작용 및 느린 개시와 관련이 있는 질소 원자 상의 높은 전자 밀도에 기인한다.



[0008]

[0009]

또한, 오르토 위치에 기를 함유하는 벤질리덴 리간드를 갖는 잠재적 N-헤테로사이클릭 (예비) 촉매가 또한 선행 기술에 공지되어 있다: -CH₂NR₂ or -CH₂NRR' (5-7). 이러한 기는 루테늄 원자에 대해 6원 킬레이트성 환을 형성한다. 이러한 착물들의 특성 (잠재성)은 강력한 Ru-N 상호 작용을 유발하는 질소 원자에서 높은 전자 밀도로 설명된다. 이러한 촉매들은 모출원 국제공개공보 WO 2017/185324 A1 (5), WO 2015/126279 A1 (6, 7) 및 모 문서 RU 2462308 C1 (6, 7)에 기재되어 있다. 이러한 유형의 촉매는 ROMP 반응의 개시제로서 사용된다 (유럽 특허 EP 2452958 B1). 러시아 특허 RU 2462308 C1 및 국제공개공보 WO 2015/126279 A1에서, 7a-c 착물은 DCPD 복분해 중합 반응에서 잠재적이고 유용한 것으로 기재되어 있다.

[0010]

또한, N-헤테로사이클릭 카벤 대신 사이클로알킬아민 카벤 8 (CAAC)의 실시가 기재되어 있다 (국제공개공보 WO 2017/185324 A1). 이러한 촉매는 가에텐분해 (ethenolysis) 반응에서 테스트되었으며, 이러한 변화에도 불구하고 화학적 활성화 (HSiCl₃ 첨가)가 필요하다는 것에 주목하였다.

[0011]

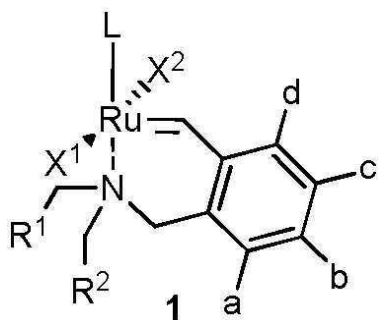
촉매의 개시 속도는 특히 벤질리덴 리간드에서 Ru-N (또는 -Ru-또 다른 킬레이트성 헤테로 원자) 사이의 결합 강도에 좌우된다. 강력한 Ru-N 상호 작용의 경우, 촉매는 서서히 개시되며 (잠재성은 열 또는 화학적 활성화를 필요로 함), ROMP 반응에서 가장 자주 사용된다. 촉매 5-8에서, 질소 원자 (벤질리덴 리간드 중)는 루테늄과 강력하게 상호 작용한다. 질소 원자 상의 전자 밀도는 알킬 치환기에 의해 증가한다. 전자 밀도는 일련의 상이하게 치환된 아민의 염기도의 변화와 상관 관계가 있다 (문헌 ([Hoefnagel, A. J., Hoefnagel, M. A., Wepster, B. M., J. Org. Chem. 1981 46, 4209-4211]).

[0012]

놀랍게도, 화학식 1로 표시되는 (예비) 촉매는 잠재적 촉매가 아니지만 올레핀 복분해 반응에서 높은 활성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

[0013]

[화학식 1]



[0014]

[0015]

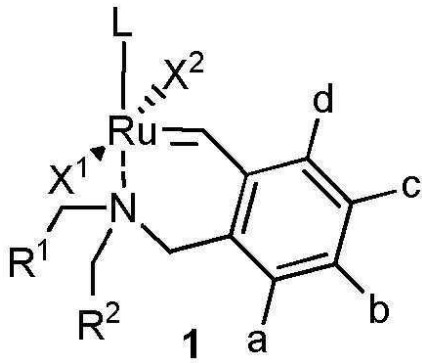
선행 기술에 비추어 볼 때, 벤질리덴 부분에 적어도 하나의 아릴 치환기 R¹ 또는 R²를 갖는 화학식 1의 촉매가 높은 활성을 가질 것이라는 것은 분명하지 않다. 이러한 특성은 또한 국제공개공보 WO 2015/126279 A1에 포함된 정보에 위배된다. 절연성 메틸렌기 (R¹ 및/또는 R²와 질소 원자 사이)로 인한 아릴기 (R¹ 및/또는 R²)의 도입은 질소 원자의 전자 밀도 감소에 큰 영향을 미치지 않는다 (결과적으로 낮은 (예비) 촉매 1 활성을 유발해야 하는 선행 기술 (8)에서 공지된 잠재적 (예비) 촉매의 경우).

[0016] 본 발명에 따른 화학식 1의 착물은 광범위한 반응에 적용 가능하다. 폐환 복분해 (ring closing metathesis: RCM), 교차 복분해 (cross metathesis: CM) 및 동종 복분해 (homometathesis) (자가 CM) (self-CM)는 양호한 결과로 수행될 수 있다. 복분해 반응에서 화학식 1의 (예비) 촉매는 질소 원자 상에 알킬 치환기를 갖는 착물보다 훨씬 높은 활성을 나타낸다 (실시에 I~IV). 소량으로 사용되는 화학식 1의 착물은 광범위한 농도 및 온도에서 반응을 촉매하여 효율적인 공정의 개발을 크게 촉진한다. 상기에서 언급된 특성들은 복분해 반응을 위한 (예비) 촉매로서 루테튬 착물의 산업적 적용의 관점에서 바람직하다.

발명의 내용

[0017] 따라서, 본 발명은 폐환 복분해 (RCM), 동종 복분해 (자가 CM) 또는 교차 복분해 (CM)와 같은 것들로부터 선택된 반응을 포함한 올레핀 복분해 반응에서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물의 용도에 관한 것이다:

[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] 상기 화학식 1에서,

[0021] X^1 , X^2 는 독립적으로 할로겐 원자, -OR, -SR, -C(C=O)R와 같은 것들로부터 선택된 음이온성 리간드를 나타내고, 여기서, R은 적어도 하나의 C_1 - C_{12} 알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 알콕시, 임의로 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C_1 - C_{12} 알킬, C_3 - C_{12} 사이클로알킬, C_2 - C_{12} 알케닐, C_5 - C_{20} 아틸을 나타내고;

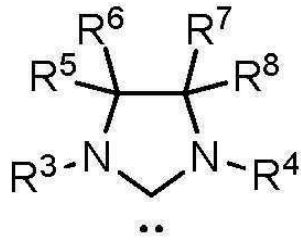
[0022] R^1 은 수소 원자이거나, 적어도 하나의 C_1 - C_{12} 알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 알콕시, 임의로 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C_5 - C_{24} 아틸, C_1 - C_{25} 알킬, C_4 - C_{25} 헤테로아틸, C_7 - C_{24} 아르알킬이고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 어사이클릭 (acyclic) 시스템을 형성할 수 있고;

[0023] R^2 는 C_5 - C_{24} 아틸, C_4 - C_{25} 헤테로아틸, C_7 - C_{24} 아르알킬이고, 상기 기들은 적어도 하나의 C_1 - C_{12} 알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1 - C_{12} 알콕시, 임의로 할로겐 원자로 임의로 치환되고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 사이클릭 시스템을 형성할 수 있고;

[0024] a, b, c, d는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C_1 - C_{25} 알킬, C_1 - C_{25} 퍼플루오로알킬, C_3 - C_7 사이클로알킬, C_1 - C_{25} 알콕시, C_5 - C_{24} 아틸, C_7 - C_{24} 아르알킬, C_5 - C_{25} 헤테로아틸, 3 내지 12원 헤테로사이클을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 서로 연결되어 환을 형성하고; 또한 독립적으로 알콕시 (-OR`), 티오에테르 (-SR`), 니트로 (-NO₂), 시아노 (-CN), 아마이드 (-CONR`R``), 카복실 및 에스테르 (-COOR`), 설펜 (-SO₂R`), 설펜아미드 (-SO₂NR`R``), 포르미 및 케톤 (-COR`)기를 나타낼 수 있고, 여기서, 상기 치환기 R` 및 R``은 독립적으로 C_1 - C_{25} 알킬, C_1 - C_{25} 퍼플루오로알킬, C_5 - C_{24} 아틸, C_5 - C_{25} 헤테로아틸, C_5 - C_{24} 퍼플루오로아틸의 의미를 가지고;

