



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113307830 A

(43) 申请公布日 2021.08.27

(21) 申请号 202110611820.4

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2016.09.23

C07F 15/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08G 61/08 (2006.01)

62/222,989 2015.09.24 US

(62) 分案原申请数据

201680055546.4 2016.09.23

(71) 申请人 优美科股份公司及两合公司

地址 德国哈瑙-沃尔夫冈

(72) 发明人 M·A·吉阿德罗 M·S·特里默

王利盛 N·H·杜菲

A·M·约翰斯 N·J·罗达克

B·A·菲亚门戈 J·H·菲利普斯

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

代理人 刘学媛

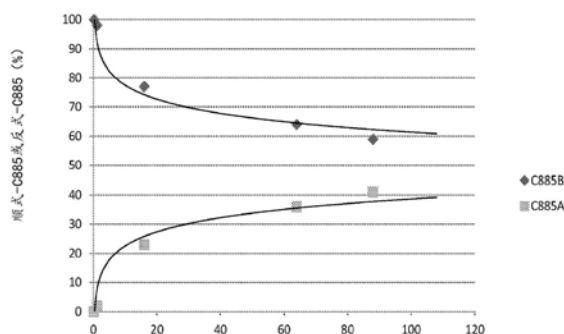
权利要求书4页 说明书77页 附图1页

(54) 发明名称

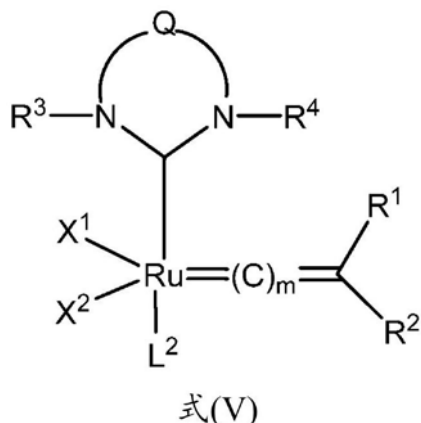
金属卡宾烯烃易位催化剂

(57) 摘要

本发明整体涉及金属卡宾烯烃易位催化剂化合物,此类化合物的制备,包含此类化合物的组合物,使用此类化合物的方法,包含此类化合物的制品,以及此类化合物在烯烃和烯烃化合物的易位中的用途。本发明在催化剂、有机合成、聚合物化学、以及工业和精细化工领域具有实用性。



1. 一种由式 (V) 的结构表示的金属卡宾烯烃易位催化剂:



其中

Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 或 $-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{13}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团;

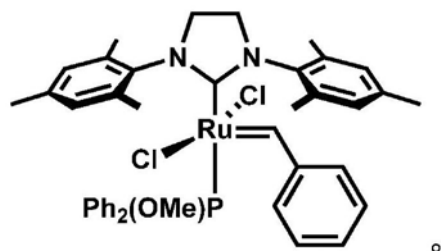
R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或被一个或多个取代基取代的苯基,所述一个或多个取代基诸如 C_1-C_{20} 烷基、取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 杂烷基、取代的 C_1-C_{20} 杂烷基、 C_5-C_{24} 芳基、取代的 C_5-C_{24} 芳基、 C_5-C_{24} 杂芳基、 C_6-C_{24} 芳烷基、 C_6-C_{24} 烷芳基、或卤化物;

X^1 和 X^2 独立地为卤素;并且以反式取向键合到Ru;

L^2 为次亚膦酸酯或亚膦酸酯配体;

m为0、1、或2;

R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基,或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成可被取代或未被取代的环;并且前提条件是所述式(V)的催化剂不为以下结构:



2. 根据权利要求1所述的金属卡宾烯烃易位催化剂,其中:

m为0;

Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢;

R^3 和 R^4 各自为被至多三个选自甲基或异丙基的取代基取代的苯基;

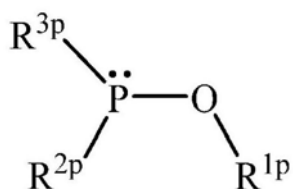
X^1 和 X^2 为Cl;

L^2 为次亚膦酸酯配体;

R^1 为氢, R^2 为被一个或多个选自 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基的部分任选取代的苯基、乙烯基;或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成苯基茚亚基。

3. 根据权利要求2所述的金属卡宾烯烃易位催化剂,其中:

L^2 由式(1)表示:



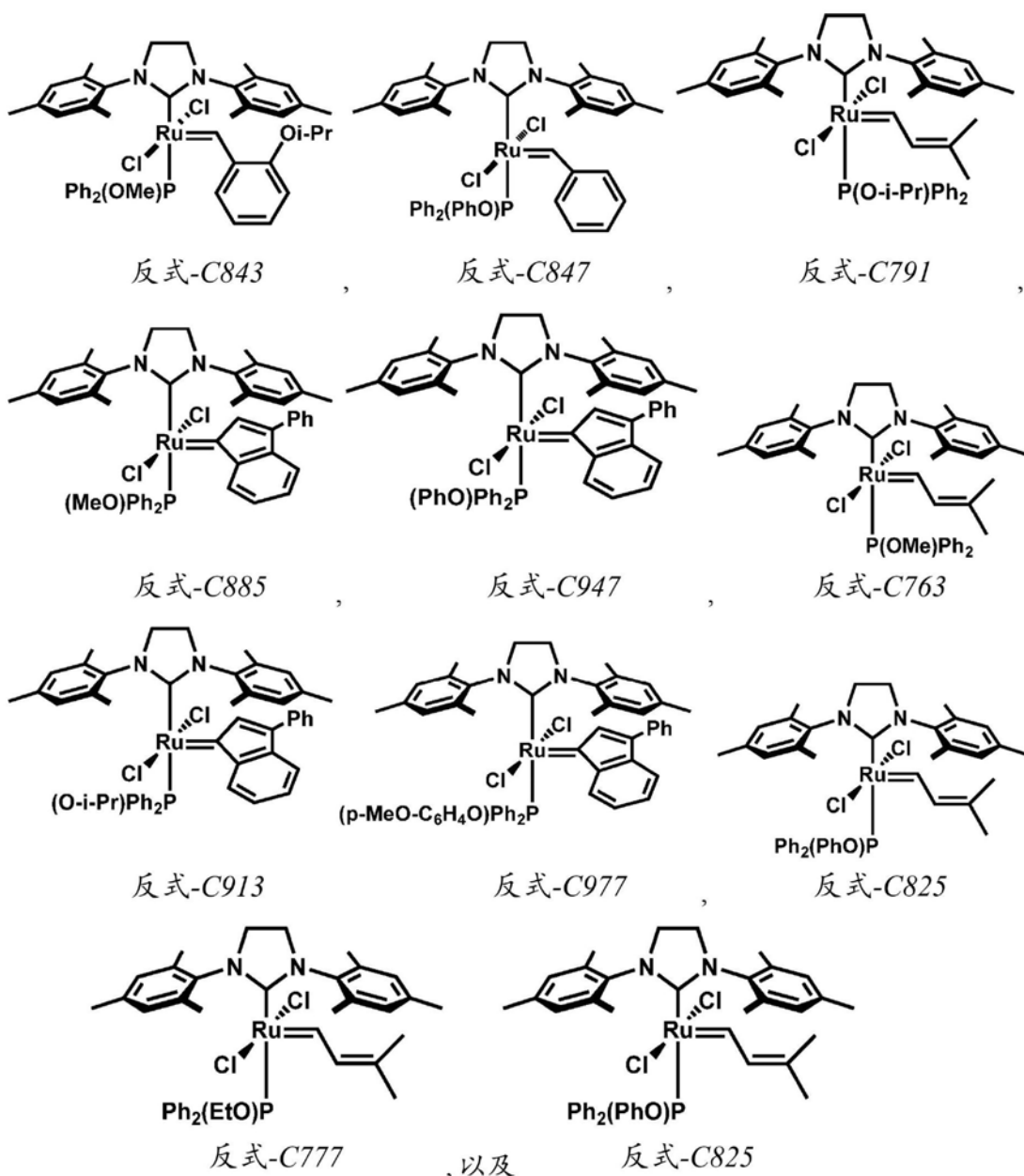
式(1)

其中： R^1P 、 R^2P 、 R^3P 各自独立地为取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基、或者取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基、或者取代或未取代的 $\text{C}_3\text{-C}_8$ 环烷基。

4. 根据权利要求3所述的金属卡宾烯烃易位催化剂，其中：

R^1P 选自甲基、乙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、4-甲氧基苯基、苄基和苯基；并且 R^2P 和 R^3P 各自为苯基。

5. 根据权利要求4所述的金属卡宾烯烃易位催化剂，其选自：



6. 根据权利要求1所述的金属卡宾烯烃易位催化剂，其中：

m为0;

Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢;

R^3 和 R^4 各自为被至多三个选自甲基或异丙基的取代基取代的苯基;

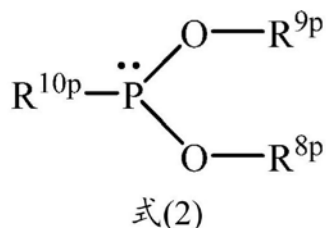
X^1 和 X^2 为Cl;

L^2 为亚膦酸酯配体;

R^1 为氢, R^2 为被一个或多个选自 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基的部分任选取代的苯基、乙烯基;或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成苯基茚亚基。

7. 根据权利要求6所述的金属卡宾烯烃易位催化剂,其中:

L^2 由式(2)表示:

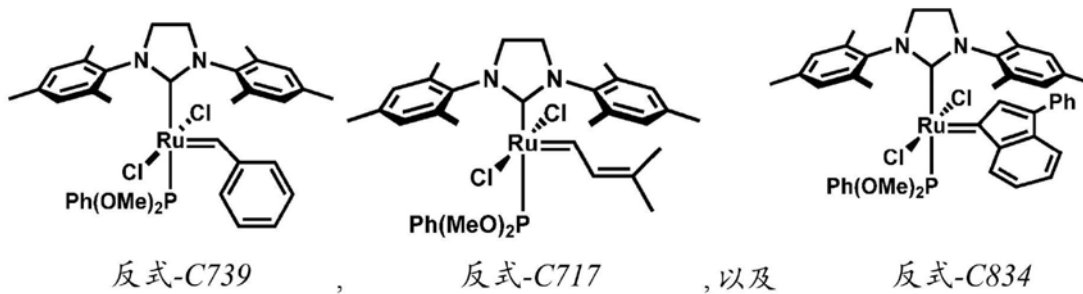


其中: R^{8p} 、 R^{9p} 、 R^{10p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6-C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3-C_8 环烷基。

8. 根据权利要求7所述的金属卡宾烯烃易位催化剂,其中:

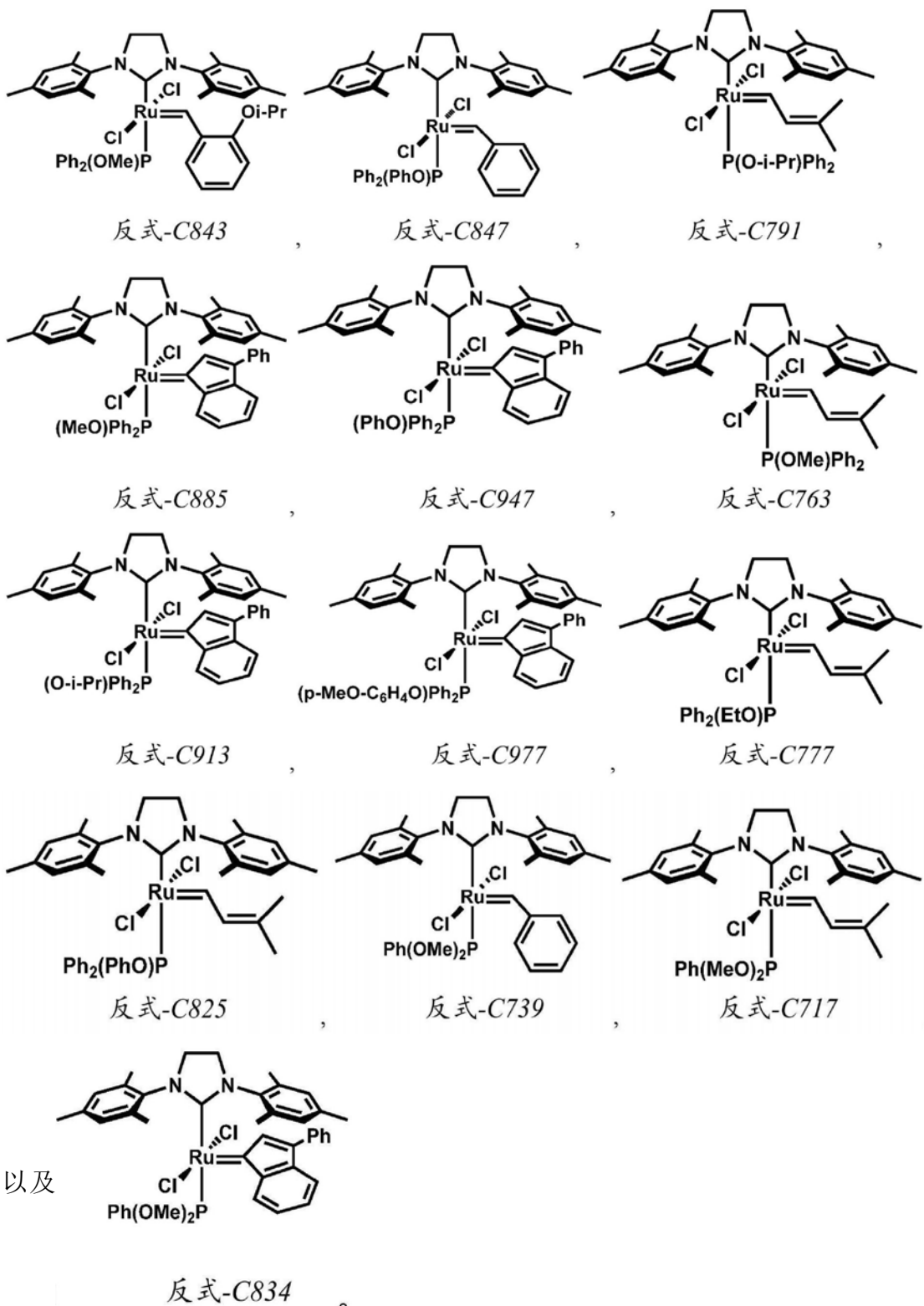
R^{8p} 和 R^{9p} 各自独立地选自甲基、乙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、4-甲氧基苯基、苄基、或苯基;并且 R^{10p} 为苯基。

9. 根据权利要求8所述的金属卡宾烯烃易位催化剂,其选自:



10. 一种ROMP组合物,其包含至少一种树脂组合物和至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂,其中所述树脂组合物包含至少一种环状烯烃。

11. 根据权利要求10所述的ROMP组合物,其中所述至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂选自:



12. 根据权利要求11所述的ROMP组合物,其中所述至少一种环状烯烃为降冰片烯衍生物。

金属卡宾烯烃易位催化剂

[0001] 本申请是原始中国专利申请号201680055546.4, 申请日2016年9月23日, 发明名称“金属卡宾烯烃易位催化剂”的分案申请。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请要求提交于2015年9月24日的美国临时专利申请号62/222,989的权益, 其内容以引用方式并入本文。

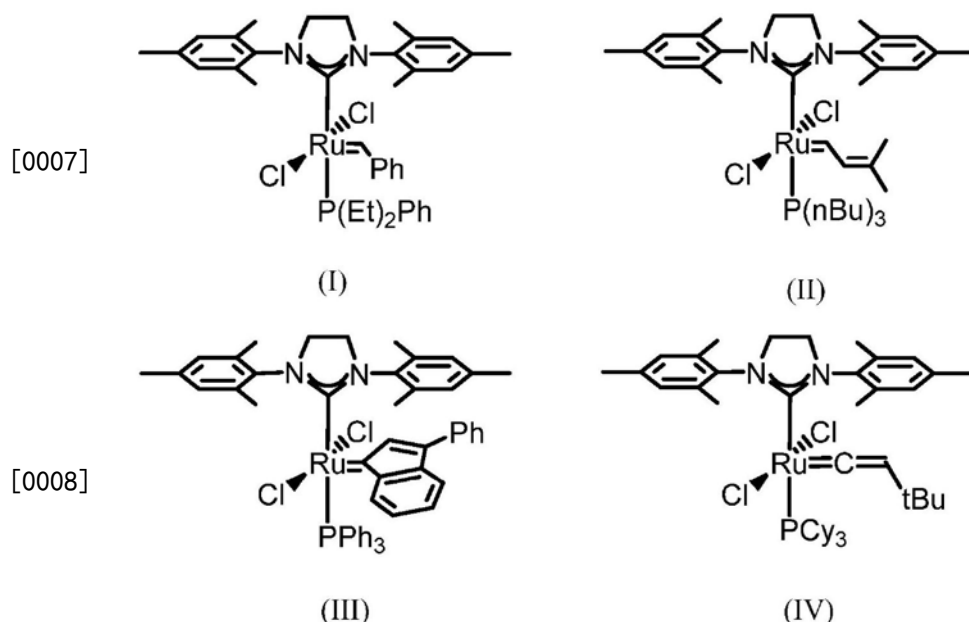
技术领域

[0004] 本发明整体涉及金属卡宾烯烃易位催化剂化合物, 此类化合物的制备, 包含此类化合物的组合物, 使用此类化合物的方法, 包含此类化合物的制品, 以及此类化合物在烯烃和烯烃化合物的易位中的用途。本发明在催化剂、有机合成、聚合物化学、以及工业和精细化工领域具有实用性。

背景技术

[0005] 近年来, 采用易位催化剂的烯烃易位反应已变为有机化学中最有用的工具之一。各种不同的具有单齿混合配体体系诸如混合的N-杂环卡宾(NHC)/膦配体体系的钌易位催化剂是已知的并且已对其进行了研究, 其几个示例在方案1中示出。具有单齿混合NHC/膦配体体系的钌-易位催化剂的益处在本领域中是公知的。

[0006] 方案1



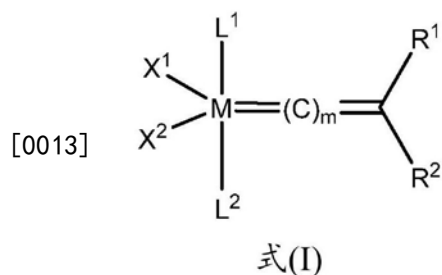
[0009] 一种特别重要的烯烃易位反应是开环易位聚合(ROMP)。通过ROMP来模制热固性聚合物是技术和商业上重要的加工技术。在该技术中, 将液体单体(例如至少一种环状烯烃)和聚合催化剂(例如至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂)混合形成ROMP组合物, 并将ROMP组合物倾注、浇注或注射到模具中。聚合进行至完成后, 从模具去除任何任意的后固化处理所需的模制品。ROMP组合物可任选地包含添加的改性剂、填料、添加剂、增强剂、颜料等。

[0010] 遗憾的是,几乎并未公开涉及具有除混合NHC/膦配体体系之外的单齿混合配位体系的钌易位催化剂的工作。此外,许多先前已知的具有混合NHC/膦配体体系的钌易位催化剂所具有的特征在某些情况下限制其在某些应用和烯烃易位反应中的使用。因此,仍然需要具有改善的特征的金属卡宾烯烃易位催化剂,特别是包含单齿混合配体体系的钌易位催化剂,所述特征进一步允许其用于更宽范围的应用和烯烃易位反应。

发明内容

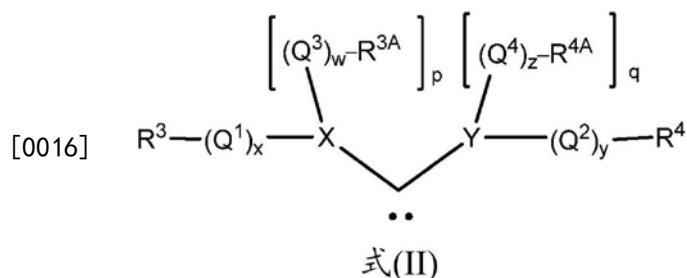
[0011] 为了满足该需要,发明人发现了如本文所述的本发明的各种金属卡宾烯烃易位催化剂。

[0012] 在一个实施方案中,本发明提供一种包含具有式(I)的结构8族过渡金属络合物的本发明金属卡宾烯烃易位催化剂:



[0014] 其中:

[0015] L^1 为具有式(II)结构的卡宾配体:



[0017] M为8族过渡金属,特别是钌或铑;更特别是钌;

[0018] X和Y独立地为CH、C、N、O、S或P,优选地X和Y均为N;

[0019] Q^1 、 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 独立地为连接基,例如亚烃基(包括取代的亚烃基、含杂原子的亚烃基、以及取代的含杂原子的亚烃基,诸如取代和/或含杂原子的亚烷基)或 $-(\text{CO})-$,或者 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 内相邻原子上的两个或更多个取代基可连接形成附加环状基团;

[0020] p和q独立地为0或1或2;

[0021] w、x、y和z独立地为0或1,优选地w、x、y和z为0;

[0022] R^3 、 R^{3A} 、 R^4 和 R^{4A} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、以及取代的含杂原子的烃基;

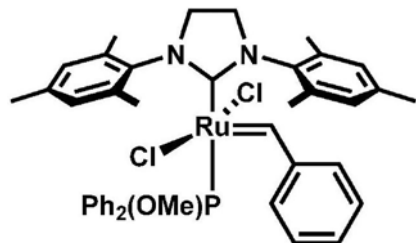
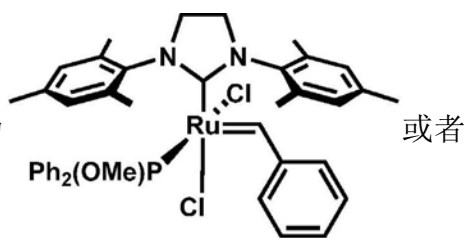
[0023] L^2 为次亚膦酸酯或亚膦酸酯配体;

[0024] X^1 和 X^2 独立地为阴离子配体并且以反式取向或顺式取向键合到M;

[0025] m为0、1、或2;

[0026] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环),所述环可以是取代

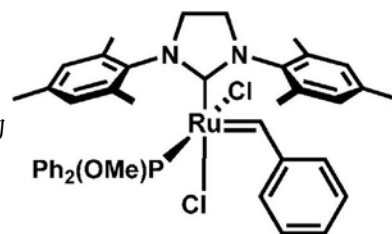
少一种金属卡宾烯烃易位催化剂不为



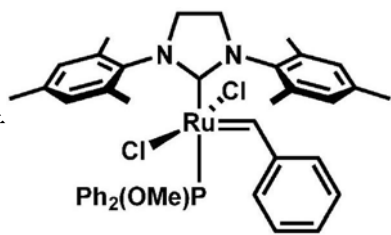
[0041] 在一个实施方案中,本发明提供至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂在ROMP反应中的用途。

[0042] 在一个实施方案中,本发明提供至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂在ROMP反应中

的用途,前提条件是至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂不为



或者



[0043] 本文描述了本发明的其它实施方案。

[0044] 虽然本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂特别有益于开环易位聚合反应,但其也可用于其它易位反应,诸如开环交叉易位反应、交叉易位反应、闭环易位反应、自身易位反应、乙烯醇分解反应、链烯醇分解(alkenolysis)反应、或非环二烯易位聚合反应、以及此类易位反应的组合。

[0045] 按照以下具体实施方式和实施例,本发明的这些以及其它方面对于技术人员是显而易见的。此外,应当理解,本文所述的本发明的实施方案或实施例不应解释为限制性的。

附图说明

[0046] 图1:CD₂Cl₂溶液中的顺式-C885相比于反式-C885的百分比。

[0047] 图2:C₆D₆或CD₂Cl₂溶液中的反式-C947或顺式-C947的百分比。

具体实施方式

[0048] 除非另外指明,本发明不限于特定反应物、取代基、催化剂、反应条件等,因而可变

化。还应当理解,本文所用的术语目的仅在于描述具体实施方案并且不应解释为限制性的。

[0049] 除非上下文清楚地另有指明,否则如说明书和所附权利要求书中所用,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括多个指代物。因此,例如,提到“ α -烯烃”包括单一 α -烯烃以及两种或更多种 α -烯烃的组合或混合物,提到“取代基”涵盖单一取代基以及两种或更多种取代基等。

[0050] 如说明书和所附权利要求书中所用,术语“例如”、“比如”、“诸如”或“包括”意在引入进一步阐明更多一般主题的示例。除非另外指明,否则这些实施例仅被提供便于理解本发明,并且不旨在以任何方式加以限制。

[0051] 在本说明书和后面的权利要求中,将对定义成具有下列含义的多个术语进行参照。

[0052] 如本文所用,术语“烷基”是指通常(虽然并非必要)包含1至约24个碳原子,优选1至约12个碳原子的直链、支链、或环状饱和烃基,诸如甲基(Me)、乙基(Et)、正丙基(Pr或n-Pr)、异丙基(i-Pr)、正丁基(Bu或n-Bu)、异丁基(i-Bu)、叔丁基(t-Bu)、辛基(Oct)、癸基等,以及环烷基基团,诸如环戊基(Cp)、环己基(Cy)等。一般而言(虽然同样并非必要),本文的烷基基团包含1至约12个碳原子。术语“低级烷基”是指1至6个碳原子的烷基基团,并且专用术语“环烷基”是指通常具有4至8个,优选5至7个碳原子的环状烷基基团。术语“取代的烷基”是指被一个或多个取代基取代的烷基,并且术语“含杂原子的烷基”和“杂烷基”是指至少一个碳原子被杂原子替代的烷基。如果不以另外的方式指出,术语“烷基”和“低级烷基”分别包括直链、支链、环状、未取代的、取代的、和/或含杂原子的烷基和低级烷基。

[0053] 如本文所用,术语“亚烷基”是指二价直链、支链或环状的烷基基团,其中“烷基”如上定义。

[0054] 如本文所用,术语“烯基”是指包含至少一个双键的2至约24个碳原子的直链、支链或环状烃基,诸如乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、异丁烯基、辛烯基、癸烯基、十四碳烯基、十六碳烯基、二十碳烯基、二十四碳烯基等。本文优选的烯基基团包含2至约12个碳原子。术语“低级烯基”是指2至6个碳原子的烯基基团,并且专用术语“环烯基”是指优选具有5至8个碳原子的环状烯基基团。术语“取代的烯基”是指被一个或多个取代基取代的烯基,并且术语“含杂原子的烯基”和“杂烯基”是指至少一个碳原子被杂原子替代的烯基。如果不以另外的方式指出,术语“烯基”和“低级烯基”分别包括直链、支链、环状、未取代的、取代的、和/或含杂原子的烯基和低级烯基。

[0055] 如本文所用,术语“亚烯基”是指二价直链、支链或环状的烯基基团,其中“烯基”如上定义。

[0056] 如本文所用,术语“炔基”是指包含至少一个三键的2至约24个碳原子的直链或支链烃基,诸如乙炔基、正丙炔基等。本文优选的炔基基团包含2至约12个碳原子。术语“低级炔基”是指2至6个碳原子的炔基基团。术语“取代的炔基”是指被一个或多个取代基取代的炔基,并且术语“含杂原子的炔基”和“杂炔基”是指至少一个碳原子被杂原子替代的炔基。如果不以另外的方式指出,术语“炔基”和“低级炔基”分别包括直链、支链、未取代的、取代的、和/或含杂原子的炔基和低级炔基。

[0057] 如本文所用,术语“亚炔基”是指二价炔基基团,其中“炔基”如上定义。

[0058] 如本文所用,术语“烷氧基”是指通过单个末端醚键连接的烷基基团;换言之,“烷

氧基”基团可表示为-O-烷基,其中烷基如上定义。“低级烷氧基”基团是指包含1至6个碳原子的烷氧基基团。类似地,“烯氧基”和“低级烯氧基”分别指通过单个末端醚键连接的烯基和低级烯基基团,并且“炔氧基”和“低级炔氧基”分别指通过单个末端醚键连接的炔基和低级炔基基团。

[0059] 如本文所用且除非另外指明,术语“芳基”是指包含单个芳族环或稠合在一起、直接连接、或间接连接的多个芳族环(使得不同的芳族环键合到共同的基团,诸如亚甲基或亚乙基部分)的芳族取代基。优选的芳基基团包含5至24个碳原子,并且特别优选的芳基基团包含5至14个碳原子。示例性芳基基团包含一个芳族环或者两个稠合或连接的芳族环,例如苯基(Ph)、萘基、联苯基、二苯醚、二苯胺、二苯酮等。“取代的芳基”是指被一个或多个取代基取代的芳基部分,并且术语“含杂原子的芳基”和“杂芳基”是指至少一个碳原子被杂原子替代的芳基取代基,如本文进一步所详述。

[0060] 如本文所用,术语“芳氧基”是指通过单个末端醚键连接的芳基基团,其中“芳基”如上定义。“芳氧基”基团可表示为-O-芳基,其中芳基如上定义。优选的芳氧基基团包含5至24个碳原子,并且特别优选的芳氧基基团包含5至14个碳原子。芳氧基基团的示例包括但不限于苯氧基、邻-卤代-苯氧基、间-卤代-苯氧基、对-卤代-苯氧基、邻-甲氧基-苯氧基、间-甲氧基-苯氧基、对-甲氧基-苯氧基、2,4-二甲氧基-苯氧基、3,4,5-三甲氧基-苯氧基等。

[0061] 术语“烷芳基”是指具有烷基取代基的芳基基团,并且术语“芳烷基”是指具有芳基取代基的烷基基团,其中“芳基”和“烷基”如上定义。优选的烷芳基和芳烷基基团包含6至24个碳原子,并且特别优选的烷芳基和芳烷基基团包含6至16个碳原子。烷芳基基团包括但不限于对甲基苯基、2,4-二甲基苯基、对环己基苯基、2,7-二甲基萘基、7-环辛基萘基、3-乙基-环戊-1,4-二烯等。芳烷基基团的示例包括但不限于苄基、2-苯基-乙基、3-苯基-丙基、4-苯基-丁基、5-苯基-戊基、4-苯基环己基、4-苄基环己基、4-苯基环己基甲基、4-苄基环己基甲基等。术语“烷芳氧基”和“芳烷氧基”是指式-OR的取代基,其中R分别为如刚才所定义的烷芳基或芳烷基。

[0062] 术语“酰基”是指具有式-(CO)-烷基、-(CO)-芳基、-(CO)-芳烷基、-(CO)-烷芳基、-(CO)-烯基、或-(CO)-炔基的取代基,并且术语“酰氧基”是指具有式-O(CO)-烷基、-O(CO)-芳基、-O(CO)-芳烷基、-O(CO)-烷芳基、-O(CO)-烯基、或-(CO)-炔基的取代基,其中“烷基”、“芳基”、“芳烷基”、“烷芳基”、“烯基”和“炔基”如上定义。乙酰氧基基团(-O(CO)CH₃;通常缩写为OAc)是酰氧基基团的常见示例。

[0063] 术语“环状”和“环”是指如下脂环族或芳族基团:可以或不可被取代和/或含有杂原子,并且可为单环、二环、或多环。常规意义中的术语“脂环族”用于指脂族环状结构部分,而非芳族环状结构部分,并且可为单环、二环、或多环。

[0064] 常规意义中的术语“卤代”和“卤素”以及“卤化物”用于指氟、氯、溴、或碘取代基。

[0065] “烃基”是指含有1至约30个碳原子,优选1至约24个碳原子,最优选1至约12个碳原子的单价烃基,包括直链、支链、环状、饱和和不饱和物类,诸如烷基基团、烯基基团、炔基基团、芳基基团等。术语“低级烃基”是指1至6个碳原子,优选1至4个碳原子的烃基基团,并且术语“亚烃基”是指含有1至约30个碳原子,优选1至约24个碳原子,最优选1至约12个碳原子的二价烃基部分,包括直链、支链、环状、饱和和不饱和物类。术语“低级亚烃基”是指1至6个碳原子的亚烃基基团。“取代的烃基”是指被一个或多个取代基取代的烃基,并且术语“含杂

原子的烃基”和“杂烃基”是指至少一个碳原子被杂原子替代的烃基。相似地，“取代的亚烃基”是指被一个或多个取代基取代的亚烃基，并且术语“含杂原子的亚烃基”和“杂亚烃基”是指至少一个碳原子被杂原子替代的亚烃基。除非另外指明，术语“烃基”和“亚烃基”分别解释为包括取代的和/或含杂原子的烃基和亚烃基部分。

[0066] 如“含杂原子的烃基基团”中的术语“含杂原子”是指烃分子或烃基分子片段，其中一个或多个碳原子被除碳之外的原子例如氮、氧、硫、磷或硅（通常为氮、氧或硫）替代。相似地，术语“杂烷基”是指含杂原子的烷基取代基，术语“杂环”是指含杂原子的环状取代基，术语“杂芳基”和“杂芳族”分别指含杂原子的“芳基”和“芳族”取代基等。应当指出的是，“杂环的”基团或化合物可以或不可为芳族，并且进一步“杂环”可为如上对于术语“芳基”所描述的单环、二环或多环。杂烷基基团的示例包括但不限于烷氧基芳基、烷基硫烷基-取代的烷基、N-烷基化的氨基烷基等。杂芳基取代基的示例包括但不限于吡咯基、吡咯烷基、吡啶基、喹啉基、吲哚基、嘧啶基、咪唑基、1,2,4-三唑基、四唑基等，并且含杂原子的脂环族基团的示例包括但不限于吡咯烷子基、吗啉代基、哌嗪子基、哌啶子基等。

[0067] 术语“杂环卡宾”是指包含卡宾分子的中性电子供体配体，其中卡宾碳原子包含在环状结构之内，并且其中环状结构还包含至少一个杂原子。杂环卡宾的示例包括其中杂原子为氮的“N-杂环卡宾”和其中杂原子为磷的“P-杂环卡宾”。

