(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101371992 B
(45)授权公告日 2012.10.10

(21)申请号 200810210126.6
(22)申请日 2008.08.21
(30)优先权数据
102007039526.6 2007.08.21 DE
(73)专利权人 朗盛德国有限责任公司
地址 德国莱沃库森
(72)发明人 维尔纳·奥布雷赫特
克斯廷·兰德费尔德 马丁·施奈德
奥斯卡·努肯
(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 章社杲 李丙林
(51)Int.Cl.
B01J 31/28(2006.01)
B01J 31/22(2006.01)
C08C 19/08(2006.01)
C08J 11/10(2006.01)
B01J 31/12(2006.01)

(56)对比文件
US 2003/0069374 A,2003.04.10, 实施例 .
CN 1511064 A,2004.07.07, 权利要求 1-52.

审查员 张晓默

权利要求书 11 页 说明书 44 页

(54)发明名称

催化剂体系及其在复分解反应中的应用

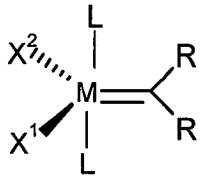
(57)摘要

本发明披露了用于复分解反应、特别是用于丁腈橡胶的复分解的新颖催化剂体系，该催化剂体系除了复分解催化剂之外还包含特定的盐添加剂。本发明还披露了催化剂体系在催化复分解反应、特别是在丁腈橡胶的复分解中的应用。

CN 101371992 B

1. 催化剂体系，包括一种复分解催化剂，以及氯化钙或氯化镁，所述复分解催化剂为选自以下催化剂中的任一种：

通式 (A) 的催化剂，



(A)

其中

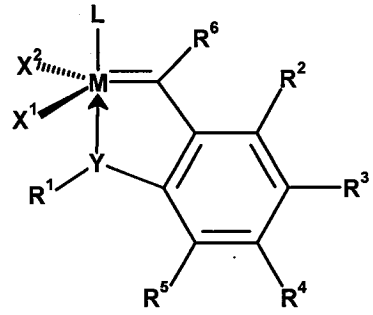
M 是锇或钌，

X^1 和 X^2 是相同或不同的，并且为两个配体，

符号 L 表示相同或不同的配体，

这些基团 R 是相同或不同的，并且各自为氢，一个烷基，环烷基，链烯基，炔基，芳基，羧酸酯，烷氧基，链烯氧基，炔氧基，芳氧基，烷氧羰基，烷基氨基，烷硫基，芳硫基，烷基磺酰基，或烷基亚磺酰基的基团，它们在每一情况下可选地被一种或多种烷基、卤素、烷氧基、芳基的基团取代，或作为一种替代方案，所述两个基团 R 与它们所键合的公共碳原子共同进行桥接，以形成一个环状基团，该环状基团实质上是脂肪族或芳香族的，可选地被取代并且可选地包含一个或多个杂原子；

通式 (B) 的催化剂，



(B)

其中

M 是钌或锇，

Y 是氧 (O)、硫 (S)、一个 $N-R^1$ 基团或一个 $P-R^1$ 基团，

X^1 和 X^2 是相同或不同的配体，

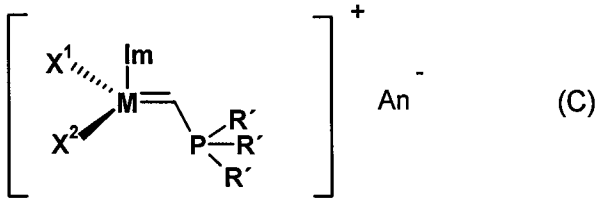
R^1 是烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基基团，它们在每种情况下可选地被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、芳基基团取代，

R^2、R^3、R^4 和 R^5 是相同或不同的，并且各自为一个有机或无机基团，

R^6 是氢或一个烷基、链烯基、炔基或芳基基团，以及

L 是具有与通式 (A) 中的配体 L 相同含义的一个配体；

通式 (C) 的催化剂，



(C)

其中

M 为钌或锇，

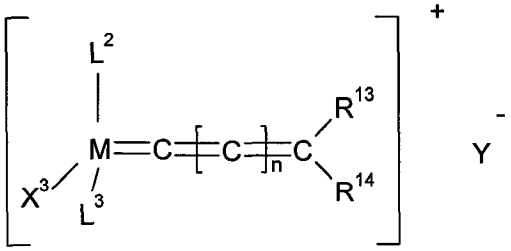
X^1 和 X^2 是相同或不同的，并且为阴离子配体，

R′ 是相同或不同的，并且为有机基团，

Im 为一个取代的或未取代的咪唑烷基团，以及

An 为一个阴离子；

通式 (D) 的催化剂，



(D)

其中

M 为钌或锇，

R^{13} 和 R^{14} 各自彼此独立地为氢、C_1-C_{20}- 烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{20}- 烷硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基，

X^3 为一个阴离子配体，

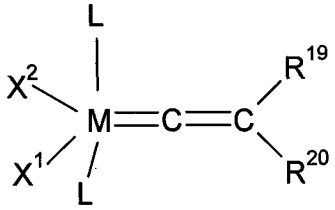
L^2 为不带电的一个 p- 键配体，该配体可选地是单环的或多环的，

L^3 是一个配体，该配体选自由膦类，亚磷酸酯类，次亚膦酸酯类，亚膦酸酯类，膦胺类，肿类，锑化氢类，醚类，胺类，酰胺类，亚胺类，亚砜类，硫醚类以及吡啶类组成的组，

Y^- 为一种非配位阴离子，以及

n 为 0、1、2、3、4 或 5；

通式 (F) 的催化剂，



(F)

其中

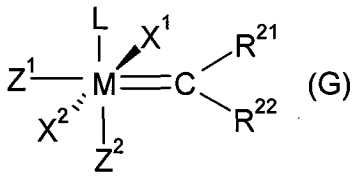
M 为钌或锇，

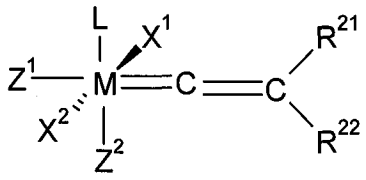
X^1 和 X^2 是相同或不同的，并且为阴离子配体，这些阴离子配体具有所述通式 (A) 中的 X^1 和 X^2 的所有含义，

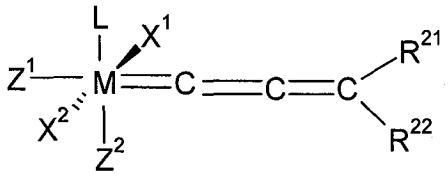
符号 L 表示相同或不同的配体，这些配体具有所述通式 (A) 和 (B) 中的 L 的所有含义，以及

R^{19} 和 R^{20} 是相同或不同的，并且各自为氢或取代的或未取代的烷基；

通式 (G)、(H) 或 (K) 的催化剂，


(G)


(H)


(K)

其中

M 为锇或钌，

X^1 和 X^2 是相同或不同的，并且为两个配体，

L 为一个配体，

Z^1 和 Z^2 是相同或不同的，并且为不带电的电子给体，

R^{21} 和 R^{22} 各自彼此独立地为氢、烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、羧酸酯、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、烷硫基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基，它们在每种情况可选被一种或多种选自烷基、卤素、烷氧基、芳基的基团所取代。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，在通式 (A) 或者通式 (G)、(H) 或 (K) 中，X^1 和 X^2 为阴离子配体。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，在通式 (A) 或者通式 (G)、(H) 或 (K) 中，L 为不带电的电子给体。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，在通式 (A) 中，基团 R 是相同或不同的，并且各自为 C_1-C_{30}- 烷基，C_3-C_{20}- 环烷基，C_2-C_{20}- 链烯基，C_2-C_{20}- 炔基，C_6-C_{24}- 芳基，C_1-C_{20}- 羧酸酯，C_1-C_{20}- 烷氧基，C_2-C_{20}- 链烯氧基，C_2-C_{20}- 炔氧基，C_6-C_{24}- 芳氧基，C_2-C_{20}- 烷氧羰基，C_1-C_{30}- 烷基氨基，C_1-C_{30}- 烷硫基，C_6-C_{24}- 芳硫基，C_1-C_{20}- 烷基磺酰基，或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基的基团。

5. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，在通式 (A) 中，基团 R 是相同或不同的，并且各自为氢，一个烷基，环烷基，链烯基，炔基，芳基，羧酸酯，烷氧基，链烯氧基，炔氧基，芳氧基，烷氧羰基，烷基氨基，烷硫基，芳硫基，烷基磺酰基，或烷基亚磺酰基的基团，它们在每一情况下可选地被一种或多种烷基、卤素、烷氧基、杂芳基的基团取代。

6. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，在通式 (B) 中，R^1 是烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基基团，它们在每种情况下可选地被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、杂芳基的基团取代。

7. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，在通式 (G)、(H) 或 (K) 中，R^{21} 和 R^{22} 各自彼此独立地为氢、烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、羧酸酯、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、烷硫基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基，它们在每种情况可选被一种或多种选自烷基、卤素、烷氧基、杂芳基的基团所取代。

8. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，在通式 (B) 中，R^2、R^3、R^4 和 R^5 是相同或不同的，并且各自为氢。

9. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，在通式 (D) 中，L^3 是一个配体，该配体选自由磺化的膦类，氟化的膦类，具有多达三个氨基烷基、铵基烷基、烷氧基烷基、烷氧基羰基烷基、烃基烷基、羟基烷基或酮烷基的基团的官能化的膦类，亚磷酸酯类，次亚膦酸酯类，亚膦酸酯类，膦胺类，肿类，锑化氢类，醚类，胺类，酰胺类，亚胺类，亚砜类，硫醚类以及吡啶类组成的组。

10. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，X^1 和 X^2 是相同的或不同的，并且各自为氢、卤素、拟卤素、直链或支链 C_1-C_{30}- 烷基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_3-C_{20}- 烷基二酮酯、C_6-C_{24}- 芳基二酮酯、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷基磺酸酯、C_6-C_{24}- 芳基磺酸酯、C_1-C_{20}- 烷基硫醇、C_6-C_{24}- 芳基硫醇、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基基团。

11. 根据权利要求 10 所述的催化剂体系，其中，X^1 和 X^2 是相同或不同的，并且各自为卤素，苯甲酸酯，C_1-C_5- 羧酸酯，C_1-C_5- 烷基，苯氧基，C_1-C_5- 烷氧基，C_1-C_5- 烷基硫醇，C_6-C_{24}- 芳基硫醇，C_6-C_{24}- 芳基或 C_1-C_5- 烷基磺酸酯。

12. 根据权利要求 11 所述的催化剂体系，其中，X^1 和 X^2 是相同或不同的，并且各自为氟、氯、溴或碘，苯甲酸酯，C_1-C_5- 羧酸酯，C_1-C_5- 烷基，苯氧基，C_1-C_5- 烷氧基，C_1-C_5- 烷基硫醇，C_6-C_{24}- 芳基硫醇，C_6-C_{24}- 芳基或 C_1-C_5- 烷基磺酸酯。

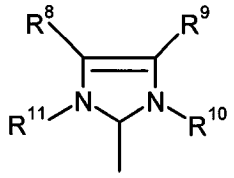
13. 根据权利要求 11 所述的催化剂体系，其中，X^1 和 X^2 是相同的，并且各自为卤素，CF_3COO，CH_3COO，CFH_2COO，$(CH_3)_3CO$，$(CF_3)_2(CH_3)CO$，$(CF_3)(CH_3)_2CO$，PhO（苯氧基），MeO（甲氧基），EtO（乙氧基）、p-CH_3-C_6H_4-SO_3，2，4，6- 三甲基苯基或 CF_3SO_3。

14. 根据权利要求 13 所述的催化剂体系，其中，X^1 和 X^2 是相同的，并且各自为氯，CF_3COO，CH_3COO，CFH_2COO，$(CH_3)_3CO$，$(CF_3)_2(CH_3)CO$，$(CF_3)(CH_3)_2CO$，PhO（苯氧基），MeO（甲氧基），EtO（乙氧基）、p-CH_3-C_6H_4-SO_3，2，4，6- 三甲基苯基或 CF_3SO_3。

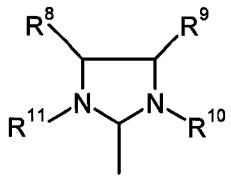
15. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，在通式 (A) 中，所述两个配体 L 各自彼此独立地为一个膦、磷酸酯、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、肿、锑化氢、醚、胺、酰胺、亚砜、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚或咪唑烷（“Im”）的配体。

16. 根据权利要求 15 所述的催化剂体系，其中，所述两个配体 L 各自彼此独立地为磺化的膦、磷酸酯、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、肿、锑化氢、醚、胺、酰胺、亚砜、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚或咪唑烷（“Im”）的配体。

17. 根据权利要求 16 所述的催化剂体系，其中，所述咪唑烷基团 (Im) 具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构



(IIa)

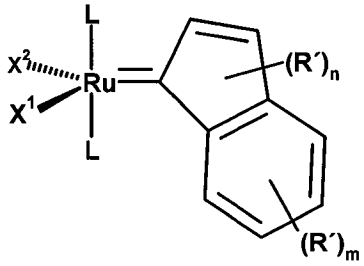


(IIb)

其中

R^8、R^9、R^{10}、R^{11} 是相同的或不同的，并且各自为氢、直链或支链 C_1-C_{30}- 烷基、C_3-C_{20}- 环烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{20}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{20}- 烷硫基、C_6-C_{20} 芳硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基、C_1-C_{20}- 烷基磺酸酯、C_6-C_{20} 芳基磺酸酯或 C_1-C_{20}- 芳基亚磺酰基，其中所有上述基团可选被取代。

18. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，使用了具有通式 (A1) 的催化剂，



(A1)

其中

X^1，X^2 和 L 具有与通式 (A) 中的 X^1，X^2 和 L 相同的含义，

n 为 0、1 或 2，

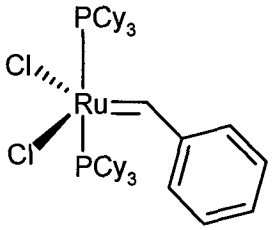
m 为 0、1、2、3 或 4，以及

这些基团 R′ 是相同的或不同的，并且为烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基的基团，这些基团在每种情况下可选被一种或多种烷基、卤素、烷氧基、芳基的基团取代。

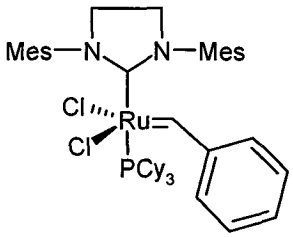
19. 根据权利要求 18 所述的催化剂体系，其中，在通式 (A1) 中，基团 R′ 是相同的或不同的，并且为烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基的基团，这些基团在每种情况下可选被一种或多种烷基、卤素、烷氧基、杂芳基的基团取代。

20. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，所述催化剂具有结构 (IV)、(V) 或 (VI)，其中 Cy 在每种情况下为环己基，

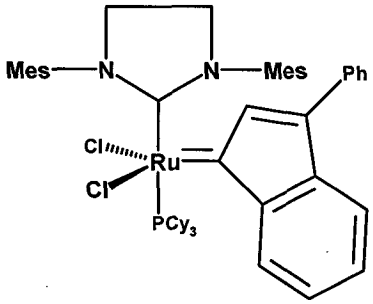
Mes 为 2,4,6- 三甲基苯基而 Ph 为苯基，



(IV)



(V)



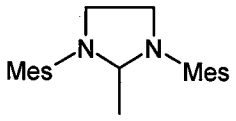
(VI)

。

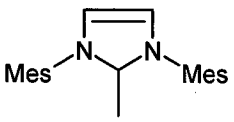
21. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，在通式 (B) 中，L 为一个 $P(R^7)_3$ 基团，其中基团 R^7 各自彼此独立地为 C_1-C_6- 烷基、C_3-C_8- 环烷基或芳基、或者是一个取代的或未取代的咪唑烷基团（“Im”）。

22. 根据权利要求 21 所述的催化剂体系，其中，所述咪唑烷基团具有在权利要求 17 中提及的通式 (IIa) 和 (IIb) 之一的结构。

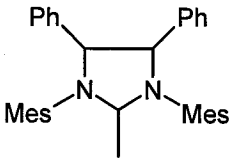
23. 根据权利要求 22 所述的催化剂体系，其中，所述咪唑烷基团具有以下结构 (IIIa) 至 (IIIf) 之一，其中 Mes 在每种情况下为 2,4,6- 三甲基苯基基团或者可替换地在每种情况下为一个 2,6- 二异丙基苯基基团，



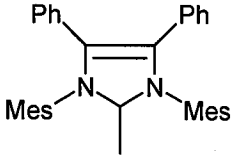
(IIIa)



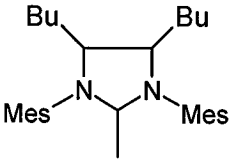
(IIIb)



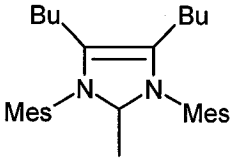
(IIIc)



(IIId)



(IIIe)

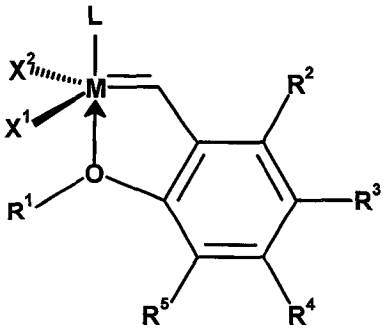


(IIIf)

。

24. 根据权利要求 1 或 21 所述的催化剂体系，其中，在所述通式 (B) 中的 X^1 和 X^2 具有权利要求 10-13 中任一项所述的 X^1 和 X^2 的含义。

25. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，使用了通式 (B1) 的催化剂，



(B 1)

其中

M、L、X^1、X^2、R^1、R^2、R^3、R^4 和 R^5 具有在权利要求 11 中对于所述通式 (B) 所提及的含义。

26. 根据权利要求 25 所述的催化剂体系，其中，使用了所述通式 (B1) 的催化剂，其中

M 为钌，

X^1 和 X^2 均为卤素，

R^1 为一个直链或支链 C_1-C_{12}- 烷基基团，

R^2、R^3、R^4、R^5 具有在权利要求 1 中对于通式 (B) 所提及的含义，以及

L 具有在权利要求 1 对于通式 (B) 所提及的含义。

27. 根据权利要求 26 所述的催化剂体系，其中，X^1 和 X^2 均为氯。

28. 根据权利要求 25 所述的催化剂体系，其中，使用了所述通式 (B1) 的催化剂，其中

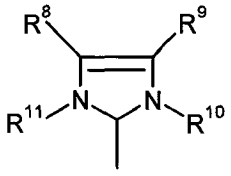
M 为钌，

X^1 和 X^2 均为氯，

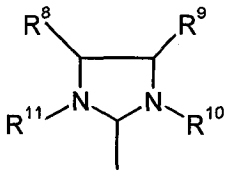
R^1 为一个异丙基基团，

R^2、R^3、R^4、R^5 均为氢，以及

L 为化学式 (IIa) 或 (IIb) 的一个取代的或未取代的咪唑烷基团，



(IIa)

