

## (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局



(43) 国际公布日  
2007年1月11日 (11.01.2007)

(10) 国际公布号  
WO 2007/003135 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C07F 15/00 (2006.01) C08F 4/80 (2006.01)  
B01J 31/22 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2006/001551
- (22) 国际申请日: 2006年7月3日 (03.07.2006)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
200510080379.2  
2005年7月4日 (04.07.2005) CN
- (71) 申请人及  
(72) 发明人: 詹正云(ZHAN, Zheng-Yun) [US/CN]; 中国上海市闵行区金都路4299号3号楼3层, Shanghai 201108 (CN)。
- (74) 代理人: 上海智信专利代理有限公司(SHANGHAI ZHI XIN PATENT AGENT LTD.); 中国上海市斜土路1223号之俊大厦26楼, Shanghai 200032 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

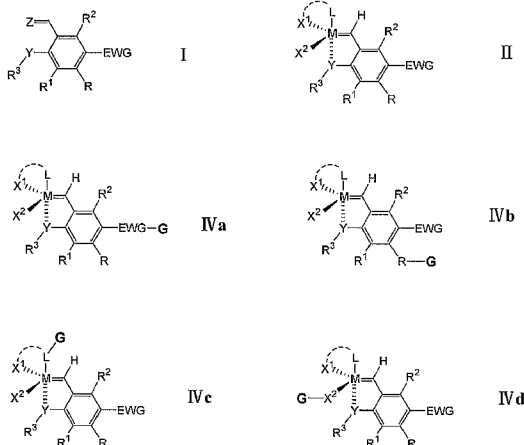
本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: RUTHENIUM COMPLEX LIGAND, RUTHENIUM COMPLEX, CARRIED RUTHENIUM COMPLEX CATALYST AND THE PREPARING METHODS AND THE USE THEREOF

(54) 发明名称: 钌络合物配体、钌络合物、固载钌络合物催化剂及其制备方法和用途



(57) Abstract: A ruthenium complex ligand, ruthenium complex, carried ruthenium complex catalyst and the preparing methods and the use thereof are disclosed in the present invention. The structures of the ruthenium complex ligand I and the ruthenium complex II respectively are: the structures IV of present carried ruthenium complex catalyst are: the present ruthenium complex and the carried ruthenium complex catalyst have high catalytical activity, high stability, and are difficult to be decomposed and easy to be recovered and recycled, etc.

[见续页]

WO 2007/003135 A1



---

(57) 摘要:

本发明公开了一种钌络合物配体、钌络合物、固载钌络合物催化剂及其制备方法和用途。本发明的钌络合物配体 I 及其钌络合物 II 的结构式分别为:

本发明的固载钌络合物催化剂的结构式 IV 为:

本发明的钌络合物和固载钌络合物催化剂具有催化活性高, 稳定性高, 不易分解, 易于回收并可重复使用等优点。

## 钌络合物配体、钌络合物、固载钌络合物催化剂及其制备方法和用途

### 技术领域

本发明涉及一种钌络合物催化剂，尤其涉及一种钌络合物配体、钌络合物、固载钌络合物催化剂及其制备方法和用途。

### 背景技术

钌络合物催化剂的研究和开发及其在烯烃易位复分解反应(Metathesis)中的催化作用，在该领域中引起了广泛的关注，并在全球有机药物领域得到了越来越广泛的应用。该领域中钌络合物催化剂的创始人 Grubbs 等课题组报导了不同类型的钌络合物催化剂，但是其催化活性和稳定性等存在一定的局限性，为了扩大应用范围，催化剂的催化活性有待于进一步优化。例如，Grubbs 等人报道的钌络合物中的  $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$  在烯烃的易位复分解反应中虽然比较有效，但这类钌络合物对空气及水有一定的敏感度，其缺点是催化活性和稳定性较差，在较高的温度下易发生分解。

在上述钌络合物催化剂的基础上，Hoveyda 等科研小组在分子中引入具有较大体积的亲核性络合物配体，其可以明显提高了催化剂的热稳定性，在多取代的烯烃易位复分解反应中表现出较高的催化活性。但这些催化剂的缺点仍是催化活性不够理想，并且反应结束后催化剂不易从反应体系中分离出来。

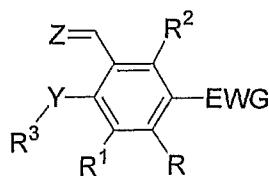
因此，Grubbs-Hoveyda 催化剂存在着催化活性和稳定性不足，在较高的温度下易发生分解等问题，而且在多取代底物的烯烃易位复分解反应中，其催化活性偏低。

### 发明内容

本发明为了解决上述现有技术的缺点，通过改变 Hoveyda 络合物配体的取代基来显著地提高钌络合物的催化活性。本发明的钌络合物配体的特征是所述的取代基为氨基磺酰基、磺酰胺取代基、羰基等吸电子取代基，由于本发明在钌络合物配体上引入了氨基磺酰基、磺酰胺取代基、羰基等吸电子取代基，从而大大地提高了钌络合物的催化活性

和稳定性。

因此，本发明的目的之一是提供一种结构式为式 I 的钌络合物配体：



I

其中，Y 为氧、硫、氮或磷；

Z 为亚甲基、氧或对甲苯磺酰基；

R 为氢、卤素、硝基、腈基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硫醚基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环芳基、亚砷基、砷基、甲醛基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 磺酰胺基；

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地为氢、溴(Br)、碘(I)、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或其衍生物、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硫醚基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 磺酰胺基；

R<sup>3</sup> 为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或其衍生物、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硫醚基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环芳基、亚砷基、砷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 磺酰胺基；

EWG 为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 氨基磺酰基(R<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>)、甲醛基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 氨基羰基(R<sub>2</sub>NCO)、酰胺基、氯、氟、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 磺酰胺基。

在本发明的一较佳实施例的式 I 中，

Y 为氧或硫；Z 为氧、亚甲基或对甲苯磺酰基；

R 为氢、卤素、硝基、腈基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 硫醚基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 硅烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 硅氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub> 杂环基、C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub> 杂环芳基、亚砷基、砷基、甲醛基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 磺酰胺基；

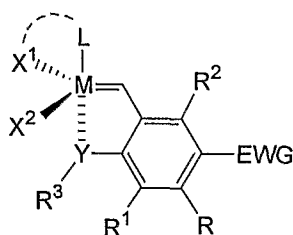
$R^1$  和  $R^2$  独立地为氢、溴(Br)、碘(I)、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{15}$  酯基、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{15}$  脒基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基；

$R^3$  为氢、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅烷基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{15}$  羰基、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{15}$  脒基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基；

EWG 为  $C_1$ - $C_{15}$  氨基磺酰基( $R_2NSO_2$ )、甲醛基、 $C_1$ - $C_{15}$  羰基、 $C_1$ - $C_{15}$  酯基、 $C_1$ - $C_{15}$  氨基羰基( $R_2NCO$ )、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、氯、氟、 $C_1$ - $C_{15}$  脒基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基。

本发明的另一较佳实施例中的式 I，Y 为氧；Z 为亚甲基或对甲苯磺胺； $R^1$  和  $R^2$  独立地为氢； $R^3$  为异丙基或异丁基等  $C_1$ - $C_6$  烷基衍生物；R 为氢、氯、氟、 $C_1$ - $C_8$  羰基、 $C_1$ - $C_8$  酯基、 $C_1$ - $C_8$  氨基羰基( $R_2NCO$ )、 $C_1$ - $C_8$  酰胺基、 $C_1$ - $C_8$  脒基或其衍生物或  $C_1$ - $C_8$  磺酰胺基；EWG 为吸电子基团  $C_1$ - $C_{10}$  氨基磺酰基( $R_2NSO_2$ )、甲醛基、 $C_1$ - $C_8$  羰基、 $C_1$ - $C_8$  酯基、 $C_1$ - $C_8$  氨基羰基( $R_2NCO$ )、 $C_1$ - $C_8$  酰胺基、氯、氟、 $C_1$ - $C_8$  脒基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基。

本发明的目的之二是提供一种结构式为式 II 的钉络合物：



II

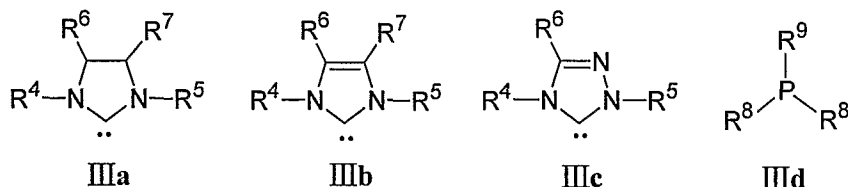
其中，M 为钉(Ru)；

$X^1$  和  $X^2$  各自地为氯或  $RCOO$ ，R 为  $C_1$ - $C_{20}$  的烷基或其衍生物；

L 是一种给电子的络合物配体；其中，L 与  $X^1$  不联成环状结构或联成环状结构；

Y、R、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、EWG 的定义同上。

本发明的一较佳实施例的结构式中 L 的结构式为下列式 IIIa、IIIb、IIIc 或 IIId：



其中,  $R^4$  和  $R^5$  独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{20}$  杂环基、 $C_1$ - $C_{20}$  羰基、 $C_1$ - $C_{20}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{20}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{20}$  磺酰胺基;

$R^6$  和  $R^7$  独立地为氢、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{20}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{20}$  硅烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环芳基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环基、亚砷基、砷基、 $C_1$ - $C_{20}$  羰基、 $C_1$ - $C_{20}$  酯基、 $C_1$ - $C_{20}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{20}$  脲基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{20}$  磺酰胺基、卤素、硝基或腈基;

$R^8$  和  $R^9$  独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环芳基或  $C_2$ - $C_{20}$  杂环基。

本发明的另一较佳实施例中, L 的结构式为式 IIIa 或 III d,  $R^4$  和  $R^5$  独立地为 2,4,6-三甲苯基,  $R^6$  和  $R^7$  独立地为氢或 III d,  $R^8$  和  $R^9$  独立地为环己基。

本发明的又一较佳实施例中, 式 II 中,

$X^1$  和  $X^2$  各自地为氯;

L 为 IIIa 或 III d;

Y 为氧;

R 为氢、卤素、硝基、腈基、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅烷基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环芳基、亚砷基、砷基、甲醛基、 $C_1$ - $C_{15}$  羰基、 $C_1$ - $C_{15}$  酯基、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{15}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基;

$R^1$  和  $R^2$  独立地为氢、溴(Br)、碘(I)、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{15}$  酯基、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{15}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基;

$R^3$  为氢、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅烷基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{12}$  芳基、 $C_6$ - $C_{12}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{12}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{12}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{12}$  羰基、 $C_1$ - $C_{12}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{12}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{12}$  磺酰胺基;

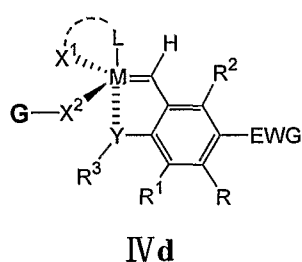
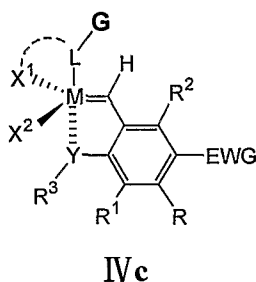
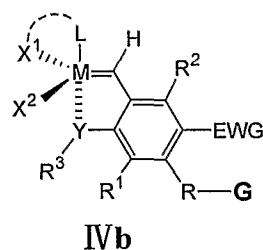
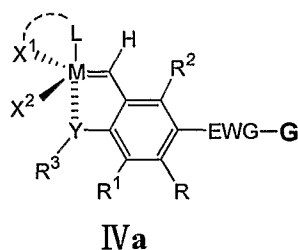
EWG 为  $C_1$ - $C_{15}$  氨基磺酰基( $R_2$ NSO<sub>2</sub>)、甲醛基、 $C_1$ - $C_{15}$  羰基、 $C_1$ - $C_{15}$  酯基、 $C_1$ - $C_{15}$  氨基羰基( $R_2$ NCO)、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、氯、氟、 $C_1$ - $C_{15}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基。

本发明的一较佳实施例中，式IIIa中， $R^4$ 和 $R^5$ 独立地为芳基； $R^6$ 和 $R^7$ 独立地为氢。

本发明的最佳实施例中，式II中， $R^1$ 和 $R^2$ 独立地为氢； $R^3$ 为异丙基或异丁基等 $C_1-C_6$ 烷基衍生物；R为氢、氯、氟、 $C_1-C_8$ 羰基、 $C_1-C_8$ 酯基、 $C_1-C_8$ 氨基羰基( $R_2NCO$ )、 $C_1-C_8$ 酰胺基、 $C_1-C_8$ 脲基或其衍生物或 $C_1-C_8$ 磺酰胺基；EWG为吸电子基团 $C_1-C_{10}$ 氨基磺酰基( $R_2NSO_2$ )、甲醛基、 $C_1-C_8$ 羰基、 $C_1-C_8$ 酯基、 $C_1-C_8$ 氨基羰基( $R_2NCO$ )、 $C_1-C_8$ 酰胺基、氯、氟、 $C_1-C_8$ 脲基或其衍生物或 $C_1-C_{15}$ 磺酰胺基。

若将本发明的钌络合物催化剂通过表面功能团“X”连接在树脂、聚乙二醇、聚苯乙烯、硅胶等高分子材料的表面得到相应的固载钌络合物催化剂产物，该固载钌络合物催化剂有利于反应结束后产物的处理及纯化，可反复多次使用，降低生产成本，避免环境污染。

因此，本发明的目的之三是提供一种结构式为式IVa-IVd的固载钌络合物催化剂：



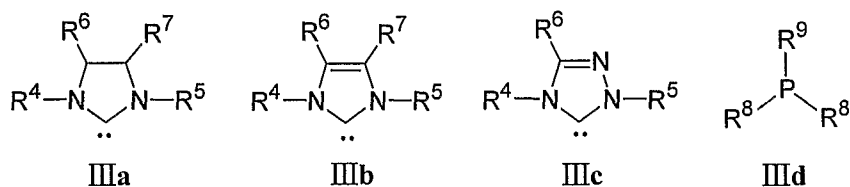
其中，G为表面含有功能团“X<sup>3</sup>”的高分子材料、树脂、聚乙二醇(PEG)、硅胶、硅藻土等；表面功能团““X<sup>3</sup>””是羟基、氨基、硫醇、羧基、 $C_1-C_{20}$ 烷基或其衍生物、 $C_1-C_{20}$ 烷氧基、 $C_1-C_{20}$ 硫醚基、 $C_1-C_{20}$ 硅烷基、 $C_1-C_{20}$ 硅氧基、 $C_6-C_{20}$ 芳氧基、 $C_2-C_{20}$ 杂环基、砜基、亚砜基、 $C_1-C_{20}$ 羰基、 $C_1-C_{20}$ 酯基、胺基、 $C_1-C_{20}$ 酰胺基、 $C_1-C_{20}$ 脲基或其衍生物或 $C_1-C_{20}$ 磺酰胺基；

$X^1$ 、 $X^2$ 、R、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、Y、L、EWG和M的定义同上。

其中结构式中的聚合物可以为表面含羟基的树脂(1.2-2.0mmol/g, 天津南开和成科技

有限公司生产)、硅胶和聚乙二醇(PEG 分子量 200-4000, 上海试剂公司)等物质。较佳地为聚苯乙烯高聚物或交联的聚苯乙烯树脂。本发明较佳地采用交联的聚苯乙烯树脂为固载材料, 将磺酰胺类取代的钌络合物配体通过偶合反应连接到固载材料表面, 再与钌络合物 1 通过络合反应制成新型的固载钌络合物催化剂 18 和 19。聚苯乙烯高聚物固载的钌催化剂 18 和 19 作为固载树脂催化剂等比较有效地参与烯炔易位反应, 并可用甲醇等溶剂沉淀回收固载树脂催化剂, 可重复使用。

在本发明的一较佳实施例中, 固载钌络合物催化剂的结构式IV的 L 为下列式IIIa、IIIb、IIIc 或III d:



其中,  $R^4$  和  $R^5$  独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{20}$  杂环基、 $C_1$ - $C_{20}$  羰基、 $C_1$ - $C_{20}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{20}$  脒基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{20}$  磺酰胺基;

$R^6$  和  $R^7$  独立地为氢、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{20}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{20}$  硅烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环芳基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环基、亚砷基、砷基、 $C_1$ - $C_{20}$  羰基、 $C_1$ - $C_{20}$  酯基、 $C_1$ - $C_{20}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{20}$  脒基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{20}$  磺酰胺基、卤素、硝基或腈基;

$R^8$  和  $R^9$  独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环芳基或  $C_2$ - $C_{20}$  杂环基。

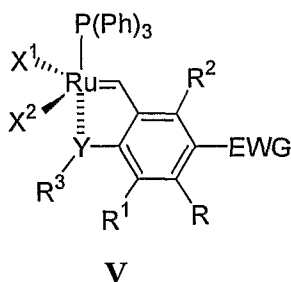
在本发明的一较佳实施例中, L 的结构式为式IIIa,  $R^4$  和  $R^5$  独立地为芳基;  $R^6$  和  $R^7$  独立地为氢或III d,  $R^8$  和  $R^9$  独立地为环己基。

在本发明的最佳实施例中, 式IVa 中, X 为氧; G 为表面含羟基的聚苯乙烯树脂或聚乙二醇; Y 为氧;  $R^1$  和  $R^2$  独立地为氢;  $R^3$  为异丙基或  $C_1$ - $C_6$  烷基; R 为氢、氯、氟、 $C_1$ - $C_8$  羰基、 $C_1$ - $C_8$  酯基、 $C_1$ - $C_8$  氨基羰基( $R_2$ NCO)、 $C_1$ - $C_8$  酰胺基、 $C_1$ - $C_8$  脒基或其衍生物或  $C_1$ - $C_8$  磺酰胺基; EWG 为吸电子基团  $C_1$ - $C_{10}$  氨基磺酰基( $R_2$ NSO<sub>2</sub>)、甲醛基、 $C_1$ - $C_8$  羰基、 $C_1$ - $C_8$  酯基、 $C_1$ - $C_8$  氨基羰基( $R_2$ NCO)、 $C_1$ - $C_8$  酰胺基、氯、氟、 $C_1$ - $C_8$  脒基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$