[0068] 如“取代的烃基”、“取代的烷基”、“取代的芳基”等之中的“取代的”意指在烃基、烷基、芳基、或其它部分中，键合到碳（或其它）原子的至少一个氢原子被一个或多个非氢取代基替代。此类取代基的示例包括但不限于：在本文称为“Fn”的官能团，诸如卤素、羟基、巯基、 C_1 - C_{24} 烷氧基、 C_2 - C_{24} 烯氧基、 C_2 - C_{24} 炔氧基、 C_5 - C_{24} 芳氧基、 C_6 - C_{24} 芳烷氧基、 C_6 - C_{24} 烷芳氧基、酰基（包括 C_2 - C_{24} 烷基羰基（-CO-烷基）和 C_6 - C_{24} 芳基羰基（-CO-芳基））、酰氧基（-O-酰基，包括 C_2 - C_{24} 烷基羰氧基（-O-CO-烷基）和 C_6 - C_{24} 芳基羰氧基（-O-CO-芳基））、 C_2 - C_{24} 烷氧基羰基（-（CO）-O-烷基）、 C_6 - C_{24} 芳氧基羰基（-（CO）-O-芳基）、卤代羰基（-CO）-X，其中X为卤素）、 C_2 - C_{24} 烷基碳酸基（-O-（CO）-O-烷基）、 C_6 - C_{24} 芳基碳酸基（-O-（CO）-O-芳基）、羧基（-COOH）、羧酸根（-COO⁻）、氨基甲酰基（-（CO）-NH₂）、单-（ C_1 - C_{24} 烷基）-取代的氨基甲酰基（-（CO）-NH（ C_1 - C_{24} 烷基））、二-（ C_1 - C_{24} 烷基）-取代的氨基甲酰基（-（CO）-N（ C_1 - C_{24} 烷基）₂）、单-（ C_1 - C_{24} 卤代烷基）-取代的氨基甲酰基（-（CO）-NH（ C_1 - C_{24} 卤代烷基））、二-（ C_1 - C_{24} 卤代烷基）-取代的氨基甲酰基（-（CO）-N（ C_1 - C_{24} 卤代烷基）₂）、单-（ C_5 - C_{24} 芳基）-取代的氨基甲酰基（-（CO）-NH-芳基）、二-（ C_5 - C_{24} 芳基）-取代的氨基甲酰基（-（CO）-N（ C_5 - C_{24} 芳基）₂）、二-N-（ C_1 - C_{24} 烷基）、N-（ C_5 - C_{24} 芳基）-取代的氨基甲酰基（-（CO）-N（ C_1 - C_{24} 烷基）（ C_5 - C_{24} 芳基））、硫代氨基甲酰基（-（CS）-NH₂）、单-（ C_1 - C_{24} 烷基）-取代的硫代氨基甲酰基（-（CS）-NH（ C_1 - C_{24} 烷基））、二-（ C_1 - C_{24} 烷基）-取代的硫代氨基甲酰基（-（CS）-N（ C_1 - C_{24} 烷基）₂）、单-（ C_5 - C_{24} 芳基）-取代的硫代氨基甲酰基（-（CS）-NH-芳基）、二-（ C_5 - C_{24} 芳基）-取代的硫代氨基甲酰基（-（CS）-N（ C_5 - C_{24} 芳基）₂）、二-N-（ C_1 - C_{24} 烷基）、N-（ C_5 - C_{24} 芳基）-取代的硫代氨基甲酰基（-（CS）-N（ C_1 - C_{24} 烷基）（ C_5 - C_{24} 芳基））、脒基（-NH-（CO）-NH₂）、氰基（-C≡N）、氰酰基（-O-C≡N）、硫氰基（-S-C≡N）、异氰酸酯基（-N=C=O）、硫代异氰酸酯基（-N=C=S）、甲酰基（-（CO）-H）、硫醛基（-（CS）-H）、氨基（-NH₂）、单-（ C_1 - C_{24} 烷基）-取代的氨基（-NH（ C_1 - C_{24} 烷基））、二-（ C_1 - C_{24} 烷基）-取代的氨基（-N（ C_1 - C_{24} 烷基）₂）、单-（ C_5 - C_{24} 芳基）-取代的氨基（-NH（ C_5 - C_{24} 芳基））、二-（ C_5 - C_{24} 芳基）-取代的氨基（-N（ C_5 - C_{24} 芳基）₂）、 C_2 - C_{24} 烷基酰氨基（-NH-（CO）-烷基）、 C_6 - C_{24} 芳基酰氨基（-NH-（CO）-芳

基)、亚氨基(-CR=NH,其中R包括但不限于氢、C₁-C₂₄烷基、C₅-C₂₄芳基、C₆-C₂₄烷芳基、C₆-C₂₄芳烷基等)、C₂-C₂₀烷基亚氨基(-CR=N(烷基),其中R包括但不限于氢、C₁-C₂₄烷基、C₅-C₂₄芳基、C₆-C₂₄烷芳基、C₆-C₂₄芳烷基等)、芳基亚氨基(-CR=N(芳基),其中R包括但不限于氢、C₁-C₂₀烷基、C₅-C₂₄芳基、C₆-C₂₄烷芳基、C₆-C₂₄芳烷基等)、硝基(-NO₂)、亚硝基(-NO)、磺酸基(-SO₂-OH)、磺酸根(-SO₂-O⁻)、C₁-C₂₄烷基硫烷基(-S-烷基;也称为“烷硫基”)、C₅-C₂₄芳基硫烷基(-S-芳基;也称为“芳硫基”)、C₁-C₂₄烷基亚磺酰基(-(SO)-烷基)、C₅-C₂₄芳基亚磺酰基(-(SO)-芳基)、C₁-C₂₄烷基磺酰基(-SO₂-烷基)、C₁-C₂₄单烷基氨基磺酰基(-SO₂-N(H)烷基)、C₁-C₂₄二烷基氨基磺酰基(-SO₂-N(烷基)₂)、C₅-C₂₄芳基磺酰基(-SO₂-芳基)、硼烷基(-BH₂)、二羟硼基(-B(OH)₂)、硼酸根合(-B(OR)₂),其中R包括但不限于烷基或其它烃基)、膦酰基(-P(O)(OH)₂)、膦酸基(-P(O)(O⁻)₂)、次膦酸基(-P(O)(O⁻))、磷酸基(-PO₂)和膦基(-PH₂);以及烃基部分C₁-C₂₄烷基(优选C₁-C₁₂烷基,更优选C₁-C₆烷基)、C₂-C₂₄烯基(优选C₂-C₁₂烯基,更优选C₂-C₆烯基)、C₂-C₂₄炔基(优选C₂-C₁₂炔基,更优选C₂-C₆炔基)、C₅-C₂₄芳基(优选C₅-C₁₄芳基)、C₆-C₂₄烷芳基(优选C₆-C₁₆烷芳基)以及C₆-C₂₄芳烷基(优选C₆-C₁₆芳烷基)。

[0069] 如“官能化烃基”、“官能化烷基”、“官能化烯烃”、“官能化环状烯烃”等中的“官能化”意指在烃基、烷基、烯烃、环状烯烃、或其它部分中,键合到碳(或其它)原子的至少一个氢原子被一个或多个如上文所述的那些官能团替代。术语“官能团”旨在包括适于本文所述用途的任何官能性物类。具体地,如本文所用,官能团将必须具有与基底表面上对应的官能团反应或键合到其上的能力。

[0070] 此外,如果特定官能团允许,前述官能团可进一步被一个或多个附加官能团或被一个或多个烃基部分(诸如以上具体列举的那些)取代。类似地,以上提及的烃基部分可进一步被一个或多个官能团或附加烃基部分(诸如以上具体提及的那些)所取代。类似地,以上提及的烃基部分可进一步被一个或多个如上所述的官能团或附加烃基部分所取代。

[0071] 术语“ROMP”是指开环易位聚合。

[0072] 如本文所用,术语“基底材料”通常旨在表示本发明的树脂组合物可接触、施用到其上的任何材料,或者结合到树脂中的基底材料。非限制地,此类材料包括增强材料,诸如长丝、纤维、粗纱、毡片、编织物、织物、针织材料、布料或其它已知结构、玻璃纤维和玻璃布、碳纤维和碳织物、芳族聚酰胺纤维和织物、以及聚烯烃或其它聚合物纤维或织物。其它合适的基底材料包括金属密度调节剂、微颗粒密度调节剂,诸如微球、玻璃微球、陶瓷微球、微珠、空心微珠、以及大颗粒密度调节剂,诸如玻璃或陶瓷小珠。树脂组合物可包含一种基底材料或不同基底材料的混合物。

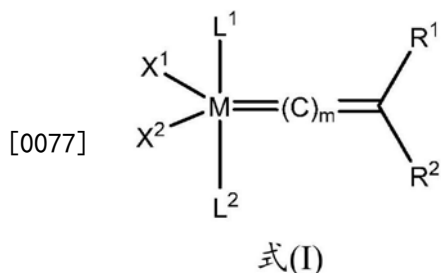
[0073] “任选的”或“任选地”意指随后描述的情况可能或者可能没有发生,使得该描述包括情况发生的实例和情况不发生的实例。例如,短语“任选取代的”意指非氢取代基可以或不可存在于给定原子上,并因此该描述包括其中非氢取代基存在的结构以及其中非氢取代基不存在的结构。

[0074] 术语“放热时间”在本文定义为在环状烯烃首先与催化剂接触形成ROMP组合物的时间点与ROMP组合物的温度开始增加多于1℃/秒的时间点之间经过的时间量(即时间差)。术语“放热的时间”和“放热时间”具有相同含义并且在本文互换使用。峰值放热温度是ROMP组合物在聚合反应周期期间所达到的最大温度。峰值放热时间定义为在环状烯烃首先与催化剂接触形成ROMP组合物的时间点与ROMP组合物达到峰值放热温度的时间点之间经过的

时间量(即时间差)。或者,放热时间也可定义为在环状烯烃首先与催化剂接触形成ROMP组合物的时间点与ROMP组合物的传播界面首先在视觉上观察为ROM组合物从液态(例如单体态)或凝胶态转变为固化聚合态的时间点之间经过的时间量(即时间差)。所观察的传播界面通常伴随着ROMP组合物的温度增大(通常温度大幅度增大)。该温度增大可通过热电偶或类似的温度测量和/或记录设备进行测量。

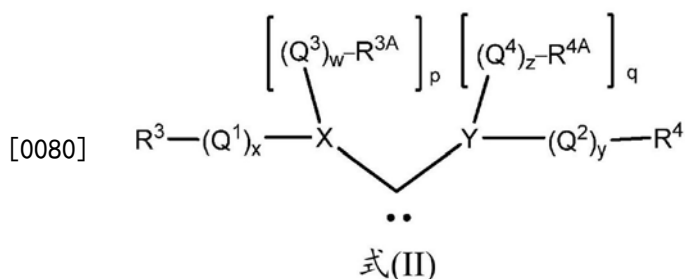
[0075] 金属卡宾烯烃易位催化剂

[0076] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂包含具有式(I)的结构的8族过渡金属络合物:



[0078] 其中:

[0079] L^1 为具有式(II)的结构的卡宾配体:



[0081] M为8族过渡金属,特别是钨或钼;更特别是钨;

[0082] X和Y独立地为CH、C、N、O、S或P,优选地X和Y均为N;

[0083] Q^1 、 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 独立地为连接基,例如亚烷基(包括取代的亚烷基、含杂原子的亚烷基、以及取代的含杂原子的亚烷基,诸如取代和/或含杂原子的亚烷基)或 $-(CO)-$,或者 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 内相邻原子上的两个或更多个取代基可连接形成附加环状基团;

[0084] p和q独立地为0或1或2;

[0085] w、x、y和z独立地为0或1,优选地w、x、y和z为0;

[0086] R^3 、 R^{3A} 、 R^4 和 R^{4A} 独立地为氢、烷基、取代的烷基、含杂原子的烷基、以及取代的含杂原子的烷基;

[0087] L^2 为次亚膦酸酯或亚膦酸酯配体;

[0088] X^1 和 X^2 独立地为阴离子配体并且以反式取向或顺式取向键合到M;

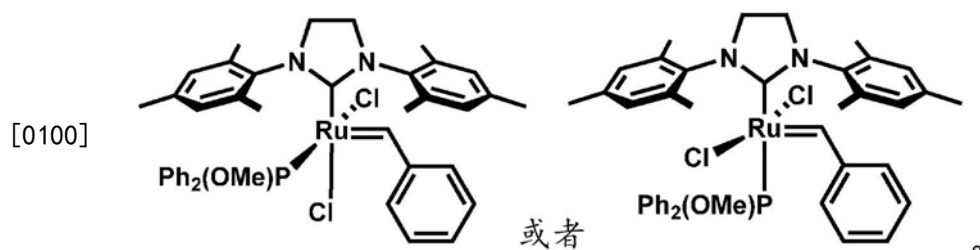
[0089] m为0、1、或2;

[0090] R^1 和 R^2 独立地为氢、烷基、取代的烷基、含杂原子的烷基、取代的含杂原子的烷基、或官能团,或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4-C_{10} 环或 C_5-C_6 环),所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的,并且可与另一个环(例如 C_4-C_{10} 环或 C_5-C_6 环)稠合或连接;

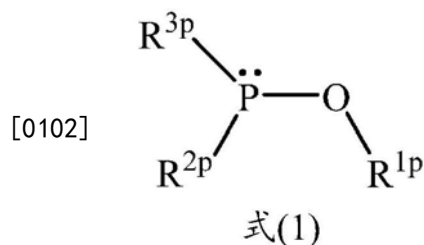
[0091] 并且前提条件是:

[0092] 当X为O或S时,p为0;

- [0093] 当X为N、CH或P时, p为1;
 [0094] 当X为C时, p为2;
 [0095] 当Y为O或S时, q为0;
 [0096] 当Y为N、CH或P时, q为1;
 [0097] 当Y为C时, q为2;
 [0098] X或Y中不超过一个为C或CH; 并且
 [0099] 式(I)的催化剂不为以下结构:

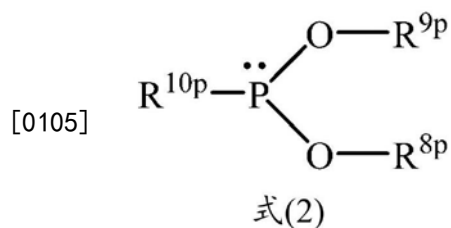


- [0101] 在一个实施方案中, L^2 为由式(1)表示的次亚膦酸酯配体:



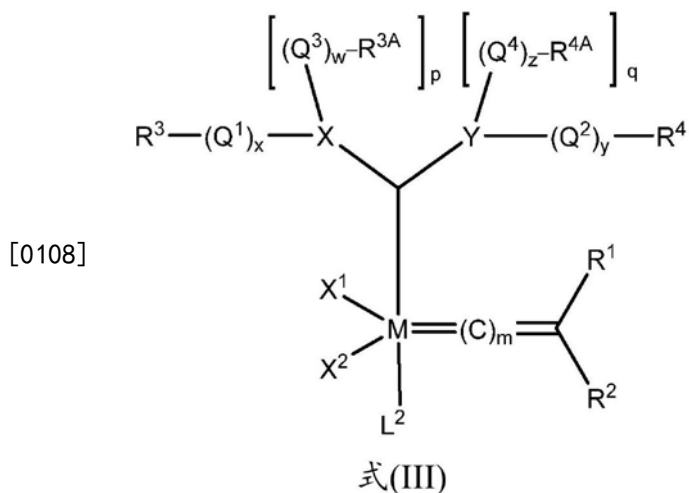
- [0103] $(R^{3p})(R^{2p})POR^{1p}$, 其中 R^{1p} 、 R^{2p} 、 R^{3p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6-C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3-C_8 环烷基。

- [0104] 在另一个实施方案中, L^2 为由式(2)表示的亚膦酸酯配体:



- [0106] $R^{10p}P(OR^{9p})(OR^{8p})$, 其中 R^{8p} 、 R^{9p} 、 R^{10p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6-C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3-C_8 环烷基。

- [0107] 在另一个实施方案中, 本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂包含具有式(III)的结构 的8族过渡金属络合物:



[0109] 其中：

[0110] M为8族过渡金属，特别是钨或钼；更特别是钨；

[0111] X和Y独立地为C、CH、N、O、S或P，优选地X和Y均为N；

[0112] Q^1 、 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 独立地为连接基，例如亚烷基（包括取代的亚烷基、含杂原子亚烷基、以及取代的含杂原子的亚烷基，诸如取代和/或含杂原子的亚烷基）或 $-(CO)-$ ，或者 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 和 Q^4 内相邻原子上的两个或更多个取代基可连接以形成附加环状基团；

[0113] p和q独立地为0或1或2；

[0114] w、x、y和z独立地为0或1，优选地w、x、y和z为0；

[0115] R^3 、 R^{3A} 、 R^4 和 R^{4A} 独立地为氢、烷基、取代的烷基、含杂原子的烷基、以及取代的含杂原子的烷基；

[0116] L^2 为次亚膦酸酯或亚膦酸酯配体；

[0117] X^1 和 X^2 独立地为阴离子配体并且以反式取向或顺式取向键合到M；

[0118] m为0、1、或2；

[0119] R^1 和 R^2 独立地为氢、烷基、取代的烷基、含杂原子的烷基、取代的含杂原子的烷基、或官能团，或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环（例如 C_4-C_{10} 环或 C_5-C_6 环），所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的，并且可与另一个环（例如 C_4-C_{10} 环或 C_5-C_6 环）稠合或连接；并且前提条件是：

[0120] 当X为O或S时，p为0；

[0121] 当X为N或P时，p为1；

[0122] 当X为C时，p为2；

[0123] 当Y为O或S时，q为0；

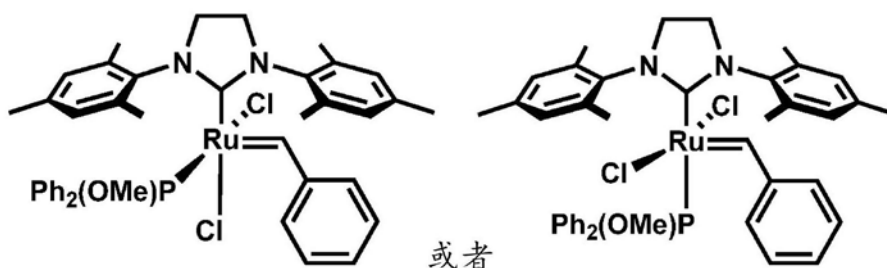
[0124] 当Y为N、CH或P时，q为1；

[0125] 当Y为C时，q为2；

[0126] X或Y中不超过一个为C或CH；并且

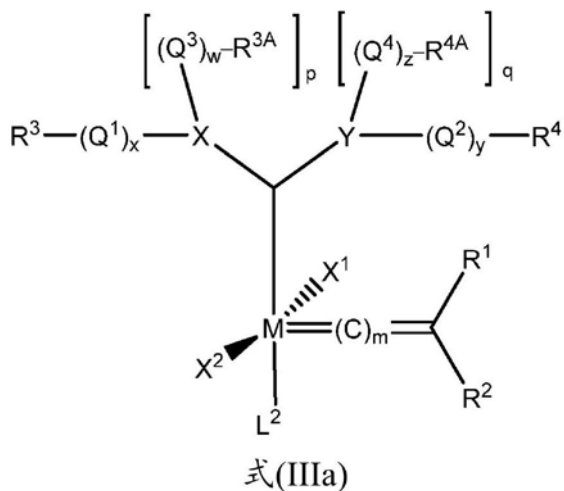
[0127] 式(III)的催化剂不为以下结构：

[0128]



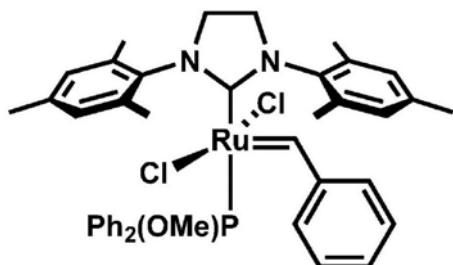
[0129] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(IIIa)的结构表示:

[0130]



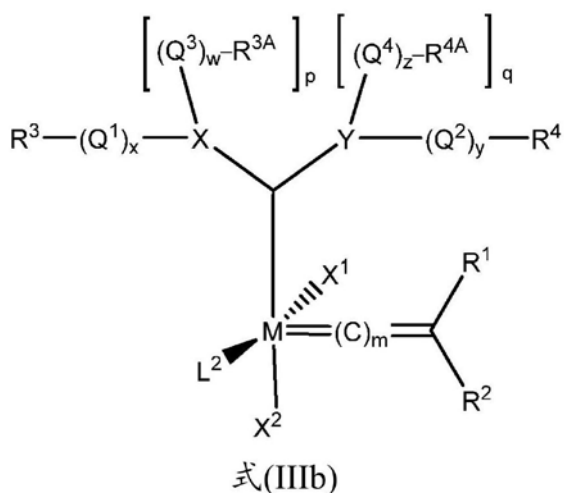
[0131] 其中M、 L^2 、p、q、m、w、x、y、z、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、X、Y、 R^{3A} 、 R^{4A} 、 X^1 、 X^2 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 如以上对具有式(III)的结构的络合物所定义;并且其中络合物是位置异构体,其中 X^1 和 X^2 以反式取向键合到M;并且前提条件是式(IIIa)的催化剂不为以下结构:

[0132]

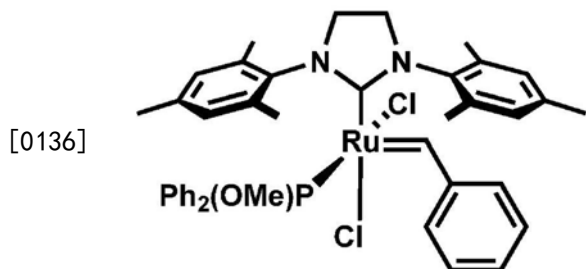


[0133] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(IIIb)的结构表示:

[0134]

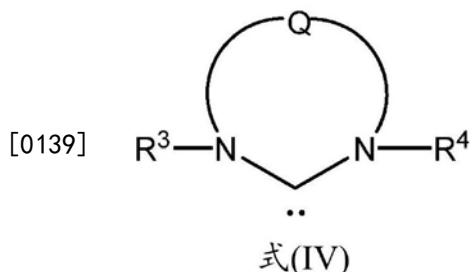


[0135] 其中M、L²、p、q、m、w、x、y、z、R¹、R²、R³、R⁴、X、Y、R^{3A}、R^{4A}、X¹、X²、Q¹、Q²、Q³、Q⁴如以上对具有式(III)的结构的络合物所定义；并且其中络合物是位置异构体，其中X¹和X²以顺式取向键合到M；并且前提条件是式(IIIb)的催化剂不为以下结构：



[0137] 特定类别的具有式(II)的结构的卡宾配体通常称为N-杂环卡宾(NHC)配体，其中R^{3A}和R^{4A}连接以形成环状基团，并且X或Y中的至少一者为氮，或者Q³或Q⁴中的至少一者为含杂原子的亚烃基或取代的含杂原子的亚烃基，其中至少一种杂原子为氮。

[0138] 优选地，R^{3A}和R^{4A}连接以形成环状基团，使得卡宾配体L¹具有式(IV)的结构：

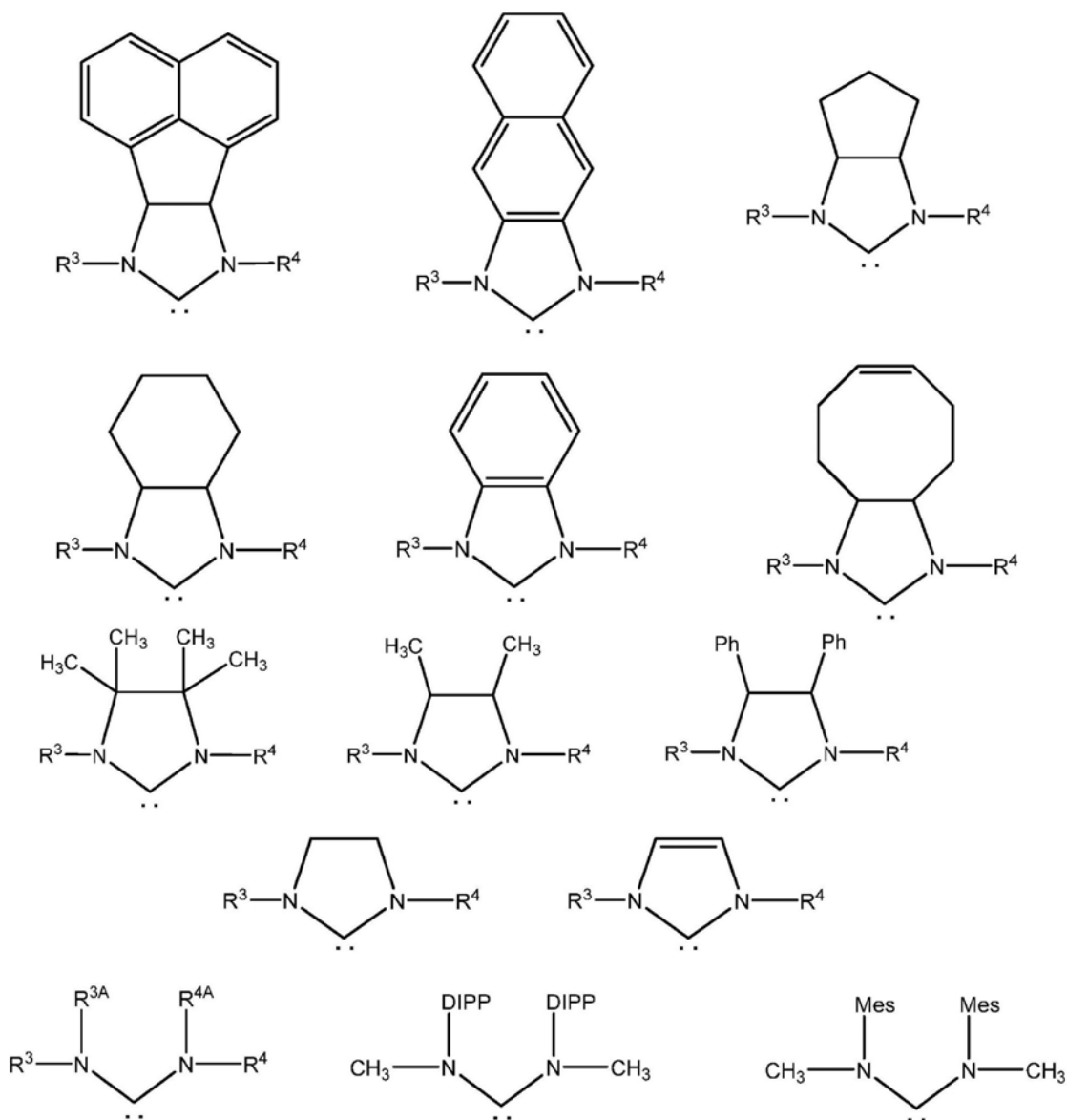


[0140] 其中：R³和R⁴中的至少一者、或R³和R⁴两者均为一个至约五个环的脂环族或芳族，并且任选地包含一个或多个杂原子和/或取代基；Q为连接基，通常为亚烃基连接基，包括取代的亚烃基、含杂原子的亚烃基、以及取代的含杂原子的亚烃基连接基，其中Q内相邻原子上的两个或更多个取代基也可连接以形成附加环状结构，其可被类似地取代以提供两个至约五个环状基团的稠合多环结构，Q通常(虽然并非必要)为两原子连接物或三原子连接物。

[0141] 当R³和R⁴为芳族时，它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成，其可能或者可能不被取代，例如，R³和R⁴可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等。在一个优选的实施方案中，R³和R⁴相同，并且各自为未取代的苯基，或者被至多三个选自C₁-C₂₀烷基、取代的C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀杂烷基、取代的C₁-C₂₀杂烷基、C₅-C₂₄芳基、取代的C₅-C₂₄芳基、C₅-C₂₄杂芳基、C₆-C₂₄芳烷基、C₆-C₂₄烷芳基、或卤化物的取代基取代的苯基。优选地，存在的任何取代基为氢、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₅-C₁₄芳基、取代的C₅-C₁₄芳基、或卤化物。例如，R³和R⁴为2,4,6-三甲基苯基(即2,4,6-三甲苯基或Mes，如本文所定义)。又如，R³和R⁴为2,6-二异丙基苯基(即DIPP或DiPP，如本文所定义)。

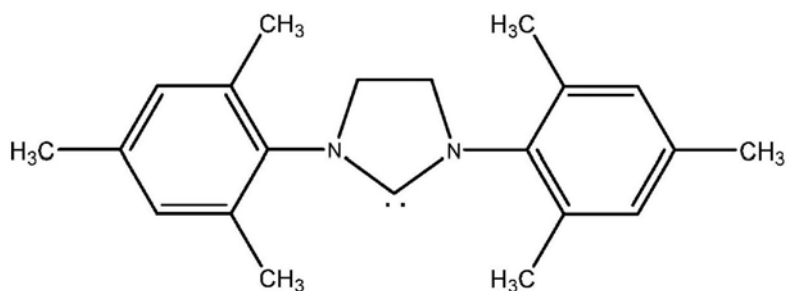
[0142] 作为L¹合适的N-杂环卡宾(NHC)配体和无环二氨基卡宾配体的示例因此包括但不限于以下，其中DIPP或DiPP为2,6-二异丙基苯基，并且Mes为2,4,6-三甲基苯基：

[0143]

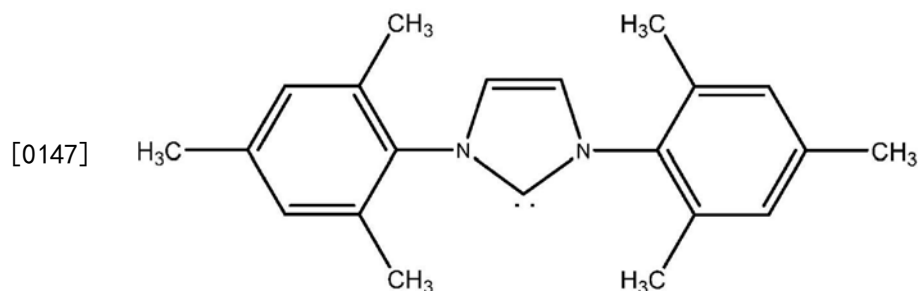


[0144] 作为 L^1 合适的N-杂环卡宾(NHC)配体的附加示例包括1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基(即sIMes):

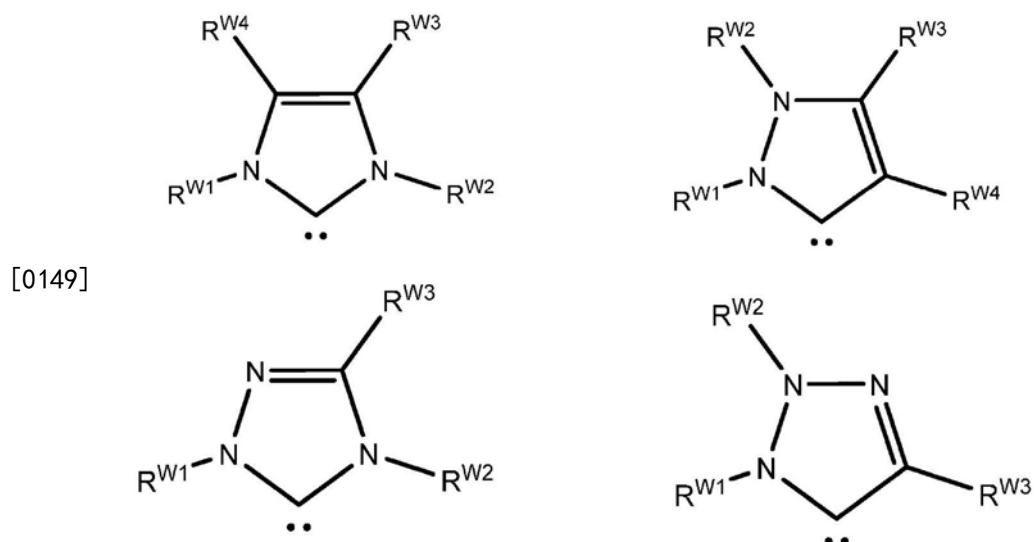
[0145]



[0146] 作为 L^1 合适的N-杂环卡宾(NHC)配体的附加示例包括1,3-双(2,4,6-三甲基苯基)咪唑-2-亚基(即IMes):



[0148] 作为 L^1 合适的N-杂环卡宾(NHC)配体和无环二氨基卡宾配体的附加示例因此包括但不限于以下:



[0150] 其中: R^{W1} 、 R^{W2} 、 R^{W3} 、 R^{W4} 独立地为氢、未取代的烃基、取代的烃基、或含杂原子的烃基,并且 R^{W3} 和 R^{W4} 中的一者或两者可独立地选自卤素、硝基、酰氨基、羧基、烷氧基、芳氧基、磺酰基、羰基、硫基、或亚硝基基团。作为 L^1 合适的N-杂环卡宾(NHC)配体的附加示例进一步描述于美国专利7,378,528;7,652,145;7,294,717;6,787,620;6,635,768;和6,552,139,其内容各自以引用方式并入本文。此外,热活化N-杂环卡宾前体(如公开于美国专利6,838,489,其内容以引用方式并入本文)也可用于本发明。

[0151] 当 R^3 和 R^4 为芳族时,它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成,其可能或者可能不被取代,例如, R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等。在一个优选的实施方案中, R^3 和 R^4 相同,并且各自为未取代的苯基,或者被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基、或卤化物的取代基取代的苯基。优选地,存在的任何取代基为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_5 - C_{14} 芳基、取代的 C_5 - C_{14} 芳基、或卤化物。例如, R^3 和 R^4 为2,4,6-三甲基苯基;并且又如, R^3 和 R^4 为2,6-二异丙基苯基。

[0152] 在另一个实施方案中, L^2 为由式(1)表示的次亚膦酸酯配体:

[0153] (R^{3p}) (R^{2p}) POR^{1p} , 其中 R^{1p} 、 R^{2p} 、 R^{3p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3 - C_8 环烷基。

[0154] 在一个示例中, R^{1p} 选自甲基($-CH_3$)、乙基($-CH_2CH_3$)、异丙基($-CH(CH_3)_2$)、正丁基($-CH_2CH_2CH_2CH_3$)、仲丁基($-CH(CH_3)(CH_2CH_3)$)、叔丁基($-C(CH_3)_3$)、4-甲氧基苯基($-(C_6H_4)(OCH_3)$)、苄基($-CH_2C_6H_5$)、或苯基($-C_6H_5$);并且 R^{2p} 和 R^{3p} 各自为苯基($-C_6H_5$)。又如, R^{1p} 选自甲基

(-CH₃)、乙基(-CH₂CH₃)、异丙基(-CH(CH₃)₂)、4-甲氧基苯基(-(C₆H₄)对-OCH₃)、或苯基(-C₆H₅)；并且R^{2p}和R^{3p}各自为苯基(-C₆H₅)。又如，R^{1p}选自甲基(-CH₃)、乙基(-CH₂CH₃)、异丙基(-CH(CH₃)₂)、或苯基(-C₆H₅)；并且R^{2p}和R^{3p}各自为苯基(-C₆H₅)。又如，R^{1p}选自甲基(-CH₃)、异丙基(-CH(CH₃)₂)、或苯基(-C₆H₅)；并且R^{2p}和R^{3p}各自为苯基(-C₆H₅)。又如，R^{1p}选自甲基(-CH₃)、乙基(-CH₂CH₃)、或异丙基(-CH(CH₃)₂)；并且R^{2p}和R^{3p}各自为苯基(-C₆H₅)。又如，R^{1p}为苯基(-C₆H₅)；并且R^{2p}和R^{3p}各自为苯基(-C₆H₅)。

[0155] 在另一个实施方案中，L²为由式(2)表示的亚膦酸酯配体：R^{10p}P(OR^{9p})(OR^{8p})，其中：R^{8p}、R^{9p}、R^{10p}各自独立地为取代或未取代的C₆-C₁₀芳基、或者取代或未取代的C₁-C₁₀烷基、或者取代或未取代的C₃-C₈环烷基。

