



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105152838 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 16

- (21) 申请号 201510514660. 6 *C07C 209/68*(2006. 01)
- (22) 申请日 2010. 09. 30 *C07C 211/53*(2006. 01)
- (30) 优先权数据 *C07C 303/40*(2006. 01)
- 12/571, 036 2009. 09. 30 US *C07C 311/18*(2006. 01)
- (62) 分案原申请数据 *C07F 7/18*(2006. 01)
201080054100. 2 2010. 09. 30 *C07F 5/02*(2006. 01)
- (71) 申请人 麻省理工学院 *C07F 7/08*(2006. 01)
- 地址 美国马萨诸塞州 *B01J 31/22*(2006. 01)
- 申请人 波士顿学院董事会
- (72) 发明人 理查德·R·施罗克 安妮·J·金
- 赵宇 玛格丽特·M·弗卢克
- 阿米尔·H·霍维达
- (74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司
- 责任人 11287
- 代理人 沈锦华

- (51) Int. Cl.
- C07C 6/04*(2006. 01)
- C07C 13/28*(2006. 01)
- C07C 15/50*(2006. 01)
- C07C 11/02*(2006. 01)
- C07C 41/30*(2006. 01)
- C07C 43/166*(2006. 01)
- C07C 67/475*(2006. 01)
- C07C 69/593*(2006. 01)

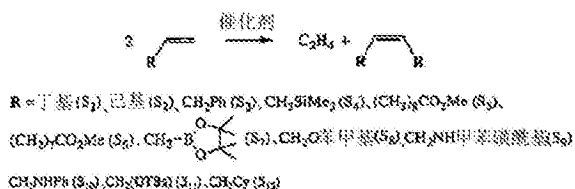
权利要求书1页 说明书41页 附图3页

(54) 发明名称

高度 Z- 选择性烯烃复分解

(57) 摘要

本发明涉及高度 Z- 选择性烯烃复分解且大体上涉及用于由端烯烃通过自身复分解反应 Z- 选择性形成内烯烃的催化剂和方法。



1. 一种方法,其包含:

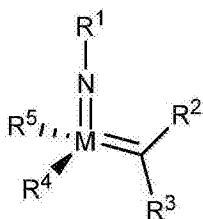
使包含端双键的第一分子与第二相同分子通过自身复分解反应而反应产生包含内双键的产物,

其中所述产物的所述内双键包含一个来自所述第一分子的所述端双键的碳原子和一个来自所述第二碳原子的所述端双键的碳原子,且

其中至少约 60% 的所述产物的所述内双键经形成呈 Z- 异构体形式。

2. 一种方法,其包含:

提供具有以下结构的催化剂:



其中 M 是 Mo 或 W;

R¹ 是任选地取代的芳基、杂芳基、烷基、杂烷基;

R² 和 R³ 可相同或不同,且为任选地取代的氢、烷基、烯基、杂烷基、杂烯基、芳基或杂芳基;且

R⁴ 和 R⁵ 可相同或不同,且为任选地取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基烷基或甲硅烷氧基,其中 R⁴ 或 R⁵ 中的至少一者是结合于 M 的含氧配体;和

在存在所述催化剂的情况下使包含端双键的第一分子与第二相同分子反应产生包含内双键的产物,

其中所述产物的所述内双键包含一个来自所述第一分子的所述端双键的碳原子和一个来自所述第二碳原子的所述端双键的碳原子,且

其中至少约 30% 的所述产物的所述内双键经形成呈 Z- 异构体形式。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述反应步骤是在存在过渡金属催化剂的情况下进行。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中至少约 50% 的所述产物的所述内双键经形成呈 Z- 异构体形式。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中至少约 70% 的所述产物的所述内双键经形成呈 Z- 异构体形式。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中至少约 80% 的所述产物的所述内双键经形成呈 Z- 异构体形式。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中至少约 90% 的所述产物的所述内双键经形成呈 Z- 异构体形式。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中至少约 95% 的所述产物的所述内双键经形成呈 Z- 异构体形式。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中至少约 98% 的所述产物的所述内双键经形成呈 Z- 异构体形式。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述反应在至少约 30% 的转化率下进行。

高度 Z- 选择性烯烃复分解

[0001] 本申请是申请日为 2010 年 9 月 30 日, 申请号为 201080054100. 2, 发明名称为“高度 Z- 选择性烯烃复分解”的申请的分案申请。

[0002] 关于联邦资助研究或发展的声明

[0003] 本发明是在以下政府合同的支持下进行的: 国家科学基金会 (National Science Foundation) 授予的 CHE-0554734 和国家卫生研究院 (National Institutes of Health) 授予的 5-R01-GM59426。政府具有本发明的某些权利。

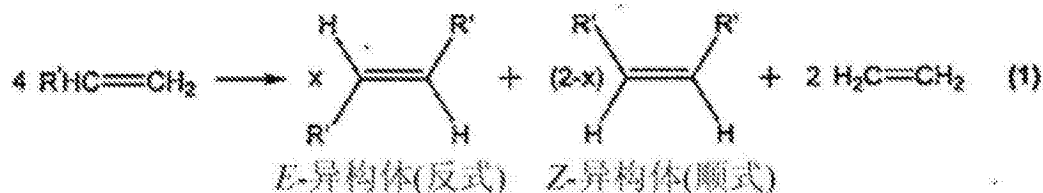
技术领域

[0004] 本发明大体上涉及 Z- 选择性形成内烯烃, 通过端烯烃的复分解偶合来产生。

背景技术

[0005] 过渡金属催化剂催化的碳碳偶合反应属于合成有机化学的最重要反应。端烯烃自身复分解产生乙烯和内烯烃 (方程式 1):

[0006]



[0007] 其中 x 是 0 与 2 之间的值。这一反应称为自身复分解或自身偶合反应。用于偶合反应的复分解催化剂已描述了数十年。然而, 通常产生两种可能产物 (*E*- 异构体和 *Z*- 异构体) 的混合物, 其中 *E*- 异构体是主要异构体。在许多情况下, *Z*- 异构体是有机化学家合成医药品或其它化学产品所需的异构体。*Z*- 异构体还基本上可见于含有 1, 2- 二取代内烯烃的天然产物中。*Z*- 异构体和 *E*- 异构体的混合物通常很难分离, 且因此一般不合需要。*Z*- 选择性偶合内烯烃的适用性远不如 *Z*- 选择性偶合端烯烃, 因为 *Z* 内烯烃自身必须通过 *Z*- 选择性偶合端烯烃来制备。制备内烯烃的替代方法 (例如威蒂格化学 (Wittig chemistry)) 一般不具催化性和 / 或不具 *Z*- 选择性。

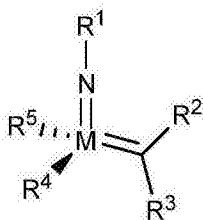
[0008] 因此, 需要改进的方法和催化剂。

发明内容

[0009] 在一些实施例中, 本发明提供方法, 所述方法包含使包含端双键的第一分子与第二相同分子通过自身复分解反应而反应产生包含内双键的产物, 其中产物的内双键包含一个来自第一分子的端双键的碳原子和一个来自第二碳原子的端双键的碳原子, 且其中至少约 60% 的产物内双键经形成呈 *Z*- 异构体形式。

[0010] 在一些情况下, 方法包含提供具有如下结构的催化剂:

[0011]



[0012] 其中 M 是 Mo 或 W, R^1 是任选地取代的芳基、杂芳基、烷基、杂烷基, R^2 和 R^3 可相同或不同, 且为任选地取代的氢、烷基、烯基、杂烷基、杂烯基、芳基或杂芳基, 且 R^4 和 R^5 可相同或不同, 且为任选地取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷基烷基或甲硅烷氧基, 其中 R^4 或 R^5 中的至少一者是结合于 M 的含氧配体, 和在存在催化剂的情况下使包含端双键的第一分子与第二相同分子反应产生包含内双键的产物, 其中产物的内双键包含一个来自第一分子的端双键的碳原子和一个来自第二碳原子的端双键的碳原子, 且其中至少约 30% 的产物内双键经形成呈 Z- 异构体形式。

附图说明

[0013] 图 1 显示根据本发明的一些实施例的用于复分解的催化剂的非限制性实例。

[0014] 图 2 说明根据一些实施例的非限制性反应机理。

[0015] 图 3 显示根据一些实施例的自身复分解反应。

[0016] 图 4A-4G 说明根据一些实施例的一些含氧配体的合成。

[0017] 当结合随附图式考虑时, 由下文具体实施方式, 本发明的其它方面、实施例和特征将显而易见。附图是示意性的且不打算按比例绘制。为清楚起见, 当不必说明即可使所属领域的技术人员理解本发明时, 未标记每个图中的每个组件, 也未显示本发明各实施例的每个组件。以引用的方式并入本文中的所有专利申请案和专利都以全文引用的方式并入本文中。在冲突的情况下, 应以本说明书为准, 包括定义。

具体实施方式

[0018] 本发明大体上涉及用于由相同端烯烃通过自身复分解反应高度选择性形成内烯烃的 Z- 异构体的催化剂和方法。内烯烃的 Z- 异构体是用作生产较高价值的最终产物的原料的重要化学物质。Z- 异构体和 E- 异构体的混合物一般不合需要, 因为异构体的分离可为困难且高成本的工艺。因此, 可需要用于产生高百分比呈 Z- 异构体形式的产物的复分解反应的催化剂。

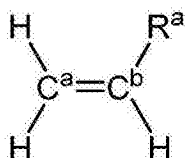
[0019] 本文所述的自身复分解反应可在高选择性和 / 或高转化率下进行。如本文中所用, 术语“自身复分解”是指包含双键的第一分子与第二相同分子之间的复分解反应。所形成的产物包含内双键, 其中所述双键包含一个来自第一分子的双键的碳原子和一个来自第二分子的双键的碳原子。如方程式 1 中所示且如所属领域的技术人员所知, 产物的内双键可具有 Z- 构型 (即顺式) 或 E- 构型 (即反式)。在一些实施例中, 所述方法能够通过自身复分解反应选择性合成具有高百分比关于双键的 Z- 构型的产物。所属领域的技术人员应理解在本发明情况下所用的术语“顺式”或“Z”和“反式”或“E”的含义。

[0020] 在一些实施例中, 方法包含使包含端双键的第一分子与第二相同分子通过自身复分解反应而反应产生包含内双键的产物。在一些情况下, 第一分子和第二分子的端键经单

取代。因此,产物的内双键可包含一个来自第一分子的端双键的单取代的烯碳原子和一个来自第二碳原子的端双键的单取代的烯碳原子。如本文所述,所产生的产物内双键可具有高 Z:E 比率,有利于 Z- 异构体。如本文中所用,“端双键”在复分解反应的情况下是指第一碳原子与第二碳原子之间的双键(例如 $C=C$),其中第一碳原子上的两个取代基都是氢且第二碳原子上的至少一个取代基不是氢(例如 $H_2C=CR^aH$)。如本文中所用,“内双键”在复分解反应的情况下是指第一碳原子与第二碳原子之间的双键(例如 $C=C$),其中第一碳原子和第二碳原子中每一者上的至少一个取代基不是氢(例如 $R^aR^bC=CR^cR^d$,其中 R^a 和 R^b 中至少一个不是氢且 R^c 和 R^d 中至少一个不是氢)。

[0021] 在一些情况下,第一分子和第二分子可具有下式:

[0022]



[0023] 其中 R^a 是任选地取代的烷基、烯基、杂烷基、杂烯基、芳基、杂芳基或酰基。产物的内双键可包含一个来自第一分子和第二分子中每一者的 C^bHR^a (例如形成 $R^aHC^b=C^bHR^a$ 的 Z- 异构体或 E- 异构体)。

[0024] 如所属领域的技术人员所了解,两个端烯烃的自身复分解反应的副产物是乙烯。这类反应与涉及至少一个内烯烃的交叉和 / 或自身复分解反应的显著不同在于乙烯的形成(或存在)。在一些情况下,与不存在乙烯的情况下进行的复分解反应相比,乙烯的存在可导致催化剂的性能(例如产率、Z:E 比率等)降低。性能降低的可能原因在于重新形成起始物质(例如如果复分解反应在乙烯与由自身复分解形成的产物之间发生)和 / 或自身复分解产物异构化形成 E- 异构体(例如自身复分解反应的 Z- 异构体可与金属中心缔合形成金属环丁烷(metallocyclobutane),接着释放可为 E- 异构体的化合物)。相应地,与不存在乙烯的情况下进行的反应相比,一些本文所述的催化剂当在存在乙烯的情况下进行时几乎不展现性能降低。选择催化剂的方法描述于本文中。

[0025] 在一些实施例中,自身复分解反应产物的内双键可在对 Z- 异构体具有高选择性下形成。举例来说,所形成的产物内双键的 Z:E (即顺式:反式)比率可为约 1:2、约 1:1、约 2:1、约 3:1、约 4:1、约 5:1、约 10:1、约 25:1、约 50:1、约 100:1 或更高。在一些实施例中,所产生的双键的 Z:E 比率可大于约 1:1、大于约 2:1、大于约 3:1、大于约 4:1、大于约 5:1、大于约 10:1、大于约 20:1、大于约 30:1、大于约 40:1、大于约 50:1、大于约 75:1、大于约 100:1 或更高,有利于 Z- 异构体。在一些情况下, Z- 选择性或 E- 选择性可以所形成的产物的百分比表示。在一些情况下,产物可为大于约 50% Z- 异构体、大于约 60% Z- 异构体、大于约 70% Z- 异构体、大于约 80% Z- 异构体、大于约 90% Z- 异构体、大于约 95% Z- 异构体、大于约 98% Z- 异构体、大于约 99% Z- 异构体,或在一些情况下,大于约 99.5%。在一些情况下,产物可为约 50% 与约 99% 之间的 Z- 异构体、约 50% 与约 90% 之间的 Z- 异构体、约 60% 与约 99% 之间的 Z- 异构体、约 60% 与约 95% 之间的 Z- 异构体、约 70% 与约 98% 之间的 Z- 异构体、约 80% 与约 98% 之间的 Z- 异构体、约 90% 与约 99% 之间的 Z- 异构体等。

[0026] 在一些情况下,复分解反应可在高转化率下进行。转化率是指转化为产物的有限

试剂的百分比。在一些实施例中,转化率(%)可根据以下方程式计算:

[0027]

$$\text{转化率 (\%)} = 100 - \left\{ \frac{(\text{有限试剂的最终摩尔数}) \times 100}{(\text{有限试剂的最初摩尔数})} \right\}$$

[0028] 其中有限试剂的最初摩尔数可由添加到反应容器中的有限试剂的量计算,且有限试剂的最终摩尔数可使用所属领域的技术人员所知的技术(例如试剂的分离、GPC、HPLC、NMR等)测定。在一些情况下,复分解反应进行时的转化率可为至少约30%、至少约40%、至少约50%、至少约60%、至少约70%、至少约75%、至少约80%、至少约85%、至少约90%、至少约95%、至少约97%、至少约98%、至少约99%或更高。在一些情况下,转化率为约70%、约75%、约80%、约85%、约90%、约95%、约97%、约98%、约99%等。在一些情况下,转化率在约60%与约99%之间、在约70%与约95%之间、在约70%与约90%之间或其中的任何其它范围。

[0029] 在一些实施例中,复分解反应可在良好的转换数下进行。如本文中所用,术语“转换数”是指催化剂能够促进反应的平均次数。在一些实施例中,转换数可根据以下方程式计算:

[0030]

$$\text{转化率 (\%)} = \frac{\text{产率 (\%)}}{100} \times \left\{ \frac{(\text{有限试剂的摩尔数})}{(\text{催化剂摩尔数})} \right\}$$

[0031] 其中产率(%)可根据以下方程式计算:

[0032]

$$\text{产率 (\%)} = 100 \times \left\{ \frac{(\text{所要产物的摩尔数})}{(\text{有限试剂的摩尔数})} \right\}。$$

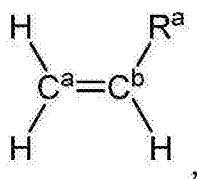
[0033] 举例来说,在自身复分解反应中,催化剂的摩尔数可由所提供的催化剂(或催化剂前体)重量确定,有限试剂的相关摩尔数(例如一般为端烯烃起始物质摩尔数的一半,因为2摩尔起始物质反应形成1摩尔产物)可由添加到反应容器中的有限试剂的量确定,且所要产物的摩尔数(例如产物的Z-异构体和/或E-异构体)可使用所属领域的技术人员所知的技术(例如产物的分离、GPC、HPLC、NMR等)测定。在一些情况下,复分解反应进行时的转换数可为至少约10、至少约25、至少约50、至少约100、至少约200、至少约300、至少约400、至少约500、至少约1000、至少约3,000、至少约5,000或更高。在一些情况下,转换数在约10与约1000之间、在约50与约500之间、在约50与200之间或其中的任何其它范围。在一些实施例中,转换数为约10、约20、约30、约50、约75、约100、约200、约500、约1000、约5000等。转换频率是转换数除以反应时间(例如数秒)。

[0034] 复分解反应可使用所属领域的技术人员所知的技术进行。在一些情况下,反应可包括使催化剂(例如本文所述)暴露于包含端烯烃的多个相同分子。在一些情况下,反应混合物可经搅动(例如经搅拌、经振荡等)。反应产物可使用通常已知的技术分离(例如通过蒸馏、柱色谱等)和/或分析(例如气液色谱、高效液相色谱、核磁共振光谱法等)。

[0035] 包含至少一个端烯烃的分子应为所属领域的技术人员所知。包含至少一个端烯烃的分子可包含一个或一个以上烯系单元(ethylenic unit)和/或杂原子(例如氧、氮、硅、

硫、磷等)。端烯烃一般包含具有下式的分子：

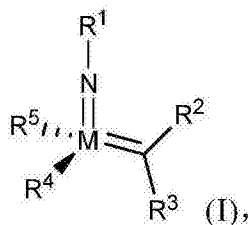
[0036]



[0037] 其中 R^a 如本文所述。包含端烯烃的分子的非限制性实例是取代和未取代的直链烷基内烯烃, 例如 C_4 - C_{30} 烯烃 (例如 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯、烯丙基苯、烯丙基三甲基硅烷、10-十一烯酸甲酯 (methyl-10-undecenoate)、烯丙基硼酸频那醇酯 (allylboronic acid pinacol ester)、烯丙基苯甲基醚、N-烯丙基-4-甲基苯磺酰胺、烯丙基苯胺、9-癸烯酸甲酯、烯丙氧基(叔丁基)二甲基硅烷、烯丙基环己烷等)。

[0038] 如所说明, 根据本发明已鉴别出一组催化剂, 其在自身复分解反应中提供出乎意料的结果。在一些实施例中, 所提供的催化剂是具有如下结构的金属络合物：

[0039]



[0040] 其中 M 是金属; R^1 是任选地取代的芳基、杂芳基、烷基、杂烷基; R^2 和 R^3 可相同或不同, 且为任选地取代的氢、烷基、烯基、杂烷基、杂烯基、芳基或杂芳基; 且 R^4 和 R^5 可相同或不同, 且为任选地取代的烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、甲硅烷氧基或甲硅烷基烷基, 或 R^4 和 R^5 连接在一起形成任选地取代的关于 M 的双齿配体。在一些情况下, R^4 或 R^5 中的至少一者是结合于 M 的含氧配体 (例如含氧配体) 或结合于 M 的含氮配体 (例如含氮配体)。在一些情况下, R^2 是烷基。在一些情况下, M 是 Mo 或 W。在一特定情况下, M 是 W。

[0041] 在一特定实施例中, R^4 和 R^5 中的一者是任选地取代的结合于 M 的含氧配体 (例如含氧配体), 且另一者是任选地取代的结合于 M 的含氮配体 (例如含氮配体)。在一些情况下, 含氧配体和 / 或含氮配体可无对称面。在其它实施例中, R^4 与 R^5 都是含氧配体。

[0042] 利用式 I 催化剂进行端烯烃 (例如 $(\text{R}_1)\text{HC}=\text{CH}_2$) 的 Z-选择性自身偶合的可能机理显示于图 2 中, 其中 R^5 是含氮配体 (例如图 2 中的 Pyr) 且 R^4 是含氧配体 (例如图 2 中的 OR'')。一般, 通过包含一个含氧配体和一个含氮配体的此类催化剂的 NMR 或 X 射线研究仅观察到顺式异构体 (syn isomer)。在单取代的亚烷基络合物的顺式异构体中, 连接到亚烷基碳原子的亚烷基取代基的原子可位于 N(亚氨基)-M-C(亚烷基) 平面内, 和 / 或可指向 N(亚氨基) 原子。端烯烃可进入吡咯阴离子 (pyrrolide) (Pyr) 的反式配位层, 得到具有相邻 R_1 取代基的中间物金属环丁烷。不希望受理论束缚, 在 OR'' 足够“大”而能防止形成 (R_1) 指向 OR'' 的任何金属环的情况下, 相邻 (R_1) 可背离轴向 OR'' 基团, 借此形成产物的 Z-异构体。因此, 在一些实施例中, 空间上较大或体积大的 OR'' 配体 (例如含氧配体) 与包含空间上较小或空间上体积较小的 OR'' 配体的实质上类似的催化剂相比可导致