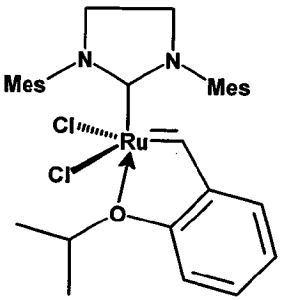


(IIb)

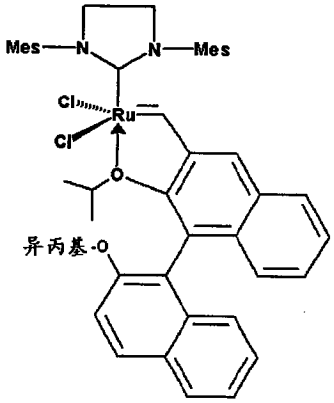
其中

R^8、R^9、R^{10}、R^{11} 是相同或不同的，并且各自为氢、直链或支链 C_1-C_{30}- 烷基、C_3-C_{20}- 环烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{20}- 烷硫基、C_6-C_{24} 芳硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基、C_1-C_{20}- 烷基磺酸酯、C_6-C_{24} 芳基磺酸酯或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基。

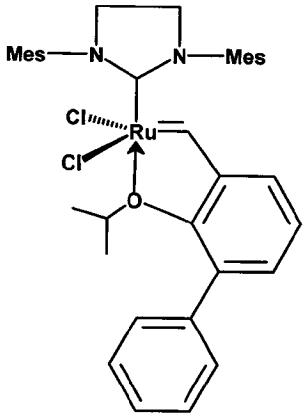
29. 根据权利要求 25 所述的催化剂体系，其中，使用具有以下结构 (VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII)、(XIV) 或 (XV) 的一种催化剂作为所述通用结构式 (B1) 的催化剂，其中 Mes 在每种情况下为 2,4,6- 三甲基苯基，



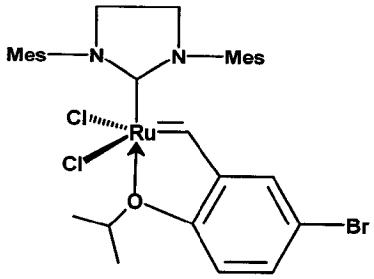
(VII)



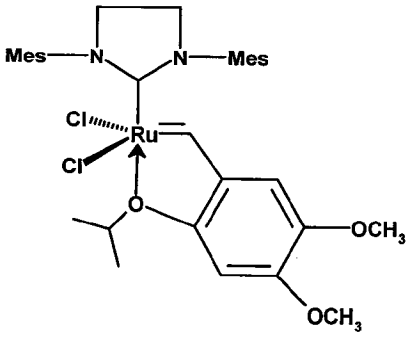
(VIII)



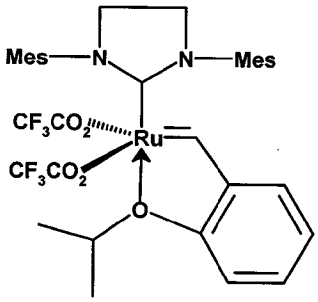
(IX)



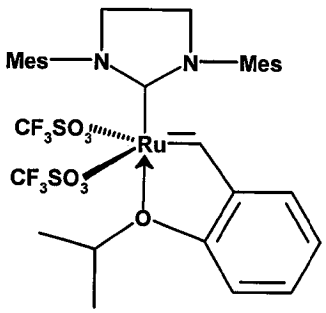
(X)



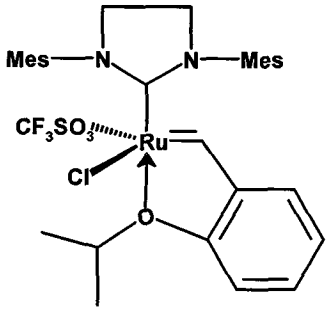
(XI)



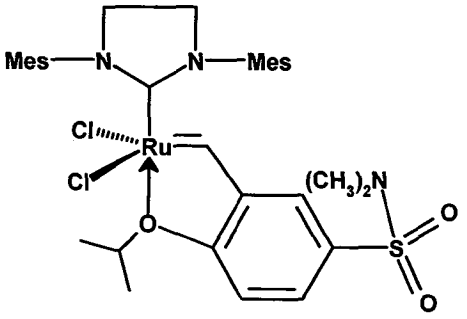
(XII)



(XIII)

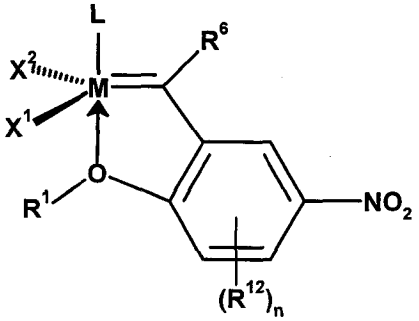


(XIV)



(XV)

30. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，使用了具有通式 (B2) 的一种催化剂，



(B2)

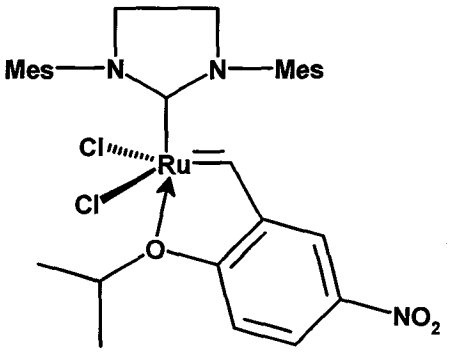
其中

M、L、X^1、X^2、R^1 和 R^6 具有在权利要求 1 中对于所述通式 (B) 所提及的含义，

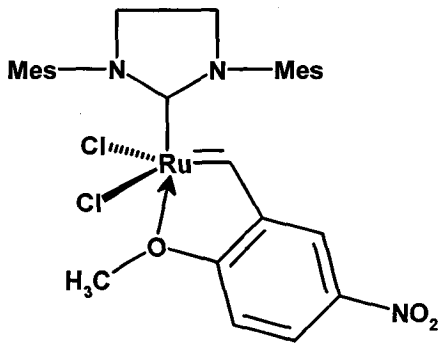
基团 R^{12} 是相同或不同的，并且具有在权利要求 1 中，除了氢之外，对于所述通式 (B) 中的所述基团 R^2、R^3、R^4 和 R^5 所提及的含义，以及

n 为 0、1、2 或 3。

31. 根据权利要求 30 所述的催化剂体系，其中，使用具有结构 (XVI) 或 (XVII) 的一种催化剂，其中 Mes 在每种情况下为 2,4,6- 三甲基苯基，

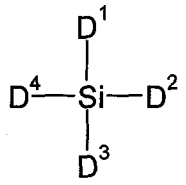


(XVI)



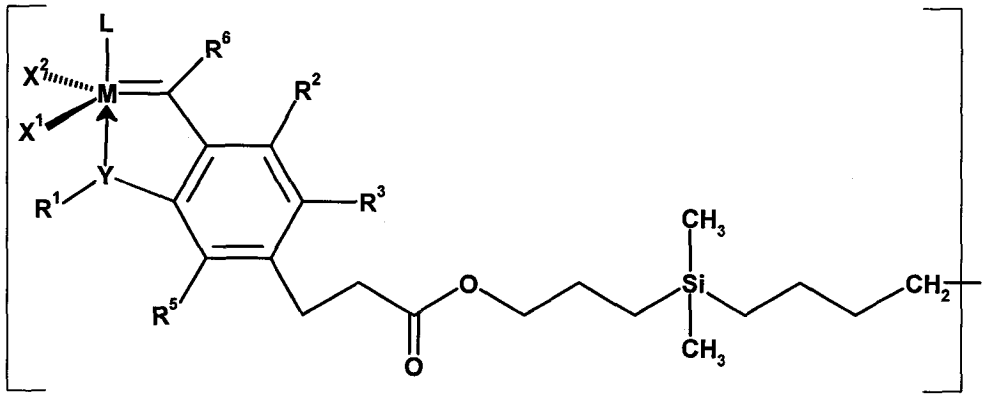
(XVII)

32. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，使用了具有通式 (B3) 的一种催化剂，



(B3)

其中，D^1、D^2、D^3 和 D^4 各自具有以下示出的通式 (XVIII) 的一种结构，该结构通过亚甲基基团与化学式 (B3) 中的硅键合，

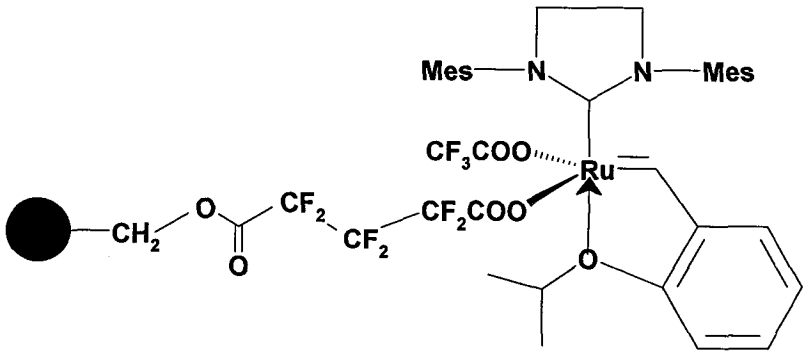


(XVIII)

其中

M、L、X^1、X^2、R^1、R^2、R^3、R^5 和 R^6 具有在权利要求 11 中对于通式 (B) 所提及的含义。

33. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，使用了具有通式 (B4) 的一种催化剂，



(B4)

其中符号

●

表示一个载体，所述载体为聚（苯乙烯 - 二乙烯基苯）共聚物。

34. 根据权利要求 1 所述的催化剂体系，其中，所述复分解催化剂和所述氯化钙或氯化镁以氯化钙或氯化镁：复分解催化剂为从 0.01 ： 1 至 10000 ： 1 的重量比使用。

35. 根据权利要求 34 所述的催化剂体系，其中，所述复分解催化剂和所述氯化钙或氯化镁以氯化钙或氯化镁：复分解催化剂为从 0.1 ： 1 至 1000 ： 1 的重量比使用。

36. 根据权利要求 34 所述的催化剂体系，其中，所述复分解催化剂和所述氯化钙或氯化镁以氯化钙或氯化镁：复分解催化剂为从 0.5 ： 1 至 500 ： 1 的重量比使用。

37. 根据权利要求 1-36 中任一项所述的催化剂体系在复分解反应中的应用。

38. 根据权利要求 37 所述的应用，所述应用是在闭环复分解、交叉复分解或开环复分解中的应用。

39. 根据权利要求 1-36 中任一项所述的催化剂体系在丁腈橡胶的复分解中的应用。

40. 根据权利要求 37-39 中任一项所述的应用，其中，所述氯化钙或氯化镁在一种分散剂中或没有分散剂的情况下加入到所述催化剂或所述催化剂的一种溶液中。

41. 根据权利要求 40 所述的应用，其中，基于所使用的丁腈橡胶，存在于所述催化剂体系中的所述催化剂的量为 1ppm 至 1000ppm 的贵金属。

42. 根据权利要求 41 所述的应用，其中，基于所使用的丁腈橡胶，存在于所述催化剂体系中的所述催化剂的量为 2ppm 至 500ppm 的贵金属。

43. 根据权利要求 41 所述的应用，其中，基于所使用的丁腈橡胶，存在于所述催化剂体系中的所述催化剂的量为 5ppm 至 250ppm 的贵金属。

44. 氯化镁或氯化钙作为根据权利要求 1 所述的催化剂体系的组分在复分解中的应用。

45. 用于减少丁腈橡胶的分子量的方法，其中，使用包含至少一个共轭二烯、至少一个 α，β- 不饱和腈以及可选的一种或多种其他可共聚单体的重复单元的共聚物或三元共聚物作为丁腈橡胶，并且使所述丁腈橡胶与根据权利要求 1 至 36 中任一项项所述的催化剂体系进行接触。

46. 根据权利要求 45 所述的方法，其中，使用包含至少一个共轭二烯、至少一个 α，β- 不饱和腈以及可选的一种或多种其他可共聚单体的重复单元的共聚物或三元共聚物作为丁腈橡胶，并且在一种共烯烃存在的情况下，使所述丁腈橡胶与根据权利要求 1 至 36 中任一项所述的催化剂体系进行接触。

47. 根据权利要求 46 所述的方法，其中，所述丁腈橡胶的分子量的减少之后是所述丁腈橡胶的氢化反应。

催化剂体系及其在复分解反应中的应用

技术领域

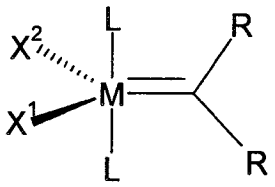
[0001] 本发明涉及催化剂体系以及其在催化复分解反应、特别是在丁腈橡胶的复分解中的应用。

背景技术

[0002] 复分解反应，例如，以闭环复分解 (RCM)、交叉复分解 (CM)、开环复分解 (ROM)、开环复分解聚合 (ROMP)、环状二烯复分解聚合 (ADMET)、自身复分解、烯类与炔类的反应（烯炔反应）、炔烃类聚合以及羰基类的烯烃化 (olefinization) 的形式广泛用于化学合成中 (WO-A-97/06185und Platinum Metals Rev.，2005，49(3)，123-137)。复分解反应，例如用于烯烃类的合成、用于降冰片烯衍生物的开环聚合、用于不饱和聚合物的解聚以及用于遥爪聚合物的合成。

[0003] 除其他之外，从 WO-A-96/04289 和 WO-A-97/06185 中复分解催化剂是已知的。它们具有以下基本结构：

[0004]



[0005] 其中 M 是锇或钌，基团 R 是具有较大结构变化的相同或不同的有机基团，X^1 和 X^2 是阴离子配体而配体 L 是不带电的电子给体（电子供体）。在文献中，在这种复分解催化剂的背景下，术语“阴离子配体”通常是指这样的配体，即当脱离于金属中心进行观察时，其对于闭合的电子壳是带负电荷的。

[0006] 最近，复分解反应对于丁腈橡胶的降解变得越来越重要。

[0007] 为了本发明的目的，丁腈橡胶（简称作“NBR”）是这样的丁腈橡胶：它是由至少一种 α，β- 不饱和腈、至少一种共轭二烯、以及，适当时，一种或多种另外的可共聚合单体形成的共聚物或三元共聚物。

[0008] 氢化丁腈橡胶，简称作“HNBR”，是通过丁腈橡胶的氢化而生产的。因此，HNBR 中的共聚二烯单元的 C = C 双键被全部或部分地氢化。共聚二烯单元的氢化程度通常在 50％至 100％的范围内。

[0009] 氢化丁腈橡胶是一种呈现非常好的耐热性、优异的耐臭氧和耐化学药品性以及优异的耐油性的特种橡胶。

[0010] HNBR 的上述物理和化学性能与非常好的机械性能、特别是较高的耐磨损性相结合。由于这个原因，已发现 HNBR 广泛用于各种用途。HNBR 用于，例如，汽车领域中的密封件、软管、运输带以及阻尼元件，还用于原油生产领域中的定子、油井密封件和阀密封件，以及用于航空工业、电子工业、机械制造和造船业中的多种部件。

[0011] 商业上可获得的 HNBR 等级 (grade) 通常具有在 55 至 120 范围内的门尼粘度（在

100℃下，ML 1+4)，这相当于在约 200000 至 700000 范围内的数均分子量 M_n（测定方法：相对于聚苯乙烯标准品的凝胶渗透色谱法(GPC)）。测得的给出了关于分子量分布宽度的信息的多分散性指数 PDI(PDI = M_w/M_n，其中 M_w 是重均分子量而 M_n 是数均分子量）经常为 3 以上。残余双键含量通常在 1％至 18％的范围内（通过红外光谱测定）。

[0012] 由于相对高的门尼粘度，HNBR 的加工性能受到严格的限制。对于许多应用而言，具有较低分子量以及由此较低的门尼粘度的 HNBR 等级将是期望的。这将显著地改善加工性能。

[0013] 过去已经进行了许多尝试，以通过降解来缩短 HNBR 的链长。例如，可以通过热力学处理（素炼），例如，在轧制机上或在螺杆装置中来实现分子量的降低 (EP-A-0419952)。然而，这种热力学降解具有以下缺点：诸如羟基、酮基、羧酸以及羧酸酯基团的官能团通过部分氧化而被引入分子中，以及此外，聚合物的微结构会显著改变。

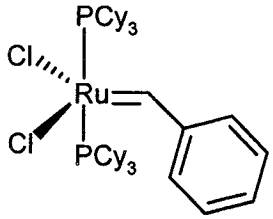
[0014] 很长时间以来，通过已建立的生产方法并不可能生产出具有对应于在低于 55 的范围内的门尼粘度（在 100℃下 ML 1+4) 的低摩尔质量或约 Mn ＜ 200000g/mol 的数均分子量的 HNBR，这是因为，首先，在 NBR 的氢化过程中会发生门尼粘度的逐步增加，其次，用于氢化的 NBR 的原料 (feedstock) 的摩尔质量不能随意减少，否则由于橡胶太粘，在可供使用的工厂中其不再可能进行综合加工 (work-up)。在建立的工业设备中可以容易地处理的 NBR 原料的最低门尼粘度为约 30 门尼单位 (ML 1+4，在 100℃下）。利用这种 NBR 原料获得的氢化丁腈橡胶的门尼粘度是在 55 门尼单位 (ML1+4，在 100℃下）的数量级。门尼粘度根据 ASTM 标准 D 1646 进行测定。

[0015] 在最近的现有技术中，这种问题是通过在加氢之前通过降解使丁腈橡胶的分子量降低至小于 30 门尼单位的门尼粘度（在 100℃下，ML 1+4) 或 Mn ＜ 70000g/mol 的数均分子量而解决的。分子量的降低是通过其中通常加入低分子量的 1-烯烃的复分解来实现的。丁腈橡胶的复分解描述在，例如 WO-A-02/100905、WO-A-02/100941 和 WO-A-03/002613 中。复分解反应有利地在与氢化反应相同的溶剂中进行，使得在完成降解反应以后并在其经受随后的氢化以前，降解的丁腈橡胶不必从溶剂中分离出来。使用对极性基团，尤其是对腈基团具有耐受性的复分解催化剂来催化复分解降解反应。

[0016] WO-A-02/100905 和 WO-A-02/100941 描述了一种方法，包括通过烯烃复分解来降解丁腈橡胶起始聚合物，并且随后氢化，以生成具有低门尼粘度的 HNBR。这里，在第一步骤中，丁腈橡胶在共烯烃和基于锇、钌、钼或钨的特定配位催化剂（络合催化剂）存在的情况下进行反应，并在第二步骤中进行氢化。以这种方式，可以获得具有在 30000 至 250000 范围内的重均分子量 (Mw)、在 3 至 50 范围内的门尼粘度（在 100℃下，ML 1+4) 以及小于 2.5 的多分散性指数 PDI 的氢化丁腈橡胶。