[0025] L은 P(R`)₃ 기와 같은 중성 리간드를 나타내고, 여기서, R`은 독립적으로 C_1 - C_6 알킬, C_3 - C_8 사이클로알킬, C_5 - C_{24} 아틸, C_7 - C_{24} 아르알킬, C_5 - C_{24} 퍼플루오로아틸을 나타내고, 2개의 치환기 R`은 서로 연결되어 환 내에 인 원자를 함유하는 사이클로알킬을 형성할 수 있거나, L은 하기 화학식 2a 또는 2b의 소위 N-헤테로사이클릭 카벤 리간드를 포함하는 기로부터 선택되고:

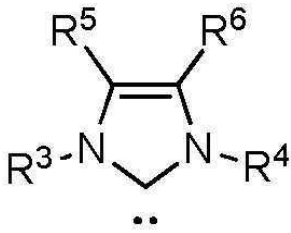
[0026] [화학식 2a]



2a

[0027]

[0028] [화학식 2b]



2b

[0029]

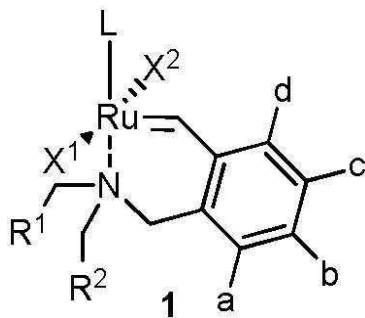
[0030] 상기 화학식 2a 및 2b에서,

[0031] R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로, 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬, C₂-C₁₂ 알콕시 또는 할로젠 원자로 임의로 치환되는 C₁-C₁₂ 알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 아릴 또는 C₅-C₂₀ 헤테로아릴을 나타내고;

[0032] R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬, C₁-C₁₂ 알콕시 또는 할로젠 원자로 임의로 치환되는 C₁-C₁₂ 알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 아릴 또는 C₅-C₂₀ 헤테로아릴을 나타내고, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ 기는 임의로 상호 연결되어 C₄-C₁₀ 사이클릭 또는 폴리사이클릭 C₄-C₁₂ 시스템을 나타낸다.

[0033] 바람직하게는, 상기 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

[0034] [화학식 1]



[0035]

[0036] 상기 화학식 1에서,

[0037] X¹ 및 X²는 할로젠 원자를 나타내고;

[0038] L은 P(R')₃ 기를 나타내고, 여기서, R'은 C₃-C₈ 사이클로알킬을 나타내거나, L은 화학식 2a 또는 2b의 리간드를 나타내고, 여기서, 치환기 R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰은 상기에서 정의된 바와 같은 의미를 가지고;

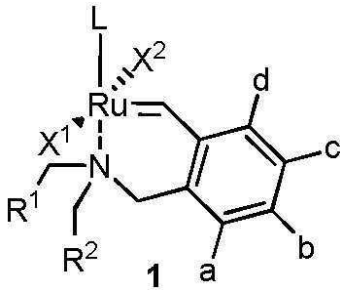
[0039] R^1 은 수소 원자이거나, 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, 임의로 C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1-C_{12} 알콕시, 임의로 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C_5-C_{24} 아릴, C_4-C_{25} 헤테로아릴, C_7-C_{24} 아르알킬을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 서로 연결되어 환을 형성할 수 있고;

[0040] R^2 는 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, 임의로 C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1-C_{12} 알콕시, 임의로 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C_5-C_{24} 아릴, C_4-C_{25} 헤테로아릴을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 사이클릭 시스템을 형성할 수 있고;

[0041] a, b, c, d는 독립적으로 수소 원자, 알콕시 ($-OR^*$), 티오에테르 ($-SR^*$), 니트로 (NO_2), 시아노 ($-CN$), 아마이드 ($-CONR^*R^{**}$), 카복실 및 에스테르 ($-COOR^*$), 설펜 (SO_2R^*), 설펜아מיד ($-SO_2NR^*R^{**}$), 포르밀 및 케톤 ($-COR^*$) 기를 나타내고, 여기서, 상기 치환기 R^* 및 R^{**} 은 독립적으로 C_1-C_{25} 알킬, C_1-C_{25} 퍼플루오로알킬, C_5-C_{24} 아릴, C_5-C_{25} 헤테로아릴, C_5-C_{24} 퍼플루오로아릴의 의미를 갖는다.

[0042] 바람직하게는, 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

[0043] [화학식 1]



[0044] .
 [0045] 상기 화학식 1에서,

[0046] X^1 및 X^2 는 할로겐 원자를 나타내고;

[0047] L은 $P(R^*)_3$ 기를 나타내고, 여기서, R^* 은 C_3-C_8 사이클로알킬을 나타내거나;

[0048] L은 화학식 2a의 리간드를 나타내고, 여기서, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, C_2-C_{12} 알콕시로 임의로 치환되는 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_5-C_{20} 아릴을 나타내고, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 은 각각 독립적으로 수소 원자이거나, 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{12} 알콕시 또는 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_5-C_{20} 아릴 또는 C_5-C_{20} 헤테로아릴을 나타내고, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 기는 임의로 상호 연결되어 C_4-C_{10} 사이클릭 또는 C_4-C_{12} 폴리사이클릭 시스템을 형성하고;

[0049] R^1 은 수소 원자이거나, 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, 임의로 C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1-C_{12} 알콕시, 임의로 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C_5-C_{24} 아릴, C_4-C_{25} 헤테로아릴을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 어사이클릭 시스템을 형성하고;

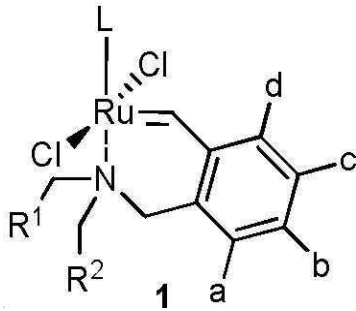
[0050] R^2 는 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, 임의로 C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, 임의로 C_1-C_{12} 알콕시, 임의로 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C_5-C_{24} 아릴, C_4-C_{25} 헤테로아릴을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 어사이클릭을 형성할 수 있고;

[0051] a, b, c, d는 독립적으로 수소 원자, 알콕시 ($-OR^*$), 니트로 ($-NO_2$), 아마이드 ($CONR^*R^{**}$), 에스테르 ($-COOR^*$), 설펜 ($-SO_2R^*$), 설펜아מיד ($-SO_2NR^*R^{**}$) 기를 나타내고, 여기서, 상기 치환기 R^* 및 R^{**} 는 독립적으로 C_1-C_{25}

알킬, C₅-C₂₄ 아틸의 의미를 갖는다.

[0052] 바람직하게는, 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

[0053] [화학식 1]



[0054]

[0055] 상기 화학식 1에서,

[0056] L은 P(R')₃ 기를 나타내고, 여기서, R'은 C₃-C₈ 사이클로알킬을 나타내거나;

[0057] L은 화학식 2a의 리간드를 나타내고, 여기서, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬로 임의로 치환되는 C₅-C₂₀ 아틸을 나타내고, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자를 나타내고;

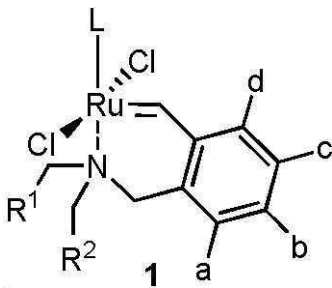
[0058] R¹이 수소 원자이거나, 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬, 임의로 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C₅-C₂₄ 아틸, C₄-C₂₄ 헤테로아틸을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 어사이클릭 시스템을 형성할 수 있고;

[0059] R²는 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬, 임의로 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C₅-C₂₄ 아틸 또는 C₄-C₂₄ 헤테로아틸을 나타내고, 여기서, 상기 알킬기는 상호 연결되어 어사이클릭 시스템을 형성할 수 있고;

[0060] a, b, c, d는 독립적으로 수소 원자, 알콕시기 (-OR')를 나타내고, 여기서, 상기 치환기 R'는 독립적으로 C₁-C₂₅ 알킬, C₅-C₂₄ 아틸을 나타낸다.