[0156] 在一个示例中，R^{8p}和R^{9p}各自独立地选自甲基、乙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、4-甲氧基苯基、苄基、或苯基；并且R^{10p}为苯基。又如，R^{8p}和R^{9p}各自为甲基、乙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、4-甲氧基苯基、苄基、或苯基；并且R^{10p}为苯基。又如，R^{8p}和R^{9p}各自为甲基、乙基、异丙基、或苯基；并且R^{10p}为苯基。又如，R^{8p}和R^{9p}各自为甲基、异丙基、或苯基；并且R^{10p}为苯基。又如，R^{8p}和R^{9p}各自为甲基、或异丙基；并且R^{10p}为苯基。又如，R^{8p}和R^{9p}各自为苯基；并且R^{10p}为苯基。

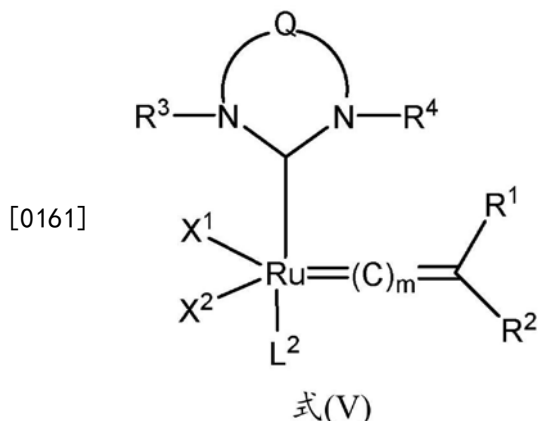
[0157] 在某些实施方案中，R¹和R²独立地选自氢、烃基(例如C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₅-C₂₄芳基、C₆-C₂₄烷芳基、C₆-C₂₄芳烷基等)、取代的烃基(例如取代的C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₅-C₂₄芳基、C₆-C₂₄烷芳基、C₆-C₂₄芳烷基等)、含杂原子的烃基(例如含杂原子的C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₅-C₂₄芳基、C₆-C₂₄烷芳基、C₆-C₂₄芳烷基等)、以及取代的含杂原子的烃基(例如取代的含杂原子的C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀炔基、C₅-C₂₄芳基、C₆-C₂₄烷芳基、C₆-C₂₄芳烷基等)和官能团。R¹和R²也可连接以形成环状基团，其可为脂族或芳族，并且可包含取代基和/或杂原子。一般来讲，此类环状基团将包含4至12个，优选5、6、7、或8个环原子。

[0158] 在优选的催化剂中，R¹为氢，并且R²选自C₁-C₂₀烷基、C₂-C₂₀烯基和C₅-C₂₄芳基，更优选C₁-C₆烷基、C₂-C₆烯基和C₅-C₁₄芳基。还更优选地，R²为苯基、乙烯基、甲基、异丙基、或叔丁基，任选地被一个或多个选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、苯基、以及如本文早先所定义的官能团Fn的部分所取代。最优选地，R²为被一个或多个选自甲基、乙基、氯、溴、碘、氟、硝基、二甲基氨基、甲基、甲氧基和苯基的部分取代的苯基或乙烯基。最佳地，R²为苯基或-CH=CH(CH₃)₂。此外，R¹和R²可结合在一起以形成亚茚基部分，优选苯基亚茚基。

[0159] 在某些实施方案中，X¹和X²为阴离子配体，并且可相同或不同，或者连接在一起以形成环状基团，通常为(虽然并非必要)五至八元环。在优选的实施方案中，X¹和X²各自独立地为氢、卤化物、或以下基团之一：C₁-C₂₀烷基、C₅-C₂₄芳基、C₁-C₂₀烷氧基、C₅-C₂₄芳氧基、C₂-C₂₀烷氧基羰基、C₆-C₂₄芳氧基羰基、C₂-C₂₄酰基、C₂-C₂₄酰氧基、C₁-C₂₀烷基磺酸根、C₅-C₂₄芳基磺酸根、C₁-C₂₀烷基硫烷基、C₅-C₂₄芳基硫烷基、C₁-C₂₀烷基亚磺酰基、NO₃、-N=C=O、-N=C=S、或C₅-C₂₄芳基亚磺酰基。任选地，X¹和X²可被一个或多个选自C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₅-C₂₄芳基和卤化物的部分取代，除卤化物之外，所述一个或多个部分可继而进一步被一个或多个选自卤化物、C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基和苯基的基团取代。在更优选的实施方案中，X¹和X²为卤化物、苯甲酸酯基、C₂-C₆酰基、C₂-C₆烷氧基羰基、C₁-C₆烷基、苯氧基、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₆烷基硫烷基、芳基、或C₁-C₆烷基磺酰基。在甚至更优选的实施方案中，X¹和X²各自为卤化

物、 CF_3CO_2 、 CH_3CO_2 、 CFH_2CO_2 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ 、 $(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)\text{CO}$ 、 $(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、 PhO 、 MeO 、 EtO 、甲苯磺酸酯基、甲磺酸酯基、或三氟甲烷-磺酸酯。在最优选的实施方案中， X^1 和 X^2 各自为氯化物。

[0160] 在另一个实施方案中，本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(V)的结构表示：



[0162] 其中

[0163] Q是具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 或 $-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{13}-$ ，优选 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团，或者优选独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{12} 杂烷基、苯基、或取代的苯基，另选地， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任两者可连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或不饱和的环结构；例如， C_4 - C_{12} 脂环族基团或者 C_5 或 C_6 芳基基团，其自身可例如被连接或稠合的脂环族或芳族基团或者被其它取代基所取代，或者 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意一者或多者包含连接基中的一个或多个；

[0164] R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或者被诸如 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基、或卤化物的一个或多个取代基所取代的苯基，或者为芳族，它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成，其可能或可能没有被取代，例如， R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等，优选地 R^3 和 R^4 相同并且各自为未取代的苯基或者被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基和卤化物的取代基所取代的苯基，所存在的优选的取代基为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_5 - C_{14} 芳基、取代的 C_5 - C_{14} 芳基、或卤化物；

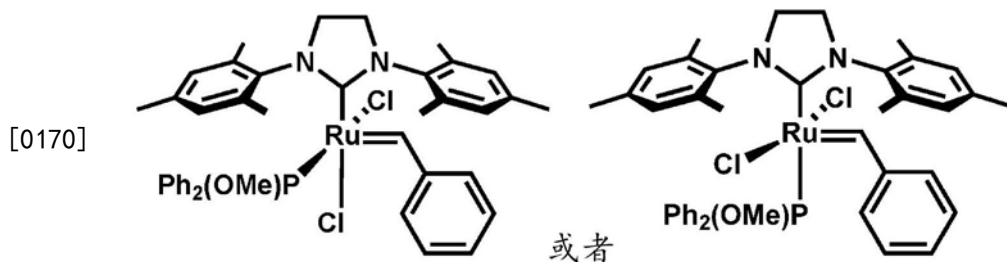
[0165] X^1 和 X^2 独立地为卤素；并且以反式取向或顺式取向键合到Ru；

[0166] L^2 为次亚膦酸酯或亚膦酸酯配体；

[0167] m为0、1、或2；

[0168] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团，或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环)，所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的，并且可与另一个环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环)稠合或连接；并且

[0169] 式(V)的催化剂不为以下结构：



[0171] 在另一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(V)的结构表示:其中Q是具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 或 $-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{13}-$,优选 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者优选独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{12} 杂烷基、苯基、或取代的苯基,另选地, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意两者可连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或不饱和的环结构;例如, C_4 - C_{12} 脂环族基团或者 C_5 或 C_6 芳基基团,其自身可例如被连接或稠合的脂环族或芳族基团或者被其它取代基所取代,或者 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意一者或多者包含连接基中的一个或多个; R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或者被诸如 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基、或卤化物的一个或多个取代基所取代的苯基,或者为芳族,它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成,其可能或可能没有被取代,例如, R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等,优选地 R^3 和 R^4 相同并且各自为未取代的苯基或者被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基和卤化物的取代基所取代的苯基,所存在的优选的取代基为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_5 - C_{14} 芳基、取代的 C_5 - C_{14} 芳基、或卤化物;

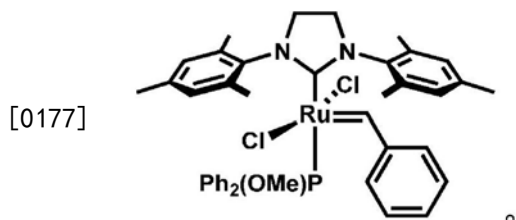
[0172] X^1 和 X^2 独立地为卤素;并且以反式取向键合到Ru;

[0173] L^2 为次亚膦酸酯或亚膦酸酯配体;

[0174] m为0、1、或2;

[0175] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环),所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的,并且可与另一个环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环)稠合或连接;并且

[0176] 式(V)的催化剂不为以下结构:



[0178] 在另一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(V)的结构表示:

[0179] m为0;

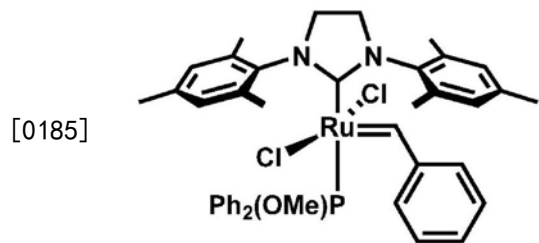
[0180] Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢;

[0181] R^3 和 R^4 各自为被至多三个选自甲基或异丙基的取代基所取代的苯基；

[0182] X^1 和 X^2 为Cl；并且以反式取向键合到Ru；

[0183] L^2 为次亚膦酸酯配体；

[0184] R^1 为氢， R^2 为被一个或多个选自 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基的部分任选取代的苯基、乙烯基；或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成苯基茚亚基；并且式(V)的催化剂不为以下结构：



[0186] 在另一个实施方案中，本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(V)的结构表示：

[0187] m为0；

[0188] Q为具有结构 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 的两原子连接物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢；

[0189] R^3 和 R^4 各自为被至多三个选自甲基或异丙基的取代基所取代的苯基；

[0190] X^1 和 X^2 为Cl；并且以反式取向键合到Ru；

[0191] L^2 为亚膦酸酯配体；

[0192] R^1 为氢， R^2 为被一个或多个选自 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基的部分任选取代的苯基、乙烯基；或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成苯基茚亚基。

[0193] 在另一个实施方案中，本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(V)的结构表示：

[0194] Q为具有结构 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 的两原子连接物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢；

[0195] R^3 和 R^4 各自为被至多三个选自甲基或异丙基的取代基所取代的苯基；

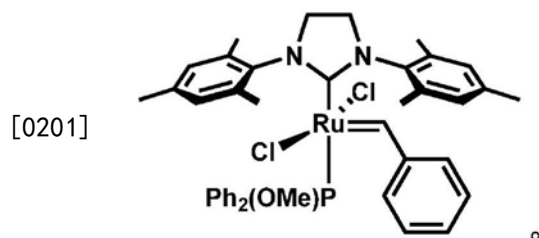
[0196] X^1 和 X^2 为Cl；并且以反式取向键合到Ru；

[0197] L^2 为次亚膦酸酯或亚膦酸酯配体；

[0198] m为0；

[0199] R^1 为氢， R^2 为苯基、苯基-o-异丙基- $CH=CH$ (叔丁基)或 $CH=C(CH_3)_2$ ；或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成苯基茚亚基；并且

[0200] 式(V)的催化剂不为以下结构：



[0202] 在另一个实施方案中，本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(V)的结构表示：其中Q是具有结构 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 或 $-CR^{11}=CR^{13}-$ ，优选 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 的两原子连接物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团，或者优选独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 杂烷基、取代的

C_1-C_{12} 杂烷基、苯基、或取代的苯基,另选地, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意两者可连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或不饱和的环结构;例如, C_4-C_{12} 脂环族基团或者 C_5 或 C_6 芳基基团,其自身可例如被连接或稠合的脂环族或芳族基团或者被其它取代基所取代,或者 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意一者或多者包含连接基中的一个或多个; R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或者被诸如 C_1-C_{20} 烷基、取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 杂烷基、取代的 C_1-C_{20} 杂烷基、 C_5-C_{24} 芳基、取代的 C_5-C_{24} 芳基、 C_5-C_{24} 杂芳基、 C_6-C_{24} 芳烷基、 C_6-C_{24} 烷芳基、或卤化物的一个或多个取代基所取代的苯基,或者为芳族,它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成,其可能或可能没有被取代,例如, R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等,优选地 R^3 和 R^4 相同并且各自为未取代的苯基或者被至多三个选自 C_1-C_{20} 烷基、取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 杂烷基、取代的 C_1-C_{20} 杂烷基、 C_5-C_{24} 芳基、取代的 C_5-C_{24} 芳基、 C_5-C_{24} 杂芳基、 C_6-C_{24} 芳烷基、 C_6-C_{24} 烷芳基和卤化物的取代基所取代的苯基,所存在的优选的取代基为氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_5-C_{14} 芳基、取代的 C_5-C_{14} 芳基、或卤化物;

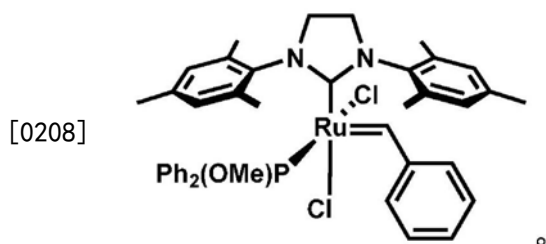
[0203] X^1 和 X^2 独立地为卤素;并且以顺式取向键合到Ru;

[0204] L^2 为次亚膦酸酯或亚膦酸酯配体;

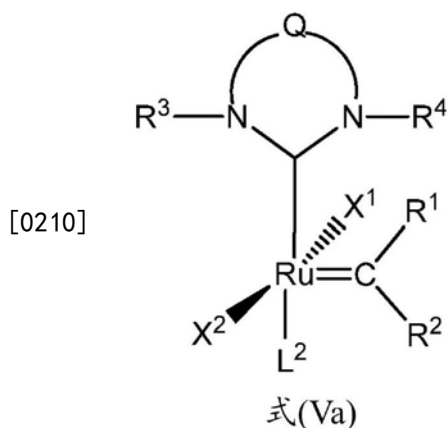
[0205] m为0、1、或2;

[0206] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4-C_{10} 环或 C_5-C_6 环),所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的,并且可与另一个环(例如 C_4-C_{10} 环或 C_5-C_6 环)稠合或连接;并且

[0207] 式(V)的催化剂不为以下结构:



[0209] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(Va)的结构表示:



[0211] 其中

[0212] Q是具有结构 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 或 $-CR^{11}=CR^{13}-$,优选 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子

的烃基、或官能团,或者优选独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{12} 杂烷基、苯基、或取代的苯基,另选地, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任两者可连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或不饱和的环结构;例如, C_4 - C_{12} 脂环族基团或者 C_5 或 C_6 芳基基团,其自身可例如被连接或稠合的脂环族或芳族基团或者被其它取代基所取代,或者 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意一者或多者包含连接基中的一个或多个;

[0213] R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或者被诸如 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基、或卤化物的一个或多个取代基所取代的苯基,或者为芳族,它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成,其可能或可能没有被取代,例如, R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等,优选地 R^3 和 R^4 相同并且各自为未取代的苯基或者被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基和卤化物的取代基所取代的苯基,所存在的优选的取代基为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_5 - C_{14} 芳基、取代的 C_5 - C_{14} 芳基、或卤化物;

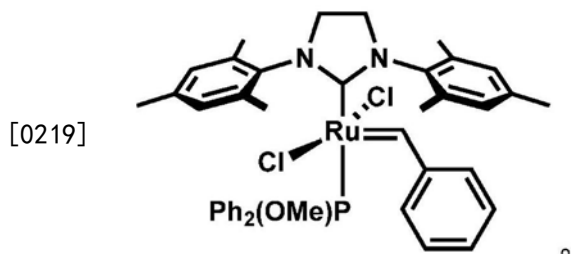
[0214] X^1 和 X^2 独立地为卤素;并且以反式取向键合到Ru;

[0215] L^2 为次亚膦酸酯或亚膦酸酯配体;

[0216] m为0、1、或2;

[0217] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环),所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的,并且可与另一个环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环)稠合或连接;并且前提条件是:

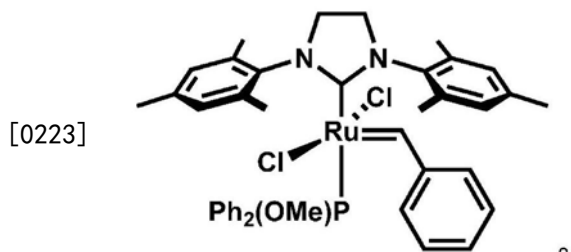
[0218] 式(Va)的催化剂不为以下结构:



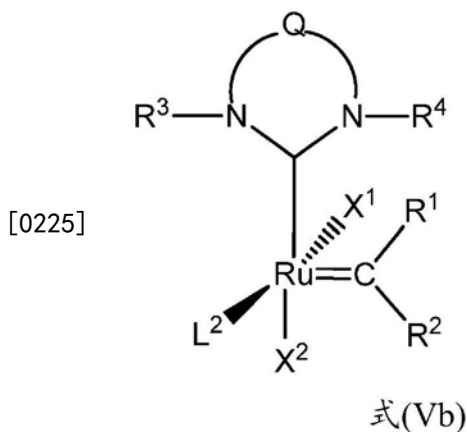
[0220] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(Va)的结构表示:

[0221] 其中 L^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 和 X^2 如以上对具有式(V)的结构络合物所定义; Q 、 R^3 和 R^4 如以上对具有式(IV)或式(V)的结构N-杂环卡宾(NHC)配体所定义;并且其中络合物是位置异构体,其中 X^1 和 X^2 以反式取向键合到Ru;并且前提条件是:

[0222] 式(Va)的催化剂不为以下结构:



[0224] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(Vb)的结构表示:



[0226] 其中

[0227] Q是具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 或 $-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{13}-$, 优选 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物, 其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团, 或者优选独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{12} 杂烷基、苯基、或取代的苯基, 另选地, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任两者可连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或不饱和的环结构; 例如, C_4 - C_{12} 脂环族基团或者 C_5 或 C_6 芳基基团, 其自身可例如被连接或稠合的脂环族或芳族基团或者被其它取代基所取代, 或者 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意一者或多者包含连接基中的一个或多个;

[0228] R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或者被诸如 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基、或卤化物的一个或多个取代基所取代的苯基, 或者为芳族, 它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成, 其可能或可能没有被取代, 例如, R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等, 优选地 R^3 和 R^4 相同并且各自为未取代的苯基或者被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基和卤化物的取代基所取代的苯基, 所存在的优选的取代基为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_5 - C_{14} 芳基、取代的 C_5 - C_{14} 芳基、或卤化物;

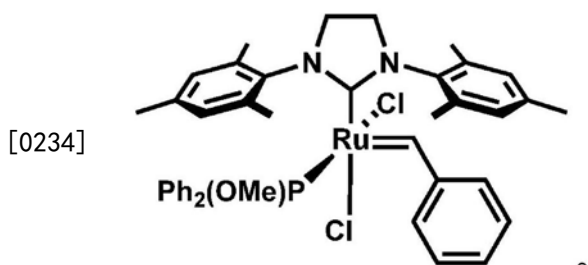
[0229] X^1 和 X^2 独立地为卤素; 并且以顺式取向键合到Ru;

[0230] L^2 为次亚膦酸酯或亚膦酸酯配体;

[0231] m为0、1、或2;

[0232] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团, 或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环), 所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的, 并且可与另一个环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环)稠合或连接; 并且前提条件是:

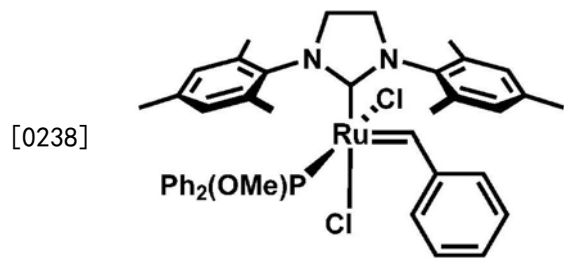
[0233] 式(Vb)的催化剂不为以下结构:



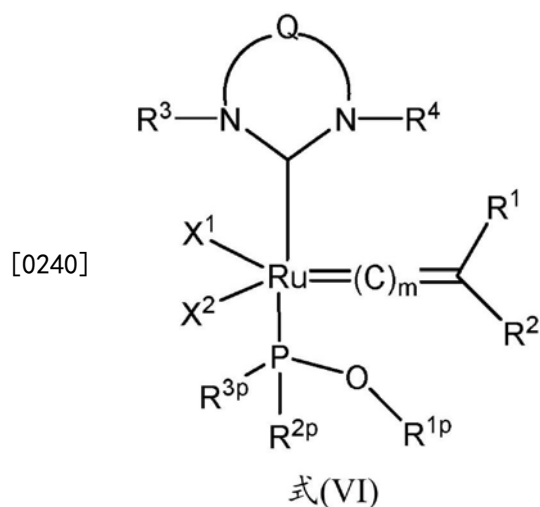
[0235] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(Vb)的结构表示:

[0236] 其中 L^2 、 R^1 、 R^2 、 X^1 和 X^2 如以上对具有式(V)的结构络合物所定义; Q 、 R^3 和 R^4 如以上对具有式(IV)或式(V)的结构N-杂环卡宾(NHC)配体所定义;并且其中络合物是位置异构体,其中 X^1 和 X^2 以顺式取向键合到Ru;并且前提条件是:

[0237] 式(Vb)的催化剂不为以下结构:



[0239] 在某些实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VI)的结构表示:



[0241] 其中: Q 是具有结构 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 或 $-CR^{11}=CR^{13}-$,优选 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者优选独立地为氢、 C_1-C_{12} 烷基、取代的 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 杂烷基、取代的 C_1-C_{12} 杂烷基、苯基、或取代的苯基,另选地, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的任两者可连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或不饱和的环结构;例如, C_4-C_{12} 脂环族基团或者 C_5 或 C_6 芳基基团,其自身可例如被连接或耦合的脂环族或芳族基团或者被其它取代基所取代,或者 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 中的任意一者或多者包含连接基中的一个或多个;

[0242] R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或者被诸如 C_1-C_{20} 烷基、取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 杂烷基、取代的 C_1-C_{20} 杂烷基、 C_5-C_{24} 芳基、取代的 C_5-C_{24} 芳基、 C_5-C_{24} 杂芳基、 C_6-C_{24} 芳烷基、 C_6-C_{24} 烷芳基、或卤化物的一个或多个取代基所取代的苯基,或者为芳族,它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成,其可能或可能没有被取代,例如, R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等,优选地 R^3 和 R^4 相同并且各自为未取代的苯基或者被至多三个选自 C_1-C_{20} 烷基、取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 杂烷基、取代的 C_1-C_{20} 杂烷基、 C_5-C_{24} 芳基、取代的 C_5-C_{24} 芳基、 C_5-C_{24} 杂芳基、 C_6-C_{24} 芳烷基、 C_6-C_{24} 烷芳基和卤化物的取代基所取代的苯基,所存在的优选的取代基为氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_5-C_{14} 芳基、取代的 C_5-C_{14} 芳基、或卤化物;

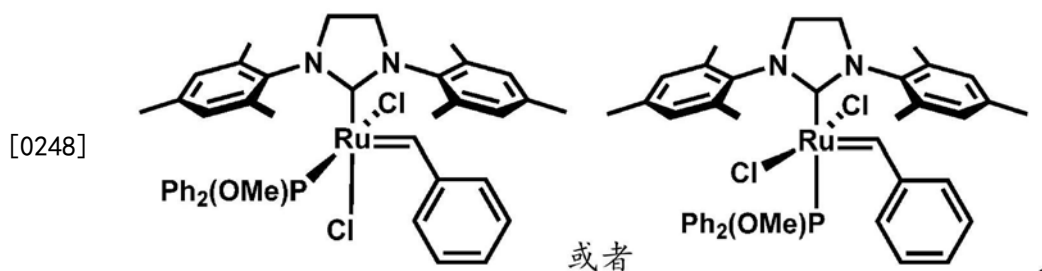
[0243] X^1 和 X^2 独立地为卤素;并且以反式取向或顺式取向键合到Ru;

[0244] R^{1p} 、 R^{2p} 、 R^{3p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3 - C_8 环烷基；

[0245] m 为0、1、或2；

[0246] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团，或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环（例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环），所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的，并且可与另一个环（例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环）稠合或连接；并且

[0247] 式(VI)的催化剂不为以下结构：



[0249] 在某些实施方案中，本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VI)的结构表示：

[0250] 其中： Q 为具有结构 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 的两原子连接物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢；

[0251] R^3 和 R^4 相同并且为苯基，其中每个苯基被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基的取代基取代；

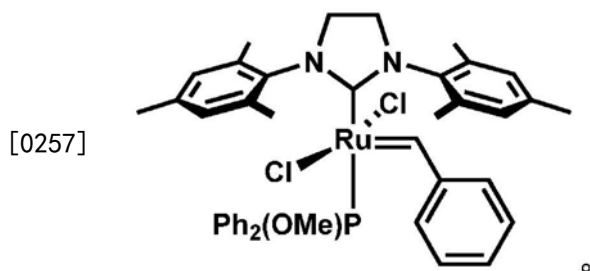
[0252] X^1 和 X^2 独立地为卤素；并且以反式取向键合到 Ru ；

[0253] R^{1p} 、 R^{2p} 、 R^{3p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3 - C_8 环烷基；

[0254] m 为0或1；

[0255] R^1 为氢，并且 R^2 为苯基、 $-\text{CH}=\text{CH}$ （叔丁基）或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、或者 R^1 和 R^2 可结合在一起以形成亚茛基部分，优选苯基亚茛基；并且

[0256] 式(VI)的催化剂不为以下结构：



[0258] 在某些实施方案中，本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VI)的结构表示：

[0259] 其中： Q 为具有结构 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 的两原子连接物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢；

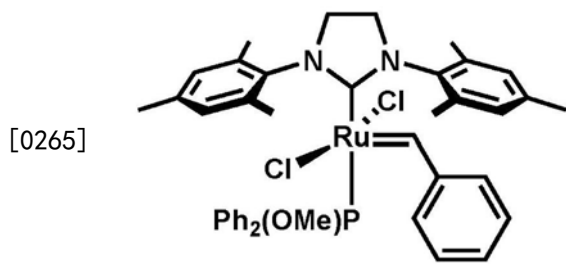
[0260] R^3 和 R^4 相同并且为苯基，其中每个苯基被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基的取代基取代；

[0261] X^1 和 X^2 独立地为卤素；并且以反式取向键合到 Ru ；

[0262] R^{1p} 、 R^{2p} 、 R^{3p} 各自独立地为甲基、乙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、4-甲氧基苯基、苄基或苯基；

[0263] m 为0或1；

[0264] R^1 为氢,并且 R^2 为苯基、 $-\text{CH}=\text{CH}$ (叔丁基)或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、或者 R^1 和 R^2 可结合在一起以形成亚茛基部分,优选苯基亚茛基;并且式(VI)的催化剂不为以下结构:



[0266] 在某些实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VI)的结构表示:

[0267] 其中:Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢;

[0268] R^3 和 R^4 相同并且为苯基,其中每个苯基被至多三个选自 C_1-C_{20} 烷基的取代基取代;

[0269] X^1 和 X^2 独立地为氯化物;并且以反式取向键合到Ru;

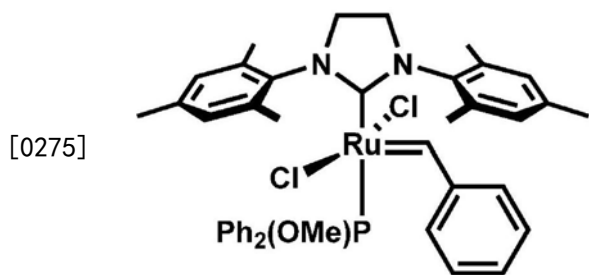
[0270] R^{1p} 为甲基、乙基、异丙基或苯基;

[0271] R^{2p} 为苯基;

[0272] R^{3p} 为苯基;

[0273] m为0或1;

[0274] R^1 为氢,并且 R^2 为苯基、 $-\text{CH}=\text{CH}$ (叔丁基)或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、或者 R^1 和 R^2 可结合在一起以形成亚茛基部分,优选苯基亚茛基;并且式(VI)的催化剂不为以下结构:



[0276] 在某些实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VI)的结构表示:

[0277] 其中:Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢;

[0278] R^3 和 R^4 相同并且为苯基,其中每个苯基被至多三个选自 C_1-C_{20} 烷基的取代基取代;

[0279] X^1 和 X^2 独立地为卤素;并且以顺式取向键合到Ru;

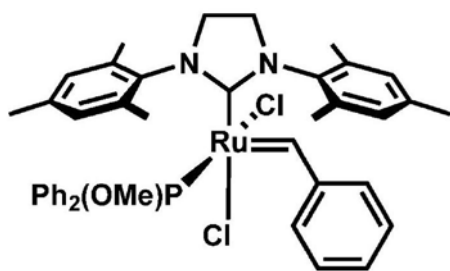
[0280] R^{1p} 、 R^{2p} 、 R^{3p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6-C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3-C_8 环烷基;

[0281] m为0或1;

[0282] R^1 为氢,并且 R^2 为苯基、 $-\text{CH}=\text{CH}$ (叔丁基)或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、或者 R^1 和 R^2 可结合在一起以形成亚茛基部分,优选苯基亚茛基;并且

[0283] 式(VI)的催化剂不为以下结构:

[0284]



[0285] 在某些实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VI)的结构表示:

[0286] 其中:Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢;

[0287] R^3 和 R^4 相同并且为苯基,并且每个苯基被至多三个选自 C_1-C_{20} 烷基的取代基取代;

[0288] X^1 和 X^2 独立地为卤素;并且以顺式取向键合到Ru;

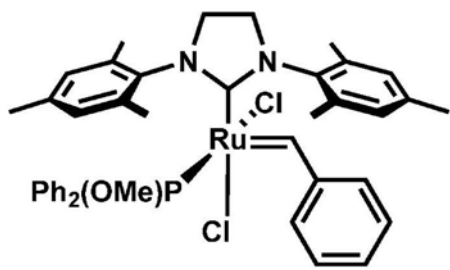
[0289] R^{1p} 、 R^{2p} 、 R^{3p} 各自独立地为甲基、乙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、4-甲氧基苯基、苄基或苯基;

[0290] m为0或1;

[0291] R^1 为氢,并且 R^2 为苯基、 $-\text{CH}=\text{CH}$ (叔丁基)或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、或者 R^1 和 R^2 可结合在一起以形成亚苄基部分,优选苯基亚苄基;并且

[0292] 式(VI)的催化剂不为以下结构:

[0293]



[0294] 在某些实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VI)的结构表示:

[0295] 其中:Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢;

[0296] R^3 和 R^4 相同并且为苯基,其中每个苯基被至多三个选自 C_1-C_{20} 烷基的取代基取代;

[0297] X^1 和 X^2 为氯化物;并且以顺式取向键合到Ru;

[0298] R^{1p} 为甲基、异丙基或苯基;

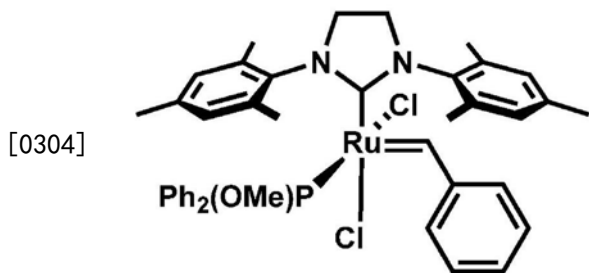
[0299] R^{2p} 为苯基;

[0300] R^{3p} 为苯基;

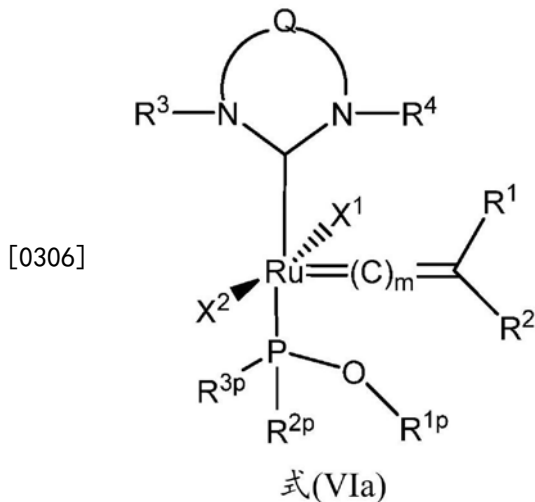
[0301] m为0或1;

[0302] R^1 为氢,并且 R^2 为苯基、 $-\text{CH}=\text{CH}$ (叔丁基)或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、或者 R^1 和 R^2 可结合在一起以形成亚苄基部分,优选苯基亚苄基;并且

[0303] 式(VI)的催化剂不为以下结构:



[0305] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VIa)的结构表示:



[0307] 其中:Q是具有结构- $\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}$ -或- $\text{CR}^{11}=\text{CR}^{13}$ -,优选- $\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}$ -的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者优选独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{12} 杂烷基、苯基、或取代的苯基,另选地, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任两者可连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或不饱和的环结构;例如, C_4 - C_{12} 脂环族基团或者 C_5 或 C_6 芳基基团,其自身可例如被连接或稠合的脂环族或芳族基团或者被其它取代基所取代,或者 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意一者或多者包含连接基中的一个或多个;

[0308] R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或者被诸如 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷基、或卤化物的一个或多个取代基所取代的苯基,或者为芳族,它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成,其可能或可能没有被取代,例如, R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等,优选地 R^3 和 R^4 相同并且各自为未取代的苯基或者被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷基和卤化物的取代基所取代的苯基,所存在的优选的取代基为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_5 - C_{14} 芳基、取代的 C_5 - C_{14} 芳基、或卤化物;

[0309] X^1 和 X^2 独立地为卤素;并且以反式取向键合到Ru;

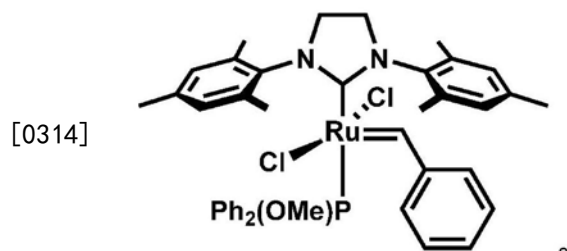
[0310] R^{1p} 、 R^{2p} 、 R^{3p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3 - C_8 环烷基;

[0311] m为0、1、或2;

