

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
美國 US	1998/09/10	60/099, 722	有
美國 US	1999/01/08	60/115, 358	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

關連申請案之揭示

本申請案自美國臨時專利申請案序號60/099,722，申請日1998年9月10日，以及序號60/115,358，申請日1999年1月8日，主張優先權。

對於聯邦政府資助研究之聲明

本發明是由國家科學基金會獎助，政府補助編號CHE-963611而完成。政府在此發明中享有特定的權利。

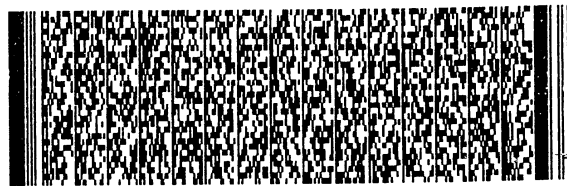
發明背景

本發明係有關於金屬碳烯錯合物。特別是有關於包括碳烯錯合物的觸媒系統。

先前在此技藝中所熟知的觸媒，例如，說明於Grubbs等人，美國專利第5,312,940號。這些觸媒包括雙膦

(bis(phosphine)) 錯合物，其牽涉到使用昂貴的三煙基膦 (PR_3) 配位體。這樣的系統之穩定性，例如，如同藉由高溫的P-C鍵降解所測定的，是會受到限制。另外，雙膦觸媒所執行的特別反應的速率也會受到限制。因此，牽涉到大量合成的工業應用，就無法達到效率。

先前的觸媒系統，也在製造高度取代的閉環置換(RCM)之產物的能力上受到限制。因此，雙膦觸媒對於終止二烯以製造三取代的環狀烯類是不可靠的，並且除了少數的例子之外，大部分都無法製造四取代的環狀鏈烯。雖然Schrock觸媒可以執行這類的反應，但這樣的系統是



五、發明說明 (2)

相當的容易受到影響的。

因此，在此技藝中存在有一個需求，就是一般對空氣及對溼氣敏感的觸媒系統，其可有效地及確實地執行RCM反應，並且不會過度的對熱敏感。

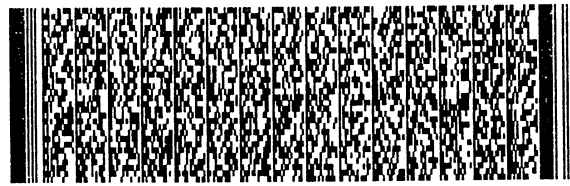
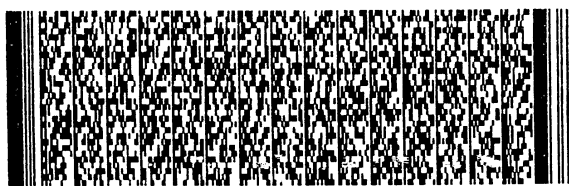
發明概述

本發明提供包括金屬碳烯錯合物的觸媒，其有效用於合成化學反應。此觸媒至少包括一連接至金屬中心之大體積、親核性的碳烯。本發明也提供製造這樣的觸媒及配位體的方法，其中此配位體是有效用於這樣的觸媒。

本發明之觸媒錯合物是熱穩定型的、具有高的反應速率，並且是對空氣及溼氣穩定的。本發明之觸媒易於合成、具有高度的觸媒活性，且由於親核性的碳烯配位體是容易獲得的，因此本發明之觸媒是相當便宜的。此觸媒是有效用於加速化學反應，包括應用在製藥業、精密化學合成以及聚合物的合成上。

除非有其他的定義，所有此處使用之技術及科學名詞，和熟悉於本發明之技藝者所一般了解的，具有相同的意義。雖然相似或相同於此處所說明的方法及材料，其可使用於本發明的實施或試驗，但適合的方法及材料說明如下。如果有不一致的地方，以本發明之說明書（包括定義）為準。此外，材料、方法及實施例僅是作為舉例說明，而非用以限制本發明之目的。

本發明之其他特徵和優點，從以下的詳細說明及申請



五、發明說明 (3)

專利範圍中，將變得更明顯易懂。

圖示之簡單說明

第1A圖是觸媒錯合物之第一具體實施例的一般結構，其具有第一連接類型。

第1B圖是觸媒錯合物之第一具體實施例的一般結構，其具有第二連接類型。

第1C圖是觸媒錯合物之第一具體實施例的一般結構，其具有第三連接類型。

第2A圖是一親核性碳烯配位體之實例，其可使用於本發明之特定具體實施例中。

第2B圖是一特別的親核性碳烯之實例，其可使用於本發明之特定具體實施例中。

第2C圖是一特別的親核性碳烯之實例，其可使用於本發明之特定具體實施例中。

第3A圖是觸媒錯合物之第二具體實施例的一般結構，其具有第一連接類型。

第3B圖是觸媒錯合物之第二具體實施例的一般結構，其具有第二連接類型。

第3C圖是觸媒錯合物之第二具體實施例的一般結構，其具有第三連接類型。

第4圖是 $Cp^*Ru(IMes)Cl$ 的結晶結構之ORTEP圖示。

第5圖是 $Cp^*Ru(PCy_3)Cl$ 的結晶結構之ORTEP圖示。

第6圖是 $Cl_2Ru(PCy_3)(IMes)(=CHPh)$ 的結晶結構之



五、發明說明 (4)

ORTEP 圖示。

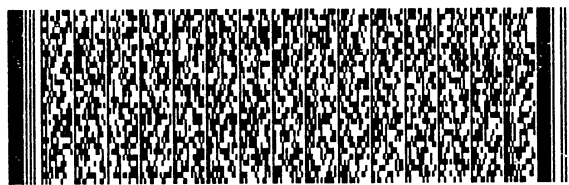
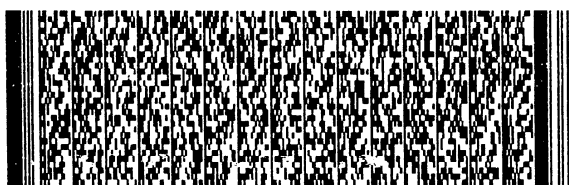
發明之詳細說明

本發明包括一用於執行化學反應之觸媒錯合物。此錯合物包括一金屬原子及各種配位體。一觸媒錯合物之特別的具體實施例描述於第1A、1B及1C圖。

參照第1A圖，金屬原子M可以是一過渡金屬，具有從14到18的電子數。本說明之特別的金屬包括鈦及鐵，其已發現有效用於本發明。

連結到金屬原子M的是一些配位體。這些配位體中的至少一個是碳烯配位體，其功能上地是一烯烴置換活性的片段，具有碳原子C¹，其可進一步鍵結多達2個其他的基團。雖然明顯地牽涉到其他正則的形式，但從金屬原子M到碳原子C¹的鍵結，仍可以雙鍵M=C¹來說明，詳細內容請參見Cotton及Wilkinson's 高等無機化學，第5版，John Wiley & Sons, New York (1980)，頁1139-1140。

如同註解，碳原子C¹可進一步鍵結多達2個其他的基團R及R¹，並且在這個例子中，烯烴置換活性的片段是指次烷基(alkylidene)。這些R及R¹基團各自獨立，係擇自許多的原子及取代基。這些包括氫、具有從1到20個碳原子的烷基(例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及其類似物)。也有可能R或R¹是具有從2到20個碳原子的烯基或炔基取代基。R及R¹基團也可包括具有從2到20個碳原子的烷氧基羰基取代基、芳



五、發明說明 (5)

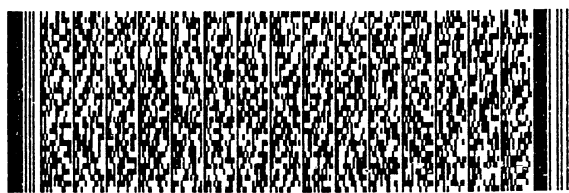
基、具有從1到20個碳原子的羧化物取代基、具有從1到20個碳原子的烷氧基取代基、具有從2到20個碳原子的烯氧基或炔氧基取代基，以及芳氧基取代基。另外也包括具有從1到20個碳原子的烷基硫代、烷基磺醯及烷基亞磺醯取代基。以上的每一類R及R¹取代基，可視需要地進一步以鹵素取代，或以具有從1到10個碳原子的烷基或烷氧基取代，或以芳基取代。R及R¹的進一步取代，可包括羥基、硫氵 (thiol)、硫酯、酮、醛、酯、醯胺、胺、亞胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸鹽、異氰酸鹽、碳化二醯亞胺、羰烷氧基、氨基甲酸酯以及鹵素等的官能基。

任何以上的R或R¹取代基，可包括各種結構的異構物（正、異、第二及第三）、環狀或聚環狀的異構物，以及多樣未飽和的變異體。

特別有效用的R及R¹取代基是乙烯基、苯基或氫，其中乙烯基及苯基取代基，可視需要地以一種或多種擇自C₁-C₅烷基、C₁-C₅烷氧基、苯基或一官能基，例如氯、溴、碘、氟、硝基或二甲基胺的分子部份所取代。

當碳原子C¹並不直接鍵結到R及R¹兩個基團時，它會進一步地鍵結到另一個碳C²，因此而鍵結到先前所說明的取代基R及R¹，並且烯烴置換活性的碳烯配位體是指亞乙烯基 (vinylidene) (顯示於第1B圖)。此連結一般是藉由從C¹到C²的雙鍵而完成。

此外，如第1C圖所示，C²可進一步地鍵結到另一個碳C³。此類型的烯烴置換活性的碳烯配位體是指亞丙二烯基



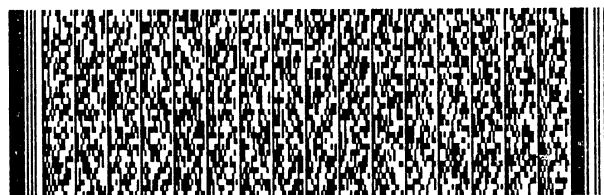
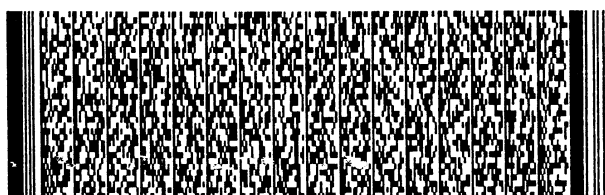
五、發明說明 (6)

(allenyliidene)。C³ 進一步地鍵結到上述之取代基R及R¹。每一個碳C¹、C²及C³是sp²混成的碳，並且在第1C圖的亞丙二烯基中，缺少1個或2個這樣的碳，可分別得到第1B圖或第1A圖的個別之亞乙烯基或次烷基。

已發現當R或R¹是芳基時，亞丙二烯基配位體可經過重組作用，形成不同的結構，其中，在C¹及R或R¹的芳基碳之間形成環。例如，如果C¹=C²=C³Ph₂在此處所說明的系統中連結到金屬M，則烯烴置換活性的碳烯配位體不是亞丙二烯基，但卻是環化的乙烯基碳烯，一種"亞茛基(indenyliidene)"（在這個例子中是苯基亞茛基）。