[0061] 바람직하게는, 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다:

[0062] [화학식 1]



[0063]

[0064] 상기 화학식 1에서,

[0065] L은 트리사이클로헥실포스핀이거나;

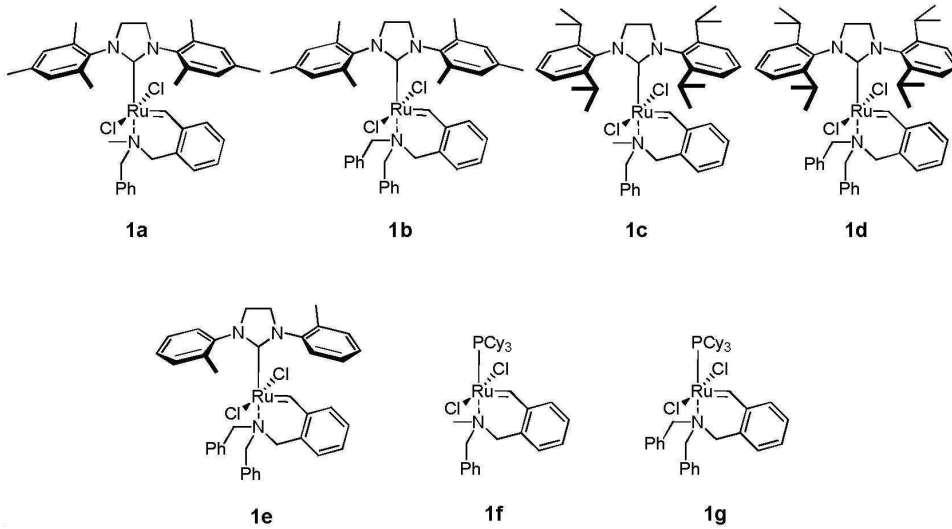
[0066] L은 화학식 2a의 리간드를 나타내고, 여기서, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬로 임의로 치환되는 C₅-C₂₀ 아틸을 나타내고, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 각각 독립적으로 수소 원자를 나타내고;

[0067] R¹은 수소 원자이거나, 적어도 하나의 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C₅-C₂₄ 아틸 또는 C₄-C₂₅ 헤테로아틸이고;

[0068] R²는 적어도 하나의 할로겐 원자로 임의로 치환되는 C₅-C₂₄ 아틸 또는 C₄-C₂₅ 헤테로아틸이고;

[0069] a, b, c, d는 독립적으로 수소 원자, 알콕시기 (-OR')를 나타내고, 여기서, 상기 치환기 R'는 독립적으로 C₁-C₂₅ 알킬을 나타낸다.

[0070] 상기 화학식 1의 루테늄 화합물은 하기 화학식 1a 내지 1g로부터 선택된 구조식을 갖는다:



- [0071] 바람직하게는, 상기 반응은 톨루엔, 벤젠, 메시틸렌, 디클로로메탄, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 테트라 부틸 메틸 에테르, 사이클로펜틸 메틸 에테르와 같은 유기 용매 중에서 또는 용매 없이 수행된다.
- [0072] 바람직하게는, 상기 반응은 0 내지 150℃의 온도에서 수행된다.
- [0073] 바람직하게는, 상기 반응은 20 내지 120℃의 온도에서 수행된다.
- [0074] 바람직하게는, 상기 반응은 1분 내지 24 시간 수행된다.
- [0075] 바람직하게는, 화합물 1은 0.5 몰% 이하의 양으로 사용된다.
- [0076] 바람직하게는, 화합물 1은 고체 형태 및/또는 유기 용매 중의 용액 형태로 반응 혼합물에 첨가된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0078] 본 상세한 설명에서 사용되는 용어는 다음과 같은 의미를 갖는다. 본 문서에서 정의되지 않은 용어는 이용 가능한 최상의 지식, 본 개시 내용 및 특허 출원의 상세한 설명의 맥락에 비추어 당해 분야의 통상의 기술자에 의해 제공되고 이해되는 의미를 갖는다. 달리 명시되지 않는다면, 하기 정의에서와 같이 표시된 의미를 갖는 다음 화학 용어 규약이 본 상세한 설명에서 사용되었다:
- [0079] 본 출원에서 사용되는 "할로겐 원자"라는 용어는 F, Cl, Br, I로부터 선택된 원소를 나타낸다.
- [0080] "카벤"이라는 용어는 2개의 원자가 수 및 2개의 홀 원자가 전자를 갖는 불활성 탄소 원자를 함유하는 입자를 나타낸다. "카벤"이라는 용어는, 탄소 원자가 붕소, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 질소, 인, 황, 셀레늄, 텔루륨과 같은 다른 화학 원소로 대체되는 카벤 유사체도 또한 포함한다.
- [0081] "알킬"이라는 용어는 표시된 수의 탄소 원자를 갖는 포화, 선형 또는 분지형 탄화수소 치환기를 의미한다. 알킬 치환기의 예로는 -메틸, -에틸, -*n*-프로필, -*n*-부틸, -*n*-펜틸, -*n*-헥실, -*n*-헵틸, -*n*-옥틸, -*n*-노닐 및 -*n*-데실이 있다. 대표적인 분지형 -(C₁-C₁₀)알킬로는 -이소프로필, -2차 부틸, -이소부틸, -3차 부틸, -이소펜틸, -네오펜틸, -1-메틸부틸, -2-메틸부틸, -3-메틸부틸, -1,1-디메틸프로필, -1,2-디메틸프로필, -1-메틸펜틸, -2-메틸펜틸, -3-메틸펜틸, -4-메틸펜틸, -1-에틸부틸, -2-에틸부틸, -3-에틸부틸, -1,1-디메틸부틸, -1,2-디메틸부틸, -1,3-디메틸부틸, -2,2-디메틸부틸, -2,3-디메틸부틸, -3,3-디메틸부틸, -1-메틸헥실, -2-메틸헥실, -3-메틸헥실, -4-메틸헥실, -5-메틸헥실, -1,2-디메틸펜틸, -1,3-디메틸펜틸, -1,2-디메틸헥실, -1,3-디메틸헥실, -3,3-디메틸헥실, -1,2-디-메틸헵틸, -1,3-디메틸헵틸 및 -3,3-디메틸헵틸 등이 포함된다.
- [0082] "알콕시"라는 용어는 산소 원자를 통해 연결된 상기에서 정의된 바와 같은 알킬 치환기를 지칭한다.
- [0083] "퍼플루오로알킬"이라는 용어는, 모든 수소 원자가 동일하거나 상이한 할로겐 원자로 대체된 상기에서 정의된

바와 같은 알킬기를 지칭한다.

[0084] "사이클로알킬"이라는 용어는 표시된 수의 탄소 원자를 갖는 포화 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소 치환기를 지칭한다. 사이클로알킬 치환기의 예로는 -사이클로프로필, -사이클로부틸, -사이클로펜틸, -사이클로헥실, -사이클로헵틸, 사이클로옥틸, -사이클로노닐, -사이클로데실 등이 있다.

[0085] "알케닐"이라는 용어는 표시된 수의 탄소 원자를 갖고 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 포화, 선형 또는 분지형 비-사이클릭 탄화수소 치환기를 지칭한다. 알케닐 치환기의 예로는 -비닐, -알릴, -1-부테닐, -2-부테닐, -이소부틸레닐, -1-펜테닐, -2-펜테닐, -3-메틸-1-부테닐, -2-메틸-2-부테닐, -2,3-디-메틸-2-부테닐, -1-헥세닐, -2-헥세닐, -3-헥세닐, -1-헵테닐, -2-헵테닐, -3-헵테닐, -1-옥테닐, -2-옥테닐, -3-옥테닐, -1-노네닐, -2-노네닐, -3-노네닐, -1-데세닐, -2-데세닐, -3-데세닐 등이 있다.