[0312] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环),所述环可以是取代

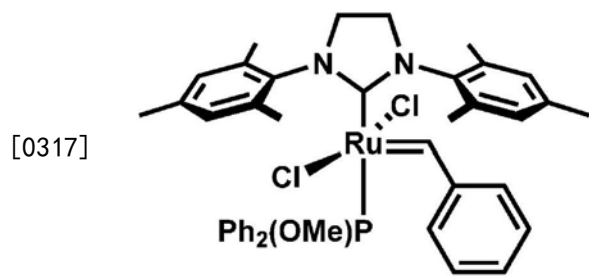
或未取代的、饱和或不饱和的,并且可与另一个环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环)稠合或连接;并且

[0313] 式(VIa)的催化剂不为以下结构:

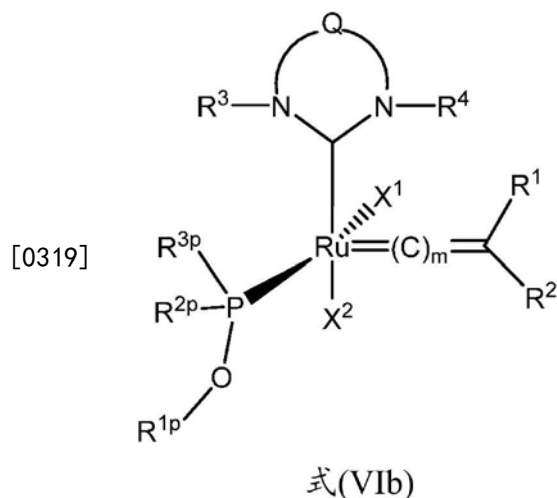


[0315] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VIa)的结构表示:

[0316] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^1 、 X^2 、 m 、 R^{1p} 、 R^{2p} 、 R^{3p} 、以及 Q 如以上对具有式(VI)的结构的络合物所定义;并且其中络合物是位置异构体,其中 X^1 和 X^2 以反式取向键合到Ru;并且前提条件是式(VIa)的催化剂不为以下结构:



[0318] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VIb)的结构表示:



[0320] 其中: Q 是具有结构 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 或 $-CR^{11}=CR^{13}-$,优选 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者优选独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{12} 杂烷基、苯基、或取代的苯基,另选地, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任两者可连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或不饱和的环结构;例如, C_4 - C_{12} 脂环族基团或者 C_5 或 C_6 芳基基团,其自身可例如被连接或稠合的脂环族或芳族基团或者被其它取代基所取代,或者 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意一者或多者包含连接基中的一个或多个;

[0321] R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或者被诸如 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、

取代的 C_1-C_{20} 杂烷基、 C_5-C_{24} 芳基、取代的 C_5-C_{24} 芳基、 C_5-C_{24} 杂芳基、 C_6-C_{24} 芳烷基、 C_6-C_{24} 烷芳基、或卤化物的一个或多个取代基所取代的苯基,或者为芳族,它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成,其可能或可能没有被取代,例如, R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等,优选地 R^3 和 R^4 相同并且各自为未取代的苯基或者被至多三个选自 C_1-C_{20} 烷基、取代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 杂烷基、取代的 C_1-C_{20} 杂烷基、 C_5-C_{24} 芳基、取代的 C_5-C_{24} 芳基、 C_5-C_{24} 杂芳基、 C_6-C_{24} 芳烷基、 C_6-C_{24} 烷芳基和卤化物的取代基所取代的苯基,所存在的优选的取代基为氢、 C_1-C_{12} 烷基、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_5-C_{14} 芳基、取代的 C_5-C_{14} 芳基、或卤化物;

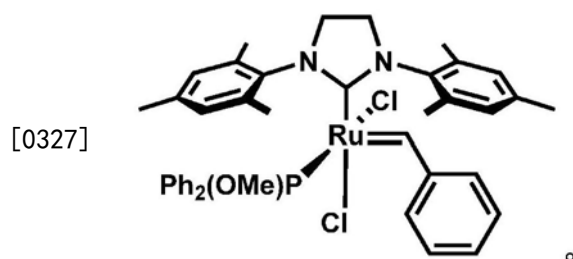
[0322] X^1 和 X^2 独立地为卤素;并且以顺式取向键合到Ru;

[0323] R^{1p} 、 R^{2p} 、 R^{3p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6-C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1-C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3-C_8 环烷基;

[0324] m为0、1、或2;

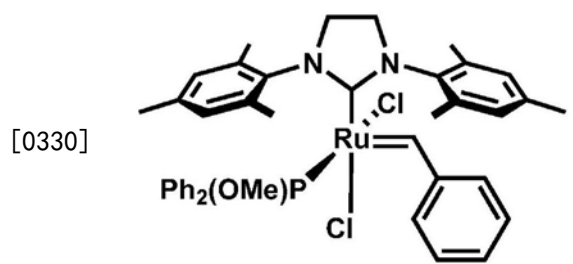
[0325] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4-C_{10} 环或 C_5-C_6 环),所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的,并且可与另一个环(例如 C_4-C_{10} 环或 C_5-C_6 环)稠合或连接;并且

[0326] 式(VIb)的催化剂不为以下结构:

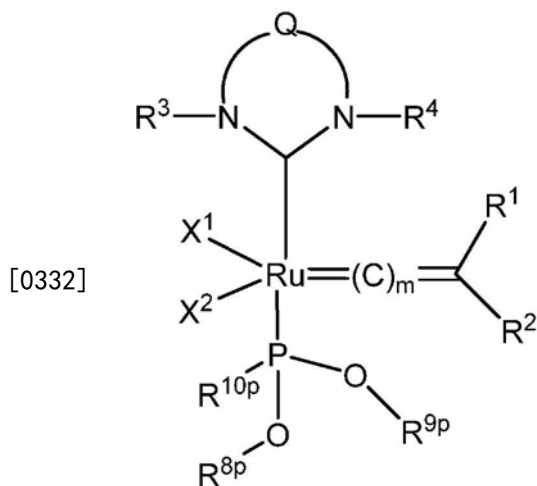


[0328] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VIb)的结构表示:

[0329] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^1 、 X^2 、m、 R^{1p} 、 R^{2p} 、 R^{3p} 、以及Q如以上对具有式(VI)的结构的络合物所定义;并且其中络合物是位置异构体,其中 X^1 和 X^2 以顺式取向键合到Ru;并且前提条件是式(VIb)的催化剂不为以下结构:



[0331] 在某些实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VII)的结构表示:



式(VII)

[0333] 其中:Q是具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 或 $-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{13}-$,优选 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者优选独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{12} 杂烷基、苯基、或取代的苯基,另选地, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任两者可连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或不饱和的环结构;例如, C_4 - C_{12} 脂环族基团或者 C_5 或 C_6 芳基基团,其自身可例如被连接或稠合的脂环族或芳族基团或者被其它取代基所取代,或者 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意一者或多者包含连接基中的一个或多个;

[0334] R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或者被诸如 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基、或卤化物的一个或多个取代基所取代的苯基,或者为芳族,它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成,其可能或可能没有被取代,例如, R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等,优选地 R^3 和 R^4 相同并且各自为未取代的苯基或者被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基和卤化物的取代基所取代的苯基,所存在的优选的取代基为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_5 - C_{14} 芳基、取代的 C_5 - C_{14} 芳基、或卤化物;

[0335] X^1 和 X^2 独立地为卤素;并且以反式取向或顺式取向键合到Ru;

[0336] R^{8p} 、 R^{9p} 、 R^{10p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3 - C_8 环烷基;

[0337] m为0、1、或2;

[0338] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环),所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的,并且可与另一个环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环)稠合或连接。

[0339] 在其它实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VII)的结构表示,其中:

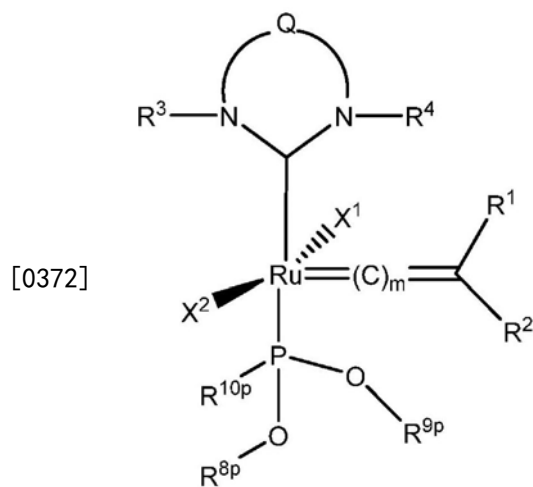
[0340] Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢;

[0341] R^3 和 R^4 相同,并且为各自被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基的取代基取代的苯基;

- [0342] X^1 和 X^2 独立地为卤素；并且以反式取向键合到Ru；
- [0343] R^{8p} 、 R^{9p} 、 R^{10p} 各自独立地为甲基、乙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、4-甲氧基苯基、苄基或苯基；
- [0344] m为0或1；并且
- [0345] R^1 为氢，并且 R^2 为苯基、2-异丙氧基苯基或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、或者 R^1 和 R^2 可结合在一起形成亚茛基部分，优选苯基亚茛基。
- [0346] 在其它实施方案中，本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VII)的结构表示，其中：
- [0347] Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢；
- [0348] R^3 和 R^4 相同，并且为各自被至多三个选自 C_1-C_{20} 烷基的取代基取代的苯基；
- [0349] X^1 和 X^2 独立地为卤素；并且以顺式取向键合到Ru；
- [0350] R^{8p} 、 R^{9p} 、 R^{10p} 各自独立地为甲基、乙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、4-甲氧基苯基、苄基或苯基；
- [0351] m为0或1；并且
- [0352] R^1 为氢，并且 R^2 为苯基、2-异丙氧基苯基或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、或者 R^1 和 R^2 可结合在一起以形成亚茛基部分，优选苯基亚茛基。
- [0353] 在其它实施方案中，本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VII)的结构表示，其中：
- [0354] Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢；
- [0355] R^3 和 R^4 相同并且为2,4,6-三甲苯基；
- [0356] X^1 和 X^2 为氯化物，并且以反式取向键合到Ru；
- [0357] R^{8p} 为甲基；
- [0358] R^{9p} 为甲基；
- [0359] R^{10p} 为苯基；
- [0360] m为0或1；并且
- [0361] R^1 为氢，并且 R^2 为苯基、2-异丙氧基苯基或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、或者 R^1 和 R^2 可结合在一起以形成亚茛基部分，优选苯基亚茛基。
- [0362] 在其它实施方案中，本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VII)的结构表示，其中：
- [0363] Q为具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢；
- [0364] R^3 和 R^4 相同并且为2,4,6-三甲苯基；
- [0365] X^1 和 X^2 为氯化物，并且以顺式取向键合到Ru；
- [0366] R^{8p} 为甲基；
- [0367] R^{9p} 为甲基；
- [0368] R^{10p} 为苯基；
- [0369] m为0或1；并且

[0370] R^1 为氢,并且 R^2 为苯基、2-异丙氧基苯基或 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、或者 R^1 和 R^2 可结合在一起以形成亚茛基部分,优选苯基亚茛基。

[0371] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VIIa)的结构表示:



式(VIIa)

[0373] 其中:Q是具有结构 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 或 $-\text{CR}^{11}=\text{CR}^{13}-$,优选 $-\text{CR}^{11}\text{R}^{12}-\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-$ 的两原子连接物,其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者优选独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{12} 杂烷基、苯基、或取代的苯基,另选地, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任两者可连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或不饱和的环结构;例如, C_4 - C_{12} 脂环族基团或者 C_5 或 C_6 芳基基团,其自身可例如被连接或稠合的脂环族或芳族基团或者被其它取代基所取代,或者 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意一者或多者包含连接基中的一个或多个;

[0374] R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或者被诸如 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基、或卤化物的一个或多个取代基所取代的苯基,或者为芳族,它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成,其可能或可能没有被取代,例如, R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等,优选地 R^3 和 R^4 相同并且各自为未取代的苯基或者被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基和卤化物的取代基所取代的苯基,所存在的优选的取代基为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_5 - C_{14} 芳基、取代的 C_5 - C_{14} 芳基、或卤化物;

[0375] X^1 和 X^2 独立地为卤素;并且以反式取向键合到Ru;

[0376] R^{8p} 、 R^{9p} 、 R^{10p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3 - C_8 环烷基;

[0377] m为0、1、或2;

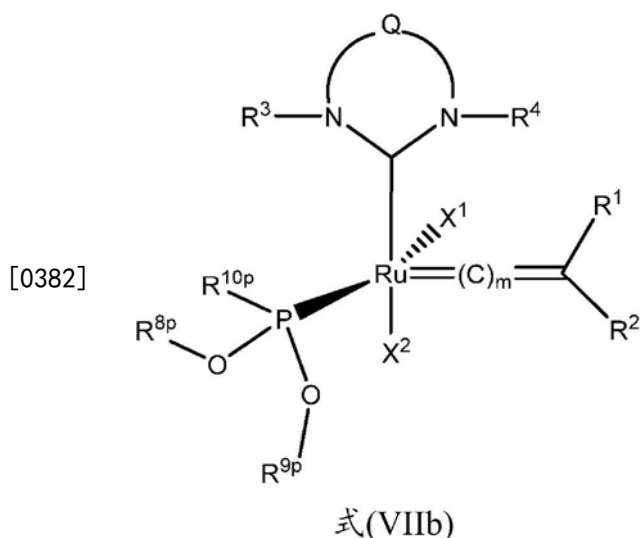
[0378] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团,或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环),所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的,并且可与另一个环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环)稠合或连接。

[0379] 在一个实施方案中,本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VIIa)的结构表示:

[0380] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^1 、 X^2 、m、 R^{8p} 、 R^{9p} 、 R^{10p} 、以及Q如以上对具有式(VII)的结构络合

物所定义；并且其中络合物是位置异构体，其中 X^1 和 X^2 以反式取向键合到Ru。

[0381] 在一个实施方案中，本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VIIb)的结构表示：



[0383] 其中：Q是具有结构 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 或 $-CR^{11}=CR^{13}-$ ，优选 $-CR^{11}R^{12}-CR^{13}R^{14}-$ 的两原子连接物，其中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团，或者优选独立地为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、取代的 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{12} 杂烷基、苯基、或取代的苯基，另选地， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任两者可连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或不饱和的环结构；例如， C_4 - C_{12} 脂环族基团或者 C_5 或 C_6 芳基基团，其自身可例如被连接或稠合的脂环族或芳族基团或者被其它取代基所取代，或者 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、和 R^{14} 中的任意一者或多者包含连接基中的一个或多个；

[0384] R^3 和 R^4 可为未取代的苯基或者被诸如 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基、或卤化物的一个或多个取代基所取代的苯基，或者为芳族，它们通常(虽然并非必要)由一个或两个芳族环构成，其可能或可能没有被取代，例如， R^3 和 R^4 可为苯基、取代的苯基、联苯基、取代的联苯基等，优选地 R^3 和 R^4 相同并且各自为未取代的苯基或者被至多三个选自 C_1 - C_{20} 烷基、取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{24} 芳基、取代的 C_5 - C_{24} 芳基、 C_5 - C_{24} 杂芳基、 C_6 - C_{24} 芳烷基、 C_6 - C_{24} 烷芳基和卤化物的取代基所取代的苯基，所存在的优选的取代基为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_5 - C_{14} 芳基、取代的 C_5 - C_{14} 芳基、或卤化物；

[0385] X^1 和 X^2 独立地为卤素；并且以顺式取向键合到Ru；

[0386] R^{8p} 、 R^{9p} 、 R^{10p} 各自独立地为取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基、或者取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷基、或者取代或未取代的 C_3 - C_8 环烷基；

[0387] m为0、1、或2；

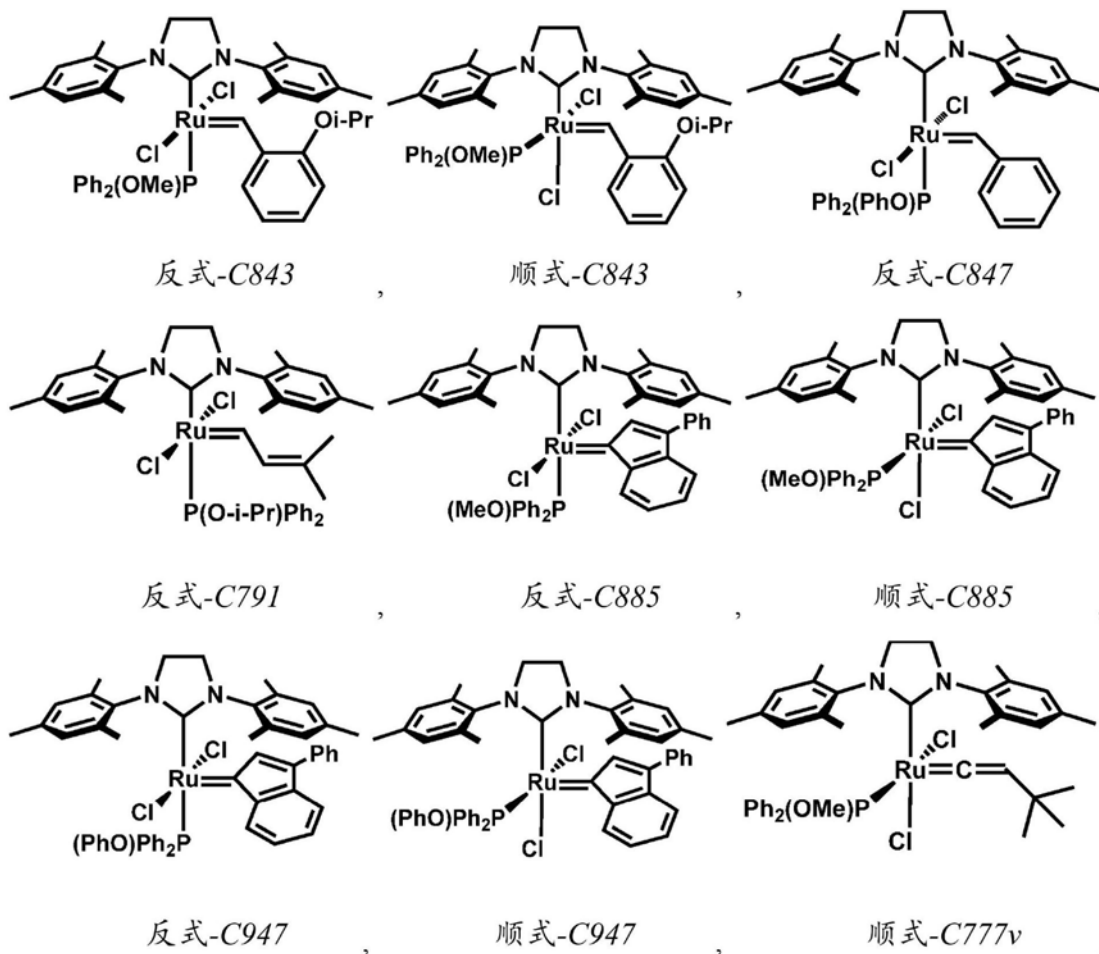
[0388] R^1 和 R^2 独立地为氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、或官能团，或者 R^1 和 R^2 可连接在一起以形成环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环)，所述环可以是取代或未取代的、饱和或不饱和的，并且可与另一个环(例如 C_4 - C_{10} 环或 C_5 - C_6 环)稠合或连接。

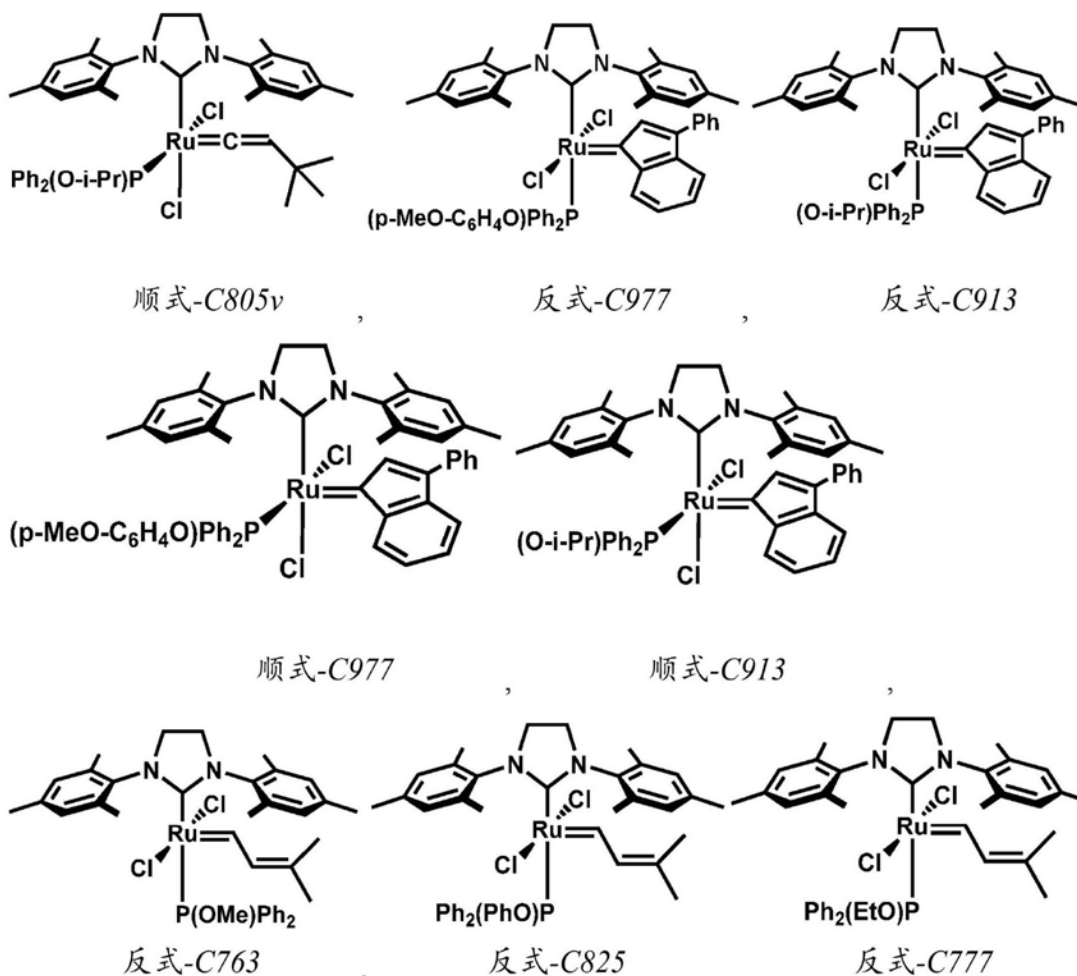
[0389] 在一个实施方案中，本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂由式(VIIb)的结构表示：

[0390] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X^1 、 X^2 、m、 R^{8p} 、 R^{9p} 、 R^{10p} 、以及Q如以上对具有式(VII)的结构的络合物所定义；并且其中络合物是位置异构体，其中 X^1 和 X^2 以顺式取向键合到Ru。

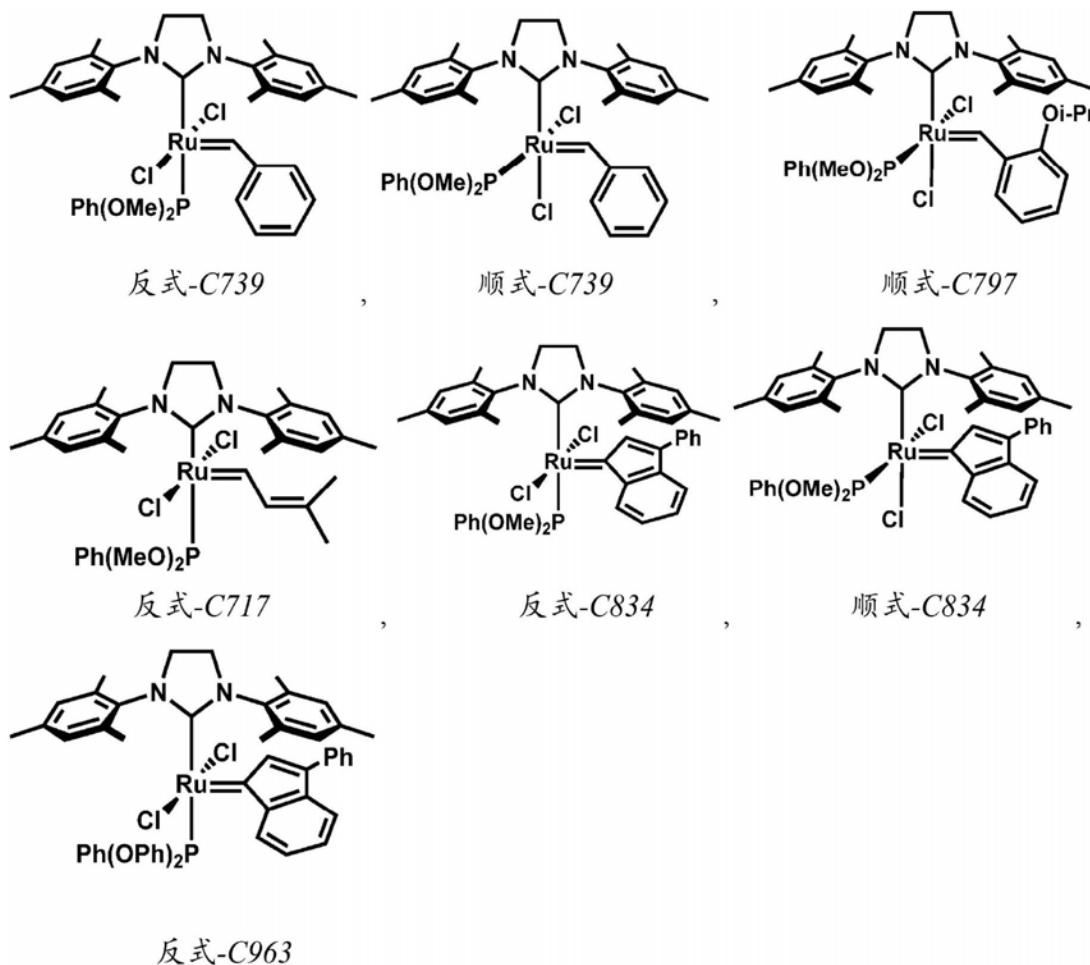
[0391] 本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂的多个实施方案详述于下文中。

[0392] 具有式 (VI) 的结构 of 的金属卡宾烯烃易位催化剂的非限制性示例包括以下, 其中一些为方便起见在整个公开中根据其分子量进行标示:





[0395] 具有式(VII)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的非限制性示例包括以下,其中一些为方便起见在整个公开中根据其分子量进行标示:



[0397] 本文公开的具有式(VI)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:反式-RuCl₂(sIMes)(CHC₆H₄Oi-Pr)(Ph₂P(OMe)) (反式-C843);反式-RuCl₂(sIMes)(亚苄基)(Ph₂P(OPh)) (反式-C847);反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(OMe)) (反式-C885);反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(OPh)) (反式-C947);反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(O-p-C₆H₄OMe)) (反式-C977);反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(OiPr)) (反式-C913);反式-RuCl₂(sIMes)(3-甲基-2-亚丁烯基)(Ph₂P(OiPr)) (反式-C791);反式-RuCl₂(sIMes)(3-甲基-2-亚丁烯基)(Ph₂P(OMe)) (反式-C763);反式-RuCl₂(sIMes)(3-甲基-2-亚丁烯基)(Ph₂P(OEt)) (反式-C777);反式-RuCl₂(sIMes)(3-甲基-2-亚丁烯基)(Ph₂P(OPh)) (反式-C825)。

[0398] 本文公开的具有式(VI)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:反式-RuCl₂(sIMes)(CHC₆H₄Oi-Pr)(Ph₂P(OMe)) (反式-C843)。

[0399] 本文公开的具有式(VI)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:反式-RuCl₂(sIMes)(亚苄基)(Ph₂P(OPh)) (反式-C847)。

[0400] 本文公开的具有式(VI)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(OMe)) (反式-C885);反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(OPh)) (反式-C947);反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(O-p-C₆H₄OMe)) (反式-C977);反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(OiPr)) (反式-C913);反式-RuCl₂(sIMes)(3-甲基-2-亚丁烯基)(Ph₂P(OPh)) (反式-C825)。

[0401] 本文公开的具有式(VI)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:反式-RuCl₂(sIMes)(3-甲基-2-亚丁烯基)(Ph₂P(OiPr))(反式-C791);反式-RuCl₂(sIMes)(3-甲基-2-亚丁烯基)(Ph₂P(OMe))(反式-C763);反式-RuCl₂(sIMes)(3-甲基-2-亚丁烯基)(Ph₂P(OEt))(反式-C777)。

[0402] 本文公开的具有式(VI)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:顺式-RuCl₂(sIMes)(CHC₆H₄Oi-Pr)(Ph₂P(OMe))(顺式-C843);顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(OMe))(顺式-C885);顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(OPh))(顺式-C947);顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(O-p-C₆H₄OMe))(顺式-C977);顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(O-i-Pr))(顺式-C913);顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(PhP(OMe)₂)(顺式-C834);顺式-RuCl₂(sIMes)(叔丁基亚乙烯基)(Ph₂P(OMe))(顺式-C777v);顺式-RuCl₂(sIMes)(叔丁基亚乙烯基)(Ph₂P(O-i-Pr))(顺式-C805v)。

[0403] 本文公开的具有式(VI)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:顺式-RuCl₂(sIMes)(CHC₆H₄Oi-Pr)(Ph₂P(OMe))(顺式-C843)。

[0404] 本文公开的具有式(VI)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(OMe))(顺式-C88S);顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(OPh))(顺式-C947);顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(O-p-C₆H₄OMe))(顺式-C977);顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(O-i-Pr))(顺式-C913)。

[0405] 本文公开的具有式(VI)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:顺式-RuCl₂(sIMes)(叔丁基亚乙烯基)(Ph₂P(OMe))(顺式-C777v);顺式-RuCl₂(sIMes)(叔丁基亚乙烯基)(Ph₂P(O-i-Pr))(顺式-C805v)。

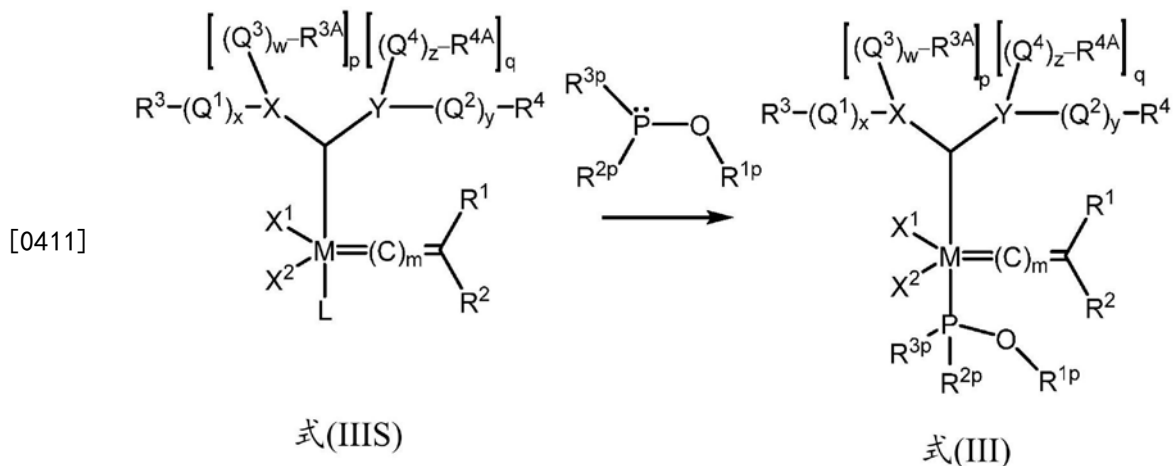
[0406] 本文公开的具有式(VII)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:反式-RuCl₂(sIMes)(亚苄基)(PhP(OMe)₂)(反式-C139);反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(PhP(OMe)₂)(反式-C834);反式-RuCl₂(sIMes)(3-甲基-2-亚丁烯基)(PhP(OMe)₂)(反式-C717);顺式-RuCl₂(sIMes)(亚苄基)(PhP(OMe)₂)(顺式-739);顺式-RuCl₂(sIMes)(CHC₆H₄Oi-Pr)(PhP(OMe)₂)(顺式-C797);顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(PhP(OMe)₂)(顺式-C834)；

[0407] 本文公开的具有式(VII)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:反式-RuCl₂(sIMes)(亚苄基)(PhP(OMe)₂)(反式-C139);反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(PhP(OMe)₂)(反式-C834);反式-RuCl₂(sIMes)(3-甲基-2-亚丁烯基)(PhP(OMe)₂)(反式-C717);顺式-RuCl₂(sIMes)(亚苄基)(PhP(OMe)₂);反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(PhP(OPh)₂)(反式-C963)。

[0408] 本文公开的具有式(VII)的结构金属卡宾烯烃易位催化剂的另一些示例包括以下:(顺式-739);顺式-RuCl₂(sIMes)(CHC₆H₄Oi-Pr)(PhP(OMe)₂)(顺式-C797);顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(PhP(OMe)₂)(顺式-C834)。

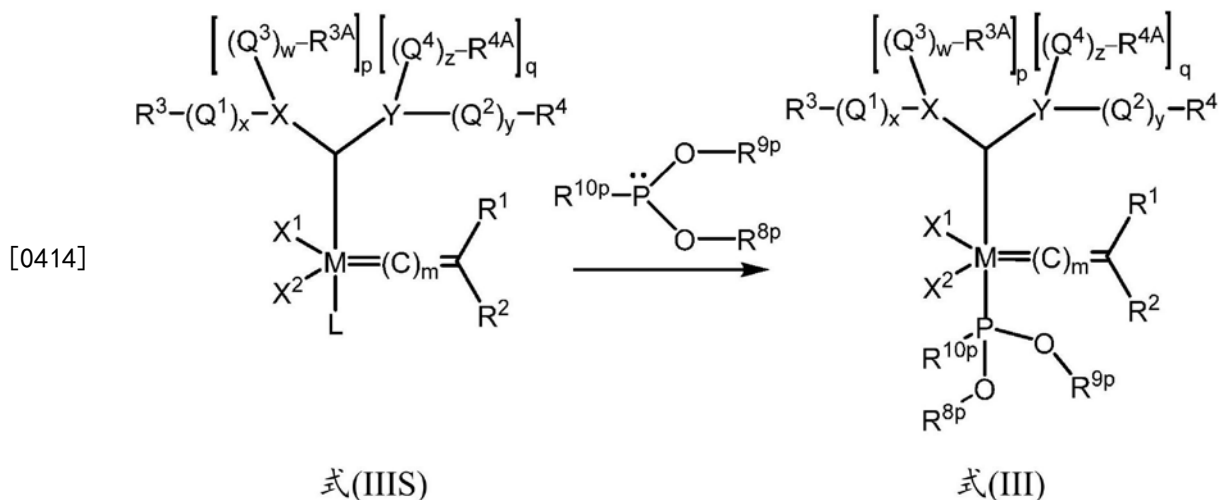
[0409] 本发明还涉及用于制备上述金属卡宾烯烃易位催化剂的方法。根据本发明的金属卡宾烯烃易位催化剂可类似于如合成有机化学领域的技术人员所理解的常规方法进行制备。例如,以下列出的合成方案2和合成方案3示出可以如何制备根据本发明的化合物。