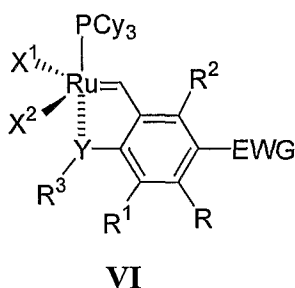
磺酰胺基； $R^4$  和  $R^5$  独立地为 2,4,6-三甲苯基。

本发明的目的之四是提供一种钌络合物催化剂的制备方法，该方法包括如下步骤：1) 在惰性气体保护下，将对甲苯磺酰脲在乙醇钠或甲醇钠的乙醇溶液中生成邻烷氧基卡宾，之后与  $RuCl_2P(Ph)_3$  反应生成下列钌络合物 V:



其中  $X^1, X^2, Y, R, R^1, R^2, R^3$  和 EWG 与权利要求 4-9 同。

2) 将步骤 1) 的钌络合物产物 V 在惰性气体保护下与三环己基磷反应生成下列钌络合物 VI:



其中  $X^1, X^2, Y, R, R^1, R^2, R^3$  和 EWG 与权利要求 4-9 同。

3) 根据化学活性将步骤 1) 的络合物 V 或步骤 2) 的络合物 VI 在惰性气体保护下反应生成权利要求 4 的钌络合物催化剂 II。

本发明的目的之五是提供一种固载钌络合物催化剂的制备方法，该方法包括如下步骤：1) 将含酯基取代的 4-羟基苯磺酰胺进行乙烯化得到邻苯酚乙烯化产物；

2) 将步骤 1) 的邻苯酚乙烯化产物进行醚化得到醚化产物；

3) 将醚化产物进行水解得到水解产物；

4) 然后将步骤 3) 的水解产物在偶合试剂的作用下与表面含羟基或胺基的高分子物质偶合得到固载钌配体；

5) 将步骤4)的固载钌配体与  $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$  反应得到中间产物;

6) 将步骤5)的固载钌络合物与三环己基磷配体或另一配体  $\text{H}_2\text{IMes}$  (IIIa)生成最终产物。

在本发明的较佳实施例中,步骤1)的乙烯化为:在惰性气体保护下,于 $-30^\circ\text{C}$ 至 $-50^\circ\text{C}$ 下,将2至3倍体积的叔胺滴入含有1倍体积的四氯化锡和3至6倍体积1,2-二氯乙烷溶液中,通入乙炔4-6小时,室温下加入含酯基取代的4-羟基苯磺酰胺,于 $60^\circ\text{C}$ 至 $100^\circ\text{C}$ 反应得到苯酚邻位乙烯化的产物;

步骤2)醚化:将步骤1)的邻苯酚乙烯化产物与卤代烷进行醚化反应;

步骤5)将步骤4)的固载钌络合物配体与  $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})$ 在  $\text{CuCl}$  和卤代烷的溶剂中反应。

在本发明的较佳实施例中,步骤1)中所述的惰性气体为氩气,于 $-40^\circ\text{C}$ 下,将2倍体积的叔胺滴入含有1倍体积的四氯化锡和3.5倍体积的1,2-二氯乙烷溶液中,通入乙炔6小时,室温下加入含酯基取代的4-羟基苯磺酰胺,于 $80^\circ\text{C}$ 反应得到苯酚邻位乙烯化的产物;

步骤2)的醚化为:将步骤1)的邻苯酚乙烯化产物与碘代异丙烷在二甲基甲酰胺中进行醚化反应;

步骤3)的水解在  $\text{NaOH}$  的醇或水溶液中进行;

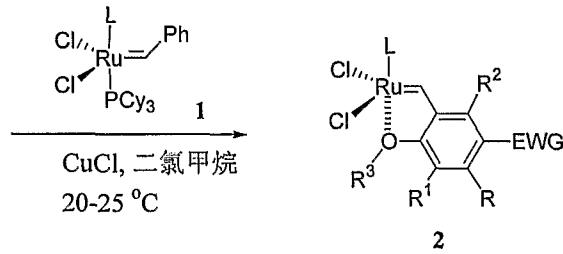
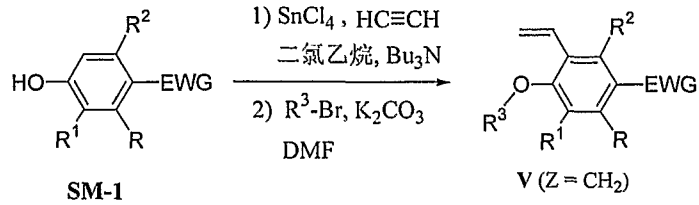
步骤4)然后将步骤3)的水解产物在二环己基碳二亚胺的作用下与表面含羟基或胺基的聚苯乙烯偶合得到固载钌配体;

步骤5)将步骤4)的固载钌络合物配体与  $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$  在  $\text{CuCl}$  和二氯甲烷溶剂中反应得到固载钌络合物。

步骤6)将步骤5)的固载钌络合物与三环己基磷配体或另一配体  $\text{H}_2\text{IMes}$  (IIIa)在二氯甲烷溶剂中反应生成最终产物。

本发明的钌络合物配体和钌络合物的四种制备过程见如下所示的流程图:

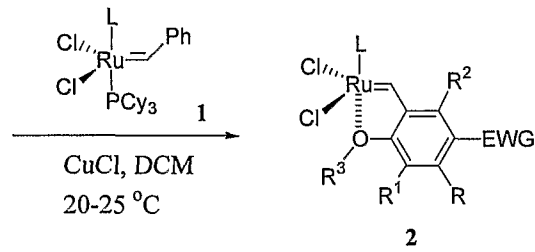
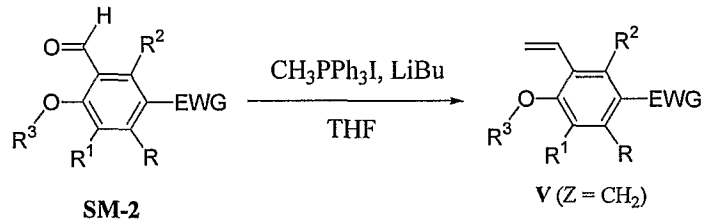
#### 制备方法一:



1a, 2a: L = 三环己基磷<sub>3</sub>, Cy = 环己基,

1b, 2b: L = (Mes = 2,4,6-三甲基苯)

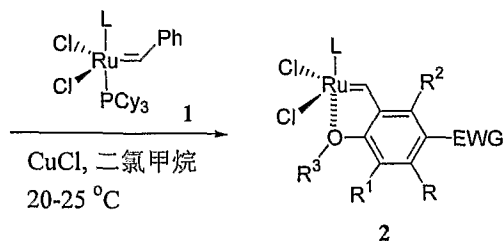
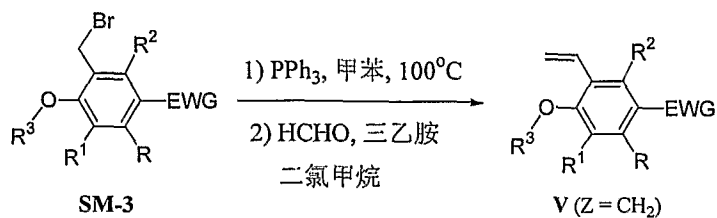
制备方法二:



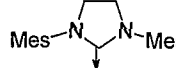
1a, 2a: L = 三环己基磷<sub>3</sub>, Cy = 环己基,

1b, 2b: L = (Mes = 2,4,6-三甲基苯)

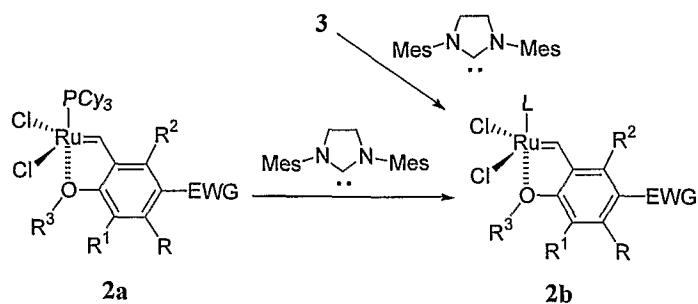
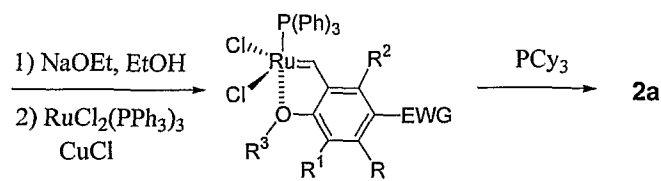
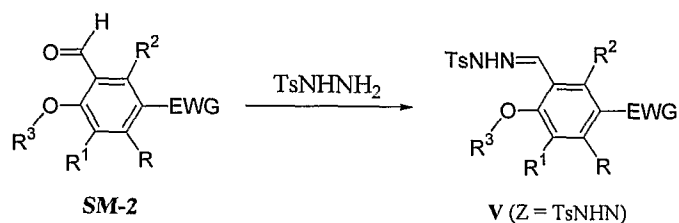
制备方法三:



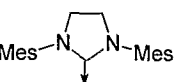
**1a, 2a:** L = 三环己基磷<sub>3</sub>, Cy = 环己基,

**1b, 2b:** L =  (Mes = 2,4,6-三甲基苯)

制备方法四:



**2a:** L = 三环己基磷<sub>3</sub>, Cy = 环己基, Ts = 对甲苯磺酰

**2b:** L =  (Mes = 2,4,6-三甲基苯)

上述流程图原料 SM-1、SM-2 和 SM-3 结构式中的 R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 和 EWG 的定义同上。

若 Z 为亚甲基 ( $\text{CH}_2$ ) 时, 本发明采用上述简便的合成路线 1-3, 有效地从氨基磺酰

基、磺酰胺取代基、羰基等吸电子基取代的苯酚合成了本发明的氨基磺酰基和磺酰胺等吸电子基取代的邻烷氧基苯乙烯所形成的钌络合物配体及钌络合物。(合成路线一参考文献: M. Yamaguchi et al, *J. Org. Chem.* 1998, 63, 7298-7305; 合成路线二参考文献: Jason S. Kingsbury, Joseph P. A. Harrity, Peter J. Bonitatebus, Jr., Amir H. Hoveyda\*, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 791(美国化学会杂志 1999 年 121 卷 791 页)。

若 Z 为氧时, 可通过合成路线四, 从氨基磺酰基和磺酰胺等吸电子基取代的取代的邻烷氧基苯甲醛先与对甲苯磺酰肼反应生成对甲苯磺酰肼, 再在惰性气体保护下, 将对甲苯磺酰肼在乙醇钠或甲醇钠的乙醇溶液中生成邻烷氧基卡宾, 之后与  $\text{RuCl}_2\text{P}(\text{Ph}_3)_3$  反应生成含三苯基磷的钌络合物(V), 钌络合物 V 在惰性气体保护下再与三环己基磷反应生成钌络合物 VI, 根据化学活性将制得的络合物 V 或络合物 VI 在惰性气体保护下与五元环配体 II 反应生成钌络合物催化剂 II。

本发明的目的之六是提供上述式 II 的钌络合物在烯炔易位复分解反应中作催化剂的用途。

其中, 所述的烯炔易位反应为分子内关环的烯炔易位复分解反应、分子间的烯炔易位复分解反应或聚合反应中的烯炔易位复分解反应。

本发明的目的之七是提供上述式 IV 的固载钌络合物催化剂催化烯炔易位复分解反应的用途。

其中, 所述的烯炔易位复分解反应为分子内关环的烯炔易位复分解反应、分子间的烯炔易位复分解反应或聚合反应中的烯炔易位复分解反应。

本发明的积极进步效果在于: 1、本发明通过设计和合成钌络合物配体和相应的钌络合物, 充分研究不同配体的取代基及其取代位置对催化剂的催化活性和稳定性的影响, 结果表明具有氨基磺酰基、磺酰胺基、羰基、氯等吸电子基取代的邻烷氧基苯乙烯络合物配体明显提高了相应钌络合物催化剂的催化活性和稳定性, 作为高效的催化剂可用于分子内关环的烯炔易位复分解反应、分子间的烯炔易位复分解反应和聚合反应等, 具有广泛的产业应用价值。本发明的新型高效烯炔易位复分解反应催化剂为化工新材料和药物合成等领域提供了一种新方法。

2、本发明将钌络合物配体连接到表面含羟基的树脂、聚乙二醇、聚苯乙烯、硅胶等高分子材料上, 与钌络合物形成新的络合物催化剂, 即固载钌络合物催化剂。本发明的固载钌络合物催化剂的优点是后处理比较容易、易回收、并可重复使用, 是一种环保型

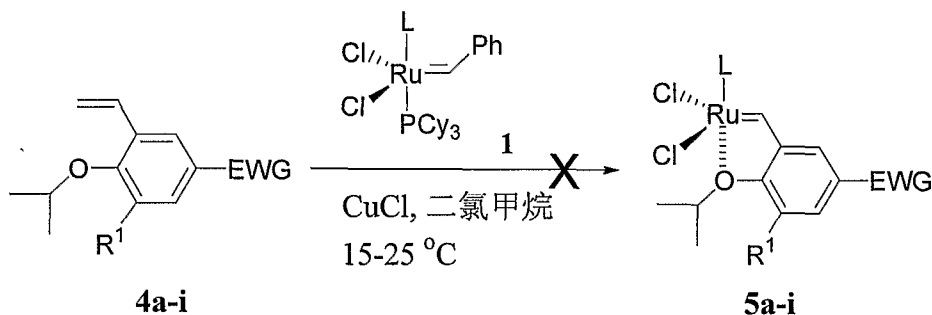
催化剂。

3、本发明通过深入研究各类底物的催化活性，设计合成了本发明的新型钌络合物催化剂，其各项性能指标较 Grubbs-Hoveyda 催化剂有明显地提高，并进一步优化了钌催化剂的制备方法，很大程度地降低了制备成本，为钌络合物催化烯烃易位反应的产业化生产提供一条有效实用的新途径。

### 具体实施方式：

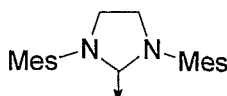
本发明首先根据有关报导的资料(Hoveyda 等，发表在美国专利 US 20020107138 A1, US 6921735 B2 和化学会杂志 *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 791-799, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168-8179), 通过下列络合物的制备反应合成一系列含不同吸电子取代基的钌络合物 **7a-n**、**9a-j**、**34a** 和 **35a-b**, 并合成了新型的有催化活性又易回收的固载钌络合物催化剂 **18a-b** 和 **19a-b**, 再针对不同的 5-EWG 取代基团研发了二种新的制备方法。

以下为 3-EWG-2-烷氧基苯亚甲基钌络合物 **5a-5i** 的合成



- 4a:**  $R^1 = \text{Cl}$ , EWG = H; **1a:** L = PCy<sub>3</sub>;  
**4b:**  $R^1 = \text{Cl}$ , EWG = H; **1b:** L = H<sub>2</sub>IMes;  
**4c:**  $R^1 = \text{Cl}$ , EWG = Cl; **1a:** L = PCy<sub>3</sub>;  
**4d:**  $R^1 = \text{Cl}$ , EWG = Cl; **1b:** L = H<sub>2</sub>IMes;  
**4e:**  $R^1 = \text{F}$ , EWG = H; **1a:** L = PCy<sub>3</sub>;  
**4f:**  $R^1 = \text{F}$ , EWG = H; **1b:** L = H<sub>2</sub>IMes;  
**4g:**  $R^1 = \text{CO}_2\text{Me}$ , EWG = H; **1b:** L = H<sub>2</sub>IMes;  
**4h:**  $R^1 = \text{NO}_2$ , EWG = H; **1b:** L = H<sub>2</sub>IMes;  
**4i:**  $R^1 = \text{SO}_2\text{NMe}_2$ , EWG = H; **1b:** L = H<sub>2</sub>IMes;

**1a:** L = PCy<sub>3</sub>, 三环己基磷<sub>3</sub>, Cy = 环己基, EWG = 吸电子取代基

**1b:** L =  (Mes = 2,4,6-三甲基苯)

没有得到产物**5a-i**,  
反应过程中发现  
中间过渡态分解。

## 实施例 1 1-氯-2-异丙氧基-3-乙烯基-苯及其钌络合物 5a 和 5b 的合成

在氩气保护下，向一个装有滴液漏斗，机械搅拌和温度计的 1 升三口瓶中加入四氯化锡(36ml 25mL, 0.2mol)、1,2-二氯乙烷(240ml 200mL)，并用干冰丙酮浴冷却至-50℃。开始滴加三丁胺(72ml 50mL, 0.2mol)，滴加过程中保持反应液温度不超过-50℃，滴加完毕后继续搅拌 1 小时。随后在-50℃下向反应液中通入乙炔气体(6 小时)，室温下加入原料邻氯苯酚 (6.50g, 50mmol)，然后加热至 70℃反应 2 小时得到苯酚邻位乙烯化的产物。

反应结束后，加入碳酸钾(25g)、甲醇(100 mL)，加热至 60℃反应 1 小时，然后在冰浴下滴加 2N HCl，以调整 pH 小于 2。用乙酸乙酯萃取 (2x300ml)，用无水硫酸钠干燥，旋转除去大部分溶剂，用乙酸乙酯和石油醚的混合液 (1:1, 2x300ml) 萃取，无水硫酸钠干燥，旋转除去溶剂，硅胶柱层析纯化得到乙烯化产物 4.83g (63%)，纯度 98%。