也連結到金屬原子M的是配位體X及X¹，其為陰離子配位體（顯示於第1A、1B及1C圖）。這樣的陰離子配位體包括各自獨立地選擇自鹵素、苯甲酸鹽、C₁-C₅羧化物、C₁-C₅烷氧基、苯氧基以及C₁-C₅烷基硫代等基團的配位體。在其他特別的具體實施例中，每個X及X¹是鹵化物、CF₃CO₂、CH₃CO₂、CFH₂CO₂、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、PhO、MeO、EtO、甲苯磺酸鹽、甲基磺酸鹽、溴磺酸鹽或三氟甲烷磺酸鹽。在其他特別的具體實施例中，X及X¹都是氯。配位體X及X¹可進一步互相鍵結，形成雙配位基陰離子配位體。實例包括二酸鹽類，例如二羧酸鹽。如同此處所討論的，這樣的基團可選擇性地進一步連結到固體相，例如一聚合物的支持物。

也連接到金屬原子M的是配位體L及L¹。這些配位體是從許多不同的化學類型中所選擇出來的。

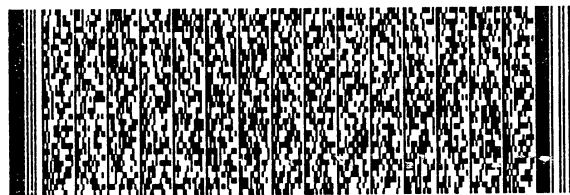
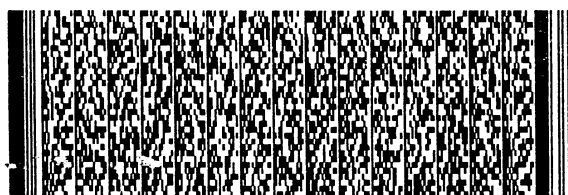


五、發明說明 (7)

配位體L或L¹的這些類型中的一種是親核性碳烯。本發明之觸媒錯合物，至少配位體L或L¹的其中一個，是這類型中的一員。親核性碳烯是具有碳原子的分子，其帶有一孤電子對，令人滿意地也包括額外具有提出電子特性的分子，其顯示在原子及取代基內，與帶有孤電子對的碳相連或鍵結。這樣的提出電子的原子或取代基，可包括電負度大於碳的原子，例如，氮、氧及硫。這些原子可直接鍵結到碳烯的碳，或在關於此碳的共軛位置或超共軛位置上鍵結。具有提出電子特性的取代基包括硝基、鹵素、磺酸鹽、碳酸鹽、硫化物、硫酸、氰基以及其他在此技藝中所熟知的基團。

在特別的具體實施例中，已發現令人滿意的是，並非配位體L及L¹兩者都是親核性碳烯，雖然在具體實施例中L及L¹兩者都是親核性碳烯，但也可以操作。

特別令人滿意的是，進一步以取代基取代的親核性碳烯配位體，其增加在帶有孤電子對的碳周圍之空間的擁擠。這些基團可直接鍵結到碳烯的碳上，在碳烯的碳之一些原子內，或與碳烯的碳距離遙遠，只要大量的基團可抑制作用劑的接近（作用劑傾向與碳烯反應並破壞碳烯），並因此使觸媒錯合物整個失去活性。因此，親核性碳烯配位體的穩定性以及觸媒本身，是藉由大量基團的存在而培養，其可遮蔽反應而保護親核性碳烯。應注意的是，烯烴置換活性的碳烯片段，是空間上地藉由較大的空間庇護而免於生物分子的分解作用，此庇護是由大量的親核性碳烯



五、發明說明 (8)

配位體所提供。

雖然本發明並不受限於任何特別的機械理論，但相信，這樣的取代基排列可提供空間上地保護，而免於受到碳烯降解的途徑，包括熱誘導的降解。如此處所說明之空間的大量親核性配位體，可導致更多的熱穩定性的觸媒。這樣大量的或空間位阻的基團，包括分支的烷基、芳基、以及具有分支的烷基取代基之芳基，特別是在芳基的鄰位(ortho)上。例如，親核性碳烯配位體，其具有大量的烷基基團，例如第三丁基、異丙基，或具有大量烷基的芳基，例如2,4,6-三烷基苯基或2,6-二烷基苯基，與碳烯交互作用，可使用於本發明中。基團L及L¹也可進一步互相鍵結，形成雙配位基的配位體，其中L及L¹中的一個或兩個親核性碳烯配位體。

環狀的親核性碳烯配位體也是可想像的。這些配位體可具有雜原子，在環內或與環鍵結。此類親核性碳烯配位體之特別令人滿意的實例，是在雜原子間具有碳烯的碳之配位體。實例包括二氮環，例如咪唑；二硫環，例如1,3-二硫戊環(dithiolane)；以及二氧環，例如2H,4H-1,3-二-8-羥基噁啉(dioxine)。也可使用芳香族、非芳香族、飽和的或未飽和的類似物。

第2A圖描述親核性碳烯配位體的實例，其可使用於本發明之特定的具體實施例中。所顯示的是具有取代基Y和Y¹以及Z和Z¹的咪唑-2-烷啞(imidazol-2-ylidene)。每個取代基各自獨立，是選擇自許多的含碳基團或選擇自



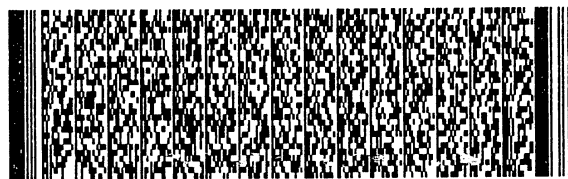
五、發明說明 (9)

氫。含碳的基團可包括Y、Y¹、Z及Z¹，包括具有從1到20個碳原子的烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及其類似物）。也有可能是具有從2到20個碳原子的烯基或炔基取代基。基團也可包括具有從2到20個碳原子的烷氧基羰基取代基、芳基、具有從1到20個碳原子的羧化物取代基、具有從1到20個碳原子的烷氧基取代基、具有從2到20個碳原子的烯氧基或炔氧基取代基，以及芳氧基取代基。以上的每一類取代基，可視需要地進一步以鹵素取代，或以1到5個碳原子的烷基或烷氧基取代。

任何以上的取代基可包括所有的結構異構物（正、異、第二及第三）、環狀或聚環狀的異構物，以及多樣未飽和的變異體。也應注意的是，在咪唑環中雙鍵的存在，對於本發明之觸媒活性是不需要的。在特定的具體實施例中，可使用咪唑烷-2-烷啶作為親核性碳烯配位體L或L¹。

在第2B圖中的結構是有用的親核性碳烯配位體的特別實例，其具有Y及Y¹兩者如2,4,6-三甲基苯基，以及具有Z及Z¹兩者如氫。這個特別的配位體是有關於1,3-雙(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-烷啶或IMes。有效用之親核性碳烯的另一實例是如第2C圖所示，顯示具有Y及Y¹，如2,6-二異丙基苯基，以及Z及Z¹，如氫，兩者的結構。這個特別的配位體是有關於1,3-雙(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-烷啶或IPr。

另一類可提供L及L¹的配位體是磷類的配位體。特別



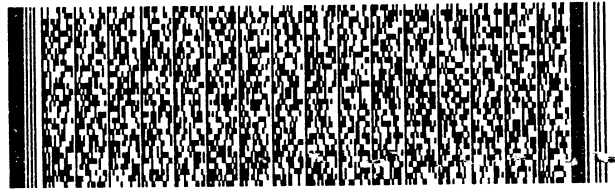
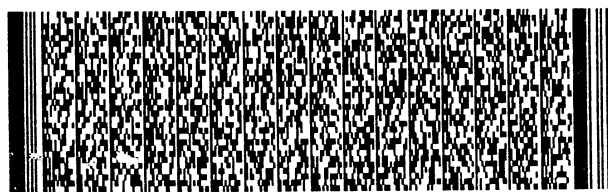
五、發明說明 (10)

有效用的是三烷基-或三芳基磷，例如三甲基磷、三苯基磷、三異丙基磷以及相似的磷。三環己基磷與三環戊基磷也是有效用的，並且整體上是有關於 PCy_3 。

其他可提供L及L¹的配位體是磺化的磷、亞磷酸鹽 (phosphites)、次磷酸鹽 (phosphinites)、磷酸鹽 (phosphonites)、胂 (arsine)、銻 (stibine)、亞胺、醚、胺、醯胺、亞砷、羰基、羧基、亞硝醯基、吡啶以及硫醚。

有效用於本發明之觸媒錯合物的其他具體實施例，顯示在第3A圖 (次烷基)、第3B圖 (亞乙烯基) 以及第3C圖 (亞丙二烯基)，其中，第1A圖、第1B圖以及第1C圖系列的類似物，分別是取決於烯烴置換活性的碳烯配位體：次烷基、亞乙烯基以及亞丙二烯基的特性而定。元素M、X、C¹、C²、C³、R及R¹是如上述般，用於本發明之觸媒錯合物的第一說明具體實施例。在第二特別的具體實施例中，配位體L是如上述的親核性碳烯配位體。此外，因為描述於第3A圖、第3B圖以及第3C圖的種類，都是陽離子錯合物，所以陰離子A⁻是有需要的。此陰離子可以是任何的無機陰離子，並且也可包括一些有機陰離子。因此，A⁻可以是例如鹵素離子、SbF₆⁻、PF₆⁻、BF₄⁻、AsCl₄⁻、O₃SONO⁻、SO₂F⁻、NSO₃⁻、疊氮化物、亞硝酸根、硝酸根或醋酸根，並且還有許多的陰離子為熟悉於此技藝者所知悉。

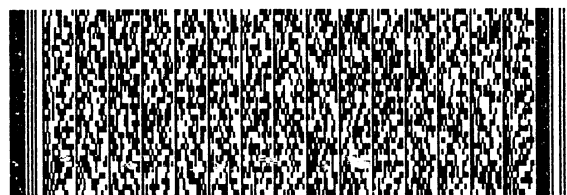
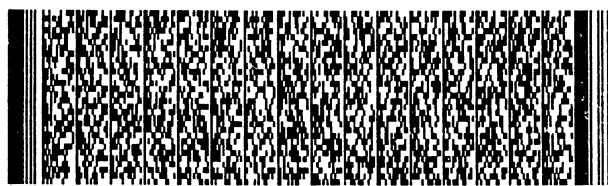
在這個具體實施例中，金屬M的另外的配位體是Ar，其為一芳香環的系統，包括 η^6 -鍵結的系統。符號 η 是用



五、發明說明 (11)

以表示鍵結到金屬原子的所有芳香環原子。這樣的系統包括 C_6H_6 環系統，以及各種烷基取代的 C_6H_6 環系統。雜環芳脂烴環也是適合的，並且這些包括 $\eta^6-C_5H_5N$ ，以及其烷基取代的衍生物。這些環可具有選擇自廣泛基團的取代基，此基團包括具有從1到20個碳原子的烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及其類似物）。也有可能是具有從2到20個碳原子的烯基或炔基取代基。基團也可包括具有從2到20個碳原子的烷氧基羰基取代基、芳基、具有從1到20個碳原子的羧化物取代基、具有從1到20個碳原子的烷氧基取代基、具有從2到20個碳原子的烯氧基或炔氧基取代基，以及芳氧基取代基。以上的每一類取代基，可視需要地進一步以鹵素取代，或以1到5個碳原子的烷基或烷氧基取代。例如，有效用的 η^6 -鍵結的L或L¹配位體是對異丙基苯甲烷（p-cymene）、芴（fluorene）以及茚（indene）。