[0017] 丁腈橡胶的复分解，例如可以使用以下所示的催化剂二（三环己基膦）亚苄基二氯化钌来进行。

[0018]



[0019] 格鲁布斯 (Grubbs)(I) 催化剂

[0020] 作为复分解和氢化的结果，丁腈橡胶比迄今根据现有技术能够生产出的氢化丁腈橡胶具有更低的分子量和更窄的分子量分布。

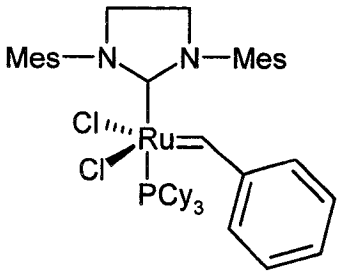
[0021] 然而，用于进行复分解的格鲁布斯 (I) 催化剂的量很大。在 WO-A-03/002613 的实验中，基于所用的丁腈橡胶，它们例如为 307ppm 和 61ppm 的 Ru。必需的反应时间也很长，并且降解后的分子量仍相对较高（参见 WO-A-03/002613 的实例 3，其中 Mw = 180000g/mol 而 Mn = 71000g/mol）。

[0022] US 2004/0127647A1 描述了基于具有双峰或多峰分子量分布的低分子量 HNBR 橡胶以及这些橡胶的固化橡胶的混合物。根据实例，使用 0.5phr 的格鲁布斯 (I) 催化剂来进行复分解。这相当于基于所用的丁腈橡胶的 614ppm 较大量的钌。

[0023] 此外，本领域技术人员称作“格鲁布斯 (II) 催化剂”的一组催化剂由 WO-A-00/71554 是已知的。

[0024] 如果这种类型的“格鲁布斯 (II) 催化剂”，例如，下面示出的催化剂 1,3- 二 (2,4,6- 三甲基苯基)-2- 咪唑叉 (imidazolidenylidene)(三环己基膦)(苯基亚甲基) 二氯化钌，用于 NBR 的复分解 (US-A-2004/0132891)，则即使在没有使用共烯烃的情况下也是成功的。

[0025]



[0026] 格鲁布斯 (II) 催化剂

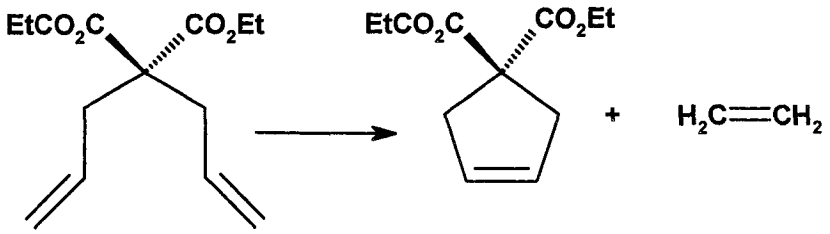
[0027] 在随后的氢化（它优选在相同的溶剂中进行）之后，氢化丁腈橡胶比使用格鲁布斯 (I) 型的催化剂时具有更低的分子量和更窄的分子量分布 (PDI)。在分子量和分子量分布方面，使用格鲁布斯 (II) 型催化剂的复分解降解比使用格鲁布斯 (I) 型催化剂时更有效地进行。然而，该有效的复分解降解所必需的钌的量仍相对较高。即使在使用格鲁布斯 (II) 催化剂进行复分解时，仍需要较长的反应时间。

[0028] 在所有上述用于丁腈橡胶的复分解降解的方法中，为了通过复分解来生产所期望的低分子量丁腈橡胶，必须使用相对大量的催化剂并且需要较长的反应时间。

[0029] 即使在其他类型的复分解反应中，所使用的催化剂的活性也具有至关紧要的重要性。

[0030] 在 J. Am. Chem. Soc. 1997,119,3887-3897 中，陈述了以下所示的二烯丙基丙二酸二乙酯的闭环复分解

[0031]



[0032] 通过加入 CuCl 和 $CuCl_2$ 可增加格鲁布斯 (I) 型催化剂的活性。活性的这种增加可由离解平衡的移动来解释，这种离解平衡的移动是由于离开其配位位置的膦配体 (phosphane ligand) 被铜离子占据 (scavenged) 以形成铜 - 膦配合物。

[0033] 然而，不能随意将上述闭环复分解中的由铜盐导致的这种活性增加应用于其他类型的复分解反应。发明人的研究已经表明，尽管铜盐的加入导致了丁腈橡胶复分解降解中的复分解反应的初始加速，但意料不到地，观察到复分解效率的显著变差。最终可获得的降解丁腈橡胶的分子量基本上比在相同催化剂存在的情况下但缺少铜盐的情况下进行复分解反应时要高。

[0034] 一篇至今未公开的德国专利申请描述了用于复分解的催化剂体系，其中除了实际的复分解催化剂之外，还使用了一种或多种盐。一种或多种盐与复分解催化剂的这种组合导致了催化剂活性的增加。在每种情况下，可以选自不同列表 (lists) 的多种含义对于这些盐的阴离子和阳离子是可能的。在该德国专利申请的多个实例中，发现溴化锂的使用对于橡胶（例如，丁腈橡胶）的复分解降解，并且对于二烯丙基丙二酸二乙酯的闭环复分解都是特别有利的。这里所使用的催化剂为格鲁布斯 (II) 催化剂、Hoveyda 催化剂、Buchmeiser-Nuyken 催化剂以及 Grela 催化剂。

[0035] 由于溴化物离子的腐蚀促进作用，所以溴化锂和溴化铯的使用在没有任何限制的情况下对于所有的复分解反应均是不可行的。在低分子量氢化丁腈橡胶的生产中，例如，另外的安全方面也发挥作用，因为在丁腈橡胶的复分解降解之后，氢化在超大气压下、在钢制反应器中进行。由于通过丁腈橡胶的残留水分含量将水引入到反应混合物中，因此当在溴化锂存在的情况下进行氢化时，有必要通过额外的测量保证钢制高压釜不会发生“点蚀”。由于这个原因，在特别低分子量的丁腈橡胶的生产中溴化物添加剂的使用不是经济上最佳的方法。

[0036] 此外，上述德国专利申请的实例还明显表明，氯化锂的活性增加效果弱于溴化锂。

[0037] 借助于盐的复分解催化剂活性的增加同样在 Inorganica Chimica Acta 359(2006)2910-2917 中进行了分析。研究了氯化锡、溴化锡、碘化锡、氯化铁 (II)、溴化铁 (II)、氯化铁 (III)、氯化铈 (III)*$7H_2O$、氯化镱 (III)、三氯化锑、二氯化镓和三氯化铝对 1- 辛烯自身复分解以形成 7- 十四烯和乙烯的影响。当使用格鲁布斯 (I) 催化剂时，对于添加氯化锡或溴化锡，观察到 7- 十四烯的转化率显著提高（表 1）。当不添加盐时，获得了 25.8％的转化率，当添加 $SnCl_2$*$2H_2O$ 时，转化率升至 68.5％，而当添加溴化锡时转化率升至 71.9％。添加碘化锡将转化率从 25.8％显著降低至 4.1％。然而，在与格鲁布斯 (II) 催化剂组合时，所有三种锡盐导致转化率从 76.3％（没有添加的参照实验）至 78.1％ ($SnCl_2$)、至 79.5％ ($SnBr_2$) 以及 77.6％ (SnI_2) 的仅微小提高。当使用“Phobcats”[$Ru(phobCy)_2Cl_2$(＝ChPh)] 时，通过添加 $SnCl_2$，将转化率从 87.9％降至 80.8％，通过添加 $SnBr_2$ 使其降至

81.6%，以及通过添加 SnI_2 使其降至 73.9%。当铁 (II) 盐与格鲁布斯 (I) 催化剂组合使用时，使用溴化铁 (II) 时转化率的增加比使用氯化铁 (II) 时的要高。可以注意到，不管使用的催化剂的类型，使用溴化物时的转化率总是高于使用相应的氯化物时的转化率。

[0038] 然而，在 Inorganica Chimica Acta 359(2006)2910-2917 中描述的溴化锡或溴化铁 (II) 的使用并不是用于制备丁腈橡胶的最佳解决方案 (solution)，因为如上所述这些溴化物的腐蚀性。

[0039] 在氢化丁腈橡胶的制备中，在氢化后通常通过蒸气蒸馏来去除溶剂。如果使用锡盐作为催化剂体系的一部分，则一定量的这些锡盐进入废水中，因此其必须被纯化，这将耗费资金。由于这个原因，在丁腈橡胶的制备中，使用锡盐来提高催化剂的活性在经济上是不可取的。

[0040] 铁盐的使用受到以下事实的限制，即铁盐降低了某些通常用于回收在氢化中使用的贵金属化合物的离子交换树脂的容量 (capacity)。这同样削弱了整个方法的经济性。

[0041] 此外，ChemBioChem 2003,4,1229-1231，描述了在存在钌 - 卡宾（碳烯）配合物 $Cl_2(PCy_3)_2Ru=CH$ 苯基并添加 LiCl 的情况下，通过降冰片烯寡肽 (norbornyl oligopeptides) 的开环复分解聚合 (ROMP) 来合成聚合物。添加 LiCl 是为了所声称的目的，即防止聚集并增加生长的聚合物链的溶解性（溶解度）。关于盐添加对催化剂的活性增加效果未见报道。

[0042] J.Org.Chem.2003,68,202-2023 也披露了进行寡肽取代的降冰片烯类的开环聚合反应，其中添加了 LiCl。这里也强调了 LiCl 作为用于肽在非极性有机溶剂中的溶解性增大添加剂的影响。由于这个原因，通过添加 LiCl 可实现聚合度 DP 的增大。

[0043] 在 J.Am.Chem.Soc.1997,119,3887-3897 中，陈述了用 LiBr 或 NaI 处理含 NHC 配体的复分解催化剂，例如格鲁布斯 (II) 催化剂，以用溴化物或碘化物取代格鲁布斯 (II) 催化剂的氯化物配体。

发明内容

[0044] 考虑到该现有技术，由于工程上的原因以及环境保护的原因，本发明的目的在于提供特别适合的催化剂体系，其可以普遍应用在各种类型的复分解反应中（基于多种复分解催化剂）导致活性的增加以及由此允许催化剂的量、并且因此特别是其中存在的贵金属的量减少。尤其对于丁腈橡胶的复分解降解，目的是找到这样的可能性，即，使所用的催化剂的活性能够在丁腈橡胶没有凝胶化的情况下被提高。

[0045] 已经出乎意料地发现，当复分解催化剂与碱土金属氯化物结合使用时，其活性可显著提高。已经发现这种催化剂体系优于先前由现有技术已知的或者在现有技术中描述的体系。尤其是在为了实现分子量的减少的丁腈橡胶的交叉复分解中，发现可以获得显著更窄的分子量分布和更低的分子量并且同时没有凝胶化发生。

[0046] 因此，本发明提供了一种包括复分解催化剂的催化剂体系，该复分解催化剂是基于周期表第 6 或第 8 过渡族的金属并具有至少一种以卡宾类（卡宾状，carbene-like）方式与金属键合的配体以及至少一种碱土金属氯化物的配位催化剂。

具体实施方式

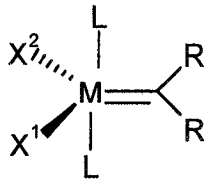
[0047] 对于本专利申请和发明来说，上面和下面所提及的基团、参数或解释的所有通用的或优选的定义可以以任何所期望的方式彼此组合，即，在各自的范围和优选的范围之间。

[0048] 用于本专利申请的目的与各种类型的复分解催化剂结合使用的术语“取代的”是指在指定的基团或原子上的氢原子已被在每种情况下指定的基团之一所取代，条件是不超过指定原子的化合价并且取代导致稳定的化合物

[0049] 根据本发明所使用的复分解催化剂是基于周期表中第6或第8过渡族的金属的配位催化剂。这些配位催化剂具有共同的结构特征，即他们具有至少一个以卡宾状方式与金属键合的配体。在优选的具体实施方式中，配位催化剂具有两个卡宾配体，即，两个以卡宾状方式与配合物的中心金属键合的配体。作为周期表中第6或第8过渡族的金属，优选钼、钨、锇和钌。

[0050] 根据本发明的适合的催化剂体系为，例如，包括具有通式(A)的催化剂的体系。

[0051]



(A)

[0052] 其中

[0053] M是锇或钌，

[0054] X^1 和 X^2 是相同或不同的并且为两个配体，优选阴离子配体，

[0055] 符号L表示相同或不同的配体，优选不带电的电子给体，

[0056] 基团R是相同或不同的，并且各自为氢，烷基，优选 C_1-C_{30}- 烷基，环烷基，优选 C_3-C_{20}- 环烷基，链烯基，优选 C_2-C_{20}- 链烯基，炔基，优选 C_2-C_{20}- 炔基，芳基，优选 C_6-C_{24}- 芳基，羧酸酯，优选 C_1-C_{20}- 羧酸酯，烷氧基，优选 C_1-C_{20}- 烷氧基，链烯氧基，优选 C_2-C_{20}- 链烯氧基，炔氧基，优选 C_2-C_{20}- 炔氧基，芳氧基，优选 C_6-C_{24}- 芳氧基，烷氧羰基，优选 C_2-C_{20}- 烷氧羰基，烷基氨基，优选 C_1-C_{30}- 烷基氨基，烷硫基（烷基硫代），优选 C_1-C_{30}- 烷硫基，芳硫基（芳基硫代），优选 C_6-C_{24}- 芳硫基，烷基磺酰基，优选 C_1-C_{20}- 烷基磺酰基，或烷基亚磺酰基(alkylsulphinyl)，优选 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基，其中在每种情况下，这些基团可以可选地被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代，或作为备选方案，两个基团R与它们所键合至的公共碳原子共同进行桥接，以形成一个环状基团，该环状基团实质上可以是脂肪族或芳香族的，可以被取代，并且可以包含一个或多个杂原子。

[0057] 除了通式(A)的催化剂以外，这些催化剂体系优选还包括氯化钙或氯化镁。

[0058] 在通式(A)的优选催化剂中，一个基团R是氢，而其他基团R为 C_1-C_{20}- 烷基、C_3-C_{10}- 环烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{30}- 烷基氨基、C_1-C_{30}- 烷硫基、C_6-C_{24}- 芳硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基，其中在每种情况中，这些基团可以被一种或多种烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代。

[0059] 在通式(A)的催化剂中，X^1 和 X^2 是相同或不同的并且是两个配体，优选阴离子配体。

[0060] X^1 和 X^2 可以是，例如，氢、卤素、拟卤素、直链或支链 C_1-C_{30}- 烷基、C_6-C_{24}- 芳基、

C_1-C_{20}- 烷氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_3-C_{20}- 烷基二酮酯、C_6-C_{24}- 芳基二酮酯、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷基磺酸酯、C_6-C_{24}- 芳基磺酸酯、C_1-C_{20}- 烷基硫醇、C_6-C_{24}- 芳基硫醇、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基基团。

[0061] 上述基团 X^1 和 X^2 还可以被一种或多种其他基团取代，例如被卤素（优选氟）、C_1-C_{10}- 烷基、C_1-C_{10}- 烷氧基或 C_6-C_{24}- 芳基取代，其中，这些基团也可再次被选自由卤素（优选氟）、C_1-C_5- 烷基、C_1-C_5- 烷氧基和苯基组成的组的一种或多种取代基取代。

[0062] 在优选的具体实施方式中，X^1 和 X^2 是相同或不同的，并且各自是卤素，特别是氟、氯、溴或碘，苯甲酸酯、C_1-C_5- 羧酸酯、C_1-C_5- 烷基、苯氧基、C_1-C_5- 烷氧基、C_1-C_5- 烷基硫醇、C_6-C_{24}- 芳基硫醇、C_6-C_{24}- 芳基或 C_1-C_5- 烷基磺酸酯。

[0063] 在特别优选的具体实施方式中，X^1 和 X^2 是相同的，并且各自为卤素，特别是氯、CF_3COO、CH_3COO、CFH_2COO、$(CH_3)_3CO$、$(CF_3)_2(CH_3)CO$、$(CF_3)(CH_3)_2CO$、PhO（苯氧基）、MeO（甲氧基）、EtO（乙氧基）、甲苯磺酸酯（p-CH_3-C_6H_4-SO_3）、甲磺酸酯（2,4,6- 三甲基苯基）或 CF_3SO_3（三氟甲烷磺酸酯）。

[0064] 在通式 (A) 中，符号 L 表示相同或不同的配体，并且优选是不带电的电子给体。

[0065] 例如，两个配体 L 可以彼此独立地是一种膦、磺化的膦、磷酸酯、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、胂、锑化氢、醚、胺、酰胺、亚砜、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚或咪唑烷（“Im”）的配体。

[0066] 优选两个配体 L 彼此独立地为一个 C_6-C_{24}- 芳基膦、C_1-C_{10}- 烷基膦或 C_3-C_{20}- 环烷基膦的配体，一个磺化的 C_6-C_{24}- 芳基膦或磺化的 C_1-C_{10}- 烷基膦的配体，一个 C_6-C_{24}- 芳基次亚膦酸酯或 C_1-C_{10}- 烷基次亚膦酸酯的配体，一个 C_6-C_{24}- 芳基亚膦酸酯或 C_1-C_{10}- 烷基亚膦酸酯的配体，一个 C_6-C_{24}- 芳基亚磷酸酯或 C_1-C_{10}- 烷基亚磷酸酯的配体，一个 C_6-C_{24}- 芳基胂或 C_1-C_{10}- 烷基胂的配体，一个 C_6-C_{24}- 芳基胺或 C_1-C_{10}- 烷基胺的配体，一个吡啶配体，一个 C_6-C_{24}- 芳基亚砜或 C_1-C_{10}- 烷基亚砜的配体，一个 C_6-C_{24}- 芳基醚或 C_1-C_{10}- 烷基醚的配体或一个 C_6-C_{24}- 芳基酰胺或 C_1-C_{10}- 烷基酰胺的配体，其中的每一种可以被苯基取代，而苯基又可以进而被卤素 -、C_1-C_5- 烷基或 C_1-C_5- 烷氧基基团取代。

[0067] 术语“膦”包括，例如，PPh_3、$P(p\text{-Tol})_3$、$P(n\text{-Tol})_3$、$PPh(CH_3)_2$、$P(CF_3)_3$、$P(p\text{-}FC_6H_4)_3$、$P(p\text{-}CF_3C_6H_4)_3$、$P(C_6H_4\text{-}SO_3Na)_3$、$P(CH_2C_6H_4\text{-}SO_3Na)_3$、P（异丙基）$_3$、$P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$、P（环戊基）$_3$、P（环己基）$_3$、P（新戊基）$_3$ 和 P（新苯基）$_3$。