得到的产物经检测为钌络合物配体，其 <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>: δ = 7.26 ppm): 7.87 (d, 1H, J = 2.35Hz), 7.59 (dd, 1H, J = 2.35, 8.22Hz), 7.14 (m 2H), 6.86 (m, 2H), 6.28 (m, 2H), 5.82 (d, 1H, J = 17.22Hz), 5.44 (d, 1H, J = 11.35Hz)。分子量(M+H<sup>+</sup>): m/z 理论计算值为 250.05，测试值为 250.1。

将乙烯化产物(1.55g, 10 mmol)溶于 15mL 二甲基甲酰胺 (DMF)，加入 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(3.9g, 30 mmol)和碘代异丙烷(1.5mL, 15 mmol, 1.5 equiv)，65℃下搅拌过夜 (15 小时)，HPLC 检测。反应结束后抽滤除去 DMF 溶剂，然后水洗，用乙醚 (2x100mL) 萃取二次，合并有机相，干燥，纯化得到的产物为黄色的固体，硅胶柱层析纯化得到醚化产物(4a)1.69g (82%)，纯度 98%。

得到的产物经检测，钌络合物配体(4a)的 <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>: δ = 7.26 ppm): 7.42 (dd, 1H, J = 1.56, 7.82Hz), 7.29 (dd, 1H, J = 1.56, 7.83Hz), 7.02 (m, 2H), 5.73 (d, 1H, J = 17.60Hz), 5.56 (d, 1H, J = 11.34Hz), 4.43 (m, 1H), 1.32 (d, 6H, J = 6.26Hz)。分子量(M+H<sup>+</sup>): m/z 理论计算值为 197.1，测试值为 197.2。

按文献 (Hoveyda et al, 其合成方法发表在美国化学会杂志 2001 年 123 卷 749 页) 报导的络合物制备方法，在氩气保护下，将钌络合物 1a (290mg, 0.30mmol)和 CuCl (75mg, 0.75mmol)称量好加入圆底烧瓶中，再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将钌络合物配体 4a

(60mg, 0.30 mmol) 溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 再加入反应体系。反应混合物在室温(20°C) 搅拌反应 30 分钟, 反应结束。反应结果出乎意料, 反应液中已没有原料, 但在络合反应后没有得到相应的络合物 **5a**, 质谱仪(MS)没有观察到反应液中的分子离子峰。薄板色谱(TLC)也没发现紫色的产物 **5a**。

#### 实施例 2 钌络合物 5b 的合成

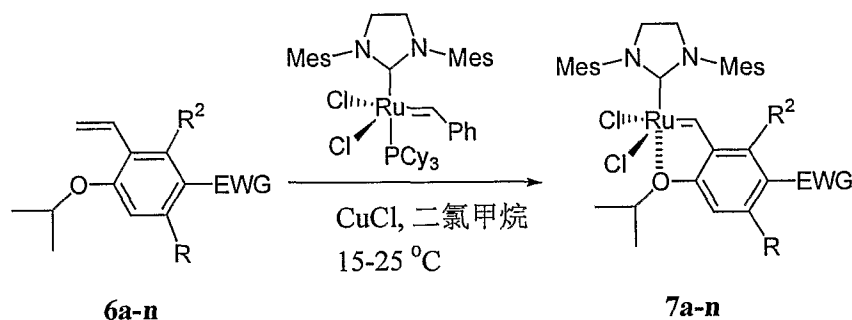
在氩气保护下, 将更稳定的钌络合物 **1b** (260mg, 0.30mmol) 代替 **1a** 和 CuCl (75mg, 0.75mmol)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将钌络合物配体 **4a** (60mg, 0.30 mmol) 溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 再加入反应体系。反应混合物在室温(20°C) 搅拌反应 30 分钟, 反应结束。结果还是出乎意料, 反应液中已没有原料 **1b**, 但在络合反应后没有得到相应的络合物 **5b**, 质谱仪(MS)没有观察到反应液中的分子离子峰。薄板色谱(TLC)也没发现绿色的产物 **5a**。

#### 实施例 3 钌络合物 5e-5i 的合成

用氟(**4e**)、脂基(**4g**)、硝基(**4h**)、氨基磺酰基(**4i**)等代替氯的异丙氧基邻位的取代位置, 同样没有得到相应的络合物 **5e-5i**, 质谱仪没有观察到反应液中的分子离子峰, 薄板色谱(TLC)也没发现绿色的产物 **5e-5i**。其结论可归纳为异丙氧基的邻位若有吸电子功能团卤素、脂基、硝基、氨基磺酰基等, 其取代的苯乙烯不能生成稳定的钌络合物。由此可见, 虽然 Hoveyda 等人首先制备了异丙氧基苯乙烯配体所生成的钌络合物(**10a** 和 **10b**), 但没有深入研究不同取代基对该类络合物稳定性的显著影响。

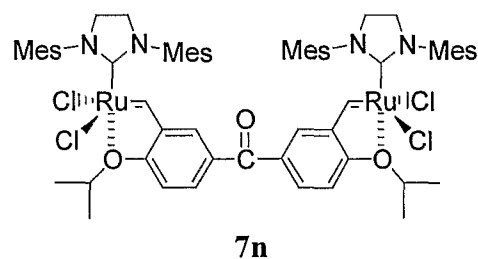
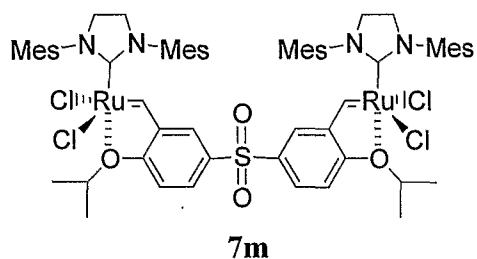
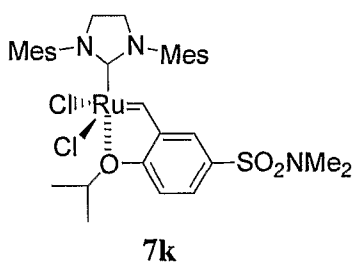
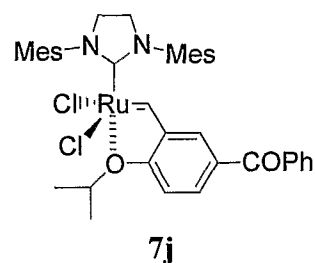
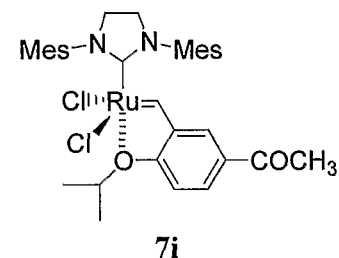
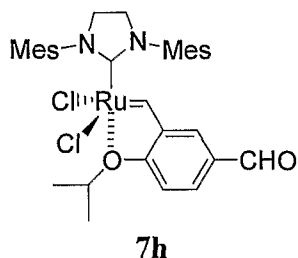
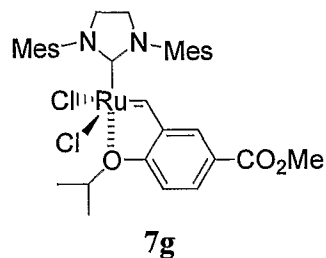
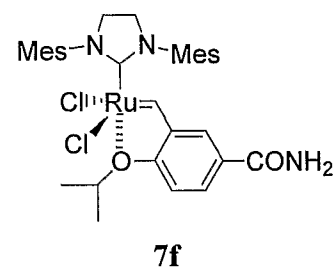
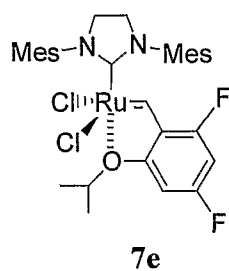
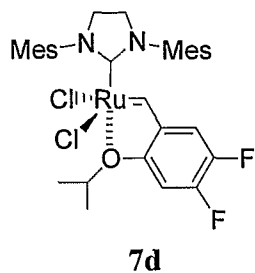
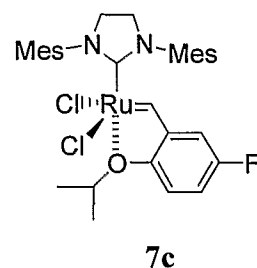
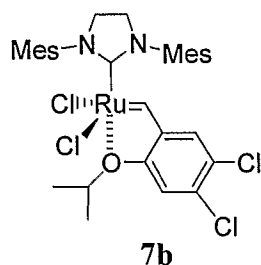
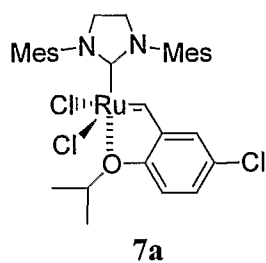
试验结果证明: 在异丙氧基的邻位不宜有氯、氟、脂基、硝基、氨基磺酰基等吸电子基团, 而吸电子基团最佳的取代位置是异丙氧基的对位, 这个结果与一般的电子效应不一致, 目前无法用完善的理论来解释为何氯在异丙氧基对位的稳定性明显优于邻位。

以下为 5-EWG-2-烷氧基苯亚甲基钌络合物 **7a-k** 和 **7m**、**7n** 的合成:





以下为络合物 7a-k 和 7m、7n 的结构式：



#### 实施例 4 钌络合物 7a 的合成

在氩气保护下，将钌络合物 $(H_2IMES)(PCy_3)_2Cl_2Ru=CHPh$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和  $CuCl$  (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中，再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后

将络合物配体 **6a** (105 mg, 0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 再加入反应体系。反应混合物在室温搅拌反应 30 分钟, 反应结束。反应结束后, 加入 5mL 正己烷, 过滤。滤液浓缩后, 加入 10mL 甲醇将产物沉淀析出, 过滤后用 3ml 甲醇洗涤三次, 得到绿色固体。经硅胶柱层析纯化, 得到钌络合物产物(**7a**) 223mg (68%), 纯度 98%。

经检测, 钌络合物(**13**)的  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.44$  (s, 1H, Ru=CH), 7.46 (dd, 1H,  $J = 2.74, 9.00\text{Hz}$ ), 7.08 (s, 4H), 6.89 (d, 1H,  $J = 2.74\text{Hz}$ ), 6.72 (d, 1H,  $J = 8.61\text{Hz}$ ), 4.85 (m, 1H), 2.46 (s, 12H), 2.41 (s, 6H), 1.25 (d, 6H,  $J = 6.26\text{Hz}$ ). ( $\text{M}+\text{H}^+$ ):  $m/z$  calculated: 661.1; found: 661.2。

#### 实施例 5 钌络合物 **7b** 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和  $\text{CuCl}$  (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6b** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 203mg 绿色钌络合物固体(**7b**), 产率 56%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**7b**)的  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.37$  (s, 1H, Ru=CH), 7.07 (s, 4H), 6.98 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 4.82 (m, 1H), 4.18 (s, 4H), 2.45 (s, 12H), 2.40 (s, 6H), 1.25 (d, 6H,  $J = 6.26\text{Hz}$ ). ( $\text{M}+\text{H}^+$ ):  $m/z$  calculated: ( $\text{M}+\text{H}^+$ ):  $m/z$  calculated: 695.1; founded: 695.2.

#### 实施例 6 钌络合物 **7c** 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和  $\text{CuCl}$  (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6c** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 198mg 绿色钌络合物固体(**7c**), 产率 63%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**7c**)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.49$  (s, 1H, Ru=CH), 7.26-7.20 (m, 1H), 7.13 (s, 4H), 6.71 (dd,  $J = 3.0, 9.0\text{ Hz}$ , 1H), 6.62 (dd,  $J = 3.1, 7.9\text{ Hz}$ , 1H), 4.85-4.81 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 4.19 (s, 4H), 2.47 (s, 12H), 2.27 (s, 6H), 1.26 (d,  $J = 6.2\text{ Hz}$ , 6H).  $^{19}\text{F}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -41.66$ .

#### 实施例 7 钌络合物 **7d** 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和  $\text{CuCl}$  (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6d** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。

经络合纯化后得到 173mg 绿色钌络合物固体(7d), 产率 51%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(7d)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.21$  (s, 1H, Ru=CH), 7.07 (s, 4H), 6.72 (t,  $J = 9.4$  Hz, 1H), 6.65-6.59 (m, 1H), 4.78-4.74 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.17 (s, 4H), 2.45 (s, 12H), 2.40 (s, 6H), 1.23 (d,  $J = 6.1$  Hz, 6H)。

#### 实施例 8 钌络合物 7e 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和 CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6e** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 152mg 绿色钌络合物固体(7e), 产率 44%, 纯度 98%。

经检测, 钌络合物(7e)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.72$  (s, 1H), 7.27 (s, 1H), 7.06 (s, 4H), 6.32 (t, 1H,  $J = 10.15$  Hz) / 6.36-6.28 (m, 2H), 4.80 (m, 1H), 4.18 (s, 4H), 2.47 (s, 12H), 2.37 (s, 6H), 1.28 (d, 6H,  $J = 6.23$  Hz)。

#### 实施例 9 钌络合物 7f 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和 CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6f** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 213mg 绿色钌络合物固体(7f), 产率 63%, 纯度 98%。

经检测, 钌络合物(7f)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.55$  (s, 1H, Ru=CH), 7.93 (d,  $J = 6.9$  Hz, 1H), 7.34 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 7.09 (s, 4H), 6.81 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 4.94-4.90 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.19 (s, 4H), 2.47 (s, 12H), 2.42 (s, 6H), 1.27 (d,  $J = 5.9$  Hz, 6H)。

#### 实施例 10 钌络合物 7g 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和 CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6g** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 197mg 绿色钌络合物固体(7g), 产率 56%, 纯度 98%。

经检测, 钌络合物(7g)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.45$  (s, 1H, Ru=CH), 8.20 (dd,  $J = 2.2, 8.8$  Hz, 1H), 7.63 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 7.09 (s, 4H), 6.84 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 4.97-4.93 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.20 (s, 4H), 3.90 (s, 3H), 2.47 (s, 12H), 2.43 (s, 6H), 1.29 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6H)。

## 实施例 11 钌络合物 7h 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和  $\text{CuCl}$  (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6h** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 178mg 绿色钌络合物固体(**7h**), 产率 52%, 纯度 98%。

经检测, 钌络合物(**7h**)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.61$  (s, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 9.89 (s, 1H, CHO), 8.17 (dd,  $J = 2.2, 8.8$  Hz, 1H), 7.44 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 7.09 (s, 4H), 6.95 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 5.01-4.97 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 4.19 (s, 4H), 2.47 (s, 12H), 2.43 (s, 6H), 1.31 (d,  $J = 6.3$  Hz, 6H)。

## 实施例 12 钌络合物 7i 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和  $\text{CuCl}$  (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6i** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 189mg 绿色钌络合物固体(**7i**), 产率 55%, 纯度 98%。

经检测, 钌络合物(**7i**)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.49$  (s, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 8.16 (dd,  $J = 1.9, 8.8$  Hz, 1H), 7.53 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.09 (s, 4H), 6.87 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 4.98-4.94 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 4.21 (s, 4H), 2.52 (s, 3H), 2.48 (s, 12H), 2.43 (s, 6H), 1.29 (d,  $J = 5.9$  Hz, 6H)。

## 实施例 13 钌络合物 7j 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和  $\text{CuCl}$  (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6j** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 199mg 绿色钌络合物固体(**7j**), 产率 53%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**7j**)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.39$  (s, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 8.10 (dd,  $J = 1.8, 8.4$  Hz, 1H), 7.75-7.72 (m, 2H), 7.63-7.58 (m, 1H), 7.52-7.47 (m, 2H), 7.35 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.02 (s, 4H), 6.92 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 5.01-4.97 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 4.19 (s, 4H), 2.46 (s, 12H), 2.24 (s, 12H), 1.29 (d,  $J = 8.1$  Hz, 6H)。

## 实施例 14 钌络合物 7k 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和

CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6k** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 247mg 绿色钌络合物固体(**7k**), 产率 66%, 纯度 98%。

经检测, 钌络合物(**7k**)的  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.39$  (s, 1H, Ru=CH), 7.93 (dd,  $J = 2.2, 8.8$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 7.08 (s, 4H), 6.91 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 4.97-4.94 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.21 (s, 4H), 2.71 (s, 6H), 2.46 (s, 12H), 2.40 (s, 6H), 1.29 (d,  $J = 5.9$  Hz, 6H)。

#### 实施例 15 钌络合物 **7m** 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和 CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6m** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 193mg 绿色钌络合物固体(**7m**), 产率 56%, 纯度 97%。

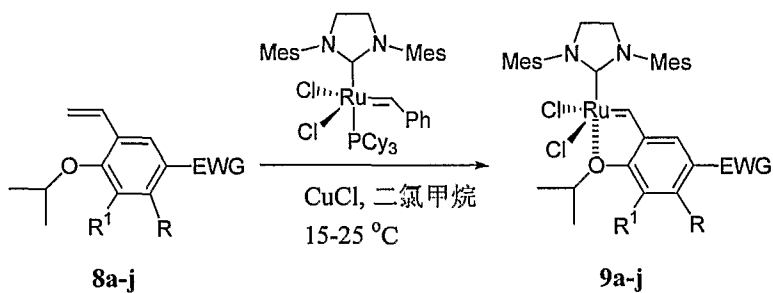
经检测, 钌络合物(**7m**)的  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.42$  (s, 2H, Ru=CH), 7.87 (dd,  $J = 2.2, 8.8$  Hz, 2H), 7.53 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H), 7.07 (s, 8H), 6.87 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 4.96-4.92 (m, 2H, OCHMe<sub>2</sub>), 3.15 (s, 8H), 2.45 (s, 24H), 2.41 (s, 12H), 1.27 (d,  $J = 5.9$  Hz, 12H)。