[0410] 方案2



[0412] 根据式(III)的金属卡宾烯烃易位催化剂(其中 L^2 是次亚膦酸酯配体)根据一般方案3进行制备。一般来讲,由式(IIIS)表示的金属卡宾烯烃易位催化剂(其中 R^3 、 R^4 、 Q 、 X^1 、 X^2 、 m 、 R^1 和 R^2 如式(III)的情况定义,并且 L 为中性电子供体配体)与过量的次亚膦酸酯反应以产生由式(VI)表示的对应的金属卡宾烯烃易位催化剂。

[0413] 方案3



[0415] 根据式(III)的金属卡宾烯烃易位催化剂(其中 L^2 是亚膦酸酯配体)根据一般方案3进行制备。一般来讲,如上所述的由式(IIIS)表示的金属卡宾烯烃易位催化剂与过量的亚膦酸酯反应以产生由式(III)表示的对应的金属卡宾烯烃易位催化剂。

[0416] 在一个实施方案中,合成方案2或3中的反应在二氯甲烷或甲苯中在室温或高温下于 N_2 下脱气进行。一旦反应完成,就将混合物冷却至室温,在高真空下去除溶剂,并且使残余物在硅胶柱上纯化,然后重结晶,得到新的金属卡宾烯烃易位催化剂。

[0417] 在这一阶段,本领域内的技术人员将会知道,落入本发明范围之内的许多附加化合物可通过进行各种常见的化学反应来制备。某些特定化学转化的细节提供于实施例。

[0418] 金属卡宾烯烃易位催化剂可根据本领域已知的技术用于烯烃易位反应中。例如,通常将金属卡宾烯烃易位催化剂以固体、溶液、或以悬浮液添加到树脂组合物中。当金属卡宾烯烃易位催化剂以悬浮液添加到树脂组合物中时,使金属卡宾烯烃易位催化剂悬浮于分散载体诸如矿物油、石蜡油、大豆油、三-异丙基苯、或任何疏水性液体中,所述分散载体具有足够高的粘度以允许催化剂有效分散,并且呈足够惰性,并且具有的足够高的沸点使得

其不在烯烃易位反应中充当低沸点杂质。应当理解,反应中使用的催化剂的量(即“催化剂负荷”)依赖于多种因素,诸如所用的反应物种类和反应条件。因此,应当理解,可最佳和独立地选择各反应的催化剂负荷。然而,一般来讲,催化剂存在的量的范围相对于烯属底物(例如环状烯烃)的量为从较低约0.1ppm、1ppm、或5ppm至较高约10ppm、15ppm、25ppm、50ppm、100ppm、200ppm、500ppm、或1000ppm。

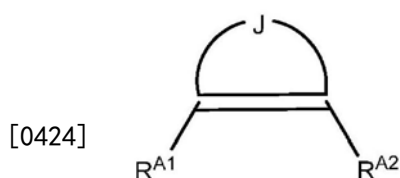
[0419] 催化剂将通常存在的量的范围相对于烯属底物(例如环状烯烃)为从较低约0.00001摩尔%、0.0001摩尔%、或0.0005摩尔%至较高约0.001摩尔%、0.0015摩尔%、0.0025摩尔%、0.005摩尔%、0.01摩尔%、0.02摩尔%、0.05摩尔%、或0.1摩尔%。

[0420] 当以单体与催化剂的摩尔比表示时,催化剂(“单体与催化剂比率”)负荷将通常存在的量的范围为从较低约10,000,000:1、1,000,000:1、500,000:1或200,00:1至较高约100,000:1、60,000:1、50,000:1、45,000:1、40,000:1、30,000:1、20,000:1、10,000:1、5,000:1、或1,000:1。

[0421] 环状烯烃

[0422] 本文所公开的可用于本发明的树脂组合物包含一种或多种环状烯烃。一般来讲,可使用本文所公开的适于易位反应的任何环状烯烃。此类环状烯烃可为任选取代的、任选含杂原子的、单不饱和的、二不饱和的、或多不饱和的 C_5 至 C_{24} 烃(可为单环、双环、或多环)。环状烯烃可通常为任何扭曲(strained)或非扭曲的(unstrained)环状烯烃,前提条件是环状烯烃能够单独地或作为ROMP环状烯烃组合物的一部分参与ROMP反应。虽然某些非扭曲环状烯烃(诸如环己烯)通常被理解为并未在合适情况下自身发生ROMP反应,但此类非扭曲环状烯烃可能仍然呈ROMP活性。例如,当在ROMP组合物中作为共聚单体存在时,非扭曲环状烯烃可呈ROMP活性。因此,如本文所用并且如技术人员所理解,术语“非扭曲环状烯烃”旨在指可在任意条件下或在任意ROMP组合物中发生ROMP反应的那些非扭曲环状烯烃,前提条件是非扭曲环状烯烃呈ROMP活性。

[0423] 一般来讲,环状烯烃可由式(A)的结构表示



式(A)

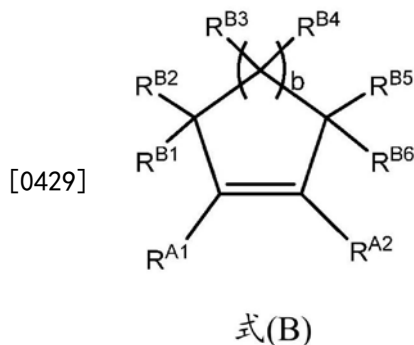
[0425] 其中 J 、 R^{A1} 和 R^{A2} 如下:

[0426] R^{A1} 和 R^{A2} 独立地选自氢、烃基(例如 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{30} 芳烷基、或 C_5 - C_{30} 烷芳基)、取代的烃基(例如取代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_{20} 芳基、 C_5 - C_{30} 芳烷基、或 C_5 - C_{30} 烷芳基)、含杂原子的烃基(例如 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{20} 杂芳基、含杂原子的 C_5 - C_{30} 芳烷基、或含杂原子 C_5 - C_{30} 烷芳基)、以及取代的含杂原子的烃基(例如取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_5 - C_{20} 杂芳基、含杂原子的 C_5 - C_{30} 芳烷基、或含杂原子的 C_5 - C_{30} 烷芳基),并且如果为取代的烃基或取代的含杂原子的烃基,其中取代基可为官能团(“Fn”),诸如膦酸基、磷酰基、磷基、膦基、磺酸根、 C_1 - C_{20} 烷基硫烷基、 C_5 - C_{20} 芳基硫烷基、 C_1 - C_{20} 烷基磺酰基、 C_5 - C_{20} 芳基磺酰基、 C_1 - C_{20} 烷基亚磺酰基、 C_5 - C_{20} 芳基亚磺酰基、亚磺酰氨基、氨基、酰氨基、亚氨基、硝基、亚硝基、羟基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、

C_5 - C_{20} 芳氧基、 C_2 - C_{20} 烷氧基羰基、 C_5 - C_{20} 芳氧基羰基、羧基、羧酸根、巯基、甲酰基、 C_1 - C_{20} 硫酯、氰基、氰酰基、硫氰基、异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基、氨基甲酰基、环氧化物、苯乙烯基、甲硅烷基、甲硅烷基氧基、硅烷基、siloxazanyl、硼酸根合、硼烷基、或卤素、或含金属或含准金属的基团(其中金属可例如Sn或Ge)。R^{A1}和R^{A2}可自身为前述基团之一,使得Fn部分直接键合到结构中所示的烯属碳原子。然而,在后一情况中,官能团通常并未直接通过含有一个或多个孤电子对的杂原子(例如氧、硫、氮、或磷原子),或者通过富电子金属或准金属(诸如Ge、Sn、As、Sb、Se、Te等)键合到烯属碳。在此类官能团情况下,通常存在居间连接物Z*,则使得R^{A1}和/或R^{A2}具有结构-(Z*)_n-Fn,其中n为1,Fn为官能团,并且Z*为亚烷基连接基团,诸如亚烷基、取代的亚烷基、杂亚烷基、取代的杂烯烃、亚芳基、取代的亚芳基、杂亚芳基、或取代的杂亚芳基连接物。

[0427] J为饱和或不饱和的亚烷基、取代的亚烷基、含杂原子的亚烷基、或取代的含杂原子的亚烷基连接物,其中当J为取代的亚烷基或取代的含杂原子的亚烷基时,取代基可包含一个或多个-(Z*)_n-Fn基团(其中n为0或1),并且Fn和Z*如先前所定义。另外,连接到J内的环碳(或其它)原子上的两个或更多个取代基可连接以形成二环或多环烯烃。对于单环烯烃,J将通常包含约5至14个环原子,通常5至8个环原子范围内的环原子,并且对于二环和多环烯烃,每个环将通常包含4至8个,通常5至7个环原子。

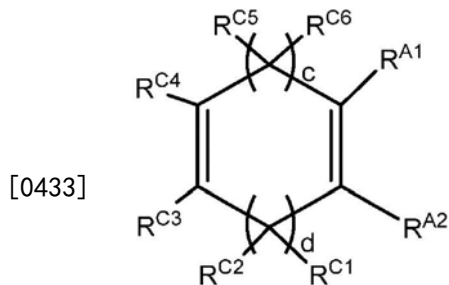
[0428] 式(A)所涵盖的单不饱和环状烯烃可由式(B)表示:



[0430] 其中b通常为(虽然并非必要)1至10,通常1至5范围内的整数,R^{A1}和R^{A2}如以上对式(A)所定义,并且R^{B1}、R^{B2}、R^{B3}、R^{B4}、R^{B5}和R^{B6}独立地选自氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基和-(Z*)_n-Fn(其中n、Z*和Fn如先前所定义),并且其中如果R^{B1}至R^{B6}部分中的任一者为取代的烃基或取代的含杂原子的烃基,则取代基可包含一个或多个-(Z*)_n-Fn基团。因此,R^{B1}、R^{B2}、R^{B3}、R^{B4}、R^{B5}和R^{B6}可例如氢、羟基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_5 - C_{20} 芳氧基、 C_2 - C_{20} 烷氧基羰基、 C_5 - C_{20} 芳氧基羰基、氨基、酰氨基、硝基等。此外,R^{B1}、R^{B2}、R^{B3}、R^{B4}、R^{B5}和R^{B6}部分中的任一者可连接至任何其它R^{B1}、R^{B2}、R^{B3}、R^{B4}、R^{B5}和R^{B6}部分中的任一者,以提供含有4至30个环碳原子的取代或未取代的脂环族基团或者含有6至18个环碳原子的取代或未取代的芳基基团或它们的组合,并且连接物可包含杂原子或官能团,例如连接物可包括但不限于醚、酯、硫醚、氨基、烷基氨基、亚氨基、或酸酐部分。脂环族基团可为单环、二环、或多环。当不饱和环状基团可包括单不饱和度或多不饱和度时,优选单不饱和和环状基团。当被取代时,环包括单不饱和度或多不饱和度,其中取代基独立地选自氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、-(Z*)_n-Fn,其中n为0或1,Z*和Fn如先前所定义,并且官能团(Fn)在上文中提供。

[0431] 式(B)涵盖的单不饱和单环状烯烃的示包括但不限于环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、环壬烯、环癸烯、环十一烯、环十二烯、三环癸烯、四环癸烯、八环癸烯和环二十烯、以及它们的取代形式,诸如1-甲基环戊烯、1-乙基环戊烯、1-异丙基环己烯、1-氯代戊烯、1-氟环戊烯、4-甲基环戊烯、4-甲氧基-环戊烯、4-乙氧基-环戊烯、环戊-3-烯-硫醇、环戊-3-烯、4-甲基硫烷基-环戊烯、3-甲基环己烯、1-甲基环辛烯、1,5-二甲基环辛烯等。

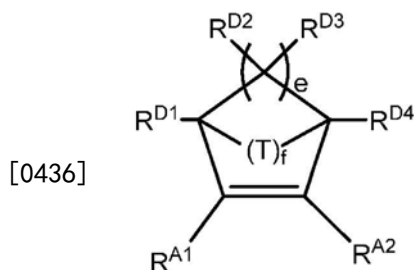
[0432] 式(A)涵盖的单环二烯反应物可通常由式(C)表示:



式(C)

[0434] 其中c和d独立地为1至约8,通常2至4,优选2范围内的整数(使得反应物为环辛二烯), R^{A1} 和 R^{A2} 如上对式(A)所定义,并且 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 、 R^{C4} 、 R^{C5} 和 R^{C6} 如上对 R^{B1} 至 R^{B6} 所定义。在这种情况下,优选 R^{C3} 和 R^{C4} 为非氢取代基,在该情况下第二烯属部分是四取代的。单环二烯反应物的示例包括但不限于1,3-环戊二烯、1,3-环己二烯、1,4-环己二烯、5-乙基-1,3-环己二烯、1,3-环庚二烯、环己二烯、1,5-环辛二烯、1,3-环辛二烯、以及它们的取代类似物。三烯反应物类似于二烯式(C),并且将通常在任何两个烯属片段之间包含至少一个亚甲基连接物。

[0435] 式(A)涵盖的二环和多环状烯烃可通常由式(D)表示:

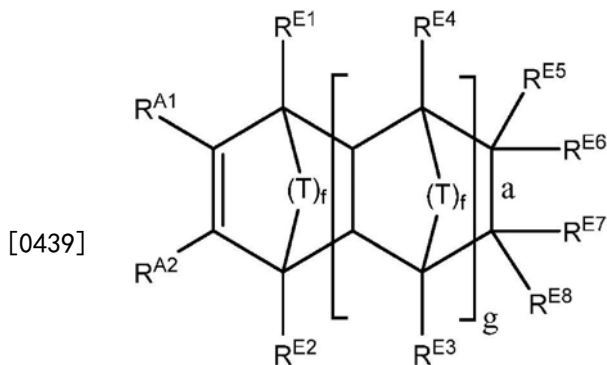


式(D)

[0437] 其中 R^{A1} 和 R^{A2} 如上对式(A)所定义, R^{D1} 、 R^{D2} 、 R^{D3} 和 R^{D4} 如对 R^{B1} 至 R^{B6} 所定义,e为1至8(通常2至4)范围内的整数,f通常为1或2;T为低级亚烷基或亚烯基(通常为取代或未取代的甲基或乙基)、 CHR^{G1} 、 $C(R^{G1})_2$ 、O、S、N- R^{G1} 、P- R^{G1} 、O=P- R^{G1} 、Si(R^{G1})₂、B- R^{G1} 或As- R^{G1} ,其中 R^{G1} 为烷基、烯基、环烷基、环烯基、芳基、烷芳基、芳烷基、或烷氧基。此外, R^{D1} 、 R^{D2} 、 R^{D3} 和 R^{D4} 部分中的任一者可连接至其它 R^{D1} 、 R^{D2} 、 R^{D3} 和 R^{D4} 部分中的任一者,以提供含有4至30个环碳原子的取代或未取代的脂环族基团或者含有6至18个环碳原子的取代或未取代的芳基基团或它们的组合,并且连接物可包含杂原子或官能团,例如连接物可包含但不限于醚、酯、硫醚、氨基、烷基氨基、亚氨基、或酸酐部分。环状基团可为单环、二环、或多环。当不饱和环状基团可包括单不饱和度或多不饱和度时,优选单不饱和环状基团。当被取代时,环包括单不饱和度或多不饱和度,其中取代基独立地选自氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原

子的烃基、 $-(Z^*)_n-Fn$, 其中 n 为 0 或 1, Z^* 和 F_n 如先前所定义, 并且官能团 (F_n) 在上文中提供。

[0438] 式 (D) 所涵盖的环状烯烃属于降冰片烯家族。如本文所用, 降冰片烯意指包含至少一个降冰片烯或取代的降冰片烯部分的任何化合物, 包括但不限于降冰片烯、取代的降冰片烯、降冰片二烯、取代的降冰片二烯、多环降冰片烯、以及取代的多环降冰片烯。该类之内的降冰片烯可通常由式 (E) 表示:

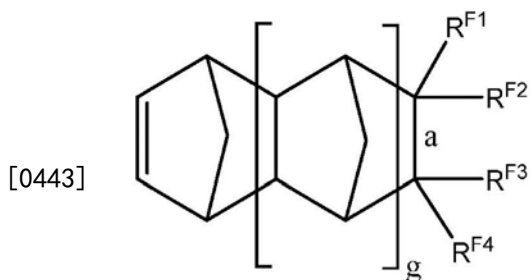


式(E)

[0440] 其中 R^{A1} 和 R^{A2} 如上对式 (A) 所定义, T 如上对式 (D) 所定义, R^{E1} 、 R^{E2} 、 R^{E3} 、 R^{E4} 、 R^{E5} 、 R^{E6} 、 R^{E7} 和 R^{E8} 如对 R^{B1} 至 R^{B6} 所定义, 并且 “a” 表示单键或双键, f 通常为 1 或 2, “g” 为 0 至 5 的整数, 并且当 “a” 为双键时, R^{E5} 、 R^{E6} 中的一者以及 R^{E7} 、 R^{E8} 中的一者不存在。

[0441] 此外, R^{E5} 、 R^{E6} 、 R^{E7} 和 R^{E8} 部分中的任一者可连接至其它 R^{E5} 、 R^{E6} 、 R^{E7} 和 R^{E8} 部分中的任一者, 以提供含有 4 至 30 个环碳原子的取代或未取代的脂环族基团或者含有 6 至 18 个环碳原子的取代或未取代的芳基基团或它们的组合, 并且连接物可包含杂原子或官能团, 例如连接物可包含但不限于醚、酯、硫醚、氨基、烷基氨基、亚氨基、或酸酐部分。环状基团可为单环、二环、或多环。当不饱和环状基团可包括单不饱和度或多不饱和度时, 优选单不饱和环状基团。当被取代时, 环包括单不饱和度或多不饱和度, 其中取代基独立地选自氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、 $-(Z^*)_n-Fn$, 其中 n 为 0 或 1, Z^* 和 F_n 如先前所定义, 并且官能团 (F_n) 在上文中提供。

[0442] 更优选的具有至少一个降冰片烯部分的环状烯烃具有式 (F) :



式(F)

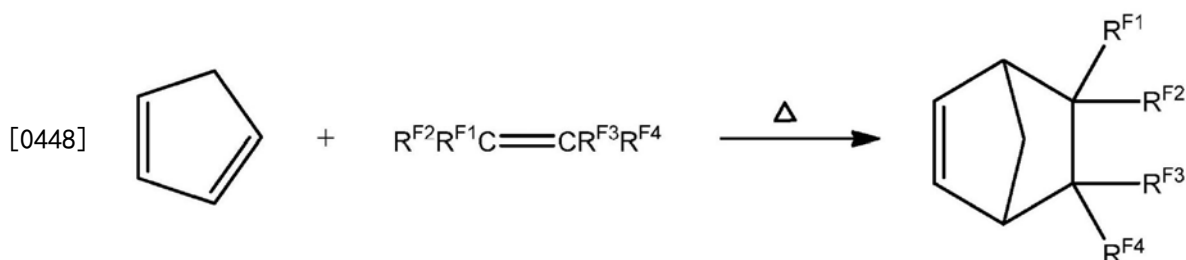
[0444] 其中, R^{F1} 、 R^{F2} 、 R^{F3} 和 R^{F4} 如对 R^{B1} 至 R^{B6} 所定义, 并且 “a” 代表单键或双键, “g” 为 0 至 5 的整数, 并且当 “a” 为双键时, R^{F1} 、 R^{F2} 中的一者以及 R^{F3} 、 R^{F4} 中的一者不存在。

[0445] 此外, R^{F1} 、 R^{F2} 、 R^{F3} 和 R^{F4} 部分中的任一者可连接至其它 R^{F1} 、 R^{F2} 、 R^{F3} 和 R^{F4} 部分中的任一者, 以提供含有 4 至 30 个环碳原子的取代或未取代的脂环族基团或者含有 6 至 18 个环碳原

子的取代或未取代的芳基基团或它们的组合,并且连接物可包含杂原子或官能团,例如连接物可包含但不限于醚、酯、硫醚、氨基、烷基氨基、亚氨基、或酸酐部分。脂环族基团可为单环、二环、或多环。当不饱和环状基团可包括单不饱和度或多不饱和度时,优选单不饱和和环状基团。当被取代时,环包括单不饱和度或多不饱和度,其中取代基独立地选自氢、烃基、取代的烃基、含杂原子的烃基、取代的含杂原子的烃基、 $-(Z^*)_n-Fn$,其中n为0或1, Z^* 和Fn如先前所定义,并且官能团(Fn)在上文中提供。

[0446] 用于制备烃基取代的和官能取代的降冰片烯的一种途径采用Diels-Alder环加成反应,其中环戊二烯或取代的环戊二烯与合适的亲二烯体在升高的温度下反应以形成取代的降冰片烯加合物,通常由以下反应方案4示出:

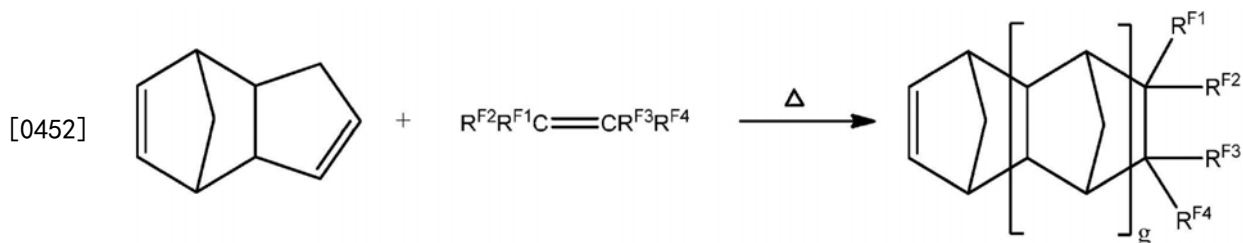
[0447] 方案4



[0449] 其中, R^{F1} 至 R^{F4} 如先前对式(F)所定义。

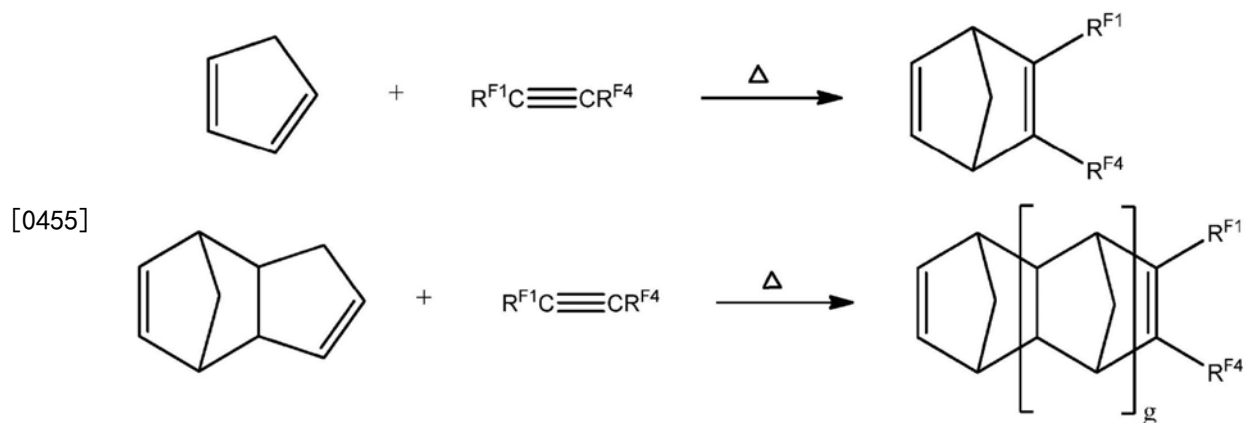
[0450] 其它降冰片烯加合物可通过在合适的亲二烯体存在下使二环戊二烯热裂解进行制备。反应如下进行:二环戊二烯初始热解为环戊二烯,之后使环戊二烯与亲二烯体进行Diels-Alder环加成反应,给出以下方案5中所示的加合物:

[0451] 方案5



[0453] 其中“g”为0至5的整数,并且 R^{F1} 至 R^{F4} 如先前对式(F)所定义。降冰片二烯及其高级Diels-Alder加合物可通过使环戊二烯和二环戊二烯在炔属反应物存在下进行热反应类似地制备,如以下方案6所示:

[0454] 方案6



[0456] 其中“g”为0至5的整数, R^{F1} 和 R^{F4} 如先前对式(F)所定义。

[0457] 二环和多环烯烃的示例因此包括但不限于二环戊二烯(DCPD);环戊二烯的三聚物及其它高级低聚物,包括但不限于三环戊二烯(环戊二烯三聚物)、环戊二烯四聚物和环戊二烯五聚物;亚乙基降冰片烯;二环己二烯;降冰片烯;5-甲基-2-降冰片烯;5-乙基-2-降冰片烯;5-异丁基-2-降冰片烯;5,6-二甲基-2-降冰片烯;5-苯基降冰片烯;5-苄基降冰片烯;5-乙酰基降冰片烯;5-甲氧基羰基降冰片烯;5-乙氧基羰基-1-降冰片烯;5-甲基-5-甲氧基-羰基降冰片烯;5-氰基降冰片烯;5,5,6-三甲基-2-降冰片烯;环-己烯基降冰片烯;内,外-5,6-二甲氧基降冰片烯;内,内-5,6-二甲氧基降冰片烯;内,外-5,6-二甲氧基羰基降冰片烯;内,内-5,6-二甲氧基羰基降冰片烯;2,3-二甲氧基降冰片烯;降冰片二烯;三环十一碳烯;四环十二碳烯;8-甲基四环十二碳烯;8-乙基四环十二碳烯;8-甲氧基羰基四环十二碳烯;8-甲基-8-四环十二碳烯;8-氰基四环十二碳烯;戊环十五碳烯;戊环十六碳烯;等,以及它们的结构异构体、立体异构体、以及它们的混合物。二环和多环烯烃的附加示例包括但不限于 C_2 - C_{12} 烷基取代的降冰片烯,诸如5-丁基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-辛基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯、5-十二烷基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-异丙烯基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、以及5-丁烯基-2-降冰片烯等。本领域技术人员完全理解,如本文所公开的二环和多环烯烃可由多种结构异构体和/或立体异构体组成,并且任何和全部这些均适用于本发明。除非具体说明,否则本文对此类二环和多环烯烃的任何引用均包括任何和所有此类结构异构体和/或立体异构体的混合物。

[0458] 优选的环状烯烃包括 C_5 至 C_{24} 不饱和烃。还优选的是含有一个或多个(通常2至12个)杂原子诸如O、N、S或P的 C_5 至 C_{24} 环状烃。例如,冠醚环状烯烃可在整个环中包含多个O杂原子,并且这些在本发明的范围之内。此外,优选的环状烯烃为包含一种或多种(通常2种或3种)烯烃的 C_5 至 C_{24} 烃。例如,环状烯烃可为单不饱和、二不饱和、或三不饱和的。环状烯烃的示例包括但不限于环辛烯、环十二碳烯和(c,t,t)-1,5,9-环十二碳三烯。

[0459] 环状烯烃也可包含多个(通常2或3个)环。例如,环状烯烃可为单环、二环或三环。当环状烯烃包含多于一个环时,环可能是或者可能不是稠合的。包含多个环的环状烯烃的优选示例包括降冰片烯、二环戊二烯、三环戊二烯、和5-亚乙基-2-降冰片烯。

[0460] 环状烯烃也可取代的,例如其中一个或多个(通常2、3、4、或5个)氢被非氢取代基替代的 C_5 至 C_{24} 环状烃。合适的非氢取代基可选自上文所述的取代基。例如,官能化环状烯烃,即其中一个或多个(通常2、3、4、或5个)氢被官能团替代的 C_5 至 C_{24} 环状烃在本发明的范

围之内。合适的官能团可选自上文所述的官能团。例如,醇基官能化的环状烯烃可用于制备包含侧链醇基的远整聚合物。在官能团干扰易位催化剂的情况下,可对环状烯烃上的官能团进行保护,并且可采用本领域常用的任何保护基团。可接受的保护基团可见于例如 Greene 等人, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 第3版 (New York: Wiley, 1999)。官能化环状烯烃的示例包括但不限于2-羟甲基-5-降冰片烯、2-[(2-羟乙基)羧酸酯]-5-降冰片烯、3a,4,5,6,7,7a-六氢-外型-4,7-甲桥茚-5-醇 (cydecanol)、5-正己基-2-降冰片烯、5-正丁基-2-降冰片烯。

[0461] 引入上述特征(即杂原子、取代基、多个烯烃、多个环)的任何组合的环状烯烃适用于本文所公开的方法。另外,引入上述特征(即杂原子、取代基、多个烯烃、多个环)的任何组合的环状烯烃适用于本文所公开的本发明。

[0462] 可用于本文所公开的方法的环状烯烃可为扭曲或非扭曲的。应当理解,各个环状烯烃化合物的环张力变化量依赖于多个因素,包括环尺寸、取代基的存在和种类、以及多环的存在。对于开环状烯烃易位反应,环张力是决定分子反应性的一个因素。高度扭曲的环状烯烃,诸如某些二环化合物易于与烯烃易位催化剂发生开环反应。较小扭曲的环状烯烃,诸如某些未取代的烃单环状烯烃通常反应性较小。在一些情况下,当在本文所公开的烯属化合物存在下进行时,相对未扭曲的(并因此相对非反应性)环状烯烃的开环反应可变为可能。另外,可用于本文所公开的本发明的环状烯烃可为扭曲或非扭曲的。

[0463] 本发明的树脂组合物可包含多种环状烯烃。多种环状烯烃可用于由烯属化合物制备易位聚合物。例如,可采用两种选自上文所述环状烯烃的环状烯烃,从而形成引入两种环状烯烃的易位产物。在使用两种或更多种环状烯烃的情况下,第二环状烯烃的一个示例是环状烯醇,即其中氢取代基中的至少一个被醇或受保护的醇部分替代的C₅-C₂₄环烃,以得到官能化环状烯烃。

[0464] 多种环状烯烃(并且特别是当环状烯烃中的至少一种被官能化时)的使用允许进一步对官能团在产物之内定位进行控制。例如,可在使用本文所公开的方法制备的聚合物和大分子单体中控制交联点的密度。对取代基和官能团的量和密度的控制也允许对产物的物理特性(例如熔点、抗张强度、玻璃化转变温度等)进行控制。对这些及其它特征的控制对仅使用单一环状烯烃的反应是可能的,但是应当理解,多种环状烯烃的使用进一步增加所形成的可能易位产物和聚合物的范围。

[0465] 更优选的环状烯烃包括二环戊二烯;三环戊二烯;二环己二烯;降冰片烯;5-甲基-2-降冰片烯;5-乙基-2-降冰片烯;5-异丁基-2-降冰片烯;5,6-二甲基-2-降冰片烯;5-苯基降冰片烯;5-苄基降冰片烯;5-乙酰基降冰片烯;5-甲氧基羰基降冰片烯;5-乙氧基羰基-1-降冰片烯;5-甲基-5-甲氧基-羰基降冰片烯;5-氰基降冰片烯;5,5,6-三甲基-2-降冰片烯;环-己烯基降冰片烯;内,外-5,6-二甲氧基降冰片烯;内,内-5,6-二甲氧基降冰片烯;内,外-5,6-二甲氧基羰基降冰片烯;内,内-5,6-二甲氧基羰基降冰片烯;2,3-二甲氧基降冰片烯;降冰片二烯;三环十一碳烯;四环十二碳烯;8-甲基四环十二碳烯;8-乙基-四环十二碳烯;8-甲氧基羰基四环十二碳烯;8-甲基-8-四环-十二碳烯;8-氰基四环十二碳烯;戊环十五碳烯;戊环十六碳烯;环戊二烯的高级低聚物,诸如环戊二烯四聚物、环戊二烯五聚物等;和C₂-C₁₂烃基取代的降冰片烯,诸如5-丁基-2-降冰片烯;5-己基-2-降冰片烯;5-辛基-2-降冰片烯;5-癸基-2-降冰片烯;5-十二烷基-2-降冰片烯;5-乙烯基-2-降冰片烯;5-亚乙基-

2-降冰片烯;5-异丙烯基-2-降冰片烯;5-丙烯基-2-降冰片烯;以及5-丁烯基-2-降冰片烯等等。甚至更优选的环状烯烃包括二环戊二烯,三环戊二烯,以及环戊二烯的高级低聚物诸如环戊二烯四聚物、环戊二烯五聚物等,四环十二碳烯,降冰片烯,以及C₂-C₁₂烃基取代的降冰片烯,诸如5-丁基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-辛基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯、5-十二烷基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-异丙烯基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-丁烯基-2-降冰片烯等。

[0466] 应当理解,尽管本发明结合其具体实施方案进行描述,但是以上描述以及后面的实施例仅用于说明而非限制本发明的范围。在本发明范围内的其它方面、优点和修改形式将对本发明所属领域的技术人员而言是显而易见的。

[0467] 树脂组合物和制品

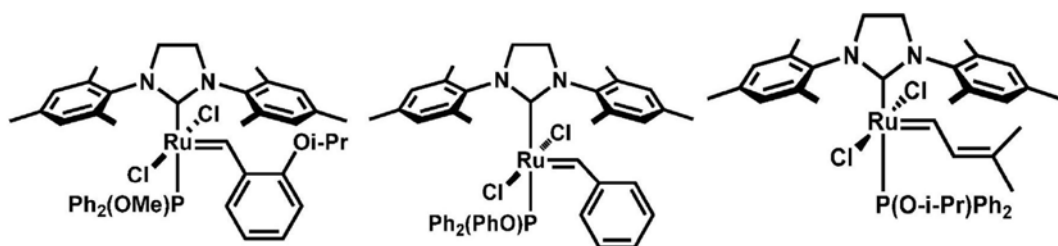
[0468] 商业上重要的ROMP树脂制剂通常基于易得且廉价的环状烯烃或多环烯烃,诸如二环戊二烯(DCPD)、三环戊二烯(TCPD)以及各种其它环状烯烃。在一个实施方案中,用于制备本发明的树脂组合物和/或ROMP组合物的环状烯烃组合物是包含约0%或约6%或约24%或约40%或约70%的三环戊二烯的二环戊二烯。

[0469] 根据本发明的树脂组合物通常包含至少一种环状烯烃,其中树脂组合物与至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂混合以形成ROMP组合物。

[0470] 根据本发明的树脂组合物通常包含至少一种环状烯烃,其中树脂组合物与本发明的至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂混合以形成ROMP组合物。

[0471] 根据本发明的ROMP组合物包含至少一种树脂组合物和至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂,其中树脂组合物包含至少一种环状烯烃。