[0068] 术语“次亚膦酸酯”包括，例如，三苯基次亚膦酸酯、三环己基次亚膦酸酯、三异丙基次亚膦酸酯以及甲基二苯基次亚膦酸酯。

[0069] 术语“亚磷酸酯”包括，例如，三苯基亚磷酸酯、三环己基亚磷酸酯、三叔丁基亚磷酸酯、三异丙基亚磷酸酯和甲基二苯基亚磷酸酯。

[0070] 术语“锑化氢”包括，例如，三苯基锑化氢、三环己基锑化氢和三甲基锑化氢。

[0071] 术语“磺酸酯”包括，例如，三氟甲烷磺酸酯、甲苯磺酸酯和甲磺酸酯 (mesylate)。

[0072] 术语“亚砜”包括，例如，$CH_3S(=O)CH_3$ 和 $(C_6H_5)_2SO$。

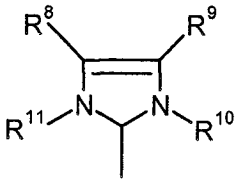
[0073] 术语“硫醚”包括，例如，CH_3SCH_3、$C_6H_5SCH_3$、$CH_3OCH_2CH_2SCH_3$ 和四氢噻吩。

[0074] 对于本申请来说，术语“吡啶”用作例如在 WO-A-03/011455 中由 Grubbs 提及的所有含氮配体的总称。实例有：吡啶、甲基吡啶（α-、β-、以及 γ- 甲基吡啶）、二甲基吡啶 (2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 以及 3,5- 二甲基吡啶）、三甲基吡啶 (2,4,6- 三甲基吡啶）、三氟甲基吡啶、苯基吡啶、4-（二甲基氨基）吡啶、氯吡啶类、溴吡啶类、硝基吡啶类、喹啉、

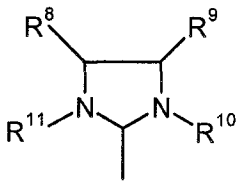
嘧啶、吡咯、咪唑以及苯基咪唑。

[0075] 如果一个或两个配体 L 是咪唑烷基团 (Im)，则它通常具有对应于通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构，

[0076]



(IIa)



(IIb)

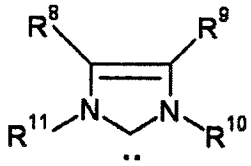
[0077] 其中

[0078] R^8、R^9、R^{10}、R^{11} 是相同或不同的，并且各自为氢、直链或支链 C_1-C_{30}- 烷基、C_3-C_{20}- 环烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{20}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{20}- 烷硫基、C_6-C_{20} 芳硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基、C_1-C_{20}- 烷基磺酸酯、C_6-C_{20} 芳基磺酸酯或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基。

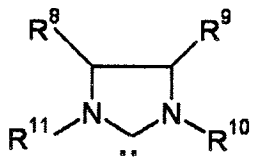
[0079] 如果合适，基团 R^8、R^9、R^{10}、R^{11} 中的一种或多种可彼此独立地被一种或多种取代基，优选直链或支链 C_1-C_{10}- 烷基、C_3-C_8- 环烷基、C_1-C_{10}- 烷氧基或 C_6-C_{24}- 芳基取代，其中，这些上述取代基又可以进而被一种或多种基团，优选选自由卤素（特别是氯或溴）、C_1-C_5- 烷基、C_1-C_5- 烷氧基和苯基组成的组的基团取代。

[0080] 仅为了清楚的目的，应该补充说明，在本专利申请中在通式 (IIa) 和 (IIb) 中示出的咪唑烷基团的结构等同于结构 (IIa') 和 (IIb')，其也经常在关于这种咪唑烷基团 (Im) 的文献中查到并且强调了咪唑烷基团的卡宾特性。这类似地施用于下面描述的相关的优选结构 (IIIa)-(IIIf)。

[0081]



(IIa')



(IIb')

[0082] 在通式 (A) 的催化剂的优选实施方式中，R_8 和 R_9 彼此独立地为氢、C_6-C_{24}- 芳基，特别优选苯基、直链或支链 C_1-C_{10}- 烷基，特别优选丙基或丁基，或与碳原子（与其进行键合的碳原子）一起形成环烷基或芳基基团，其中，所有上述基团又可以被一种或多种另外的选自由直链或支链 C_1-C_{10}- 烷基、C_1-C_{10}- 烷氧基、C_6-C_{24}- 芳基组成的组的基团，以及选自由羟基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素组成的组的官能团取代。

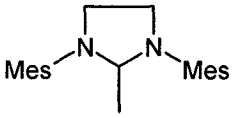
[0083] 在通式 (A) 的催化剂的优选实施方式中，基团 R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的，并且各自为直链或支链 C_1-C_{10}- 烷基，特别优选异丙基或新戊基、C_3-C_{10}- 环烷基，优选金刚烷基、C_6-C_{24}- 芳基，特别优选苯基、C_1-C_{10}- 烷基磺酸酯，特别优选甲烷磺酸酯、C_6-C_{10}- 芳基磺酸酯，特别优选对甲苯磺酸酯。

[0084] 作为 R^{10} 和 R^{11} 含义的上述基团可以被一种或多种另外的选自由直链或支链 C_1-C_5- 烷基，特别是甲基、C_1-C_5- 烷氧基、芳基组成的组的基团，以及选自由羟基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素组成的组的官能团取代。

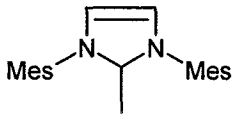
[0085] 特别地，基团 R^{10} 和 R^{11} 可以是相同或不同的，并且各自为异丙基、新戊基、金刚烷基、2,4,6- 三甲苯基或 2,6- 二异丙基苯基。

[0086] 特别优选的咪唑烷基团 (Im) 具有以下结构 (IIIa) 至 (IIIf)，其中，Mes 在每种情况下为 2,4,6- 三甲基苯基，或可替换地，在所有情况下为 2,6- 二异丙基苯基。

[0087]

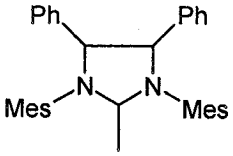


(IIIa)

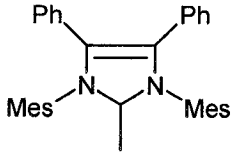


(IIIb)

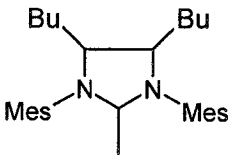
[0088]



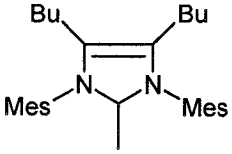
(IIIc)



(IIId)



(IIIe)



(IIIf)

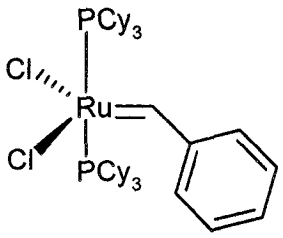
[0089] 例如由 WO-A-96/04289 和 WO-A-97/06185，可基本已知化学式 (A) 的催化剂的各种代表例。

[0090] 作为优选 Im 基团的一个替代方案，通式 (A) 中的一个或两个配体 L 还优选是相同或不同的三烷基膦配体，其中，烷基基团中的至少一个为仲烷基基团或环烷基基团，优选异丙基、异丁基、仲丁基、新戊基、环戊基或环己基。

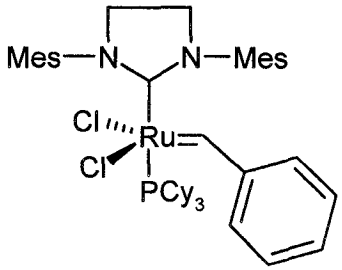
[0091] 特别优选通式 (A) 中的一个或两个配体 L 是三烷基膦配体，其中，烷基基团中的至少一个为仲烷基基团或环烷基基团，优选异丙基、异丁基、仲丁基、新戊基、环戊基或环己基。

[0092] 特别优选包括以下两种催化剂之一的催化剂体系，它们属于通式 (A) 并具有结构 (IV)(格鲁布斯 (I) 催化剂) 和 (V)(格鲁布斯 (II) 催化剂)，其中 Cy 是环己基。

[0093]



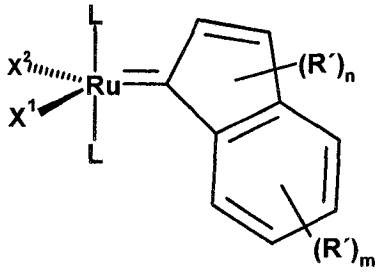
(IV)



(V)

[0094] 在另一种具体实施方式中，使用了通式 (A1) 的催化剂，

[0095]



(A1)

[0096] 其中

[0097] X^1，X^2 和 L 可以具有与通式 (A) 中的 X^1，X^2 和 L 相同的通用的、优选的以及特别优选的含义，

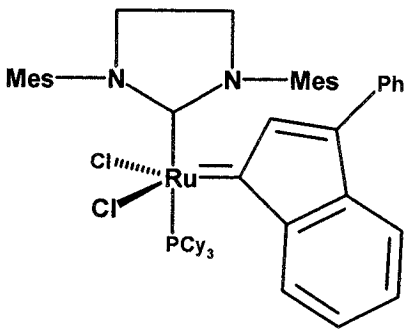
[0098] n 为 0、1 或 2，

[0099] m 为 0、1、2、3 或 4，以及

[0100] 基团 R′ 是相同或不同的，并且为烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基基团，它们在每种情况下可以被一种或多种烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代。

[0101] 作为属于通式 (A1) 的优选催化剂，可以使用例如以下化学式 (VI) 的催化剂，其中，Mes 在每种情况下为 2,4,6- 三甲基苯基，并且 Ph 为苯基。

[0102]



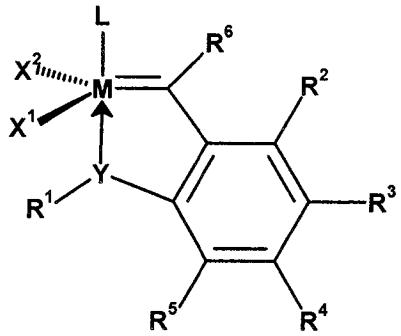
(VI)

[0103] 这种在文献中还被称作“Nolan 催化剂”的催化剂例如由 WO-A-2004/112951 是已知的。

[0104] 除了化学式 (IV)、(V) 或 (VI) 的催化剂之外，根据本发明的特别优选的催化剂体系还特别包括氯化钙或氯化镁。

[0105] 根据本发明的另外适合的催化剂体系还为包括通式 (B) 的催化剂的体系，

[0106]



(B)

[0107] 其中

[0108] M 是钌或锇，

[0109] X^1 和 X^2 是相同或不同的配体，优选阴离子配体，

[0110] Y 是氧 (O)、硫 (S)、N-R^1 基团或 P-R^1 基团，其中 R^1 是如下定义，

[0111] R^1 是烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基基团，它们在每种情况下可以可选地被一种或多种烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代，

[0112] R^2、R^3、R^4 和 R^5 是相同或不同的，并且各自为氢或一个有机或无机基团，

[0113] R^6 是氢或烷基、链烯基、炔基或芳基基团，以及

[0114] L 是具有与在化学式 (A) 中相同含义的配体。

[0115] 除了通式 (B) 的催化剂之外，这些催化剂体系优选还包括氯化钙或氯化镁。

[0116] 通式 (B) 的催化剂原则上是已知的。这类化合物的代表是由 Hoveyda 等人在 US 2002/0107138A1 中和 Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4592 中描述的催化剂，以及由 Grela 在 WO-A-2004/035596, Eur. J. Org. Chem 2003, 963-966 和 Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4038、以及在 J. Org. Chem. 2004, 69, 6894-96 和 Chem. Eur. J 2004, 10, 777-784 中描述的催化剂。该催化剂是商业上可获得的，或者可以如引用文献中的描述而进行制备。

[0117] 在通式 (B) 的催化剂中，L 是通常具有电子给体功能的配体，并且可具有与通式 (A) 中 L 相同的通用的、优选的以及特别优选的含义。

[0118] 此外，在通式 (B) 中的 L 优选为一个 $P(R^7)_3$ 基团，其中这些基团 R^7 各自独立地为 C_1-C_6- 烷基、C_3-C_8- 环烷基或芳基、或者是取代的或未取代的咪唑烷基团 (“Im”)。

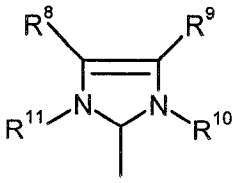
[0119] C_1-C_6- 烷基为，例如，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1- 甲基丁基、2- 甲基丁基、3- 甲基丁基、新戊基、1- 乙基丙基 (ethylpropyl) 和正己基。

[0120] C_3-C_8- 环烷基包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。

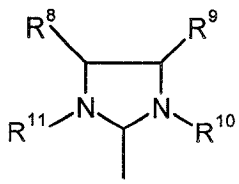
[0121] 芳基是具有 6 至 24 个骨架碳原子的芳香族基团。作为优选的具有 6 至 10 个骨架碳原子的单环、双环或三环碳环型芳香族基团，可提及例如苯基、二苯基、萘基、菲基或蒽基。

[0122] 咪唑烷基团 (Im) 通常具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构。

[0123]



(IIa)



(IIb)

[0124] 其中

[0125] R^8、R^9、R^{10}、R^{11} 是相同或不同的并且各自为氢、直链或支链 C_1-C_{30}- 烷基、C_3-C_{20}- 环烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{20}- 烷硫基、C_6-C_{20} 芳硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基、C_1-C_{20}- 烷基磺酸酯、C_6-C_{20} 芳基磺酸酯或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基。

[0126] 如果合适的话，基团 R^8、R^9、R^{10}、R^{11} 中的一种或多种可彼此独立地被一种或多种取代基，优选直链或支链 C_1-C_{10}- 烷基、C_3-C_8- 环烷基、C_1-C_{10}- 烷氧基或 C_6-C_{24}- 芳基取代，其中，这些上述取代基可以进而被一种或多种基团，优选选自由卤素（特别是氯或溴）、C_1-C_5- 烷基、C_1-C_5- 烷氧基和苯基组成的组的基团取代。

[0127] 在根据本发明的催化剂体系的优选具体实施方式中，使用了通式 (B) 的催化剂，其中，R^8 和 R^9 各自独立地为氢、C_6-C_{24}- 芳基，特别优选苯基、直链或支链 C_1-C_{10}- 烷基，特别优选丙基或丁基，或与碳原子（与其进行键合的碳原子）一起形成环烷基或芳基基团，其中，所有上述基团可以进而被一种或多种另外的选自由直链或支链 C_1-C_{10}- 烷基、C_1-C_{10}- 烷氧基、C_6-C_{24}- 芳基组成的组的基团，以及选自由羟基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素组成的组的官能团取代。

[0128] 在根据本发明的催化剂体系的其他优选实施方式中，使用了通式 (B) 的催化剂，其中，基团 R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的并且各自为直链或支链 C_1-C_{10}- 烷基，特别优选异丙基或新戊基、C_3-C_{10}- 环烷基，优选金刚烷基、C_6-C_{24}- 芳基，特别优选苯基、C_1-C_{10}- 烷基磺酸酯，特别优选甲烷磺酸酯、或 C_6-C_{10}- 芳基磺酸酯，特别优选对甲苯磺酸酯。

[0129] 作为 R^{10} 和 R^{11} 含义的上述基团可以被一种或多种另外的选自由直链或支链 C_1-C_5- 烷基，特别是甲基、C_1-C_5- 烷氧基、芳基组成的组的基团，以及选自由羟基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素组成的组的官能团取代。

[0130] 特别地，基团 R^{10} 和 R^{11} 可以相同或不同的并且各自为异丙基、新戊基、金刚烷基或 2,4,6 三甲苯基。

[0131] 特别优选的咪唑烷基团 (Im) 具有上面提及的结构 (IIIa-IIIf)，其中，Mes 在每种情况下为 2,4,6- 三甲基苯基。

[0132] 在通式 (B) 的催化剂中，X^1 和 X^2 是相同或不同的并且可以各自为，例如，氢、卤素、拟卤素、直链或支链 C_1-C_{30}- 烷基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_3-C_{20}- 烷基二酮酯、C_6-C_{24}- 芳基二酮酯、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷基磺酸酯、C_6-C_{24}- 芳基磺酸酯、C_1-C_{20}- 烷基硫醇、C_6-C_{24}- 芳基硫醇、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基。

[0133] 上述基团 X^1 和 X^2 还可以被一种或多种另外的基团取代，例如被卤素（优选氟）、C_1-C_{10}- 烷基、C_1-C_{10}- 烷氧基或 C_6-C_{24}- 芳基取代，其中，后者基团可以进而选自由卤素（优选

氟）、C_1-C_5- 烷基、C_1-C_5- 烷氧基和苯基组成的组的一种或多种取代基取代。

[0134] 在一个优选的实施方式中，X^1 和 X^2 是相同或不同的，并且各自为卤素，特别是氟、氯、溴或碘，苯甲酸酯、C_1-C_5- 羧酸酯、C_1-C_5- 烷基、苯氧基、C_1-C_5- 烷氧基、C_1-C_5- 烷基硫醇、C_6-C_{24}- 芳基硫醇、C_6-C_{24}- 芳基或 C_1-C_5- 烷基磺酸酯。

[0135] 在一个特别优选的实施方式中，X^1 和 X^2 是相同的，并且各自为卤素，特别是氯、CF_3COO、CH_3COO、CFH_2COO、$(CH_3)_3CO$、$(CF_3)_2(CH_3)CO$、$(CF_3)(CH_3)_2CO$、PhO（苯氧基）、MeO（甲氧基）、EtO（乙氧基）、甲苯磺酸酯 (p-CH_3-C_6H_4-SO_3)、甲磺酸酯 (2,4,6- 三甲基苯基）或 CF_3SO_3（三氟甲烷磺酸酯）。

[0136] 在通式 (B) 中，基团 R^1 为烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基基团，其在每种情况下可以可选地被一种或多种烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代。

[0137] 基团 R^1 通常为 C_1-C_{30}- 烷基、C_3-C_{20}- 环烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{20}- 烷基氨基、C_1-C_{20}- 烷硫基、C_6-C_{24}- 芳硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基基团，它们在每种情况下可以可选地被一种或多种烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代。

[0138] R^1 优选为 C_3-C_{20}- 环烷基基团、C_6-C_{24}- 芳基基团或直链或支链 C_1-C_{30}- 烷基基团，其中如果合适，后者能够被一个或多个双键或三键或者一个或多个杂原子（优选氧或氮）所阻断 (interrupt)。R^1 特别优选为直链或支链 C_1-C_{12}- 烷基基团。

[0139] C_3-C_{20}- 环烷基基团包括，例如，环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基以及环辛基。

[0140] C_1-C_{12}- 烷基基团可以为，例如，甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1- 甲基丁基、2- 甲基丁基、3- 甲基丁基、新戊基、1- 乙基丙基 (ethylpropyl)、正己基、正庚基、正辛基、正癸基或正十二烷基。特别地，R^1 是甲基或异丙基。