#### 实施例 16 钌络合物 **7n** 的合成

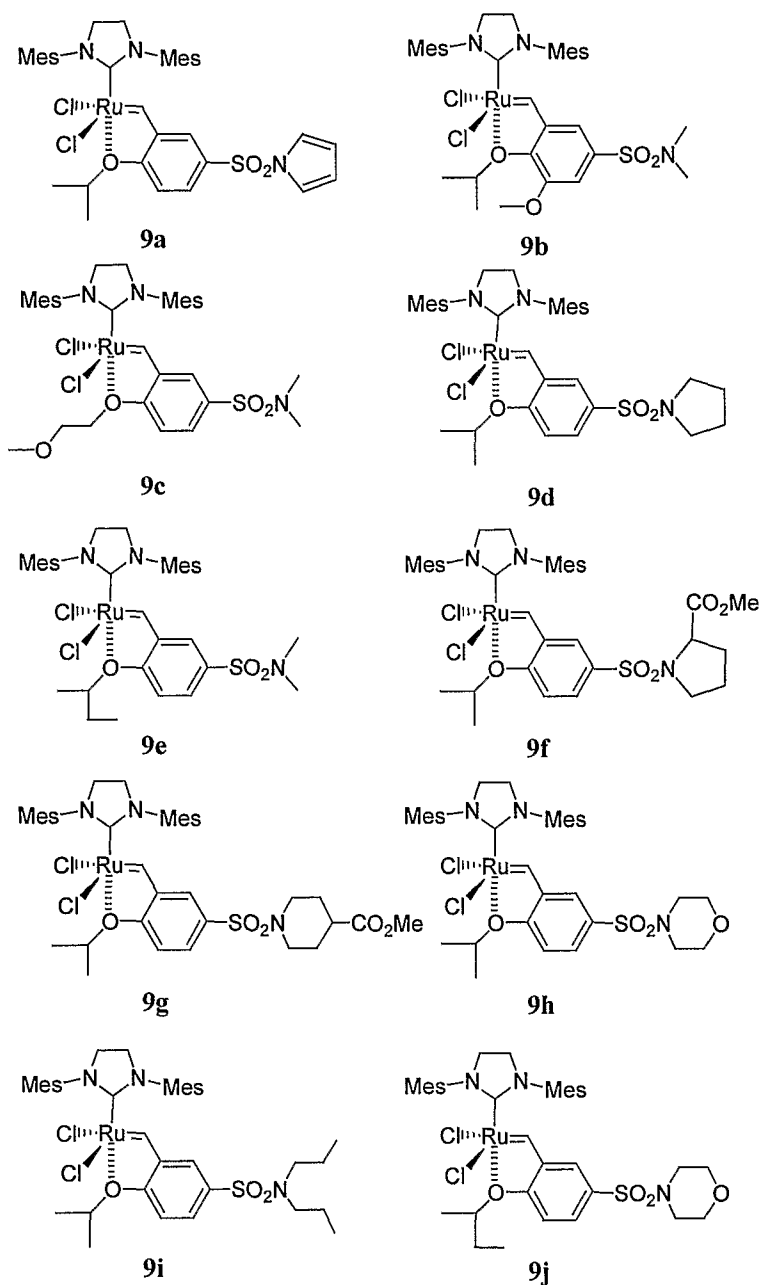
在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和 CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **6n** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 171mg 绿色钌络合物固体(**7n**), 产率 52%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**7n**)的  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.44$  (s, 2H, Ru=CH), 7.93 (dd,  $J = 2.0, 8.4$  Hz, 2H), 7.30 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H), 7.03 (s, 8H), 6.88 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 5.01-4.97 (m, 2H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.19 (s, 8H), 2.47 (s, 24H), 2.26 (s, 12H), 1.33 (d,  $J = 6.2$  Hz, 12H)。

以下为 5-(R<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>)-2-烷氧基苯亚甲基钌络合物 **9a-9j** 的合成路线:



以下为络合物 **9a-j** 的结构式：



## 实施例 17 钌络合物 9a 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和  $\text{CuCl}$  (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **8a** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 211mg 绿色钌络合物固体(**9a**), 产率 62%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**9a**)的  $^1\text{HNMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.36$  (s, 1H, Ru=CH), 7.98 (dd, 1H,  $J = 2.35, 8.81\text{Hz}$ ), 7.40 (d, 1H,  $J = 2.35\text{Hz}$ ), 7.10 (m, 2H), 7.08 (s, 4H), 6.87 (d, 1H,  $J = 9.00\text{Hz}$ ), 6.31 (m, 2H), 4.92 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 4.20 (s, 4H), 2.44 (s, 18H), 1.13 (d, 6H,  $J = 5.87\text{Hz}$ )。

## 实施例 18 钌络合物 9b 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和  $\text{CuCl}$  (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **8b** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 158mg 绿色钌络合物固体(**9b**), 产率 41%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**9b**)的  $^1\text{HNMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.34$  (s, 1H, Ru=CH), 7.45 (d, 1H,  $J = 1.83$  Hz), 7.17 (s, 4H), 6.92 (d, 1H,  $J = 2.20$  Hz), 5.80 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 4.20 (s, 4H), 3.81 (s, 3H), 2.73 (s, 6H), 2.47 (s, 12H), 2.40 (s, 6H), 1.31 (d, 6H,  $J = 6.22$  Hz)。

## 实施例 19 钌络合物 9c 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和  $\text{CuCl}$  (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **8c** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 165mg 绿色钌络合物固体(**9c**), 产率 44%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**9c**)的  $^1\text{HNMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.37$ (s, 1H, Ru=CH), 7.94 (dd, 1H,  $J = 2.20, 8.79$  Hz), 7.29 (d, 1H,  $J = 2.20$  Hz), 7.09 (s, 4H), 7.06 (d, 1H,  $J = 8.79$  Hz), 4.34 (t, 2H,  $J = 5.85$  Hz), 4.18 (s, 4H), 3.61 (t, 2H,  $J = 5.94$  Hz), 3.13 (s, 3H), 2.70 (s, 6H), 2.47 (s, 12H), 2.42 (s, 6H)。

## 实施例 20 钌络合物 9d 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )( $\text{PCy}_3$ ) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和  $\text{CuCl}$  (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后

将络合物配体 **8d** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 195mg 绿色钌络合物固体(**9d**), 产率 54%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**9d**)的  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.39$  (s, 1H, Ru=CH), 7.97 (dd, 1H,  $J = 2.35, 8.61\text{Hz}$ ), 7.37 (d, 1H,  $J = 1.96\text{Hz}$ ), 7.08 (s, 4H), 6.90 (d, 1H,  $J = 9.00\text{Hz}$ ), 4.95 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.21 (s, 4H), 3.21 (m, 4H), 2.46 (s, 12H), 2.41 (s, 6H), 1.83 (m, 4H), 1.29 (d, 6H,  $J = 5.87\text{Hz}$ )。

#### 实施例 21 钌络合物 **9e** 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和 CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **8e** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 176mg 绿色钌络合物固体(**9e**), 产率 47%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**9e**)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.40$  (s, 1H, Ru=CH), 7.93 (dd, 1H,  $J = 2.20, 8.79\text{Hz}$ ), 7.33 (d, 1H,  $J = 2.19\text{Hz}$ ), 7.08 (s, 4H), 6.87 (d, 1H,  $J = 8.79\text{Hz}$ ), 4.66 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.21 (s, 4H), 2.72 (s, 6H), 2.47 (s, 12H), 2.42 (s, 6H), 1.45 (m, 2H), 1.27 (d, 3H,  $J = 5.86\text{Hz}$ ), 0.80 (t, 3H,  $J = 7.69\text{Hz}$ )。

#### 实施例 22 钌络合物 **9f** 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和 CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **8f** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 196mg 绿色钌络合物固体(**9f**), 产率 52%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**9f**)的  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.39$  (s, 1H, Ru=CH), 8.04 (dd, 1H,  $J = 1.95, 8.60\text{Hz}$ ), 7.41 (d, 1H,  $J = 2.35\text{Hz}$ ), 7.10 (s, 4H), 6.89 (d, 1H,  $J = 8.61\text{Hz}$ ), 4.95 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.24 (m, 1H), 4.21 (s, 4H), 3.66 (s, 3H), 3.48 (m, 1H), 3.24 (m, 1H), 2.46 (s, 12H), 2.42 (s, 6H), 1.81-2.13 (m, 5H), 1.28 (d, 6H,  $J = 5.87\text{Hz}$ )。

#### 实施例 23 钌络合物 **9g** 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和 CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **8g** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 226mg 绿色钌络合物固体(**9g**), 产率 56%, 纯度 98%。



经检测, 钌络合物(**9g**)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.39$  (s, 1H, Ru=CH), 7.90 (dd, 1H,  $J = 2.20, 8.79$  Hz), 7.30 (d, 1H,  $J = 1.83$  Hz), 7.08 (s, 4H), 6.90 (d, 1H,  $J = 8.79$  Hz), 4.95 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.21 (s, 4H), 3.69 (s, 3H), 3.63 (m, 1H), 2.47 (s, 12H), 2.41 (s, 6H), 2.09 (dd, 4H,  $J = 3.29, 13.55$  Hz), 1.85 (m, 4H), 1.30 (d, 6H,  $J = 6.22$  Hz)。

#### 实施例 24 钌络合物 9h 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和 CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **8h** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 193mg 绿色钌络合物固体(**9h**), 产率 52%, 纯度 98%。

经检测, 钌络合物(**9h**)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.31$  (s, 1H, Ru=CH), 7.83 (dd, 1H,  $J = 2.19, 8.79$  Hz), 7.24 (d, 1H,  $J = 2.20$  Hz), 7.00 (s, 4H), 6.85 (d, 1H,  $J = 8.79$  Hz), 4.89 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.13 (s, 4H), 3.68 (t, 4H,  $J = 4.77$  Hz), 2.95 (t, 4H,  $J = 4.76$  Hz), 2.39 (s, 12H), 2.33 (s, 6H), 1.23 (d, 6H,  $J = 6.23$  Hz)。

#### 实施例 25 钌络合物 9i 的合成

在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和 CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **8i** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 216mg 绿色钌络合物固体(**9i**), 产率 54%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**9i**)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.36$  (s, 1H, Ru=CH), 7.90 (dd, 1H,  $J = 2.20, 8.79$  Hz), 7.32 (d, 1H,  $J = 2.20$  Hz), 7.09 (s, 4H), 6.88 (d, 1H,  $J = 8.78$  Hz), 4.66 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.21 (s, 4H), 3.77 (t, 4H,  $J = 4.76$  Hz), 3.03 (t, 4H,  $J = 4.84$ ), 2.47 (s, 12H), 2.42 (s, 6H), 1.38 (m, 2H), 1.30 (d, 3H,  $J = 9.15$  Hz), 0.90 (t, 3H,  $J = 7.69$  Hz)。

#### 实施例 26 钌络合物 9j 的合成

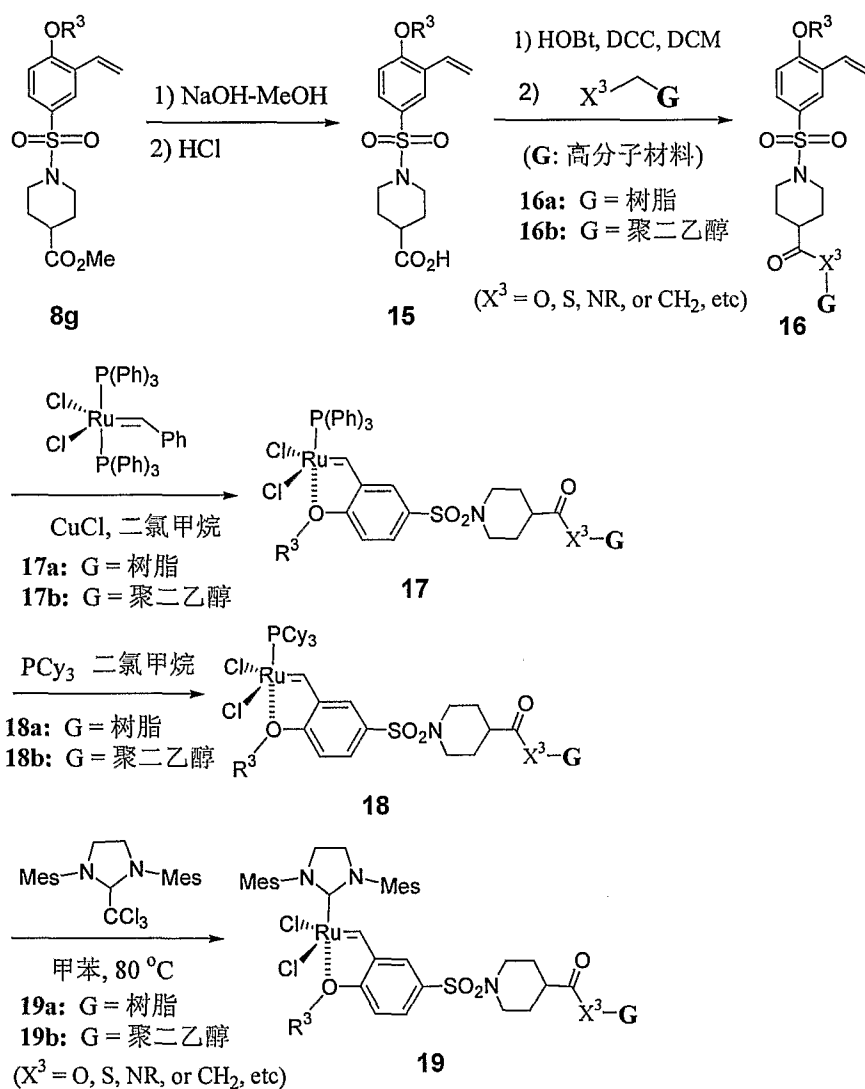
在氩气保护下, 将钌络合物( $\text{H}_2\text{IMES}$ )(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh (**1b**, 450mg, 0.5mmol)和 CuCl (135 mg, 1.25mmol, 2.5 eq)称量好加入圆底烧瓶中, 再加入 5.0 mL 二氯甲烷。然后将络合物配体 **8j** (0.5mmol, 1.0 eq)溶于 1.0 mL 二氯甲烷中, 络合反应条件同实施例 4。经络合纯化后得到 186mg 绿色钌络合物固体(**9j**), 产率 47%, 纯度 97%。

经检测, 钌络合物(**9j**)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.36$  (s, 1H, Ru=CH), 7.90 (dd, 1H,  $J = 2.20, 8.79$  Hz), 7.32 (d, 1H,  $J = 2.20$  Hz), 7.09 (s, 4H), 6.88 (d, 1H,  $J = 8.78$  Hz), 4.66

(m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.21 (s, 4H), 3.77 (t, 4H, *J* = 4.76 Hz), 3.03 (t, 4H, *J* = 4.84), 2.47 (s, 12H), 2.42 (s, 6H), 1.48 (m, 2H), 1.30 (d, 3H, *J* = 9.15 Hz), 0.80 (t, 3H, *J* = 7.69 Hz)。

为了节约、重复有效地使用贵金属钌催化剂,本发明成功研发了易回收多次反复使用的固载钌络合物催化剂,为产品的产业化的成本控制及环境保护开拓了一条新路。

以下为固载钌络合物催化剂 **18a-b** 和 **19a-b** 的合成路线:



#### 实施例 27 络合物配体 15 的合成

将化合物 **8g** (1.8g, 4.8mmol)溶于 25mL MeOH 和 10mL 水, 向其中加入 NaOH (1.0g,

25mmol), 搅拌下室温反应 4 hrs. 减压蒸去溶剂, 向其中加入 20mL 水, 用 40mL 乙醚萃取, 水相用稀盐酸调到 pH = 2, 用 EtOAc (3X50mL) 萃取, 合并的有机相用饱和食盐水洗涤, 干燥后, 旋干得产物 1.6g, 收率: 92% (HPLC: 98%)。

经检测, 钌络合物配体(15)的  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.80 (d, 1H, 2.47Hz), 7.60 (dd, 1H, J=2.47, 8.79Hz), 7.00 (dd, 1H, 11.26, 17.85Hz), 6.95 (d, 1H, J=8.79Hz), 5.81 (dd, 1H, J=1.1, 17.58Hz), 5.39 (dd, 1H, J=1.1, 11.27Hz), 4.66 (m, 1H), 3.64 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 2.26 (m, 1H), 2.00 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.42 (d, 6H, J=6.05Hz). 分子量( $\text{M}+\text{H}^+$ ):  $m/z$  理论计算值为: 352.1, 测试值为: 352.1。

#### 实施例 28 固载钌催化剂 19a 的合成

在氩气保护下, 化合物 15(0.80g, 2.3mmol)溶于二氯甲烷中, 加入 HOBT (0.32g, 2.4mmol), 然后搅拌过夜, 反应结束后过滤浓缩后得到 1.20g 产品, 再加入到含有 0.85g 聚苯乙烯树脂(1.44mmol, 1.0eq.)和 DMAP (0.2g, 1.44mmol, 1.0eq.)的 DMF 溶液中, 反应搅拌过夜, 偶合反应结束后, 用 DMF (20mL $\times$ 3), THF (20mL $\times$ 3), DCM (20mL $\times$ 3), 1/1 DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$  (20mL $\times$ 1),  $\text{Et}_2\text{O}$  (20mL $\times$ 3)清洗树脂, 再干燥后得 0.98g 树脂 16a。

将树脂 16a (0.90g, 1.5mmol, 1.0eq.)加入到含有  $(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (1.95g, 2.25mmol, 1.5eq.)和  $\text{CuCl}$  (0.39g, 3.75mmol, 2.5eq.)的二氯甲烷 (15mL)中, 溶液搅拌 2 小时后得到产物 17a。反应结束后再加入含有  $\text{PCy}_3$  的二氯甲烷 (15 mL) 溶液中, 搅拌 5 小时后, 再用 DMF (20mL $\times$ 3), THF (20mL $\times$ 3), DCM (20mL $\times$ 3)清洗树脂, 干燥后得到产物 18a。