本發明的觸媒錯合物可使用作為均相觸媒，或是同等地適合於多相觸媒。後者的具體實施例，藉由將觸媒錯合物連結到一適合的固體相而達成，固體相例如一聚合物的支持物。固體相可割開地（cleavably）或非割開地連結到觸媒錯合物。固體相可以是固態樹脂的聚合物（例如，Wang樹脂），或是可溶解的聚合物（例如，非交聯的氯甲基化的聚苯乙烯；NCPS）。此聚合物顯示優異的性質，例如，在四氫呋喃（THF）、二氯甲烷、氯仿及乙酸乙酯中的溶解度，即使是在低溫（ $-78^\circ C$ ）時。NCPS不溶解於水



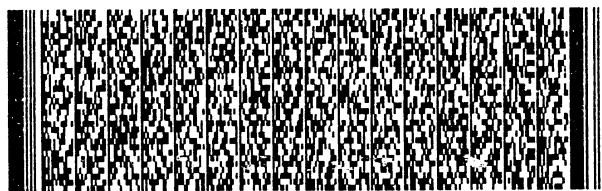
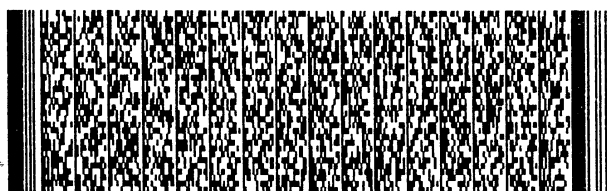
五、發明說明 (12)

及甲醇中。這些特徵提供傳統的有機化學技術，例如，溶劑萃取及甲醇沈澱。適合的聚合物包括含有羥基的聚合物，例如Wang樹脂或聚乙二醇(PEG)。

在固體相及觸媒錯合物間附著的方法，可利用連結到配位體L或L¹的形式，其為令人滿意地親核性碳烯配位體。此排列是令人滿意的，因為觸媒錯合物被相信可藉由第一次釋放不是親核性的碳烯配位體而操作，例如，藉由釋放膦配位體。因此，連結到膦配位體將導致固體相-觸媒錯合物交互作用的損失。也是令人滿意的考慮是，觸媒錯合物經由陰離子配位體X及/或X¹，而連結到一固體相。因此，如上所述，涉及一基團提供一陰離子配位體的任何連結，可使用於附著觸媒錯合物至一固體相支持物。例如，羧化物樹脂可使用於此目的。

本發明的觸媒錯合物是對空氣及溼氣穩定的，並因此可在大氣條件下使用，甚至可在水溶液的環境中使用。觸媒基質及產物的溶解度，將是關於在這樣的條件下使用的限制因素。本發明的觸媒錯合物，在典型的有機溶劑中是可溶解的，例如四氫呋喃(THF)、苯、甲苯、二甲苯、二乙醚、二氧雜環己烷、酒精、乙腈、二甲基亞砜(DMSO)、二甲替甲醯胺(DMF)以及相似的溶劑，但並不特別地溶解於水或甲醇中。

雖然像是膦海綿的材料可視需要地使用，但觸媒錯合物並不需要在任何的起始劑或輔助觸媒的存在下使用。熟悉於此技藝者將了解此類成員的特性，一般包括氯化銅及



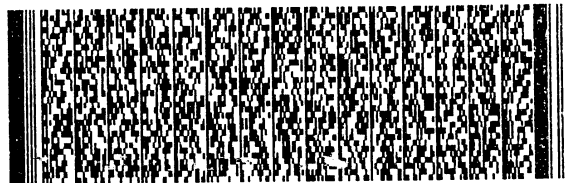
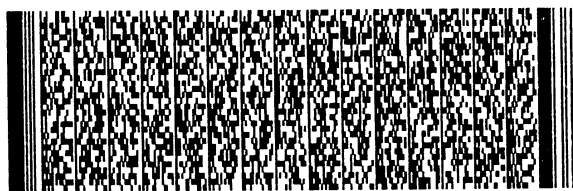
五、發明說明 (13)

路易氏酸，在計量的濃度上至多達觸媒錯合物的濃度。

觸媒錯合物在閉環置換 (RCM) 上的使用

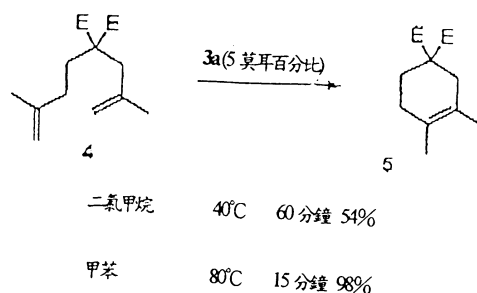
觸媒錯合物可使用於閉環置換。此反應將兩個末端的二烯 (具有兩個 $-C^a=C^bH_2$ 基團的化合物，其中 C^a 原子可一起連結，以形成具有 $-C^a=C^a-$ 連結的環狀化合物) 轉換成環狀烯類，伴隨 $H_2C^b=C^bH_2$ 作為副產物。在一些實例中，兩個末端的二烯 (或是 α, ω 的二烯) 可進行 1,3-氫移動重組作用 (以得到 $\alpha, \omega-1$ 的二烯)，並且產物將會是在環上具有少一個亞甲基的環狀烯類，並且產生丙烯作為副產物。

已注意到本發明觸媒錯合物反應性之明顯的溶劑依賴性。從匯編於圖解 1 的結果中可看出，在甲苯中 $(IMes)(PCy_3)Cl_2Ru(=CHPh)$ 的反應速率，是實質上地高於在二氯甲烷中的反應速率 (取代基 E 是 $-CO_2Et$)。因此，圖解 1 之四取代基的環己烯衍生物，只要 15 分鐘後就可以基本上定量的產率而形成，如果反應是在甲苯中進行的話。在二氯甲烷中，反應需要 2-3 小時才能完成。反應介質的影響，已在帶有 N-菜基 (mesityl) 取代基的鈦碳烯錯合物，在其咪唑-2-烷啶配位體上觀察到。然而，具有 N-環己基或 N-異丙基的相關錯合物，並沒有顯示這個效果。



五、發明說明 (14)

圖解1：錯合物 $(\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} (= \text{CHPh})$ 反應性之溶劑依賴性。

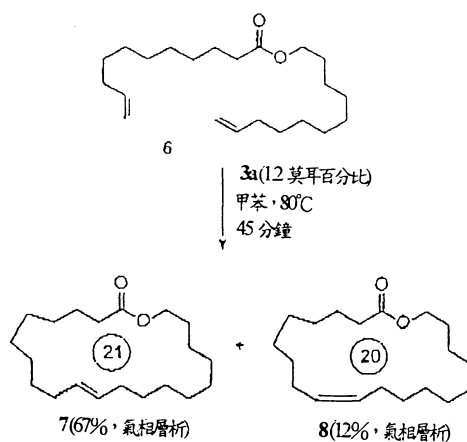


在甲苯中 $(\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} (= \text{CHPh})$ 的反應性，是藉由活性物種傾向而減損，以提升基質之雙鍵的異構化作用。因此，在圖解2，將所描述的二烯，以儘可能少的在甲苯中之1.2 莫耳百分比的 $(\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} (= \text{CHPh})$ 處理，導致45分鐘內，起始材料的完全消耗，但是除了所需要的21員環內酯之外，還得到顯著量的20員環。雖然不希望被任何特別的理論所約束，但相信順式環狀烯類是導源於在起始材料中，雙鍵之一的一開始的異構化作用，接著是在環閉合期間，丙烯取代乙烯的消去作用。環收縮的內部偏斜，並未被降低反應溫度而抑制。然而，強烈對比的是，如果反應是在二氯甲烷中進行，則只有偵測到少量的順式烯類。

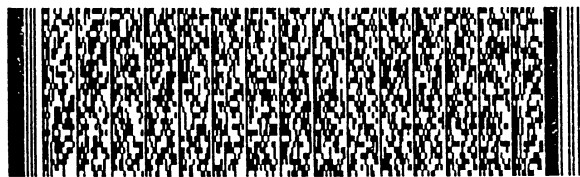


五、發明說明 (15)

圖解2：立體化學





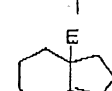
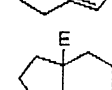
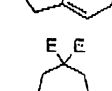
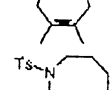
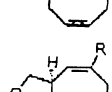
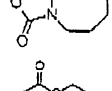
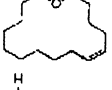
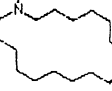
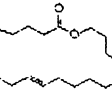


從匯編於表1的結果中可看出，在二氯甲烷中的 (IMes) (PCy₃)Cl₂Ru (=CHPh) 及 (IMes) (PCy₃)Cl₂Ru (苯基亞苧基) 的反應性是足夠高的，以提供相當高產量的二-、三-及甚至四取代的環狀烯類。包括中環及大環的所有環的大小都可使用。所得的產率數據是獨立的產率。上標b所得的反應與產率 (第1-4號)，是在甲苯中以80°C執行。化合物3a是指 (IMes) (PCy₃)Cl₂Ru (=CHPh)，3b是指 (IMes) (PCy₃)Cl₂Ru (苯基亞苧基)。E是-CO₂Et。



五、發明說明 (16)

表1：在二率甲烷中，由(Imes)(PCy₃)Cl₂Ru (=CHPh)及(Imes)(PCy₃)Cl₂Ru (苯基亞苧基)催化的RCM。

編號	產品	觸媒 (莫耳百分比)	產率 (%)
1		3a (2%)	96 ^b
2		3b (2%)	97 ^b
3		3a (5%)	77 ^b
(E=CO ₂ Et)			
4		3b (2%)	89 ^b
5		3a (5%)	98
6		3a (5%)	93
7		3b (5%)	71
8		3a (1%)	64
9		3a (1%)	62 (R = H)
10		3a (5%)	95 (R = Mc)
11		3a (2%)	72
12		3a (3%)	82
13		3a (4%)	71



五、發明說明 (17)

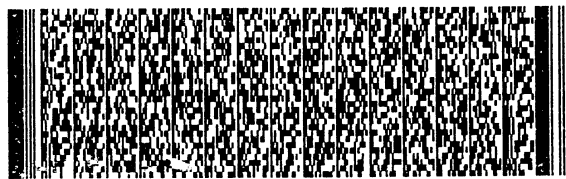
必須注意的是，如果使用雙膦錯合物 $(PCy_3)_2Cl_2Ru$ ($=CHPh$) 作為觸媒，則大部分這些環化作用都不能進行。這對所有四取代基的例子（第1-4及7號）、三取代基8員環（第10號）以及對說明在第5、6號的成環反應，都是真實的。雖然使用 $(PCy_3)_2Cl_2Ru$ ($=CHPh$) 也可獲得大環產物（第11-13號），但使用 $(IMes)(PCy_3)Cl_2Ru$ ($=CHPh$) 導致較短的反應時間，並提供較少的使用觸媒裝載量。此形態是特別有關於十五碳-10-烯化物（第11號），其在簡單的氫化作用下，轉變成有價值的、麝香味香水成份的 EXALTOLIDE（=十五碳烷化物）。