[0141] C_6-C_{24}- 芳基基团是具有 6 至 24 个骨架碳原子的芳香族基团。作为优选的具有 6 至 10 个骨架碳原子的单环、双环或三环碳环型芳香族基团，可以提及例如，苯基、二苯基、萘基、菲基或蒽基。

[0142] 在通式 (B) 中，基团 R^2、R^3、R^4 和 R^5 是相同或不同的，并且可以各自为氢或有机或无机基团。

[0143] 在合适的具体实施方式中，R^2、R^3、R^4 和 R^5 是相同或不同的，并且各自为氢、卤素、硝基、CF_3、烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基，它们在每种情况下可以可选地被一种或多种烷基、烷氧基、卤素、芳基或杂芳基基团取代。

[0144] R^2、R^3、R^4、R^5 通常是相同或不同的，并且各自为氢、卤素（优选氯或溴）、硝基、CF_3、C_1-C_{30}- 烷基、C_3-C_{20}- 环烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{20}- 烷基氨基、C_1-C_{20}- 烷硫基、C_6-C_{24}- 芳硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基，其在每种情况下可以可选地被一种或多种 C_1-C_{30}- 烷基、C_1-C_{20}- 烷氧基、卤素、C_6-C_{24}- 芳基或杂芳基基团取代。

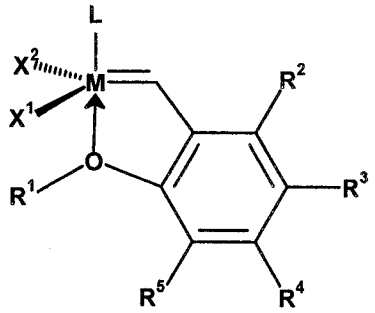
[0145] 在一个特别有用的实施方式中，R^2、R^3、R^4、R^5 是相同或不同的，并且各自为硝基、直链或支链 C_1-C_{30}- 烷基、C_5-C_{20}- 环烷基、直链或支链 C_1-C_{20}- 烷氧基或 C_6-C_{24}- 芳基基团，优选苯基或萘基。C_1-C_{30}- 烷基基团和 C_1-C_{20}- 烷氧基基团可以可选地被一个或多个双键或三键或者一个或多个杂原子（优选氧或氮）所阻断（interrupt）。

[0146] 此外，基团 R^2、R^3、R^4 或 R^5 中的两个或多个还可通过脂肪族或芳香族结构进行桥接。例如，R^3 和 R^4 与化学式 (B) 的苯环中的碳原子（它们进行键合的碳原子）一起可形成稠合的苯环，这样整体上形成一个萘环结构。

[0147] 在通式 (B) 中，基团 R^6 为氢或一个烷基、链烯基、炔基或芳基的基团。R^6 优选为氢、一个 C_1-C_{30}- 烷基基团、C_2-C_{20}- 链烯基基团、C_2-C_{20}- 炔基基团或 C_6-C_{24}- 芳基的基团。R^6 特别优选为氢。

[0148] 另外适合的催化剂体系为包括通式 (B1) 的催化剂的体系。

[0149]



(B 1)

[0150] 其中

[0151] M、L、X^1、X^2、R^1、R^2、R^3、R^4 和 R^5 可具有针对通式 (B) 所提及的通用的、优选的以及特别优选的含义。

[0152] 除了通式 (B1) 的催化剂之外，这些催化剂体系优选还包括氯化钙或氯化镁。

[0153] 通式 (B1) 的催化剂，由例如 US 2002/0107138A1(Hoveyda et al.) 原则上已知，并且可通过其中所指出的制备方法而获得。

[0154] 特别优选包括通式 (B 1) 的催化剂的催化剂体系，其中

[0155] M 为钌，

[0156] X^1 和 X^2 均为卤素，特别是均为氯，

[0157] R^1 为直链或支链 C_1-C_{12}- 烷基基团，

[0158] R^2、R^3、R^4、R^5 具有对于通式 (B) 所提及的通用的和优选的含义，以及

[0159] L 具有对于通式 (B) 所提及的通用的和优选的含义。

[0160] 特别优选的催化剂体系包括通式 (B1) 的催化剂，其中

[0161] M 为钌，

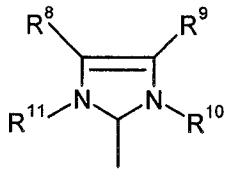
[0162] X^1 和 X^2 均为氯，

[0163] R^1 为异丙基基团，

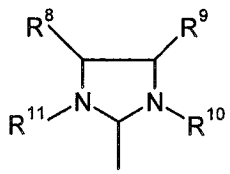
[0164] R^2、R^3、R^4、R^5 均为氢，以及

[0165] L 为化学式 (IIa) 或 (IIb) 的取代的或未取代的咪唑烷基团，

[0166]



(IIa)



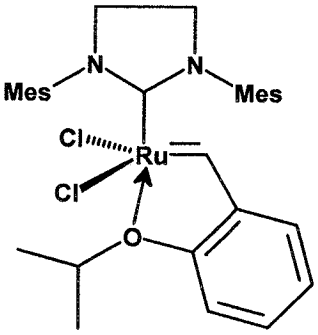
(IIb)

[0167] 其中

[0168] R^8、R^9、R^{10}、R^{11} 是相同或不同的，并且各自为氢、直链或支链 C_1-C_{30}- 烷基、C_3-C_{20}- 环烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{20}- 烷硫基、C_6-C_{24} 芳硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基、C_1-C_{20}- 烷基磺酸酯、C_6-C_{24} 芳基磺酸酯或 C_1-C_{20}- 芳基亚磺酰基，其中上述基团在每种情况下可以被一种或多种取代基，优选直链或支链 C_1-C_{10}- 烷基、C_3-C_8- 环烷基、C_1-C_{10}- 烷氧基或 C_6-C_{24}- 芳基取代，而这些上述取代基又可以被一种或多种基团，优选选自由卤素（特别是氯或溴）、C_1-C_5- 烷基、C_1-C_5- 烷氧基和苯基组成的组的基团取代。

[0169] 非常特别优选的催化剂体系包括氯化钙或氯化镁以及属于通用结构式 (B1) 并具有化学式 (VII) 的催化剂，其中，Mes 在每种情况下为 2,4,6- 三甲基苯基。

[0170]

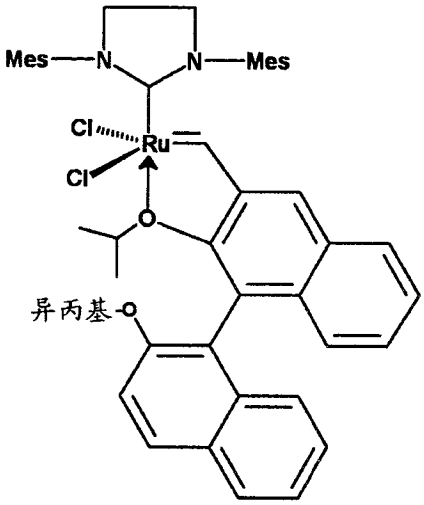


(VII)

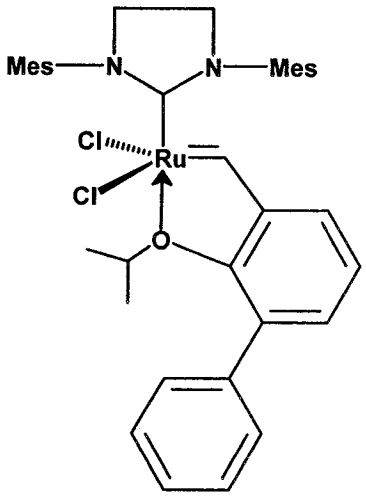
[0171] 这种催化剂 (VII) 在文献中还称作“Hoveyda 催化剂”。

[0172] 另外的合适的催化剂体系是那些包括氯化钙或氯化镁以及属于通用结构式 (B1) 并具有以下的化学式 (VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII)、(XIV) 和 (XV) 之一的催化剂的催化剂体系，其中，Mes 在每种情况下为 2,4,6- 三甲基苯基。

[0173]

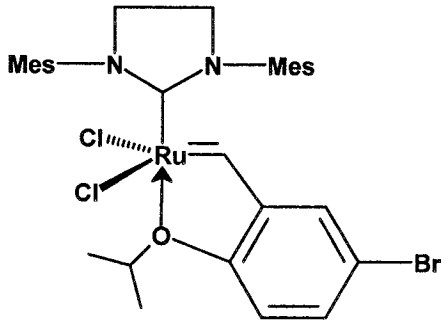


(VIII)

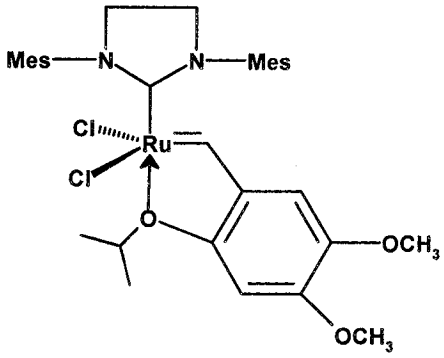


(IX)

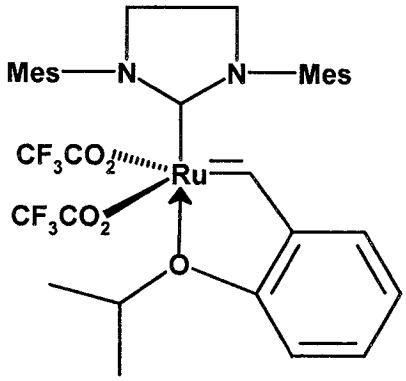
[0174]



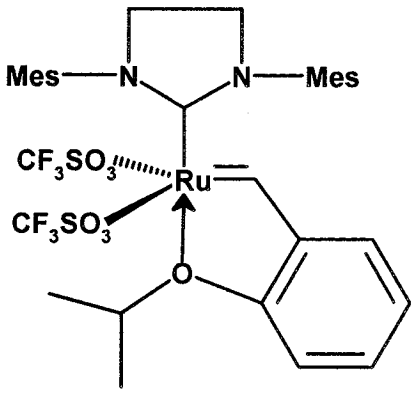
(X)



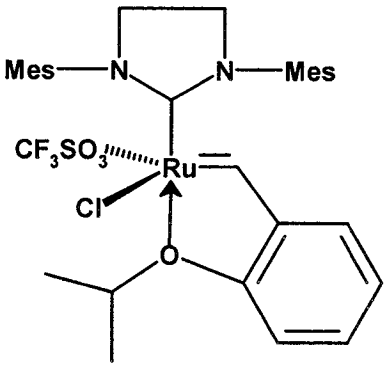
(XI)



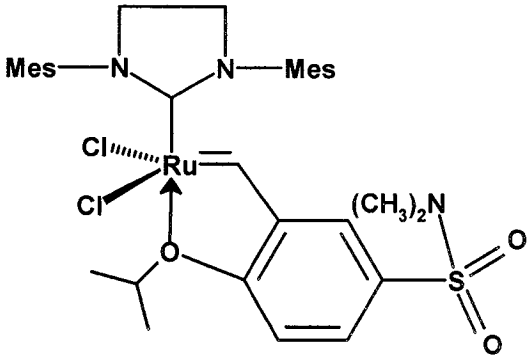
(XII)



(XIII)



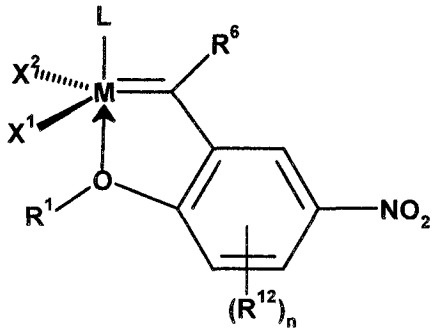
(XIV)



(XV)

[0175] 根据本发明的另一种催化剂体系包括通式 (B2) 的催化剂，

[0176]



(B2)

[0177] 其中

[0178] M、L、X^1、X^2、R^1 和 R^6 具有对于通式 (B) 所提及的通用的和优选的含义，

[0179] 基团 R^{12} 是相同或不同的，并且具有对于通式 (B) 中的基团 R^2、R^3、R^4 和 R^5 所提及的通用的和优选的含义（氢除外），以及

[0180] n 为 0、1、2 或 3。

[0181] 除了通式 (B2) 的催化剂之外，这些催化剂体系优选还包括氯化钙或氯化镁。

[0182] 通式 (B2) 的催化剂，例如，由 WO-A-2004/035596(Grela) 基本上是已知的，并且可通过其中所指出的制备方法而获得。

[0183] 特别优选包括通式 (B2) 的催化剂的催化剂体系，其中

[0184] M 为钌，

[0185] X^1 和 X^2 均为卤素，特别是均为氯，

[0186] R^1 为直链或支链 C_1-C_{12}- 烷基基团，

[0187] R^{12} 具有对于通式 (B2) 所提及的含义，

[0188] n 为 0、1、2 或 3，

[0189] R^6 为氢，以及

[0190] L 具有对于通式 (B) 所提及的含义。

[0191] 非常特别优选的催化剂体系包括通式 (B2) 的催化剂，其中

[0192] M 为钌，

[0193] X^1 和 X^2 均为氯，

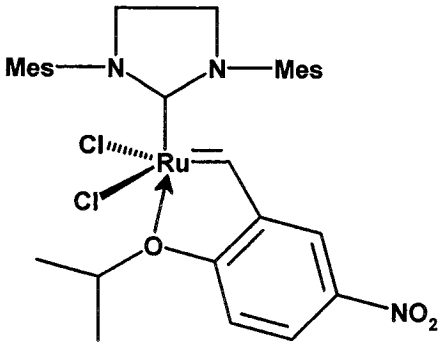
[0194] R^1 为异丙基基团，

[0195] n 为 0，以及

[0196] L 为化学式 (IIa) 或 (IIb) 的取代的或未取代的咪唑烷基团，其中，R^8、R^9、R^{10}、R^{11} 是相同或不同的，并且具有对于通式 (B1) 的尤其特别优选的催化剂所提及的含义。

[0197] 一个特别有用的催化剂体系包括氯化钙和氯化镁以及属于通式 (B2) 并具有结构 (XVI) 的催化剂。

[0198]

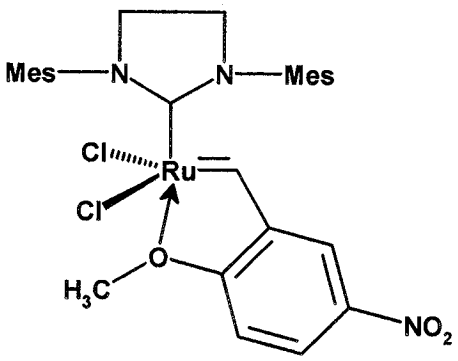


(XVI)

[0199] 催化剂 (XVI) 在文献中还称作“Grela 催化剂”。

[0200] 另一个合适的催化剂体系包括氯化钙或氯化镁以及属于通式 (B2) 并具有结构 (XVII) 的催化剂,其中,Mes 在每种情况下为 2,4,6- 三甲基苯基。

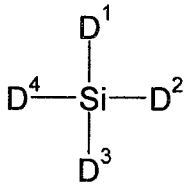
[0201]



(XVII)

[0202] 一种替代实施方式提供的催化剂体系包括具有树枝状结构的通式 (B3) 的催化剂,

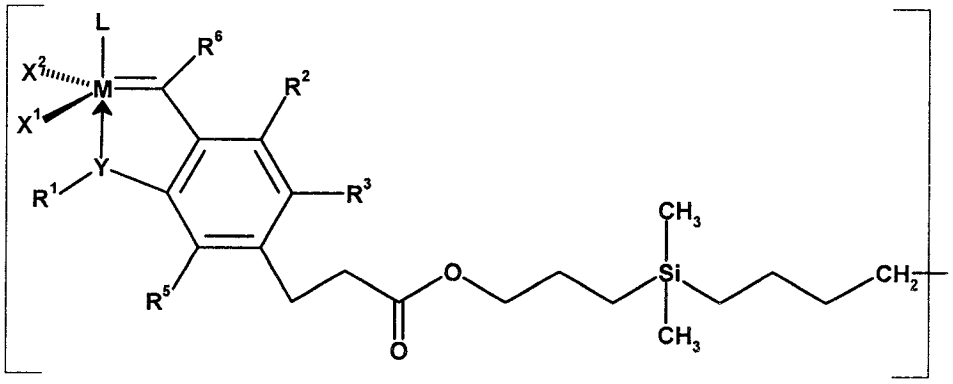
[0203]



(B3)

[0204] 其中,D^1、D^2、D^3 和 D^4 各自具有以下示出的通式 (XVIII) 的结构,它通过右边示出的亚甲基基团与化学式 (B3) 中的硅键合,

[0205]



(XVIII)

[0206] 其中

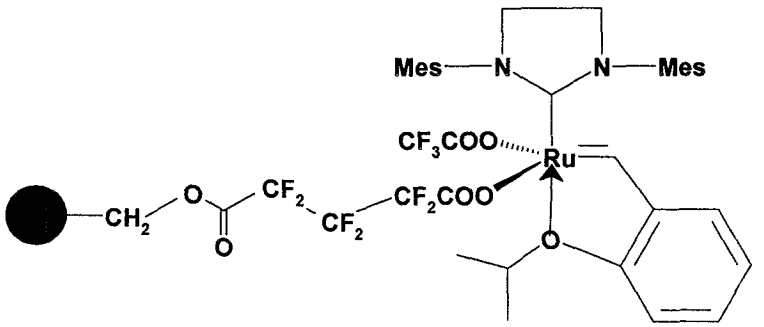
[0207] M、L、X^1、X^2、R^1、R^2、R^3、R^5 和 R^6 可以具有对于通式 (B) 所提及的通用的和优选的含义。

[0208] 除了通式 (B3) 的催化剂以外，这些催化剂体系优选还包括氯化钙或氯化镁。

[0209] 通式 (B3) 的催化剂由 US 2002/0107138A1 已知并且可以如其中所述进行制备。

[0210] 另一种可替换的具体实施方式提供了一种包括氯化钙或氯化镁以及化学式 (B4) 的催化剂的催化剂体系，

[0211]



(B4)

[0212] 其中符号

[0213] ●

[0214] 表示一个载体 (support)。

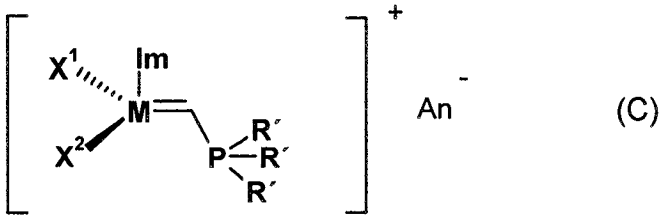
[0215] 载体优选为聚 (苯乙烯 - 二乙烯基苯) 共聚物 (PS-DVB)。