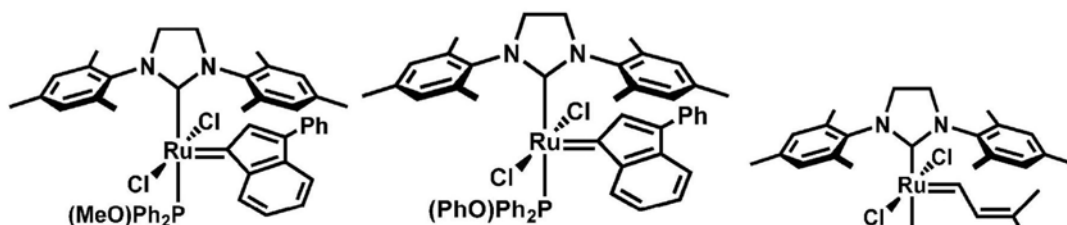
[0472] 根据本发明的ROMP组合物包含至少一种树脂组合物和选自以下的至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂:



反式-C843

反式-C847

反式-C791

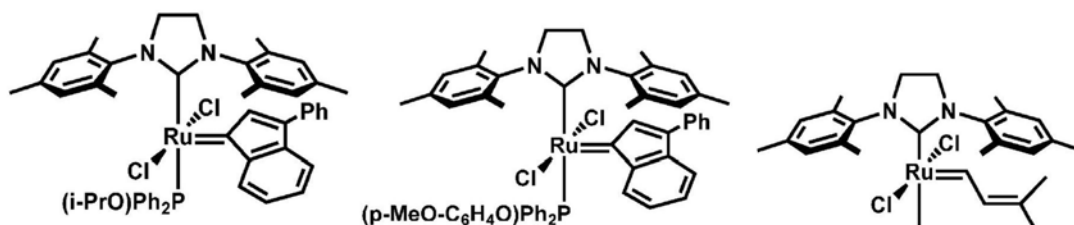


反式-C885

反式-C947

反式-C763

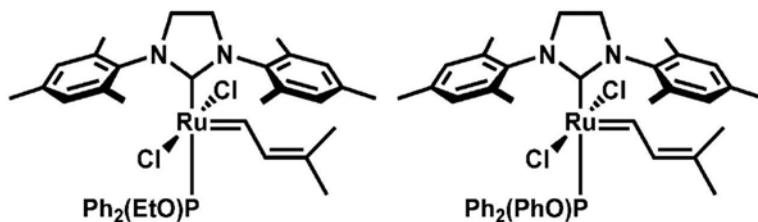
[0473]



反式-C913

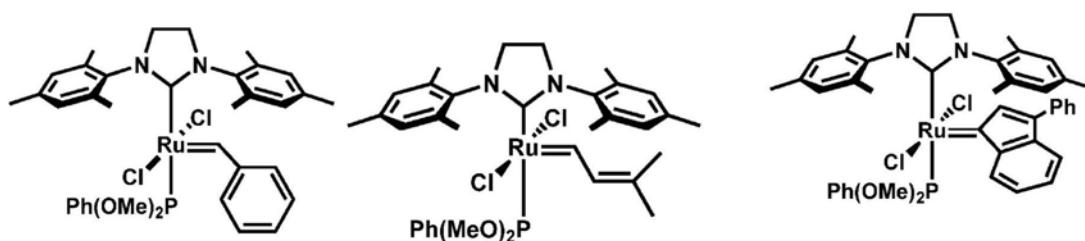
反式-C977

反式-C825



反式-C777

反式-C825



反式-C739

反式-C717

反式-C834

[0474] 根据本发明的ROMP组合物包含至少一种树脂组合物和至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂,其中树脂组合物包含至少一种环状烯烃,其中至少一种环状烯烃是降冰片烯衍生物。

[0475] 根据本发明的ROMP组合物包含至少一种树脂组合物和至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂,其中树脂组合物包含至少一种环状烯烃,其中至少一种环状烯烃是二环戊二烯。

[0476] 根据本发明的ROMP组合物包含至少一种树脂组合物和至少一种金属卡宾烯烃易

位催化剂,其中树脂组合物包含至少一种环状烯烃,其中至少一种环状烯烃是三环戊二烯。

[0477] 根据本发明的ROMP组合物包含至少一种树脂组合物和至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂,其中树脂组合物包含至少一种环状烯烃,其中至少一种环状烯烃是四环戊二烯。

[0478] 根据本发明的ROMP组合物包含至少一种树脂组合物和至少一种金属卡宾烯烃易位催化剂,其中树脂组合物包含至少一种环状烯烃,其中至少一种环状烯烃是降冰片烯衍生物,诸如5-丁基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-辛基-2-降冰片烯、5-癸基-2-降冰片烯、5-十二烷基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-异丙烯基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-丁烯基-2-降冰片烯。

[0479] 在另一个实施方案中,根据本发明的树脂组合物还可包含至少一种外源抑制剂。本发明所用的外源抑制剂或“凝胶改性添加剂”公开于美国专利5,939,504中,其内容也以引用方式并入本文。外源抑制剂或“凝胶改性添加剂”的非限制性示例包括水、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2-Me-THF)、二乙醚($(C_2H_5)_2O$)、甲基-叔丁基醚($CH_3OC(CH_3)_3$)、二甲氧基乙烷($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$)、二甘醇二甲醚($CH_3OCH_2OCH_2OCH_3$)、三甲基膦(PMe_3)、三乙基膦(PEt_3)、三丁基膦(PBu_3)、三(邻甲苯基)膦($P(o\text{-tolyl})_3$)、三-叔丁基膦($P\text{-tert-Bu}_3$)、三环戊基膦(PCp_3)、三环己基膦(PCy_3)、三异丙基膦($P\text{-i-Pr}_3$)、三辛基膦($POct_3$)、三异丁基膦($P\text{-i-Bu}_3$)、三苯基膦(PPh_3)、三(五氟苯基)膦($P(C_6F_5)_3$)、甲基二苯基膦($PMePh_2$)、二甲基苯基膦(PMe_2Ph)、二乙基苯基膦(PEt_2Ph)、亚磷酸三甲基酯($P(OMe)_3$)、亚磷酸三乙基酯($P(OEt)_3$)、亚磷酸三异丙酯($P(O\text{-i-Pr})_3$)、亚磷酸三丁酯($P(Obu)_3$)、亚磷酸三苯酯($P(OPh)_3$)、以及三苄基膦($P(CH_2Ph)_3$)、2-环己烯酮和三苯基氧化膦。优选的外源抑制剂包括三苯基膦、三环己基膦和三丁基膦。最优选的外源抑制剂是三苯基膦。当与树脂组合物一起配制或混合时,外源抑制剂的浓度范围通常为0.001phr-10phr,具体地0.01phr-5phr,更具体地0.05phr-3phr。可将外源抑制剂在不存在溶剂时添加到树脂组合物中,或者作为有机溶液添加到树脂组合物中。可使用单一外源抑制剂,或者可使用两种或更多种不同的外源抑制剂的组合。

[0480] 在另一个实施方案中,根据本发明的树脂组合物还可包含氢过氧化物凝胶改性剂。本发明所用的氢过氧化物凝胶改性剂公开于国际专利申请PCT/US2012/042850,其内容也以引用方式并入本文。氢过氧化物凝胶改性剂的非限制性示例包括叔丁基氢过氧化物、叔戊基氢过氧化物、枯烯氢过氧化物、二异丙基苯氢过氧化物、(2,5-二氢过氧基)-2,5-二甲基己烷、环己基氢过氧化物、三苯基甲基氢过氧化物、蒎烷氢过氧化物(例如Glidox[®] 500; LyondellBasell)、以及对薄荷烷氢过氧化物(例如Glidox[®] 300; LyondellBasell)。更优选地,适用的氢过氧化物包括叔丁基氢过氧化物和枯烯氢过氧化物。可将氢过氧化物凝胶改性添加剂在不存在溶剂时添加到反应混合物中,或者作为有机或水性溶液添加到反应混合物中。可将单一氢过氧化物化合物用作凝胶改性添加剂,或者可使用两种或更多种不同的氢过氧化物化合物的组合。所有浓度的氢过氧化物延缓特定易位聚合反应的凝胶态发生。有利的是,已发现氢过氧化物凝胶改性剂的使用基本上维持固化聚合物的特性,包括峰值放热温度和机械性能。虽然不必受限制,但氢过氧化物浓度相对于催化剂有利地介于0.01当量和1000当量之间。在其它实施方案中,氢过氧化物浓度可相对于催化剂介于0.1当量和20当量之间。通常,高浓度的氢过氧化物将导致更久的适用期。另外,在其它实施方案中,氢过氧化物浓度可相对于催化剂介于0.05当量和100当量之间。另外,在其它实施方案中,氢

过氧化物浓度可相对于催化剂介于0.1当量和50当量之间。

[0481] 在另一个实施方案中,本发明的树脂组合物还可包含至少一种5-烯基-2-降冰片烯作为适用期调节剂。本发明所用的5-烯基-2-降冰片烯公开于美国专利5,204,427,并且非限制性示例包括5-乙烯基双环[2.2.1]庚-2-烯(5-乙烯基-2-降冰片烯);5-异丙烯基双环[2.2.1]庚-2-烯(5-异丙烯基-2-降冰片烯);5-乙烯基-4-乙烯基双环[2.2.1]庚-2-烯(5-乙烯基-4-乙烯基-2-降冰片烯);5-丙烯基-双环[2.2.1]庚-2-烯(5-丙烯基-2-降冰片烯);5-丁烯基-双环[2.2.1]庚-2-烯(5-丁烯基-2-降冰片烯);5-戊烯基-双环[2.2.1]庚-2-烯(5-戊烯基-2-降冰片烯);以及它们的一甲基、一氯和二氯取代基,包括内异构体和外异构体、以及它们的混合物。更优选的5-烯基-2-降冰片烯包括5-乙烯基-2-降冰片烯、5-异丙烯基-2-降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯和5-丁烯基-2-降冰片烯,包括内异构体和外异构体、以及它们的混合物。最优选的5-烯基-2-降冰片烯适用期调节剂是5-乙烯基-2-降冰片烯,包括内异构体和外异构体、以及它们的混合物。5-烯基-2-降冰片烯适用期调节剂通常以约0.01phr至10phr的水平,更优选约0.1phr至5phr的水平,甚至更优选约0.1phr至3phr的水平用于树脂组合物。可在不存在溶剂时将5-烯基-2-降冰片烯适用期调节剂添加到树脂组合物,或者作为有机溶液。可将单一的5-烯基-2-降冰片烯适用期调节剂用作适用期调节剂,或者可使用两种或更多种不同的5-烯基-2-降冰片烯适用期调节剂的组合。

[0482] 本发明的树脂组合物可任选地与添加剂一起配制。合适的添加剂包括但不限于凝胶改性剂、硬度调节剂、抗冲改性剂、弹性体、抗氧化剂、抗臭氧剂、稳定剂、交联剂、填料、粘结剂、偶联剂、触变胶、润湿剂、杀生物剂、增塑剂、颜料、阻燃剂、燃料、纤维和增强材料,包括粘胶增强剂和基底,诸如用整理剂、涂料、偶联剂、成膜剂和/或润滑剂处理的那些。此外,树脂组合物中存在的添加剂的量可根据所用添加剂的具体类型变化。树脂组合物中添加剂的浓度范围通常为例如0.001重量%-85重量%,特别地0.1重量%-75重量%,或甚至更特别地2重量%-60重量%。

[0483] 本发明的树脂组合物还可包含交联剂,例如选自二烷基过氧化物、二酰基过氧化物和过氧酸的交联剂。此类交联剂的示例公开于美国专利5,728,785中,其内容以引用方式并入本文。

[0484] 在另一个实施方案中,本发明的树脂组合物还可包含至少一种交联单体。交联单体的示例包括:稠合的多环环系和连接的多环环系,如国际专利申请W00276613A1和美国专利6,281,307B1中有所描述。

[0485] 在另一个实施方案中,本发明的树脂组合物还可包含至少一种抗冲改性剂。合适的抗冲改性剂或弹性体包括但不限于天然橡胶、丁基橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段橡胶、无规苯乙烯-丁二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段橡胶、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯以及丁腈橡胶。优选的抗冲改性剂或弹性体为聚丁二烯Diene 55AC10 (Firestone)、聚丁二烯Diene 55AM5 (Firestone)、EPDM Royalene 301T、EPDM Buna T9650 (Bayer)、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物Kraton G1651H、Polysar Butyl301 (Bayer)、聚丁二烯Taktene 710 (Bayer)、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯Kraton G1726M、乙烯-辛稀Engage 8150 (DuPont-Dow)、苯乙烯-丁二烯Kraton D1184、EPDM Nordel 1070 (DuPont-Dow)、以及聚异丁烯Vistanex MML-140

(Exxon)、氢化苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物Kraton G1650M、氢化苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物Kraton G1657M、以及苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物Kraton D1101,通常由AddivantTM制造的以商品名Royaltuf[®] (例如Royaltuf[®] 498、Royaltuf[®] 485)出售的根据本发明的抗冲改性剂或者由Kraton Polymers制造的以商品名Kraton[®] (例如Kraton[®] G1650、Kraton[®] G1652、Kraton[®] FG1901、Kraton[®] FG1924)出售的高性能弹性体。此类材料通常以约0.10phr至10phr的水平,但更优选地以约0.1phr至5phr的水平用于树脂组合物。也可使用各种极性抗冲改性剂或弹性体。

[0486] 在另一个实施方案中,本发明的树脂组合物还可包含至少一种抗氧化剂。在另一个实施方案中,本发明的树脂组合物还可包含至少一种抗臭氧剂。抗氧化剂和抗臭氧剂包括橡胶或塑料工业所用的任何抗氧化剂或抗臭氧剂。“商业抗氧化剂和抗臭氧剂的索引,第四版(Index of Commercial Antioxidants and Antiozonants,Fourth Edition)”获自Goodyear Chemicals,The Goodyear Tire and Rubber Company,Akron,Ohio 44316。合适的稳定剂(即抗氧化剂或抗臭氧剂)包括但不限于:2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(BHT);苯乙烯酚,诸如Wingstay[®] S (Goodyear);2-叔丁基-4-甲氧基苯酚和3-叔丁基-4-甲氧基苯酚;烷基化受阻酚,诸如Wingstay C (Goodyear);4-羟甲基-2,6-二叔丁基苯酚;2,6-二叔丁基-4-仲丁基苯酚;2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚);4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚);其它双酚,诸如Cyanox[®] 53 (Cytec Industries Inc.)和Permanax WS0;2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-(1-甲基环己基)苯酚);4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚);聚丁基化双酚A;4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚);4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯酚);1,1'-硫代双(2-萘酚);亚甲基桥联的聚烷基苯酚,诸如Ethyl抗氧化剂738;2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);2,2'-异亚丁基双(4,6-二甲基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚);对甲酚和二环戊二烯的丁基化反应产物,诸如Wingstay L;四(亚甲基-3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)甲烷,即Irganox[®] 1010 (BASF);1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯,例如Ethanox[®] 330 (Albemarle Corporation);4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚),例如Ethanox 4702或Ethanox 4710;1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯,即Good-rite[®] 3114 (Emerald Performance Materials)、2,5-二叔戊基氢醌、叔丁基氢醌、三(壬基苯基亚磷酸酯)、双(2,4-二叔丁基)季戊四醇)二亚磷酸酯、二亚磷酸二硬脂基季戊四醇酯、亚磷酸酯苯酚和双酚,诸如Naugard[®] 492 (Chemtura Corporation)、亚磷酸酯/酚抗氧化剂共混物,诸如Irganox B215;二-正十八烷基(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)膦酸酯,诸如Irganox 1093;1,6-六亚甲基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酸酯),诸如Irganox 259,以及十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯,即Irganox 1076,四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-联苯撑二亚膦酸酯、二苯胺、以及4,4'-二甲氧基二苯胺。抗氧化剂和/或抗臭氧剂通常以约0.10phr至10phr的水平,但更优选地以约0.1phr至5phr的水平用于树脂组合物。

[0487] 在另一个实施方案中,本发明的树脂组合物还可包含至少一种填料。合适的填料

包括例如金属密度调节剂、微颗粒密度调节剂、有机填料、无机填料,诸如例如微球,以及大颗粒密度调节剂,诸如例如玻璃或陶瓷小珠。金属密度调节剂包括但不限于粉状、烧结、刨削、片状、锉平状 (filed)、颗粒状、或粒状金属、金属氧化物、金属氮化物、和/或金属碳化物等等。优选的金属密度调节剂包括钨、碳化钨、铝、钛、铁、铅、氧化硅、氧化铝、碳化硼和碳化硅等等。微颗粒密度调节剂包括但不限于玻璃、金属、热塑性(可膨胀或预膨胀)或热固性和/或陶瓷/硅酸盐微球。大颗粒密度调节剂包括但不限于玻璃、塑料、或陶瓷小珠;金属杆、块、片、或渣球;中空玻璃、陶瓷、塑料、或金属球体、球、或管;等。有机填料包括但不限于聚四氟乙烯、聚乙烯、超高分子量聚乙烯 (PE-UHMWPE)、聚丙烯、聚苯乙烯、丙烯酸、聚酰胺、芳族聚酰胺、芳族聚酰胺纤维、碳纳米管、碳纤维、石墨、炭黑、聚砒、聚醚砒、聚苯砒、氟化乙烯丙烯 (FEP)、聚醚乙基酮 (PEEK)、聚偏二氟乙烯、聚酰胺酰亚胺、聚酯、纤维素纤维、木粉、木纤维的粉状、颗粒、薄片、粉状物、壳。无机填料包括但不限于三水合铝、硫酸钡、硫酸钙、碳酸钙、磷酸盐、滑石、粘土、云母、蒙脱石、二硫化钼 (MoS_2)、二硫化钨 (WS_2)、氮化硼、玻璃、铝酸盐、硅铝酸盐、氧化镁、氧化锌、硅灰石、重晶石的粉状、颗粒、薄片、粉状物、壳、纤维。

[0488] 在另一个实施方案中,本发明的树脂组合物还可包含至少一种增强材料。合适的增强材料包括当与聚合物一起引入时增加聚合物复合材料的强度或刚度的那些。增强材料可为长丝、纤维、粗纱、毡片、编织物、织物、针织材料、布料、或其它已知结构的形式。合适的增强材料包括玻璃纤维和织物、碳纤维和织物、芳族聚酰胺纤维和织物、聚烯烃纤维或织物(包括超高分子量聚乙烯织物,诸如由Honeywell以商品名Spectra[®]生产的那些)、以及聚噁唑纤维或织物(诸如由Toyobo Corporation以商品名Zylon[®]生产的那些)。包含表面整理剂、胶粘剂、或涂料的增强材料特别适用于描述的本发明,包括Ahlstrom玻璃粗纱 (R338-2400)、Johns Manville玻璃粗纱 (StarROV[®]-086)、Owens Corning粗纱 (OCV 366-AG-207、R25H-X14-2400、SE1200-207、SE1500-2400、SE2350-250)、PPG玻璃粗纱 (Hybon[®] 2002、Hybon[®] 2026)、Toho Tenax[®]碳纤维丝束 (HTR-40)、以及Zoltek碳纤维丝束 (Panex[®] 35)。此外,使用包含表面整理剂、胶粘剂、或涂料的增强材料制备的任何织物均适用于本发明。有利的是,本发明并不需要从增强材料去除表面整理剂、胶粘剂、或涂料的昂贵工艺。另外,玻璃纤维或织物可包括但不限于A-玻璃、E-玻璃或S-玻璃、S-2玻璃、C-玻璃、R-玻璃、ECR-玻璃、M-玻璃、D-玻璃和石英、以及硅石/石英。优选的玻璃纤维增强材料是具有整理剂的那些,该整理剂被配制与环氧树脂、乙烯基酯和/或聚氨酯树脂一起使用。当与这些树脂类型的组合一起配制使用时,增强剂有时被描述为“多相容性”。此类增强剂通常在其制造期间采用包含乙烯基、氨基、环氧丙氧基、或甲基丙烯酰氧基官能团(或它们的各种组合)的有机硅烷偶联剂进行处理,并且用整理剂涂覆,以保护纤维表面并有利于处理和加工(例如缠卷和织造)。整理剂通常包含化学化合物和聚合化合物(诸如成膜剂、表面活性剂和润滑剂)的混合物。特别优选的玻璃增强剂是包含一定量氨基官能化硅烷偶联剂的那些。特别优选的整理剂是包含基于环氧基团和/或基于聚氨酯的成膜剂的那些。优选的玻璃纤维增强材料的示例是基于Hybon[®] 2026、2002和2001 (PPG) 多相容性粗纱的那些;Ahlstrom R338环氧硅烷上浆的粗纱;StarRov[®] 086 (Johns Manville) 软硅烷上浆的多相容性粗纱;OCV[™]366、SE 1200和R25H (Owens Corning) 多相容性粗纱;OCV[™]SE 1500和2350

(Owens Corning) 环氧相容性粗纱;以及Jushi Group多相容性玻璃粗纱(752型、396型、312型、386型)。另外合适的聚合物纤维和织物可包括但不限于一种或多种聚酯、聚酰胺(例如,NYLON聚酰胺,购自E.I.DuPont)、芳族聚酰胺(诸如KEVLAR芳族聚酰胺,购自E.I.DuPont,或P84芳族聚酰胺,购自Lenzing Aktiengesellschaft)、聚酰亚胺(例如KAPTON聚酰亚胺,购自E.I.DuPont)、聚乙烯(例如DYNEEMA聚乙烯,得自Toyobo Co.,Ltd.)。另外合适的碳纤维可包括但不限于AS2C、AS4、AS4C、AS4D、AS7、IM6、IM7、IM9和PV42/850,得自Hexcel Corporation;TORAYCA T300、T300J、T400H、T600S、T700S、T700G、T800H、T800S、T1000G、M35J、M40J、M46J、M50J、M55J、M60J、M30S、M30G和M40,得自Toray Industries,Inc.;HTS12K/24K、G30-5003k/6K/12K、G30-500 12K、G30-700 12K、G30-7000 24K F402、G40-80024K、STS 24K、HTR 40F22 24K 1550tex,得自Toho Tenax,Inc.;无浆34-700、34-700WD、34-600、34-600WD和34-600,得自Grafil Inc.;T-300、T-650/35、T-300C和T-650/35C,得自Cytec Industries。另外合适的碳纤维可包括但不限于AKSACA(A42/D011)、AKSACA(A42/D012)、Blue Star Starafil(10253512-90)、Blue Star Starafil(10254061-130)、SGL Carbon(C30 T050 1.80)、SGL Carbon(C50 T024 1.82)、Grafil(347R1200U)、Grafil(THR 6014A)、Grafil(THR 6014K)、Hexcel Carbon(AS4C/EXP 12K)、Mitsubishi(Pyrofil TR 50S 12L AF)、Mitsubishi(Pyrofil TR 50S 12L AF)、Toho Tenax(T700SC 12000-50C)、Toray(T700SC 12000-90C)、Zoltek(Panex 35 50K,sizing 11)、Zoltek(Panex 35 50K,sizing 13)。另外合适的碳织物可包括但不限于Vectorply(C-L 1800)和Zoltek(Panex 35UD Fabric-PX35UD0500-1220)的碳织物。另外合适的玻璃布可包括但不限于如下玻璃布:由Vectorply(E-LT3500-10)供应,基于PPGHybon[®] 2026;Saertex(U14EU970-01190-T2525-125000),基于PPG Hybon[®] 2002;Chongqing Polycomp International Corp.(CPIC[®] 玻璃纤维)(EKU 1150(0)/50-600);以及Owens Corning(L1020/07A06 Xweft 200tex)。

[0489] 根据本发明的树脂组合物可进一步包含粘胶组合物,或者用于为基底材料提供改善的附着力,该基底材料采用常用于工业的某些商业硅烷上浆。如本领域中所知,玻璃纤维通常在其形成之后不久用化学溶液(例如粘胶组合物)进行处理,以在处理和复合材料制造期间增强玻璃纤维并保护绞合束的机械完整性。与烯烃易位催化剂和聚二环戊二烯复合材料相容的粘胶处理剂已描述于美国专利6,890,650和6,436,476中,这两篇专利的公开内容以引用方式并入本文。然而,这些公开内容基于不常用于工业玻璃制造的专用硅烷处理剂的使用。相比之下,本发明可为采用常用于工业的硅烷上浆的聚合物-玻璃复合材料提供改善的机械性能。

[0490] 玻璃粘胶制剂通常包含至少一种成膜剂(通常为成膜聚合物)、至少一种硅烷、以及至少一种润滑剂。没有妨碍或显著降低易位催化剂或烯烃聚合反应的有效性的粘胶制剂的任何组分均被视为与本发明兼容,并且通常可用于本文。

[0491] 与ROMP催化剂相容的成膜剂包括环氧树脂、聚酯、聚氨酯、聚烯烃和/或聚乙酸乙烯酯。也可使用没有不利地影响烯烃易位催化剂的性能的其它常见成膜剂。成膜剂通常被用作非离子含水乳液。可在给定粘胶制剂中使用多于一种成膜剂,以实现玻璃可加工性与复合材料机械性能的期望平衡。

[0492] 更具体地,成膜剂可包含:低分子量环氧树脂乳液,定义为每个环氧基团的平均分子量 (EEW) 小于500的环氧单体或低聚物;和/或高分子量环氧树脂乳液,定义为每个环氧基团的平均分子量 (EEW) 大于500的环氧单体或低聚物 (EEW)。合适的低分子量产品的示例包括由Franklin International生产的环氧树脂含水乳液,包括Franklin K8-0203 (EEW 190) 和Franklin E-102 (EEW 225-275)。低分子量环氧树脂乳液的其它示例可得自Hexion, 包括EPI-REZ™3510-W-60 (EEW 185-215) 和EPI-REZ™3515-W-60 (EEW 225-275)。低分子量环氧树脂乳液的另一些示例可得自COIM,包括Filco 309 (EEW 270) 和Filco 306 (EEW 330)。低分子量环氧树脂乳液的另一些示例可得自DSM,包括Neoxil® 965 (EEW 220-280) 和 Neoxil® 4555 (EEW 220-260)。合适的高分子量环氧树脂乳液产品的示例包括由Hexion生产的环氧树脂乳液,包括EPI-REZ™3522-W-60 (EEW615-715)。

[0493] 也可在成膜剂中使用改性环氧树脂、聚酯和聚氨酯的含水乳液。合适的改性环氧树脂产品的示例包括DSM生产的乳液,包括 Neoxil® 2626 (增塑环氧树脂,EEW为500-620)、Neoxil® 962/D (环氧酯,EEW为470-550)、Neoxil® 3613 (环氧酯,EEW为500-800)、Neoxil® 5716 (环氧-酚醛树脂,EEW为210-290)、Neoxil® 0035 (增塑环氧酯,EEW为2500)、以及 Neoxil® 729 (润滑环氧树脂,EEW为200-800)。改性环氧树脂乳液的另一些示例可得自COIM,包括Filco 339 (不饱和聚酯-环氧树脂,EEW为2000) 和Filco 362 (环氧酯,EEW为530)。合适的聚酯产品的示例包括DSM生产的乳液,包括 Neoxil® 954/D、Neoxil® 2635和 Neoxil® 4759 (不饱和双酚聚酯)。得自DSM的另外合适产品包括 Neoxil® 9166和 Neoxil® 968/60 (己二酸聚酯)。合适的产品的另一些示例包括由COIM生产的乳液,包括Filco 354/N (不饱和双酚聚酯)、Filco 350 (不饱和聚酯) 以及Filco 368 (饱和聚酯)。合适的聚氨酯产品的示例包括由Bayer Material Science生产的乳液,包括Baybond® 330和Baybond® 401。

[0494] 成膜剂也可包括聚烯烃或聚烯烃-丙烯酸共聚物、聚乙酸乙烯酯、改性的聚乙酸乙烯酯、或聚烯烃-乙酸酯共聚物。合适的聚烯烃包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、以及它们的共聚物,并且可使聚烯烃氧化、马来酸化、或以其它方式处理以有效使用成膜剂。合适的产品的示例包括由Michelman生产的乳液,包括 Michem® Emulsion 91735、Michem® Emulsion35160、Michem® Emulsion 42540、Michem® Emulsion 69230、Michem® Emulsion 34040M1、Michem® Prime 4983R和Michem® Prime 4982SC。合适的产品的示例包括由HB Fuller生产的乳液,包括PD 708H、PD 707和PD0166。另外合适的产品包括由Franklin International生产的乳液,包括 Duracet® 637。另外合适的产品包括由Celanese生产的乳液,包括 Vinamul® 8823 (增塑聚乙酸乙烯酯)、Dur-O-Set® E-200 (乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)、Dur-O-Set® TX840 (乙烯-乙酸乙烯酯共聚物) 和Resyn® 1971 (环氧树脂改性的聚乙酸乙烯酯)。

[0495] 尽管不限于此,优选的成膜剂包括低分子量和高分子量的环氧树脂、饱和和不饱和的聚酯以及聚烯烃,诸如Franklin K80-203、Franklin E-102、Hexion 3510-W-60、

Hexion 3515-W-60和Michelman 35160。

[0496] 也可将非离子润滑剂添加到粘胶组合物中。与ROMP组合物相容的合适非离子润滑剂包括聚乙二醇的酯以及环氧乙烷与环氧丙烷的嵌段共聚物。可根据需要在给定的粘胶制剂中使用多于一种非离子润滑剂,例如从而实现玻璃可加工性与复合材料机械性能的期望平衡。

[0497] 合适的润滑剂可包含平均分子量介于200与2000之间,优选介于200-600之间的聚乙二醇(PEG)单元。这些PEG单元可用一种或多种脂肪酸酯化,包括油酸酯、树脂酸酯、月桂酸酯、硬脂酸酯及其它。特别优选的润滑剂包括PEG 400二月桂酸酯、PEG 600二月桂酸酯、PEG 400二硬脂酸酯、PEG 600二硬脂酸酯、PEG 400二油酸酯和PEG 600二油酸酯。合适的产品的示例包括由BASF生产的化合物,包括**MAPEG[®] 400 DO**、**MAPEG[®] 400 DOT**、**MAPEG[®] 600 DO**、**MAPEG[®] 600 DOT**和**MAPEG[®] 600 DS**。另外合适的产品包括由Zschimmer&Schwarz生产的化合物,包括Mulsifan 200 DO、Mulsifan 400 DO、Mulsifan 600 DO、Mulsifan 200 DL、Mulsifan 400 DL、Mulsifan 600 DL、Mulsifan 200 DS、Mulsifan 400 DS和Mulsifan 600 DS。另外合适的产品包括由Cognis生产的化合物,包括**Agnique[®] PEG 300 DO**、**Agnique[®] PEG 400 DO**和**Agnique[®] PEG 600 DO**。

[0498] 合适的非离子润滑剂还包括环氧乙烷与环氧丙烷的嵌段共聚物。合适产品的示例包括由BASF生产的化合物,包括**Pluronic[®] L62**、**Pluronic[®] L101**、**Pluronic[®] P103**和**Pluronic[®] P105**。

[0499] 也可将阳离子润滑剂添加到粘胶组合物中。与ROMP相容的阳离子润滑剂包括改性的聚乙烯亚胺,诸如由Pulcra Chemicals生产的Emery 6760L。

[0500] 可将硅烷偶联剂任选地添加到粘胶组合物中,非限制性示例包括甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、氨基、或环氧官能化的硅烷连同烷基、烯基和降冰片烯基硅烷。

[0501] 任选地,粘胶组合物可包含一种或多种添加剂以改变粘胶树脂的pH。一种优选的pH改性剂是乙酸。

[0502] 粘胶组合物可任选地包含可用于玻璃粘胶组合物中的其它添加剂。此类添加剂可包括乳化剂、消泡剂、共溶剂、杀生物剂、抗氧化剂、以及被设计用于改善粘胶组合物的有效性的添加剂。粘胶组合物可通过任何方法制备,并且通过任何技术或方法施加到用于本文的基底材料诸如玻璃纤维或玻璃布上。

[0503] 在另一个实施方案中,本发明的树脂组合物还可包含至少一种粘附促进剂。本发明中使用的一类粘附促进剂公开于国际专利申请PCT/US2012/042850,其内容也以引用方式并入本文。本文所公开的可用于本发明的粘附促进剂的非限制性示例通常为包含至少两个异氰酸酯基团(诸如例如亚甲基二苯基二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯)的化合物。粘附促进剂可为二异氰酸酯、三异氰酸酯、或多异氰酸酯(即包含四个或更多个异氰酸酯基团)。粘附促进剂可为至少一种二异氰酸酯、三异氰酸酯、或多异氰酸酯的混合物。在本发明一个更具体的方面,粘附促进剂包括或不限于二异氰酸酯化合物、或二异氰酸酯化合物的混合物。

[0504] 一般来讲,可用于本发明的粘附促进剂可为具有至少两个异氰酸酯基团的任何化合物。合适的粘附促进剂包括但不限于包含至少两个异氰酸酯基团的异氰酸酯化合物,并

且其中所述化合物选自烷基、取代的烷基、含杂原子的烷基、取代的含杂原子的烷基、以及官能化烷基化合物。如上所述,合适的烷基粘附促进剂化合物通常包括烷基、环烷基、亚烷基、烯基、炔基、芳基、环烷基、烷芳基以及芳烷基化合物。取代的含杂原子的且官能化的烷基粘附促进剂化合物包括前述烷基化合物,以及上文提及的它们的变型形式。

[0505] 可用于本发明的粘附促进剂可为烷基二异氰酸酯。烷基二异氰酸酯是指通常(虽然并非必要)包含1至约24个碳原子的直链、支链、或环状饱和或不饱和烷基基团,优选包含2至约12个碳原子的二异氰酸酯,并且更优选包含6至12个碳原子的二异氰酸酯,诸如六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、八亚甲基二异氰酸酯、十亚甲基二异氰酸酯等等。环烷基二异氰酸酯包含通常具有4至16个碳原子的环状烷基基团。优选的包含6至约12个碳原子的环烷基二异氰酸酯为环己基、环辛基、环癸基等等。更优选的环烷基二异氰酸酯起源于丙酮的缩合产物,称为5-异氰酸根合-1-(异氰酸根合甲基)-1,3,3-三甲基-环己烷,通常称为异佛乐酮二异氰酸酯(IPDI)以及异氰酸根合-[(异氰酸根合环己基)甲基]环己烷(H_{12} MDI)的异构体。 H_{12} MDI来源于芳基二异氰酸酯即亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)的氢化形式。

[0506] 可用于本发明的粘附促进剂可为芳基二异氰酸酯。芳基二异氰酸酯是指包含单个芳族环或稠合在一起、直接连接、或间接连接的多个芳族环(使得不同的芳族环键合到共同的基团,诸如亚甲基或亚乙基部分)的芳族二异氰酸酯。优选的芳基二异氰酸酯包含5至24个碳原子,并且特别优选的芳基二异氰酸酯包含5至14个碳原子。示例性芳基二异氰酸酯包含一个芳族环或者两个稠合或连接的芳族环,例如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、联苯基、二苯醚、二苯酮等。优选的芳族二异氰酸酯包括:甲苯二异氰酸酯;四甲基二甲苯二异氰酸酯(TMXDI);以及亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI),可包括其三种异构体即2,2'-MDI、2,4'-MDI和4,4'-MDI的任意混合物。