所形成产物的 Z- 异构体的百分比增加。失去 $Z-(R_1)CH=CH(R_1)$ 得到在金属中心处构型反转 (图 2 中的 $S \rightarrow R$) 的中间物亚甲基物质。接着,亚甲基物质与 $(R_1)CH=CH_2$ 之间的高生产率复分解反应得到乙烯和重组物 (reform) $(S)-M(NR)(CH(R_1))(Pyr)(OR''')$ 。所属领域的技术人员应能够选择 (例如通过筛选试验、建模研究等) 式 I 催化剂中的取代基的适当组合,其中 R''' 基团具有大尺寸以使所述基团有助于防止形成 (R_1) 指向 R''' 的金属环。在一些情况下, N (亚氨基) 可能不够大。

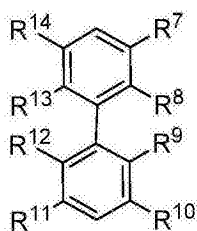
[0043] 所属领域的技术人员应了解,归因于催化化学的一般性质,基质与催化剂的每种组合可能不一定都产生高百分比 Z- 异构体产物。所属领域的技术人员应能够对基质 / 催化剂组合进行一定预测。举例来说,如本文中别处所说明,作为一般趋势 (但在不是在各情况下都适用),当所选含氧配体空间上较大或空间上体积大时,一般获得较高百分比的 Z- 异构体。另外,技术人员知道可容易地筛选催化剂与基质的组合以鉴别出提供高百分比 Z- 异构体产物的组合的方法和技术。举例来说,一种筛选催化剂与基质的适当组合的方法可包括提供含有催化剂的第一溶液和含有反应物的第二溶液。溶液可包括适合所要分析的溶剂 (例如用于 NMR 技术的氘化溶剂、用于 HPLC、GLC 技术的极性 / 非极性溶剂等)。第一溶液与第二溶液可在适当条件 (例如温度、时间、搅动等) 下组合,且经适当反应时间后,可使用所属领域中已知的各种方法分析所得溶液。在一些情况下,可在分析之前过滤溶液。分析 Z:E 比率、转化率等时,可通过 NMR (例如 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 等)、HPLC、GLC 等分析产物。在一些情况下,可执行一种以上分析。所属领域的技术人员应能够基于欲分析的产物确定适于使用的方法或方法组合。在一些情况下,筛选试验可为自动的 (例如通过使用机器人)。本文描述其它反应条件和参数。

[0044] 如本文中所用,术语“含氧配体”可用于指包含至少一个能够配位金属原子的氧原子的配体 (例如 R^4 和 / 或 R^5)。即,所述术语是指结合于 M 的含氧配体。在一些情况下,术语“含氧配体”还可描述包含至少一个羟基的配体前体,其中羟基去质子化产生带负电氧原子,氧原子接着配位金属原子。含氧配体可为包含至少一个氧原子的杂芳基或杂烷基。在一些情况下,氧原子可定位于烷基、杂烷基、芳基或杂芳基的取代基上。举例来说,含氧配体可为羟基取代的芳基,其中羟基在配位至金属中心后去质子化。含氧配体可为手性或非手性的和 / 或单齿或双齿。单齿配体是通过仅一个金属配位点和 / 或通过仅一个配体位点结合或配位金属中心的配体。双齿配体是通过两个金属配位点和 / 或通过两个配体位点结合或配位金属中心的配体 (例如二烷醇盐配体)。非手性单齿含氧配体的非限制性实施例包括 $-OC(CH_3)(CF_3)_2$ 、 $-OC(CH_3)_2(CF_3)$ 、 $-OC(CH_3)_3$ 、 $-OSiR_3$ (例如 $-OSiPh_3$)、 $-OAr$ (Ar = 芳基,例如苯基、Mes (Mes = 2, 4, 6- $Me_3C_6H_2$)、2, 6- $i-Pr_2C_6H_3$ 、HIPT (六异丙基联三苯)、TPP (2, 3, 5, 6- Ph_4C_6H) 等) 等。在一特定实施例中,非手性单齿含氧配体是 $-OHIPT$ 。在一些情况下,含氧配体可为甲硅烷氧基。

[0045] 在一些情况下,含氧配体可为手性的且可以外消旋混合物或纯化的立体异构体形式提供。在一些实施例中,手性含氧配体可以至少 80% 光学纯度存在,即含氧配体样品含有 90% 的一种对映异构体和 10% 的另一种对映异构体。在一些实施例中,手性含氧配体可为至少 90% 光学纯,至少 95% 光学纯,或在一些情况下,至少 99% 光学纯。

[0046] 在一些情况下,无对称面的含氧配体 (例如 R^4 或 R^5) 可包含以下结构,

[0047]

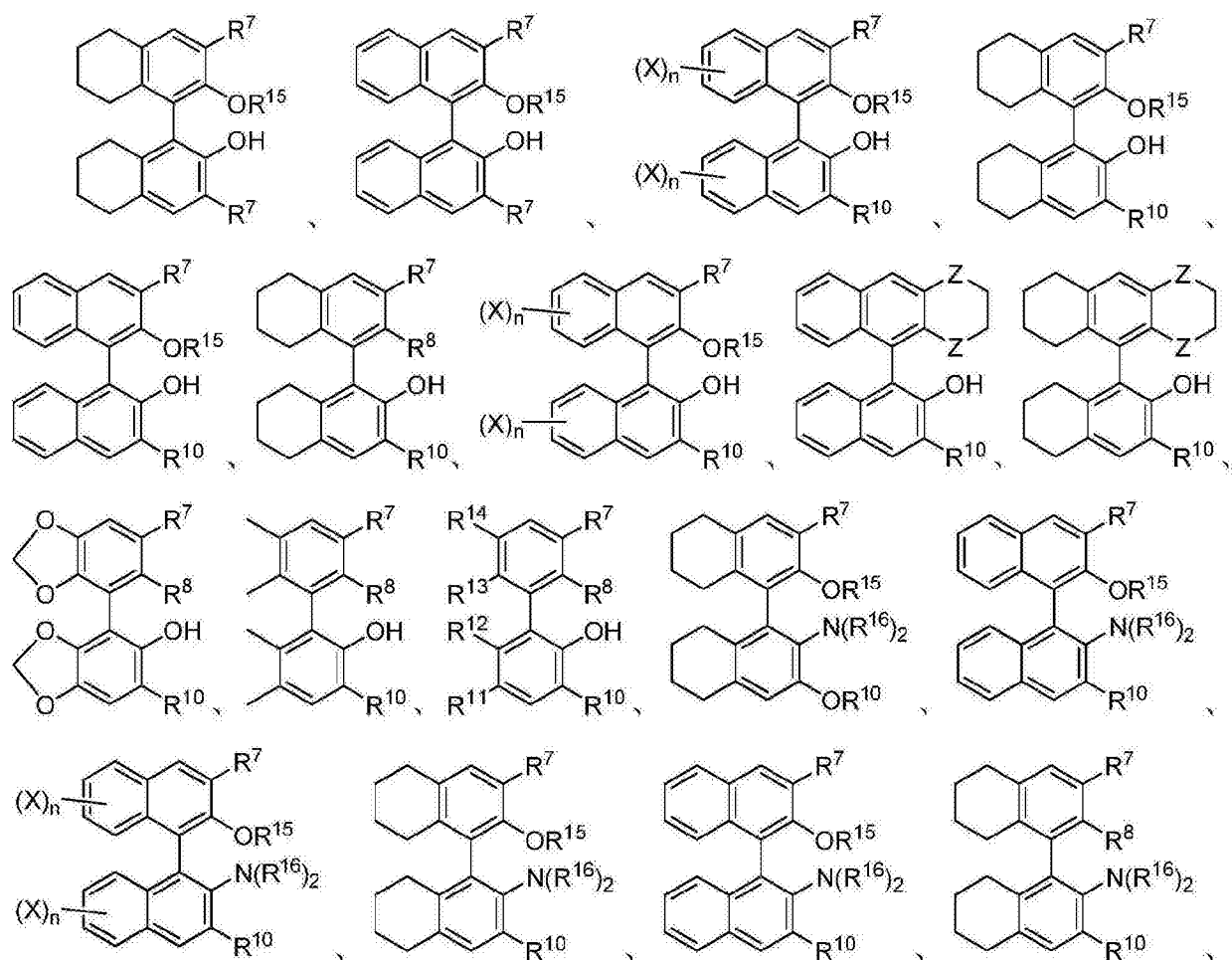


[0048] 其中 R⁷ 是任选地取代的芳基、杂芳基、烷基或杂烷基；R⁸ 是任选地取代的氢、-OH、卤素、烷基、杂烷基、芳基、杂芳基、酰基、酰氧基或 -OP；或 R⁷ 和 R⁸ 连接在一起形成任选地取代的环；R⁹ 是任选地取代的 -OH、-OP 或氨基；R¹⁰ 是任选地取代的氢、卤素、烷基、杂烷基、芳基、杂芳基或酰基；R¹¹、R¹²、R¹³ 和 R¹⁴ 各自可相同或不同，且为任选地取代的芳基、杂芳基、烷基、杂烷基或酰基；或 R¹¹ 和 R¹² 连接在一起形成任选地取代的环；或 R¹³ 和 R¹⁴ 连接在一起形成任选地取代的环；且 P 是保护基。环可为芳环或非芳环。在一些实施例中，环可为杂环。在一些情况下，保护基可为 Si 保护基（例如叔丁基二甲基甲硅烷基或 TBS）。在一些实施例中，含氧配体可包含取代的烷基，例如 CF₃。

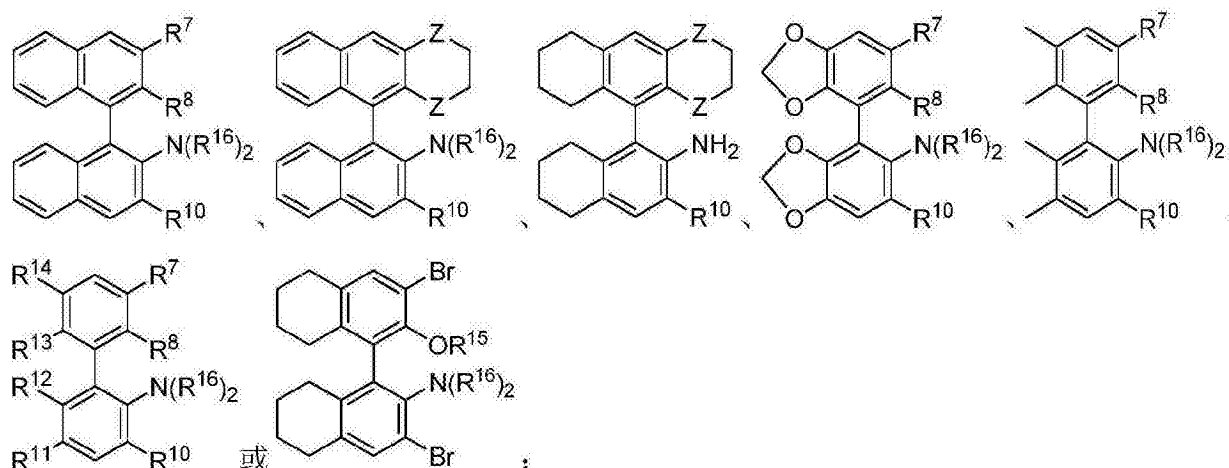
[0049] 在一些实施例中，R⁸ 和 R⁹ 通过杂原子（例如氧原子）连接到联芳基母结构。举例来说，R⁸ 和 R⁹ 可为 -OH、烷氧基、芳氧基、酰氧基或 -OP，其中 P 是保护基（例如 Si 保护基）。在一些情况下，R⁸ 是 -OP，且 R⁹ 是 -OH 或氨基。

[0050] 无对称面的含氧配体或无对称面的含氮配体的实例可为具有以下结构的基团：

[0051]



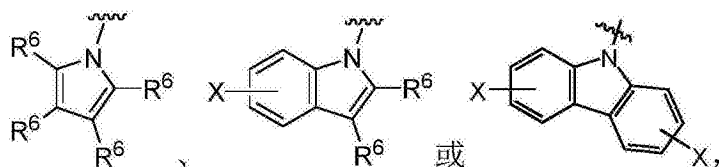
[0052]



[0053] 其中各 R^7 和 R^8 可相同或不同, 且为任选地取代的氢、卤素、烷基、烷氧基、芳基、酰基或保护基, R^{10} 是任选地取代的氢、卤素、烷基、杂烷基、芳基、杂芳基或酰基, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 各自可相同或不同, 且为任选地取代的芳基、杂芳基、烷基、杂烷基或酰基, 或 R^{11} 和 R^{12} 连接在一起形成任选地取代的环, 或 R^{13} 和 R^{14} 连接在一起形成任选地取代的环, R^{15} 是任选地取代的烷基、芳基或保护基, R^{16} 是氢或胺保护基, X 可存在或可不存在, 且为任何非干扰基团, 各 Z 可相同或不同, 且为任选地取代的 $(CH_2)_m$ 、 N 、 O , n 是 0 到 5, 且 m 是 1 到 4。在一些实施例中, 各 R^7 和 R^8 可相同或不同, 且为任选地取代的氢、卤素、烷基、烷氧基、芳基、 CF_3 、 Si -三烷基、 Si -三芳基、 Si -烷基-二苯基、 Si -苯基-二烷基或酰基(例如酯); R^{10} 是任选地取代的氢、卤素、烷基、杂烷基、芳基、杂芳基或酰基; R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 各自可相同或不同, 且为任选地取代的芳基、杂芳基、烷基、杂烷基或酰基; 或 R^{11} 和 R^{12} 连接在一起形成任选地取代的环; 或 R^{13} 和 R^{14} 连接在一起形成任选地取代的环; R^{15} 是任选地取代的烷基、芳基、保护基 Si -三烷基、 Si -三芳基、 Si -烷基二苯基、 Si -苯基二烷基或酰基; R^{16} 是氢或胺保护基; X 可为任何非干扰基团; 各 Z 可相同或不同, 且为任选地取代的 $(CH_2)_m$ 、 N 、 O ; n 是 0 到 5 (或其中的任何范围); 且 m 是 1 到 4 (或其中的任何范围)。在一些情况下, 各 R^7 和 R^{10} 相同或不同, 且为任选地取代的卤素、甲基、叔丁基、 CF_3 或芳基。

[0054] 在一组实施例中， R^4 (或 R^5)是包含或无对称面的单齿含氧配体，或无对称面的含氮配体；且 R^5 (或 R^4)是有对称面的含氮配体。如本文中所示，“含氮配体”(例如 R^4 和/ R^5)可为能够通过氮原子结合金属中心的任何物质。即，所述术语是指结合于M的含氮配体。在一些情况下，术语“含氮配体”还可描述包含至少一个氨基团的配体前体，其中氨基团去质子化产生带负电氮原子，氮原子接着配位金属原子。在一些情况下，氮原子可为杂芳基或杂烷基的环原子。在一些情况下，氮原子可为取代的胺基。应了解，在本文所述的催化剂中，含氮配体可具有充足的配位金属中心(例如Mo或W金属中心)的离子特性。含氮配体(例如有对称面)的实例包括(但不限于)吡咯基、吡唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、咪唑基、三唑基、四唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、𫏓唑基、𫏓唑基、呋唑基、吗啉基、哌啶基、噁嗪基、其取代的衍生物等。在一个实施例中， R^4 和 R^5 可为吡咯基。在一些实施例中，含氮配体可为手性的且可以外消旋混合物或纯化的立体异构体形式提供。在一些情况下，有对称面的含氮配体可为具有以下结构的基团：

[0055]



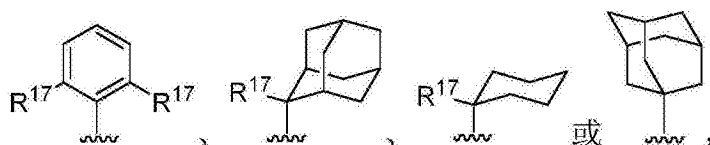
[0056] 其中各 R^6 可相同或不同, 且为任选地取代的氢、烷基、杂烷基、芳基、杂芳基; 且 X 可存在或不存在, 且为任何非干扰基团。如本文中所用, 术语“非干扰基团”是指不显著影响或改变化合物性质 (例如催化活性、溶解性等) 的任何基团 (例如有机基团或有机基团的相容取代基)。

[0057] 在一些情况下, R^1 可与 R^2 或 R^3 连接形成环。举例来说, 金属络合物在用作催化剂之前可包含 R^1 与 R^2 或 R^3 连接形成环, 且在催化剂于复分解反应中起动之后, R^1 与 R^2 或 R^3 之间的键联可断裂, 因此使各配体变成单齿。环可包含若干碳原子和 / 或杂原子。在一些情况下, 环状烯烃可包含一个以上环。环可包含至少 4 个、至少 5 个、至少 6 个、至少 7 个、至少 8 个、至少 9 个、至少 10 个或更多原子。

[0058] 在一些情况下, R^4 和 R^5 连接在一起形成手性双齿配体。在一些情况下, 配体可具有至少 80% 的光学纯度。手性双齿配体的实例包括联苯酚阴离子 (biphenolate) 和联萘酚阴离子 (binaphtholate), 任选地经烷基、烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基、芳基、烷芳基、芳烷基取代, 任选地杂有杂原子、羰基、氰基、 NO_2 、烷氧基、芳氧基、羟基、氨基、硫烷基、硫芳基、含硫基团、卤基、其取代的衍生物等或由其封端。在一些情况下, 手性双齿配体可在接近金属中心的位置处经取代以赋予催化剂的反应性位点以立体选择性。

[0059] 本发明的催化剂和 / 或催化剂前体可包含取代的亚氨基 (例如 $N-R^1$)。不希望受理论束缚, 亚氨基可通过提供位阻保护作用 and / 或减少双分子分解的可能而使本文所述的有机金属组合物稳定。在一些实施例中, R^1 可为任选地取代的芳基、杂芳基、烷基或杂烷基。在一些情况下, R^1 是芳基或烷基。在一些情况下, 所选的 R^1 可空间上较大或体积大, 包括苯基、取代的苯基 (例如 2, 6-二取代的苯基、2, 4, 6-三取代的苯基)、多环基团 (例如金刚烷基) 或其它空间上较大的基团。在一些实施例中, R^1 可为 2, 6-二烷基苯基, 例如 2, 6-二异丙基苯基。举例来说, 在一些实施例中, R^1 是

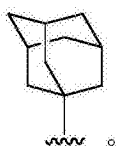
[0060]



[0061] 其中各 R^{17} 可相同或不同, 且为任选地取代的氢、卤素、烷基、杂烷基 (例如烷氧基)、芳基、酰基或 $-OP$, 其中 P 是保护基。

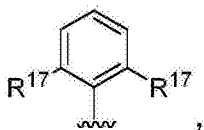
[0062] 在一些情况下, M 是 W , 且 R^1 不是

[0063]



[0064] 在一些情况下, M 是 W , 且 R^1 是

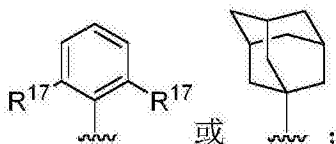
[0065]



[0066] 其中各 R^{17} 可相同或不同, 且为任选地取代的氢、卤素、烷基、杂烷基、芳基、酰基或 $-OP$, 且 P 是保护基。

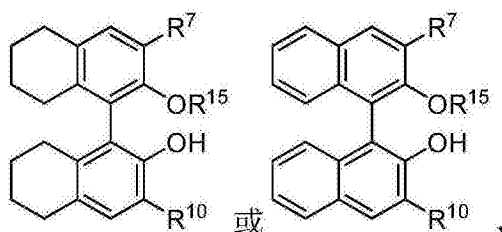
[0067] 在一些实施例中, R^1 是

[0068]



[0069] R^2 是 CMe_2Ph 或 CMe_3 ; 且 R^4 是具有以下结构的对映异构体,

[0070]