[0216] 通式 (B4) 的催化剂由 Chem. Eur. J. 200410，777-784 原则上已知，并且可以通过其中所描述的制备方法而获得。

[0217] 所有上述 (B) 型催化剂可以本身用于 NBR 复分解的反应混合物或者可应用于并固定在固体载体上。合适的固相或载体是这样的材料：首先，其对复分解的反应混合物是惰性的，并且其次，不会不利地影响催化剂的活性。为了固定催化剂，可以使用例如金属、玻璃、聚合物、陶瓷、有机聚合物球 (sphere) 或无机溶胶 - 凝胶、炭黑、硅酸盐、硅酸盐、碳酸钙和硫酸钡。

[0218] 另外的具体实施方式提供了包括通式 (C) 的催化剂的催化剂体系，

[0219]



(C)

[0220] 其中

[0221] M 为钌或锇，

[0222] X^1 和 X^2 是相同或不同的，并且为阴离子配体，

[0223] 基团 R′ 是相同或不同的，并且为有机基团，

[0224] Im 为取代的或未取代的咪唑烷基团，以及

[0225] An 为阴离子。

[0226] 除了通式 (C) 的催化剂之外，这些催化剂体系优选还包括氯化钙或氯化镁。

[0227] 通式 (C) 的催化剂基本上是已知的（参见，例如，Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6161-6165）。

[0228] 通式 (C) 中的 X^1 和 X^2 可以具有与化学式 (A) 和 (B) 中相同的通用的、优选的以及特别优选的含义。

[0229] 咪唑烷基团 (Im) 通常具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构（其已经在上文中就化学式 (A) 和 (B) 的催化剂类型而提及），并且可以具有其中作为优选而提及的所有结构，特别是那些化学式 (IIIa)-(IIIf) 的结构。

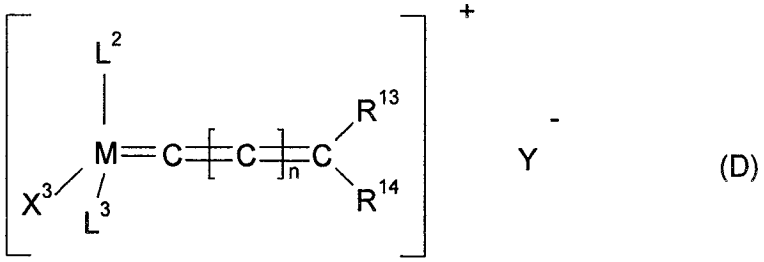
[0230] 通式 (C) 中的基团 R′ 是相同或不同的，并且各自为直链或支链 C_1-C_{30}- 烷基、C_5-C_{30}- 环烷基或芳基基团，其中，C_1-C_{30}- 烷基基团可以被一个或多个双键或三键或一个或多个杂原子（优选氧或氮）所阻断 (interrupt)。

[0231] 芳基是具有 6 至 24 个骨架碳原子的芳香族基团。作为优选的具有 6 至 10 个骨架碳原子的单环、双环或三环碳环型芳香族基团，可提及例如苯基、二苯基、萘基、菲基或蒽基。

[0232] 优选通式 (C) 中的基团 R′ 是相同的，且均为苯基、环己基、环戊基、异丙基、邻甲苯基、邻二甲苯基或 2,4,6 三甲基苯基。

[0233] 另外可替换的具体实施方式提供了一种包括通式 (D) 的催化剂的催化剂体系

[0234]



(D)

[0235] 其中

[0236] M 为钌或锇，

[0237] R^{13} 和 R^{14} 各自独立地为氢、C_1-C_{20}- 烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{20}- 烷硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基，

[0238] X^3 为阴离子配体，

[0239] L^2 为不带电的 p- 键配体，它可以是单环的或多环的，

[0240] L^3 为选自由膦、磺化的膦类、氟化的膦类、官能化的膦类（其具有多达三个氨基烷基、铵基烷基、烷氧基烷基、烷氧基羰基烷基、烃基烷基、羟基烷基或酮烷基）、亚磷酸酯类、次亚膦酸酯类、亚膦酸酯类、膦胺类、肿类、锑化氢类、醚类、胺类、酰胺类、亚胺类、亚砜类、硫醚类以及吡啶类组成的组的配体，

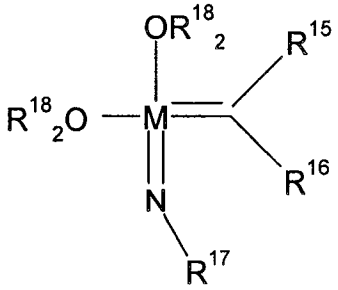
[0241] Y^- 为非配位阴离子，以及

[0242] n 为 0、1、2、3、4 或 5。

[0243] 除了通式 (D) 的催化剂之外，这些催化剂体系优选还包括氯化钙或氯化镁。

[0244] 另外的具体实施方式提供了一种包括通式 (E) 的催化剂的催化剂体系，

[0245]



(E)

[0246] 其中

[0247] M^2 为钼或钨，

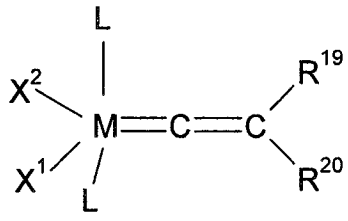
[0248] R^{15} 和 R^{16} 是相同或不同的，并且各自为氢、C_1-C_{20}- 烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{20}- 烷硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基或 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基，

[0249] R^{17} 和 R^{18} 是相同或不同的，并且各自为取代的或卤素取代的 C_1-C_{20}- 烷基、C_6-C_{24}- 芳基、C_6-C_{30}- 芳烷基基团或它们的含硅类似物。

[0250] 除了通式 (E) 的催化剂之外，这些催化剂体系优选还包括氯化钙或氯化镁。

[0251] 另外可替换的具体实施方式提供了一种包括通式 (F) 的催化剂的催化剂体系，

[0252]



(F)

[0253] 其中

[0254] M 为钌或锇，

[0255] X^1 和 X^2 是相同或不同的，并且可以具有在通式 (A) 和 (B) 中提及的 X^1 和 X^2 的所有含义的阴离子配体，

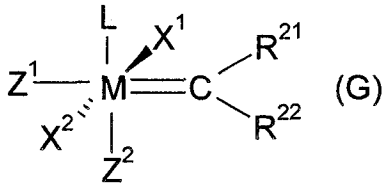
[0256] 符号 L 表示相同或不同的配体，它们可以具有通式 (A) 和 (B) 中提及的所有的通用的和优选的含义，

[0257] R^{19} 和 R^{20} 是相同或不同的，并且各自为氢或取代的或未取代的烷基。

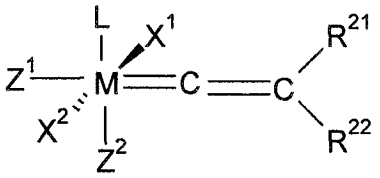
[0258] 除了通式 (F) 的催化剂之外，这些催化剂体系优选还包括氯化钙或氯化镁。

[0259] 另外可替换的具体实施方式提供了一种根据本发明的、包括通式 (G)、(H) 或 (K) 的催化剂的催化剂体系，

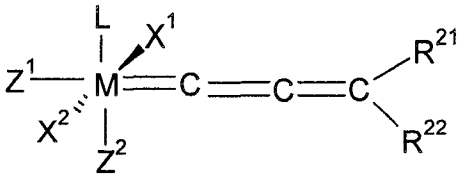
[0260]



(G)



(H)



(K)

[0261] 其中

[0262] M 为锇或钌，

[0263] X^1 和 X^2 是相同或不同的并且是两个配体，优选为阴离子配体，

[0264] L 为配体，优选不带电的电子给体，

[0265] Z^1 和 Z^2 是相同或不同的，并且是不带电的电子给体，

[0266] R^{12} 和 R^{22} 各自独立地为氢、烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、羧酸酯、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷基氨基、烷硫基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基，它们在每种情况被一种或多种选自烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基的基团取代。

[0267] 通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂，例如由 WO 2003/011455A1、WO 2003/087167A2、Organometallics 2001，20，5314 和 Angew. Chem. Int. Ed. 2002，41，4038 基本上是已知的。该催化剂是商业上可获得的，或可以通过上述参考文献中指出的制备方法进行合成。

[0268] Z^1 和 Z^2

[0269] 在根据本发明可使用的催化剂体系中，使用通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂，其中 Z^1 和 Z^2 是相同的或不同的并且为不带电的电子给体。这些配体通常为弱配位。这些配体是典型地可选取代的杂环基团。它们可以是具有 1 至 4 个，优选 1 至 3 个，以及特别优选 1 或 2 个杂原子的五元或六元单环基团，或由 2、3、4 或 5 个这种类型的五元或六元单环基团构成的双环或多环结构，其中所有上述基团在每种情况下可以可选地被一种或多种烷基，优选 C_1-C_{10}- 烷基，环烷基，优选 C_3-C_8- 环烷基，烷氧基，优选 C_1-C_{10}- 烷氧基，卤素，优选氯或溴，芳基，优选 C_6-C_{24}- 芳基，或杂芳基，优选 C_5-C_{23}- 杂芳基取代，这些基团又可以各自被一个或多个基团，优选选自由卤素（特别是氯或溴）、C_1-C_5- 烷基、C_1-C_5- 烷氧基和苯基组成的组的基团取代。

[0270] Z^1 和 Z^2 的实例包括含氮杂环，诸如吡啶类、哒嗪类、二吡啶类、嘧啶类、吡嗪类、吡唑烷类、吡咯烷类、哌嗪类、吲唑类、喹啉类、噁唑类、吖啶类、二咪唑类、吡啶甲基亚胺类、咪唑烷类和吡咯类。

[0271] Z^1 和 Z^2 还可相互桥接，以形成环状结构。在这种情况下，Z^1 和 Z^2 形成单个二齿配位体 (bidentate ligand)。

[0272] L

[0273] 在通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂中，L 可具有与在通式 (A) 和 (B) 中的 L 相同的通用的、优选的以及特别优选的含义。

[0274] R^{21} 和 R^{22}

[0275] 在通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂中，R^{21} 和 R^{22} 是相同的或不同的，并且各自为烷基、优选 C_1-C_{30}- 烷基、特别优选 C_1-C_{20}- 烷基，环烷基，优选 C_3-C_{20}- 环烷基，特别优选 C_3-C_8- 环烷基，链烯基，优选 C_2-C_{20}- 链烯基，特别优选 C_2-C_{16}- 链烯基，炔基，优选 C_2-C_{20}- 炔基，特别优选 C_2-C_{16}- 炔基，芳基，优选 C_6-C_{24}- 芳基，羧酸酯，优选 C_1-C_{20}- 羧酸酯，烷氧基，优选 C_1-C_{20}- 烷氧基，链烯氧基，优选 C_2-C_{20}- 链烯氧基，炔氧基，优选 C_2-C_{20}- 炔氧基，芳氧基，优选 C_6-C_{24}- 芳氧基，烷氧羰基，优选 C_2-C_{20}- 烷氧羰基，烷基氨基，优选 C_1-C_{30}- 烷基氨基，烷硫基，优选 C_1-C_{30}- 烷硫基，芳硫基，优选 C_6-C_{24}- 芳硫基，烷基磺酰基，优选 C_1-C_{20}- 烷基磺酰基、或烷基亚磺酰基，优选 C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基，其中上述取代基可以被一种或多种烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代。

[0276] X^1 和 X^2

[0277] 在通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂中，X^1 和 X^2 是相同的或不同的，并且可以具有如上对于通式 (A) 中的 X^1 和 X^2 指出的相同的通用的、优选的以及特别优选的含义。

[0278] 优选使用通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂，其中

[0279] M 为钌，

[0280] X^1 和 X^2 均为卤素，特别是氯，

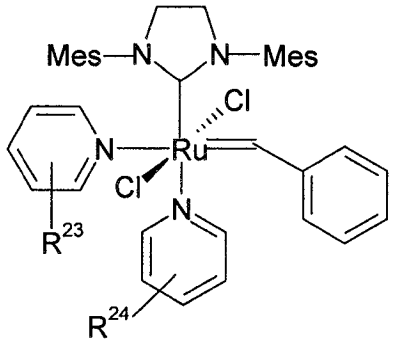
[0281] R^1 和 R^2 是相同的或不同的，并且为具有 1 至 4 个，优选 1 至 3 个以及特别优选 1 或 2 个杂原子的五元或六元单环基团，或由 2、3、4 或 5 个这种类型的五元或六元单环基团构成的双环或多环结构，其中所有上述基团在每种情况下可以被一种或多种烷基，优选 C_1-C_{10}- 烷基，环烷基，优选 C_3-C_8- 环烷基，烷氧基，优选 C_1-C_{10}- 烷氧基，卤素，优选氯或溴，芳基，优选 C_6-C_{24}- 芳基，或杂芳基，优选 C_5-C_{23}- 杂芳基基团取代，

[0282] R^{21} 和 R^{22} 是相同的或不同的，并且各自为 C_1-C_{30}- 烷基、C_3-C_{20}- 环烷基、C_2-C_{20}- 链烯基、C_2-C_{20}- 炔基、C_6-C_{24}- 芳基、C_1-C_{20}- 羧酸酯、C_1-C_{20}- 烷氧基、C_2-C_{20}- 链烯氧基、C_2-C_{20}- 炔氧基、C_6-C_{24}- 芳氧基、C_2-C_{20}- 烷氧羰基、C_1-C_{30}- 烷基氨基、C_1-C_{30}- 烷硫基、C_6-C_{24}- 芳硫基、C_1-C_{20}- 烷基磺酰基、C_1-C_{20}- 烷基亚磺酰基，以及

[0283] L 具有上述通式 (IIa) 或 (IIb)、特别是化学式 (IIIa) 至 (IIIf) 之一的结构。

[0284] 属于通式 (G) 的特别优选的催化剂具有结构 (XIX)，

[0285]



(XIX)

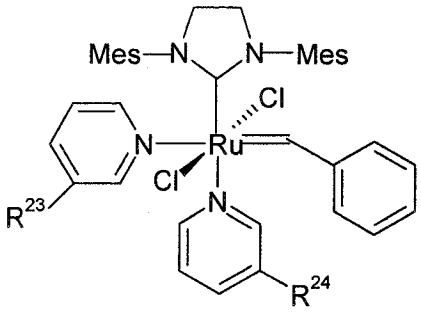
[0286] 其中

[0287] R^{23} 和 R^{24} 是相同的或不同的，并且各自为卤素、直链或支链 C_1-C_{20}- 烷基、C_1-C_{20}- 杂烷基、C_1-C_{10}- 卤代烷基、C_1-C_{10}- 烷氧基、C_6-C_{24}- 芳基，优选苯基、甲酰、硝基、一个氮杂环，优选吡啶、哌啶或吡嗪、羧基、烷基羰基、卤代羰基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、脲基、硫代甲酰基（硫醛基）、氨基、二烷基氨基、三烷基甲硅烷基或三烷氧基甲硅烷基。

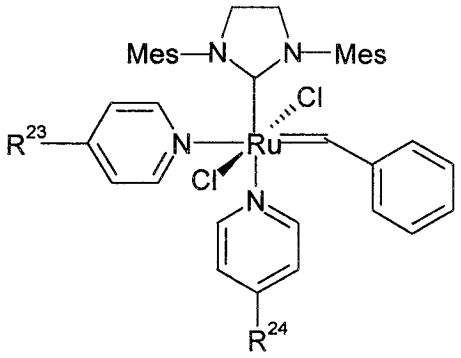
[0288] 上述基团 C_1-C_{20}- 烷基、C_1-C_{20}- 杂烷基、C_1-C_{10}- 卤代烷基、C_1-C_{10}- 烷氧基、C_6-C_{24}- 芳基，优选苯基、甲酰、硝基、含氮杂环，优选吡啶、哌啶或吡嗪、羧基、烷基羰基、卤代羰基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、脲基、硫代甲酰基、氨基、三烷基甲硅烷基和三烷氧基甲硅烷基各自可以进而被一种或多种卤素，优选氟、氯或溴、C_1-C_5- 烷基、C_1-C_5- 烷氧基或苯基基团取代。

[0289] 化学式 (XIX) 的催化剂的特别优选的具体实施方式具有结构 (XIX a) 或 (XIX b)，其中，R^{23} 和 R^{24} 具有与如在化学式 (XIX) 中示出的相同的含义。

[0290]



(XIXa)

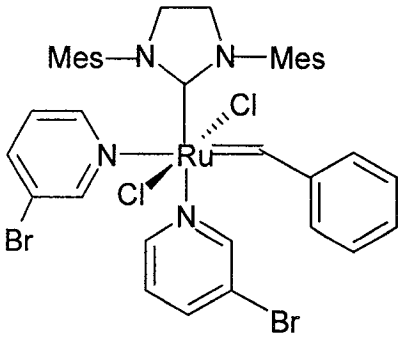


(XIXb)

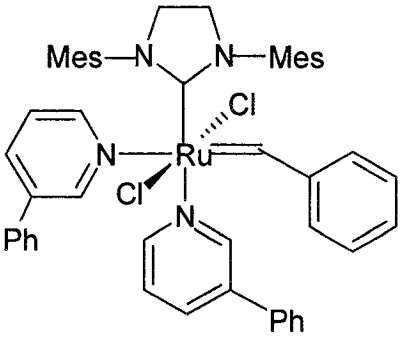
[0291] 当 R^{23} 和 R^{24} 均为氢时，在文献中这种催化剂被称作“格鲁布斯 III 催化剂”。

[0292] 属于通式 (G)、(H) 和 (K) 的其他的合适的催化剂具有以下结构式 (XX)-(XXXI)，其中 Mes 在每种情况下均为 2,4,6- 三甲基苯基。

[0293]

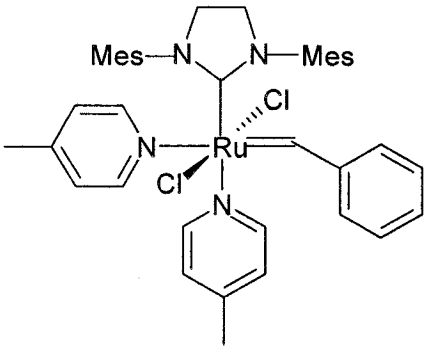


(XX)

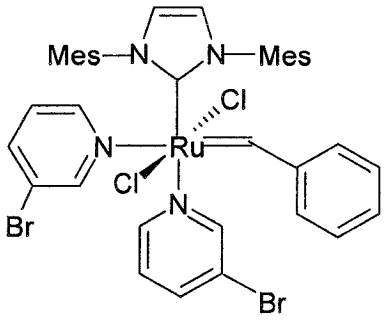


(XXI)

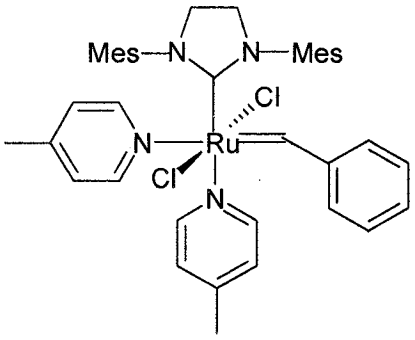
[0294]