将树脂 18a (0.90g, 1.5mmol, 1.0eq.) 加入到含有  $\text{H}_2\text{IMes(H)(CCl}_3)$  (IIIa)的甲苯溶液中, 80°C 搅拌过夜后用 DMF (20mL $\times$ 3), THF (20mL $\times$ 3), DCM (20mL $\times$ 3), 1/1 DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$  (20mL $\times$ 1),  $\text{Et}_2\text{O}$  (20mL $\times$ 3) (20mL)清洗树脂, 干燥后得到 1.11g 表面附有钌催化剂的树脂 19a。

红外分析结果: IR: 3454.20 (w), 2921.47 (br), 1733.20 (m), 1613.66 (s), 1112,85 (m)。

#### 实施例 29 固载钌催化剂 19b 的合成

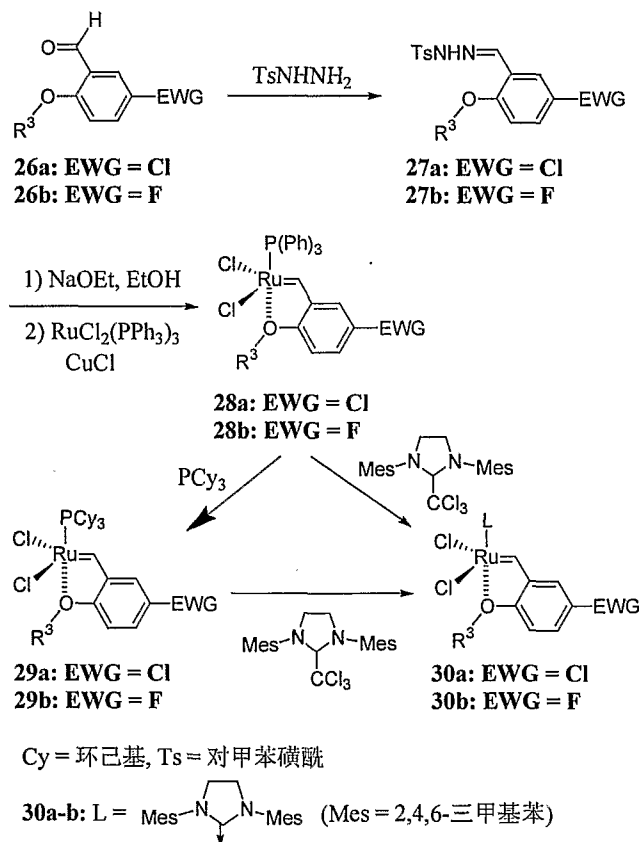
络合反应条件同实施例 28。经多步反应络合纯化后得到 0.36g 黑绿色钌络合物固体 (19b),

经检测，钌络合物(9h)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.38$  (s, 1H, Ru=CH), 7.92 (dd, 1H,  $J = 2.20, 8.79$  Hz), 7.30 (d, 1H,  $J = 1.83$  Hz), 7.08 (s, 4H), 6.90 (d, 1H,  $J = 8.79$  Hz), 4.95 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 4.21 (s, 4H), 3.70-1.30 (broad peaks, PEG proton peaks overlapped)。

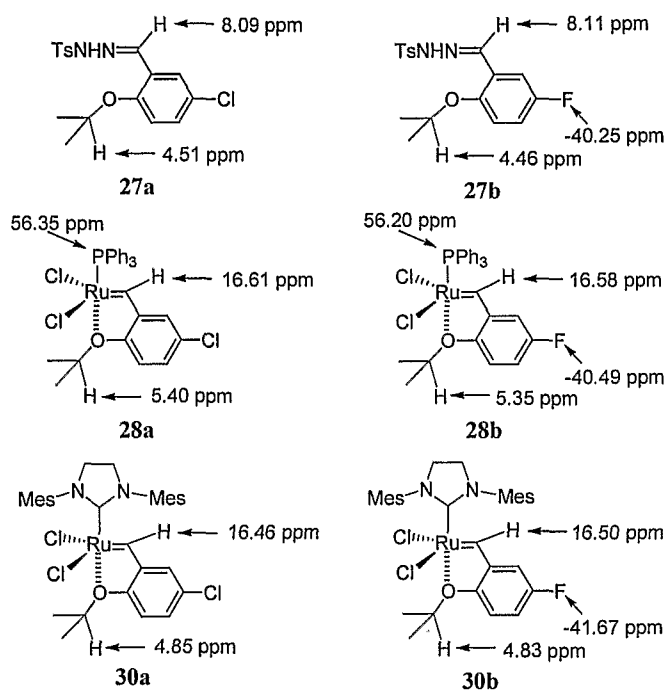
红外结果: IR: 3441.82 (w), 2925.79 (m), 1732.10 (s), 1633.66 (s), 1263.83 (s), 1106.00 (m)。

为充分有效地优化各类钌催化剂的合成方法，降低成本和资源消耗，下列对几类主要的钌催化剂采用了下列两种不同的合成路线。当 5-取代基是 Cl 或 F 时，不稳定的钌络合物 28a-b 的三苯基磷配体可被另一配体  $\text{H}_2\text{IMes}$  (IIIa) 直接取代生成更稳定且催化活性更高的钌催化剂 30a-b。但当 5-取代基是  $\text{R}_2\text{NSO}_2$  和  $\text{NO}_2$  时，则不稳定的钌络合物 33a-b 的三苯基磷配体不能被另一配体  $\text{H}_2\text{IMes}$  (IIIa) 直接取代，必须先由  $\text{PCy}_3$  取代  $\text{PPh}_3$  先生成络合物 34a-b，再由配体  $\text{H}_2\text{IMes}$  (IIIa) 取代  $\text{PCy}_3$  生成更稳定且催化活性更高的钌催化剂 7k 和 10e:

以下为 5-Cl 和 5-F 取代-2-烷氧苯亚甲基配体钌络合物 30a-b 的合成路线:



以下为络合物 **30a-b** 合成中产物核磁共振氢、磷化学位移的变化:



### 实施例 30 钌络合物配体 27a 的合成

对甲苯磺酰肼(26.5g, 142mmol, 1.0eq.) 溶于 100mL 甲醇中, 搅拌下迅速加入化合物 **26a**(29g, 146mmol, 1.0eq.)。半小时后, 将反应体系冷却到  $0^\circ\text{C}$ , 将生成的固体抽滤, 干燥得白色晶状固体 50.4g, 产率 96%, HPLC 纯度 99%。

经检测, 钌络合物(**27a**)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.08$  (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.88 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 7.77 (d,  $J = 2.8$  Hz, 2H), 7.33 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.25 (dd,  $J = 2.8, 7.9$  Hz, 1H), 6.79 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H), 4.52-4.48 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 2.42 (s, 3H), 1.29 (d,  $J = 6.1$  Hz, 6H). ( $\text{M}+\text{H}^+$ ):  $m/z$  calculated: 366.1; found: 366.1.

### 实施例 31 钌络合物 28a 的合成

化合物 **27a**(10g, 27.3mmol, 1.0eq)溶于 NaOEt (5.0eq.)的乙醇(150mL)溶液中, 加热到  $60^\circ\text{C}$  反应半小时。30 分钟后再加入 120mL 水, 用戊烷萃取(50mL $\times$ 3)。合并萃取液, 用饱和碳酸钠溶液洗涤(50mL $\times$ 2), 饱和食盐水洗涤(50mL $\times$ 2), 无水硫酸钠干燥后在  $0^\circ\text{C}$  浓缩至大约 20mL。产率按 55%计算。

将  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  (7g, 7.3mmol, 1.0eq.)溶于 50mL 二氯甲烷中, 冷却到  $-78^\circ\text{C}$ , 再加入  $-78^\circ\text{C}$  的重氮 **10**(3.1g, 14.7mmol, 2.0eq.)的戊烷溶液( $\sim$ 20mL)。5 分钟后, 反应温度缓慢升至室

温, 加入 CuCl(2.9g, 29.3mmol, 4.0eq.)。15 分钟后, 过滤。滤液浓缩后, 柱层析纯化, 用梯度淋洗剂(2 : 1 正己烷/二氯甲烷至纯二氯甲烷)。将产物部分浓缩, 正己烷洗涤, 真空干燥得到 2.9g 红色固体粉末 **28a**, 产率 64%。

经检测, 钌络合物(**28a**)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.60$  (d,  $J_{\text{PH}} = 6.8$  Hz, 1H, Ru=CH), 7.63-7.44 (m, 17H), 7.14 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 5.41-5.38 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 1.90 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H).  $^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.350$  (s, PPh<sub>3</sub>)。

#### 实施例 32 钌络合物 30a 的合成

化合物 **28a**(1.0g, 1.62mmol, 1.0eq.)和 H<sub>2</sub>IMes(H)(CCl<sub>3</sub>) (1.38g, 3.24mmol, 2.0eq.)溶于甲苯中, 加热到 80°C, 1.5 小时冷却结晶后过滤纯化, 柱层析后得到深绿色固体, 用甲醇和正己烷洗涤干燥后得到 533mg 绿色产品 **30a**。产率 51%

经检测, 钌络合物(**30a**)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.46$  (s, 1H, Ru=CH), 7.46 (dd,  $J = 2.6, 8.7$  Hz, 1H), 7.08 (s, 4H), 6.89 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 6.72 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 4.88-4.82 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.18 (s, 4H), 2.46 (s, 12H), 2.41 (s, 6H), 1.25 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6H)。

#### 实施例 33 钌络合物 27b 的合成

缩合反应条件同实施例 30。经反应纯化后得到钌络合物配体(27b), 产率 95%

经检测, 钌络合物(**27b**)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.10$  (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.87 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.50 (dd,  $J = 3.0, 9.0$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.02-6.95 (m, 1H), 6.80 (dd,  $J = 4.4, 9.1$  Hz, 1H), 4.53-4.42 (m, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.29 (d,  $J = 6.1$  Hz, 6H).  $^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -40.25$ . (M+H<sup>+</sup>):  $m/z$  calculated: 350.1; found: 350.2。

#### 实施例 34 钌络合物 28b 的合成

络合反应条件同实施例 31。经反应络合纯化后得到紫色钌络合物固体(**28b**), 产率 57%。

经检测, 钌络合物(**28b**)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.59$  (d,  $J_{\text{PH}} = 6.6$  Hz, 1H, Ru=CH), 7.55-7.26 (m, 17H), 7.09 (dd,  $J = 3.9, 9.0$  Hz, 1H), 5.37-5.32 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>),

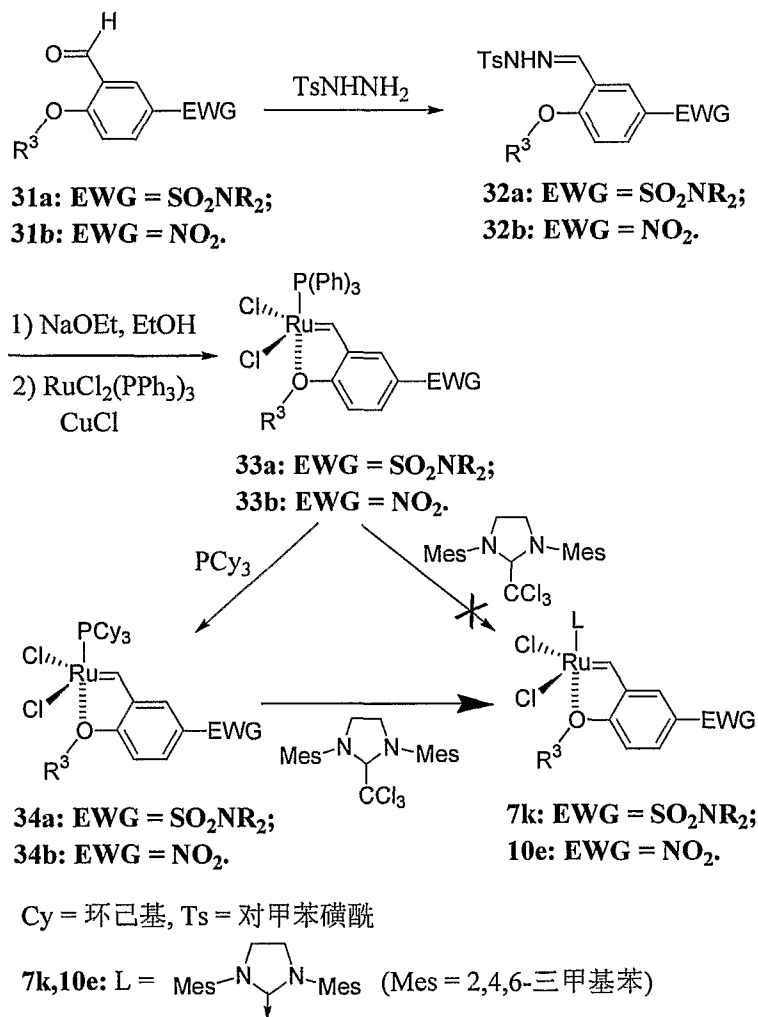
1.86 (d,  $J = 6.3$  Hz, 6H).  $^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -40.48$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.19$  (s,  $\text{PPh}_3$ ).

### 实施例 35 钌络合物 30b 的合成

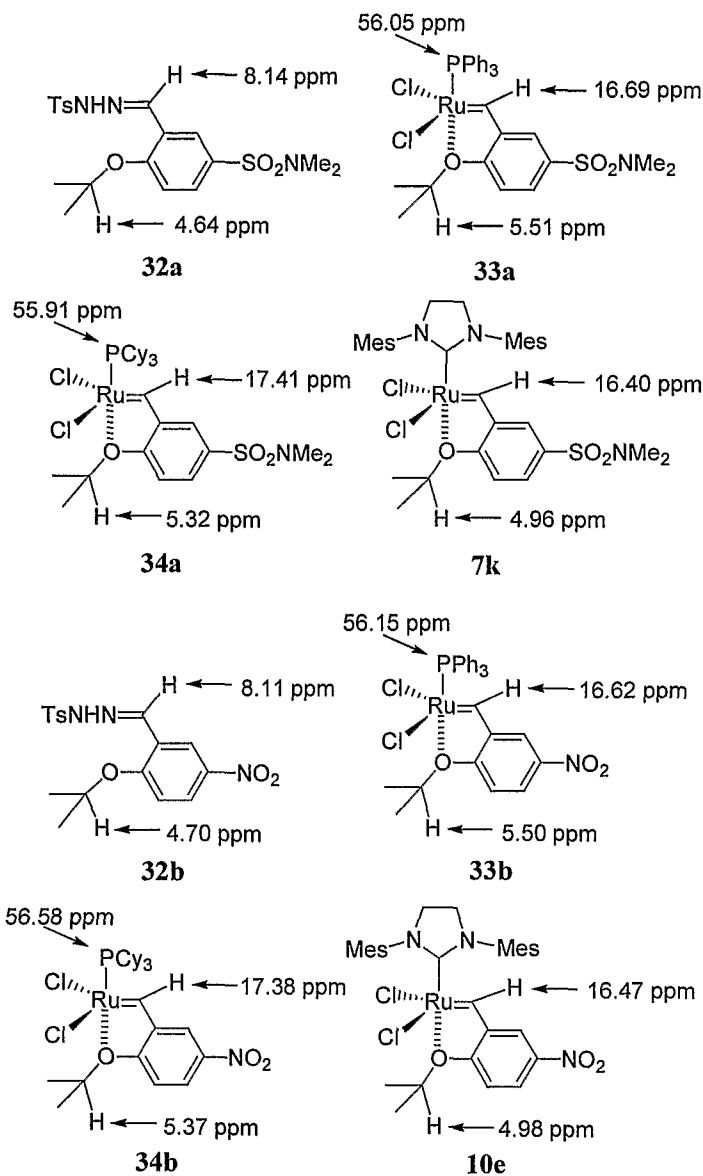
络合反应条件同实施例 32。经反应络合纯化后得到绿色钌络合物固体(30b),产率 42%。

经检测, 钌络合物(30b)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.49$  (s, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 7.26-7.20 (m, 1H), 7.13 (s, 4H), 6.71 (dd,  $J = 3.0, 9.0$  Hz, 1H), 6.62 (dd,  $J = 3.1, 7.9$  Hz, 1H), 4.85-4.81 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 4.19 (s, 4H), 2.47 (s, 12H), 2.27 (s, 6H), 1.26 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6H).  $^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -41.663$ .

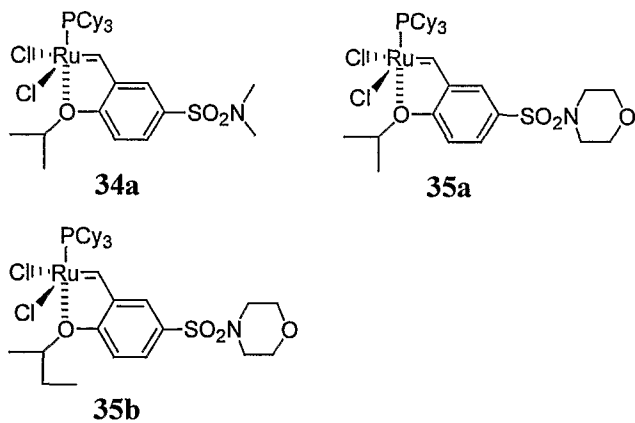
以下为 5- $\text{R}_2\text{NSO}_2$  和 5- $\text{NO}_2$ -2-烷氧苯亚甲基配体钌络合物 7k、10e 的合成路线:



以下为络合物 7k、10e 合成中产物核磁共振氢、磷化学位移的变化:



以下为新型含三环己基磷配体钌络合物 **34a**、**35a-b** 的结构式：





## 实施例 36 钌络合物配体 32a 的合成

缩合反应条件同实施例 30。经反应纯化后得到钌络合物配体(32a), 产率 96%。

经检测, 钌络合物(32a)的  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.14-8.11$  (m, 2H), 7.87 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.71-7.67 (m, 1H), 7.30 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 6.94 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 4.68-4.60 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 2.70 (s, 6H), 2.40 (s, 3H), 1.35 (d,  $J = 6.0$  Hz, 6H). ( $\text{M}+\text{H}^+$ ):  $m/z$  calculated: 439.1; found: 439.2.