從表1的結果中可推導出，帶有苯亞甲基碳烯分子部份的錯合物 $(IMes)(PCy_3)Cl_2Ru$ ($=CHPh$)，以及具有苯基亞苧基單位的錯合物 $(IMes)(PCy_3)Cl_2Ru$ （苯基亞苧基），是基本上相等的前觸媒。

製造觸媒錯合物的方法

本發明之觸媒錯合物可根據下列的一般合成步驟而製造，其改寫自己知的步驟。

根據本發明之第一具體實施例，為了合成觸媒錯合物，將二膦連結的鈦或鎳觸媒之兩個膦配位體中的一個，與親核性碳烯配位體交換。例如，起始材料二膦連結的錯合物 $(PCy_3)_2Cl_2Ru$ ($=CHPh$) 及 $(PPh_3)_2Cl_2Ru$ ($=CHPh$)，可根



五、發明說明 (18)

據一般的步驟而合成，例如，Schwab 等人，Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.，(1995)，34：2039-41 所提供之步驟。

配位體交換反應，是藉由將二膦連結的錯合物暴露於親核性碳烯配位體，如以上所定義的，在適當的溶劑中進行，例如THF、甲苯及其類似物。反應一般是以從大約0℃到大約50℃的溫度，進行15分鐘到數小時。後續在惰性溶劑中的再結晶作用，得到很好產率及高純度的錯合物。

根據本發明之親核性碳烯配位體，是根據下列的一般合成步驟而合成。含有雜原子的起始材料溶液，例如苯胺、或取代的苯胺、苯酚或取代的苯酚、硫苯或取代的硫苯、一級或二級胺、酒精以及硫趕可在惰性氣體的氣氛下，製備於溶劑中，例如四氫呋喃 (THF)、苯、甲苯、二甲苯、二乙醚、二氧雜環己烷、酒精、乙腈、二甲基亞砷 (DMSO)、二甲替甲醯胺 (DMF)、水以及相似的溶劑。以上基團的取代基包括：具有從1到20個碳原子的烷基 (例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基及其類似物)。也有可能是具有從2到20個碳原子的烯基或炔基取代基。基團也可包括具有從2到20個碳原子的烷氧基羰基取代基、芳基、具有從1到20個碳原子的羧化物取代基、具有從1到20個碳原子的烷氧基取代基、具有從2到20個碳原子的烯氧基或炔氧基取代基，以及芳氧基取代基。以上的每一類取代基，可視需要地進一步以鹵素取代，或以1到5個碳原子的烷基或烷氧基取



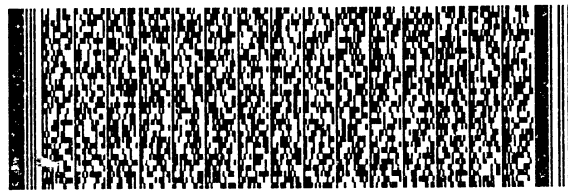
五、發明說明 (19)

代。特別有效用的取代基例如甲基、乙基、丙基及丁基，包括分支的異構物，以及在鄰位或二鄰位上的芳基取代基（例如，苣環的2-或2,6-取代）。

此溶液接著與大約一半莫耳當量（有關含有雜原子的起始材料）的仲甲醛（paraformaldehyde）接觸。加熱溶解仲甲醛之後，錐形瓶的內容物以大約一半莫耳當量（有關含有雜原子的起始材料）的礦物酸而酸化（例如鹽酸或硝酸）。

在此階段，如果使用含氮的起始材料（苯胺衍生物或一級胺衍生物），則在攪拌數分鐘之後，逐滴加入大約一半莫耳當量（有關含有雜原子的起始材料）的二烷氧基乙醛。二烷氧基乙醛可以是二甲氧基、二乙氧基、二丙氧基、二丁氧基、二苯氧基，或者可以是任何這些烷氧基取代基的許多組合，例如甲氧乙氧基或甲氧苯氧基。步驟接著繼續如下。

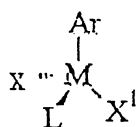
另一方面，如果使用含氧或硫雜原子的起始材料，將不依照上一段之方法，並且從此處開始，此方法是適用於所有的起始材料。在將反應瓶裝上Dean-Stark閥，或相似的裝置之後，將混合物加熱至從大約80°C到大約180°C的溫度，較佳地從大約100°C到大約150°C數小時（從大約5小時到大約30小時）。在此期間形成沈澱，如同水及甲醇的副產物，以及一些溶劑，都被移除。反應混合物在室溫攪拌，從大約20分鐘到大約4小時的時間，較佳地是從1到3小時。沈澱將在這個期間形成。



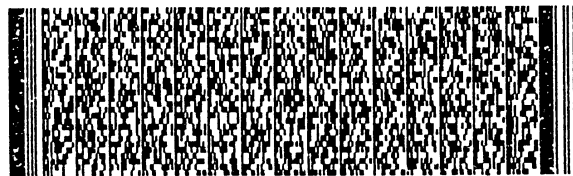
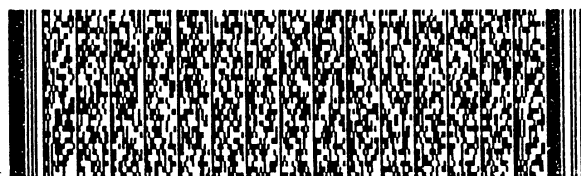
五、發明說明 (20)

將沈澱過濾，以適合的溶劑清洗（例如THF），以得到具有鹽形式之親核性的碳烯產物。例如，如果使用苯胺或取代的苯胺，則產物將會是1,3-二芳基咪唑鹽。如果起始材料是一級胺，則產物將會是1,3-二烷基咪唑鹽。這些產物中的每一個都可藉由習知的氫化技術（例如，在碳-鈮或碳-鉑觸媒上，暴露至氫氣），而轉變成飽和的雜環衍生物（咪唑烷）。這樣的技術是熟悉於此技藝者所了解的。如果起始材料是苯酚或硫苯衍生的化合物，則產物將會是二苯甲酸基甲烷或二苯硫代甲烷的產物。如果起始材料是酒精或硫羰，則產物將會是1,1-雙(烷氧基)甲烷或1,1-雙(烷基硫代)甲烷的產物。

本發明之觸媒錯合物的第二具體實施例，可容易地藉由結合觸媒錯合物的前驅物與乙炔，得到亞丙二烯基型的觸媒錯合物而完成（參見第3C圖）。觸媒錯合物的前驅物之實例顯示如下：



在此結構中，金屬M、配位體X、X¹、L和Ar是如以上的定義，其中L是一親核性碳烯。此前驅物一般是以二聚體[ArRuCl₂]₂的形式而獲得，當將二聚體暴露於在適合溶劑（例如，THF、己烷以及其他非原生性(non-protic)的溶劑）中的親核性碳烯時，其轉變成為前驅物。例如，市



五、發明說明 (21)

售的[(對異丙基苯甲烷)-RuCl₂]₂可從Strem Chemicals (Newburyport, MA) 獲得。

乙炔與本發明的觸媒錯合物之前驅物結合，形成本發明之第二具體實施例的是末端的乙炔，並可在 γ -位置上以烷基或芳基取代，或可視需要地進一步以鹵素取代，或以1到10個碳原子的烷基或烷氧基取代，或以芳基取代。進一步的取代可包括羥基、硫羰、硫酯、酮、醛、酯、醯胺、胺、亞胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸鹽、異氰酸鹽、碳化二醯亞胺、羰烷氧基、氨基甲酸酯以及鹵素等的官能基。特別有效用的取代基是乙烯基、苯基或氫，其中乙烯基及苯基取代基，可視需要地以一種或多種擇自C₁-C₅烷基、C₁-C₅烷氧基、苯基或一官能基，例如氯、溴、碘、氟、硝基或二甲基胺的分子部份所取代。

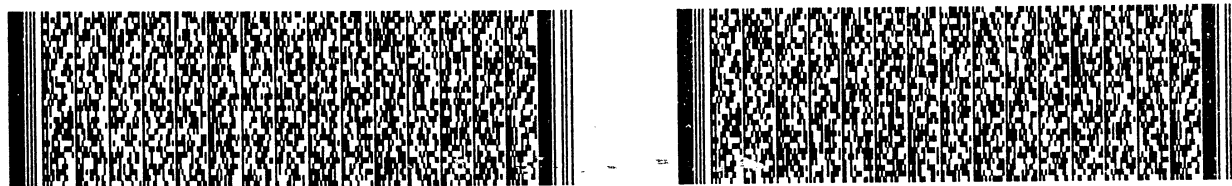
本發明將以下列實施例而進一步說明，其並非用以限制申請專利範圍中之本發明的範疇。

實施例

下列實施例提供製造本發明的觸媒錯合物之特定具體實施例的方法說明以及其性質。

實施例1：IMes-HCl的合成

300毫升的Schlenk瓶在氫氣下裝填2,4,6-三甲基苯胺(10克, 74毫莫耳)、甲苯(50毫升)以及仲甲醛(1.11克, 37毫莫耳)，並加熱至110°C直到所有的仲甲醛溶

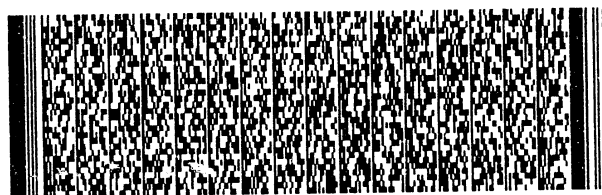
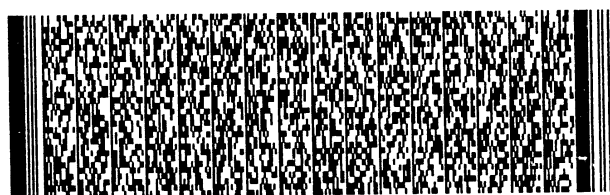


五、發明說明 (22)

(10 克, 74 毫莫耳)、甲苯 (50 毫升) 以及仲甲醛 (1.11 克, 37 毫莫耳), 並加熱至 110°C 直到所有的仲甲醛溶解。接著將瓶子冷卻至 40°C , 並且將 HCl (6.17 毫升, 6 N, 37 毫莫耳) 逐滴加入反應混合物中。混合物在該溫度攪拌 10 分鐘, 然後二甲氧基乙醛 (6.422 克, 60% 重量百分比 (在水中), 37 毫莫耳) 以逐滴的方式加入。瓶子接著裝上 Dean-Stark 閥, 並加熱至 120°C , 15 小時, 這期間形成黑色沈澱物, 並藉由以 Dean-Stark 閥移除副產物 (水和甲醇) 及一些溶劑而逐漸增加體積。接著使反應混合物冷卻至室溫, 並在室溫中攪拌 2 小時。沈澱物藉由 Schlenk 玻璃質而過濾, 以四氫呋喃清洗 (3 次, 每次清洗 20 毫升) 並乾燥, 以 60% 的產率得到白色固體, 其光譜特徵為純的 IMes-HCl 。 $^1\text{H NMR}$: $\delta = 2.12$ (s, 12H, o- CH_3), 2.30 (s, 6H, p- CH_3), 6.97 (s, 4H, 葉基), 7.67 (s, 2H, NCHCHN), 10.68 (s, 1H, HCl)。