[0086] "아릴"이라는 용어는 표시된 수의 탄소 원자를 갖는 방향족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소 치환기를 지칭한다. 아릴 치환기의 예로는 -페닐, -톨릴, -실릴, -나프틸, -2,4,6-트리메틸페닐, -2-플루오로페닐, -4-플루오로페닐, -2,4,6-트리플루오로페닐, -2,6-디플루오로페닐, -4-니트로페닐 등이 있다.

[0087] "아르알킬"이라는 용어는 상기에서 정의된 바와 같은 적어도 하나의 아릴로 치환된 상기에서 정의된 바와 같은 알킬 치환기를 지칭한다. 아르알킬 치환기의 예로는 -벤질, -디페닐메틸, -트리페닐메틸 등이 포함된다.

[0088] "헤테로아릴"이라는 용어는, 적어도 하나의 탄소 원자가 O, N 및 S로부터 선택된 헤테로 원자로 대체된 표시된 탄소 원자를 갖는 방향족 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소 치환기를 지칭한다. 헤테로아릴 치환기의 예로는 -푸릴, -티에닐, -이미다졸릴, -옥사졸릴, -티아졸릴, -이속사졸릴, -트리아졸릴, -옥사디아졸릴, -티아디아졸릴, -테트라졸릴, -피리딜, -피리미딜, -트리아지닐, -인돌릴, -벤조[b]푸릴, -벤조[b]티에닐, -인다졸릴, -벤조이미다졸릴, -아자졸릴, -퀴놀릴, -이소퀴놀릴, -카바졸릴 등이 있다.

[0089] "헤테로사이클"이라는 용어는, 적어도 하나의 탄소 원자가 O, N 및 S로부터 선택된 헤테로 원자로 대체된 표시된 수의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 부분 불포화 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄화수소 치환기를 지칭한다. 헤테로사이클 치환기의 예로는 푸릴, 티오페닐, 피롤릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 티아졸릴, 이속사졸릴, 피라졸릴, 이소티아졸릴, 트리아지닐, 피롤리디노닐, 피롤리디닐, 하이단토이닐, 옥시라닐, 옥세타닐, 테트라하이드로푸라닐, 테트라하이드로티오페닐, 퀴놀리닐, 이소퀴놀리닐, 크로모닐, 쿠마리닐, 인돌릴, 인돌리지닐, 벤조[b]푸라닐, 벤조[b]티오페닐, 인다졸릴, 퓨리닐, 4H-퀴놀리지닐, 이소퀴놀릴, 퀴놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 카바졸릴, β-카볼리닐 등이 있다.

[0090] "중성 리간드"라는 용어는 금속 중심 (루테튬 원자)과 배위할 수 있는 비하전된 치환기를 의미한다. 이러한 리간드들의 예로는 아민, 포스핀 및 이의 옥사이드, 알킬 및 아릴 포스파이트 및 포스페이트, 아르신 및 이의 옥사이드, 에테르, 알킬 및 아릴 설파이드, 배위 탄화수소, 알킬 할라이드 및 아릴 할라이드가 있을 수 있다.

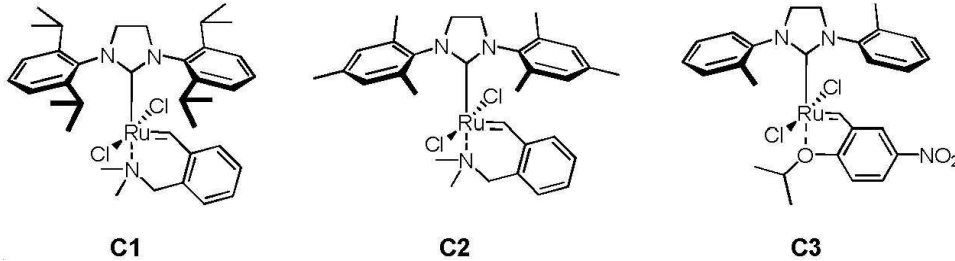
[0091] "음이온성 리간드"라는 용어는 금속 중심의 전하를 부분적으로 또는 완전히 보상할 수 있는 전하를 갖는 금속 중심 (루테튬 원자)과 배위할 수 있는 치환기를 지칭한다. 이러한 리간드들의 예로는 플루오라이드 음이온, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 시아나이드, 시아네이트 및 티오시아네이트 음이온, 카복실산 음이온, 알코올 음이온, 페놀 음이온, 티올 및 티오펜 음이온, 비편재화 전하를 갖는 탄화수소 음이온 (예를 들어, 사이클로펜타디엔), (유기)황산 및 (유기)인산 및 이들의 에스테르의 음이온 (예를 들어, 알킬설포산 및 아릴설포산의 음이온, 알킬인산 및 아릴인산의 음이온, 황산의 알킬 및 아릴 에스테르의 음이온, 알킬 및 아릴 인산의 에스테르의 음이온, 알킬 인 및 아릴 인산의 알킬 및 아릴 에스테르의 음이온)이 있을 수 있다. 임의로, 상기 음이온 리간드는 카테콜 음이온, 아세틸아세톤 음이온, 살리실산 알데하이드 음이온과 동일한 방식으로 연결된 L^1 , L^2 및 L^3 기를 가질 수 있다. 음이온 리간드 (X^1 , X^2) 및 중성 리간드 (L^1 , L^2 , L^3)는 서로 연결되어 여러 자리 리간드, 예를 들어, 2 자리 리간드 (X^1-X^2), 3 자리 리간드 ($X^1-X^2-L^1$), 4 자리 리간드 ($X^1-X^2-L^1-L^2$), 2 자리 리간드 (X^1-L^1), 3 자리 리간드 ($X^1-L^1-L^2$), 4 자리 리간드 ($X^1-L^1-L^2-L^3$), 2 자리 리간드 (L^1-L^2), 3 자리 리간드 ($L^1-L^2-L^3$)를 형성할 수 있다. 이러한 리간드들의 예로는 카테콜 음이온, 아세틸아세톤 음이온 및 살리실산 알데하이드 음이온이 있다.

[0092] "헤테로 원자"라는 용어는 산소, 황, 질소, 인 및 기타의 그룹으로부터 선택된 원자를 나타낸다.

[0093] **본 발명의 실시 형태**

[0094] 하기 실시예는 본 발명을 예시하고 이의 특정 양태를 제한 없이 설명하기 위해 의도되는 것일 뿐이며, 첨부된 청구범위에서 정의되는 이의 전체 범위와 동일시 되어서는 안된다. 하기 실시예에서, 달리 명시되지 않는다면 당해 분야에서 사용되는 표준 물질 및 방법을 사용하거나 특정 시약 및 방법에 대한 제조업자의 권장 사항을 따랐다.

[0095] (예비) 촉매 **1**의 사용을, 그 구조가 하기에 예시되어 있는 (예비) 촉매 **C1-C3**과 비교하였다:



[0096]

[0097] 디에틸 말로네이트 (**S1**), 에틸 운데세노에이트 (**S3**), 아크릴로니트릴 및 메틸 스테아레이트는 시판 중인 화합물이다. 디에틸 (2,2-디메틸알릴)말로네이트 (**S2**)를 문헌의 절차에 따라 제조하고, **S1** 및 **S3**을 감압하에 증류하고 활성화 알루미나 위에 저장하였다. 아크릴로니트릴을 4Å 분자체로 건조하고, 아르곤으로 탈산소화하였다. 모든 반응을 아르곤하에 수행하였다. 톨루엔을 시트르산, 물로 세척하고, 4Å 분자체로 건조하고, 아르곤으로 탈산소화하였다.