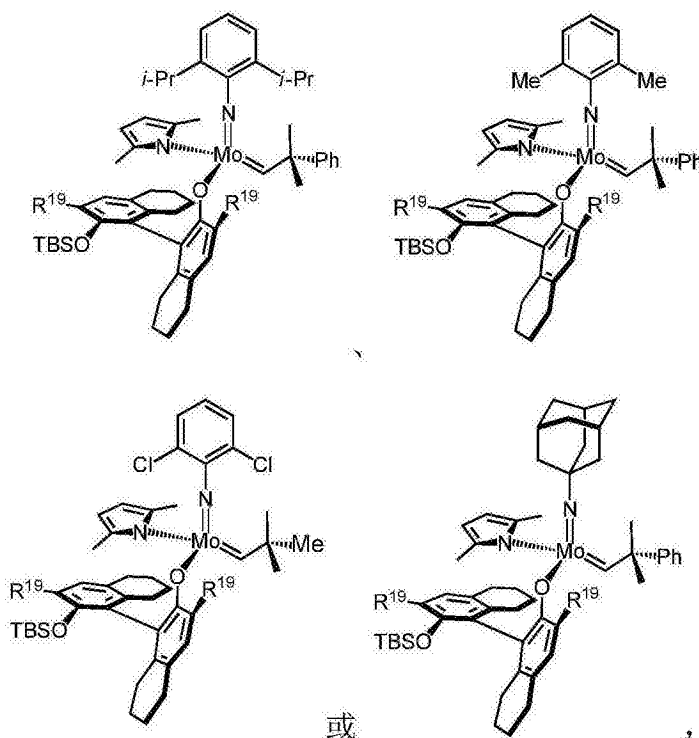
[0071] 其中各 R^{17} 相同或不同, 且为任选地取代的卤素、甲基、叔丁基、 CF_3 或芳基, R^5 是有对称面的含氮配体, 且 R^7 、 R^{10} 和 R^{15} 如本文所述。

[0072] 本发明的催化剂和 / 或催化剂前体可进一步包含取代的亚烷基 (例如 CR^2R^3)。亚烷基可经例如任选地取代的烷基、杂烷基、芳基或杂芳基单取代 (例如 R^2 和 R^3 中的一者是氢) 或二取代。在一些情况下, 亚烷基可经例如叔丁基、二甲基苯基等单取代。在一些情况下, R^2 是 CMe_2Ph 或 CMe_3 , 且 R^3 是氢。

[0073] 在一些情况下, 可合成包含一个或一个以上空间上较大的配体的催化剂。举例来说, R^1 – R^5 中的至少一个可含有空间上较大的基团, 例如叔丁基、异丙基、苯基、萘基、金刚烷基、其取代的衍生物等。空间上较大的配体还可包括包含取代基的配体, 当配体结合于金属时, 取代基定位于密切接近金属中心处。在一些情况下, 当催化剂包含含氧配体和含氮配体时, 含氧配体可空间上较大。

[0074] 在一些实施例中, 催化剂可包含一种以下结构:

[0075]



[0076] 其中 R^{19} 是 F、Cl、Br 或 I。催化剂的其它非限制性实例包括 M(NAr) (Pyr) (CHR_2) (OHIPT)、M(NAr) (Pyr) (C_3H_6) (OHIPT)、M(NAr) (CHCMe₂Ph) (Pyr) (BiphenTMS)、M(NAr) (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr) (Br₂Bitet)、M(NAr) (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr) (MesBitet)、W(NAr) (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr) (OPhPh₄)、M(NAr) (CHCMe₂Ph) (Pyr) ((Trip)₂BitetTMS)、M(NAr^{Cl}) (CHCMe₃) (Pyr) (BiphenTMS)、M(NAr^{Cl}) (CHCMe₃) (Me₂Pyr) (OSi(TMS)₃)、M(NAr^{Cl}) (CHCMe₃) (Me₂Pyr) (OPhPh₄)、M(NAr^{Cl}) (CHCMe₃) (Me₂Pyr) (HIPTO)、M(NAr^{Cl}) (CHCMe₃) (Me₂Pyr) (HIPTO)、M(NAr^{Cl}) (CHCMe₃) (Me₂Pyr) (Br₂Bitet)、M(NAr^{Cl}) (CHCMe₃) (Me₂Pyr) (MesBitet)、M(NAr^{Cl}) (CHCMe₃) (Pyr) (Mes₂Bitet)、M(NAd) (Me₂Pyr) (CHR_2) (Br₂Bitet)、M(NAr') (Pyr) (CHR_2) (Mes₂BitetOMe)、M(NAd) (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr) (OSi(TMS)₃)、M(NAd) (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr) (HIPTO)、M(NAd) (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr) (MesBitet)、M(NAr') (Pyr) (CHR_2) (OHIPT)、M(NAr') (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr) (OSi(TMS)₃)、M(NAr') (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr) (OPhPh₄)、M(NAr') (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr) (HIPTO)、M(NAr') (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr) (Br₂Bitet)、M(NAr') (CHCMe₂Ph) (Pyr) (MesBitet)、M(NAr') (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr) (MesBitet)、M(NAr') (CHCMe₂Ph) (Pyr) (Mes₂BitetOMe)、M(NAr') (CHCMe₂Ph) (Pyr) (Mes₂Bitet) 等, 其中 M 是 Mo 或 W, Ar 是 2,6-二异丙基苯基, Ar^{Cl} 是 2,6-二氯苯基, Ar' 是 2,6-二甲基苯基, Ad 是 1-金刚烷基, Mes 是均三甲苯基, Me₂Pyr 是 2,5-二甲基吡咯阴离子, Pyr 是吡咯阴离子, TBS 是二甲基-叔丁基甲硅烷基, Ts 是甲苯磺酰基, OTf 是三氟甲磺酸酯, Trip 是 2,4,6-三异丙基苯基, HIPTO 是六异丙基联三苯酚阴离子, OSi(TMS)₃ 是 1,1,1,3,3,3-六甲基-2-(三甲基甲硅烷基)三硅烷-2-醇阴离子, Biphen 是 3,3'-二叔丁基-5,5',6,6'-四甲基联苯-2,2'-二醇, BiphenTMS 是 3,3'-二叔丁基-5,5',6,6'-四甲基-2'-(三甲基甲硅烷氧基)联苯-2-酚阴离子, Bitet 是 5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢-1,1'-联萘-2,2'-二醇, Trip₂Bitet 是 3,3'-双(2,4,6-三异丙基苯基)-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢-1,1'-联萘-2,2'-二醇, Trip₂BitetTMS 是 3,3'-双(2,4,6-三异丙基苯基)-2'-(三甲基甲硅烷氧基)-5,5',6,6',7,7',8,8'-八

氢 -1,1'-联萘 -2- 酚阴离子, Br₂Bitet 是 3,3'-二溴 -2'-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢 -1,1'-联萘 -2- 酚阴离子, MesBitet 是 2'-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-3-均三甲苯基 -5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢 -1,1'-联萘 -2- 酚阴离子, Mes₂Bitet 是 3,3'-二均三甲苯基 -2'-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢 -1,1'-联萘 -2- 酚阴离子, 且 Mes₂BitetOMe 是 3,3'-二均三甲苯基 -2'-甲氧基 -5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢 -1,1'-联萘 -2- 酚阴离子。

[0077] 在一些情况下, 催化剂包含立体异构金属原子。如本文中所用, 术语“立体异构金属原子”具有其普通含义, 且是指由至少两个配体 (例如至少四个配体) 配位的金属原子, 其中配体排列在金属原子周围以使整体结构 (例如金属络合物) 关于金属原子无对称面。在一些情况下, 立体异构金属原子可由至少三个配体、至少四个配体、至少五个配体、至少六个配体或更多个配体配位。在一特定实施例中, 立体异构金属原子可由四个配体配位。包含立体异构金属中心的金属络合物可在金属络合物的反应位点处提供充足空间特异性, 以使有对称面的分子基质可在反应位点处反应形成不含对称面的产物。即, 金属络合物的立体异构金属中心可赋予充足形状特异性而有效诱导立体异构性, 从而产生手性分子产物。

[0078] 在一些情况下, 当催化剂包含立体异构金属原子和两个或两个以上结合金属原子的配体时, 与金属络合物缔合的各配体包含有机基团。配体可为单齿配体, 即配体通过配体的一个位点 (例如配体的碳原子或杂原子) 结合立体异构金属原子。在一些情况下, 单齿配体可通过单键或重键 (multiple bond) 结合金属中心。在一些情况下, 金属络合物包含至少一个无对称面的配体。即, 至少一个结合于立体异构金属原子的配体是手性配体。在一些情况下, 金属络合物包含含氧配体, 包括手性和 / 或非手性含氧配体。在一些情况下, 金属络合物包含含氮配体, 包括手性和 / 或非手性含氮配体。举例来说, 配体可为手性或非手性氮杂环, 例如吡咯阴离子。在一些情况下, 金属原子可结合于至少一个碳原子。在一些实施例中, 催化剂包含的金属络合物的非对映异构比率大于 1:1, 大于约 5:1, 大于约 7:1, 大于约 10:1, 大于约 20:1, 或在一些情况下, 更大。

[0079] 适合时, 本发明中所采用的催化剂可包括使用可介导特定所要化学反应的金属。一般来说, 任何过渡金属 (例如具有 d 电子) 都可用于形成催化剂, 例如选自周期表第 3 至 12 族中的一族或选自镧系的金属。然而, 在一些实施例中, 金属可选自第 3 至 8 族, 或在一些情况下, 选自第 4 至 7 族。在一些实施例中, 金属可选自第 6 族。根据本文中所用的约定, 术语“第 6 族”是指包含铬、钼和钨的过渡金属族。在一些情况下, 金属是钼或钨。在一些实施例中, 金属不是钨。可预期, 这些催化剂将类似地起作用, 这是因为已知其进行类似反应, 例如复分解反应。然而, 不同配体被认为通过例如改变反应性和防止不合需要的副反应来改变催化剂性能。在一特定实施例中, 催化剂包含钼。另外, 本发明还可包括形成含有这些元素的各形式的非均相催化剂。

[0080] 在一些情况下, 催化剂可为路易斯碱加合物 (Lewis base adduct)。术语“路易斯碱 (Lewis base)”和“路易斯碱加合物”在所属领域中为已知的, 且是指能够供给另一化学部分一对电子的化学部分。举例来说, 金属络合物可与四氢呋喃 (THF) 组合, 其中至少一个 THF 分子配位金属中心形成路易斯碱加合物。在一些情况下, 路易斯碱加合物可为 PMe₃。在一些实施例中, 催化剂可以路易斯碱加合物形式形成或储存, 且可在后续反应步骤中“活化”以恢复成不包含路易斯碱加合物的催化剂。

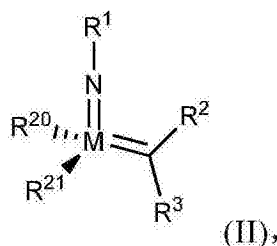
[0081] 所属领域的技术人员应知道合成用于复分解反应的本文所述催化剂的方法。催化剂可为分离的,或可现场形成并用于后续反应(例如单釜式反应)中。术语“单釜式”反应在所属领域中为已知的,且是指可在一个步骤中产生产物的化学反应,而在其它情况下这一产物可能需要多步合成,和/或包含一系列可在单一反应容器中执行的步骤的化学反应。单釜式程序可消除对分离(例如纯化)催化剂和/或中间物的需要,同时减少合成步骤的数目和废料(例如溶剂、杂质)的产生。另外,合成催化剂和/或其它产物所需的时间和成本可减少。在一些实施例中,单釜式合成可包含同时向单一反应室中添加至少一些反应组分。在一个实施例中,单釜式合成可包含向单一反应室中依次添加各种试剂。

[0082] 在一些实施例中,具有结构(I)(其中M是Mo或W)的催化剂可根据以下程序制备。钼酸盐或钨酸盐,例如钼酸铵(例如 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$)、烷基钼酸铵(例如 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}][\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3]_4$ 、 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}][\text{N}(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3]_4$)或其相等物,可在惰性氛围下与通式 NHXR^1 (其中 R^1 如本文中所定义且其中X是氢或三甲基硅烷基(例如 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHAr}$,其中Ar是芳基或杂芳基))的胺组合。能够去质子化 NHXR^1 (例如三乙胺、吡啶、取代的吡啶或其它相等的氮碱)的化合物和卤化或三氟甲磺酰化试剂(例如 Me_3SiCl 、 Me_3SiBr 、 $\text{Me}_3\text{SiSO}_3\text{CF}_3$ 或其相等物)可添加到反应混合物中。可采用适合的溶剂,其可含有或可不含有1当量的配位路易斯碱(例如1,2-二甲氧基乙烷(DME)、四氢呋喃(THF)、吡啶、奎宁环(quinuclidine)、 $(\text{R})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{R})_2$ 和 $\text{P}(\text{R})_3$,其中 R =烯丙基、芳基),且反应混合物可在惰性氛围(例如氮气氛围)下加热到约60-70°C后维持至少约6小时,借此得到 $\text{Mo}(\text{NR}^1)_2(\text{卤素})_2(\text{路易斯碱})_x$,其中x为0、1或2。

[0083] 反应产物可以溶液形式保留或通过使用蒸馏技术从溶液中蒸发挥发性组分以固体形式分离。用2当量格林纳(Grignard)或锂试剂(或相等物)(例如 $\text{ClMgCHR}^2\text{R}^3$)处理化合物可产生具有通式 $\text{M}(\text{NR}^1)_2(\text{CHR}^2\text{R}^3)_2$ (其中 R^1 、 R^2 和 R^3 先前已定义)的中间物。接着,可在1,2-二甲氧基乙烷(DME或其它适合溶剂)中用3当量强酸(例如三氟甲磺酸(HOSO_2CF_3))处理这一络合物,借此产生六配位络合物 $\text{M}(\text{NR}^1)(\text{CR}^2\text{R}^3)(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{DME})$ (或其它相等物)。1当量 YR^4 和 YR^5 (其中 R^4 和 R^5 如先前所定义且Y是H、Li、Na、K等)或2当量 YR^4 (当 R^4 和 R^5 相同时)或1当量双齿配体(当 R^4 和 R^5 连接在一起形成双齿配体时)可与这一络合物反应,得到具有结构 $\text{M}(\text{NR}^1)(\text{CR}^2\text{R}^3)(\text{R}^4)(\text{R}^5)$ 的催化剂。

[0084] 在一些实施例中,催化剂可经形成并分离,或由具有结构(II)的催化剂前体现场生成

[0085]



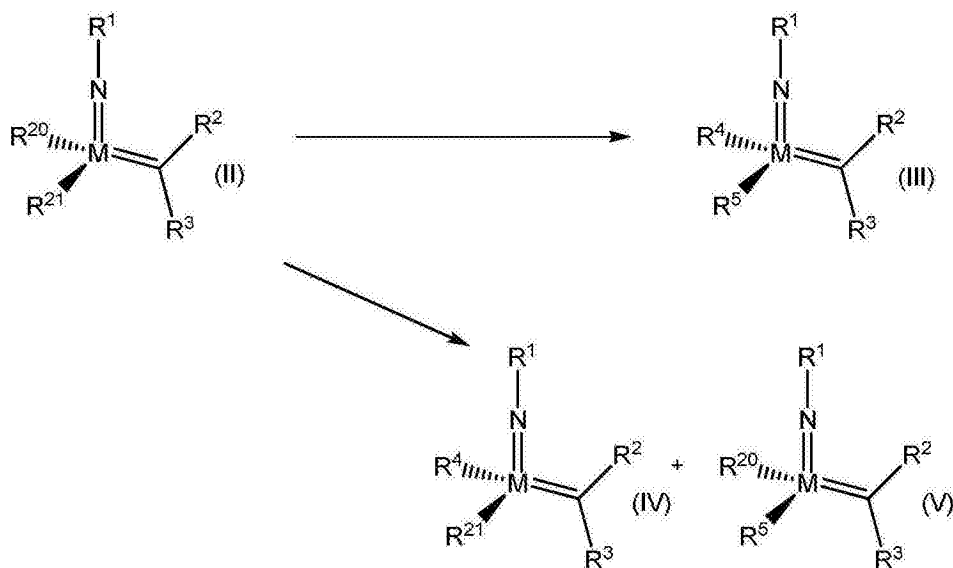
[0086] 其中M是Mo或W; R^1 是任选地取代的烷基、杂烷基、芳基或杂芳基; R^2 和 R^3 可相同或不同,且为任选地取代的氢、烷基、烯基、杂烷基、杂烯基、芳基或杂芳基; R^{20} 和 R^{21} 可相同或不同,且为任选地取代的杂烷基或杂芳基,或 R^{20} 和 R^{21} 连接在一起形成任选地取代的关于M的双齿配体;且其中 R^{20} 和 R^{21} 各包含至少一个氮原子(例如为含氮配体)。在一些情况

下, R^{20} 和 R^{21} 各通过氮原子配位 M。举例来说, R^{20} 和 R^{21} 可都是吡咯基, 通过吡咯基环的氮原子配位金属。所选的含氮配体可与含氧配体相互作用, 以使含氧配体可轻易地置换含氮配体生成催化剂。

[0087] 如由流程 1 中的说明性实施例所示, 催化剂可由催化剂前体 (II) 通过使所述催化剂前体与含氧配体 (例如 R^4 和 R^5) 反应以使含氧配体置换 R^{20} 和 R^{21} 形成具有结构 (III) 的催化剂来形成, 其中 R^{20} 和 R^{21} 可在质子化或非质子化形式下释放。 R^4 和 R^5 可为含氧配体, 或 R^4 和 R^5 可连接在一起形成双齿含氧配体。在一些实施例中, R^{20} 或 R^{21} 中仅一个与含氧配体反应形成催化剂, 例如具有结构 (IV) 或 (V), 如流程 I 中所示。

[0088] 流程 1

[0089]



[0090] 在一些情况下, 含氧配体在配位金属中心之前可呈质子化形式, 接着在配位至金属中心后可具有充足的离子特性 (例如可去质子化)。类似地, 含氮配体当结合于金属中心时可呈去质子化形式, 且在自金属中心释放后可变为质子化。举例来说, R^{20} 和 R^{21} 可为配位金属中心的吡咯基, 以使在使催化剂前体暴露于例如联苯酚阴离子的含氧配体后, 所述联苯酚阴离子配体可置换吡咯基形成催化剂, 从而释放 2 当量吡咯。本发明配体可使用与其质子化或去质子化形式一致的命名法描述, 且在各情况下, 应了解, 配体将采用适于达成其作为例如结合于金属中心的配体或反应混合物中的惰性物质的功能的形式。举例来说, 在一说明性实施例中, 术语“吡咯基”可用于描述可配位金属中心的去质子化的阴离子吡咯基, 而术语“吡咯”可用于描述不配位金属中心但可作为不与反应混合物中的其它组分反应的惰性物质以溶液形式存在的中性吡咯基。

[0091] 在催化剂可现场生成以便进行化学反应的情况下, 所选择的第一含氮配体可使得在经含氧配体置换后, 含氮配体或其质子化形式不干扰化学反应。即, 所选择的 R^{20} 和 R^{21} 可使得释放的 R^{20} 和 / 或 R^{21} 基团可不干扰可能涉及催化剂或可能不与反应中的任何其它物质反应的后续反应。在一些情况下, 虽然 R^{20} 和 R^{21} 基团可经释放呈质子化形式 (例如 $H-R^{20}$ 和 $H-R^{21}$ 或 $H_2(R^{20}-R^{21})$), 但类似地可对其它物质或试剂 (包括参与后续反应的物质或试剂) 呈惰性。所属领域的技术人员应能够选择适合用于特定应用的适当含氮配体 (例如 R^{20} 和

R²¹), 例如以使释放的含氮配体不含可与所生成的烯烃复分解催化剂反应的碳碳双键。

[0092] 在一些实施例中, 包含立体异构金属中心的催化剂可通过使有对称面的有机金属组合物(例如催化剂前体)与无对称面的单齿配体反应以产生包含立体异构金属原子的催化剂来产生。在一些情况下, 所述方法可包含使包含立体异构金属中心的有机金属组合物的外消旋混合物与无对称面的单齿配体反应以产生包含立体异构金属原子的金属络合物。金属络合物可包含两个或两个以上配体, 其中各配体通过一个键结合立体异构金属原子, 即各配体是单齿配体。在一些情况下, 所述方法可包含在反应容器中提供包含有对称面的有机金属组合物且包括两个或两个以上配体的催化剂前体。至少一个配体可经单齿配体(例如含氧或含氮配体)置换, 借此合成包含立体异构金属原子的金属络合物。