實施例 2: IMes 的合成

在一手套盒中, 裝有攪拌子的 300 毫升 Schlenk 瓶裝填 20.0 克 (58.7 毫莫耳) 的 IMes-HCl 以及 120 毫升的乾燥之四氫呋喃。將結果所得的懸浮液攪拌 10 分鐘, 之後在室溫下, 將 6.80 克 (60.7 毫莫耳) 的固體第三丁醇鉀一次加到懸浮液中。迅速得到暗灰色溶液。將瓶子從手套盒中取出, 並連接到 Schlenk 管線。溶液攪拌 20 分鐘, 然後所有的揮發物在真空下移除。將殘留物萃取到溫甲苯中 (120



五、發明說明 (23)

IMes 的結晶體。回收的產物有90%的產率，並具有暗的顏色，但對於使用在進一步的合成上則是有足夠的純度。進一步的純化可藉由從甲苯或己烷中再結晶而達成，得到無色的結晶體。

有關碳烯1,3-雙(4-甲基苯基)咪唑-2-烷啶 (ITol)，以及1,3-雙(4-氯苯基)咪唑-2-烷啶 (IpCl) 的合成，是以類似的方式而進行。

實施例3： $(\text{IMes})(\text{PCy}_3)(\text{Cl})_2\text{Ru}(\text{=CHCH=CMe}_2)$ 的合成

此步驟是在純化的及乾燥的氫氣氣氛下，以乾燥的及去除氣體的溶劑而進行。將IMes (2.1990克，7.221毫莫耳) 懸浮於250毫升的己烷中，然後將 $(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}(\text{=CHCH=CMe}_2)$ (5.0718克，7.092毫莫耳) 一次加入。混合物加熱2.5小時，並在60°C攪拌。在此期間，觀察到橙-棕色的沈澱形成。接著將懸浮液的體積減少至50毫升，並冷卻到-78°C。然後過濾並以冷的戊烷清洗殘留物 (2次，每次20毫升)，將產物分離 (72%的產率)，如一棕橙色微晶狀的物質 (3.97克)。

實施例4： $(\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHPh})$ 的合成

依循實施例3的步驟，除了是使用 $(\text{Cl})_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}(\text{=CHPh})$ 之外。此錯合物溶解在許多有機溶劑中，包括碳氫化合物、四氫呋喃、丙酮、二氯甲烷以及二乙醚。錯合物的特性藉由X-射線結晶而確認。其他的具體實施例，藉



五、發明說明 (24)

由將IMes配位體取代為其他的親核性碳烯配位體，將可容易地合成。

實施例5：熱力學研究

研究在室溫下，下列反應在四氫呋喃（THF）中的熱力學。



(Cp*是 $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) 如同在反應溶液中深藍色的迅速發展所指示，此反應迅速地進行。分離深藍色結晶固體（86%的產率）。藍色固體的核磁共振數據顯示帶有獨特Cp*及單一碳烯配位體的單一物種之分離。X-射線結晶確認Cp*Ru(IMes)Cl的形成。當4當量的碳烯與1當量的四聚體[Cp*RuCl]₄反應時，藉由無氧溶液熱量計，以30°C在THF中測量反應焓為-62.6 ± 0.2 仟卡/莫耳。表1比較相似反應的焓，其中IMes以其他分子部份取代。

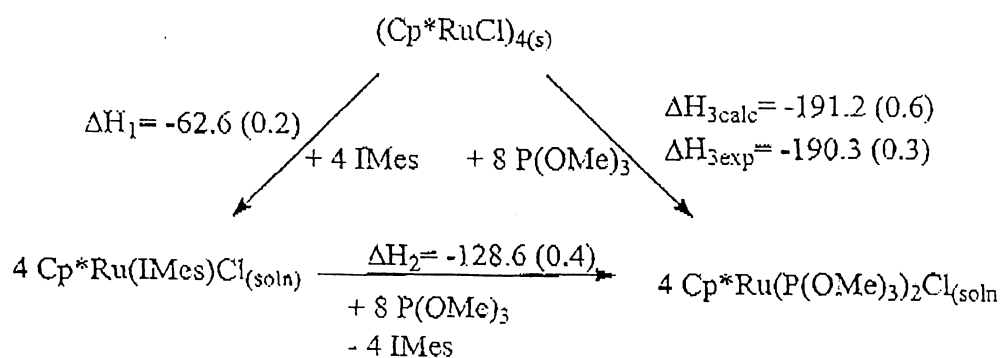


表1. 反應焓的比較

在 $\text{Cp}^*\text{Ru(L)Cl}$ 中 L 的特性	反應的 ΔH (仟卡/莫耳): $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4 + 4\text{L} \rightarrow 4\text{Cp}^*\text{Ru(L)Cl}$	Ru-L 鍵結的相對 穩定度 (仟卡/莫耳)
IMes	-62.6 ± 0.2	-15.6
P(異丙基) ₃	-37.4 ± 0.3	-9.4
P(環己基) ₃	-41.9 ± 0.2	-10.5

IMes 配位體證明對於 Cp^*RuCl 片段的鍵結是強於 PCy_3 的鍵結，多5仟卡/莫耳。碳烯配位體是相當好的鍵結，但如果使用更好的供給配位體（例如亞磷酸鹽），則可將之取代。亞磷酸鹽的反應提供熱力學循環的建構，其證實量熱數據之內部的一致性，顯示於圖解1。

圖解1. 熱力學循環



五、發明說明 (26)

熱化學結果之進一步的確認，可藉由檢驗下列假設的反應而完成。



這個反應經計算為放熱5仟卡/莫耳，並且沒有顯示焓障礙，所以反應應如所寫的迅速進行。實際上，當試劑混合在THF-d₈時，Cp**Ru*(PCy₃)Cl之特有的³¹P訊號消失（在11.3 ppm），並且出現自由的PCy₃（40.4 ppm），如同Campion等人，J. Chem. Soc. Chem. Commun.，（1988）278-280所觀察到的。

實施例6：結構的研究

為了判斷觸媒系統內在的空間因素，在Cp**Ru*(IMes)Cl（第4圖）、Cp**Ru*(PCy₃)Cl（第5圖）以及(IMes)(PCy₃)Cl₂*Ru*(=CHPh)（第6圖）上進行結構的研究。與另一個在錯合物Cp**Ru*(PiPr₃)Cl中，空間上高要求的配位體做比較。得到下列的結晶數據。對於Cp**Ru*(IMes)Cl：單斜晶，空間群組P2₁/c，暗藍色菱柱，0.35 x 0.25 x 0.20，a = 10.6715 (2)，b = 14.3501

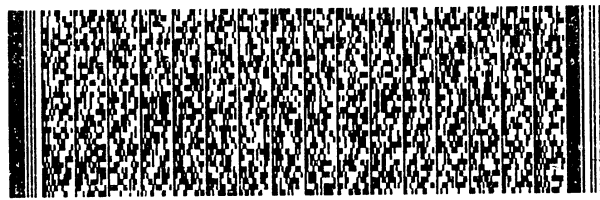
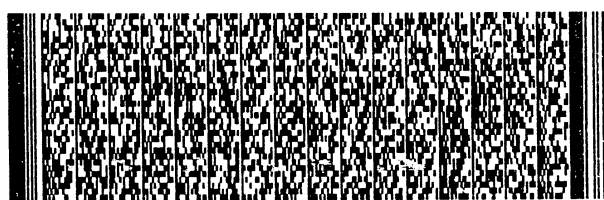


五、發明說明 (27)

(3), $c = 19.2313$ (4), $\beta = 103.2670$ (10) deg, $z = 4$, 離散率 = 0.0294, GOF = 0.888。對於 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}$: 斜方晶, 空間群 Pcba , 暗藍色菱柱, $0.45 \times 0.35 \times 0.25$, $a = 18.9915$ (6), $b = 15.6835$ (5), $c = 19.0354$ (6), $z = 8$, 離散率 = 0.0392, GOF = 1.132。對於 $(\text{IMes})(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru} (= \text{CHPh})$: 空間群 P212121 , 黃橙色菱柱, $a = 12.718$ (1), $b = 14.549$ (1), $c = 26.392$ (2), 離散率 = 0.0616, $z = 4$, GOF = 1.038。可使用 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{Cl}$ 的測量數據 (Campion 等人, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1988) 278-280) 以作為比較: Ru-P , 2.383 (1) Å; Ru-Cl , 2.378 (1) Å; $\text{Ru-CP}^*(c)$, 1.771 (1) Å; Cl-Ru-P , 91.2 (1)°; $\text{Cl-Ru-CP}^*(c)$, 129.9 (1)°; $\text{C}(1)\text{-Ru-CP}^*(c)$, 139.9 (1)°。

三種 $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{L})$ 結構是相似的, Ru-L 距離的改變是唯一顯著的特徵, 但這可藉由 P 與 C 之間的共價半徑不同而解釋。只有稍微的角度扭曲可在 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{IMes})\text{Cl}$ 中觀察到, 推測為容納大量的 IMes。IMes 配位體顯示出非共平面的環, 具有在芳脂烴環連結到 N (2) 及咪唑環之間 78.46 (4)° 的扭曲角, 以及在咪唑環及芳脂烴環連結到 N (1) 之間 78.78 (4)° 的扭曲角。這兩個芳脂烴環採取互相交錯的構型。

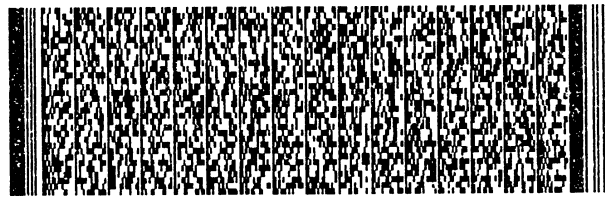
IMes 及 PCy_3 所顯示的空間性質之直接比較, 提供 IMes 連結之明顯空間壅塞之洞察。 P^iPr_3 及 PCy_3 所報導的圓錐角分別是 160° 及 170° (Tolman, Chem. Rev. (1977) 77:



五、發明說明 (28)

313-348)。這樣的圓錐角測量在此系統中並不是明確的。反而，可使用結晶學的數據，以決定涉及在 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{IMes})\text{Cl}$ 及 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$ 中非氫原子之最接近的接觸角。對於 $\text{Ru}-\text{PCy}_3$ 片段，使用鄰接環己基環上的環己基亞甲基碳，測得 96.3° 的角，定義為最大角。對於在 $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{PCy}_3)\text{Cl}$ 中的 $\text{Ru}-\text{PiPr}_3$ 片段，得到一相似的 95.8° 角。至於 IMes 片段，可得到兩個參數。 $\angle 4\text{-Me-Ru-4'-Me}$ 及 $\angle 6\text{-Me-Ru-2'-Me}$ 角，分別測得 150.7° 及 115.3° 角。 IMes 配位體的空間覆蓋範圍，可被視為柵欄而不是圓錐體。相較於 PCy_3 衍生自咪唑氮上的大量取代基，以及，在較大的範圍，衍生自明顯較短的金屬-碳鍵距，由 IMes 配位體所提供之增加的空間壅塞，其引起完整的 IMes 配位體較接近金屬中心。