[0507] 可用于本发明的粘附促进剂可为包含异氰酸酯(诸如例如二异氰酸酯)的聚合物。包含异氰酸酯的聚合物是指包含两个或更多个末端和/或侧基烷基或芳基异氰酸酯基团的聚合物。包含异氰酸酯的聚合物通常必须在树脂中具有最小溶解度,以提供改善的机械性能。优选的包含异氰酸酯的聚合物包括但不限于PM200(poly MDI)、Lupranate®(poly MDI,得自BASF)、Krasol®异氰酸酯封端的聚丁二烯预聚物,诸如例如Krasol®LBD2000(基于TDI)、Krasol®LBD3000(基于TDI)、Krasol®NN-22(基于MDI)、Krasol®NN-23(基于MDI)、Krasol®NN-25(基于MDI)等。Krasol®异氰酸酯封端的聚丁二烯预聚物购自Cray Valley。

[0508] 可用于本发明的粘附促进剂可为烷基二异氰酸酯与芳基二异氰酸酯的三聚物。在其最简单形式中,使多异氰酸酯化合物的任意组合进行三聚,以形成包含异氰酸酯官能团的异氰脲酸酯环。烷基二异氰酸酯和芳基二异氰酸酯的三聚物也可称为烷基二异氰酸酯或芳基二异氰酸酯的异氰脲酸酯。优选的烷基二异氰酸酯和芳基二异氰酸酯三聚物包括但不限于六亚甲基二异氰酸酯三聚物(HDI₃)、异佛乐酮二异氰酸酯三聚物、甲苯二异氰酸酯三聚物、四甲基二甲苯二异氰酸酯三聚物、亚甲基二苯基二异氰酸酯三聚物等。更优选的粘附促进剂为甲苯二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯(TMXDI)、以及亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI),包括其三种异构体即2,2'-MDI、2,4'-MDI和4,4'-MDI的任意混合物;液体MDI;固体MDI;六亚甲基二异氰酸酯三聚物(HDI₃);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);异佛乐酮二异氰酸

酯 (IPDI) ; 4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯) (H12MDI) ; 聚合物MDI (PM200) ; MDI预聚物 (Lupranate[®] 5080) ; 液体碳二亚胺改性的4,4'-MDI (Lupranate[®] MM103) ; 液体MDI (Lupranate[®] MI) ; 液体MDI (Mondur[®] ML) ; 以及液体MDI (Mondur[®] MLQ) 。甚至更优选的粘附促进剂为亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI) , 包括其三种异构体即2,2'-MDI、2,4'-MDI和4,4'-MDI的任意混合物; 液体MDI; 固体MDI; 六亚甲基二异氰酸酯三聚物 (HDI₃) ; 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) ; 异佛乐酮二异氰酸酯 (IPDI) ; 4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯) (H12MDI) ; 聚合物MDI (PM200) ; MDI预聚物 (Lupranate[®] 5080) ; 液体碳二亚胺改性的4,4'-MDI (Lupranate[®] MM103) ; 液体MDI (Lupranate[®] MI) ; 液体MDI (Mondur[®] ML) ; 液体MDI (Mondur[®] MLQ) 。

[0509] 改善烯烃复合材料 (例如ROMP聚合物复合材料) 的机械性能的任何浓度的粘附促进剂足以用于本发明。一般来讲, 合适量的粘附促进剂的范围为0.001phr-50phr, 特别地0.05phr-10phr, 更特别地0.1phr-10phr, 或甚至更特别地0.5phr-4.0phr。一种或多种粘附促进剂可用于本发明。

[0510] 适用于本发明的附加粘附促进剂包括式 $F_n-(A)_n-Si(Y^*)_3$ 的官能化硅烷, 其中Y*选自卤化物 (优选氯化物) 或OR; F_n为选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、烯丙基、乙烯基、烯烃、环状烯烃、或降冰片烯的官能团; A为选自亚烷基、取代的亚烷基、含杂原子的亚烷基、或取代的含杂原子的亚烷基的二价连接基团; n为0或1; 并且R选自烷基、取代的烷基、含杂原子的烷基、或取代的含杂原子的烷基, 优选低级烷基, 更优选甲基、乙基、或异丙基; 并且过氧化物选自二烷基和二芳基过氧化物。

[0511] 用于本发明的另外粘附促进剂及其使用方法包括国际专利申请PCT/US00/03002中公开的那些, 其内容以引用方式并入本文。

[0512] 制品可包括但不限于通过标准制造技术形成的那些, 包括浇铸、离心浇铸、挤拉成型法、模塑、旋转模塑、敞开式模塑、反应注模 (RIM) 、树脂传递模塑 (RTM) 、浇注、真空浸渍、表面涂布、缠绕成型法以及已知可用于制备聚合物制品和/或聚合复合材料制品的其它方法。此外, 本发明的组合物和制品不限于单一聚合物-表面界面, 但还包括具有多个聚合物-表面界面的多层和层合物。本发明还适用于通过将树脂输注到多孔材料中制造的制品。此类多孔材料包括但不限于木材、粘固剂、混凝土、开孔和网状泡沫和海绵、纸材、硬纸板、毡、天然或合成纤维的绳或编织物、以及各种烧结材料。另外, 其它制造技术包括但不限于模具浇铸 (cell casting) 、浸泡铸造、连续浇铸、包埋、灌封、封装、薄膜浇铸或溶剂浇铸、浇口铸造、模制浇铸、凝壳铸造、挤出、机械发泡、化学发泡、物理发泡、压塑模制或合模模塑、喷涂、喷射成形、真空辅助树脂传递模塑 (VARTM) 、西曼复合材料树脂注模法 (SCRIMP) 、吹塑、模内涂布、模内喷漆或注入、真空成形、增强反应注模 (RRIM) 、结构反应注模 (SRIM) 、热膨胀传递模塑 (TERM) 、树脂注入回流模制 (RICM) 、受控的大气压树脂注入法 (CAPRI) 、手糊法。对于需要使用RIM或喷射式混合集管 (包括但不限于RIM、SRIM和RRIM) 的制造技术, 可使用单一混合集管或多个混合集管以及多个材料注射料流 (例如两个树脂料流和一个催化剂料流) 来模塑制品。因为本发明允许使用任何上述制造技术的越来越快的循环时间和越来越高的模具温度, 特别是90℃以上的模具温度, 所以可能需要在高压或真空下模塑本发明的ROMP组

合物,以防止由混合产物和/或夹带气体所造成的缺陷。

[0513] 此外,本发明还允许制备任何构型、重量、尺寸、厚度、或几何形状的制品。制品的示例包括但不限于用作航空航天部件、船用部件、机动车部件、体育用品部件、电子部件、以及工业部件、医用部件、牙部件、或军用部件的任何模塑或成型制品。在一个实施方案中,制品可为在航空器或常规发电机设备上使用的涡轮部件。在一个实施方案中,涡轮部件可包括但不限于入口、吊架、吊架整流罩、吸声板、反推装置壁板(thrust reverser panel)、风扇叶片、风扇容纳箱、旁路管道、空气动力罩、或机翼部件中的一种或多种。在一个实施方案中,制品可为涡轮叶片部件或者可为涡轮叶片。在一个实施方案中,制品可为风力涡轮机的风力转子叶片、塔架、翼梁帽、或引擎舱。在一个实施方案中,制品可为机体部件。航空航天部件的示例可包括但不限于机身蒙皮、机翼、整流罩、门、检修孔盖板(access panel)、空气动力学操纵面、或加强片中的一者或多者。在一个实施方案中,制品可为机动车部件。机动车部件的示例可包括但不限于车身面板、挡泥板、导流板、车箱、防护板、发动机盖、纵向导轨、立柱、或门中的一者或多者。工业部件的示例可包括但不限于用于油和气体的上升管台架、冲击保护性结构;应用于腐蚀环境(例如,氯碱、腐蚀性、酸性、盐水等)的桥、管道、压力容器、电杆、线圈、容器、储罐、衬垫、密封容器、制品,扶正器(例如油田扶正器),电解槽覆盖件,用于混凝土建筑和道路的加固结构、或散热器中的一者或多者。电子部件的示例可包括但不限于一种或多种缠绕制品,诸如线圈或电动马达、或绝缘装置。在一个实施方案中,制品可为磁共振成像系统的涡流屏蔽部件或任何电磁辐射的屏蔽部件。在一个实施方案中,制品可为军用部件,包括但不限于人员或车辆的防刺装甲、或用于防护人员或设备的防弹结构。在一个实施方案中,制品可为体育用品部件,包括但不限于箭杆、网球拍框架、曲棍球球棍、复合弓臂、或高尔夫球杆。在一个实施方案中,制品可为用于海上应用的物体,其中所述物体至少部分被涂覆有本发明的ROMP组合物,其中所述物体包括但不限于管道、流水线、管道配件、软管、软管配件、储罐、容器、辊筒、歧管、冒口、安装接头、设计为采油树的构造(油田采油树、水下采油树)、跳线器、排气套管、设计为管线终端(PLET)的构造、设计为管线终端管汇(PLEM)的构造、机械部件、用于水下应用的设备和车辆、设计为水下浮标砖入口(dog houses)的构造、以及其它水下结构和设备。海上应用的其它非限制性示例包括绝缘材料(例如隔热系统)和安装接头涂层材料。

[0514] 在一个优选的实施方案中,本文所公开的易位反应在干燥惰性气氛下进行。此类气氛可使用包括诸如氮气和氩气在内的任何惰性气体形成。就促进催化剂活性而言,惰性气氛的使用是最佳的,并且在惰性气氛下进行的反应通常采用相对低的催化剂负荷进行。本文所公开的反应也可在含氧气和/或含水的气氛下进行,并且在一个实施方案中,反应在环境条件下进行。然而,相比于在惰性气氛下进行的反应,反应中存在氧气或水可能就需要使用较高的催化剂负荷。在反应物的蒸气压允许的情况下,本文所公开的反应也可在减压下进行。

[0515] 本文所公开的反应可在溶剂中进行,并且可采用针对交叉易位呈惰性的任何溶剂。一般来讲,可用于易位反应的溶剂包括有机、质子、或水性溶剂,诸如芳香烃、氯化烃、醚、脂族烃、醇、水、或它们的混合物。溶剂的示例包括苯、甲苯、对二甲苯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、二氯苯、氯苯、四氢呋喃、二乙醚、戊烷、甲醇、乙醇、水、或它们的混合物。在一个优选的实施方案中,本文所公开的反应在不含溶剂即不使用溶剂的情况下进行。

[0516] 应当理解,根据本文公开的方法的易位反应所进行的温度可按需在较宽的温度范围内调节。在高活性易位催化剂的情况下,烯烃易位可在低至-78℃的温度下发生。在渐增潜在性催化剂情况下,可能直至-40℃、-10℃、0℃、10℃、20℃、25℃、35℃、50℃、70℃、100℃、或150℃的温度才能观察到烯烃易位。在一个实施方案中,反应在至少约35℃的温度下进行,并且在另一个实施方案中,反应在至少约50℃的温度下进行。在某些实施方案中,可在接近室温的温度(例如约10℃-45℃,或优选15℃-40℃,或更优选20℃-35℃)下,用树脂和催化剂填充模具或预成型件,然后在一定时段内加热至较高温度(例如约50℃-200℃,或优选70℃-150℃,或更优选90℃-120℃),以使得聚合能够更快完成。在某些实施方案中,可使模具或预成型件预热至显著高于室温(例如约50℃-250℃、或约50℃-200℃、或约50℃-150℃、或约40℃-80℃、或约40℃-60℃、或约60℃-80℃、或约50℃-100℃、或约100℃-150℃、或约150℃-200℃)的温度,然后用树脂和催化剂快速填充,以允许快速的循环时间。

[0517] 实验

[0518] 一般信息-材料和方法

[0519] 在以下实施例中,已经进行了努力以确保关于所用数字(例如,量、温度等)的精确性,但一些实验误差和偏差应当进行估计。实施例不视为限制本文所述的本发明。

[0520] 涉及金属配合物的所有反应使用标准Schlenk技术在氩气或氮气气氛下于烘干玻璃器具中进行。化学品和溶剂可购自Sigma-Aldrich、Strem、Alfa Aesar、Nexeo、Brenntag、AG Layne和TCI。除非另外指明,商购试剂按原样使用。硅胶购自Fisher (0.040μm-0.063μm, EMD Millipore)。

[0521] 催化剂起始物C627 ($\text{RuCl}_2(\text{sIMes})(\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OPr}^i)$) [CAS 301224-40-8]、反式-748 (反式- $\text{RuCl}_2(\text{sIMes})(\text{苯基亚苄基})(\text{吡啶})$) [CAS 103126-76-6]、反式-C848 (反式- $\text{RuCl}_2(\text{sIMes})(\text{CHPh})(\text{PPh}_3)$) [CAS 246047-72-3]、反式-727 (反式- $\text{RuCl}_2(\text{sIMes})(\text{CHPh})(\text{吡啶})_2$) [CAS 357186-58-4]、反式-C719v (反式- $\text{RuCl}_2(\text{sIMes})(\text{t-丁基亚乙烯基})(\text{吡啶})_2$) [CAS 496869-36-4]、反式-C771 (反式- $\text{RuCl}_2(\text{sIMes})(\text{CHPh})(\text{P}(\text{n-Bu})_3)$) [CAS 388095-35-0]、反式-C835 (反式- $\text{RuCl}_2(\text{sIMes})(\text{苯基亚苄基})(\text{PPh}(\text{Et})_2)$) [CAS 1403376-05-5]、反式-C827 ($\text{RuCl}_2(\text{sIMes})(\text{3-甲基-2-亚丁烯基})(\text{PCy}_3)$) [CAS 253688-91-4]和反式-C705 ($\text{RuCl}_2(\text{sIMes})(\text{3-甲基-2-亚丁烯基})(\text{吡啶})_2$) [CAS 507274-22-8]使用已知的方法制备。

[0522] **Ultrane®** 99二环戊二烯(DCPD)可购自Cymetech Corporation。包含20%-25%三环戊二烯(和少量高级环戊二烯同系物)(DCPD-HT)的改性DCPD基树脂通过对**Ultrane®** 99DCPD热处理进行制备,大体描述于美国专利4,899,005中。

[0523] ^1H 和 ^{13}C NMR光谱在Varian 400MHz光谱仪上进行记录。通过将残余溶剂峰用作内标(CDCl_3 - (δ7.24ppm); CD_2Cl_2 - (δ5.32ppm)),化学位移报告为与 Me_4Si 的低场距离,以ppm表示。 ^{31}P NMR在同轴NMR管中将三苯基磷的 C_6D_6 溶液用作标准(δ-6.0ppm)。使用Vnmr J 4.0软件分析和处理光谱。

[0524] 实施例中使用以下缩写:

[0525]	$\text{DCM}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	二氯甲烷
[0526]	N_2	氮气
[0527]	CDCl_3	氘代氯仿
[0528]	SiO_2	硅胶

[0529] mL

毫升

[0530] °C

摄氏度

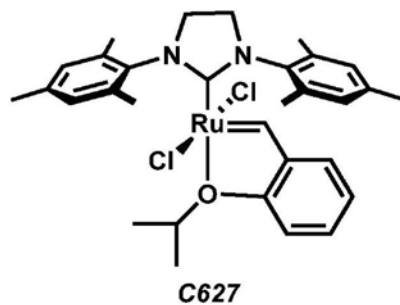
[0531] EtOAc

乙酸乙酯

[0532] CD₂Cl₂

氘代二氯甲烷

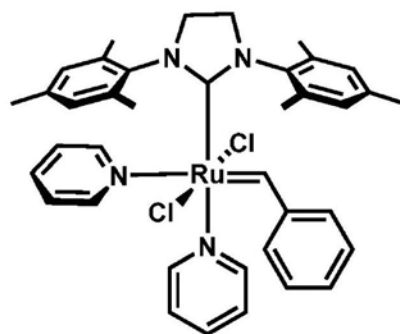
[0533]



C627

[0534] h

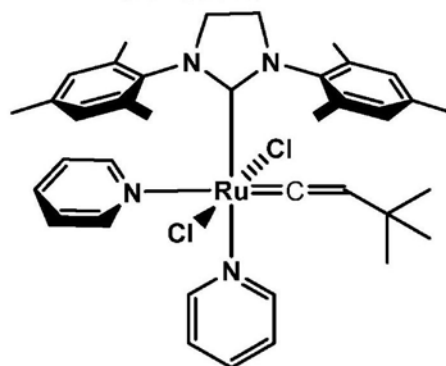
小时



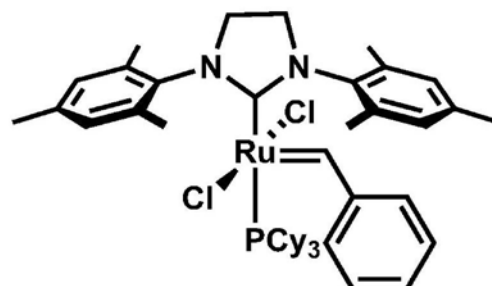
反式-C727

[0535]

反式C727



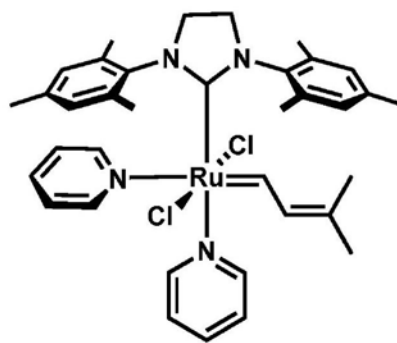
反式-C719v

[0536] C₆D₆反式-C719v
氘代苯

[0537]

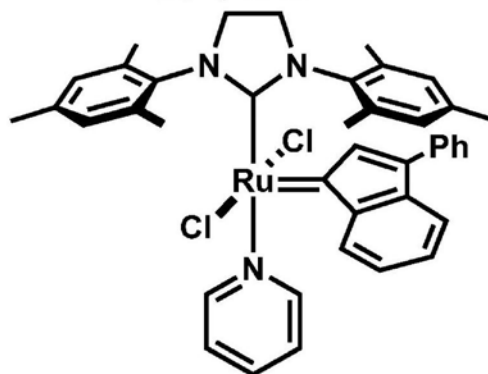
反式-C848

反式-C848



反式-C705

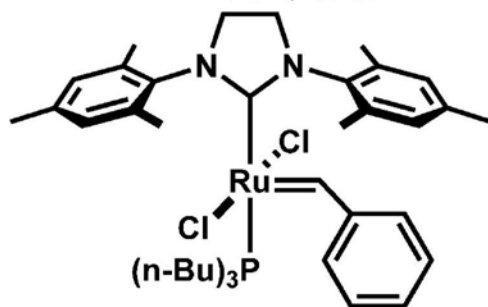
反式-C705



[0538]

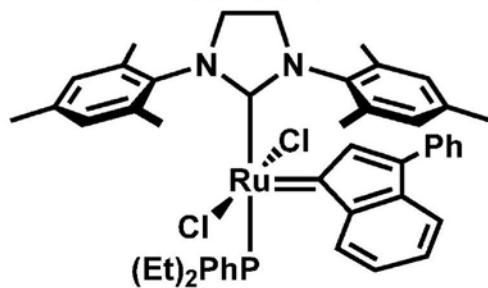
反式-C748

反式-C748



反式-C771

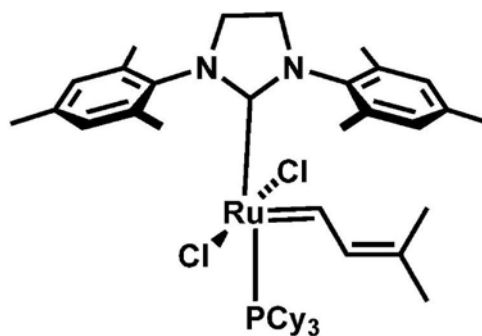
反式-C771



反式-C835

反式-C835

[0539]



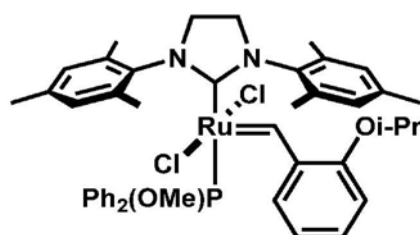
反式-C827

反式-C827

[0540] 实施例

[0541] 实施例1

[0542]

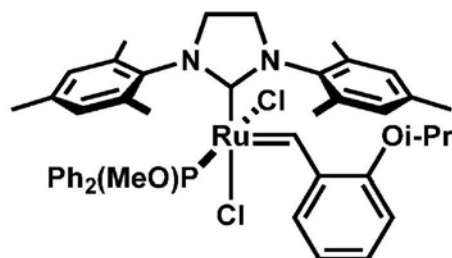


反式-C843

[0543] 反式-RuCl₂(sIMes)(CHC₆H₄Oi-Pr)(Ph₂P(OMe)), 反式-C843: 在氮气下, 在甲基二苯基次亚膦酸酯(0.379g, 1.75mmol)已添加到其中的具有磁力搅拌棒的1-颈圆底烧瓶中, 将C627(1.0g, 1.59mmol)溶解于脱气的DCM(25mL)中。烧瓶顶端装有气体适配器。经由N₂/真空循环3次对混合物进行脱气。在室温下搅拌1h之后, 在高真空下去除溶剂。将脱气的甲醇(75mL)添加到残余物中。用玻璃料漏斗经真空过滤收集紫色固体。将固体进一步在高真空下干燥16h。收率: 0.7g (69%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ19.60 (s, Ru=CH, 1H), 7.95 (dd, J=8Hz, J=2Hz, 1H), 7.22-6.80 (b, 13H), 6.66 (b, 1H), 6.44 (d, J=8Hz, 1H), 6.25 (t, J=8Hz, 1H), 6.02 (b, 1H), 4.42 (七重峰, J=6Hz, OCHMe2, 1H), 4.13-3.78 (b, NCH₂CH₂N, 4H), 3.11 (d, J=7Hz, OCH₃, 3H), 2.72 (b, 3H), 2.58 (b, 3H), 2.52 (b, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.03 (b, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.49 (b, 3H), 1.29 (b, 3H)。³¹P NMR (162MHz, CDCl₃): δ135.7 (s)。

[0544] 实施例2

[0545]

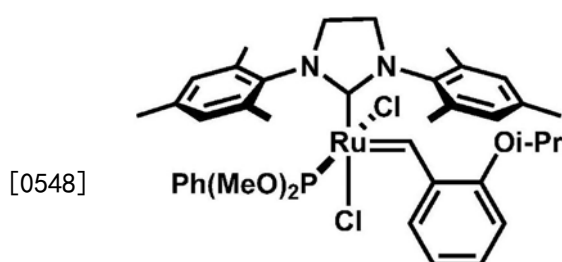


顺式-C843

[0546] 顺式-RuCl₂(sIMes)(CHC₆H₄Oi-Pr)(Ph₂P(OMe)), 顺式-C843: 在氮气下, 在甲基二苯基次亚膦酸酯(50g, 231mmol)注入其中的1-颈圆底烧瓶中, 将C627(35.0g, 56mmol)溶解于脱气的CH₂Cl₂(200mL)中。将烧瓶连接至Friedrich冷凝器, 该冷凝器继而附接至真空/氮

气管线。通过真空/氮气对混合物脱气3次。用油浴对烧瓶进行加热。将油浴温度在50℃下保持40h,然后冷却至室温。在高真空中去除溶剂。将残余物溶解于最小量的 CH_2Cl_2 中,并且装载在 SiO_2 凝胶柱(4×3英寸,D×H)的顶部并用 CH_2Cl_2 洗脱。将保持于柱上的红色条带用甲醇冲洗下来。通过旋转蒸发仪去除溶剂,并且获得绿色固体。通过从 CH_2Cl_2 /己烷重结晶进一步纯化固体。收率:15g (32%)。 ^1H NMR (400MHz, C_6D_6 , ppm): δ 16.45 (d, $J=24\text{Hz}$, Ru=CH, 1H), 10.11 (dd, $J=8\text{Hz}$, $J=2\text{Hz}$, 1H), 7.55 (t, $J=9\text{Hz}$, 2H), 7.20 (ddd, $J=9\text{Hz}$, $J=7\text{Hz}$, $J=2\text{Hz}$, 1H), 7.00 (m, 3H), 6.87 (dt, $J=2\text{Hz}$, $J=8\text{Hz}$, 2H), 6.79 (t, $J=8\text{Hz}$, 1H), 6.75-6.65 (m, 3H), 6.61 (d, $J=10\text{Hz}$), 6.20 (m, 2H), 4.11 (七重峰, $J=6\text{Hz}$, -OCHMe₂, 1H), 3.50-3.06 (m, 4H), 3.38 (d, $J=10\text{Hz}$, -OCH₃, 3H), 2.92 (s, 3H), 2.51 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.91 (s, 3H), 1.25 (d, $J=6\text{Hz}$, 3H, OCH(CH₃)(CH₃), 3H), 0.97 (d, $J=6\text{Hz}$, 3H, OCH(CH₃)(CH₃), 3H)。 ^{31}P NMR (162MHz, C_6D_6 , ppm): δ 140.9 (b)。

[0547] 实施例3

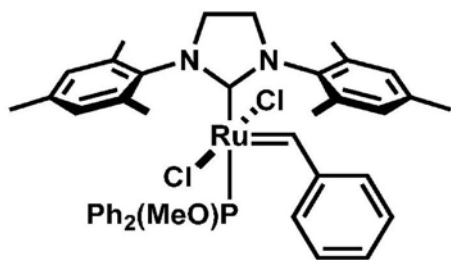


顺式-C797

[0549] 顺式-RuCl₂(sIMes)(CHC₆H₄Oi-Pr)(PhP(OMe)₂), 顺式-C797: 在磁力搅拌棒和氮气下, 向圆底烧瓶中装入C627(15.0g)、脱气的 CH_2Cl_2 (100mL), 然后添加亚膦酸酯PhP(OMe)₂(4.1g)。将溶液搅拌3.7h, 并且添加第二部分的亚膦酸酯PhP(OMe)₂(2.05g)。将溶液继续搅拌2小时以上, 并且通过旋转蒸发仪浓缩溶液。用 CH_2Cl_2 预润湿硅胶塞柱(4×2.5英寸,D×H)。用低真空抽吸以助于洗脱。将粗制物装载在柱的顶部。第一洗脱液为 CH_2Cl_2 , 并且收集绿色级分即C627, 如由NMR所证实。绿色级分之后为黄色级分, 其似乎为亚膦酸酯的氧化衍生物。然后将洗脱液换成 CH_2Cl_2 /EtOAc的梯度混合物。收集包含产物的褐色条带。通过旋转蒸发仪去除溶剂, 并且从 CH_2Cl_2 /庚烷重结晶残余物。获得黑色结晶固体(3.1g)。 ^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2 , ppm): δ 15.83 (d, $J=24\text{Hz}$, 1H, Ru=CH), 9.16 (dd, $J=8\text{Hz}$, $J=2\text{Hz}$, 1H), 7.51 (m, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.15 (m, 2H), 7.02-6.88 (m, 5H), 6.66 (s, 1H), 6.61 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 6.14 (s, 1H), 4.49 (七重峰, $J=6\text{Hz}$, 1H, CHMe₂), 4.02-3.62 (m, 4H, CH₂CH₂), 3.33 (d, $J=11\text{Hz}$, 3H, OCH₃), 3.05 (d, $J=12\text{Hz}$, OCH₃), 2.67 (s, 3H, 甲磺酰基甲基), 2.62 (s, 3H, 甲磺酰基甲基), 2.46 (s, 3H, 甲磺酰基甲基), 2.33 (s, 3H, 甲磺酰基甲基), 2.22 (s, 3H, 甲磺酰基甲基), 1.95 (s, 3H, 甲磺酰基甲基), 1.46 (d, $J=6\text{Hz}$, 3H, CH(CH₃)₂), 1.19 (d, $J=6\text{Hz}$, 3H, CH(CH₃)₂)。 ^{31}P NMR (161.8MHz, CD_2Cl_2 , ppm): δ 163.84 (b)。

[0550] 实施例4

[0551]

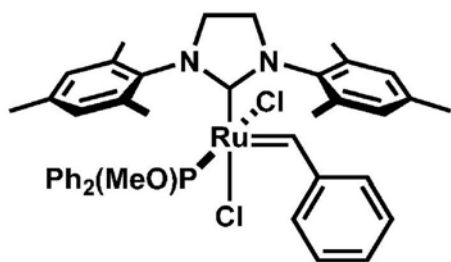


反式-C785

[0552] 反式-RuCl₂(sIMes)(CHPh)(Ph₂P(OMe)), 反式-C785: 在圆底烧瓶中采用磁力搅拌棒和氮气下, 将反式-C727 (4.35g, 6.0mmol) 溶解于脱气的CH₂Cl₂ (50mL) 中。烧瓶顶端装有气体适配器。在氮气流下, 将甲基二苯基次亚膦酸酯 (2.6g, 12mmol) 注入烧瓶中。绿色溶液立即变为褐色, 将其在室温下继续搅拌1h。在高真空中去除光照, 得到黑油和褐色晶体材料的混合物。通过液氮冷却烧瓶, 并且用刮刀将所得的固体破碎成小块。添加己烷 (50mL), 并且通过旋转蒸发仪使溶剂减少。用玻璃料漏斗经真空过滤收集粉色固体, 并且用己烷洗涤两次 (2×25mL)。将固体在高真空中干燥16h。收率: 2.91g (62%)。¹H NMR (400MHz, C₆D₆, ppm): δ 19.33 (s, 1H, Ru=CH), 7.86 (d, J=8Hz, 2H), 7.33 (m, 4H), 7.13 (t, J=8Hz, 1H), 7.10-6.88 (m, 6H), 6.83 (s, 2H), 6.80 (m, 2H), 6.32 (s, 2H), 3.46-3.38 (m, 2H), 3.34-3.25 (m, 2H), 3.29 (d, J=12Hz, 3H), 2.79 (s, 6H), 2.39 (s, 6H), 2.17 (s, 3H), 1.90 (s, 3H)。³¹P NMR (162MHz, C₆D₆, ppm): δ132.5 (s)。

[0553] 实施例5

[0554]

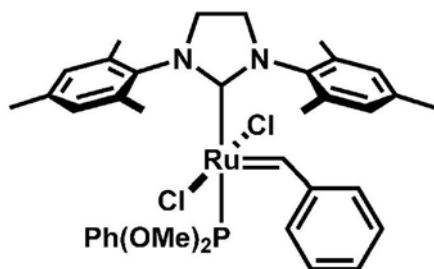


顺式-C785

[0555] 顺式-RuCl₂(sIMes)(CHPh)(Ph₂P(OMe)), 顺式-C785: 在1-颈圆底烧瓶中采用磁力搅拌棒和氮气下, 将反式-C848 (10.0g, 11.8mmol) 溶解于1,2-二氯乙烷 (50mL) 中。经由注射器添加甲基二苯基次亚膦酸酯 (5.1g, 23.6mmol)。将气体适配器连接至烧瓶, 然后通过N₂/真空循环3次对烧瓶进行脱气。将烧瓶连接至氮气管线并在油浴中加热至70℃。继续加热16h。去除油浴并使烧瓶冷却至室温。在旋转蒸发仪中去除溶剂。向残余物中添加CH₂Cl₂和己烷 (各100mL)。采用旋转蒸发仪使溶剂减少至一半, 并且析出固体。在玻璃料漏斗中经真空过滤收集固体。从CH₂Cl₂/甲醇重结晶固体, 并且高真空中干燥16h, 得到蓝灰色固体 (7.0g)。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ15.41 (d, J=25Hz, 1H, Ru=CH), 7.45-6.95 (m, 17H), 6.65 (s, 1H), 6.10 (s, 1H), 4.04-3.90 (m, 3H), 3.74-3.66 (m, 1H), 3.59 (d, J=10Hz, 3H, P(OCH₃)), 2.77 (s, 3H, ArCH₃), 2.69 (s, 3H, ArCH₃), 2.39 (s, 3H, ArCH₃), 2.37 (s, 3H, ArCH₃), 2.11 (s, 3H, ArCH₃), 1.95 (s, 3H, ArCH₃)。³¹P NMR (161.8MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ132.32, 132.30。

[0556] 实施例6

[0557]

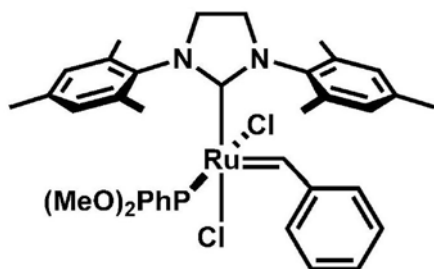


反式-C739

[0558] 反式-RuCl₂(sIMes)(亚苕基)(PhP(OMe)₂), 反式-C139: 在N₂下, 将反式-C727 (14.54g, 20mmol) 置于脱气CH₂Cl₂ (100mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。添加亚膦酸酯PhP(OMe)₂ (3.74g, 22mmol)。将反应容器抽空并再填充N₂ (3×)。在环境温度下 (20℃-25℃), 将反应在N₂下搅拌15min。在高真空中去除溶剂, 得到粗制固体。将粗制固体溶解于CH₂Cl₂中并使其通过硅胶塞 (4"×3", D×H)。用CH₂Cl₂洗脱出第一级分, 并且用EtOAc洗脱出第二级分。通过旋转蒸发仪将第一级分浓缩至浆液, 将该浆液过滤并用庚烷洗涤, 给出黄棕色固体 (4.9g)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ18.81 (s, 1H), 7.65-7.63 (m, 2H), 7.37-7.41 (m, 1H), 7.21-7.17 (m, 1H), 7.01-6.96 (m, 6H), 6.85 (s, 2H), 6.35 (s, 2H), 4.07-4.05 (m, 2H), 3.94-3.92 (m, 2H), 3.13 (d, J=12Hz, 6H, P(OCH₃)₂), 2.59 (s, 6H), 2.25 (s, 3H), 2.18 (s, 6H), 1.99 (s, 3H)。³¹P NMR (161.8MHz, C₆D₆, ppm): δ157.04 (s)。

[0559] 实施例7

[0560]