[0093] 如本文所述, 可选择亚氨基、烷醇盐和/或亚烷基配体的组合以适合特定应用。举例来说, 在一些情况下, 空间上较大或空间上体积大的配体和/或配体取代基可赋予催化剂以较高等度的稳定性, 而在一些情况下, 降低催化剂的反应性。在一些情况下, 较小配体和/或取代基可生成可能具有降低的稳定性但反应性更大的催化剂。在一些实施例中, 空间上较大或空间上体积大的烷醇盐配体与空间上较小或体积较小的烷醇盐配体相比可适用于形成产物的 Z-异构体。所属领域的技术人员应能够平衡所述因素, 且选择针对本发明催化剂的配体的适当组合。

[0094] 催化剂(或催化剂前体)可以低于化学计量的量(例如催化量)提供于反应混合物中。在某些实施例中, 所述量相对于化学反应的有限试剂在约 0.01mol% 到约 50mol% 范围内, 取决于哪种试剂是化学计量过量。在一些实施例中, 催化剂以相对于有限试剂小于或等于约 40mol% 存在。在一些实施例中, 催化剂以相对于有限试剂小于或等于约 30mol% 存在。在一些实施例中, 催化剂以相对于有限试剂小于约 20mol%, 小于约 10mol%, 小于约 5mol%, 小于约 4mol%, 小于约 3mol%, 小于约 2mol%, 小于约 1mol%, 小于约 0.5mol% 或更少存在。在一些情况下, 催化剂以约 0.5mol%、约 1mol%、约 2mol%、约 4mol%、约 5mol%、约 10mol% 等存在。在催化剂络合物的分子式包括一种以上金属的情况下, 反应中所用的催化剂络合物的量可相应调整。

[0095] 在一些情况下, 本文所述的复分解反应可在不存在溶剂(例如纯的)的情况下进行。在一些情况下, 复分解反应可在存在一种或一种以上溶剂的情况下进行。可适合用于本发明的溶剂的实例包括(但不限于)苯、对甲酚、甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙醚、二醇、石油醚、己烷、环己烷、戊烷、二氯甲烷(或亚甲基氯)、氯仿、四氯化碳、二噁烷、四氢呋喃(THF)、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、六甲基-磷酰三胺、乙酸乙酯、吡啶、三乙胺、甲基吡啶、其混合物等。

[0096] 复分解反应可在任何适合的温度下进行。在一些情况下, 反应在约室温(例如约 25°C、约 20°C、约 20°C 与约 25°C 之间等)下进行。然而, 在一些情况下, 反应可在低于或高于室温的温度下进行, 举例来说在约 -70°C、约 -50°C、约 -30°C、约 -10°C、约 -0°C、约 10°C、约 30°C、约 40°C、约 50°C、约 60°C、约 70°C、约 80°C、约 90°C、约 100°C、约 120°C、约 140°C 等下。在一些实施例中, 反应可在一个以上温度下进行(例如反应物在第一温度下添加, 且反应混合物在第二温度下搅动, 其中从第一温度到第二温度的转变可为逐渐的或快速的)。

[0097] 复分解反应可进行任何适合的一段时间。在一些情况下, 反应进行约 10 分钟、约 20 分钟、约 30 分钟、约 40 分钟、约 50 分钟、约 1 小时、约 2 小时、约 4 小时、约 8 小时、约 12

小时、约 16 小时、约 24 小时、约 28 小时等。在一些情况下,可在中间时间取出反应混合物的等分试样并分析以确定反应的进展。

[0098] 如本文中所用,术语“反应”是指在两种或两种以上组分之间形成键以产生化合物。在一些情况下,化合物是分离的。在一些情况下,化合物不是分离的,而是现场形成的。举例来说,第一组分与第二组分可反应形成一种包含通过共价键(例如在配体与金属之间形成的键或在复分解反应中的两种基质之间形成的键)连接的第一组分和第二组分的反应产物。即,术语“反应”不指溶剂、催化剂、碱、配体或可用于促进组分间发生反应的其它物质的相互作用。

[0099] 如本文中所用,术语“有机基团”是指包含至少一个碳碳键和/或碳氢键的任何基团。举例来说,有机基团包括烷基、芳基、酰基等。在一些情况下,有机基团可包含一个或一个以上杂原子,例如杂烷基或杂芳基。有机基团还可包括有机金属基团。不为有机基团的基团的实例包括 $-\text{NO}$ 或 $-\text{N}_2$ 。有机基团可如下文所述任选地取代。

[0100] 术语“有机金属”具有其所属领域的普通含义,且是指包含至少一个结合于一个或一个以上有机配体的金属原子的组合物。在一些情况下,有机金属化合物可包含结合于至少一个碳原子的金属原子。

[0101] 术语“手性”具有其所属领域的普通含义,且是指不可与镜像重叠的分子,其中所得不可重叠的镜像称为“对映异构体”且标记为 (R) 对映异构体或 (S) 对映异构体。手性分子通常无对称面。

[0102] 术语“非手性”具有其所属领域的普通含义,且是指可与镜像重叠的分子。非手性分子通常具有对称面。

[0103] 如本文中所用,短语“保护基”是指保护潜在反应性官能团以免发生不需要的化学转变的临时取代基。所述保护基的实例包括羧酸酯、醇硅烷基醚、和分别对应于醛和酮的缩醛和缩酮。“Si 保护基”是包含 Si 原子的保护基,例如 Si-三烷基(例如三甲基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基)、Si-三芳基、Si-烷基-二苯基(例如叔丁基二苯基甲硅烷基)或 Si-芳基-二烷基(例如 Si-苯基二烷基)。Si 保护基一般连接到氧原子。保护基化学的领域已进行综述(例如参见格尼 T. W. (Greene, T. W.); 乌兹 P. G. M. (Wuts, P. G. M.) 有机合成中的保护基 (Protective Groups in Organic Synthesis), 第 2 版; 威利出版社 (Wiley): 纽约 (New York), 1991)。

[0104] 如本文中所用,术语“烷基”具有其所属领域的普通含义,且可包括饱和脂肪族基,包括直链烷基、支链烷基、环烷基(脂环族基)、烷基取代的环烷基和环烷基取代的烷基。在某些实施例中,直链或支链烷基的主链具有约 30 个或更少的碳原子(例如对直链来说 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, 对支链来说 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$), 且或者,具有约 20 个或更少碳原子。同样,环烷基的环结构具有约 3 个到约 10 个碳原子,且或者环结构具有约 5、6 或 7 个碳。在一些实施例中,烷基可为低级烷基,其中低级烷基的主链包含 10 个或更少的碳原子(例如对直链低级烷基来说 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$)。

[0105] 术语“杂烷基”具有其所属领域的普通含义,且是指一个或一个以上原子是杂原子(例如氧、氮、硫等)的如本文所述的烷基。杂烷基的实例包括(但不限于)烷氧基、聚(乙二醇)-、烷基取代的氨基、四氢呋喃基、哌啶基、吗啉基等。

[0106] 术语“芳基”是指任选地取代的芳香族碳环基,具有单个环(例如苯基)、多个环

(例如联苯基)或至少一个环是芳香族的多环稠合的环(例如1,2,3,4-四氢萘基、萘基、蒽基或菲基)。即,至少一个环可具有共轭 π 电子系统,而其它邻接环可为环烷基、环烯基、环炔基、芳基和/或杂环基。芳基可如本文所述任选地取代。“碳环芳基”是指芳环上的环原子是碳原子的芳基。碳环芳基包括单环碳环芳基和多环或稠合化合物(例如两个或两个以上相邻环原子为两个邻接环所共有),例如萘基。在一些情况下,芳基可包括单环碳环芳基和多环或稠合化合物(例如两个或两个以上相邻环原子为两个邻接环所共有),例如萘基。芳基的非限制性实例包括苯基、萘基、四氢萘基、茚满基、茚基等。术语“杂芳基”具有其所属领域的普通含义,且是指一个或一个以上原子是杂原子(例如氧、氮、硫等)的如本文所述的芳基,任选地取代。芳基和杂芳基的实例包括(但不限于)苯基、芳氧基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、三唑基、吡唑基、吡啶基、吡嗪基、哒嗪基和嘧啶基等。

[0107] 还应了解,如本文所定义的芳基和杂芳基部分可通过脂肪族、脂环族、杂脂肪族、杂脂环族、烷基或杂烷基部分连接,且因此还包括-(脂肪族)芳基、-(杂脂肪族)芳基、-(脂肪族)杂芳基、-(杂脂肪族)杂芳基、-(烷基)芳基、-(杂烷基)芳基、-(杂烷基)芳基和-(杂烷基)-杂芳基部分。因此,如本文中所用,短语“芳基或杂芳基”和“芳基、杂芳基、(脂肪族)芳基、-(杂脂肪族)芳基、-(脂肪族)杂芳基、-(杂脂肪族)杂芳基、-(烷基)芳基、-(杂烷基)芳基、-(杂烷基)芳基和-(杂烷基)杂芳基”可互换。

[0108] 如本文中所用,术语“烯烃”是指具有至少一个烯系双键的任何物质,例如正脂肪族烯烃和支链脂肪族烯烃、环脂族烯烃、芳基取代的烯烃等。烯烃可包含端双键(“端烯烃”)和/或内双键(“内烯烃”),且可为环状或无环、直链或支链、任选地取代。碳原子的总数可为1到100或1到40;端烯烃的双键可经单取代或二取代,且内烯烃的双键可经二、三或四取代。在一些情况下,内烯烃是经二取代。

[0109] 如本文中所用,术语“环状烯烃”是指在环中包含至少一个烯系双键的任何环状物质。环原子可任选地取代。环可包含若干碳原子和/或杂原子。在一些情况下,环状烯烃可包含一个以上环。环可包含至少3个、至少4个、至少5个、至少6个、至少7个、至少8个或更多原子。环状烯烃的非限制性实例包括降冰片烯、双环戊二烯、双环化合物、氧杂双环化合物等,全部任选地取代。“双环化合物”是一类由仅两个共有两个或两个以上原子的环组成的化合物。“氧杂双环化合物”是一类由仅两个共有两个或两个以上原子的环组成的化合物,其中至少一个环包含氧原子。

[0110] 术语“羧基”、“羧基”和“酰基”是所属领域认可的,且可包括例如可由以下通式表示的部分:

[0111]



[0112] 其中W是H、OH、O-烷基、O-烯基或其盐。当W是O-烷基时,此式表示“酯”。当W是OH时,此式表示“羧酸”。术语“羧酸根”是指阴离子羧基。一般来说,当上式中的氧原子经硫置换时,此式表示“硫代羧基(thiolcarbonyl)”。当W是S-烷基时,此式表示“硫醇酯”。当W是SH时,此式表示“硫代羧酸”。另一方面,当W是烷基时,上式表示“酮”基团。当W是氢时,上式表示“醛”基团。

[0113] 如本文中所用,术语“卤素”或“卤基”指-F、-Cl、-Br或-I。

[0114] 术语“烷氧基”是指基团 $-O-$ 烷基。

[0115] 术语“芳氧基”是指基团 $-O-$ 芳基。

[0116] 术语“酰氧基”是指基团 $-O-$ 酰基。

[0117] 如本文中所用,术语“芳基烷基”是指经芳基取代的烷基。

[0118] 术语“胺”和“氨基”是领域认可的,且是指未取代和取代的胺,例如可由通式 $N(R')(R'')(R''')$ 表示的部分,其中 R' 、 R'' 和 R''' 各独立地表示化合价规则容许的基团。

[0119] 术语“二烷基胺”是领域认可的,且可由通式 $N(R')(R'')$ 表示,其中 R' 和 R'' 是烷基。

[0120] “烷醇盐”配体在本文中是指由醇制备的配体,其中从醇去除羟基质子产生带负电的烷醇盐。

[0121] 如本文中所用,术语“甲硅烷氧基”表示 $-OSi(R^{22})_3$, 其中各 R^{22} 可相同或不同,且可为任选地取代的烷基、芳基、杂烷基或杂芳基。甲硅烷氧基的非限制性实例包括 $-OSiPh_3$ 、 $-OSiMe_3$ 和 $-OSiPh_2Me$ 。

[0122] 如本文中所用,术语“取代”拟包括有机化合物的所有可容许取代基,“可容许”在化合价化学规则的情况下为所属领域的技术人员所知。在一些情况下,“取代”可泛指用如本文所述的取代基置换氢原子。然而,如本文中所用,“取代”不涵盖置换和 / 或改变用于鉴别分子的关键官能团,例如使得“取代”的官能团通过取代变成不同官能团。举例来说,“取代的苯基”必须仍包含苯基部分且在此定义中不能通过取代而修饰变成例如环己基。在广义方面,可容许取代基包括有机化合物的无环和环状、分支和未分支、碳环和杂环、芳香族和非芳香族取代基。说明性取代基包括例如本文所述的取代基。适当有机化合物的可容许取代基可为一个或一个以上且可相同或不同。举例来说,取代的烷基可为 CF_3 。出于本发明的目的,杂原子(例如氮)可具有氢取代基和 / 或本文中所述的有机化合物的任何满足杂原子化合价的可容许取代基。本发明无论如何不打算受有机化合物的可容许取代基限制。

[0123] 取代基的实例包括(但不限于)烷基、芳基、芳基烷基、环状烷基、杂环烷基、羟基、烷氧基、芳氧基、全卤烷氧基、芳基烷氧基、杂芳基、杂芳氧基、杂芳基烷基、杂芳基烷氧基、叠氮基、氨基、卤素、烷硫基、氧代、酰基烷基、羧基酯、羧基、-羧酰胺基、硝基、酰氧基、氨基烷基、烷基氨基芳基、烷基芳基、烷基氨基烷基、烷氧基芳基、芳基氨基、芳基烷基氨基、烷基磺酰基、-羧酰胺基烷基芳基、-羧酰胺基芳基、羟基烷基、卤烷基、烷基氨基烷基羧基-、氨基羧酰胺基烷基-、氰基、烷氧基烷基、全卤烷基、芳基烷基氧基烷基等。

[0124] 虽然以下实例打算说明本发明的某些实施例,但不例示本发明的全范围。

[0125] 实例 1

[0126] 以下实例描述根据非限制性实施例的高度 Z -选择性烯烃自身复分解。高度反应性单芳基氧化物-吡咯阴离子(MonoAryloxide-Pyrrolide, MAP) 烯烃复分解钼(Mo) 催化剂(例如参见图 1) 已由双吡咯阴离子前体现场制备并用于选择复分解反应。参见例如舒克 R. R. (Schrock, R. R.), 化学综述(Chem. Rev.), 2009, 109, 3211; 霍克 A. (Hock, A.) 等人, 美国化学协会杂志(J. Am. Chem. Soc.), 2006, 128, 16373; 和辛格 R. (Singh, R.) 等人, 美国化学协会杂志(J. Am. Chem. Soc.), 2007, 129, 12654。MAP 催化剂一般包含亚氨基配体和亚烷基配体、与金属中心缔合的含氧配体和含氮配体。

[0127] 通过(顺式、外消旋)MAP 催化剂进行 $R_1CH=CH_2$ (例如单取代的端烯烃)的 Z -选

择性自身偶合的可能机理显示于图 2 中。一般,通过 MAP 催化剂的 NMR 或 X 射线研究仅观察到顺式异构体。端烯烃可进入吡咯阴离子 (Pyr) 的反式配位层,得到具有相邻 R_1 取代基的中间物金属环丁烷。在一些情况下,OR'' 可足够“大”而能防止形成 R_1 指向 OR'' 的任何金属环,借此形成相邻 R_1 取代基背离轴向 OR'' 基团的金属环丁烷,从而形成产物的 Z-异构体。失去 $Z-R_1CH=CHR_1$ 得到在金属中心处构型反转 (图 2 中的 S → R) 的中间物亚甲基物质。接着,亚甲基物质与 $R_1CH=CH_2$ 之间的高生产率复分解反应得到乙烯和重组物 (S)-M(NR)(CHR₁)(Pyr)(OR'')。虽然金属中心处的构型反转是各后续复分解步骤的结果,但反转本身可能不是自身偶合反应的重要特征。然而,如果 OR'' 是对映异构纯的,那么两种非对映异构体可为全功能的。

[0128] 最初,以小规模在封闭系统 (NMR 管) 中进行实验,涉及 1-己烯 (S_1) 或 1-辛烯 (S_2 ; 表 2; 图 3 中的方程式) 和 4mol% 催化剂。应注意,成功用于顺-4-辛烯与顺-3-己烯 (表 1 中的 2_{Me}) 的复分解的催化剂在这些条件下不适用于 1-辛烯。基于广泛筛选 (参见实例 2 中的结果),似乎在一些情况下,端烯烃的高度 Z-选择性偶合在一些情况下不一定需要“小”亚氨基,和 (ii) 包含 W 的催化剂相对于相关 Mo 类似物具有改进的性能。钨环丁烷引发剂 (4_W) 以与 3_W 相同的方式起作用,且在低转化率下获得 95% Z 产物。并不惊奇的是, Z 产物随着时间和转化异构化成 E-异构体 (例如参见 5_W)。在所有情况下,1-己烯自身偶合的结果都与表 1 中所示类似;例如,催化剂 4_W 在 33% 转化率下产生 95% Z-5-癸烯 (3 天)。

[0129] 表 1. 1-辛烯 (S_2) 的自身偶合。

[0130]

催化剂	时间	转化率(%)	Z%
2_{Me} Mo(NAd)(Me ₂ Pyr)(CHR ₂)(OHIPT) ^b	3 h	43	68
3_{Mo} Mo(NAr)(Pyr)(CHR ₂)(OHIPT) ^b	20 m	80	40
3_W W(NAr)(Pyr)(CHR ₂)(OHIPT) ^b	26 h	88	88
4_W W(NAr)(Pyr)(C ₃ H ₆)(OHIPT)	3 h	33	95
5_{Mo} Mo(NAr)(Pyr)(CHR ₂)(Mes ₂ Bitet) ^{*b}	15 m	58	70
5_W W(NAr)(Pyr)(CHR ₂)(Mes ₂ Bitet) ^{*b}	30 m	38	93
5_W W(NAr)(Pyr)(CHR ₂)(Mes ₂ Bitet) ^{*b}	2 h	72	88

[0131] 在表 1 中, (a) 22°C 下, 4mol% 催化剂于 C₆D₆ 中; (b) 现场制备, 参见实例 2 (* 新催化剂)。R₂ = CMe₂Ph; Ad = 1-金刚烷基。Ar = 2,6-i-Pr₂C₆H₃。HIPT0 是结构 2 中所示的芳基氧化物 (图 1)。Mes₂Bitet 是 R'' = 均三甲苯基的结构 1 中的配体 (图 1)。

[0132] 对使用基质 S_3 - S_9 获得的一些其它结果的选择显示于表 2 中。(关于更广泛的列表, 参见实例 2。) 应注意, 虽然 7_{Mo} 和 3_W 对 S_7 同样良好地起作用, 但不可能直接比较 Mo 与 W, 因为一般不知道 W 1-金刚烷基亚氨基物质。还应注意, 虽然通常可能需要高转化率, 但鉴于分离起始物质与产物相对容易, 不一定需要高转化率。

[0133] 表 2. 基质 S_3 - S_9 的选择筛选结果。

[0134]

S_n	催化剂	T(h)	转化率(%)	Z%
S_3 3_W	W(NAr)(Pyr)(CHR ₂)(OHIPT) ^b	3	40	91
S_3 4_W	W(NAr)(Pyr)(C ₃ H ₆)(OHIPT) (2%)	14	52	94
S_3 6_W	W(NAr ^{Cl})(Pyr)(CHR ₂)(Mes ₂ Bitet) ^{*b}	3	62	93

[0135]

S_4 7_{Mo}	Mo(NAd)(Me ₂ Pyr)(CHR ₂)(Br ₂ Bitet) ^b	3	33	98
S_5 8_W	W(NAr')(Pyr)(CHR ₂)(Mes ₂ BitetOMe) ^{*b}	1.5	69	92
S_6 9_W	W(NAr')(Pyr)(CHR ₂)(OHIPT) ^{*b}	3	33	90
S_7 3_W	W(NAr)(Pyr)(CHR ₂)(OHIPT) ^b	3	30	94
S_7 10_W	W(NAr ^{Cl})(Pyr)(CHR ₃)(OHIPT) [*]	1.5	70	96
S_7 7_{Mo}	Mo(NAd)(Me ₂ Pyr)(CHR ₂)(Br ₂ Bitet) ^b	3	24	98
S_8 11_W	W(NAr ^{Cl})(Pyr)(CHR ₃)(Mes ₂ Bitet) ^{*b}	1.5	70	96
S_9 11_W	W(NAr ^{Cl})(Pyr)(CHR ₂)(Mes ₂ Bitet) ^{*b}	3	52	98