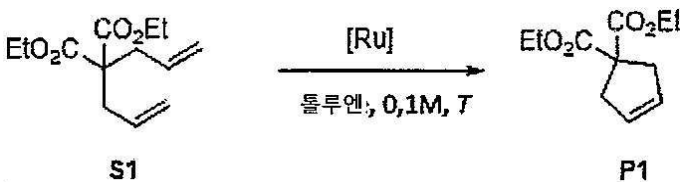
[0098] GL Sciences InertCap[®] 5MS/NP 모세관 컬럼이 장착된 PerkinElmer Clarus 680 GC 장치를 사용하여, 반응 혼합물의 조성을 가스 크로마토그래피로 검사하였다.

[0099] 반응 혼합물의 개별 성분을, 체류 시간을 상업적 표준 물질과 비교하여 확인하거나, 구조가 NMR로 확인된 반응 혼합물로부터 분리하였다.

[0100] 실시예 I

[0101] 적용 실시예: 디에틸 디알릴말로네이트 (**S1**)의 RCM 반응

[0102] 지정된 온도에서 톨루엔 (10 ml) 중 **S1** (0.240 g, 1.0 mmol)의 용액에, 톨루엔 (50 μl) 중의 상응하는 (예비) 촉매의 결정량을 하나의 부분으로 첨가하였다. 적절한 간격으로, 반응 혼합물의 샘플을 채취하고, 여기에 에틸 비닐 에테르 3 방울을 첨가하여 촉매를 탈활성화시켰다. 샘플을 가스 크로마토그래피로 분석하였다.



[0103]

[0104] [표 1]

[0105] 0.1 몰% (예비) 촉매를 사용하여 29℃에서 디에틸 디알릴말로네이트 S1의 RCM 반응의 결과

시간 [분]	전환 [%]	
	1b	1d
2	41	30
5	72	63
10	91	90
20	98	99
30	99	>99
60	>99	-

[0106]

[0107] [표 2]

[0108] 0.1 몰% (예비) 촉매를 사용하여 40℃에서 디에틸 디알릴말로네이트 S1의 RCM 반응의 결과

시간 [분]	전환 [%]				
	C2	1a	1b	1c	1d
2	-	-	75	-	41
5	-	-	95	-	88
10	-	-	>99	-	99
20	-	-	-	-	>99
30	-	-	-	-	-
60	<1	16	-	13	-

[0109]

[0110] [표 3]

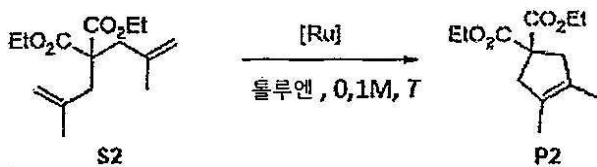
[0111] 0.1 몰% (예비) 촉매를 사용하여 80℃에서 디에틸 디알릴말로네이트 S1의 RCM 반응의 결과

시간 [분]	전환 [%]						
	C2	1a	1b	C1	1c	1d	1g
2	-	20	>99	-	13	>99	34
5	-	51	-	-	18	-	66
10	-	77	-	-	30	-	90
20	13	88	-	19	43	-	99
30	-	91	-	-	47	-	>99
60	24	94	-	33	52	-	-

[0112]

[0113] 실시예 II

[0114] 적용 실시예: (2,2-디메틸알릴)말로네이트 (S2)의 RCM 반응



[0115]

[0116] 지정된 온도에서 톨루엔 (10 ml) 중 S2 (0.240 g, 1.0 mmol)의 용액에, 톨루엔 (50 μl) 중의 상응하는 (예비) 촉매의 결정량을 하나의 부분으로 첨가하였다. 적절한 시간 간격으로, 반응 혼합물의 샘플을 채취하고, 여기에 에틸 비닐 에테르 3 방울을 첨가하여 촉매를 탈활성화시켰다. 샘플을 가스 크로마토그래피로 분석하였다.

[0117] [표 4]

[0118] 0.5 몰% (예비) 촉매를 사용하여 80℃에서 (2,2-디메틸알릴)말로네이트 (S2)의 RCM 반응의 결과

시간 [분]	전환 [%]	
	C3	1e
30	91	93
60	93	94

[0119]

[0120] [표 5]

[0121] 0.5 몰% (예비) 촉매를 사용하여 100℃에서 (2,2-디메틸알릴)말로네이트 (S2)의 RCM 반응의 결과

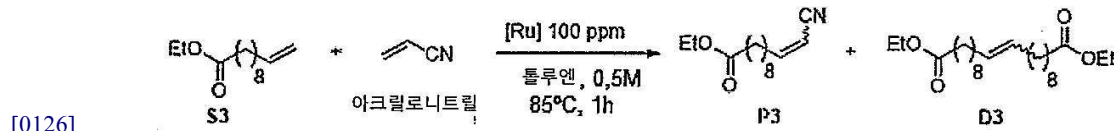
시간 [분]	전환 [%]	
	C3	1e
30	88	96
60	89	96

[0122]

[0123] 실시예 III

[0124] 적용 실시예: 아크릴로니트릴과 에틸 운데카노에이트 (S3)의 RCM 반응

[0125] 아르곤하에 85°C에서 톨루엔 (8.3 mL) 중 S3 (1.062 g, 5.0 mmol, 1 몰 당량), 아크릴로니트릴 (0.655 mL, 10.0 mmol, 2 몰 당량) 및 메틸 스테아레이트 (내부 표준 물질)의 용액에, 톨루엔 (50 μl) 중 적절한 (예비) 촉매 (100 ppm)의 용액을 한 부분으로 첨가하였다. 상기 반응물을 1 시간 동안 교반하였다. 아르곤 스트림을 반응 동안 용액에 통과시켰다. 샘플을 채취하고, 여기에 에틸 비닐 에테르 3 방울을 첨가하여 촉매를 탈활성화시켰다. 샘플을 가스 크로마토그래피로 분석하였다.



[0128] 아크릴로니트릴과 S3의 CM 반응의 결과

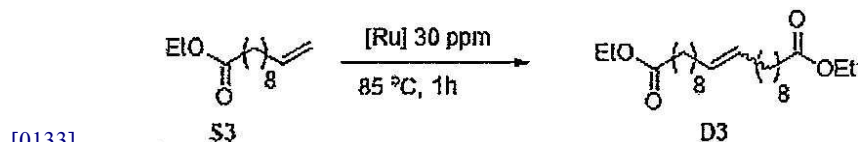
(예비) 촉매 [Ru]	전환 [%]	P3 [%]	D3 [%]	P3 으로의 선택성 [%]
1a	34	32	2	94
1b	26	24	2	92
1c	55	46	9	84
1d	44	37	7	84
C2	17	16	1	94

[0129]

[0130] 실시예 IV

[0131] 적용 실시예: 에틸 운데세노에이트 (S3)의 동중 복분해

[0132] 아르곤하에 85°C에서 S3 (3.00 g, 14.13 mmol) 및 메틸 스테아레이트 (내부 표준 물질)의 용액에, 톨루엔 (50 μl) 중 적절한 (예비) 촉매 (30 ppm)의 용액을 한 부분으로 첨가하였다. 상기 반응물을 1 시간 동안 교반하였다. 아르곤 스트림을 반응 동안 용액에 통과시켰다. 샘플을 채취하고, 여기에 에틸 비닐 에테르 3 방울을 첨가하여 촉매를 탈활성화시켰다. 샘플을 가스 크로마토그래피로 분석하였다.



[0135] S3의 동중이량체화 반응의 결과

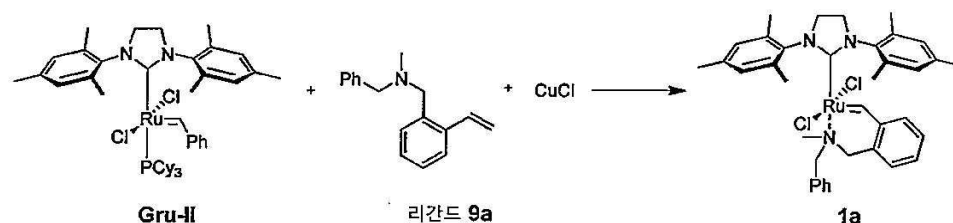
(예비) 촉매 [Ru]	전환 [%]	D3 [%]	D3 으로의 선택성 [%]
1a	99	67	68
1b	81	55	68
1c	98	72	74
1d	96	65	68
C2	76	52	69
C1	51	43	84

[0136]

[0137] 최신 기술에 공지된 C1-C2 (예비) 촉매는 활성화제의 첨가 없이도 S3의 복분해 반응을 개시하는 반면, 이들의 활성은 (예비) 촉매 1a~d 보다 상당히 낮다.