## 实施例 37 钌络合物 33a 的合成

络合反应条件同实施例 31。经反应络合纯化后得到紫色钌络合物固体(33a), 产率 63%。

经检测, 钌络合物(33a)的  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.69$  (d,  $J_{\text{PH}} = 6.9$  Hz, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 8.09-8.06 (m, 2H), 7.57-7.43 (m, 16H), 7.34 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 5.53-5.49 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 2.82 (s, 6H), 1.94 (d,  $J = 6.4$  Hz, 6H).  $^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 56.05$  (s,  $\text{PPh}_3$ ).

## 实施例 38 钌络合物 34a 的合成

在氩气保护下, 将络合物 33a (4.0g, 5.8mmol, 1.0eq.) 溶于二氯甲烷 (50mL) 中, 再加入三环己磷( $\text{PCy}_3$ , 3.25g, 11.6mmol, 2.0eq.), 在  $20^\circ\text{C}$  反应半小时后, 用层析柱分离纯化产物(2:1 petroleum ether/DCM to DCM). 再真空干燥后得到 2.76g 紫色固体产物 34a, 产率 67%.

经检测, 钌络合物(34a)的  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.40$  (d,  $J_{\text{PH}} = 4.3$  Hz, 1H,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ), 8.13 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 8.04 (dd,  $J = 2.1, 8.6$  Hz, 1H), 7.21 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 5.36-5.30 (m, 1H,  $\text{OCHMe}_2$ ), 2.79 (s, 6H), 2.39-1.28 (m, 39H).  $^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 55.91$  (s,  $\text{PCy}_3$ ).

## 实施例 39 钌络合物 7k 的合成

将络合物 34a (1.2g, 1.6mmol, 1.0eq.) 和  $\text{H}_2\text{IMes(H)(CCl}_3)$  (1.4g, 3.2mmol, 2.0eq.) 溶于甲苯中, 加热到  $80^\circ\text{C}$ , 反应 1.5 小时后冷却结晶后过滤纯化得到 685mg 绿色固体产物 7k, 产率 58%。

经检测, 钌络合物(7k)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.39$  (s, 1H, Ru=CH), 7.93 (dd,  $J = 2.2, 8.8$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 7.08 (s, 4H), 6.91 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 4.97-4.94 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.21 (s, 4H), 2.71 (s, 6H), 2.46 (s, 12H), 2.40 (s, 6H), 1.29 (d,  $J = 5.9$  Hz, 6H).

#### 实施例 40 钌络合物 32b 的合成

缩合反应条件同实施例 30。经反应纯化后得到钌络合物配体(32b), 产率 93%。

经检测, 钌络合物(32b)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.62$  (d,  $J = 3.0$  Hz, 1H), 8.18 (dd,  $J = 3.0, 9.4$  Hz, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.91 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.36 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 6.91 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H), 4.74-4.66 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 2.42 (s, 3H), 1.38 (d,  $J = 6.0$  Hz, 6H). (M+H<sup>+</sup>):  $m/z$  calculated: 378.1; found: 378.1.

#### 实施例 41 钌络合物 33b 的合成

络合反应条件同实施例 31。经反应络合纯化后得到紫色钌络合物固体(33b), 产率 66%。

经检测, 钌络合物(33b)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.62$  (d,  $J_{\text{PH}} = 6.8$  Hz, 1H, Ru=CH), 8.53 (dd,  $J = 2.6, 9.0$  Hz, 1H), 7.55-7.39 (m, 16H), 7.27 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 5.52-5.47 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 1.91 (d,  $J = 6.0$  Hz, 6H).

#### 实施例 42 钌络合物 34b 的合成

络合反应条件同实施例 38。经反应络合纯化后得到紫色钌络合物固体(34b), 产率 71%。

经检测, 钌络合物(34b)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.38$  (d,  $J_{\text{PH}} = 4.7$  Hz, 1H, Ru=CH), 8.53 (dd,  $J = 2.6, 8$  Hz, 1H), 7.49 (m, 1H), 7.27 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 5.37 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 2.35-1.26 (m, 39H).

#### 实施例 43 钌络合物 10e 的合成

络合反应条件同实施例 39。经反应络合纯化后得到绿色固体产物 10e, 产率 61%。

经检测, 钌络合物(10e)的  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.47$  (s, 1H, Ru=CH), 8.43 (dd,  $J = 2.5, 9.2$  Hz, 1H), 7.82 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.10 (s, 4H), 6.89 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H),

5.01-4.95 (m, 1H, OCHMe<sub>2</sub>), 4.22 (s, 4H), 2.46 (s, 12H), 2.44 (s, 6H), 1.30 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6H).

#### 实施例 44 钌络合物 35a 的合成

络合反应条件同实施例 38。经反应络合纯化后得到紫色钌络合物固体(35a),产率 68%。

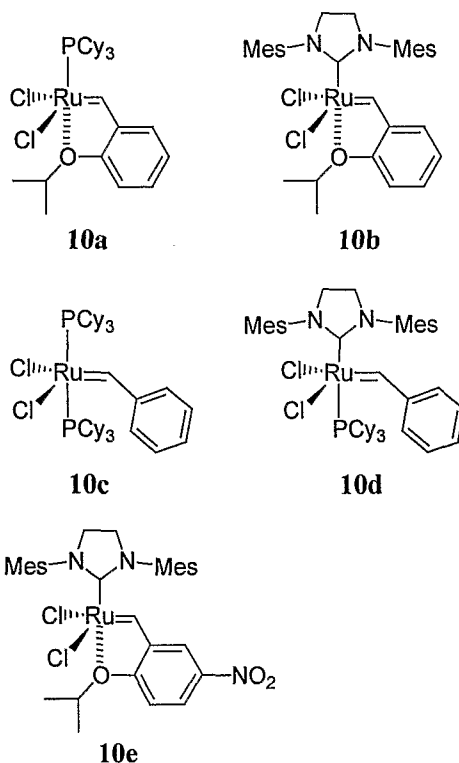
经检测, 钌络合物(35a)的 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 17.38$  (d, 1H,  $J = 4.39$  Hz), 8.12 (d, 1H,  $J = 2.20$  Hz), 8.01 (dd, 1H,  $J = 2.20, 8.79$  Hz), 7.22 (d, 1H,  $J = 8.79$  Hz), 5.35 (m, 1H), 3.79 (t, 4H,  $J = 4.77$  Hz), 3.11 (t, 4H,  $J = 4.76$  Hz), 2.35-1.29 (m, 39H).

#### 实施例 45 钌络合物 35b 的合成

络合反应条件同实施例 38。经反应络合纯化后得到紫色钌络合物固体(35b),产率 57%。

经检测, 钌络合物(35b)的 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 17.38$  (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H, Ru=CH), 8.11 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 8.00 (dd,  $J = 1.8, 8.7$  Hz, 1H), 7.17 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 5.06-5.01 (m, 1H, OCH), 3.78 (t,  $J = 4.7$  Hz, 4H), 3.11 (t,  $J = 4.7$  Hz, 4H), 2.44-1.03 (m, 41H, PCy<sub>3</sub>, O-<sup>t</sup>Bu). <sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 56.039$  (s, PCy<sub>3</sub>).

以下为目前已报导有代表性的络合物 10a-e 的结构式:

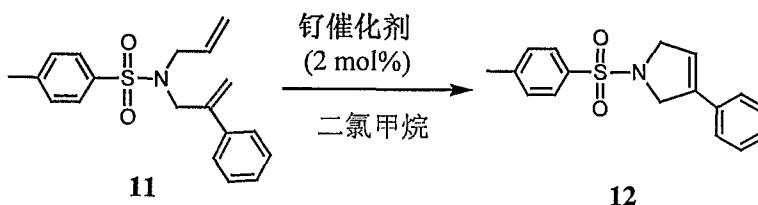


钨络合物催化剂在烯烃易位复分解反应中的应用实施例：

钨络合物催化的烯烃易位复分解反应实验步骤：将 50mg 的底物置于 25mL 二口圆底烧瓶中，用氩气置换 5 次后加入 1mL 新蒸的二氯甲烷和 5mg 的催化剂。在氩气保护下，反应混合物在室温下搅拌至反应完全。反应的转化率由 HPLC 监测得到。以下是钨络合物在不同烯烃的易位复分解反应中的催化活性研究：

效果实施例 1：

为了对比含有不同取代基的钨络合物的催化活性，现对实施例 4-26 合成的不同钨络合物(7a-7n 和 9a-9j)、含三环己基磷而没有异丙氧基苯乙烯配体的 Grubbs 钨络合物(10d)以及 Hoveyda 报导的异丙氧基苯乙烯上没有取代基的钨络合物(10b)进行烯烃 11 易位反应的催化活性和相对催化活性进行比较。



烯烃分子内易位环化反应实验：在 25ml 二颈瓶中分别加入 50mg 反应底物 **11**，用三通置换使内部充满氩气，用针筒加入 1.0ml 二氯甲烷，室温搅拌使完全溶解后，分别加入 2 mol % 的上述钨络合物催化剂。分别于 10min、30min、1.0hr、3.0hr、5.0hr、8.0hr、15.0hr 取样，用 HPLC 和 LC-MS 跟踪反应。用归一化的方法计算产物的转化率，反应结果见表 1。

烯烃易位复分解环化产物(12)  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.78$  (d, 2H,  $J = 8.21\text{Hz}$ ), 7.31 (m, 7H), 6.01 (m, 1H), 4.47 (m, 2H), 4.30 (m, 2H), 2.41 (s, 3H). 分子量( $\text{M}+\text{H}^+$ ): m/z 理论计算值为 300.1, 测试值为 300.2.

表 1. 烯烃 **11** 的分子内关环反应催化活性评估

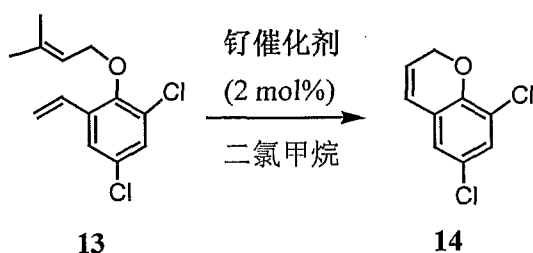
序号	催化剂	转化产率 (% by HPLC)			
		10 min	30 min	1.5 hr	3.0 hr
1	<b>7a</b>	85	96	100	
2	<b>7b</b>	88	100		
3	<b>7c</b>	81	87	94	>97
4	<b>7d</b>	83	91	>97	

5	<b>7e</b>	51	82	92	100
6	<b>7f</b>	83	94	100	
7	<b>7g</b>	84	>97		
8	<b>7h</b>	87	98		
9	<b>7i</b>	88	>97		
10	<b>7j</b>	90	>98		
11	<b>7k</b>	91	100		
12	<b>7m</b>	89	94	>98	
13	<b>7n</b>	80	91	94	>97
14	<b>9g</b>	66	84	92	>98
15	<b>9h</b>	90	95	100	
16	<b>9j</b>	82	91	97	100
17	<b>10b</b>	71	88	95	>97
18	<b>10d</b>	12	23	37	81

表 1 结果表明, 本发明的各类催化剂对烯烃 11 的活性都比较好, 关环反应大部分在 30-60 分钟内结束。其中 5-二甲氨磺酰取代的络合物 **7k** 的活性最高, 其余 **7j**、**7b**、**7i**、**7h**、**7i**、**7m**、**7f** 的活性也相当高。

#### 效果实施例 2:

为了更好地测定不同高活性催化剂之间的差异, 本专利设计了一个既有二个吸电子氟代、烯上又有二个甲基取代的底物 **13**, 底物 **13** 效难发生易位复分解环化的特性使催化剂之间的活性差异比较明显地测定出来。



烯烃分子内易位环化反应实验: 在 25ml 二颈瓶中分别加入 50mg 反应底物多取代苯乙烯醚烯烃 **13**, 用三通置换使内部充满氩气, 用针筒加入 1.0ml 二氯甲烷, 室温搅拌使完全溶解后, 分别加入 3 mol % 的上述钌络合物催化剂。分别于 10min、30min、1.0hr、3.0hr、5.0hr、8.0hr、15.0hr 取样, 用 HPLC 和 LC-MS 跟踪反应。用归一化的方法计算产

物的转化率，相关动力学结果列于表 2。

烯烃易位复分解环化产物(**14**)<sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>: δ= 7.26 ppm): 7.15 (d, 1H, J = 2.74Hz), 6.84 (d, 1H, J = 2.34Hz), 6.34 (dt, 1H, J = 1.95, 9.78Hz), 5.86 (d, 1H, J = 9.78Hz), 4.95 (m, 2H)。分子量(M+H<sup>+</sup>): m/z 理论计算值为 200.99, 测试值为 201.1。

表 2. 烯烃 **13** 的分子内关环反应催化活性评估

序号	催化剂	转化产率 (% by HPLC)				
		10 min	30 min	1.5 hr	3.0 hr	Overnight
1	<b>7a</b>	26	51	76	86	100
2	<b>7f</b>	28	54	89	>98	
3	<b>7i</b>	23	47	75	88	>96
4	<b>7k</b>	76	92	100		
5	<b>9a</b>	45	59	89	100	
6	<b>9b</b>	85	>98			
7	<b>9c</b>	55	81	94	100	
8	<b>9d</b>	31	49	67	84	100
9	<b>9e</b>	48	82	94	100	
10	<b>9f</b>	20	43	71	86	>97
11	<b>9g</b>	32	59	78	89	100
12	<b>9h</b>	28	61	86	92	100
13	<b>9i</b>	60	81	94	>98	
14	<b>9j</b>	32	60	79	86	>97
15	<b>19a</b>	2	5	23	46	100
16	<b>19b</b>	7	28	61	75	100
17	<b>10b</b>	9	18	32	63	>95
18	<b>10d</b>	3	7	16	52	92
19	<b>10e</b>	49	77	89	100	

上述效果实施例 1 和 2 结果表明：本发明的钌络合物催化剂与同类产品 Grubbs 催化剂(**10d**) 和 Hoveyda 催化剂(**10b**)相比，本发明的大多数氨基磺酰基(R<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>)、羰基等取代的钌络合物催化剂的催化活性明显优于其它同类钌催化剂产品，其中六个催化剂(**7j**、**7k**、**9a**、**9b**、**9c**、**9i**)在催化活性上更胜一筹，是目前该领域中催化活性最好的一类烯烃易

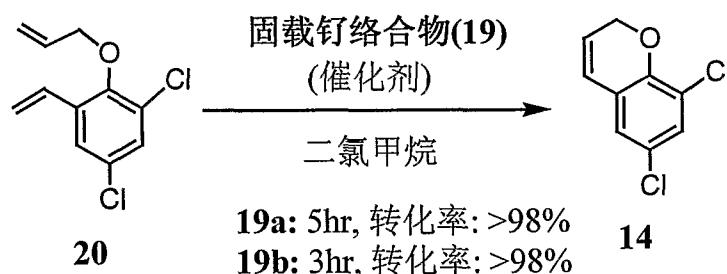
位复分解反应催化剂。

烯烃易位复分解环化产物(14)  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.15 (d, 1H,  $J$  = 2.74Hz), 6.84 (d, 1H,  $J$  = 2.34Hz), 6.34 (dt, 1H,  $J$  = 1.95, 9.78Hz), 5.86 (d, 1H,  $J$  = 9.78Hz), 4.95 (m, 2H). 分子量( $\text{M}+\text{H}^+$ ):  $m/z$  理论计算值为 201.1, 测试值为 201.1

效果实施例 3:

为了评估固载钌络合物(19a 和 19b)的催化活性, 现对实施例 28 和 29 合成的固载钌络合物(19a 和 19b)进行烯烃底物 20 的易位复分解环化反应的催化活性进行测试。

烯烃分子内易位环化反应实验: 在 25ml 二颈瓶中分别加入 50mg 反应底物苯乙烯烯丙基醚 20, 用三通置换使内部充满氩气, 用针筒加入 1.0ml 二氯甲烷, 室温搅拌使完全溶解后, 分别加入 3 mol % 的上述钌络合物催化剂。分别于 10min、30min、1.0hr、3.0hr、5.0hr、8.0hr、15.0hr 取样, 用 HPLC 和 LC-MS 跟踪反应。用归一化的方法计算产物的转化率。



结果表明: 在本发明的固载钌络合物催化剂的催化作用下, 反应分别于 3hr、5hr 小时内完成, 单一产物, 反应液呈浅色, 反应液过滤后除去溶剂即得到纯度高于 95% 的产物 14。

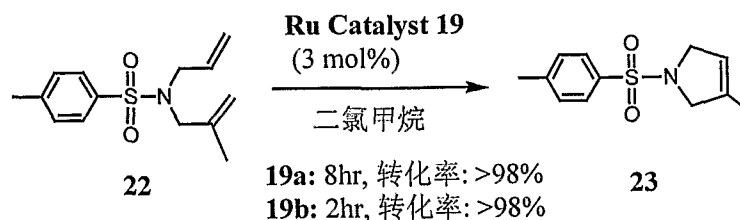
本例的产物及其核磁和质谱结果与上述效果实施例 2 相同。

效果实施例 4:

为了评估固载钌络合物(19a 和 19b)的催化活性, 现对实施例 28 和 29 合成的固载钌络合物(19a 和 19b)进行烯烃有烷基取代的底物 22 的易位复分解环化反应的催化活性进行测试。

烯烃分子内易位环化反应实验: 在 25ml 二颈瓶中分别加入 50mg 反应底物苯乙烯烯丙基醚 20, 用三通置换使内部充满氩气, 用针筒加入 1.0ml 二氯甲烷, 室温搅拌使完全

溶解后，分别加入 3 mol % 的上述钌络合物催化剂。分别于 10min、30min、1.0hr、3.0hr、5.0hr、8.0hr、15.0hr 取样，用 HPLC 和 LC-MS 跟踪反应。用归一化的方法计算产物的转化率。



结果表明：在本发明的固载钌络合物催化剂的催化作用下，反应分别于 2hr、8hr 小时内完成，单一产物，反应液呈浅色，反应液过滤后除去溶剂即得到纯度高于 95% 的产物 **23**。反应后处理非常方便，过滤除去固载钌催化剂和溶剂后即得到纯产物。

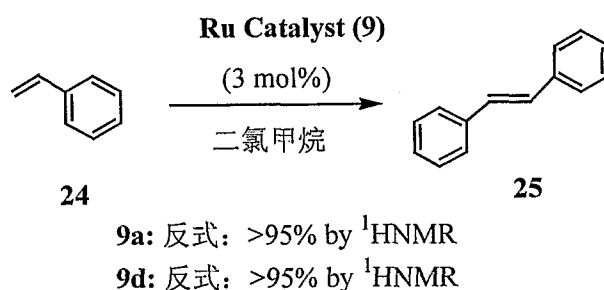
烯炔易位环化产物(**23**)  $^1\text{H}$ NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.70$  (d, 2H,  $J = 8.19\text{Hz}$ ),  $7.31$  (d, 1H,  $J = 8.61\text{Hz}$ ),  $5.21$  (d, 1H,  $J = 1.17\text{Hz}$ ),  $4.06$  (m, 2H),  $3.96$  (s, 2H),  $2.42$  (s, 3H),  $1.70$  (s, 3H).