顯示於第6圖之 $(\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHPh})$ 的結構分析，顯示一扭曲的方形角錐配位，與一接近直線的 $\text{Cl}(1)-\text{Ru}-\text{Cl}(2)$ 角 (168.62°)。碳烯單位與 $\text{Cl}(1)-\text{Ru}-\text{P}$ 平面成直角，並且碳烯芳基分子部份，只有在 $\text{Cl}(1)-\text{Ru}-\text{Cl}(2)-\text{C}(40)$ 平面外有稍微的扭曲。 $\text{Ru}-\text{C}(40)$ 的鍵距 ($1.841(11)\text{ \AA}$) 是相等於 $\text{RuCl}_2(\text{=CH-p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ 的鍵距 ($1.838(3)\text{ \AA}$)，而較短於 $(\text{PCy}_3)_2\text{RuCl}_2(\text{=CHCH=CPh}_2)$ 的鍵距 ($1.851(21)\text{ \AA}$)。當兩種(正式地)碳烯片段出現在 $(\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHPh})$ 時，它們表現不同的 $\text{Ru}-\text{C}$ 距離 ($\text{Ru}-\text{C}(40) = 1.841(11)$ 以及 $\text{Ru}-\text{C}(1) = 2.069(11)\text{ \AA}$)。這些重要的測量參數明顯地區分



五、發明說明 (29)

兩種金屬-碳烯交互作用：金屬苯亞甲基片段具有正式的金屬到碳的雙鍵，以及金屬咪唑碳烯具有正式的金屬-碳單鍵。從第6圖中，也清楚的是，IMes配位體比PCy₃具有更高的空間需求。

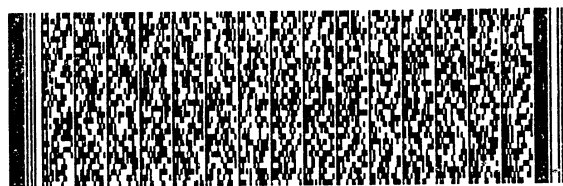
實施例7：熱穩定性研究

在觸媒測試的過程中，觀察到本發明之觸媒錯合物之明顯的空氣穩定性。為了測量這些碳烯錯合物在溶液中的耐用性，在60°C測試它們在惰性氣氛下的熱穩定性。所得的穩定性之相對順序是： $(\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} (= \text{CHPh}) \gg (\text{IMes})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} (= \text{CHPh}) > (\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru} (= \text{CHPh})$ 。連續加熱 $(\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} (= \text{CHPh})$ 的甲苯溶液至60°C，14天後，沒有偵測到分解作用的發生（以¹H及³¹P NMR監測）。相反地， $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru} (= \text{CHPh})$ 的溶液，在相同的條件下，在1小時後顯示分解作用的徵象。

觸媒 $(\text{IMes})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru} (= \text{CHPh})$ 在顯示任何分解作用的徵兆之前，在100°C，36小時是穩定的。相似的熱分解研究已在回流的亞甲基二氯、二氯甲烷、甲苯、苯以及diglyme中實施，並得到相似的結果。

其他的具體實施例

應了解的是，雖然本發明已詳細說明如上，但先前的說明僅是舉例說明，而非用以限制本發明之範疇，其應以後附之申請專利範圍的範疇而界定。其他的形態、優點及



五、發明說明 (30)

潤飾，是在下列申請專利範圍的範疇之內。

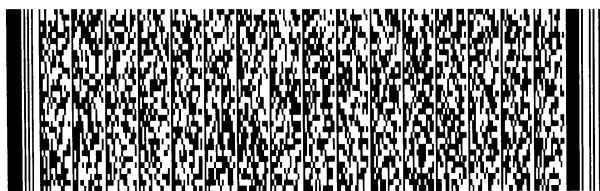


四、中文發明摘要 (發明之名稱：具有碳烯配位體之觸媒錯合物)

觸媒錯合物包括具有陰離子配位體的金屬原子、至少一種親核性碳烯配位體，以及次烷基、亞乙烯基或亞丙二烯基配位體。此錯合物設計為可有效地進行許多烯烴置換反應。

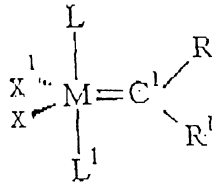
英文發明摘要 (發明之名稱：CATALYST COMPLEX WITH CARBENE LIGAND)

Catalytic complexes including a metal atom having anionic ligands, at least one nucleophilic carbene ligand, and an alkylidene, vinylidene, or allenylidene ligand. The complexes are highly stable to air, moisture and thermal degradation. The complexes are designed to efficiently carry out a variety of olefin metathesis reactions.