[0138] 실시예 V

[0139] 착물 1a의 합성



[0140]

[0141] Gru-II 착물 (2.000 g, 2.36 mmol, 1 몰 당량)에, 건조 탈산소화 톨루엔 (23 ml), 벤질리덴 리간드 9a (0.615 g, 2.59 mmol, 1.1 몰 당량) 및 CuCl (0.350 g, 3.53 mmol, 1.2 몰 당량)를 아르곤하에 첨가하였다. 반응물을 55°C에서 20분 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시키고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 에틸 아세테이트 중에 용해시키고, 셀라이트 패드를 통해 여과하고, 농축하여 건조시켰다. 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피 (용리액: 에틸 아세테이트/사이클로헥산 2:98→1:9)를 사용하여 분리하였다. 녹색 분획을 수집하고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 과량의 헵탄을 첨가하였다. 메틸렌 클로라이드를 감압하에 서서히 제거하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 차가운 헵탄으로 세척하여 녹색 결정성 고체 - (예비) 촉매 1a (1.340 g, 81%)를 수득하였다.

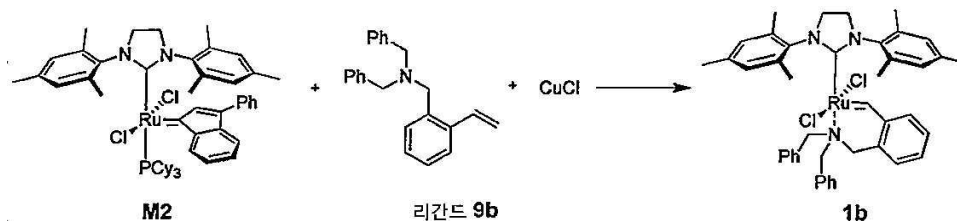
[0142] $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 600 MHz): δ = 18.70 (s, 1H), 7.50 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.31-7.23 (m, 3H), 7.19 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.05 (br s, 4H), 6.99 (br s, 2H), 6.90 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 6.74 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 4.10 (s, 4H), 3.90-3.00 (br m, 3H), 2.90-2.00 (br m, 19H), 1.73 (s, 3H).

[0143] $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 150 MHz): δ = 313.4, 313.3, 213.4, 148.9, 139.0, 134.0, 132.6, 132.5, 131.6, 129.8, 129.1, 129.0, 128.4, 128.3, 127.3, 60.0, 43.1, 32.4, 29.6, 23.3, 21.4, 14.4.

[0144] HRMS: ESI는 $\text{C}_{37}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{Ru}$ [$\text{M}-2\text{Cl}$] $^{2+}$ 에 대해 계산치: 315.6250; 실측치: 315.6247이었다. (이량체)

[0145] 실시예 VI

[0146] 착물 1의 합성



[0147]

[0148] **M2** 착물 (1.25 g, 2.36 mmol, 1 몰 당량)에, 건조 탈산소화 톨루엔 (13 ml), 벤질리덴 리간드 **9b** (0.495 g, 1.58 mmol, 1.2 몰 당량) 및 CuCl (0.183 g, 1.84 mmol, 1.4 몰 당량)를 아르곤하에 첨가하였다. 반응물을 70 °C에서 30분 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시키고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 에틸 아세테이트 중에 용해시키고, 셀라이트 패드를 통해 여과하고, 농축하여 건조시켰다. 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피 (용리액: 에틸 아세테이트/사이클로헥산 2:98→1:9)를 사용하여 분리하였다. 녹색 분획을 수집하고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 과량의 헵탄을 첨가하였다. 메틸렌 클로라이드를 감압하에 서서히 제거하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 차가운 헵탄으로 세척하여 녹색 결정성 고체 - (예비) 촉매 **1b** (0.490 g, 48%)를 수득하였다.

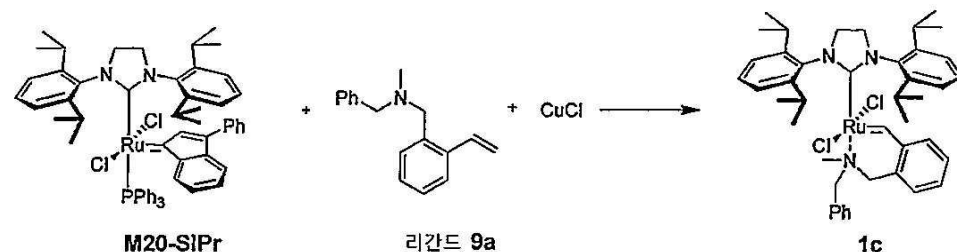
[0149] $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 600 MHz): δ = 18.61 (s, 1H), 7.60-6.30 (m, 18H), 4.60-1.50 (m, 28H).

[0150] $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 150 MHz): δ = 315.3, 213.2, 149.5, 139.0, 135.4, 134.6, 132.3, 131.0, 129.9, 129.1, 127.9, 127.8, 126.1, 58.8, 34.7, 22.9, 21.3, 14.4.

[0151] HRMS: ESI는 $\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{ClRu}$ [M-Cl] $^+$ 에 대해 계산치: 742.2502; 실측치: 742.2493이었다.

[0152] **실시예 VII**

[0153] 착물 1c의 합성



[0154]

[0155] **M20-SiPr** 착물 (2.00 g, 1.97 mmol, 1 몰 당량)에, 건조 탈산소화 톨루엔 (19 ml), 벤질리덴 리간드 **9a** (0.468 g, 1.97 mmol, 1.0 몰 당량) 및 CuCl (0.293 g, 2.96 mmol, 1.5 몰 당량)를 아르곤하에 첨가하였다. 반응물을 80°C에서 30분 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시키고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 에틸 아세테이트 중에 용해시키고, 셀라이트 패드를 통해 여과하고, 농축하여 건조시켰다. 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피 (용리액: 에틸 아세테이트/사이클로헥산 2:98→1:9)를 사용하여 분리하였다. 녹색 분획을 수집하고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 과량의 헵탄을 첨가하였다. 메틸렌 클로라이드를 감압하에 서서히 제거하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 차가운 헵탄으로 세척하여 녹색 결정성 고체 - (예비) 촉매 **1c** (0.470 g, 30%)를 수득하였다.

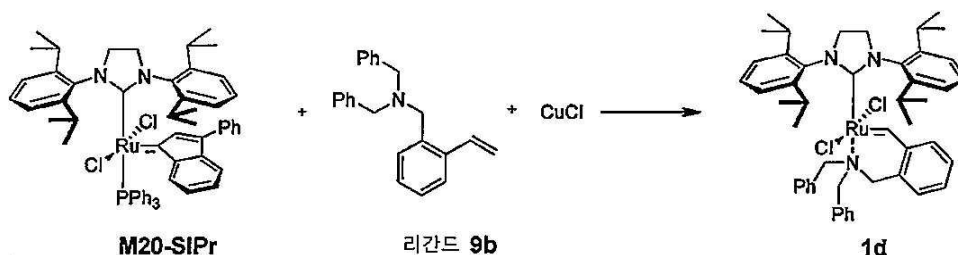
[0156] $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 600 MHz): δ = 18.61 (s, 1H), 7.70-6.70 (m, 14H), 6.57 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 4.80-2.30 (br m, 11H), 2.20-0.20 (br m, 28H).

[0157] $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 150 MHz): δ = 307.0, 215.5, 149.6, 148.1, 133.9, 132.7, 131.5, 129.9, 128.9, 128.7, 128.4, 128.3, 127.5, 124.9, 60.1, 55.1, 43.6, 29.2, 27.0, 23.9.