[0136] 在表 2 中, (a) 22℃ 下, 4mol% 催化剂于 C₆D₆ 中。(b) 现场制备; 参见实例 2 (* 新催化剂)。R₂ = CMe₂Ph。Ar^{Cl} = 2, 6-Cl₂C₆H₃。Ar' = 2, 6-Me₂C₆H₃。Br₂Bitet 是 R'' = Br 的结构 1 中的配体 (图 1)。Mes₂BitetOMe 是 R'' = 均三甲苯基; R₃ = t-Bu 的结构 1 中的配体的甲基保护的类似物 (图 1)。

[0137] 为确定乙烯的存在对反应的 Z- 选择性产生什么影响 (如果有), 在良好到中等真空 (0.5 或 10mmHg) 和 1% 催化剂下以较大规模探索涉及数种较高沸点基质的反应, 且比较这些研究结果与 1atm 氮气下所获得的研究结果。在一些情况下, 观察到在约 0.5mm 下经长反应时间自然损失一定的单体。表 3 中所示的结果表明, 在减压下进行反应的影响不显著。

[0138] 表 3. 减压对 Z 含量的影响 (1% 催化剂)。

[0139]

基质	催化剂	压力(mmHg)	T(h)	转化率(%)	Z%
S ₅	8 _w	约 0.5	0.2(15)	25(>98)	>98(>98 ^b)
S ₅	8 _w (2%)	约 760	1.5(15)	84(86)	97(88)
S ₅	12 _{Mo} ^c	约 0.5	0.6(16)	36(34)	61(61)
S ₅	12 _{Mo} ^c	约 760	0.6(16)	24(24)	61(59)
S ₅	4 _w	约 0.5	5(21)	7(22)	>98(>98)
S ₅	4 _w	约 760	5(21)	10(27)	>98(>98)
S ₅	3 _{Mo}	10	19	62	88
S ₅	3 _{Mo}	约 760	19	42	90
S ₇	3 _{Mo}	约 0.5	2	64	94
S ₇	3 _{Mo}	约 760	2	52	96
S ₁₀	12 _{Mo} (2%)	约 0.5	14	70	95

[0140] 在表 3 中, (a) 反应规模为约 200mg, 纯基质, 催化剂以固体形式添加。(b)^b86% 产率。(c) 12_{Mo} = Mo(NAr)(Pyr)(CHR₂)(Mes₂BitetOMe)。

[0141] 在高温下进行的反应的结果显示于表 4 中, 包括用于适合基质的回流温度、较大规模和较低催化剂%。在数种情况下, 在真空中去除剩余单体, 且建立 Z 产物产率。数个反应在良好产率下得到 Z 含量% >90 的产物。较高温度和较低催化剂负荷 (catalyst loading) 似乎产生最佳结果。

[0142] 表 4. 在高温下进行的反应。^a

[0143]

基质	催化剂	%	时间(h)	℃(浴)	转化率(%)	Z%	产率%
S ₁	4 _w	0.4	48	80	72	95	58
S ₂	4 _w	0.4	24	120	94	86	78
	10 _w	0.2	3	120	>98	77	77
S ₃	4 _w	0.2	4	120	63	93	56
	10 _w	0.2	24	100	94	88	65
S ₄	13 _w ^b	0.2	18	90	28	86	26
S ₅	13 _w ^b	2	23	100	>97	95	
S ₆	13 _w ^b	1	16	100	97	87	80
S ₇	4 _w	0.2	1	100	46	91	
	10 _w	0.2	18	100	74	94	
S ₈	5 _w	4	24	100	46	>98	42
S ₉	4 _w	4	18	100	95	91	90
	10 _w	4	24	90	50	94	36

[0144] 在表 4 中, (a) 反应规模为约 0.5g 到约 4g; 催化剂溶解于约 1mL 苯中, 且基质一次性添加。混合物在高温下在 N₂ 氛围下用冷凝器回流。(b) W(NAr') (Pyr) (C₃H₆) (OHIPT)。

[0145] 可假设, 形成 Z 产物的机理为显示于图 2 中的机理, 所选择的配体组合使得大多数中间物形式是来自顺式亚烷基的 α , R₁/ β , R₁ 金属环丁烷中间物。因此, 在一些实施例中, 可需要大 OR''' 配体以便在高选择性下形成 Z 产物。另外, 可不需要“小”亚氨基, 因为所需顺式- α , R₁/ β , R₁ 金属环丁烷中间物的空间要求不如全顺式三取代金属环丁烷的空间要求明显。

[0146] “直接”形成 (例如不异构化 Z 产物) E 产物的三种可能模式可认为是: (i) 单体接近顺式亚烷基以得到 R₁ 指向 OR''' 的金属环; (ii) 单体与高度反应性 (不可观察到) 反式亚烷基 (anti alkylidene) (与顺式亚烷基平衡) 反应以得到反式二取代金属环丁烷中间物; 或 (iii) 单体以不同于图 2 中所示的方式接近以得到不同类型的金属环丁烷中间物。在大多数情况下, 如果 OR''' 足够大, 那么不通过“直接”法形成大量 E 产物。

[0147] 形成 E 产物的一种可能的“间接”模式是通过与 M = CHR₁ 物质反应异构化 Z- 产物以得到含有两个相邻反式 R₁ 取代基的三取代金属环中间物。这一反应出于空间原因在许多情形下很可能相对较慢, 因为在金属环丁烷中间物中两个 R₁ 基团必须指向大 OR''' 基团。第二种非限制性间接模式主张使图 1 中所示的反应的反向较快。如果在存在乙烯的情况下单体重组且重偶合多次, 那么导致在任何单个步骤 (方程式 1 和如上所述) 中形成 E 产物的“错误 (mistake)”大大增加。基于表 3 中所示的结果, 在大多数实施例中, 快速乙烯醇分解很可能不是由这一实例中所探索的催化剂和基质形成 E 产物的主要机理。

[0148] 实例 2

[0149] 以下实例概述实例 1 中所用的合成程序和方法, 以及反应基质和催化剂的其它实例。

[0150] 缩写。Ar: 2, 6- 二异丙基苯基; Ar^{Cl}: 2, 6- 二氯苯基; Ar': 2, 6- 二甲基苯基;

Ad:1- 金刚烷基;Mes:均三甲苯基;Me₂Pyr:2,5-二甲基吡咯阴离子;Pyr:吡咯阴离子;TBS:二甲基-叔丁基甲硅烷基;Ts:甲苯磺酰基;OTf:三氟甲磺酸酯;Trip:2,4,6-三异丙基苯基;HIPTO:六异丙基联三苯酚阴离子;OSi(TMS)₃:1,1,1,3,3,3-六甲基-2-(三甲基甲硅烷基)三硅烷-2-醇阴离子;Biphen:3,3'-二叔丁基-5,5',6,6'-四甲基联苯-2,2'-二醇;BiphenTMS:3,3'-二叔丁基-5,5',6,6'-四甲基-2'-(三甲基甲硅烷氧基)联苯-2-酚阴离子;Bitet:5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢-1,1'-联萘-2,2'-二醇;Trip₂Bitet:3,3'-双(2,4,6-三异丙基苯基)-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢-1,1'-联萘-2,2'-二醇;Trip₂BitetTMS:3,3'-双(2,4,6-三异丙基苯基)-2'-(三甲基甲硅烷氧基)-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢-1,1'-联萘-2-酚阴离子;Br₂Bitet:3,3'-二溴-2'-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢-1,1'-联萘-2-酚阴离子;MesBitet:2'-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-3-均三甲苯基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢-1,1'-联萘-2-酚阴离子;Mes₂Bitet:3,3'-二均三甲苯基-2'-(叔丁基二甲基甲硅烷氧基)-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢-1,1'-联萘-2-酚阴离子;Mes₂BitetOMe:3,3'-二均三甲苯基-2'-甲氧基-5,5',6,6',7,7',8,8'-八氢-1,1'-联萘-2-酚阴离子

[0151] 基质。S1-CH₂=CH(CH₂)₃CH₃;S2-CH₂=CH(CH₂)₅CH₃;S3-CH₂=CHCH₂Ph;S4-CH₂=CHCH₂SiMe₃;S5-CH₂=CH(CH₂)₈CO₂Me;S6-CH₂=CH(CH₂)₇CO₂Me;S7-CH₂=CHCH₂(Bpin);S8-CH₂=CHCH₂OBn;S9-CH₂=CHCH₂NHTs;S10-CH₂CHCH₂NHPh;S11-CH₂=CHCH₂(OTBs);S12-CH₂=CHCH₂Cy。

[0152] 一般注释。在175℃下烘干玻璃器皿并在双歧管希莱克线(dual-manifold Schlenk line)上用氮气吹扫或在充氮手套箱的抽真空前室中冷却。实验是在氮气干燥箱或无空气双歧管希莱克线中进行。NMR光谱自瓦里安(Varian)300或500MHz光谱仪获得,以相对于四甲基硅烷的δ(百万分率)报告,且参考氘化溶剂的残余¹H/¹³C信号(¹H(δ):苯7.16;氯仿7.27;亚甲基氯5.32。¹³C(δ):苯128.39;氯仿77.23;亚甲基氯54.00)。中西麦博有限责任公司(Midwest Microlab, LLC.)提供元素分析结果。除非另外说明,否则所有试剂不经进一步纯化即使用。戊烷依序用H₂SO₄、水和饱和NaHCO₃水溶液洗涤,并经CaCl₂球粒干燥至少两周,之后用于溶剂纯化系统中。HPLC级乙醚、甲苯、四氢呋喃、戊烷和亚甲基氯用氮气喷射并通过活性氧化铝;另外,苯通过铜催化剂;接着在活性4 Å林德型分子筛(Linde-type molecular sieve)上方储存有机溶剂。苯-d₆经缩酮钠(sodium ketal)干燥,脱气,真空转移并在活性4 Å林德型分子筛上方储存。LiMe₂Pyr是通过在于-27℃下冷却的Et₂O中用刚蒸馏的2,5-二甲基吡咯处理n-BuLi,滤出盐并真空干燥提供所要LiMe₂Pyr来合成。在以下类似程序中分离LiPyr。由烯丙基胺和甲苯磺酰氯制备N-烯丙基-4-甲基苯磺酰胺(S₉),且从己烷和乙醚的浓溶液中再结晶。1-己烯、1-辛烯、烯丙基苯、烯丙基三甲基硅烷、烯丙基硼酸频那醇酯、烯丙基环己烷和烯丙氧基(叔丁基)二甲基硅烷经CaH₂干燥并真空转移。烯丙基苯甲醚经CaH₂干燥并蒸馏。10-十一烯酸甲酯经P₂O₅干燥并真空转移。2,3,5,6-四苯基酚(HOPhPh₄)、Br₂BitetOH、BiphenOH、Trip₂BitetOH和HIPTOH是根据文献程序制备。W(NAr)(CHMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂、W(NAr)(CHCMe₂Ph)(Pyr)₂DME、W(NAr^{Cl})(CHCMe₃)(Pyr)₂DME、Mo(NAr)(CHCMe₂Ph)(Me₂Pyr)₂和Mo(NAr)(CHCMe₂Ph)(Pyr)₂也是根据公开的程序制备。

[0153] 有关配体制备的实验细节。

[0154] Trip₂BitetTMS(关于反应方程式,参见图 4A)。向 50mL 烧瓶中装入搅拌棒、(S)-Trip₂Bitet(0.782,1.118mmol)和亚甲基氯(约 15mL)。依序向混合物中添加三乙胺(0.24mL,1.342mmol,1.2 当量)和三氟甲磺酸三甲基甲硅烷酯(0.19mL,1.342mmol,1.2 当量)。搅拌混合物 1 小时,且添加 NaHCO₃(浓水溶液,约 10mL)。分离有机层,且用二氯甲烷(约 20mL)萃取水层两次。合并所有有机层,且经 MgSO₄干燥,经硅藻土床过滤。干燥滤液,得到白色固体,真空干燥过夜。接着将固体再溶解于亚甲基氯中,且在手套箱中在 4 林德型分子筛上方搅拌过夜。经硅藻土过滤混合物,且真空干燥滤液,以定量产率得到醇。¹H NMR(500MHz, C₆D₆) δ 7.26(d, 2, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 7.22(d, 2, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 7.12(s, 1, Ar-H), 6.90(s, 1, Ar-H), 4.66(s, 1, OH), 3.13(m, 2), 3.02(m, 3), 2.89(m, 3), 2.70(m, 4), 2.48(m, 2), 1.68(m, 8), 1.50(d, 3, CHMe₂, J_{HH} = 7Hz), 1.25(m, 33, CHMe₂), -0.24(s, 9, SiMe₃)。

[0155] (S)-BiphenTMS(关于反应方程式,参见图 4B)。以 (S)-BiphenOH(1.289g, 3.635mmol)、三氟甲磺酸三甲基甲硅烷酯(0.79mL,4.362mmol,1.2 当量)和三乙胺(0.608g,4.362mmol,1.2 当量)为起始物质进行与 (S)-Trip₂BitetTMS 相同的程序。以定量产率分离出呈白色粉末状的所要产物。¹H NMR(500MHz, C₆D₆) δ 7.24(s, 1, Ar-H), 7.19(s, 1, Ar-H), 4.90(s, 1, OH), 2.17(s, 3, Me), 2.09(s, 3, Me), 2.88(s, 3, Me), 1.78(s, 3, Me), 1.60(s, 9, 叔丁基), 1.47(s, 9, 叔丁基), -0.07(s, 9, SiMe₃)。

[0156] 3-溴-Bitet(关于反应方程式,参见图 4C)。将 Bitet(2.94g,10.0mmol)溶解于 60mL CH₂Cl₂中,且用干冰与丙酮浴冷却至 -78℃。经由加料漏斗逐滴添加于 20mL CH₂Cl₂中的溴。添加完成后,再搅拌反应混合物 10 分钟,且通过缓慢添加 80mL 饱和 NaHSO₃淬灭。接着使混合物升温至周围温度并搅拌 1 小时。分离两个层。用 2×30mL 饱和 NaHSO₃洗涤有机层,经 MgSO₄干燥,过滤且浓缩,得到粗反应混合物。NMR 显示 1:4.2:3.7 比率的起始二醇:所要产物:双溴 bitet 的混合物。通过硅胶色谱(己烷到 1:1 己烷:CH₂Cl₂)纯化,得到呈白色固体状的纯所要产物(1.10g,30%)。¹H NMR(500MHz, C₆D₆): δ 7.12(1H, s, Ar-H), 6.86(1H, d, J = 8.5Hz, Ar-H), 6.83(1H, d, J = 8.5Hz, Ar-H), 5.02(1H, s, OH), 4.19(1H, s, OH), 2.58-2.46(2H, m, ArCH₂), 2.40-2.16(4H, m, ArCH₂), 2.13-2.00(2H, m, ArCH₂), 1.54-1.28(8H, m, ArCH₂CH₂)。

[0157] 3-均三甲苯基-Bitet(关于反应方程式,参见图 4D)。使用与科拉佐 L. R. (Collazo, L. R.); 古泽克 Jr., F. S. (Guziec, Jr., F. S.), 有机化学期刊(J. Org. Chem.) 1993, 58, 43 密切相关的程序制备这一配体。在惰性氛围下,将 Pd(OAc)₂(9mg, 0.04mmol)和(金刚烷基)₂-丁基-膦(18mg,0.05mmol)添加到 3-溴-Bitet(0.75g, 2.0mmol)和均三甲苯基硼酸(0.49g,3.0mmol)于 10mL 1,2 二甲氧基乙烷和 10mL 1M K₂CO₃溶液中的溶液中。加热混合物到 90℃后维持 16 小时。冷却后,分离有机相,用 CH₂Cl₂稀释,用饱和 NH₄Cl 溶液以及 H₂O 洗涤,且经 MgSO₄干燥。接着蒸发溶剂,且通过柱色谱(3/1, 己烷/CH₂Cl₂)纯化固体残余物,得到呈白色固体状的 3-均三甲苯基-Bitet(0.71g,86%)。¹H NMR(500MHz, C₆D₆): δ 6.97(1H, d, J = 8.5Hz, Ar-H), 6.90(1H, d, J = 8.5Hz, Ar-H), 6.85(1H, s, Mes-H), 6.84(1H, s, Mes-H), 6.77(1H, s, Ar-H), 4.69(1H, s, OH), 4.56(1H, s, OH), 2.66-2.26(8H, m, ArCH₂), 2.17(3H, s, Me), 2.16(3H, s, Me), 2.09(3H, s, Me), 1.64-1.44(8H, m, ArCH₂CH₂)。

[0158] 将 3-均三甲苯基-Bitet(关于反应方程式,参见图 4E,0.2g,0.5mmol)溶解于

2mL CH_2Cl_2 中。依序向反应中添加 Et_3N (84mL, 0.5mmol) 和 TBSOTf (138mL, 0.6mmol)。在周围温度下搅拌反应混合物 16 小时。TLC 显示起始物质完全消耗。通过添加 5mL 1N HCl 淬灭反应, 且用 $3 \times 30\text{mL}$ CH_2Cl_2 萃取。经 MgSO_4 干燥合并的有机层, 过滤且浓缩, 得到黄色固体。通过柱色谱 (5% Et_2O 于己烷中) 纯化, 得到呈灰白色固体状的所要产物 (220mg, 84%)。 ^1H NMR (500MHz, C_6D_6): δ 6.90 (1H, d, $J = 8.0\text{Hz}$, Ar-H), 6.88 (1H, s, Mes-H), 6.84 (1H, s, Mes-H), 6.79 (1H, d, $J = 8.5\text{Hz}$, Ar-H), 6.76 (1H, s, Ar-H), 4.46 (1H, s, OH), 2.78–2.38 (8H, m, ArCH_2), 2.30 (3H, s, Me), 2.18 (3H, s, Me), 2.16 (3H, s, Me), 1.76–1.10 (8H, m, ArCH_2CH_2), 0.84 (9H, s, $\text{Si}t\text{Bu}$), 0.13 (3H, s, SiMe), 0.04 (3H, s, SiMe); ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3): δ 151.41, 147.44, 138.05, 137.54, 137.31, 136.99, 135.53, 134.44, 130.51, 130.04, 129.88, 129.04, 128.50, 128.33, 126.09, 123.88, 123.65, 116.41, 29.59, 27.38, 27.35, 25.66, 23.56, 23.50, 23.45, 23.26, 21.33, 21.04, 20.72, 18.02, -4.09, -4.22。

[0159] 使用与 3-均三甲苯基-Bitet 相同的铃木偶合 (Suzuki coupling) 制备 3,3'-双均三甲苯基-bitet (关于反应方程式, 参见图 4F)。在 N_2 下, 将 3,3'-双均三甲苯基-Bitet (2.65g, 5.00mmol) 溶解于 5mL DMF 中。一次性添加咪唑 (0.82g, 12mmol)。经由注射器向反应中添加 TBSOTf (1.4mL, 6.0mmol)。加热反应混合物到 70°C , 且搅拌 3 天。TLC 显示不完全转化。通过添加 10mL 1N HCl 淬灭反应并用 $3 \times 30\text{mL}$ CH_2Cl_2 萃取。用 $4 \times 40\text{mL}$ H_2O 洗涤合并的有机层 (以除去 DMF), 经 MgSO_4 干燥, 过滤且浓缩, 得到棕色固体。粗 NMR 显示 80% 转化率。通过柱色谱 (20% CH_2Cl_2 于己烷中) 纯化, 得到呈白色固体状的所要产物 (2.4g, 75%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ 6.97 (1H, s, Ar-H), 6.96 (1H, s, Ar-H), 6.89 (1H, s, Ar-H), 6.88 (1H, s, Ar-H), 6.78 (1H, s, Ar-H), 6.75 (1H, s, Ar-H), 4.54 (1H, s, OH), 2.80–2.68 (4H, m, ArCH_2), 2.66–2.58 (2H, m, ArCH_2), 2.46–2.39 (2H, m, ArCH_2), 2.33 (3H, s, Me), 2.30 (3H, s, Me), 2.16 (3H, s, Me), 2.12 (3H, s, Me), 2.10 (3H, s, Me), 2.07 (3H, s, Me), 1.84–1.60 (8H, m, ArCH_2CH_2), 0.46 (9H, s, $\text{Si}t\text{Bu}$), -0.47 (3H, s, SiMe), -0.56 (3H, s, SiMe)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3): δ 149.1, 148.0, 137.7, 137.5, 137.1, 137.0, 136.8, 136.6, 136.57, 136.54, 136.3, 134.2, 132.7, 130.9, 130.5, 130.3, 129.6, 128.6, 128.5, 128.3, 128.1, 126.8, 124.34, 124.31, 29.5, 29.4, 27.4, 27.3, 25.7, 23.5, 23.4, 23.3, 23.1, 21.4, 21.3, 21.2, 21.1, 20.61, 20.60, 18.1, -4.49, -5.18。 $\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{O}_2\text{Si}$ 的分析计算值: C, 81.93; H, 8.75。实验值: C, 82.21; H, 8.61。