分子量( $\text{M}+\text{H}^+$ ):  $m/z$  理论计算值为 238.1, 测试值为 238.2

效果实施例 5:

为了评估钌络合物的催化活性，现对实施例 17 和 20 合成的钌络合物(**9a** 和 **9d**)进行分子间的烯炔易位复分解反应的催化活性进行测试。

烯炔分子间易位环化反应实验：在 25ml 二颈瓶中分别加入 50mg 反应底物苯乙烯 **39**，用三通置换使内部充满氩气，用针筒加入 1.0ml 二氯甲烷，室温搅拌使完全溶解后，分别加入 3 mol % 的上述钌络合物催化剂。分别于 10min、30min、1.0hr、3.0hr、5.0hr、8.0hr、15.0hr 取样，用 HPLC 和 LC-MS 跟踪反应。用归一化的方法计算产物的转化率。





结果表明：在本发明的钌络合物催化剂(9a 或 9d)的催化作用下，反应于 1 小时内完成，反式烯烃的产物 25 的产率高于 95%。

烯炔易位环化产物(25)  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta = 7.26$  ppm): 7.54 (d, 4H,  $J = 7.24\text{Hz}$ ), 7.39 (t, 4H,  $J = 7.43\text{Hz}$ ), 7.28 (t, 2H,  $J = 7.43\text{Hz}$ ), 7.14 (s, 2H)。分子量( $\text{M}+\text{H}^+$ ):  $m/z$  理论计算值为 181.1, 测试值为 181.2。

效果实施例 6:

除了上述既稳定又有高活性的新型钌催化剂，制备高活性催化剂 7k 时含三环己基磷的中间体络合物 34a 也具有催化活性，并对不同取代基的络合物(34a、35a、35b)的相对催化活性进行比较。

烯炔分子内易位环化反应实验：在 25ml 二颈瓶中分别加入 50mg 反应底物 11，用三通置换使内部充满氩气，用针筒加入 1.0ml 二氯甲烷，室温搅拌使完全溶解后，分别加入 2 mol % 的上述钌络合物催化剂。分别于 10min、30min、1.0hr、3.0hr、5.0hr、8.0hr、15.0hr 取样，用 HPLC 和 LC-MS 跟踪反应。用归一化的方法计算产物的转化率，反应结果见表 3。

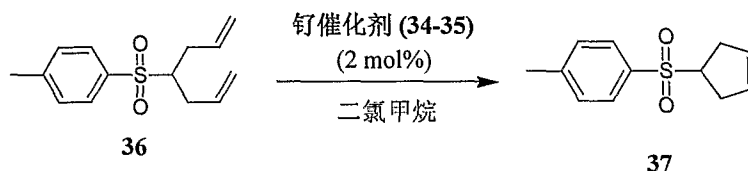


表 3. 烯炔 36 的分子内关环反应催化活性评估

序号	催化剂	转化产率 (% by HPLC)			
		10 min	30 min	1.5 hr	3.0 hr
1	34a	71	82	86	91
2	35a	73	92	100	
3	35b	95	100		

烯炔易位环化产物(37)  $^1\text{H}$ NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.72$  (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.32 (d,

$J = 8.0 \text{ Hz}$ , 1H), 5.66 (d,  $J = 4.4 \text{ Hz}$ , 1H), 4.11 (d,  $J = 4.4 \text{ Hz}$ , 1H), 2.42 (s, 3H).

分子量( $M+H^+$ ):  $m/z$  理论计算值为 222.1, 测试值为 222.2.

效果实施例 7:

本发明设计了一个烯上有二个甲基取代的底物 **38** 对钌催化剂 **34a** 和 **35b** 做进一步的催化活性比较。

烯烃分子内易位环化反应实验: 在 25ml 二颈瓶中分别加入 50mg 反应底物 **11**, 用三通置换使内部充满氩气, 用针筒加入 1.0ml 二氯甲烷, 室温搅拌使完全溶解后, 分别加入 2 mol % 的上述钌络合物催化剂。分别于 10min、30min、1.0hr、3.0hr、5.0hr、8.0hr、15.0hr 取样, 用 HPLC 和 LC-MS 跟踪反应。用归一化的方法计算产物的转化率, 反应结果见表 4。结果表明: 新型含三环己基磷配体的钌络合物催化剂 **35b** 的催化催化活性明显高于其它二个催化剂 **34a** 和 **35a**。

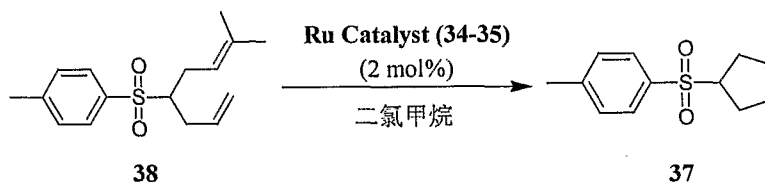


表 4. 烯烃 **38** 的分子内关环反应催化活性评估

序号	催化剂	转化产率 (% by HPLC)			
		10 min	30min	1.5 hr	3.0 hr
1	<b>34a</b>	5	28	71	86
2	<b>35b</b>	24	63	89	99

本例的产物及其核磁和质谱结果与上述效果实施例 6 相同。

上述不同结果表明: 本发明的钌络合物催化剂与同类产品 Hoveyda 催化剂(10b)相比, 本发明的氨基磺酰基( $R_2NSO_2$ )、羰基等取代的钌络合物催化剂(7a-7n、9a-9j)的催化活性明显优于其它同类钌催化剂产品, 氨基磺酰基取代的钌催化剂 7k、9a-9d 是目前该领域中催化活性最好的一类烯烃易位反应催化剂。

本发明设计合成氨基磺酰基( $R_2NSO_2$ )、羰基等取代的苯乙烯钌络合物配体(**6a-6n**, **8a-8j**), 是首次用于钌络合物的合成, 所形成的四个钌络合物(7k、9a、9b、9i)不仅是很稳定的绿色固体, 而且对烯烃易位反应具有显著的催化活性。

本发明的钌络合物催化剂与同类产品 Grubbs 催化剂(10d)、Hoveyda 催化剂(10b) 和 Grela 催化剂 (10e)相比, 本发明的大多数氨基磺酰基( $R_2NSO_2$ )、羰基等取代的钌络合物催化剂的催化活性明显优于其它同类钌催化剂产品, 其中六个催化剂(7j、7k、9a、9b、9c、9i)在催化活性上更胜一筹, 是目前该领域中催化活性最好的一类烯烃易位复分解反应催化剂。本发明的固载钌络合物催化剂, 产物单一, 反应液过滤后除去溶剂即得到纯度高于 95%的产物 **23**。反应后处理非常方便, 过滤除去固载钌催化剂和溶剂后即得到纯产物。

下面对实施例中涉及到的仪器及原料说明如下:

红外光谱数据是采用 Thermo Nicolet 公司的 Fourier Transform AVATAR™ 360 E.S.P™ 红外仪分析得到, 以  $cm^{-1}$  为单位来表示。

核磁共振氢谱是 Varian Mercury Plus 400 (400MHz) 核磁仪分析得到。化学位移以四甲基硅烷为内标来记录, 以 ppm 为单位来表示 ( $CHCl_3$ :  $\delta = 7.26$  ppm)。记录的数据信息如下: 化学位移及其裂分和偶合常数 (s: 单重峰; d: 双重峰; t: 三重峰; q: 四重峰; br: 宽峰; m: 多重峰)。

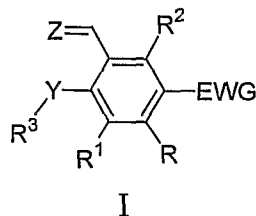
质谱数据除其他需要, 都采用菲尼根 Finnigan LCQ Advantage 液质联用仪进行分析, 所有反应都在干燥氩气保护的无水无氧条件下进行操作。固体金属有机化合物在氩气保护干燥箱中进行储藏。

所有的柱色谱硅胶(200-300 目)从青岛海洋化工厂购买。

四氢呋喃和乙醚是经过蒸馏得到, 蒸馏时在其中加入金属钠和二苯甲酮。二氯甲烷, 戊烷和己烷是用氢化钙来处理。  $Cl_2Ru=CHPh(PCy_3)(H_2IMes)$  是根据文献制备的 (Jason S. Kingsbury, Joseph P. A. Harrity, Peter J. Bonitatebus, Jr., Amir H. Hoveyda\*, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 791; 美国化学会杂志 1999 年 121 卷 791 页)。其他所有化学试剂从上海试剂公司购买。

### 权利要求

1、一种结构式为式 I 的钉络合物配体：



其中，Y 为氧、硫、氮或磷；

Z 为亚甲基、氧或对甲苯磺酰；

R 为氢、卤素、硝基、腈基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硫醚基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环芳基、亚砷基、砷基、甲醛基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 磺酰胺基；

R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地为氢、溴(Br)、碘(I)、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或其衍生物、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硫醚基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 磺酰胺基；

R<sup>3</sup> 为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或其衍生物、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硫醚基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环芳基、亚砷基、砷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 磺酰胺基；

EWG 为 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 氨基磺酰基(R<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>)、甲醛基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 氨基羰基(R<sub>2</sub>NCO)、酰胺基、氯、氟、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 磺酰胺基。

2、根据权利要求 1 所述的钉络合物配体，其特征在于：式 I 中，

Y 为氧或硫；Z 为氧、亚甲基或对甲苯磺酰基；

R 为氢、卤素、硝基、腈基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 硫醚基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 硅烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 硅氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> 芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub> 杂环基、C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub> 杂环芳基、亚砷基、砷基、甲醛基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 磺酰胺基；

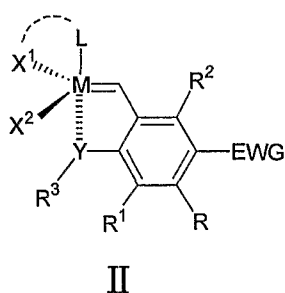
$R^1$  和  $R^2$  独立地为氢、溴(Br)、碘(I)、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{15}$  酯基、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{15}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基；

$R^3$  为氢、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅烷基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{15}$  羰基、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{15}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基；

EWG 为  $C_1$ - $C_{15}$  氨基磺酰基( $R_2NSO_2$ )、甲醛基、 $C_1$ - $C_{15}$  羰基、 $C_1$ - $C_{15}$  酯基、 $C_1$ - $C_{15}$  氨基羰基( $R_2NCO$ )、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、氯、氟、 $C_1$ - $C_{15}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基。

3、根据权利要求 2 所述的钌络合物配体，其特征在于：式 I 中，Y 为氧；Z 为亚甲基或对甲苯磺酰； $R^1$  和  $R^2$  独立地为氢； $R^3$  为异丙基或异丁基等  $C_1$ - $C_6$  烷基衍生物；R 为氢、氯、氟、 $C_1$ - $C_8$  羰基、 $C_1$ - $C_8$  酯基、 $C_1$ - $C_8$  氨基羰基( $R_2NCO$ )、 $C_1$ - $C_8$  酰胺基、 $C_1$ - $C_8$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_8$  磺酰胺基；EWG 为吸电子基团  $C_1$ - $C_{10}$  氨基磺酰基( $R_2NSO_2$ )、甲醛基、 $C_1$ - $C_8$  羰基、 $C_1$ - $C_8$  酯基、 $C_1$ - $C_8$  氨基羰基( $R_2NCO$ )、 $C_1$ - $C_8$  酰胺基、氯、氟、 $C_1$ - $C_8$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基。

4、一种结构式为式 II 的钌络合物：



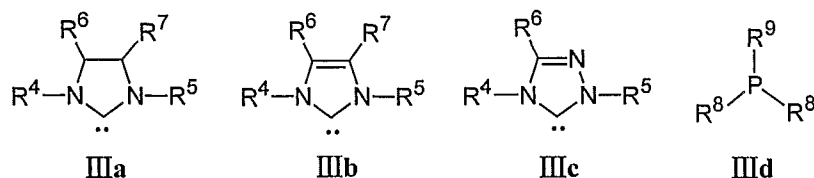
其中，M 为钌(Ru)；

$X^1$  和  $X^2$  各自地为氯或  $RCOO$ ，R 为  $C_1$ - $C_{20}$  的烷基或其衍生物；

L 是一种给电子的络合物配体；其中，L 与  $X^1$  不联成环状结构或联成环状结构；

Y、R、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、EWG 的定义同权利要求 1。

5、根据权利要求 4 所述的钌络合物，其特征在于 L 的结构式为下式 IIIa、IIIb、IIIc 或 IIId：



其中,  $R^4$  和  $R^5$  独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{20}$  杂环基、 $C_1$ - $C_{20}$  羰基、 $C_1$ - $C_{20}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{20}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{20}$  磺酰胺基;

$R^6$  和  $R^7$  独立地为氢、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{20}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{20}$  硅烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环芳基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环基、亚砷基、砷基、 $C_1$ - $C_{20}$  羰基、 $C_1$ - $C_{20}$  酯基、 $C_1$ - $C_{20}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{20}$  脲基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{20}$  磺酰胺基、卤素、硝基或腈基;

$R^8$  和  $R^9$  独立地为  $C_1$ - $C_{20}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{20}$  烷氧基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{20}$  杂环芳基或  $C_2$ - $C_{20}$  杂环基。

6、根据权利要求 5 所述的钉络合物, 其特征在于 L 的结构式为式 IIIa,  $R^4$  和  $R^5$  独立地为 2,4,6-三甲苯基,  $R^6$  和  $R^7$  独立地为氢或 III d,  $R^8$  和  $R^9$  独立地为环己基。

7、根据权利要求 5 所述的钉络合物, 其特征在于: 式 II 中,

$X^1$  和  $X^2$  各自地为氯;

L 为 IIIa 或 III d;

Y 为氧;

R 为氢、卤素、硝基、腈基、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅烷基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环芳基、亚砷基、砷基、甲醛基、 $C_1$ - $C_{15}$  羰基、 $C_1$ - $C_{15}$  酯基、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{15}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基;

$R^1$  和  $R^2$  独立地为氢、溴(Br)、碘(I)、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{15}$  酯基、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{15}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基;

$R^3$  为氢、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅烷基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{12}$  芳基、 $C_6$ - $C_{12}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{12}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{12}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{12}$  羰基、 $C_1$ - $C_{12}$

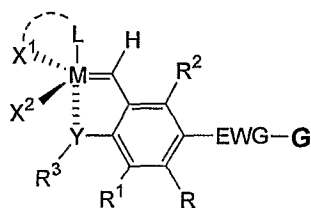
酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>脲基或其衍生物或C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>磺酰胺基；

EWG 为 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>氨基磺酰基(R<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>)、甲醛基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>氨基羰基(R<sub>2</sub>NCO)、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>酰胺基、氯、氟、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>脲基或其衍生物或C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>磺酰胺基。

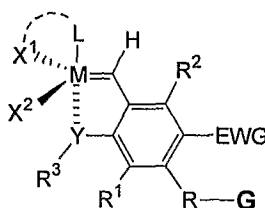
8、根据权利要求 7 所述的钌络合物，其特征在于 IIIa 中，R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 独立地为芳基；R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 独立地为氢。

9、根据权利要求 8 所述的钌络合物，其特征在于式 II 中，Y 为氧；R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地为氢；R<sup>3</sup> 为异丙基或 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基；R 为氢、氯、氟、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 氨基羰基(R<sub>2</sub>NCO)、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 磺酰胺基；EWG 为吸电子基团 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> 氨基磺酰基(R<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>)、甲醛基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 氨基羰基(R<sub>2</sub>NCO)、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 酰胺基、氯、氟、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> 磺酰胺基；R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 独立地为 2,4,6-三甲苯基。

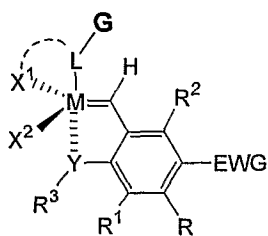
10、一种结构式为式 IVa、IVb、IVc 或 IVd 的固载钌络合物催化剂：