[0158] HRMS: ESI는 $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{ClRu}$ [M-Cl+CH₃CN] $^+$ 에 대해 계산치: 791.3397; 실측치: 791.3391이었다.

[0159] 실시예 VIII

[0160] 착물 1d의 합성



[0161]

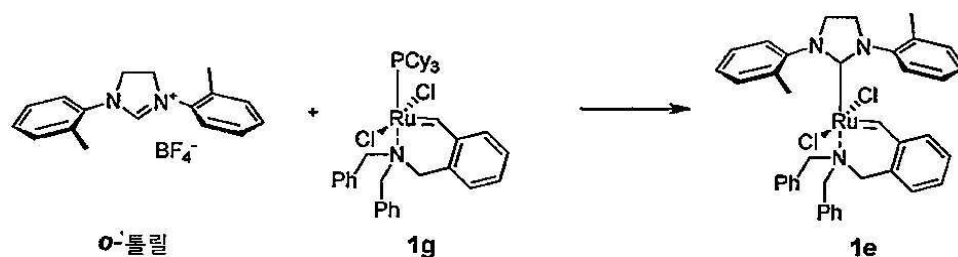
[0162] M20-SIPr 착물 (0.500 g, 0.49 mmol, 1 몰 당량)에, 건조 탈산소화 톨루엔 (5 ml), 벤질리텐 리간드 9b (0.185 g, 0.59 mmol, 1.2 몰 당량) 및 CuCl (0.059 g, 0.59 mmol, 1.2 몰 당량)를 아르곤하에 첨가하였다. 반응물을 60°C에서 20분 동안 교반하였다. 이것을 실온으로 냉각시키고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 에틸 아세테이트 중에 용해시키고, 셀라이트 패드를 통해 여과하고, 농축하여 건조시켰다. 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피 (용리액: 에틸 아세테이트/사이클로헥산 2:98→1:9)를 사용하여 분리하였다. 녹색 분획을 수집하고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 과량의 헵탄을 첨가하였다. 메틸렌 클로라이드를 감압하에 서서히 제거하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 차가운 헵탄으로 세척하여 녹색 결정성 고체 - (예비) 촉매 1d (0.083 g, 20%)를 수득하였다.

[0163] $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 600 MHz): δ = 18.33 (s, 1H), 7.80-6.95 (m, 12H), 6.95-6.30 (m, 7H), 6.05 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 4.60-2.60 (br m, 14H), 2.0-0.20 (br m, 24H).

[0164] $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 150 MHz): δ = 311.0, 215.6, 148.6, 135.9, 132.8, 132.6, 130.0, 129.6, 128.6, 127.4, 127.4, 126.9, 126.4, 124.4, 62.2, 59.3, 57.4, 55.7, 32.4, 29.6, 27.8, 26.4, 23.7, 23.3, 14.4.

[0165] 실시예 IX

[0166] 착물 1e의 합성

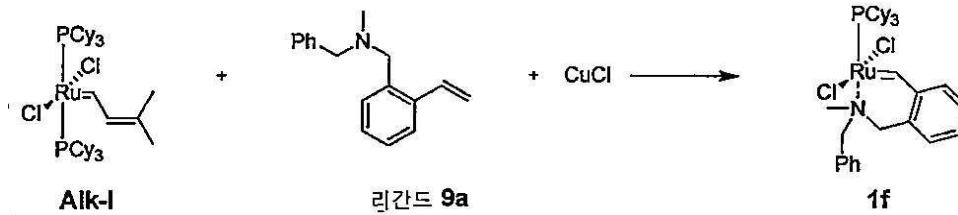


[0167]

[0168] o-톨릴 화합물 (0.300 g, 1.04 mmol, 1.5 몰 당량)에, 건조 탈산소화 톨루엔 (5 mL)을 첨가하고, 45°C로 가열된 오일 베쓰에 넣은 다음, LiHMDS (1 mL, 1.04 mmol, 1.5 몰 당량)를 첨가하였다. 반응 5분 후, 1g (0.522 g, 0.69 mmol, 1 몰 당량) 및 CuCl (0.103 g, 1.04 mmol, 1.5 몰 당량)를 아르곤하에 첨가하였다. 반응물을 45°C에서 20분 동안 교반하였다. 이것을 실온으로 냉각시키고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 에틸 아세테이트 중에 용해시키고, 셀라이트 패드를 통해 여과하고, 농축하여 건조시켰다. 조생성물을 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피 (용리액: 에틸 아세테이트/사이클로헥산 2:98→1:9)를 사용하여 분리하였다. 녹색 분획을 수집하고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 과량의 헵탄을 첨가하였다. 메틸렌 클로라이드를 감압하에 서서히 제거하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 차가운 헵탄으로 세척하여 녹색 결정성 고체 - (예비) 촉매 1e (0.274 g, 55%)를 수득하였다.

[0169] ESI는 $\text{C}_{39}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{ClRu}$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ 에 대한 계산치: 686.1878; 실측치: 686.1884이었다.

[0170] 착물 1f의 합성



[0171]

[0172] **Alk-I** 착물 (1.00 g, 1.25 mmol, 1 몰 당량)에, 건조 탈산소화 메틸렌 클로라이드 (12 ml), 벤질리덴 리간드 **9a** (0.356 g, 1.50 mmol, 1.2 몰 당량) 및 CuCl (0.148 g, 1.50 mmol, 1.2 몰 당량)를 아르곤하에 첨가하였다. 반응물을 35°C에서 20분 동안 교반하였다. 이것을 실온으로 냉각시키고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 에틸 아세테이트 중에 용해시키고, 셀라이트 패드를 통해 여과하고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 과량의 메탄올을 첨가하였다. 메틸렌 클로라이드를 감압하에 서서히 제거하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 차가운 메탄올로 세척하여 녹색 결정성 고체 - (예비) 촉매 **1f** (0.592 g, 70%)를 수득하였다.

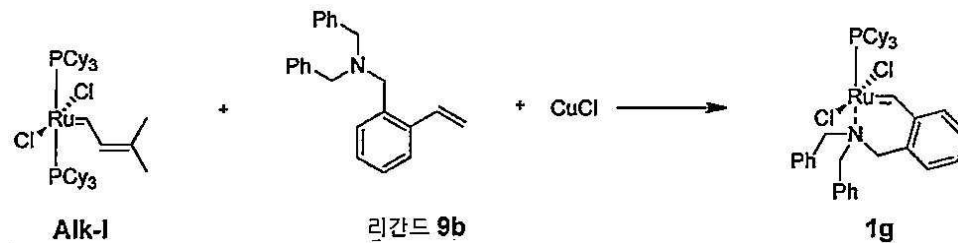
[0173] $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 600 MHz): δ = 19.15 (s, 1H), 7.90-6.70 (m, 9H), 4.45-4.05 (m, 2H), 2.40-2.26 (m, 3H), 2.12-1.90 (m, 8H), 1.88-1.58 (m, 16H), 1.36-1.16 (m, 11H).

[0174] $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 150 MHz): δ = 295.5, 148.2, 134.3, 133.2, 132.8, 132.4, 129.9, 129.1, 128.7, 128.6, 126.5, 63.1, 43.8, 35.2 (d, J = 20.3 Hz), 30.7, 28.5 (d, J = 10.0 Hz), 27.0, 26.9.

[0175] $^{31}\text{P NMR}$ (CD_2Cl_2 , 243 MHz): δ = 35.6.

[0176] **실시예 XI**

[0177] 착물 1g의 합성



[0178]

[0179] **Alk-I** 착물 (1.00 g, 1.25 mmol, 1 몰 당량)에, 건조 탈산소화 메틸렌 클로라이드 (12 ml), 벤질리덴 리간드 **9b** (0.470 g, 1.50 mmol, 1.2 몰 당량) 및 CuCl (0.148 g, 1.50 mmol, 1.2 몰 당량)를 아르곤하에 첨가하였다. 반응물을 35°C에서 20분 동안 교반하였다. 이것을 실온으로 냉각시키고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 에틸 아세테이트 중에 용해시키고, 셀라이트 패드를 통해 여과하고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 과량의 메탄올을 첨가하였다. 메틸렌 클로라이드를 감압하에 서서히 제거하였다. 생성된 침전물을 여과하고, 차가운 메탄올로 세척하여 녹색 결정성 고체 - (예비) 촉매 **1g** (0.592 g, 63%)를 수득하였다.