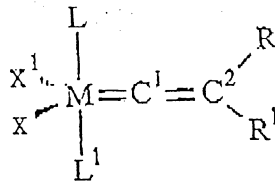


88/15620

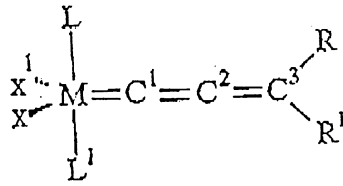
公 告 本



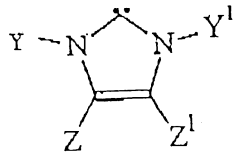
第1A圖



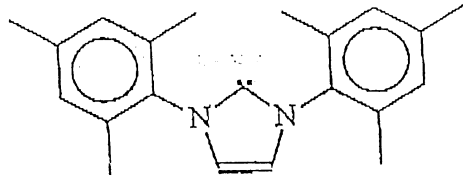
第1B圖



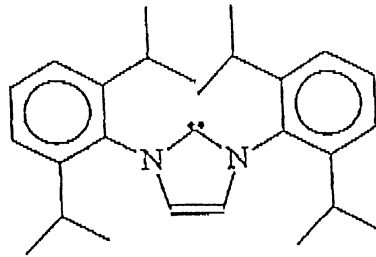
第1C圖



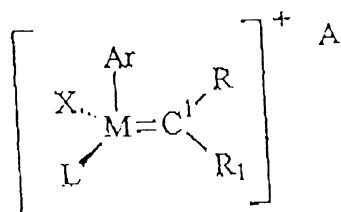
第2A圖



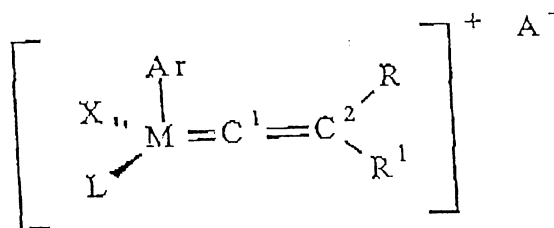
第2B圖



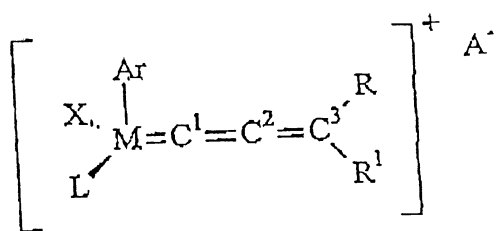
第2C圖



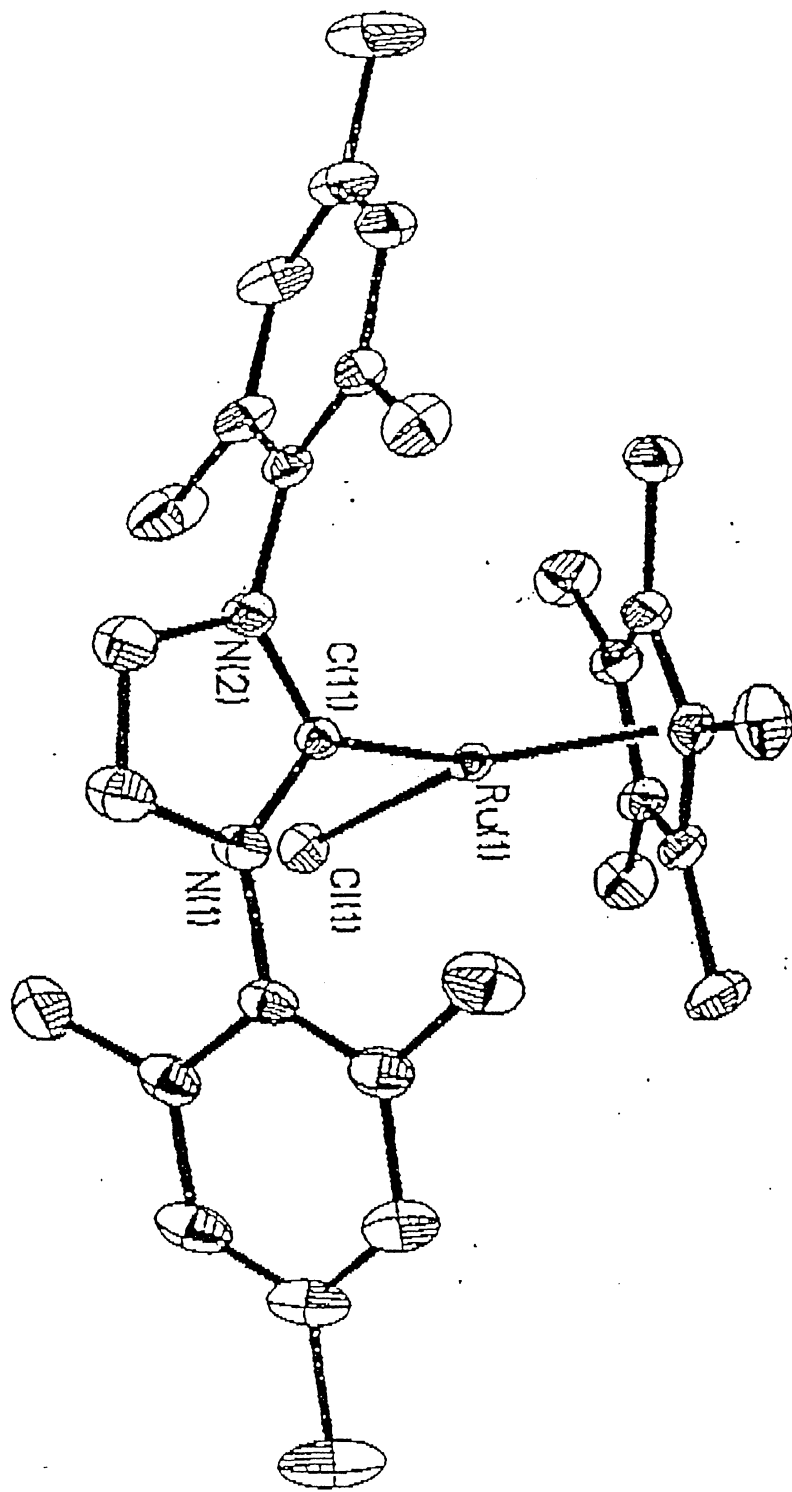
第3A圖



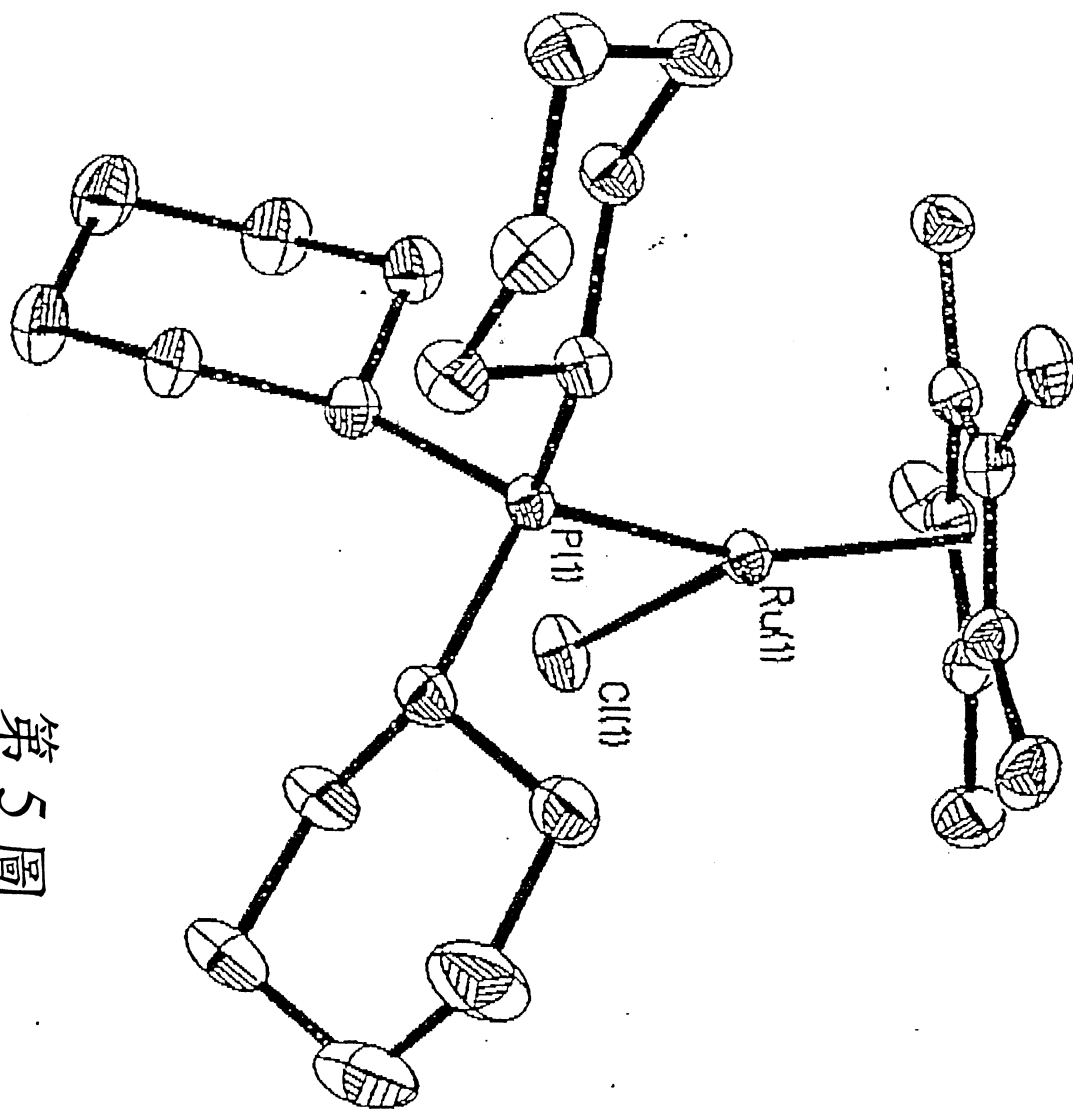
第3B圖



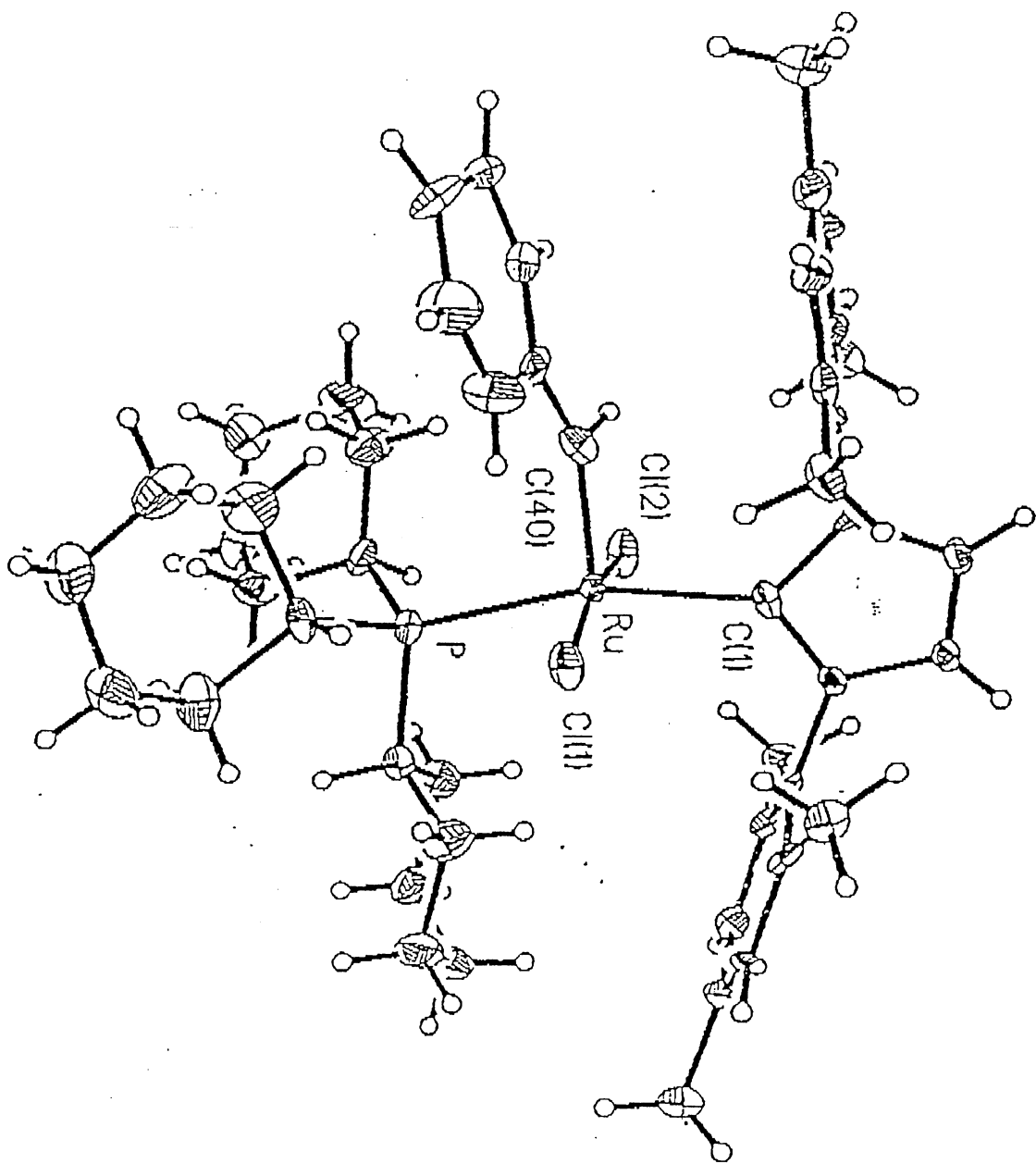
第3C圖



第4圖



第5圖



第6圖

申請日期：88.11.9 案號：88115620

類別：BOLT 23/00

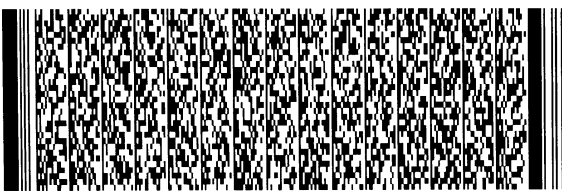
(以上各欄由本局填註)

公告本

發明專利說明書

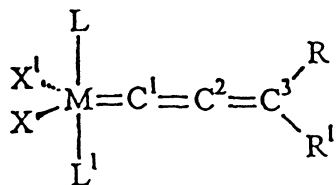
536427

一、 發明名稱	中文	具有碳烯配位體之觸媒錯合物
	英文	CATALYST COMPLEX WITH CARBENE LIGAND
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 史帝夫 P. 諾倫 2. 黃津坤
	姓名 (英文)	1. NOLAN, Steven P. 2. HUANG, Jinkun
	國籍	1. 美國 2. 中國
	住、居所	1. 美國70122路易西安那州, 新奧爾良, 153公寓, 千騰路6196號 2. 美國70148路易西安那州, 新奧爾良, D-208公寓, 湖濱路2000號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 新奧爾良基金會大學
	姓名 (名稱) (英文)	1. UNIVERSITY OF NEW ORLEANS FOUNDATION
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國70122路易西安那州, 新奧爾良, 法蘭克林大道6601號
	代表人 姓名 (中文)	1. 伊莉莎白 M·威廉斯
	代表人 姓名 (英文)	1. ELIZABETH M·WILLIAMS



六、申請專利範圍

1. 一種觸媒錯合物，結構式如下：



其中

M 是 Os 或 Ru ；

C¹ 及 C² 是 sp 混成的碳，及 C³ 是 sp² 混成的碳，其中 C¹ 及 C² 可視需要地一個或兩個不存在；

R 及 R¹ 各自獨立，係擇自氫、C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₂-C₂₀ 烷氧羰基、芳基、C₁-C₂₀ 羧化物、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₂-C₂₀ 烯氧基、C₂-C₂₀ 炔氧基及芳氧基所組成的族群中，每個 R 及 R¹ 可視需要地，以 C₁-C₅ 烷基、鹵素、C₁-C₆ 烷氧基取代，或以鹵素、C₁-C₅ 烷基或 C₁-C₅ 烷氧基取代的苯基而取代；

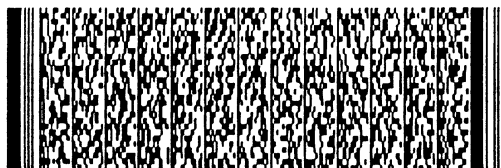
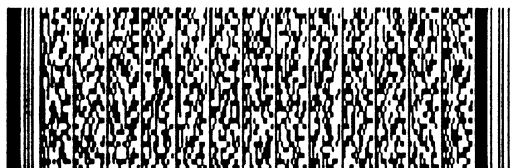
X 及 X¹ 各自獨立，係擇自陰離子配位體所組成的族群中；

L 係擇自膦、磺化的膦、亞磷酸鹽、次膦酸鹽、磷酸鹽、醚、胺、醯胺、亞砷、羰基、亞硝醯基、吡啶以及硫醚所組成的族群中；及

L¹ 是親核性碳烯。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒錯合物，其中 L 是膦。

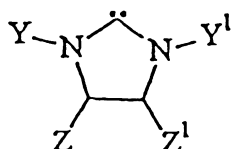
3. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒錯合物，其中 X、X¹、L 或 L¹ 中的至少兩個一起鍵結，以形成多配位基的配位