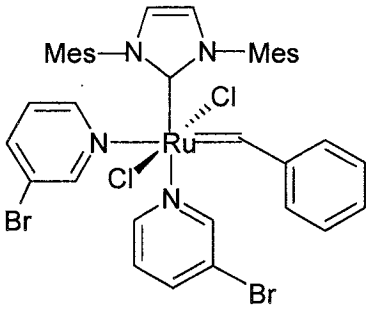
(XXII)



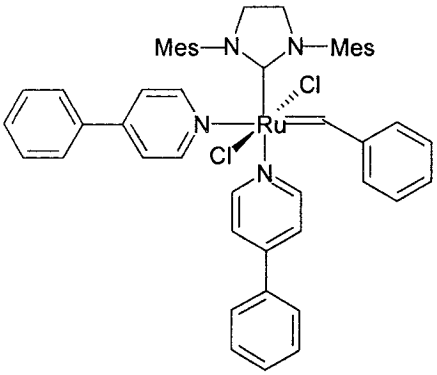
(XXIII)



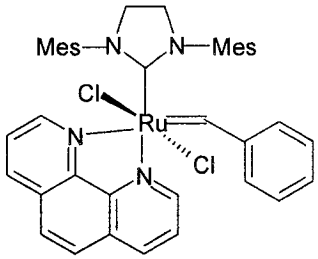
(XXIV)



(XXV)

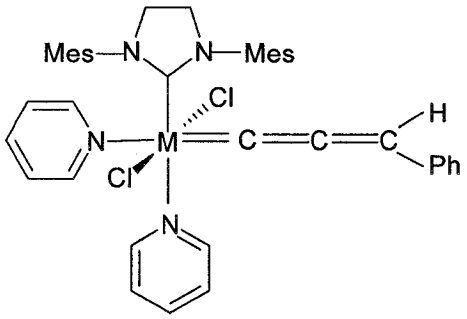


(XXVI)

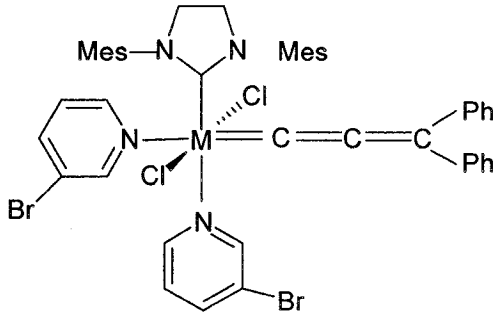


(XXVII)

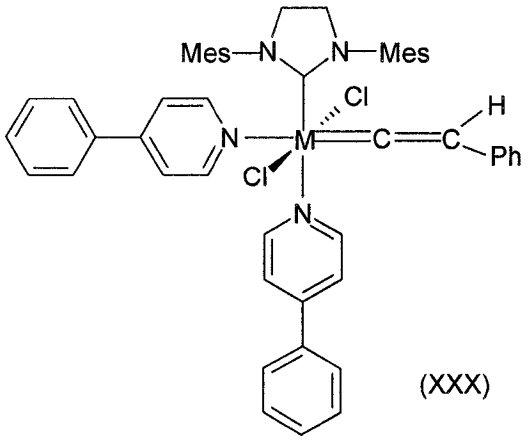
[0295]



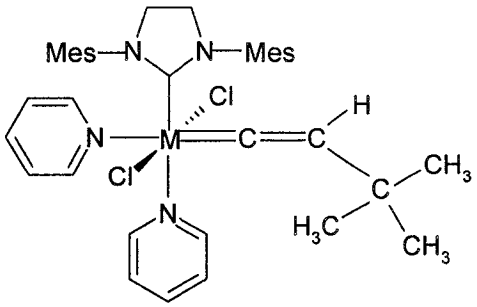
(XXVIII)



(XXIX)



(XXX)



(XXXI)

[0296] 本发明进一步提供了根据本发明的催化剂体系在复分解反应中的应用。

[0297] 复分解反应可以是，例如，闭环复分解 (RCM)、交叉复分解 (CM) 或开环复分解 (ROMP)。

[0298] 在根据本发明的催化剂体系中，复分解催化剂和碱土金属氯化物以碱土金属氯化物：复分解催化剂为 0.01 ： 1 至 10000 ： 1，优选 0.1 ： 1 至 1000 ： 1，特别优选 0.5 ： 1 至 500 ： 1 的重量比使用。

[0299] 碱土金属氯化物可在分散介质中或没有分散介质的情况下加入到复分解催化剂或其溶液中，以便获得根据本发明的催化剂体系。

[0300] 作为其中碱土金属氯化物加入至催化剂或其溶液中的分散介质，有可能使用所有已知的溶剂。由于碱土金属氯化物的添加是有效的，因此碱土金属氯化物在分散介质中不必具有溶解性。优选的分散介质包括，但不限于，丙酮、苯、氯苯、氯仿、环己烷、二氯甲烷、二噁烷（二氧杂环己烷）、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基砜、二甲基亚砜、丁酮、四氢呋喃、四氢吡喃和甲苯。分散介质优选对复分解催化剂是惰性的。

[0301] 根据本发明的催化剂体系优选地用于丁腈橡胶的复分解。根据本发明的应用则是一种通过使丁腈橡胶与根据本发明的催化剂体系接触而用于减少丁腈橡胶的分子量的方法。这种反应是一种交叉复分解反应。

[0302] 当根据本发明的催化剂体系用于丁腈橡胶的复分解时，基于待降解的橡胶，碱土金属氯化物的用量在 0.0001phr 至 50phr、优选 0.001phr 至 35phr (phr ＝每 100 重量份橡胶的重量份）的范围内。

[0303] 对于在 NBR 的复分解中的应用，碱土金属氯化物也可在分散剂中或没有分散剂的

情况下加入到复分解催化剂的溶液中。作为备选方案，碱土金属氯化物也可以直接加入到待降解的丁腈橡胶的溶液中，复分解催化剂随后也加入到该溶液中，使得根据本发明的整个催化剂体系存在于反应混合物中。

[0304] 基于所用的丁腈橡胶的复分解催化剂的量取决于特定催化剂的特性和催化活性。基于所使用的丁腈橡胶，所使用的催化剂的量通常为 1ppm 至 1000ppm 的贵金属，优选 2ppm 至 500ppm，特别是 5ppm 至 250ppm。

[0305] 可在不存在或存在共烯烃的情况下进行 NBR 复分解。该共烯烃优选为直链或支链 C_2-C_{16}- 烯烃。合适的烯烃为，例如，乙烯、丙烯、异丁烯、苯乙烯、1- 己烯和 1- 辛烯。优选使用 1- 己烯或 1- 辛烯。如果共烯烃为液体（例如在 1- 己烯的情况下），则基于所使用的 NBR，共烯烃的量优选在按重量计 0.2％ -20％的范围内。如果共烯烃为气体，例如在乙烯的情况下，优选选择共烯烃的量，使得在室温下在反应容器中建立在 1×10^5Pa ～ 1×10^7Pa 范围内的压力，优选在 5.2×10^5Pa 至 4×10^6Pa 范围内的压力。

[0306] 复分解反应可以在合适的溶剂中进行，该溶剂不会使所用的催化剂失活，并且也不会以任何其他的方式不利地影响反应。优选的溶剂包括，但不限于，二氯甲烷、苯、甲苯、丁酮、丙酮、四氢呋喃、四氢吡喃、二噁烷和环己烷。特别优选的溶剂为氯苯。在一些情况下，当共烯烃本身可作为溶剂时，例如在 1- 己烯的情况下，也无需添加其他额外的溶剂。

[0307] 在复分解反应混合物中使用的丁腈橡胶的浓度并不是至关重要的，但当然需要注意的是，反应不应该不利地受到反应混合物的过高粘度以及与之有关的混合问题的影响。基于总的反应混合物，反应混合物中 NBR 的浓度优选在按重量计 1％至 25％的范围内，特别优选在按重量计 5％至 20％的范围内。

[0308] 复分解降解通常在 10℃至 150℃范围内的温度下，优选在 20℃至 100℃范围内的温度下进行。

[0309] 反应时间取决于多个因素，例如取决于 NBR 的类型、催化剂的类型、采用的催化剂的浓度以及反应温度。在正常条件下反应通常在 5 小时内完成。复分解的进程可通过标准分析方法，例如通过 GPC 测量或通过粘度测定进行监控。

[0310] 作为丁腈橡胶（“NBR”），可以使用共聚物或三元共聚物，它们包含至少一个共轭二烯、至少一个 α，β- 不饱和腈，以及（如果合适）一种或多种另外的在复分解反应中可共聚单体的重复单元。

[0311] 共轭二烯可以是任意种类的。优选使用 (C_4-C_6)- 共轭二烯。特别优选 1,3- 丁二烯、异戊二烯、2,3- 二甲基丁二烯、戊间二烯或它们的混合物。特别地，优选使用 1,3- 丁二烯或异戊二烯或它们的混合物。非常特别优选 1,3- 丁二烯。

[0312] 作为 α，β- 不饱和腈，可以使用任何已知的 α，β- 不饱和腈，其中优选 (C_3-C_5)- α，β- 不饱和腈，例如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或它们的混合物。特别优选丙烯腈。

[0313] 因此，特别优选的丁腈橡胶是丙烯腈和 1,3- 丁二烯的共聚物。

[0314] 除了共轭二烯和 α，β- 不饱和腈之外，有可能使用本领域技术人员已知的一种或多种另外的可共聚单体，例如，α，β- 不饱和一元羧酸或二羧酸类、它们的酯类或酰胺类。作为 α，β- 不饱和一元羧酸或二羧酸，优选富马酸、马来酸、丙烯酸以及甲基丙烯酸。作为 α，β- 不饱和羧酸的酯类，优选使用它们的烷基酯类和烷氧基烷基酯类。α，β- 不饱

和羧酸的特别优选的烷基酯类为丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸 -2- 乙基己酯、甲基丙烯酸 -2- 乙基己酯和丙烯酸辛酯。α，β - 不饱和羧酸的特别优选的烷氧基烷基酯类为（甲基）丙烯酸甲氧基乙酯、（甲基）丙烯酸乙氧基乙酯和（甲基）丙烯酸甲氧基乙酯。还可以使用烷基酯类（例如，上面提及的那些）与烷氧基烷基酯类（例如具有上面提及的那些形式）的混合物。

[0315] 在待使用的 NBR 聚合物中的共轭二烯和 α，β - 不饱和腈的比例可在较宽的范围内变化。基于总的聚合物，共轭二烯的比例或共轭二烯的总和通常在按重量计 40％至 90％的范围内，优选在按重量计 60％至 85％的范围内。基于总的聚合物，α，β - 不饱和腈的比例或 α，β - 不饱和腈的总和通常为按重量计 10％至 60％，优选为按重量计 15％至 40％。单体在每种情况下的比例合计达按重量计 100％。基于总的聚合物，额外的单体可以以按重量计 0％至 40％，优选按重量计 0.1％至 40％，特别优选按重量计 1％至 30％的量存在。在这种情况下，该共轭二烯或多种共轭二烯和 / 或该 α，β - 不饱和腈或多种 α，β - 不饱和腈的相应比例被额外的单体的比例所替代，其中在每种情况下所有单体的比例合计达按重量计 100％。

[0316] 通过聚合上述单体来制备丁腈橡胶是本领域技术人员充分已知的并且在文献中进行了全面描述。

[0317] 可用于本发明目的的丁腈橡胶也可以是商业上可获得的，例如，来自 Lanxess Deutschland GmbH 的Perbunan®和Krynac®等级产品范围的产品。

[0318] 用于复分解的丁腈橡胶具有在 30 至 70，优选 30 至 50 范围内的门尼粘度 (ML 1+4，在 100℃下）。这对应于在 150000-500000 范围内，优选在 180000-400000 范围内的重均分子量 Mw。此外，所用的丁腈橡胶具有在 2.0 ～ 6.0 范围内，并且优选在 2.0 ～ 4.0 范围内的多分散性 PDI ＝ Mw/Mn，其中 Mw 为重均分子量而 Mn 为数均分子量。

[0319] 根据 ASTM 标准 D 1646 进行门尼粘度的测定。

[0320] 通过本发明的复分解方法获得的丁腈橡胶具有在 5 ～ 30 范围内，优选在 5 ～ 20 范围内的门尼粘度 (ML 1+4，在 100℃下）。这对应于在 10000 ～ 100000 范围内，优选在 10000 ～ 80000 范围内的重均分子量 Mw。此外，所获得的丁腈橡胶具有在 1.4 ～ 4.0 范围内，优选在 1.5 ～ 3.0 范围内的多分散性 PDI ＝ Mw/Mn，其中 Mn 为数均分子量。

[0321] 在根据本发明的催化剂体系存在下进行复分解降解之后，对所获得的降解丁腈橡胶进行氢化。这可以以本领域技术人员已知的方式进行。

[0322] 可以使用均匀或不均匀的氢化催化剂来进行氢化。还有可能进行原位氢化，即，在相同的反应混合物中进行氢化，在该反应混合物中先前已进行复分解降解并且无需分离降解的丁腈橡胶。将氢化催化剂简单地引入到反应容器中。

[0323] 所使用的催化剂通常基于铑、钌或钛，但也可以使用铂、铱、钯、铼、锇、铁、钴或铜，作为金属或优选以金属化合物的形式（参见，例如，US-A-3,700,637、DE-A-2539132、EP-A-0134023、DE-OS-3541689、DE-A-3540918、EP-A-0298386、DE-A-3529252、DE-A-3433392、US-A-4,464,515 以及 US-A-4,503,196）。

[0324] 用于在均相中氢化的适宜催化剂和溶剂在下文加以描述并且还可以从 DE-A-2539132 和 EP-A-0471250 中已知。

[0325] 例如，在含铑或钌的催化剂存在的情况下，可以实现选择氢化。可以使用，例如，以

下通式的催化剂

[0326] $(R^1_mB)_1MX_n$

[0327] 其中，M 为钌或铑，基团 R^1 是相同的或不同的，并且各自为 C_1-C_8- 烷基基团、C_4-C_8- 环烷基基团、C_6-C_{15}- 芳基基团或 C_7-C_{15}- 芳烷基基团。B 为磷、砷、硫或亚砜基团 S = O，X 为氢或阴离子，优选卤素并且特别优选氯或溴，1 为 2、3 或 4，m 为 2 或 3，以及 n 为 1、2 或 3，优选 1 或 3。优选的催化剂为三（三苯基膦）氯化铑 (I)、三（三苯基膦）氯化铑 (III)、和三（二甲基亚砜）氯化铑 (III)、以及化学式 $(C_6H_5)_3P)_4RhH$ 的四（三苯基膦）氢化铑以及相应的化合物，其中全部或部分三苯基膦已被三环己基膦取代。该催化剂可以少量使用。基于聚合物的重量，在按重量计 0.01-1％范围内，优选在按重量计 0.03-0.5％范围内，并且特别是在按重量计 0.1-0.3％范围内的量是适合的。

[0328] 使用催化剂连同助催化剂通常是有益的，该助催化剂是化学式 R^1_mB 的配体，其中 R^1、m 以及 B 如上述针对催化剂所定义。优选 m 是 3，B 是磷以及基团 R^1 可以是相同或不同的。助催化剂优选具有三烷基、三环烷基、三芳基、三芳烷基、二芳基单烷基、二芳基单环烷基、二烷基单芳基、二烷基单环烷基、二环烷基单芳基或二环烷基单芳基基团。

[0329] 助催化剂的实例可在例如 US-A-4,631,315 中找到。优选的助催化剂为三苯基膦。基于待氢化的丁腈橡胶的重量，助催化剂优选以在按重量计 0.1％～ 5％的范围内，优选在按重量计 0.3％～ 4％的范围的量使用。此外，含铑催化剂与助催化剂的重量比优选在 1 ： 3 至 1 ： 55 的范围内，特别优选在 1 ： 5 至 1 ： 45 的范围内。基于 100 重量份待氢化的丁腈橡胶，使用 0.1 至 33 重量份，优选 0.5 至 20 重量份以及尤其特别优选 1 至 5 重量份，特别是大于 2 但小于 5 重量份的助催化剂是适合的。

[0330] 本领域技术人员可由 US-A-6,683,136 充分已知用于进行这种氢化的实际步骤。待氢化的丁腈橡胶通常在 100℃至 150℃范围内的温度以及在 50 巴至 150 巴范围内的压力下，在诸如甲苯或一氯苯的溶剂中，用氢处理 2 至 10 小时。

[0331] 对于本发明的目的，氢化是在起始丁腈橡胶中存在的双键的至少 50％，优选 70％～ 100％，特别优选 80％～ 100％的一个反应。还特别优选 HNBR 中双键的残留含量为 0 至 8％。

[0332] 当使用多相催化剂时，这些催化剂通常是基于钯的载体上的催化剂（负载催化剂），例如，它们支撑（负担）在碳、硅石、碳酸钙或硫酸钡上。

[0333] 在氢化完成之后，获得了具有根据 ASTM 标准 D 1646 测量的在 10 ～ 50、优选 10 至 30 范围内的门尼粘度 (ML 1+4，在 100℃下）的氢化丁腈橡胶。这对应于在 2000 ～ 400000g/mol 的范围内，优选在 20000 ～ 200000g/mol 范围内的重均分子量 Mw。此外，所获得的氢化丁腈橡胶具有在 1 ～ 5 范围内，并且优选在 1.5 ～ 3 范围内的多分散性 PDI = Mw/Mn，其中 Mw 为重均分子量而 Mn 为数均分子量。

[0334] 出乎意料地，当加入碱土金属氯化物时，在丁腈橡胶的复分解中通过使用铜盐而观察到的负面影响没有发生。同时，碱土金属氯化物导致比加入碱金属盐，特别是 LiCl、LiBr 和 LiI 时更大的分子量降低以及更窄的分子量分布。

[0335] 然而，根据本发明的催化剂体系不但可以成功地用于丁腈橡胶的复分解降解，而且还可以普遍用于其他的复分解反应。在闭环复分解过程中，使根据本发明的催化剂体系与适合的脂肪族起始原料，例如，二烯丙基丙二酸二乙酯进行接触。

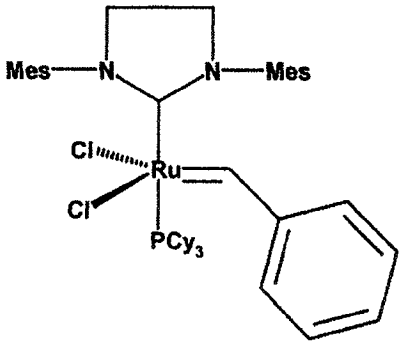
[0336] 与类似的其中仅使用催化剂，即，没有碱土金属氯化物的复分解反应相比，根据本发明的、包括复分解催化剂和碱土金属氯化物的催化剂体系的使用使得，在可比的反应时间内，实际的复分解催化剂的量以及由此贵金属的量能够被显著减少。当使用相当的贵金属含量时，反应时间通过加入碱土金属氯化物而被显著缩短。当该催化剂体系用于降解丁腈橡胶时，可以获得具有显著较低的分子量 Mw 和 Mn 的降解丁腈橡胶。