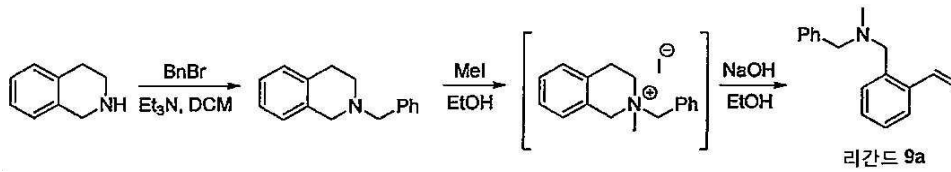
[0180] $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 600 MHz): δ = 19.14 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 8.00-6.80 (m, 14H), 4.33 (d, J = 14.0 Hz, 2H), 4.20-2.90 (br m, 2H), 2.39-2.26 (m, 3H), 2.05-1.60 (m, 22H), 1.38-1.16 (m, 10H).

[0181] $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , 150 MHz): δ = 297.7, 148.9, 134.6, 133.0, 132.7, 129.6, 129.2, 128.6, 126.6, 60.2, 34.8 (d, J = 20.3 Hz), 30.2, 28.5 (d, J = 9.8 Hz), 27.0.

[0182] $^{31}\text{P NMR}$ (CD_2Cl_2 , 243 MHz): δ = 34.5.

[0183] **실시예 XII**

[0184] 리간드 9a의 합성



[0185]

[0186] 0℃로 냉각된 메틸렌 클로라이드 (500 ml) 중 1,2,3,4- 테트라하이드로이소퀴놀린 (26.600 g, 200.0 mmol, 2 몰 당량) 및 트리에틸아민 (10.120 g, 100.0 mmol, 1 몰 당량)의 용액에, 벤질 브로마이드 (17.100 g, 100.0 mmol, 1 몰 당량)를 10분 동안 적가하였다. [혼합물]을 서서히 상온으로 가온시키고, 밤새 교반하였다. 이것을 물로 세척하고, Na₂SO₄로 건조시켰다. 이것을 여과하고 증발시켰다. 이것을 감압하에 증류하였다. 1.1x10⁻² mbar의 압력에서 126~132℃의 비점을 갖는 생성물을 분획으로 수집하였다 (무색 오일, 18.470 g, 83%).

[0187] ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 7.49-7.45 (m, 2H), 7.43-7.38 (m, 2H), 7.36-7.32 (m, 1H), 7.21-7.14 (m, 3H), 7.06-7.03 (m, 1H), 3.76 (s, 2H), 3.71 (s, 2H), 2.97 (t, J = 5.9 Hz, 2H), 2.82 (t, J = 5.9 Hz, 2H).

[0188] ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ = 138.4, 134.9, 134.3, 129.0, 128.6, 128.2, 127.0, 126.5, 126.0, 125.5, 62.7, 56.1, 50.6, 29.3.

[0189] HRMS: ESI는 C₁₆H₁₈N [M+H]⁺에 대해 계산치: 224.1434; 실측치: 224.1441이었다.

[0190] 에탄올 (96%, 150 ml) 중의 이전 단계에서 수득된 아민 (12.946 g, 58.0 mmol, 1 몰 당량)에, 메틸 요오다이드 (16.460 g, 116.0 mmol, 2 몰 당량)를 첨가하였다. 이것을 35℃에서 밤새 교반하였다. 과량의 메틸 요오다이드를 감압하에 증발시켰다. NaOH (3.480 g, 87.0 mmol, 1.5 몰 당량)를 첨가하였다. 이것을 밤새 격렬하게 교반하면서 응축기로 환류하에 가열하였다. 이것을 냉각시키고, 농축하여 건조시켰다. 잔류물을 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 물로 세척하고, Na₂SO₄로 건조시켰다. 여과시키고, 농축하여 건조시켰다. 조생성물을 얇은 실리카 겔 패드를 통해 여과시켰다 (용리액:에틸 아세테이트/사이클로헥산 5:95). 농축하여 건조시켜 무색 오일 - 리간드 9a (12.711 g, 92%)를 수득하였다.

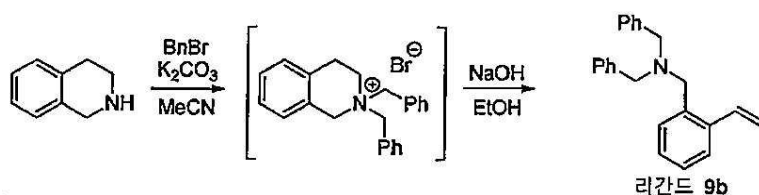
[0191] ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 7.53 (dd, J = 7.5; 1.6 Hz, 1H), 7.35-7.27 (m, 5H), 7.26-7.19 (m, 3H), 7.17 (dd, J = 17.5; 10.9 Hz, 1H), 5.65 (dd, J = 17.6; 1.5 Hz, 1H), 5.26 (dd, J = 11.0; 1.5 Hz, 1H), 3.55 (s, 2H), 3.51 (s, 2H), 2.14 (s, 3H).

[0192] ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ = 139.4, 137.7, 136.2, 134.9, 130.4, 129.0, 128.1, 127.3, 126.9, 125.6, 114.8, 62.1, 60.0, 42.0.

[0193] HRMS: ESI는 C₁₇H₂₀N [M+H]⁺에 대해 계산치: 238.1590; 실측치: 238.1596이었다.

[0194] 실시예 XIII

[0195] 리간드 9b의 제조



[0196]

[0197] 아세토니트릴 (100 mL) 중 1,2,3,4- 테트라하이드로이소퀴놀린 (1.332 g, 10.0 mmol, 1 몰 당량) 및 벤질 브로마이드 (3.590 g, 21.0 mmol, 2.1 몰 당량)의 용액에, K₂CO₃ (2.073 g, 15.0 mmol, 1.5 몰 당량)를 첨가하였다. 이것을 4 시간 동안 격렬하게 교반하면서 응축기로 환류하에 가열하였다. 이것을 냉각시키고, 여

과시키고, 농축하여 건조시켰다. 조 암모늄 염을 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 과량의 에틸 아세테이트를 첨가하였다. 메틸렌 클로라이드를 감압하에 서서히 증발하였다. 침전된 생성물을 여과하고, 에틸 아세테이트로 세척하였다. 암모늄 염을 백색 결정성 고체 (3.880 g, 98%)로서 수득하였다. 이전 단계에서 수득된 암모늄 염을 에탄올 (96%, 50 ml) 중에 용해시키고, NaOH (0.590 g, 14.8 mmol, 1.5 몰 당량)를 첨가하였다. 이것을 2 시간 동안 교반하면서 환류하에 가열하였다. 혼합물을 냉각시키고, 메탄올을 증발시켜 황색 오일을 수득하였다. 이것을 메틸렌 클로라이드 중에 용해시키고, 물로 세척하였다. 이것을 Na₂SO₄로 건조시키고, 여과시키고, 농축하여 건조시켜 약간 황색 오일 (2.605 g, 84%)을 수득하였다.

[0198] ¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 7.56-7.52 (m, 1H), 7.50-7.46 (m, 1H), 7.43-7.39 (m, 4H), 7.38-7.34 (m, 4H), 7.31-7.25 (m, 4H), 7.05 (dd, J = 17.4; 10.9 Hz, 1H), 5.64 (dd, J = 17.4; 1.6 Hz, 1H), 5.25 (dd, J = 10.9; 1.6 Hz, 1H), 3.64 (s, 2H), 3.57 (s, 4H).

[0199] ¹³C NMR (CDCl₃, 150 MHz): δ = 139.4, 137.6, 136.4, 135.1, 130.3, 129.0, 128.1, 127.4, 127.2, 126.9, 125.6, 114.5, 58.2, 56.1, 26.9.