[0160] 在 100mL 圆底烧瓶中, 将 3,3-Mes₂bitet (关于反应方程式, 参见图 4G, 0.53g, 1.0mmol) 溶解于 5mL DMF 中, 并使用冰浴冷却到 0°C 。向反应中一次性添加 NaH (48mg, 1.2mmol)。搅拌所得混合物半小时。使用注射器向反应中添加 MeI (187mL, 3.0mmol)。使混合物升温到周围温度, 且搅拌 36 小时。通过添加 20mL 饱和 NaHCO_3 淬灭反应。添加 20mL 乙醚, 且分离两个层。由 $2 \times 20\text{mL}$ Et_2O 萃取水层。用 $3 \times 20\text{mL}$ H_2O 洗涤合并的有机层 (以洗除 DMF), 经 MgSO_4 干燥, 过滤且浓缩, 得到微黄色固体。通过硅胶色谱 (己烷到 20% CH_2Cl_2 于己烷中) 执行纯化。收集所要产物, 0.40g (74%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ 6.97 (1H, s, Ar-H), 6.95 (1H, s, Ar-H), 6.93 (1H, s, Ar-H), 6.92 (1H, s, Ar-H), 6.82 (1H, s, Ar-H), 6.76 (1H, s, Ar-H), 4.40 (1H, s, OH), 3.12 (3H, s, OMe), 2.84–2.72 (4H, m, ArCH_2), 2.46–2.20 (4H, m, ArCH_2), 2.32 (6H, s, Me), 2.11 (3H, s, Me), 2.10 (3H, s, Me), 2.08 (3H, s, Me), 2.04 (3H, s, Me), 1.82–1.62 (8H, m, ArCH_2CH_2)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3): δ 153.6, 147.0, 137.37, 137.36, 137.2, 137.0, 136.5, 136.4, 136.0, 135.7, 135.5, 133.9, 133.3, 131.8, 131.6, 129.9, 129.3, 128.8

, 128.4, 128.3, 128.1, 128.0, 124.0, 123.5, 60.0, 29.6, 29.4, 27.4, 27.0, 23.4, 23.34, 23.32, 23.1, 21.25, 21.23, 21.20, 20.7, 20.66, 20.58。C₃₉H₄₄O₂的分析计算值 :C, 85.99 ;H, 8.14。实验值 :C, 85.85 ;H, 8.20。

[0161] 有关催化剂制备的实验细节

[0162] W(NAr') (CHCMe₂Ph) (Me₂Pyr)₂(1)。向配备有搅拌棒的 100mL 烧瓶中添加 W(NAr') (CHCMe₂Ph) (OTf)₂DME(1.64g, 2.00mmol)、LiMe₂Pyr(0.404g, 4.00mmol) 和 40mL 甲苯。搅拌溶液 16 小时, 此时经硅藻土床过滤溶液。真空干燥滤液, 得到黄色粉末。添加戊烷 (约 5mL), 且滤除混合物。收集微黄色粉末, 且真空干燥 1 小时, 得到 0.98g (产率 79%)。¹H NMR(500MHz, C₆D₆) δ 10.83(s, 1, CHCMe₂Ph), 7.31(d, 2, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 7.09(t, 2, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 6.98(t, 1, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 6.92(m, 3, Ar-H), 5.90(br s, 4, Pyr-H), 2.17(s, 6, Me), 2.11(s, 12, Me), 1.59(s, 6, Me)。

[0163] W(NAr') (CHCMe₂Ph) (Pyr)₂DME(2)。向配备有搅拌棒的 100mL 烧瓶中添加 W(NAr') (CHCMe₂Ph) (OTf)₂DME(10.284g, 12.489mmol)、LiPyr(2.280g, 31.222mmol, 2.5 当量) 和 50mL 甲苯。搅拌溶液 3 小时, 此时经硅藻土床过滤溶液。真空干燥滤液, 得到黄色粉末。添加戊烷 (约 10mL), 且滤除混合物。收集微黄色粉末, 且真空干燥 1 小时, 得到 4.711g (产率 57%)。¹H NMR(500MHz, C₆D₆) δ 10.78(br s, 1, CHCMe₂Ph), 7.56(d, 2, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 7.18(t, 2, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 7.00(t, 1, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 6.84(br s, 4, Pyr-H), 6.80(m, 2, Ar-H), 6.73(m, 1, Ar-H), 6.54(br s, 4, Pyr-H), 2.87(s, 6, DME), 2.35(s, 4, DME), 2.26(s, 6, Me), 1.75(s, 6, Me); ¹³C NMR(125MHz, C₆D₆) : δ 278.6(CHCMe₂Ph), 153.6, 151.7, 137.7, 134.2, 128.4, 128.3, 127.8, 126.6, 126.3, 126.0, 109.0, 70.8, 61.8, 53.5, 32.6, 18.2。C₃₀H₃₉N₃O₂W 的分析计算值 :C, 54.80 ;H, 5.98 ;N, 6.39。实验值 :C, 54.57 ;H, 5.68 ;N, 6.17。

[0164] W(NAr') (C₃H₆) (Pyr) (OHIPT) (3)。向 25mL 希莱克烧瓶 (Schlenk flask) 中装入搅拌棒、W(NAr') (CHCMe₂Ph) (Pyr)₂DME(0.554g, 0.842mmol)、HOHIPT(0.420g, 0.842mmol) 和 5mL 苯。在 65℃ 下搅拌反应过夜。接着冷却溶液到室温, 接着经玻璃棉 (glass wool) 过滤。真空浓缩滤液。将残余物溶解于约 5mL 1:1Et₂O 和戊烷中。经由三个冷冻-泵-解冻 (freeze-pump-thaw) 循环使溶液脱气, 并将其暴露于 1atm 乙烯中。搅拌几分钟后, 灰白色固体沉淀析出。滤出白色固体, 得到 0.331g (产率 43%)。¹H NMR(500MHz, C₆D₆) δ 7.40(br s, 2, Pyr-H), 7.28(d, 2, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 7.21(s, 4, Ar-H), 6.90(t, 1, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 6.73(d, 2, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 6.56(t, 1, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 6.23(s, 2, Pyr-H), 4.14(br s, 2, WCH_α), 3.49(br s, 2, WCH_α), 3.36(v br s, 2, CHMe₂), 2.89(七重峰, 2, CHMe₂), 2.67(v br s, CHMe₂), 2.13(s, 6, Me), 1.32(d, 12, CHMe₂, J_{HH} = 7Hz), 1.18(v br s, 24, CHMe₂), -0.85(br s, 1, WCH_α), -1.23(br s, 1, WCH_α); ¹³C NMR(125MHz, C₆D₆) δ 160.22, 148.9, 148.16(br), 138.72, 136.18, 132.47, 131.88, 131.75, 129.55(br), 127.98, 127.00, 121.33(br), 119.93, 110.73, 98.88(W C_α), 35.16, 31.59, 26.80, 24.85, 23.32, 19.28, -4.18(W C_α)。C₅₁H₆₈N₂O₂W 的分析计算值 :C, 67.39 ;H, 7.54 ;N, 3.08。实验值 :C, 67.31 ;H, 7.36 ;N, 3.29。

[0165] W(NAr^{Cl}) (CHCMe₃) (Pyr) (OHIPT) (4)。向 20mL 烧瓶中装入搅拌棒、W(NAr^{Cl}) (CHCMe₃) (Pyr)₂(DME) 1/2(0.405g, 0.685mmol)、HOHIPT(0.342g, 0.685mmol) 和 5mL 苯。在室温下搅拌反应过夜。接着冷却溶液到室温, 接着经硅藻土床过滤。真空浓缩滤液, 得到油状残余物。

向油状物中添加戊烷,且黄色粉末沉淀析出。滤出黄色固体,得到 0.381g(产率 56%)。 ^1H NMR(500MHz, C_6D_6) δ 9.47(s, 1, 顺式 $-\text{CHCMe}_3$, $J_{\text{CH}} = 119\text{Hz}$, $J_{\text{CW}} = 17\text{Hz}$), 7.24(d, 4, Ar-H, $J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$), 7.11(d, 2, Ar-H, $J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$), 6.87(m, 3, Ar-H), 6.43(s, 2, Pyr-H), 6.29(s, 2, Pyr-H), 6.22(t, 1, Ar-H, $J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$), 3.05(七重峰, 2, CHMe_2), 2.90(七重峰, 2, CHMe_2), 2.83(七重峰, 2, CHMe_2), 1.35(3)(d, 6, CHMe_2), 1.34(7)(d, 6, CHMe_2), 1.33(d, 6, CHMe_2), 1.17(d, 6, CHMe_2), 1.11(d, 6, CHMe_2), 1.09(d, 6, CHMe_2), 1.00(s, 9, CHCMe_3); ^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6) δ 269.22(CHCMe_3), 158.99, 151.57, 149.08, 147.71, 135.95, 133.79, 132.30, 131.98, 131.96, 125.35, 123.29, 122.60, 121.30, 111.76, 46.53, 35.12, 33.17, 31.78, 31.66, 26.17, 25.35, 24.76, 24.75, 24.62, 23.80。 $\text{C}_{51}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OW}$ 的分析计算值:C, 62.64;H, 6.80;N, 2.86。实验值:C, 63.08;H, 6.76;N, 2.89。

[0166] W(NAr)(CHCMe_2Ph)(Pyr)(Mes_2Bitet)。向 25mL 烧瓶中装入搅拌棒、W(NAr)(CHCMe_2Ph)(Pyr) $_2$ DME(0.357g, 0.500mmol)、 $\text{Mes}_2\text{Bitet-OH}$ (0.323g, 0.500mmol) 和 5mL 苯。在手套箱中在室温下搅拌反应过夜。真空浓缩溶液,得到嫩黄色粉末(0.560g, 93%)。 ^1H NMR(500MHz, C_6D_6) δ 10.07((br s, 1, CHCMe_2Ph), 7.30(d, 2H, Ar-H, $J_{\text{HH}} = 4.0\text{Hz}$), 7.17(t, 2H, Ar-H, $J_{\text{HH}} = 8.0\text{Hz}$), 7.03(m, 2, Ar-H), 6.97(m, 2, Ar-H), 6.87(d, 2, Ar-H, $J_{\text{HH}} = 9.0\text{Hz}$), 6.82(m, 2, Ar-H), 6.68(s, 2, Ar-H), 6.57(s, 2, pyr-H), 6.22(s, 2, Ar-H), 3.33(m, 2, CHCMe_2), 2.27(1)(s, 3, Me), 2.26(8), 2.21(s, 3, Me), 2.19(s, 3, Me), 2.04(s, 3, Me), 2.01(s, 3, Me), 1.68(s, 3, Me), 1.46(s, 3, Me), 1.22(d, 6, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 8.5\text{Hz}$), 1.08(d, 6, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 8.5\text{Hz}$), 0.66(s, 9, t-Bu), -0.24(s, 3, SiMe), -0.36(s, 3, SiMe), 3.0-2.4(m, 8), 1.8-1.3(m, 8); ^{13}C NMR(125MHz, C_6D_6) δ 266.29(W C_a), 157.19, 152.44, 151.32, 149.54, 138.12, 137.85, 137.68, 137.65, 137.55, 137.38, 137.25, 136.91, 136.88, 135.81, 133.59, 133.20, 131.64, 131.30, 131.26, 130.09, 130.06, 129.93, 129.58, 129.36, 129.25, 129.00, 128.97, 128.94, 128.72, 128.61, 126.75, 126.56, 126.31, 123.33, 111.86, 53.49, 34.82, 34.31, 32.61, 30.22, 30.06, 28.50, 28.41, 28.30, 26.48, 26.44, 25.26, 24.32, 24.10, 23.93, 23.68, 23.24, 23.12, 22.99, 22.28, 22.08, 21.46, 18.74, 14.68, -3.66, -4.06。 $\text{C}_{70}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_2\text{SiW}$ 的分析计算值:C, 69.98;H, 7.38;N, 2.33。实验值:C, 69.58;H, 7.28;N, 2.13。

[0167] Mo(NAr)(CHCMe_2Ph)(Pyr)(OTf)DME。向 Mo(NAr)(CHCMe_2Ph)(OTf) $_2$ DME(1.837g, 2.307mmol)于 30mL 甲苯中的橙色混浊溶液中一次性添加 0.186g(2.538mmol) 固体状 Li(NC_4H_4)。反应混合物变成粘稠的且变成暗黄色。在室温下搅拌 21/2 小时后,经硅藻土过滤溶液,此时溶液粘性较小。真空干燥滤液,且向残余物中添加 Et_2O (约 5mL)。搅拌混合物,且真空去除挥发物直至混合物变成黄色固体。从 Et_2O /戊烷(1:1, 约 10mL)中分离浅黄色粉末,得到 0.885g(54%)。 ^1H NMR(500MHz, C_6D_6) δ 13.91(s, 1, 顺式 MoCH_a , $J_{\text{CH}} = 119\text{Hz}$), 7.55(d, 2, ArH), 7.23(t, 2, ArH), 7.07(t, 1, ArH), 6.97(m, 3, ArH), 6.57(br s, 2, NC_4H_4), 6.37(t, 2, NC_4H_4), 4.22(七重峰, 1, CHMe_2), 3.59(br s, 1, DME- CH_2), 3.24(七重峰, 1, CHMe_2), 3.08(s, 3, DME- CH_3), 2.98(s, 3, DME- CH_3), 2.83(br s, 1, DME- CH_2), 2.32(br d, 2, DME- CH_2), 1.97(s, 3, CHCMe_2Ph), 1.89(s, 3, CHCMe_2Ph), 1.50(d, 3, CHMe_2), 1.32(d, 3, CHMe_2), 1.11(br s, 6, CHMe_2); ^{13}C NMR(125MHz, CD_2Cl_2) δ 316.31(MoC_a), 152.92, 152.01, 150.73, 149.44, 129.95, 129.21, 128.69, 127.01, 126.74, 124.66, 124.60, 124.51, 122.

14, 119.60, 117.07, 108.66, 72.42 (DME), 70.35 (DME), 63.23 (DME), 62.33 (DME), 57.89 (DME), 31.86, 30.69, 28.46, 27.61, 26.91, 25.55, 24.26, 24.17; ^{19}F NMR (282MHz, CD_2Cl_2) δ -78.15。 $\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{F}_3\text{MoN}_2\text{O}_5\text{S}$ 的分析计算值 :C, 52.54 ;H, 6.12 ;N, 3.95。实验值 :C, 52.44 ;H, 6.25 ;N, 3.86。

[0168] $\text{Mo}(\text{NAd})(\text{CHCMe}_3)(\text{Pyr})(\text{HIPTO})$ 。催化剂的制备与 $\text{Mo}(\text{NAd})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Pyr})(\text{HIPTO})$ 类似, 且 $\text{Mo}(\text{NAd})(\text{CHCMe}_3)(\text{Pyr})_2$ (H_α 在 δ 13.87 和 12.88ppm 处, 1:1 比率, 呈宽单峰形式) 类似于制备 $\text{Mo}(\text{NAd})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Pyr})_2$ 所用的方法制备。在 50mL 装有搅拌棒的烧瓶中混合呈固体状的 $\text{Mo}(\text{NAd})(\text{CHCMe}_3)(\text{Pyr})_2$ (0.567g, 1.267mmol) 和 HIPTOH (0.632g, 1.267mmol)。向混合物中添加苯 (约 20mL)。搅拌暗橙色溶液 1 小时, 此时经硅藻土床过滤混合物。真空干燥滤液, 得到暗色残余物。添加戊烷, 且施加真空以去除挥发物; 再重复这一过程三次。观察到黄色固体。向混合物中添加戊烷/ Et_2O (1:1, 约 5mL)。将溶液置于冰箱 (-30°C) 中 1 天。分离黄色针状晶体, 得到 0.275g (第一产量)。使剩余滤液于 -30°C 下静置 1 天, 得到 0.632g (第二产量), 且总产率为 84%。 ^1H NMR (500MHz, C_6D_6) δ 11.89 (s, 1, 顺式 MoCH_α , $J_{\text{CH}} = 121\text{Hz}$), 7.24 (s, 4, ArH), 7.05 (d, 2, ArH, $J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$), 6.87 (t, 1, ArH, $J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$), 6.58 (m, 2, N C_4H_4), 6.43 (m, 2, N C_4H_4), 3.06 (七重峰, 2, CHMe_2), 2.97 (七重峰, 4, CHMe_2), 1.81 (br s, 3, NAd-H), 1.78 (br s, 1, NAd-H), 1.76 (br s, 2, NAd-H), 1.72 (br s, 2, NAd-H), 1.70 (br s, 1, NAd-H), 1.36 (m, 18, CHMe_2 和 NAd-H), 1.28 (d, 6, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$), 1.21 (m, 15, CHMe_2 和 CHCMe_3), 1.15 (d, 6, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$), 1.13 (d, 6, CHMe_2 , $J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$); ^{13}C NMR (125MHz, CD_2Cl_2) δ 293.44 (MoC_α), 159.54, 148.24, 147.66, 147.62, 135.12, 134.44, 132.14, 131.51, 121.81, 121.78, 121.61, 110.16, 44.67, 36.25, 32.67, 31.77, 31.70, 30.20, 25.40, 25.07, 24.92, 24.72, 24.66, 24.08。 $\text{C}_{55}\text{H}_{78}\text{MoN}_2\text{O}$ 的分析计算值 :C, 75.14 ;H, 8.94 ;N, 3.19。实验值 :C, 75.24 ;H, 9.05 ;N, 3.20。

[0169] 表 5 提供用于众多催化剂的所选择表征和合成程序。

[0170] 现场制备的催化剂: 方法 1- 在特氟隆 (Teflon) 密封 J- 杨 (J-Young) 管中混合一定称重量的呈固体状的联吡咯阴离子络合物和醇。添加约 0.6mL 苯- d_6 。由 ^1H NMR 监测反应。在一些情况下, 加热混合物。方法 2- 将一定称重量的双吡咯阴离子络合物和醇转移到 5mL 小瓶中, 添加苯- d_6 。通过取出混合物的等分试样进行 ^1H NMR 监测反应进展。方法 3- 在 $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Pyr})((\text{Trip})_2\text{BitetTMS})$ 的情况下, 在 J- 杨管中混合一定称重量的 $\text{Mo}(\text{NAr})(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{Pyr})(\text{OTf})\text{DME}$ 与 $\text{Li}[(\text{Trip})_2\text{BitetTMS}]$, 且添加苯- d_6 。通过向乙醚中的 $\text{Trip}_2\text{BitetTMS}$ 酚中添加 1 当量的 $n\text{-BuLi}$ 制备 $\text{Li}[(\text{Trip})_2\text{BitetTMS}]$ 。由 ^1H NMR 监测混合物。在 60°C 下加热混合物 24 小时后, 经硅藻土床过滤以去除 $\text{Li}(\text{OTf})$ 。

[0171] 表 5. 用于众多催化剂的选择表征和合成程序。

[0172]

条目	催化剂	温度 (°C)	时间 (h)	转化率 (%)	亚烷基 ¹ H(ppm)
1	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(BiphenTMS)	22	3	>98	10.87, 9.93 (1:1)
2	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(MesBitet)	60	4 d	>95	9.25, 9.16 (1:4)
3	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(OSi(TMS) ₃)	22	20	>98	9.64
4	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(OPhPh ₄)	22	2	>98	10.81
5	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(HIPTO)	60	4 d	30	9.62
6	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(HIPTO)	22	15	>98	9.77
7	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet)	22	2	>98	9.95, 9.84 (dr 3:1)
8	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(MesBitet)	22	15	>98	9.25, 9.00 (1.5:1)

[0173]

9	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(MesBitet)	60	2 d	>98	8.92, 8.79 (1:3)
10	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ BitetOMe)	22	2	>98	8.79
11	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet)	22	15	>98	9.39
12	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(BiphenTMS)	22	3	>98	10.14, 9.80, 9.43 (0.05:1:0.05)
13	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Me ₂ Pyr)(OSi(TMS) ₃)	22	20	>98	9.62
14	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Me ₂ Pyr)(OPhPh ₄)	22	2	>98	11.04
15	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Me ₂ Pyr)(HIPTO)	60	4 d	>98	9.42
16	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet)	22	2	>98	9.80, 9.63 (1:3)
17	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Me ₂ Pyr)(MesBitet)	60	23	>98	8.82, 8.64 (3:1)
18	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(Mes ₂ Bitet)	22	16	>98	9.95
19	Mo(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)((Trip) ₂ BitetTMS)	60	24	>98	13.03, 12.92 (2:1)
20	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(OSi(TMS) ₃)	22	20	>98	9.64
21	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(HIPTO)	60	4 d	72	12.16
22	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(MesBitet)	60	2 d	92	11.27, 11.11 (1:4)
23	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Mes ₂ Bitet)	90	2 d	75	11.20