[0337] 实例

[0338] 使用以下催化剂：

[0339] “格鲁布斯 II 催化剂”(MW :848.33g/mol)

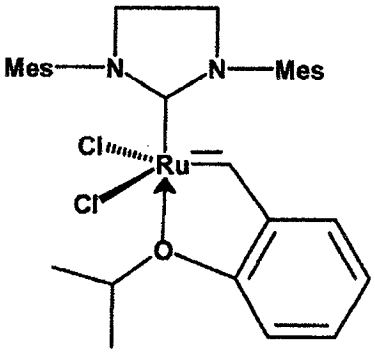
[0340]



[0341] 格鲁布斯 II 催化剂从 Materia(Pasadena/California) 获得。

[0342] “Hoveyda 催化剂”(MW :626.14g/mol)

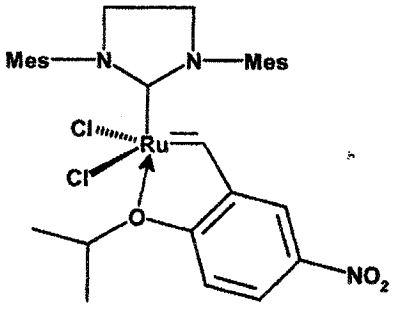
[0343]



[0344] Hoveyda 催化剂从 Aldrich 获得，产品号为 569755。

[0345] “Grela 催化剂”(MW :617.13g/mol)

[0346]



[0347] Grela 催化剂通过在 J.Org.Chem.2004,69,6894-6896 中披露的方法而制备。

[0348] 用于丁腈橡胶（“NBR”）的复分解降解的一般方法

[0349] 在以下实验 1 至 5 系列中描述的降解反应是使用来自 Lanxess Deutschland GmbH

的丁腈橡胶Perbunan® NT 3435 而进行的。这种丁腈橡胶具有以下的特性：

[0350] 丙烯腈含量： 按重量计 34%

[0351] 门尼粘度 (ML 1+4,在 100℃下)： 31 门尼单位

[0352] 残留水分含量： 按重量计 1.2%

[0353] Mw： 186.832g/mol

[0354] Mn： 60000g/mol

[0355] PDI(Mw/Mn)： 3.1

[0356] 在每种情况下使用 293.3g 的氯苯（以下称作“MCB”/来自 Acros Organics)(没有另外的纯化）进行复分解降解。室温下,经过 10h 的时间,将 40g 的 NBR 溶解于其中。在每种情况下,将 0.8g(2phr) 的己烯加入到含 NBR 的溶液中并通过搅拌 30min 使混合物均化。

[0357] 在室温下,使用以下表 1 中示出的起始原料的量进行复分解反应。在每种情况下,在室温下在氩气下将催化剂溶解在 20g 的 MCB 中。所使用的催化剂的量总结在表 2 中。在制备催化剂溶液后,立即将催化剂溶液加入到 MCB 中的 NBR 溶液中。在下面的表 3 中指定的反应时间以后,在每种情况下,从反应溶液中取出约 5ml 并立即与约 0.2ml 的乙基乙烯基醚混合以中止反应,并随后用 5ml 来自 Aldrich 的 DMAc(N,N-二甲基乙酰胺）稀释。在每种情况下,将 2ml 的溶液引入到 GPC 瓶中并用 DMAc 稀释至 3ml。在进行 GPC 分析前,在每种情况下,借助于由聚四氟乙烯 (Chromafil PTFE 0.2μm;来自 Machery-Nagel) 制成的 0.2μm 注射过滤器对溶液进行过滤。然后利用来自 Waters(型号 510) 的仪器进行 GPC 分析。利用来自 Polymer Laboratories 的四种柱的组合进行该分析：1)PLgel 5μmMixed-C,300×7.5mm,2)PLgel 5μm Mixed-C,300×7.5mm,3)PLgel 3μm Mixed-E,300×7.5mm,以及 4)PLgel 3μm Mixed-E,300×7.5mm。

[0358] 使用来自 Polymer Standards Services 的线性聚（甲基丙烯酸甲酯）对 GPC 柱进行校准。使用来自 Waters(Waters 410) 的 RI 检测器作为检测器。使用 DMAc 作为洗脱剂以 0.5ml/min 的流速进行分析。使用来自 Millenium 的软件对 GPC 曲线进行评估。

[0359] 借助于 GPC 分析测定了初始 NBR 橡胶（降解以前）和降解的丁腈橡胶的以下特性：

[0360] M_w[kg/mol]：重均摩尔质量

[0361] M_n[kg/mol]：数均摩尔质量

[0362] PDI：摩尔质量分布的宽度 (M_w/M_n)

[0363] 表 1：丁腈橡胶的复分解降解：进行的实验的概述

[0364]

实验		催化剂	盐添加	
			类型	量[phr]
1.01	比较实例	格鲁布斯(II)	-	-
1.02	比较实例	格鲁布斯(II)	LiBr	2
1.03	比较实例	格鲁布斯(II)	LiCl	2
1.04	比较实例	格鲁布斯(II)	LiI	2
1.05	根据本发明的实例	格鲁布斯(II)	$CaCl_2$	0.01
1.06	根据本发明的实例	格鲁布斯(II)	$CaCl_2$	0.05
1.07	根据本发明的实例	格鲁布斯(II)	$CaCl_2$	0.1
1.09	根据本发明的实例	格鲁布斯(II)	$CaCl_2$	0.5
1.09	根据本发明的实例	格鲁布斯(II)	$CaCl_2$	1
1.10	根据本发明的实例	格鲁布斯(II)	$CaCl_2$	2
1.11	根据本发明的实例	格鲁布斯(II)	$CaCl_2$	5
1.12	根据本发明的实例	格鲁布斯(II)	$CaCl_2$	10
2.01	比较实例	Hoveyda	-	-
2.02	根据本发明的实例	Hoveyda	$CaCl_2$	2
3.01	比较实例	Grela	-	-
3.02	根据本发明的实例	Grela	$CaCl_2$	2
4.01	比较实例	格鲁布斯(II)	$SnCl_2*2H_2O$	2
4.02	比较实例	格鲁布斯(II)	$SnCl_2*2\ H_2O$	0.5
4.03	比较实例	格鲁布斯(II)	$SnCl_2$ (无水)	2
4.04	比较实例	格鲁布斯(II)	$SnCl_2$ (无水)	0.5
5.01	比较实例	格鲁布斯(II)	$FeCl_2$ (无水)	2
5.01	比较实例	格鲁布斯(II)	$FeCl_2$ (无水)	0.5

[0365] 表 2：

[0366] （“phr”＝“每 100 份橡胶的份数”,即,“每 100 重量份丁腈橡胶的重量份”）

[0367]

催化剂	摩尔量 n [mmol]	量 m[mg]	phr
格鲁布斯 II	0.02357	20	0.05

格鲁布斯 Hoveyda	0.02357	14.77	0.037
Grela	0.02357	15.8	0.0395

[0368] 1.00. 使用格鲁布斯 II 催化剂的 NBR 的降解

[0369] 1.01. 比较实验 :不添加盐的格鲁布斯 II 催化剂

[0370]

格鲁布斯 II 催化剂			**盐**		**温度**
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	-	-	23

[0371]

分析数据	**反应时间 [min]**					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	117 542	99 937	84 396	64 982	53 852
M_n [kg/mol]	60 000	48 915	41 769	40 248	33 968	29 314
PDI	3.1	2.4	2.4	2.1	1.9	1.8

[0372] 1.02 比较实验 :添加 2phr LiBr 的格鲁布斯 II 催化剂

[0373]

格鲁布斯 II 催化剂			**盐**		**温度**
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	LiBr	2	23

[0374]

分析数据	**反应时间 [min]**					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	115 683	81 347	77 562	61 392	51 827
M_n [kg/mol]	60 000	48 347	38 775	40 796	34 147	28 793
PDI	3.1	2.4	2.1	1.9	1.8	1.8

[0375] 1.03 比较实验 :添加 2phr LiCl 的格鲁布斯 II 催化剂

[0376]

格鲁布斯 II 催化剂			**盐**		**温度**
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	LiCl	2	23

[0377]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	30	60	90	180	420
M_w [kg/mol]	186 832	121 905	71 885	56 724	31 683	21 337
M_n [kg/mol]	60 000	53 249	35 623	31 390	18 615	13 153
PDI	3.1	2.3	2.0	1.8	1.7	1.6

[0378] 1.04 比较实验 :添加 2phr LiI 的格鲁布斯 II 催化剂

[0379]

格鲁布斯 II 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	LiI	2	23

[0380]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	30	60	90	180	420
M_w [kg/mol]	186 832	152 415	132 923	122 523	84 021	51 827
M_n [kg/mol]	60 000	58 620	55 382	53 268	39 571	28 793
PDI	3.1	2.6	2.4	2.3	2.1	1.8

[0381] 1.05 根据本发明的实例 :具有 0.01phr $CaCl_2$ 的格鲁布斯 II 催化剂

[0382]

格鲁布斯 II 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	$CaCl_2$	0.01	23

[0383]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	30	60	90	180	420
M_w [kg/mol]	186 832	118 048	80 122	70 878	38 924	25 212
M_n [kg/mol]	60 000	45 835	36 082	34 950	21 346	15 145
PDI	3.1	2.6	2.2	2.0	1.8	1.7

[0384] 1.06 根据本发明的实例 :具有 0.05phr $CaCl_2$ 的格鲁布斯 II 催化剂

[0385]

格鲁布斯 II 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	类型	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	$CaCl_2$	0.05	23

[0386]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	135 432	100 204	84 748	52 755	37 620
M_n [kg/mol]	60 000	54 808	42 803	39 701	27 289	21 185
PDI	3.1	2.5	2.3	2.1	1.9	1.8

[0387] 1.07 根据本发明的实例：具有 0.1phr $CaCl_2$ 的格鲁布斯 II 催化剂

[0388]

格鲁布斯 II 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	$CaCl_2$	0.1	23

[0389]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	106 206	72 551	58 789	33 847	21 642
M_n [kg/mol]	60 000	47 089	34 584	31 294	19 307	12 933
PDI	3.1	2.3	2.1	1.9	1.8	1.7

[0390] 1.08 根据本发明的实例：具有 0.5phr $CaCl_2$ 的格鲁布斯 II 催化剂

[0391]

格鲁布斯 II 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	$CaCl_2$	0.5	23

[0392]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	108 891	74 219	52 432	31 465	19 615
M_n [kg/mol]	60 000	45 991	33 998	29 529	18 895	12 184
PDI	3.1	2.4	2.2	1.8	1.7	1.6

[0393] 1.09 根据本发明的实例：具有 1phr $CaCl_2$ 的格鲁布斯 II 催化剂

[0394]

格鲁布斯 II 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	$CaCl_2$	1	23

[0395]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	117 623	72 736	54 787	31 255	18 030
M_n [kg/mol]	60 000	51 933	35 284	27 448	18 296	10 955
PDI	3.1	2.3	2.1	2.0	1.7	1.6

[0396] 1.10 根据本发明的实例：具有 2phr $CaCl_2$ 的格鲁布斯 II 催化剂

[0397]

格鲁布斯 II 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	类型	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	$CaCl_2$	2	23

[0398]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	84 409	61 838	44 220	25 228	16 827
M_n [kg/mol]	60 000	38 993	31 428	25 218	14 646	10 800
PDI	3.1	2.2	2.0	1.8	1.7	1.6

[0399] 1.11 根据本发明的实例：具有 5phr $CaCl_2$ 的格鲁布斯 II 催化剂

[0400]

格鲁布斯 II 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	$CaCl_2$	5	23

[0401]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	88 402	59 597	44 464	26 900	17 933
M_n [kg/mol]	60 000	37 704	29 340	24 415	15 978	11 324
PDI	3.1	2.3	2.0	1.8	1.7	1.6

[0402] 1.12 根据本发明的实例 :具有 10phr $CaCl_2$ 的格鲁布斯 II 催化剂

[0403]

格鲁布斯 II 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	60	$CaCl_2$	10	23

[0404]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	95 414	64 055	45 408	26 883	15 974
M_n [kg/mol]	60 000	41 172	32 139	24 193	17 000	9 806
PDI	3.1	2.3	2.0	1.9	1.6	1.6

[0405] 2.0 使用 Hoveyda 催化剂的 NBR 的降解

[0406] 2.01 比较实验 :没有添加盐的 Hoveyda 催化剂

[0407]

Hoveyda 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
14.77	0.037	60	-	-	23

[0408]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	30	60	90	180	420
M_w [kg/mol]	186 832	53 835	49 500	48 033	48 402	47 425
M_n [kg/mol]	60 000	28 715	27 249	25 651	26 425	25 205
PDI	3.1	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8

[0409] 2.02 根据本发明的实例 :具有 2phr $CaCl_2$ 的 Hoveyda 催化剂

[0410]

Hoveyda 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
14.77	0.037	60	$CaCl_2$	2	23

[0411]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	30	60	90	180	420
M_w [kg/mol]	186 832	33 063	22 800	20 092	16 384	13 045
M_n [kg/mol]	60 000	19 293	13 771	11 797	10 428	8 226
PDI	3.1	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6

[0412] 3.00 使用 Grela 催化剂的 NBR 的降解

[0413] 3.01 比较实验 :没有添加盐的 Grela 催化剂

[0414]

Grela 催化剂			盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
15.8	0.0395	65	-	-	23

[0415]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	30	60	90	180	420
M_w [kg/mol]	186 832	48 336	48 742	46 987	46 579	45 662
M_n [kg/mol]	60 000	26 657	28 093	27 230	24 504	25 585
PDI	3.1	1.8	1.7	1.7	1.9	1.8

[0416] 3.02 根据本发明的实例 :具有 2phr 氯化钙的 Grela 催化剂

[0417]

Grela 催化剂			**盐**		**温度**
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	种类	量 [phr]	[°C]
15.8	0.0395	65	$CaCl_2$	2	23

[0418]

分析数据	**反应时间 [min]**					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	24 292	17 800	16 547	14 213	11 316
M_n [kg/mol]	60 000	14 574	11 047	10 519	9 390	7 008
PDI	3.1	1.7	1.6	1.6	1.5	1.6

[0419] 4.01 比较实验 :具有 2phr 氯化锡 (II) * $2H_20$ 的格鲁布斯 II 催化剂

[0420]

格鲁布斯 II 催化剂		**盐**		**温度**
量 [mg]	量 [phr]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	$SnCl_2*2H_2O$	2	23

[0421]

分析数据	**反应时间 [min]**					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	182 823	103 018	95 448	94 975	89 419
M_n [kg/mol]	60 000	46 986	33 650	27 233	30 906	26 491
PDI	3.1	3.89	3.06	3.50	3.07	3.37

[0422] 4.02 比较实验 :具有 0.5phr 氯化锡 (II) * $2H_20$ 的格鲁布斯 II 催化剂

[0423]

格鲁布斯 II 催化剂		**盐**		**温度**
量 [mg]	量 [phr]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	$SnCl_2*2H_2O$	0.5	23

[0424]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	97 588	99 369	82 183	75 589	75 197
M_n [kg/mol]	60 000	27 057	35 402	27 920	31 320	25 228
PDI	3.1	3.6	2.8	2.94	2.41	2.98

[0425] 4.03 比较实验：具有 2phr 氯化锡 (II)（无水）的格鲁布斯 II 催化剂

[0426]

格鲁布斯 II 催化剂		盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	$SnCl_2$	2	23

[0427]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	138 602	129 318	132 987	155 772	132 360
M_n [kg/mol]	60 000	29 298	28 047	23 814	34 319	28 654
PDI	3.1	4.73	4.61	5.58	4.53	4.61

[0428] 4.04 比较实验：具有 0.5phr 氯化锡 (II)（无水）的格鲁布斯 II 催化剂

[0429]

格鲁布斯 II 催化剂		盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	$SnCl_2$	0.5	23

[0430]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	**30**	**60**	**90**	**180**	**420**
M_w [kg/mol]	186 832	172 740	179 958	165 102	195 872	172 011
M_n [kg/mol]	60 000	52 378	64 693	55 153	80 763	61 117
PDI	3.1	3.29	2.78	2.99	2.42	2.81

[0431] 5.01 比较实验：具有 2phr 氯化铁 (II)（无水）的格鲁布斯 II 催化剂

[0432]

格鲁布斯 II 催化剂		盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	$FeCl_2$	2	23

[0433]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	30	60	90	180	420
M_w [kg/mol]	186 832	164 895	130 683	116 729	99 024	78 434
M_n [kg/mol]	60 000	76 853	65 115	61 606	52 624	43 608
PDI	3.1	2.14	2.00	1.89	1.88	1.79

[0434] 5.02 比较实验：具有 0.5phr 氯化铁 (II)（无水）的格鲁布斯 II 催化剂

[0435]

格鲁布斯 II 催化剂		盐		温度
量 [mg]	量 [phr]	种类	量 [phr]	[°C]
20	0.05	$FeCl_2$	2	23

[0436]

分析数据	反应时间 [min]					
	0	30	60	90	180	420
M_w [kg/mol]	186 832	161 754	102 060	125 433	104 398	84 933
M_n [kg/mol]	60 000	69 453	73 226	63 871	57 623	46 604
PDI	3.1	2.32	2.01	1.96	1.81	1.82

[0437] 6. $CaCl_2$ 在二烯丙基丙二酸二乙酯的闭环复分解中的应用

[0438] 使用不具有 $CaCl_2$ 和具有 1mg $CaCl_2$ 的格鲁布斯 II 催化剂 (4.01 和 4.02) 分别进行一次二烯丙基丙二酸二乙酯的闭环复分解。称取 10mg 的格鲁布斯 II 催化剂 (0.0118mmol) 置于手套箱中的样品瓶中，并用隔膜封闭瓶然后将其从手套箱中取出。将催化剂溶解在 0.3ml 的氯苯（未氘化）中并移入 NMR 管中。然后用 0.2ml 的氘化氯仿 ($CDCl_3$) 漂洗样品瓶，并将 $CDCl_3$ 同样移入 NMR 管中。在使用氯化钙的实验中，将约 1mg 的氯化钙也引入 NMR 管中。通过添加 0.151ml (0.625mmol) 的二烯丙基丙二酸二乙酯 (ALDRICH) 开始反应。反应在室温下进行。在规定的时间间隔下记录 ^1H NMR 谱。

[0439] 借助 H NMR 确定反应的转化率。下表清楚地示出了添加 $CaCl_2$ 对二烯丙基丙二酸二乙酯 (DEDAM) 的闭环复分解的加速作用。

[0440] 使用格鲁布斯 II 催化剂的 DEDAM 的闭环复分解：

[0441]

反应时间 [min]	转化率（无 $CaCl_2$）	转化率（有 $CaCl_2$）
0	0%	0%
5	35.1%	37.9%
15	71.4%	77.3%
30	87.8%	96.4%
60	97.7%	100%
90	100%	100%