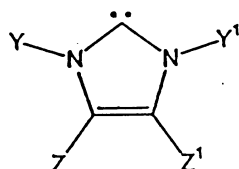
六、申請專利範圍

體。

4. 如申請專利範圍第1項之觸媒錯合物，其中該親核性碳烯具有下式：



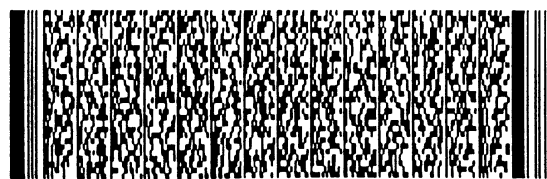
或



其中

Y 及 Y' 各自獨立，係擇自氫、C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₂-C₂₀ 烷氧羰基、芳基、C₁-C₂₀ 羧化物、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₂-C₂₀ 烯氧基、C₂-C₂₀ 炔氧基及芳氧基所組成的族群中，每個Y 及 Y' 可視需要地，以C₁-C₅ 烷基、鹵素、C₁-C₆ 烷氧基取代，或以鹵素、C₁-C₅ 烷基或C₁-C₅ 烷氧基取代的苯基而取代；以及

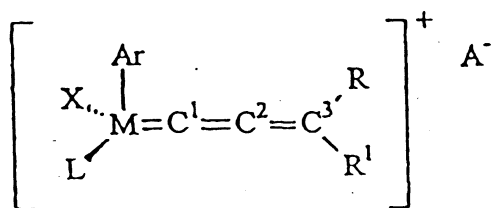
Z 及 Z' 各自獨立，係擇自氫、C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₂-C₂₀ 烷氧羰基、芳基、C₁-C₂₀ 羧化物、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₂-C₂₀ 烯氧基、C₂-C₂₀ 炔氧基及芳氧基所組成的族群中，每個Z 及 Z' 可視需要地，以C₁-C₅ 烷基、鹵素、C₁-C₆ 烷氧基取代，或以鹵素、C₁-C₅ 烷基或C₁-C₅ 烷氧基取代的苯



六、申請專利範圍

基而取代。

5. 一種觸媒錯合物，結構式如下：



其中

C^1 及 C^2 是 sp 混成的碳，及 C^3 是 sp^2 混成的碳，其中 C^1 及 C^2 可視需要地一個或兩個不存在；

M 係擇自鐵及鈦所組成的族群中；

R 及 R^1 各自獨立，係擇自氫、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_2 - C_{20} 烷氧羰基、芳基、 C_1 - C_{20} 羧化物、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_2 - C_{20} 烯氧基、 C_2 - C_{20} 炔氧基及芳氧基所組成的族群中，每個 R 及 R^1 可視需要地，以 C_1 - C_5 烷基、鹵素、 C_1 - C_6 烷氧基取代，或以鹵素、 C_1 - C_5 烷基或 C_1 - C_5 烷氧基取代的苯基而取代；

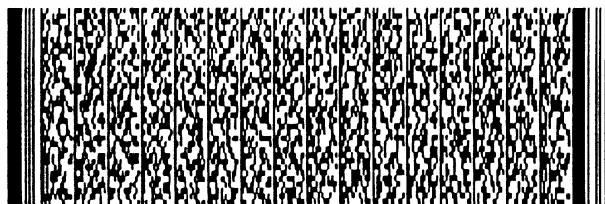
X 是一陰離子配位體；

L 是一親核性碳烯；

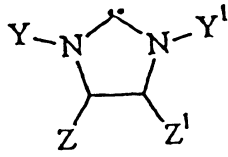
Ar 是一芳基取代基，藉由 η^6 鍵而鍵結至 M；以及

A^- 是一無機陰離子或有機陰離子。

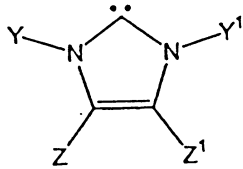
6. 如申請專利範圍第 5 項之觸媒錯合物，其中該親核性碳烯具有下式：



六、申請專利範圍



或



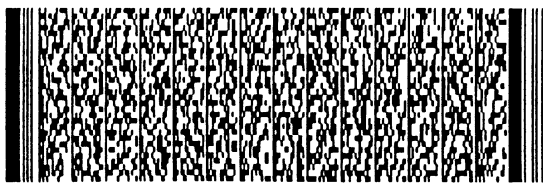
其中

Y 及 Y' 各自獨立，係擇自氫、C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₂-C₂₀ 烷氧羰基、芳基、C₁-C₂₀ 羧化物、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₂-C₂₀ 烯氧基、C₂-C₂₀ 炔氧基及芳氧基所組成的族群中，每個 Y 及 Y' 可視需要地，以 C₁-C₅ 烷基、鹵素、C₁-C₆ 烷氧基取代，或以鹵素、C₁-C₅ 烷基或 C₁-C₅ 烷氧基取代的苯基而取代；以及

Z 及 Z' 各自獨立，係擇自氫、C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基、C₂-C₂₀ 炔基、C₂-C₂₀ 烷氧羰基、芳基、C₁-C₂₀ 羧化物、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₂-C₂₀ 烯氧基、C₂-C₂₀ 炔氧基及芳氧基所組成的族群中，每個 Z 及 Z' 可視需要地，以 C₁-C₅ 烷基、鹵素、C₁-C₆ 烷氧基取代，或以鹵素、C₁-C₅ 烷基或 C₁-C₅ 烷氧基取代的苯基而取代。

7. 一種製造親核性碳烯之方法，該方法包括：

a) 將取代的或未取代的苯胺與大約一半莫耳當量的仲



六、申請專利範圍

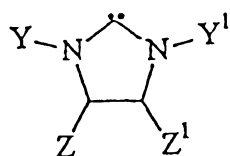
C_2-C_{20} 炔基、 C_2-C_{20} 烷氧羰基、芳基、 C_1-C_{20} 羧化物、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 烯氧基、 C_2-C_{20} 炔氧基及芳氧基所組成的族群中，每個R及R¹可視需要地，以 C_1-C_5 烷基、鹵素、 C_1-C_6 烷氧基取代，或以鹵素、 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 烷氧基取代的苯基而取代；

X及X¹各自獨立，係擇自陰離子配位體所組成的族群中；

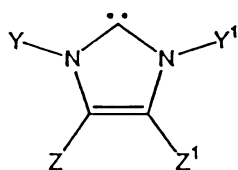
L係擇自磷、磺化的磷、亞磷酸鹽、次磷酸鹽、磷酸鹽、醚、胺、醯胺、亞砷、羰基、亞硝醯基、吡啶以及硫醚所組成的族群中；及

L¹是親核性碳烯。

12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中該親核性碳烯具有下式：

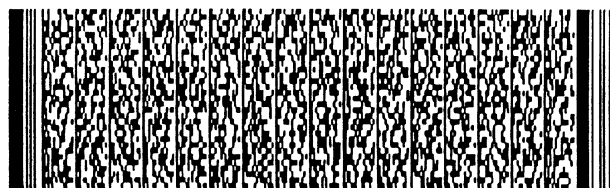


或



其中

Y及Y¹各自獨立，係擇自氫、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、

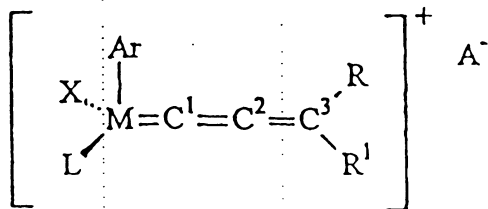


六、申請專利範圍

C_2-C_{20} 炔基、 C_2-C_{20} 烷氧羰基、芳基、 C_1-C_{20} 羧化物、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 烯氧基、 C_2-C_{20} 炔氧基及芳氧基所組成的族群中，每個Y及Y¹可視需要地，以 C_1-C_5 烷基、鹵素、 C_1-C_6 烷氧基取代，或以鹵素、 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 烷氧基取代的苯基而取代；以及

Z及Z¹各自獨立，係擇自氫、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炔基、 C_2-C_{20} 烷氧羰基、芳基、 C_1-C_{20} 羧化物、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 烯氧基、 C_2-C_{20} 炔氧基及芳氧基所組成的族群中，每個Z及Z¹可視需要地，以 C_1-C_5 烷基、鹵素、 C_1-C_6 烷氧基取代，或以鹵素、 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 烷氧基取代的苯基而取代。

13. 一種實行閉環置換 (RCM) 之方法，該方法包括將具有兩個末端的二烯與觸媒錯合物，在適合的條件下接觸一段足以製造一環烯的時間，其中該觸媒錯合物具有下式：

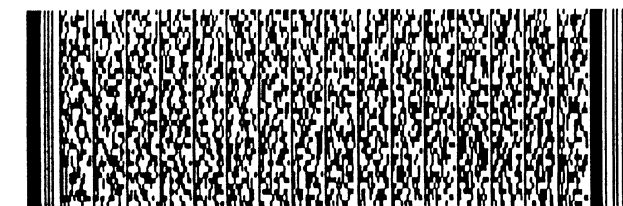


其中

C^1 及 C^2 是 sp 混成的碳，及 C^3 是 sp^2 混成的碳，其中 C^1 及 C^2 可視需要地一個或兩個不存在；

M 係擇自鐵及鈦所組成的族群中；

R 及 R¹ 各自獨立，係擇自氫、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、



六、申請專利範圍

C_2-C_{20} 炔基、 C_2-C_{20} 烷氧羰基、芳基、 C_1-C_{20} 羧化物、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 烯氧基、 C_2-C_{20} 炔氧基及芳氧基所組成的族群中，每個R及R¹可視需要地，以 C_1-C_5 烷基、鹵素、 C_1-C_6 烷氧基取代，或以鹵素、 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_5 烷氧基取代的苯基而取代；

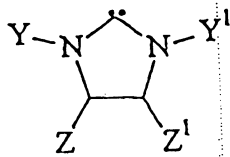
X 是一陰離子配位體；

L 是一親核性碳烯；

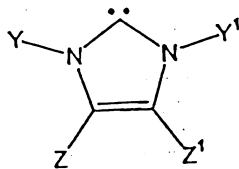
Ar 是一芳基取代基，藉由 η^6 鍵而鍵結至M；以及

A⁻ 是一無機陰離子或有機陰離子。

14. 如申請專利範圍第13項之方法，其中該親核性碳烯具有下式：

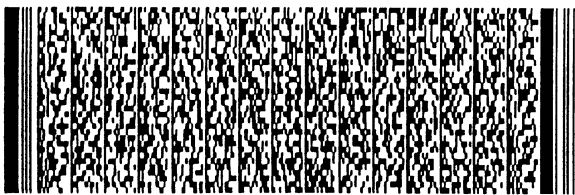


或



其中

Y 及 Y¹ 各自獨立，係擇自氫、 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_2-C_{20} 炔基、 C_2-C_{20} 烷氧羰基、芳基、 C_1-C_{20} 羧化物、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_2-C_{20} 烯氧基、 C_2-C_{20} 炔氧基及芳氧基所組成的族



六、申請專利範圍

群中，每個Y及Y¹可視需要地，以C₁-C₅烷基、鹵素、C₁-C₆烷氧基取代，或以鹵素、C₁-C₅烷基或C₁-C₅烷氧基取代的苯基而取代；以及

Z及Z¹各自獨立，係擇自氫、C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₂-C₂₀烷氧羰基、芳基、C₁-C₂₀羧化物、C₁-C₂₀烷氧基、C₂-C₂₀烯氧基、C₂-C₂₀炔氧基及芳氧基所組成的族群中，每個Z及Z¹可視需要地，以C₁-C₅烷基、鹵素、C₁-C₆烷氧基取代，或以鹵素、C₁-C₅烷基或C₁-C₅烷氧基取代的苯基而取代。