[0174] 筛选结果：筛选反应的一般程序

[0175] 对于 1-己烯：将一定称重量的催化剂转移到特氟隆密封 J-杨管中，经由注射器递送 0.6mL 苯-d₆以溶解样品，接着经由注射器添加基质。通过在特氟隆密封 J-杨管中在 0.6mL 苯-d₆中混合双吡咯阴离子金属络合物与醇制备现场生成的催化剂。一般，在室温下静置 3 小时后，接着递送基质，且密封反应混合物。在高反应温度的情况下，在封闭系统中加热样品。由 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 监测转化率和选择性。

[0176] 对于 1-辛烯、烯丙基苯、烯丙基三甲基硅烷、10-十一烯酸甲酯、烯丙基硼酸频那醇酯、烯丙基苯甲基醚、N-烯丙基-4-甲基苯磺酰胺、烯丙基苯胺、9-癸烯酸甲酯、烯丙氧基(叔丁基)二甲基硅烷和烯丙基环己烷：在 N₂填充手套箱中，向 4mL 小瓶中装入烯烃基质 (0.05mmol) 和 150 μL C₆H₆。向小瓶中一次性添加不同催化剂于 C₆H₆中的溶液 (50 μL, 4mol%)。在 22°C 下搅拌混合物一定时间，接着将反应的等分试样转移到 NMR 管中并取出箱外。因此通过暴露于空气淬灭等分试样，于 CDCl₃中稀释。由 ¹H NMR 监测反应的转化率和选择性。

[0177] 表 6. 对 1-己烯 CH₂=CH(CH₂)₃CH₃(S₁) 的自身复分解的选择结果

[0178]

$2 \text{ } \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{-C}_2\text{H}_4]{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3, \text{C}_2\text{O}_4} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$							
条目	催化剂	mol%	基质浓度(M)	时间(h)	温度(°C)	转化率(%)	顺式%
1	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet)	5	0.31	0.5	22	63	33
				24	60	85	20
2	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet) [†]	5	0.27	0.5	22	49	77
3	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet) [†]	5	0.28	1	22	60	15

[0179]

4	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Me ₂ Pyr)(OPhPh ₄)	5	0.37	0.5	22	59	33
				24	60	75	33
5	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(OPhPh ₄) [†]	5	0.27	1	22	65	25
6	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Me ₂ Pyr)(OPhPh ₄) [†]	5	0.28	1.5	22	66	22
8	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(BiphenTMS) [†]	2	0.86	0.5	22	46	42
				20	22	59	38
8	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(BiphenTMS) [†]	2	0.86	0.5	22	85	68
				16	22	79	21
9	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(OHIPT)	4	0.66	3d	22	35	95
				24	60	58	95
				24	90	79	95
10	W(NAr ^{Cl})(CHMe ₃)(Pyr)(OHIPT)	4	0.62	1	22	41	85
				24	70	97	71
11	Mo(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(OHIPT) [†]	4	0.22	7	22	68	38
† 催化剂是现场生成的。							

[0180] 表 7. 对 1-辛烯 CH₂=CH(CH₂)₅CH₃(S₂) 的自身复分解的选择结果。

[0181]

$2 \text{ } \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \xrightarrow[\substack{0.2 \text{ M 于 } \text{C}_6\text{D}_6 \text{ 中} \\ 23^\circ\text{C}, 3 \text{ h} \\ -\text{C}_2\text{H}_4}]{\text{催化剂}} \text{H}_3\text{C}(\text{H}_2\text{C})_5\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$					
条目	催化剂	mol%	时间(h)	转化率(%)	顺式%
1	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet)	5	7	79	21
2	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(OPhPh ₄)	5	3	81	21
3	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(MesBitet) [†]	5	3.5	65	83
			24	90	66
4	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Me ₂ Pyr)(OSi(TMS) ₃) [†]	5	3	65	63
5	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Me ₂ Pyr)(HIPTO) [†]	5	3	65	21
6	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Me ₂ Pyr)(MesBitet) [†]	5	0.5	55	50
7	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(OSi(TMS) ₃) [†]	5	3	74	20
8	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(HIPTO) [†]	5	3	68	54
9	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(MesBitet) [†]	5	0.5	16	90
			2.5	55	83
			18	64	61
10	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(OSi(TMS) ₃) [†]	5	3	69	19
11	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(HIPTO) [†]	5	3	43	68
12	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(MesBitet) [†]	5	3	61	79
13	Mo(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)((Trip) ₂ Bitet(TMS)) [†]	4	2	78	28
14	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)	4	3	33	95
			26	88	88
15	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	4	0.5	38	93
			2	72	88
16	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO)	4	3	71	82
17	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(HIPTO) [†]	4	2	50	86
18	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(MesBitet) [†]	4	2	83	50
19	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	4	2	64	93

[†] 催化剂是现场生成的。

[0182] 表 8. 对烯丙基苯 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Ph}$ (S_3) 的自身复分解的选择结果。

[0183]

$2 \text{ } \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Ph} \xrightarrow[\substack{0.2 \text{ M 于 } \text{C}_6\text{D}_6 \text{ 中} \\ 23^\circ\text{C}, 3 \text{ h} \\ -\text{C}_2\text{H}_4}]{4 \text{ mol\% 催化剂}} \text{Ph}-\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}$			
条目	催化剂	转化率(%)	顺式%
1	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)	40	91
2	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	30	83
3	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(HIPTO) [†]	33	91
4	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	33	81
5	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO)	63	84
6	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	62	93
7	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet) [†]	78	44
8	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	16	59
9	Mo(NAd)(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO), 2 mol%, J-杨管	27 (23 h)	90

[†] 催化剂是现场生成的。

[0184] 表 9. 对烯丙基三甲基硅烷 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3$ (S_4) 的自身复分解的选择结果。

[0185]

$2 \text{ } \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3 \xrightarrow[\substack{0.2 \text{ M 于 } \text{C}_6\text{D}_6 \text{ 中} \\ 23^\circ\text{C}, 3 \text{ h} \\ - \text{C}_2\text{H}_4}]{4 \text{ mol\% 催化剂}} \text{TMS}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{SiMe}_3$			
条目	催化剂	转化率(%)	顺式%
1	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)	30	73
2	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	32	54
3	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(HIPTO) [†]	33	82
4	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	30	69
5	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO)	48	87
		58	80
6	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	26	86
		52	84
7	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet) [†]	33	>98
		68	83
8	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	18	52
9	Mo(NAd)(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO), 1 mol%	<2 (24 h)	--
[†] 催化剂是现场生成的。			

[0186] 表 10. 对 9-癸烯酸甲酯 CH₂=CH(CH)₇CO₂Me (S₆) 的自身复分解的选择结果。

[0187]

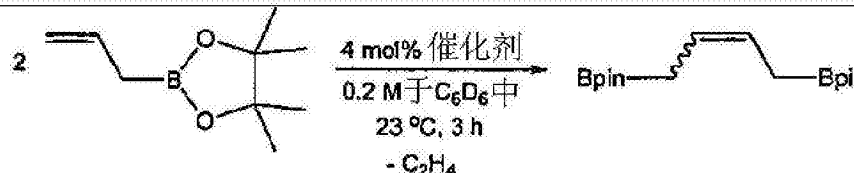
$2 \text{ } \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH})_7\text{CO}_2\text{Me} \xrightarrow[\substack{0.2 \text{ M 于 } \text{C}_6\text{D}_6 \text{ 中} \\ 23^\circ\text{C}, 3 \text{ h} \\ - \text{C}_2\text{H}_4}]{4 \text{ mol\% 催化剂}} \text{MeO}_2\text{C}-(\text{CH})_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$			
条目	催化剂	转化率 (%)	顺式%
1	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)	26	77
2	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	40	69

[0188]

3	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(HIPTO) [†]	33	90
4	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	39	88
		60	75
5	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO)	65	79
6	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	73	62
7	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet) [†]	75	50
8	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	13	70
[†] 催化剂是现场生成的。			

[0189] 表 11. 对烯丙基硼酸频那醇酯 CH₂=CHCH₂(Bpin) (S₇) 的自身复分解的选择结果。

[0190]

						
条目	催化剂	转化率(%)	顺式%			
1	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)	30	94			
2	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	50	81			
3	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(HIPTO) [†]	31	94			
4	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	34	92			
5	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO)	66	82			
6	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	69	80			
7	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet) [†]	32	>98			
		40	77			
8	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	17	62			
反应在特氟隆密封的J-杨管中进行。						
条目	催化剂	基质浓度(M)	时间(h)	温度(°C)	转化率(%)	顺式%
8	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)	0.43	0.25	22	15	99
			20	70	76	82
9	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO)	0.54	0.25	22	70	96
			1.5	22	70	96
			20	70	87	84
† 催化剂是现场生成的。						

[0191] 表 12. 对烯丙基苯甲基醚 CH₂=CHCH₂OBn (S₈) 的自身复分解的选择结果。

[0192]

条目	催化剂	转化率(%)	顺式%
1	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)	10	>98
2	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	24	>98
3	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(HIPTO) [†]	<2	--
4	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	13	>98
5	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO)	<2	--
6	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	24	>98

[0193]

7	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet) [†]	>90	14
8	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	<2	--
[†] 催化剂是现场生成的。			

[0194] 表 13. 对 N-烯丙基-4-甲基苯磺酰胺 CH₂=CHCH₂NHTs (S₉) 的自身复分解的选择结果。

[0195]

$2 \text{ CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NHTs} \xrightarrow[\substack{0.2 \text{ M 于 C}_6\text{D}_6 \text{ 中} \\ 23^\circ\text{C}, 3 \text{ h} \\ -\text{C}_2\text{H}_4}]{4 \text{ mol\% 催化剂}} \text{TsHN}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NHTs}$			
条目	催化剂	转化率%	顺式%
1	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)	16	>98
2	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	10	>98
3	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(HIPTO) [†]	21	>98
4	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	19	>98
5	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(IIPTO)	22	>98
6	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	52	>98
7	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet) [†]	23	75
8	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	<2	--
[†] 催化剂是现场生成的。			

[0196] 表 14. 对 N-烯丙基苯胺 CH=CHCH₂(NPh) (S₁₀) 的自身复分解的选择结果。

[0197]

$2 \text{ CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NPh} \xrightarrow[\substack{0.2 \text{ M 于 C}_6\text{D}_6 \text{ 中} \\ 23^\circ\text{C}, 6 \text{ h} \\ -\text{C}_2\text{H}_4}]{4 \text{ mol\% 催化剂}} \text{PhHN}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NPh}$			
条目	催化剂	转化率(%)	顺式%
1	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	<5	>98
2	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(HIPTO) [†]	<5	67
3	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	6	>98
4	W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ BitetOMe) [†]	12	>98
5	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO)	20	>98
6	Mo(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	65	94
[†] 催化剂是现场生成的。			

[0198] 表 15. 对烯丙氧基(叔丁基)二甲基硅烷 CH=CHCH₂(OTBs) (S₁₁) 的自身复分解的选择结果。

[0199]

$2 \text{ CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OTBs} \xrightarrow[\substack{0.2 \text{ M 于 C}_6\text{D}_6 \text{ 中} \\ 23^\circ\text{C}, 3 \text{ h} \\ -\text{C}_2\text{H}_4}]{4 \text{ mol\% 催化剂}} \text{OTBs}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OTBs}$			
条目	催化剂	转化率(%)	顺式%
1	W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)	<2	--
2	W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	<2	--

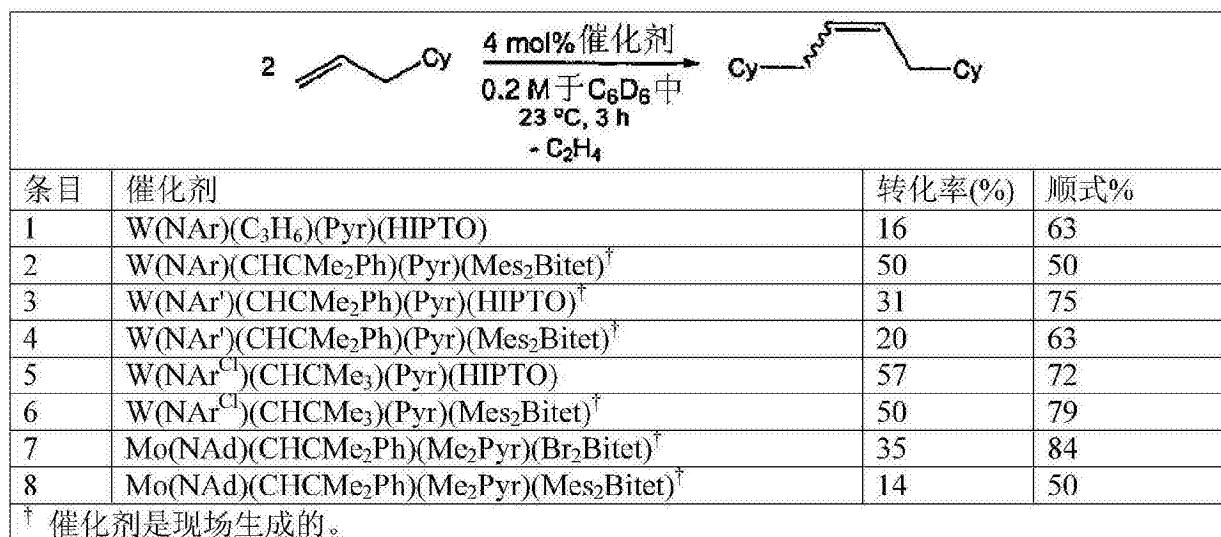
[0200]

3	W(NAr [†])(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(HIPTO) [†]	<2	--
4	W(NAr [†])(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	<2	--
5	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO)	30	>98
6	W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	20	>98
7	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Br ₂ Bitet) [†]	12	>98
8	Mo(NAd)(CHCMe ₂ Ph)(Me ₂ Pyr)(Mes ₂ Bitet) [†]	12	>98

[†] 催化剂是现场生成的。

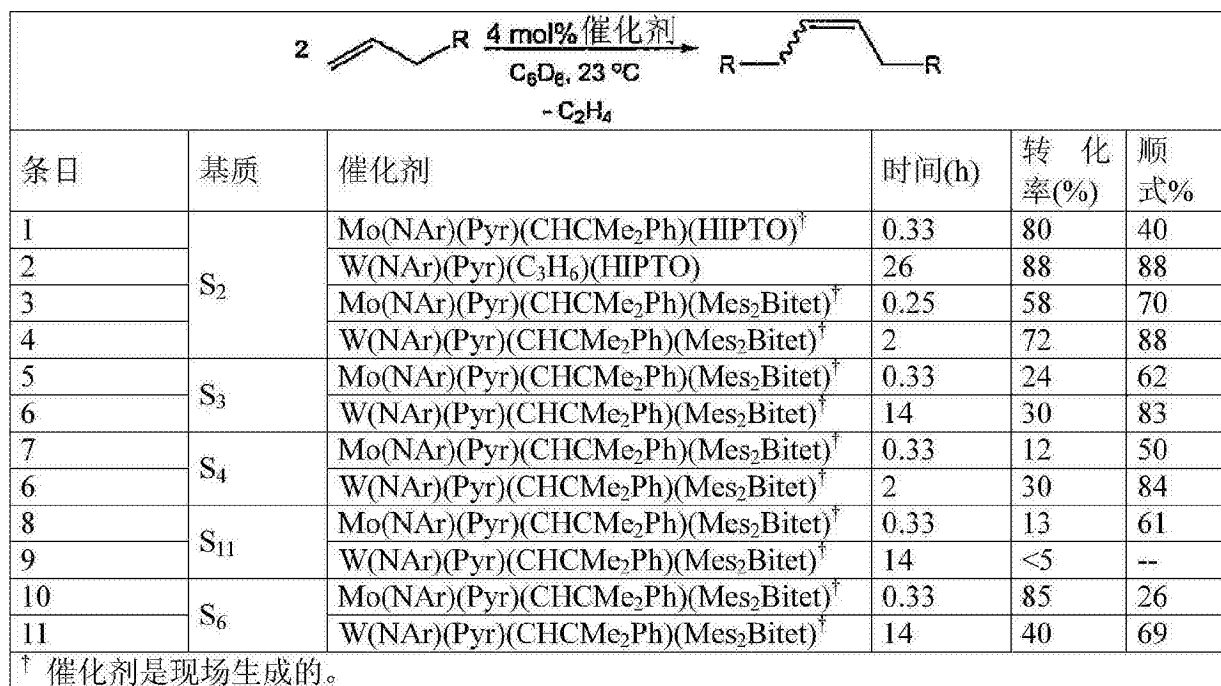
[0201] 表 16. 对烯丙基环己烷 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ (S_{12}) 的自身复分解的选择结果。

[0202]



[0203] 表 17. Mo 与 W 催化剂的比较。

[0204]



[0205] 表 18. 由 Nar 和 Nar' 支撑的从 Mes₃BitetOMe 衍生的催化剂的筛选结果

[0206]

2  R 4 mol% 催化剂 $\xrightarrow[\text{- C}_2\text{H}_4]{\text{C}_6\text{D}_6, 23\text{ }^\circ\text{C}}$ R  R				
催化剂: W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ BitetOMe) [†]				
条目	基质	时间(h)	转化率(%)	顺式%
1	S ₂	1.5	62	66
2	S ₃	1.5	54	84
3		23	66	83
4	S ₁₂	1.5	44	74
5		23	40	74
6	S ₄	1.5	70	74
7		23	76	60
8	S ₅	1.5	76	90
9		23	66	75
10	S ₁₁	1.5	<5	--
11		23	<5	--
12	S ₈	1.5	14	>98
13		23	15	>98
14	S ₉	1.5	32	>98
15		23	44	87
催化剂: W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ BitetOMe) [†]				
16	S ₂	1.5	73	73
17	S ₃	1.5	73	92
18		23	--	94
19	S ₁₂	1.5	70	83
20		23	60	85
21	S ₄	1.5	84	81
22		23	--	87
23	S ₅	1.5	69	92
24		23	75	83
25	S ₁₁	1.5	5	>98
26		23	8	>98
27	S ₈	1.5	8	>98
28		23	8	>98
29	S ₉	1.5	25	>98
30		23	53	>98
[†] 催化剂是现场生成的。				

[0207] 有关高温下烯烃复分解反应的一般实验注释:在装有搅拌棒的 25mL 希莱克烧瓶中,将称重的催化剂样品溶解于约 1mL 苯中。接着经由注射器递送基质(液体),且在固体基质的情况下,称量并以固体状一次性递送到催化剂溶液中。样品接着在氮气下在所说明温度下回流。如下文所述分离自身偶合产物,且 Z- 含量百分比取决于催化剂。仅报导关于 Z- 产物的数据,因为 E- 类似物占混合物的小百分比。各个别情况下,Z%由 ^{13}C NMR 证实。

[0208] 表 19. 高温下进行的反应。

[0209]

2  $\xrightarrow[\text{- C}_2\text{H}_4]{\text{C}_6\text{D}_6, \text{ 催化剂}}$ 								
催化剂: W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)								
条目	基质	mol%	基质浓度(M)	时间(h)	温度(°C)	转化率(%)	顺式%	产率(%)
1	S ₁	0.2	6.7	6	80	26	>98	--
				3d	80	50	82	24
2	S ₁	0.4	5.7	18	80	62	98	--
				2d	80	72	95	58
3	S ₂	0.4	4.7	24	120	94	86	78
4	S ₂	0.2	5.1	24	120	56	82	46
5	S ₃	1	6.0	13	22	22	95	--
				9	80	53	95	--
				24	110	87	92	54
6	S ₃	0.2	6.0	1.5	110	28	97	--
				1.5	120	60	96	--
				4	120	63	93	56
7	S ₇	0.2	4.1	1	100	46	91	--
				24	100	61	90	--
8	S ₉	4	1.2	18	100	95	91	90
9	S ₈	4	1.6	15	100	<5	>98	--
10	S ₅	1	neat	21	22	27	>98	--
				21	70	50	>98	--
催化剂: W(NAr ^{Cl})(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO)								
11	S ₁	0.5	6.7	4	80	88	86	--
				24	80	>98	80	88
12	S ₁	0.1	7.2	5	80	74	96	--
				20	80	89	95	26
13	S ₂	0.2	5.5	1	120	85	80	--
				3	120	>98	77	77
14	S ₃	0.2	5.8	2	100	65	88	--
				24	100	94	88	65
15	S ₇	0.2	1.7	18	100	74	94	--
16	S ₉	1	1.2	24	80	21	>98	--
17	S ₉	4	0.6	24	90	50	94	36
18	S ₈	0.2	3.2	18	100	<2	--	--
催化剂: W(NAr')(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)								
19	S ₄	0.2	4.7	18	90	28	26	86
20	S ₅	2	2.0	23	100	>97	95	--
21	S ₆	1	1.0	16	100	97	87	80
催化剂: W(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ Bitet)								
22	S ₂	0.2	5.0	16	90	56	86	--
23	S ₈	4	2.0	24	100	46	>98	42
催化剂: W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ BitetOMe) [‡]								
24	S ₉	2	0.5	22	80	58	90	55
‡ 现场制备的催化剂。								