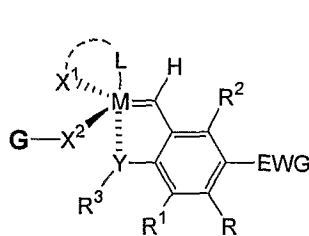
IVa



IVb



IVc

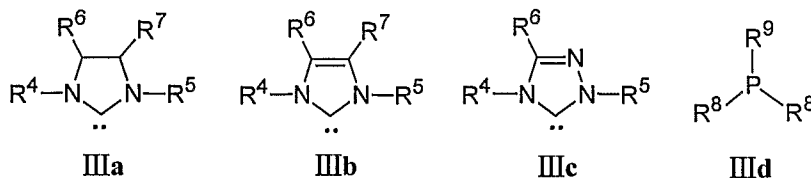


IVd

其中，G 为表面含有功能团“X<sup>3</sup>”的高分子材料、树脂、聚乙二醇(PEG)、硅胶、硅藻土等；表面功能团““X<sup>3</sup>””是羟基、氨基、硫醇、羧基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基或其衍生物、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硫醚基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 硅氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> 杂环基、砷基、亚砷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酯基、胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 脲基或其衍生物或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 磺酰胺基；

M、L、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、Y、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>和EWG的定义同权利要求4。

11、根据权利要求10所述的固载钨络合物催化剂，其特征在于L的结构式为下式III a、IIIb、IIIc或IIId:



其中，R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>杂环芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>杂环基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>脲基或其衍生物或C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>磺酰胺基；

R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>独立地为氢、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>硫醚基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>硅烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>硅氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>杂环芳基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>杂环基、亚砷基、砷基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>脲基或其衍生物、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>磺酰胺基、卤素、硝基或腈基；

R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>独立地为C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基或其衍生物、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>杂环芳基或C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>杂环基。

12、根据权利要求11所述的固载钨络合物催化剂，其特征在于L的结构式为式IIIa，R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>独立地为芳基；R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>独立地为氢或IIId，R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>独立地为环己基。

13、根据权利要求11所述的固载钨络合物催化剂，其特征在于：式IVa、IVb、IVc或IVd中，

Y为氧；

X<sup>1</sup>和X<sup>2</sup>各自地为氯；

L为IIIa或IIId；

G为表面含有羟基、氨基、硫醇、羧基的树脂、橡胶、硅胶或聚乙二醇；

R为氢、卤素、硝基、腈基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>硫醚基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>硅烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>硅氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>芳基、C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>芳氧基、C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>杂环基、C<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>杂环芳基、亚砷基、砷基、甲醛基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>羰基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>酯基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>酰胺基、C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>脲基或其衍生物或C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>磺酰胺基；



$R^1$  和  $R^2$  独立地为氢、溴(Br)、碘(I)、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳氧基、 $C_6$ - $C_{15}$  芳基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{15}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{15}$  酯基、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{15}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基；

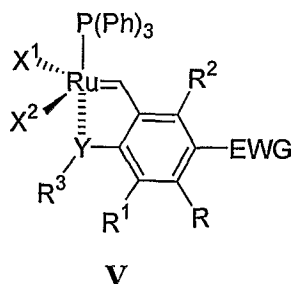
$R^3$  为氢、 $C_1$ - $C_{15}$  烷基或其衍生物、 $C_1$ - $C_{15}$  烷氧基、 $C_1$ - $C_{15}$  硫醚基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅烷基、 $C_1$ - $C_{15}$  硅氧基、 $C_6$ - $C_{12}$  芳基、 $C_6$ - $C_{12}$  芳氧基、 $C_2$ - $C_{12}$  杂环基、 $C_2$ - $C_{12}$  杂环芳基、 $C_1$ - $C_{12}$  羰基、 $C_1$ - $C_{12}$  酰胺基、 $C_1$ - $C_{12}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{12}$  磺酰胺基；

EWG 为  $C_1$ - $C_{15}$  氨基磺酰基( $R_2NSO_2$ )、甲醛基、 $C_1$ - $C_{15}$  羰基、 $C_1$ - $C_{15}$  酯基、 $C_1$ - $C_{15}$  氨基羰基( $R_2NCO$ )、 $C_1$ - $C_{15}$  酰胺基、氯、氟、 $C_1$ - $C_{15}$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基。

14、根据权利要求 13 所述的固载钌络合物催化剂，其特征在于式 IIIa 中，该  $R^4$  和  $R^5$  独立地为芳基； $R^6$  和  $R^7$  独立地为氢或 IIIId， $R^8$  和  $R^9$  独立地为环己基。

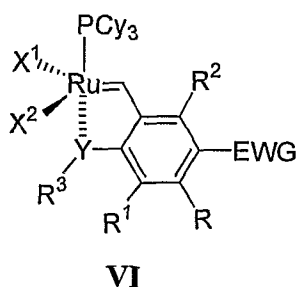
15、根据权利要求 14 所述的固载钌络合物催化剂，其特征在于式 IVa 中，G 为表面含羟基的聚苯乙烯树脂或聚二乙醇；Y 为氧； $R^1$  和  $R^2$  独立地为氢； $R^3$  为异丙基或  $C_1$ - $C_6$  烷基；R 为氢、氯、氟、 $C_1$ - $C_8$  羰基、 $C_1$ - $C_8$  酯基、 $C_1$ - $C_8$  氨基羰基( $R_2NCO$ )、 $C_1$ - $C_8$  酰胺基、 $C_1$ - $C_8$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_8$  磺酰胺基；EWG 为吸电子基团  $C_1$ - $C_{10}$  氨基磺酰基( $R_2NSO_2$ )、甲醛基、 $C_1$ - $C_8$  羰基、 $C_1$ - $C_8$  酯基、 $C_1$ - $C_8$  氨基羰基( $R_2NCO$ )、 $C_1$ - $C_8$  酰胺基、氯、氟、 $C_1$ - $C_8$  脲基或其衍生物或  $C_1$ - $C_{15}$  磺酰胺基； $R^4$  和  $R^5$  独立地为 2,4,6-三甲苯基。

16、一种权利要求 4 所述的钌络合物催化剂的制备方法，该方法包括如下步骤：1) 在惰性气体保护下，将对甲苯磺酰脲在乙醇钠或甲醇钠的乙醇溶液中生成邻烷氧基卡宾，之后与  $RuCl_2P(Ph)_3$  反应生成下列钌络合物 V：



其中  $X^1$ ,  $X^2$ , Y, R,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和 EWG 与权利要求 4-9 同。

2) 将步骤 1) 的钌络合物产物 V 在惰性气体保护下与三环己基磷反应生成下列钌络合物 VI：



其中  $X^1$ ,  $X^2$ , Y, R,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  和 EWG 与权利要求 4-9 同。

3) 根据化学活性将步骤 1) 的络合物 V 或步骤 2) 的络合物 VI 在惰性气体保护下反应生成权利要求 4 的钌络合物催化剂 II。

17、一种权利要求 10 所述的固载钌络合物催化剂的制备方法，该方法包括如下步骤：

- 1) 将含酯基取代的 4-羟基苯磺酰胺进行乙烯化得到邻苯酚乙烯化产物；
- 2) 将步骤 1) 的邻苯酚乙烯化产物进行醚化得到醚化产物；
- 3) 将步骤 2) 醚化产物进行水解得到水解产物；
- 4) 然后将步骤 3) 的水解产物在偶合试剂的作用下与表面含羟基或胺基的高分子物质偶合得到固载钌配体；
- 5) 将步骤 4) 的固载钌配体与  $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$  反应得到固载钌络合物产物；
- 6) 将步骤 5) 的固载钌络合物与三环己基磷配体或另一配体 IIIa ( $\text{H}_2\text{IMes}$ ) 生成最终产物。

18、根据权利要求 17 所述的制备方法，其特征在于：步骤 1) 的乙烯化为：在惰性气体保护下，于  $-30^\circ\text{C}$  至  $-50^\circ\text{C}$  下，将 2 至 3 倍体积的叔胺滴入含有 1 倍体积的四氯化锡和 3 至 6 倍体积 1,2-二氯乙烷溶液中，通入乙炔 4-6 小时，室温下加入含酯基取代的 4-羟基苯磺酰胺，于  $60^\circ\text{C}$  至  $100^\circ\text{C}$  反应得到苯酚邻位乙烯化的产物；

步骤 2) 醚化：将步骤 1) 的邻苯酚乙烯化产物与卤代烷进行醚化反应；

步骤 5) 将步骤 4) 的固载钌络合物配体与  $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)(\text{H}_2\text{IMes})$  在  $\text{CuCl}$  和卤代烷的溶剂中反应。

19、根据权利要求 18 所述的制备方法，其特征在于：步骤 1) 中所述的惰性气体为氩气，于  $-40^\circ\text{C}$  下，将 2 倍体积的叔胺滴入含有 1 倍体积的四氯化锡和 3.5 倍体积的 1,2-

二氯乙烷溶液中，通入乙炔 6 小时，室温下加入含酯基取代的 4-羟基苯磺酰胺，于 80°C 反应得到苯酚邻位乙烯化的产物；

步骤 2) 的醚化为：将步骤 1) 的邻苯酚乙烯化产物与碘代异丙烷在二甲基甲酰胺中进行醚化反应；

步骤 3) 的水解在 NaOH 的醇或水溶液中进行；

步骤 4) 然后将步骤 3) 的水解产物在二环己基碳二亚胺的作用下与表面含羟基或胺基的聚苯乙烯偶合得到固载钌配体；

步骤 5) 将步骤 4) 的固载钌络合物配体与  $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$  在  $\text{CuCl}$  和二氯甲烷溶剂中反应得到固载钌络合物催化剂。

步骤 6) 将步骤 5) 的固载钌络合物与三环己基磷配体或另一配体 IIIa ( $\text{H}_2\text{IMes}$ ) 生成最终产物。

20、权利要求 4 所述的钌络合物在烯炔复分解反应中作催化剂的用途。

21、根据权利要求 20 所述的用途，其特征在于所述的烯炔复分解反应为分子内关环的烯炔易位复分解反应、分子间的烯炔易位复分解反应或聚合反应中的烯炔易位复分解反应。

22、权利要求 10 所述的固载钌络合物催化剂在催化烯炔易位反应中的用途。

23、根据权利要求 22 所述的用途，其特征在于所述的烯炔易位复分解反应为分子内关环的烯炔易位复分解反应、分子间的烯炔易位反应或聚合反应中的烯炔易位复分解反应。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/001551

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

See extra sheet II

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC<sup>8</sup> C07F B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI PAJ EPODOC CPRS CNKI CA  
complex+ ligand? coordinat+ rhenium Ru cataly+ metathesis

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP1543875A1 (Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG) 22 Jun. 2005 (22.06.2005) Claims, Page 3-5,7 of description	1-15,20-23
X	CN1571791A (Boehringer Ingelheim International GmbH) 26 Jan. 2005 (26.01.2005) Claims	1-15,20-23
X	WO2004089974A1 (Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG) 21 Oct. 2004 (21.10.2004) Claims	1-15,20-23
A	US6620955B1 (Richard L. Pederson. et al.) 16 Sep. 2003(16.09.2003) Claims	1-23

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 Aug. 2006 (30.08.2006)

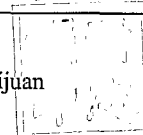
Date of mailing of the international search report  
21 · SEP 2006 (21 · 09 · 2006)

Name and mailing address of the ISA/CN  
The State Intellectual Property Office, the P.R.China  
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China  
100088  
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

PAN, Zhijuan

Telephone No. 86-10-62084792



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2006/001551

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US20050049417A1 (Boehringer Ingelheim International GmbH) 03 Mar. 2005(03.03.2005) Claims	1-23
A	CN1198752A (California Inst. of Technology) 11 Nov. 1998(11.11.1998) Claims	1-23

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2006/001551

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
EP1543875A1	22.06.2005	CA2541514A	16.06.2005
		WO2005053843A	16.06.2005
		US2005143580A	30.06.2005
CN1571791A	26.01.2005	PL356652A	19.04.2004
		CA2502342A	29.04.2004
		WO2004035596A	29.04.2004
		AU2003271713A	04.05.2004
		DE20320324U	27.05.2004
		US2004127350A	01.07.2004
		US6867303 B	15.03.2005
		NO20051052A	11.05.2005
		MXPA05003647A	08.06.2005
		EP1554294A	20.07.2005
		BR0314856A	02.08.2005
		PL374739A	31.10.2005
		JP2006503085T	26.01.2006
HR20050339A	31.05.2006		
AT332906T	15.08.2006		
WO2004089974A1	21.10.2004	CA2521835A	21.10.2004
		US2004248779A	09.12.2004
		EP1615949A	18.01.2006
US6620955B1	16.09.2003	WO03044060A	30.05.2003
		AU2002357730A	10.06.2003
		US2003166955A	04.09.2003
		EP1455937 A	15.09.2004
		US7026495B	11.04.2006
US2006122412A	08.06.2006		
US20050049417A1	03.03.2005	NONE	
CN1198752A	11.11.1998	WO9706185A	20.02.1997
		AU6688396 A	05.03.1997
		EP0842200 A	20.05.1998
		US5831108 A	03.11.1998
		CN1202141C	18.05.2005
		JP11510807T	21.09.1999

(To be continued on extra sheet I)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/001551

JP3675485B2	27.07.2005
US6111121A	29.08.2000
US6211391B	03.04.2001
EP1130025A	05.09.2001
US2001039360A	08.11.2001
US6515084B	04.02.2003
US2003181609A	25.09.2003
US6806325B	19.10.2004
EP1375506A	02.01.2004
AT260938T	15.03.2004
DE69631769D	08.04.2004
JP2004269539A	30.09.2004
DE69631769T <sup>1</sup>	17.03.2005 <sup>1</sup>
US2005113590A	26.05.2005
CN1637008A	13.07.2005
AT323710T	15.05.2006
DE69636060D	24.05.2006

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/001551

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F 15/00 (2006.01) i

B01J 31/22 (2006.01) i

C08F 4/80 (2006.01) n



国际检索报告

国际申请号  
PCT/CN2006/001551

A. 主题的分类

参见附加页 II

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC<sup>s</sup> C07F B01J C08F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI PAJ EPODOC CPRS CNKI CA 络合 配合 配位 配体 钌 钌  
complex+ ligand? coordinat+ ruthenium Ru cataly+ metathesis

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	EP1543875A1 (Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG) 22.6月 2005 (22.06.2005) 权利要求书, 说明书第 3-5、7 页	1-15, 20-23
X	CN1571791A (贝林格尔·英格海姆国际有限公司) 26.1月 2005 (26.01.2005) 权利要求书	1-15, 20-23
X	WO2004089974A1 (Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG) 21.10月 2004 (21.10.2004) 权利要求书	1-15, 20-23
A	US6620955B1 (Richard L. Pederson 等人) 16.9月 2003 (16.09.2003) 权利要求书	1-23
A	US20050049417A1 (Boehringer Ingelheim International GmbH) 03.3月 2005 (03.03.2005) 权利要求书	1-23

其余文件在 C 栏的续页中列出。

见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期  
30.8月 2006 (30.08.2006)

国际检索报告邮寄日期  
21.9月 2006 (21.09.2006)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088  
传真号: (86-10)62019451

受权官员

潘志娟

电话号码: (86-10)62084792



C(续). 相关文件		
类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN1198752A (加州理工学院) 11.11 月 1998 (11.11.1998) 权利要求书	1-23

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2006/001551

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
EP1543875A1	22.06.2005	CA2541514A	16.06.2005
		WO2005053843A	16.06.2005
		US2005143580A	30.06.2005
CN1571791A	26.01.2005	PL356652A	19.04.2004
		CA2502342A	29.04.2004
		WO2004035596A	29.04.2004
		AU2003271713A	04.05.2004
		DE20320324U	27.05.2004
		US2004127350A	01.07.2004
		US6867303 B	15.03.2005
		NO20051052A	11.05.2005
		MXPA05003647A	08.06.2005
		EP1554294A	20.07.2005
		BR0314856A	02.08.2005
		PL374739A	31.10.2005
		JP2006503085T	26.01.2006
		HR20050339A	31.05.2006
AT332906T	15.08.2006		
WO2004089974A1	21.10.2004	CA2521835A	21.10.2004
		US2004248779A	09.12.2004
		EP1615949A	18.01.2006
US6620955B1	16.09.2003	WO03044060A	30.05.2003
		AU2002357730A	10.06.2003
		US2003166955A	04.09.2003
		EP1455937 A	15.09.2004
		US7026495B	11.04.2006
		US2006122412A	08.06.2006
US20050049417A1	03.03.2005	无	
CN1198752A	11.11.1998	WO9706185A	20.02.1997
		AU6688396 A	05.03.1997
		EP0842200 A	20.05.1998
		US5831108 A	03.11.1998
		CN1202141C	18.05.2005
		JP11510807T	21.09.1999
		JP3675485B2	27.07.2005
		US6111121A	29.08.2000
		US6211391B	03.04.2001
		EP1130025A	05.09.2001

(下见附加页 I)

国际检索报告

国际申请号  
PCT/CN2006/001551

US2001039360A	08.11.2001
US6515084B	04.02.2003
US2003181609A	25.09.2003
US6806325B	19.10.2004
EP1375506A	02.01.2004
AT260938T	15.03.2004
DE69631769D	08.04.2004
JP2004269539A	30.09.2004
DE69631769T	17.03.2005
US2005113590A	26.05.2005
CN1637008A	13.07.2005
AT323710T	15.05.2006
DE69636060D	24.05.2006

主题的分类

C07F 15/00 (2006.01) i  
B01J 31/22 (2006.01) i  
C08F 4/80 (2006.01) n