[0210] 有关真空下进行的反应的实验细节:将一定称重量的催化剂转移到小瓶中。在现场生成催化剂的情况下,在添加基质之前去除溶剂。在部分真空下,经由注射器一次性递送

基质。使反应在真空下静置,且由 ^1H NMR 监测。

[0211] 表 20. 真空对 Z 含量的影响。^a

[0212]

催化剂: W(NAr')(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ BitetOMe)						
条目	压力(托)	基质	mol%	时间(h)	转化率(%)	顺式%
1	高真空(约 0.5)	S ₅	1	0.17	25	>98
				1.5	88	>98
				13	98 ^b	>98(86%为分离的)
2	10	S ₅	1			
3	760 N ₂	S ₅	2	1.5	84	97
				15	86	88
催化剂: Mo(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(Mes ₂ BitetOMe) ^c						
4	高真空(约 0.5)	S ₅	0.5	2	31	66
5	760 N ₂	S ₅	0.5	2	10	74
6	高真空(约 0.5)	S ₅	1	0.6	36	61
				16	34	61
7	760 N ₂	S ₅	1	0.6	24	61
				16	24	59
催化剂: W(NAr)(C ₃ H ₆)(Pyr)(HIPTO)						
8	高真空(约 0.5)	S ₅	1	5	7	>98
				21	22	>98
9	760 N ₂	S ₅	1	5	10	>98
				21	27	>98
催化剂: Mo(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(Pyr)(HIPTO) ^c						
10	10	S ₅	1	19	62	88
11	760 N ₂	S ₅	1	0.33	31	90
				19	42	90
12	高真空(约 0.5)	S ₇	1	2	64	94
13	760 N ₂	S ₇	1	2	52	96
催化剂: Mo(NAd)(CHCMe ₃)(Pyr)(HIPTO)						
14	高 真 空 (约 1)	S ₅	1	2	13	>98
15	760 N ₂	S ₅	1	2	11	>98

^a典型的反应规模是 200 mg。^b相对于真空, 基质损失 10%。^c催化剂是现场生成的。

^a典型的反应规模是 200 mg。^b相对于真空, 基质损失 10%。^c催化剂是现场生成的。

[0213] 5-癸烯 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH})]_2$)。冷却反应到室温后,经 100mL 硅胶塞利用己烷过滤混合物以去除金属络合物。经由旋转蒸发器干燥滤液以去除溶剂以及基质 1-己烯,得到呈无色液体状的产物。典型反应的规模是 5mL 基质 1-己烯。(Z)-5-癸烯: ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 5.38 (m, 2, CH), 2.06 (m, 4, CH_2), 1.35 (m, 8, CH_2), 0.93 (m, 6, CH_3); ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 130.06, 32.31, 27.21, 22.66, 14.33。

[0214] 7-十四烯 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5(\text{CH})]_2$)。这一产物的分离与 (Z)-5-癸烯相同,得到呈无色液体状的产物。典型反应的规模是 3mL 基质 1-辛烯。(Z)-十四-7-烯: ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 5.38 (m, 2, CH), 2.06 (m, 4, CH_2), 1.34 (m, 16, CH_2), 0.92 (m, 6, CH_3); ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 130.16, 32.10, 30.05, 29.30, 27.50, 22.96, 14.33。

[0215] 1,4-二苯基丁-2-烯 ($[\text{Ph}(\text{CH}_2)\text{CH}]_2$)。冷却反应到室温后,由二氧化硅柱色谱使用己烷作为洗提剂纯化产物。经由旋转蒸发器干燥含产物的洗提份以去除溶剂,得到呈

无色液体状的产物。典型反应的规模是 2mL 基质烯丙基苯。(Z)-1,4-二苯基丁-2-烯：¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 7.30(m, 10, Ar-H), 5.76(m, 2, CH), 3.57(d, 4, CH₂, J_{HH} = 6Hz)；¹³C NMR(125MHz, CDCl₃) δ 141.03, 129.31, 138.73, 128.63, 126.22, 33.74。

[0216] 1,4-双(三甲基甲硅烷基)丁-2-烯(CHCH₂SiMe₃)₂。经二氧化硅塞使用己烷作为洗提剂过滤反应混合物。经由旋转蒸发器干燥滤液以去除溶剂和起始物质。收集呈无色液体状的所要产物。反应的典型规模是 2mL 起始物质烯丙基三甲基硅烷。(Z)-1,4-双(三甲基甲硅烷基)丁-2-烯：¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 5.31(m, 2, CH), 1.41(d, 4, CH₂, J_{HH} = 7Hz), 0.00(s, 18, SiMe₃)；¹³C NMR(125MHz, CDCl₃) δ 123.34, 18.02, -1.48。

[0217] 二十-10-烯二酸二甲酯。经硅胶塞使用 1:9Et₂O:己烷纯化反应混合物。获得呈无色油状的所要产物,静置后固化。(Z)-二十-10-烯二酸二甲酯：¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 5.34(m, 2, CH), 3.66(s, 6, CH₃), 2.30(t, 4, MeO₂CCH₂, J_{HH} = 7.5Hz), 2.00(m, 2, CH₂CH = CH), 1.61(m, 2, CH₂CH = CH), 1.28(m, 24, CH₂)；¹³C NMR(125MHz, CDCl₃) δ 174.57, 130.09, 51.69, 34.35, 29.97, 29.58, 29.47, 29.38, 27.43, 25.19。C₂₂H₄₀O₄的分析计算值:C, 71.70；H, 10.94。实验值:C, 71.85；H 10.87。

[0218] 十八-9-烯二酸二甲酯。使用与二十-10-烯二酸二甲酯相同的方法分离所要产物。(Z)-十八-9-烯二酸二甲酯：¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 5.34(m, 2, CH), 3.66(s, 6, CH₃), 2.30(t, 4, MeO₂CCH₂, J_{HH} = 7.5Hz), 2.00(m, 4, CH₂CH = CH), 1.61(m, 4, CH₂), 1.30(m, 16, CH₂)；¹³C NMR(125MHz, CDCl₃) δ 174.50, 130.02, 51.63, 34.28, 29.85, 29.34, 29.30, 29.27, 27.34, 25.12。(E)-十八-9-烯二酸二甲酯的所选择峰：¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 5.37(m, 2, CH)；¹³C NMR(125MHz, CDCl₃) δ 130.49, 32.73, 29.72, 29.12。

[0219] 1,4-双(苯甲氧基)丁-2-烯。经硅胶塞使用己烷到 1:1Et₂O:己烷纯化反应混合物。获得呈微黄色油状的所要产物。(Z)-1,4-双(苯甲氧基)丁-2-烯：¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 7.38-7.32(m, 10, Ar-H), 5.82(m, 2H, CH), 4.52(s, 4, PhCH₂), 4.09(d, 4, OCH₂CH, J_{HH} = 5.0Hz)；¹³C NMR(125MHz, CDCl₃) δ 138.29, 129.70, 128.59, 127.98, 127.96, 72.43, 65.93。

[0220] N,N'-(丁-2-烯-1,4-二基)双(4-甲基苯磺酰胺)([甲苯磺酰基(NH)(CH₂CH)]₂)。冷却反应到室温后,由二氧化硅柱色谱使用 1:1 乙醚/己烷且增加到纯乙醚作为洗提剂纯化产物。(注解:加载粗混合物和少量乙酸乙酯以溶解所要产物。)经由旋转蒸发器干燥含产物的洗提份以去除溶剂。收集呈无色液体状的产物,在室温下静置整夜后,固化得到白色固体。典型反应的规模是 0.5g 基质烯丙基甲苯磺酰胺。(Z)-N,N'-(丁-2-烯-1,4-二基)双(4-甲基苯磺酰胺)：¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 7.72(d, 4, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 7.30(d, 4, Ar-H, J_{HH} = 8Hz), 5.43(m, 2, CH), 5.07(br s, 2, NH), 3.50(t, 4, CH₂, J_{HH} = 6Hz), 2.44(s, 6, CH₃)；¹³C NMR(125MHz, CDCl₃) δ 143.84, 136.95, 129.99, 128.50, 127.34, 127.31, 39.72, 21.76。

[0221] N¹,N⁴-二苯基丁-2-烯-1,4-二胺([CHCH₂(NHPh)]₂)。经硅胶柱使用己烷且增加到 5:95Et₂O:己烷纯化反应混合物。获得呈微黄色油状的所要产物,静置后固化。(Z)-N¹,N⁴-二苯基丁-2-烯-1,4-二胺：¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 7.20(t, 4, Ar-H, J_{HH} = 8.0Hz), 6.76(t, 2, Ar-H, J_{HH} = 7.5Hz), 6.65(d, 4, Ar-H, J_{HH} = 7.5Hz), 5.76(m, 2, CH = CH), 3.88(d, 4, CH₂, J_{HH} = 5.0Hz), 3.72(br s, 2, NH)；¹³C NMR(125MHz, CDCl₃) δ 148.08, 130.

01, 129. 47, 117. 99, 113. 22, 41. 52。 $C_{16}H_{18}N_2$ 的分析计算值 :C, 80. 63 ;H, 7. 61 ;N, 11. 75。实验值 :C, 80. 74 ;H, 7. 63 ;N, 11. 59。

[0222] 虽然本文中已描述和说明本发明的数个实施例,但所属领域的技术人员应轻易地预想用于执行本文所述的功能和 / 或获得本文所述的结果和 / 或一个或一个以上本文所述的优势的多种其它构件和 / 或结构,且各所述变化和 / 或修改被认为在本发明的范围内。更一般来说,所属领域的技术人员应轻易地了解,本文所述的所有参数、尺寸、材料和配置都拟为例示性的,且实际参数、尺寸、材料和 / 或配置应取决于本发明教导所用于的一种或多种特定应用。仅仅使用常规实验,所属领域的技术人员应认识到或能够探知本文所述的本发明的特定实施例的许多相等物。因此,应了解上述实施例仅提供作为实例且在随附的权利要求书和其相等物的范围内,本发明可与特定描述和主张不同地实施。本发明是针对本文所述的各个别特征、系统、物件、材料、试剂盒和 / 或方法。另外,两个或两个以上所述特征、系统、物件、材料、试剂盒和 / 或方法的任何组合在所述特征、系统、物件、材料、试剂盒和 / 或方法不相互矛盾时包括在本发明的范围内。

[0223] 除非明确地相反指示,否则如本文在说明书和权利要求书中所用,不定冠词“一”应理解为意思是“至少一”。

[0224] 如本文在说明书和权利要求书中所用,短语“和 / 或”应理解为意思是所连接的要素的“任一者或两者”,即在一些情况下,要素联合存在,且在其它情况下,要素分离存在。除非明确地相反指示,否则除由“和 / 或”条款特定鉴别的要素以外,还可任选地存在其它要素,无论与特定鉴别的要素相关还是不相关。因此,作为非限制性实例,提及的“A 和 / 或 B”当与开放式语言(例如“包含”)联合使用时,在一个实施例中可指 A 而没有 B(任选地包括除 B 以外的要素);在另一实施例中,可指 B 而没有 A(任选地包括除 A 以外的要素);在又一实施例中,可指 A 与 B(任选地包括其它要素);等。

[0225] 如本文在说明书和权利要求书中所用,“或”应理解为与如上文所定义的“和 / 或”具有相同含义。举例来说,当在列表中隔开项目时,“或”或“和 / 或”应解释为包括性的,即包括若干或一系列要素中的至少一个(而且包括一个以上)和任选地包括其它未列出的项目。除非术语明确地相反指示,否则例如“仅一个”或“确切地一个”或当在权利要求书中使用时“由……组成”应指包括若干或一系列要素中的确切地一个要素。一般来说,如本文中所示,术语“或”当前面有排他性术语(例如“任一”、“一个”、“仅一个”或“确切地一个”)时应仅解释为指示排他的备选物(即“一个或另一个而不是两个”)。“基本上由……组成”当在权利要求书中使用时应具有如专利法领域中所用的其普通含义。

[0226] 如本文在说明书和权利要求书中所用,关于一个或一个以上要素的列表的短语“至少一个”应理解为意思是至少一个选自要素列表中的任何一个或一个以上要素的要素,而不是必然包括要素列表中特定列出的每个要素中的至少一个且不排除要素列表中的要素的任何组合。这一定义还允许除短语“至少一个”相关的要素列表内特定鉴别的要素以外的要素可任选地存在,无论与特定鉴别的要素相关还是不相关。因此,作为非限制性实例,“A 和 B 中的至少一个”(或相等地“A 或 B 中的至少一个”,或相等地“A 和 / 或 B 中的至少一个”)在一个实施例中可指至少一个(任选地包括一个以上)A 而不存在 B(且任选地包括除 B 以外的要素);在另一实施例中,可指至少一个(任选地包括一个以上)B 而不存在 A(且任选地包括除 A 以外的要素);在又一实施例中,可指至少一个(任选地包括一个以

上)A 和至少一个(任选地包括一个以上)B(和任选地包括其它要素);等。

[0227] 在权利要求书中以及在上述说明书中,所有连接词,例如“包含”、“包括”、“携带”、“具有”、“含有”、“涉及”、“容纳”等应理解为开放式的,即意思是包括(但不限于)。如美国专利局专利审查程序手册第 2111.03 章中所述,仅连接词“由……组成”和“基本上由……组成”分别应为封闭式或半封闭式连接词。

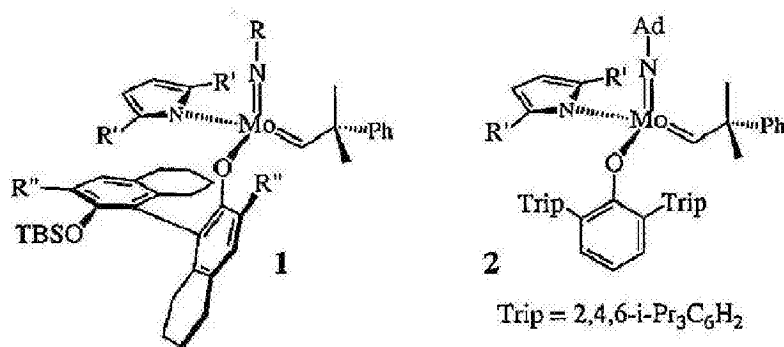


图 1

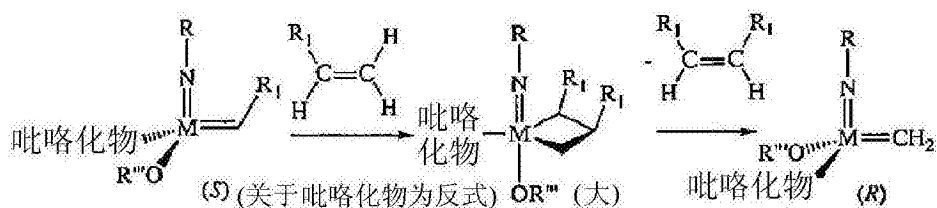


图 2

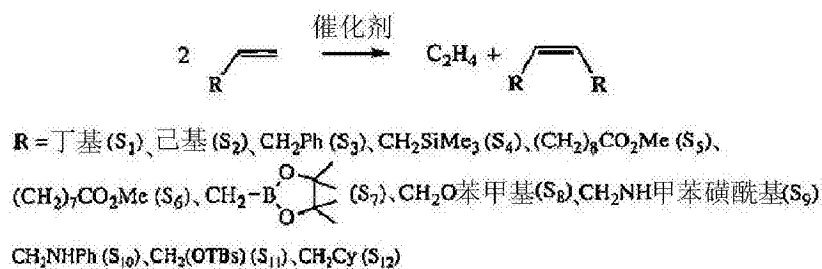


图 3

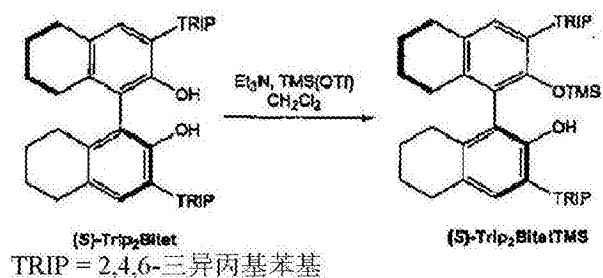


图 4A

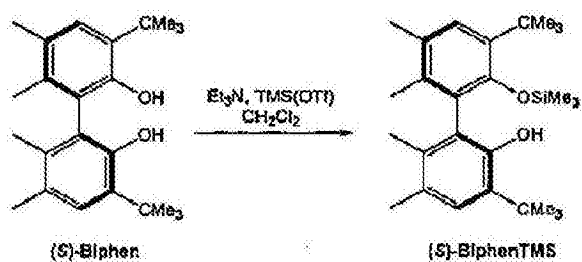


图 4B

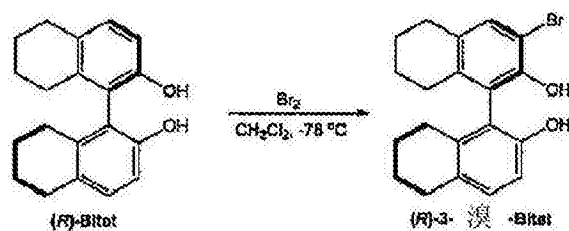


图 4C

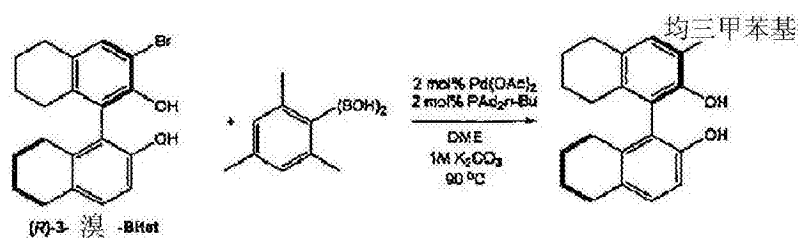


图 4D

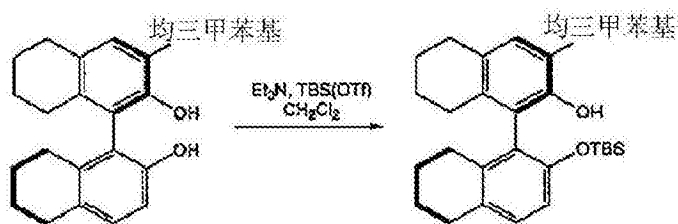


图 4E

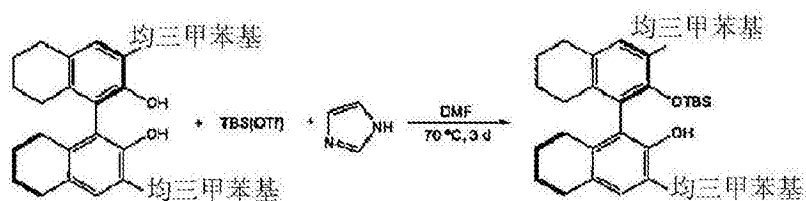


图 4F

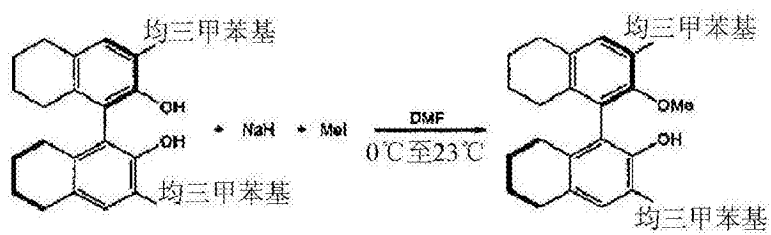


图 4G