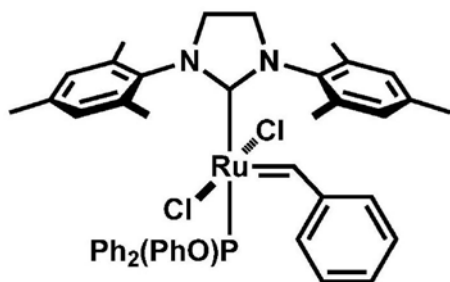


反式-C739

[0561] 顺式-RuCl₂(sIMes)(亚苕基)(PhP(OMe)₂), 顺式-C739: (参见前文反式-RuCl₂(sIMes)(亚苕基)(PhP(OMe)₂), 反式-C739) 通过旋转蒸发将第二级分浓缩至浆液, 并且过滤并用庚烷洗涤, 得到紫色固体 (2.2g)。将粗制固体溶解于脱气的CH₂Cl₂ (10mL) 中, 然后用脱气的庚烷 (100mL) 进行沉淀。形成紫色结晶物质并过滤, 并且用庚烷洗涤并在高真空中干燥。收率: 1.9g。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ15.24 (d, J=22.7Hz, 1H), 7.81-7.79 (m, 2H), 7.48-7.44 (m, 1H), 7.22-7.18 (m, 2H), 7.17-7.13 (m, 1H), 7.05-7.01 (m, 2H), 6.98-6.96 (m, 2H), 6.94-6.89 (m, 2H), 6.86 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 4.00-3.94 (m, 1H), 3.92-3.85 (m, 2H), 3.73-3.69 (m, 1H), 3.33 (d, J=11Hz, 3H), 3.08 (d, J=11Hz, 3H), 2.68 (s, 3H), 2.62 (s, 3H), 2.55 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.05 (s, 3H)。³¹P NMR (161.8MHz, C₆D₆, ppm): δ158.40 (s)。

[0562] 实施例8

[0563]

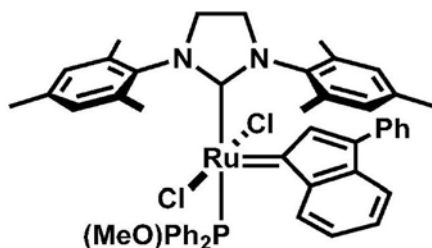


反式-C847

[0564] 反式-RuCl₂(sIMes)(亚苄基)(Ph₂P(OPh)), 反式-C847: 在氮气下, 将反式-C727 (7.27g, 10mmol) 置于脱气CH₂Cl₂ (50mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。经由注射器添加次亚膦酸酯Ph₂P(OPh) (3.06g, 11mmol)。将反应容器抽空并再填充N₂ (3×)。在环境温度下 (20℃-25℃), 将反应在N₂下搅拌15min。在高真空下去除溶剂。添加脱气甲苯 (50mL), 并且将反应容器抽真空并反填充N₂ (3×)。在高真空下去除溶剂。将粗料溶解于CH₂Cl₂中并使其通过硅胶塞 (3"×1", D×H)。将硅胶塞用CH₂Cl₂洗涤并浓缩有机物, 并且添加庚烷 (50mL) 以形成黑油和上清液。使上清液静置, 此时固体析出。过滤固体并用庚烷洗涤, 得到褐色固体 (0.7g)。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ18.80 (s, 1H), 7.71 (m, 2H), 7.44 (m, 1H), 7.27 (m, 2H), 7.13-7.02 (m, 10H), 6.92 (s, 2H), 6.85 (m, 2H), 6.78 (m, 1H), 6.44 (m, 2H), 6.38 (s, 2H), 4.10-4.03 (m, 2H), 3.96-3.90 (m, 2H), 2.58 (s, 6H), 2.37 (s, 3H), 2.22 (s, 6H), 2.00 (s, 3H)。³¹P NMR (161.8MHz, C₆D₆, ppm): δ134.58 (s)。

[0565] 实施例9

[0566]

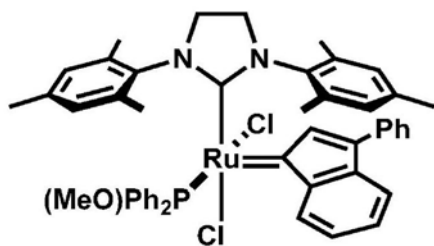


反式-C885

[0567] 反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(Ph₂P(OMe)), 反式-C885: 在氮气下, 将反式-C748·2Py (9.06g, 10mmol) 置于庚烷 (150mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。经由注射器添加次亚膦酸酯Ph₂P(OMe)。在搅拌1h后, 悬浮液逐渐变为红色。用玻璃料漏斗经真空过滤收集紫色固体。然后在高真空下干燥固体2h。收率: 8.6g。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ8.09 (d, J=7Hz, 1H), 7.60 (m, 2H), 7.54 (m, 1H), 7.41 (m, 2H), 7.32-6.98 (m, 14H), 6.61 (s, 1H), 6.44 (b, 1H), 6.08 (b, 1H), 4.16-3.80 (m, 4H), 3.23 (d, J=12Hz, 3H), 2.72 (s, 6H), 2.43 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.83 (s, 3H)。³¹P NMR (161.8MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ122.1 (s)。

[0568] 实施例10

[0569]



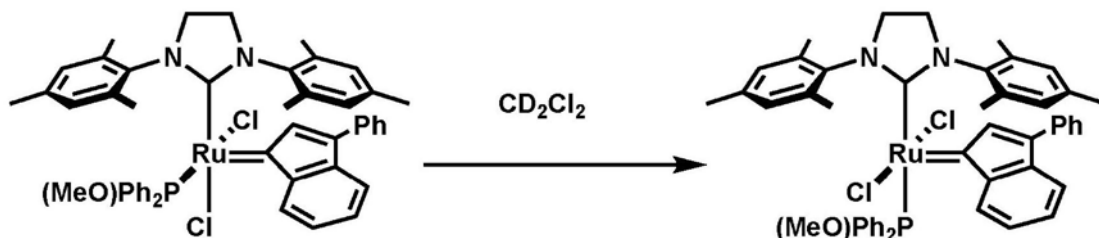
顺式-C885

[0570] 顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苧基)(Ph₂P(OMe)), 顺式-C885: 在氮气下, 将反式-C748 • 2Py (27.18g, 30mmol) 置于脱气庚烷 (500mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。经由注射器添加次亚膦酸酯Ph₂P(OMe) (6.8g, 31.5mmol)。将反应容器抽空并再填充N₂ (3×)。在环境温度下 (20°C - 25°C), 将混合物在N₂下搅拌1小时。因为存在一些未溶解的原料, 添加脱气CH₂Cl₂ (250mL) 并且使所有固体溶解。使溶液通过硅胶塞 (2.5" × 1.5", D × H), 并且将CH₂Cl₂用作洗脱液, 以去除第一红色条带物质, 即反式-C885。然后, 将EtOAc用作洗脱液, 以去除第二条带, 将其浓缩和过滤, 提供褐色催化剂顺式-C885 (8.49g)。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ 8.78 (dd, J = 8Hz, J = 1Hz, 1H), 7.52-7.24 (m, 8H), 7.13-6.89 (m, 9H), 6.75 (m, 2H), 6.43 (s, 1H), 6.40 (s, 1H), 6.24 (s, 1H), 6.11 (s, 1H), 3.98-3.63 (m, 4H), 3.66 (d, J = 10Hz, 3H), 2.79 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.66 (s, 3H)。³¹P NMR (161.8MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ 133.3 (s)

[0571] 实施例11

[0572] 顺式-C885异构化为反式-C885

[0573]



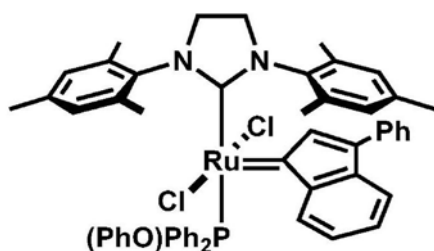
顺式-C885

反式-C885

[0574] 在NMR管中, 将顺式-C885 (50mg) 溶解于0.5mL CD₂Cl₂中。通过NMR监控异构化 (图1, 其中C885B为顺式-C885并且C885A为反式-C885)。

[0575] 实施例12

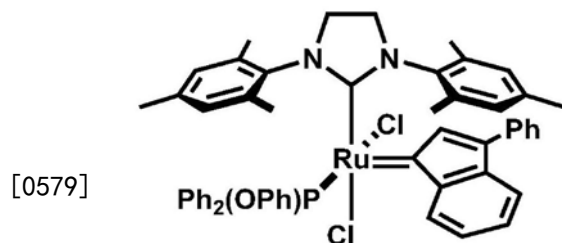
[0576]



反式-C947

[0577] 反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苧基)(Ph₂P(OPh)),反式-C947:在氮气下,将反式-C748•2Py(90.6g,100mmol)置于脱气甲苯(1L)添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。经由注射器添加次亚膦酸酯Ph₂P(OPh)(30.58g,110mmol)。将反应容器抽空并再填充N₂(3×)。在环境温度下(20℃-25℃),将反应在N₂下搅拌1小时。在高真空下去除溶剂。添加脱气CH₂Cl₂(1L),并且将反应容器抽空并再填充N₂(3×)。在高真空下去除溶剂,并且使固体在烧瓶中静置2天。添加脱气甲醇,并且将沉淀过滤并用甲醇洗涤。将粗制固体在高真空下干燥。将粗制固体溶解于CH₂Cl₂中并使其过滤通过硅胶塞(3"×1",D×H)。用CH₂Cl₂(500mL)对塞进行洗涤。将合并的有机洗脱液浓缩至一半体积,并且添加脱气庚烷(500mL)。然后,使溶液在高真空下进一步减少,得到浆液,将该浆液过滤并用庚烷洗涤。将固体在高真空下干燥,得到反式-C947(67g)。¹H NMR(400MHz,CDCl₃,ppm):δ8.18(d,J=7.4Hz,1H),7.58-7.56(m,2H),7.51-7.47(m,1H),7.37-7.33(m,2H),7.24-7.15(m,7H),7.03-6.94(m,8H),6.78-6.74(m,2H),6.71(s,1H),6.66-6.62(m,1H),6.55-6.53(m,2H),6.43(s,1H),6.07(s,1H),4.07-4.13(m,2H),3.82-3.95(m,2H),2.70(s,3H),2.66(s,3H),2.40(s,3H),2.25(s,3H),2.01(s,3H),1.80(s,3H)。³¹P NMR(161.8MHz,C₆D₆,ppm):δ126.58(s)。

[0578] 实施例13

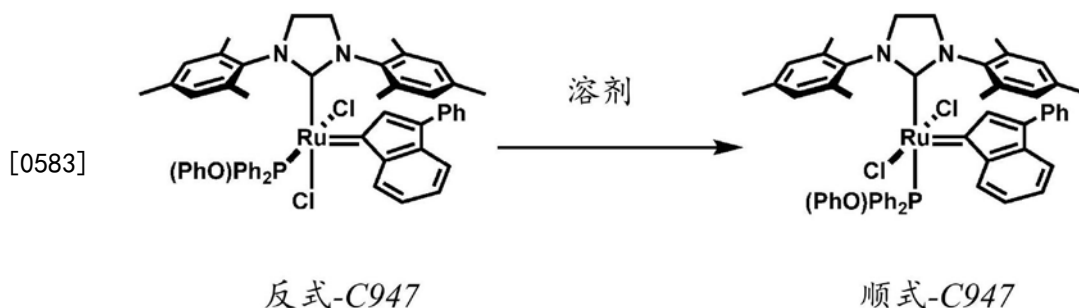


顺式-C947

[0580] 顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苧基)(Ph₂P(OPh)),顺式-C947:(参见前文反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苧基)(Ph₂P(OPh)),反式-C947)。然后,用乙酸乙酯洗涤得自反式-C947合成的硅胶塞,产生第二条带,即顺式产物。将洗脱液在高真空下浓缩,得到褐色晶体。过滤浆液并浓缩滤液,得到呈褐色晶体的顺式产物。将晶体用EtOAc洗涤并在高真空下保持16小时。收率:15.0g。¹H NMR(400MHz,CDCl₃,ppm):δ9.11(d,J=0.8Hz,1H),7.59-7.55(m,2H),7.49-7.45(m,1H),7.36-7.27(m,5H),7.22-7.18(m,2H),7.12-7.04(m,3H),7.03-6.99(m,3H),6.88-6.86(m,1H),6.82(s,1H),6.67-6.64(m,4H),6.37-6.35(m,2H),6.26(m,2H),6.23(s,1H),6.07(s,1H),3.96-3.93(m,1H),3.74-3.64(m,3H),2.77(s,3H),2.66(s,3H),2.29(s,3H),2.12(s,3H),2.00(s,3H),1.58(s,3H)。³¹P NMR(161.8MHz,C₆D₆,ppm):δ137.68(s)。

[0581] 实施例

[0582] 溶液中C947顺式-反式异构化



[0584] 溶液制备：将适当量的蒽（约5mg）溶解于1mL的 CD_2Cl_2 或1mL的 C_6D_6 中。在蒽完全溶解之后，将溶液转移到包含适当量的催化剂（约20mg）的小瓶中。利用超声处理帮助催化剂增溶。使催化剂/蒽溶液通过配衡的0.2 μm PTFE膜过滤器（PALL Acrodisc CR 25mm）。保留膜过滤器并在高真空下干燥，以测定不溶物的质量。大气环境下，将过滤后的溶液置于NMR管中（对于 C_6D_6 为0.9mL，对于 CD_2Cl_2 为0.8mL），加盖并使其在环境温度下静置。从这些样品采集 ^1H NMR光谱。

[0585] ^1H NMR光谱分析：使用在400MHz下工作的Varian光谱仪采集 ^1H NMR光谱。在环境温度下采集光谱，并且以 δ （百万分之一）报告，参照氘代溶剂的残留 ^1H 信号：二氯甲烷5.32和苯7.16。 ^1H 脉冲为5.95 μs ，采集时间为2.55s，并且松弛延时为1.0s。对于各个 ^1H 光谱，采集16个瞬变值。在傅里叶变换（32K实+虚点）之前，使 ^1H NMRfid数据经受1Hz指数级变迹法。通过对来自3-苯基亚茛基的位置2的信号积分测定具有顺式-氯化物或反式-氯化物的钌催化剂的相对量。相比于来自内标蒽的位置9,10 (2H) 的信号积分，通过3-苯基亚茛基的位置2的顺式-氯化物和反式-氯化物积分总和来测定无水钌催化剂溶液。

[0586] 结果

[0587] 溶解度：使蒽完全溶解于 CD_2Cl_2 和 C_6D_6 中。反式-C947和顺式-C947几乎完全溶解于 CD_2Cl_2 中，同时顺式-C947比反式-C947在 C_6D_6 中的溶解性差（表1）。从PTFE膜过滤器完全去除残余溶剂是不可能的，并且表1中所测残余质量的一部分是该残余溶剂的蒸发结果。

[0588] 表1

[0589]	催化剂/溶剂	催化剂质量 (mg)	蒽质量 (mg)	PTFE 过滤器上测量的质量 (mg)
	反式-C947/ CD_2Cl_2	20.2	5.3	1.7
	反式-C947/ C_6D_6	20.6	4.6	3.1
	顺式-C947/ CD_2Cl_2	20.4	4.8	0.8
	顺式-C947/ C_6D_6	19.8	5.4	11.4

[0590] C_6D_6 中的反式-C947：来自3-苯基亚茛基的位置2的信号在 δ 8.79 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H) 处为双峰。将该信号积分并与 δ 8.15 (s, 2H) 处的蒽信号进行比较。在实验过程中，随时间推移并未检测到顺式-C947的新双峰指示（图2）。

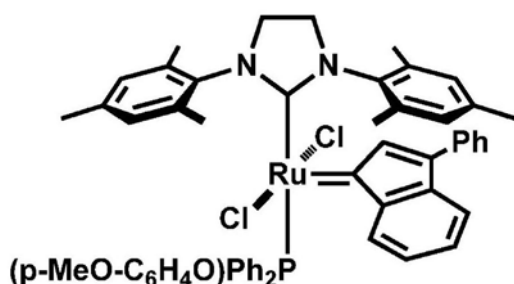
[0591] C_6D_6 中的顺式-C947：来自3-苯基亚茛基的位置2的信号在 δ 9.94 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 1H) 处为双峰。将该信号积分并与 δ 8.15 (s, 2H) 处的蒽信号进行比较。在实验过程中，随时间推移反式-C947的新双峰指示出现在 δ 8.79 (d, $J=7.4\text{Hz}$, 1H) 处（图2）。

[0592] CD_2Cl_2 中的反式-C947：来自3-苯基亚茛基的位置2的信号在 δ 8.18 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H) 处为双峰。将该信号积分并与 δ 8.45 (s, 2H) 处的蒽信号比较。在实验过程中，随时间推移顺式-C947的新双峰指示缓慢出现在 δ 9.00 (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H) 处（图2）。

[0593] CD_2Cl_2 中的顺式-C947:来自3-苯基亚苈基的位置2的信号在 $\delta 9.00$ (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H) 处为双峰。将该信号积分并与 $\delta 8.45$ (s, 2H) 处的苈信号比较。在实验过程中,随时间推移反式-C947的新双峰指示出现在 $\delta 8.17$ (d, $J=7.5\text{Hz}$, 1H) 处(图2)。

[0594] 实施例14

[0595]

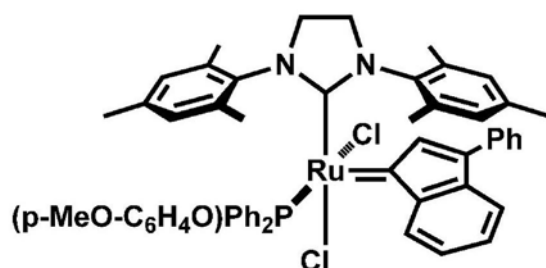


反式-C977

[0596] 反式- RuCl_2 (sIMes) (苯基亚苈基) (Ph_2P (O-p-C₆H₄OMe)), 反式-C977:在 N_2 下,将反式-C748 • 2Py (9.06g, 10mmol) 置于脱气 CH_2Cl_2 (100mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。经由注射器添加次亚膦酸酯 Ph_2P (O-p-PhOMe) (3.39g, 11mmol)。将反应容器抽空并再填充 N_2 (3 $\times$)。在环境温度下 (20 $^\circ\text{C}$ - 25 $^\circ\text{C}$), 将反应在 N_2 下搅拌15min。在高真空下去除溶剂。添加脱气甲苯 (100mL), 并且在高真空下去除溶剂。再次添加脱气甲苯 (100mL) 并在高真空下去除溶剂。试图使所得的粗料在 CH_2Cl_2 (50mL) / 庚烷 (50mL) 中重结晶, 但得到黑油。滗出上清液并用EtOAc (50mL) / 庚烷 (50mL) 处理油, 得到黑色固体粉末。收集固体并溶解于 CH_2Cl_2 (500mL) 中, 并且使其通过硅胶塞 (2" $\times$ 2", D $\times$ H)。用 CH_2Cl_2 (500mL) 对硅胶塞进行洗涤。将 CH_2Cl_2 洗脱液和洗涤液合并, 并且在高真空下浓缩。试图使粗制残余物在 CH_2Cl_2 / 庚烷中重结晶, 但得到黑油。丢弃上清液并使油在高真空下静置, 得到黑色泡沫状固体。收率: 5.1g。
 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta 8.13$ (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.55 (m, 2H), 7.48 (m, 1H), 7.34 (m, 2H), 7.25-7.10 (m, 7H), 7.06-6.92 (m, 8H), 6.71 (s, 1H), 6.41 (m, 3H), 6.24 (m, 2H), 6.05 (s, 1H), 4.12-4.04 (m, 2H), 3.94-3.80 (m, 2H), 3.47 (s, 3H), 2.66 (s, 3H), 2.64 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.78 (s, 3H)。 ^{31}P NMR (161.8MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta 127.30$ (s)。

[0597] 实施例15

[0598]



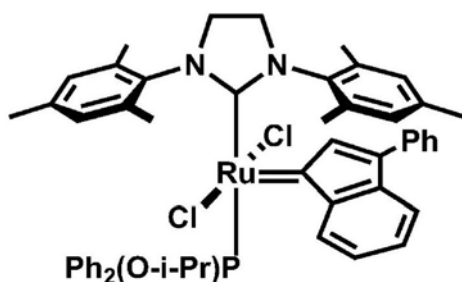
顺式-C977

[0599] 顺式- RuCl_2 (sIMes) (苯基亚苈基) (Ph_2P (O-p-C₆H₄OMe)), 顺式-C977:将泡沫状固体(反式-C977, 5.0g) 溶解于DCM (500mL) 中, 并且使其通过硅胶塞 (3" $\times$ 2", D $\times$ H)。用 CH_2Cl_2 对塞进行洗涤。丢弃第一浅红色级分(反式-C977), 并且保存第二暗褐色级分。将洗脱液换成EtOAc, 并且收集第三级分。将第二级分和第三级分合并, 并且将溶剂在高真空下去除。添

加甲醇以洗涤固体并使浆液过滤。收集固体并且进一步用 CH_2Cl_2 /甲醇结晶,得到呈淡紫色固体的顺式-C977。收率:2.3g。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 9.10 (d, $J=7\text{Hz}$, 1H), 7.57-7.53 (m, 2H), 7.49-7.45 (m, 1H), 7.37-7.32 (m, 4H), 7.30-7.27 (m, 1H), 7.23-7.19 (m, 2H), 7.11-7.04 (m, 3H), 6.89-6.87 (m, 1H), 6.82 (br s, 1H), 6.68-6.65 (m, 4H), 6.53-6.51 (m, 2H), 6.29-6.26 (m, 4H), 6.23 (s, 1H), 6.08 (s, 1H), 3.98-3.95 (m, 1H), 3.75-3.68 (m, 6H), 2.77 (s, 3H), 2.65 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 1.58 (s, 3H)。 ^{31}P NMR (161.8MHz, C_6D_6 , ppm): δ 136.97 (s)。

[0600] 实施例16

[0601]

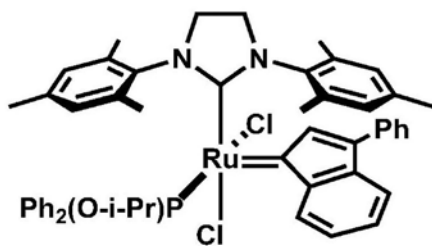


反式-C913

[0602] 反式- $\text{RuCl}_2(\text{sImes})$ (苯基亚茛基) ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})$), 反式-C913: 在 N_2 下, 将反式-C748 $\cdot$ 2Py (25g, 27.6mmol) 置于脱气庚烷 (400mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。经由注射器添加次亚膦酸酯 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})$ (7.4g, 30.4mmol)。将反应容器抽空并再填充 N_2 (3 $\times$)。在环境温度下 (20 $^\circ\text{C}$ - 25 $^\circ\text{C}$), 将反应在 N_2 下搅拌1小时。添加更多的次亚膦酸酯 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}i\text{Pr})$ (2.0g, 8mmol)。在环境温度下 (20 $^\circ\text{C}$ - 25 $^\circ\text{C}$), 将反应搅拌16小时。将浆液过滤并用庚烷洗涤。将固体溶解于脱气的 CH_2Cl_2 (250mL) 中, 并且在水浴和环境温度下, 使溶剂在高真空下减少。添加庚烷 (100mL), 然后使溶剂在高真空下减少。在烧瓶的底部处形成黑油。去除上清液, 并将 CH_2Cl_2 (100mL) 添加到黑油中, 并且使溶剂在高真空下减少。再次添加庚烷 (50mL), 在烧瓶底部形成黑油。去除上清液并将黑油溶解于脱气的 CH_2Cl_2 (200mL) 中。使溶液过滤通过硅胶塞 (2" $\times$ 1", D $\times$ H)。将 CH_2Cl_2 用作洗脱液, 并且将第一级分浓缩至干。将所得的固体破碎和筛分, 得到呈暗红色固体的反式异构体 (15.7g)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.94 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H), 7.60-7.53 (m, 2H), 7.49 (m, 1H), 7.35 (m, 2H), 7.23-6.90 (m, 15H), 6.59 (s, 1H), 6.40 (s, 1H), 6.04 (s, 1H), 4.17-4.02 (m, 3H), 3.91-3.75 (m, 2H), 2.71 (s, 6H), 2.04 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 0.91 (d, $J=6\text{Hz}$, 3H), 0.83 (d, $J=6\text{Hz}$, 3H)。 ^{31}P NMR (161.8MHz, C_6D_6 , ppm): δ 115.28 (s)。

[0603] 实施例17

[0604]

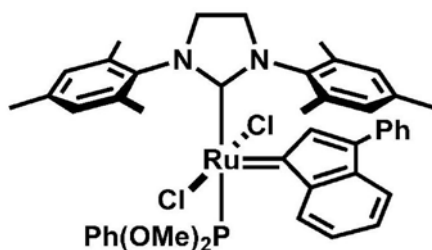


顺式-C913

[0605] 顺式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚茛基)(Ph₂P(O-i-Pr)), 顺式-C913: 在氮气下, 将反式-C913 (2.0g) 置于脱气甲醇 (250mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。将反应容器抽空并再填充N₂ (3×)。在环境温度下 (20℃-25℃), 将反应在N₂下搅拌16小时。在高真空下去除溶剂, 并将粗制固体溶解于CH₂Cl₂中并使其过滤通过硅胶塞 (4"×3", D×H)。用CH₂Cl₂洗脱第一级分, 并且用EtOAc洗脱第二级分。将第二级分浓缩至干, 得到固体, 用甲醇 (2×100mL) 洗涤该固体。出现黑色结晶物质, 并且将固体过滤和干燥, 得到顺式异构体。收率: 0.7g。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ9.02 (d, J=7Hz, 1H), 7.57-7.55 (m, 2H), 7.49 (m, 2H), 7.44-7.36 (m, 2H), 7.35-7.28 (m, 4H), 7.12-7.06 (m, 2H), 7.02-6.98 (m, 1H), 6.92-6.85 (m, 1H), 6.72-6.67 (m, 3H), 6.64-6.58 (m, 3H), 6.51 (s, 1H), 6.22 (s, 2H), 4.56-4.49 (m, 1H), 3.98-3.93 (m, 1H), 3.74-3.60 (m, 3H), 2.70 (s, 3H), 2.60 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.48 (d, J=6Hz, 3H), 0.62 (d, J=6Hz, 3H)。³¹P NMR (161.8MHz, C₆D₆, ppm): δ129.24 (s)。

[0606] 实施例18

[0607]

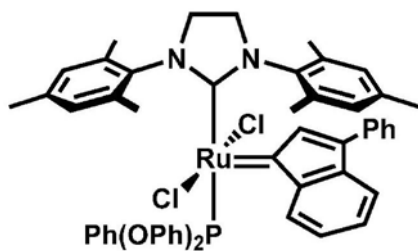


反式-C834

[0608] 反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚茛基)(PhP(OMe)₂), 反式-C834: 在氮气下, 将反式-C748·2Py (20g, 22mmol) 置于脱气庚烷 (400mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。经由注射器添加亚磷酸酯PhP(OMe)₂ (4.1g, 24.2mmol)。将反应容器抽空并再填充N₂ (3×)。在环境温度下 (20℃-25℃), 将浆液在N₂下搅拌1小时。将浆液过滤, 并且从CH₂Cl₂和庚烷重结晶所得的固体, 得到紫色固体 (15.8g)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ8.19 (d, J=8Hz, 1H), 7.62-7.59 (m, 2H), 7.49-7.47 (m, 1H), 7.38-7.34 (m, 2H), 7.20-7.13 (m, 4H), 7.05-7.00 (m, 3H), 6.98-6.96 (m, 1H), 6.89 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.75 (s, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.07 (s, 1H), 4.12-4.06 (m, 2H), 3.87-3.81 (m, 2H), 3.23-3.12 (m, 6H), 2.65 (s, 6H), 2.25 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.77 (s, 3H)。³¹P NMR (161.8MHz, C₆D₆, ppm): δ148.60 (s)。

[0609] 实施例19

[0610]

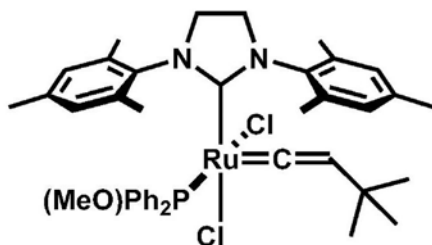


反式-C963

[0611] 反式-RuCl₂(sIMes)(苯基亚苄基)(PhP(OPh)₂), 反式-C963: 将反式-C748 • 2Py (20.0g, 22.1mmol) 置于具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中, 并且溶解于N₂曝气的甲苯(25mL)中。经由注射器添加二苯基苯基亚膦酸酯((OPh)₂PhP, 7.15g, 24.3mmol, 1.1当量)。将反应容器抽空并再填充N₂(3×)。在环境温度下将反应在N₂下搅拌1小时。在高真空下从反应去除溶剂。向反应中添加50mL的CH₂Cl₂。将烧瓶简单地搅拌, 并且在减压下去除溶剂。将所得的固体在高真空下干燥过周末。使固体悬浮于CH₂Cl₂和MeOH中, 简单搅拌, 并且通过减压去除溶剂。将所得的残余物溶解于CH₂Cl₂中, 并且施加至硅胶塞。通过添加CH₂Cl₂直至无色, 实现洗脱。将CH₂Cl₂溶液减压浓缩并添加己烷。进一步浓缩给出浆液, 将该浆液过滤并用己烷洗涤。将黑色固体在高真空下干燥过夜, 得到15.51g (73%)。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ 8.28 (dd, J=7.4, 1.2Hz, 1H), 7.72-7.66 (m, 2H), 7.61-7.57 (m, 2H), 7.49 (tt, J=7.5, 1.2Hz, 1H), 7.41-7.31 (m, 3H), 7.25-7.17 (m, 2H), 7.12 (td, J=7.4, 1.3Hz, 1H), 7.05 (td, J=7.5, 1.2Hz, 1H), 6.98-6.77 (m, 9H), 6.75 (s, 1H), 6.69 (s, 1H), 6.67-6.56 (m, 3H), 6.35 (s, 1H), 6.06 (s, 1H), 4.08-3.91 (m, 2H), 3.90-3.70 (m, 2H), 2.57 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.26 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.74 (s, 3H)。³¹P NMR (162MHz, CDCl₃) δ 151.47。

[0612] 实施例20

[0613]

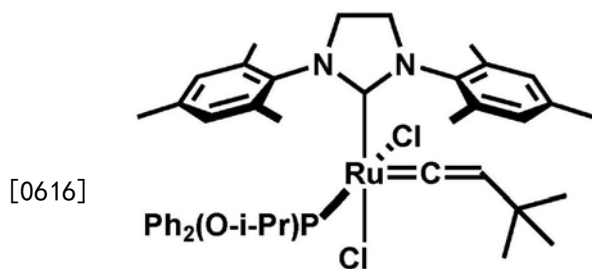


顺式-C777v

[0614] 顺式-RuCl₂(sIMes)(叔丁基亚乙烯基)(Ph₂P(OMe)), 顺式-C777v: 在氮气下, 将反式-C719v (5.0g, 7.0mmol) 置于脱气CH₂Cl₂ (40mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。经由注射器添加次亚膦酸酯Ph₂P(OMe) (2.26g, 10.5mmol)。将反应容器抽空并再填充N₂(3×)。在环境温度下 (20°C-25°C), 将反应在N₂下搅拌60min, 得到黄色结晶固体。过滤粗料, 用庚烷洗涤并在高真空下干燥, 提供粗制黄色固体 (3.6g)。将粗制黄色固体 (1.6g) 溶解于脱气的CH₂Cl₂ (200mL) 中并过滤通过硅藻土。在高真空下浓缩滤液, 并且在CH₂Cl₂/庚烷中重结晶所得的固体。将晶体过滤并用庚烷洗涤, 并且在高真空下干燥, 得到黄色固体。收率: 1.3g。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ 7.46-7.41 (m, 1H), 7.39-7.28 (m, 5H), 7.18-7.14 (m, 3H), 7.00 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.90-6.85 (m, 2H), 6.64 (s, 1H), 4.06-3.85 (m, 4H), 3.35 (d, J

$=11\text{Hz}, 3\text{H}), 2.80 (\text{s}, 3\text{H}), 2.77 (\text{s}, 3\text{H}), 2.40 (\text{s}, 6\text{H}), 2.33 (\text{s}, 3\text{H}), 2.09 (\text{s}, 3\text{H}), 1.93 (\text{d}, J=5\text{Hz}, 1\text{H}), 0.33 (\text{s}, 9\text{H})$ 。 ^{31}P NMR (161.8MHz, C_6D_6 , ppm): $\delta 135.15 (\text{s})$ 。

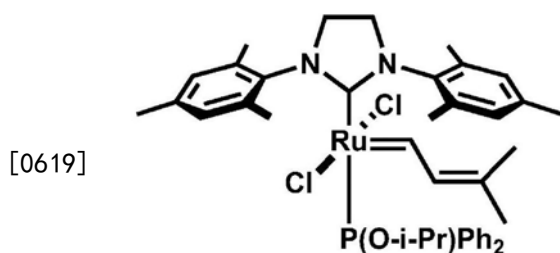
[0615] 实施例21



顺式-C805v

[0617] 顺式- $\text{RuCl}_2(\text{sImes})$ (叔丁基亚乙烯基) ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})$), 顺式-C805v: 在 N_2 下, 将反式-C719v (5.0g, 7.0mmol) 置于脱气且无水的甲苯 (30mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。经由注射器添加次亚膦酸酯 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})$ (1.9g, 7.7mmol)。将反应容器抽空并再填充 N_2 (3 $\times$)。固体并未溶解, 因此添加脱气的 CH_2Cl_2 (10mL)。在环境温度下 (20°C - 25°C), 将反应在 N_2 下搅拌60min, 得到絮状固体。过滤粗料, 用庚烷洗涤并在高真空下干燥, 提供粗制固体。在高真空下浓缩滤液, 得到固体, 用庚烷洗涤该固体。将粗制固体合并, 并且用脱气 CH_2Cl_2 (20mL) 处理, 并且将反应容器抽真空并反填充 N_2 (3 $\times$)。添加一些更多的 $\text{PPh}_2(\text{O}-i\text{-Pr})$ (0.8g), 并且在环境温度下 (20°C - 25°C), 将反应在 N_2 下搅拌60min。将物质在高真空下浓缩, 并且用 CH_2Cl_2 /庚烷重结晶所得的粗产物, 得到粉末。随后将粉末用 CH_2Cl_2 /甲醇重结晶, 提供微晶固体。收率: 3.5g。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , ppm): $\delta 7.58\text{--}7.53 (\text{m}, 2\text{H}), 7.34\text{--}7.26 (\text{m}, 4\text{H}), 7.12 (\text{s}, 1\text{H}), 7.08\text{--}7.06 (\text{m}, 2\text{H}), 6.95 (\text{s}, 2\text{H}), 6.92\text{--}6.79 (\text{m}, 2\text{H}), 6.65 (\text{s}, 1\text{H}), 4.26\text{--}4.22 (\text{m}, 1\text{H}), 4.12\text{--}4.06 (\text{m}, 1\text{H}), 4.01\text{--}3.93 (\text{m}, 2\text{H}), 3.81\text{--}3.76 (\text{m}, 1\text{H}), 2.85 (\text{s}, 3\text{H}), 2.81 (\text{s}, 3\text{H}), 2.39\text{--}2.34 (\text{m}, 12\text{H}), 1.95 (\text{d}, J=5\text{Hz}, 1\text{H}), 1.27 (\text{d}, J=6\text{Hz}, 3\text{H}), 0.52 (\text{d}, J=6\text{Hz}, 3\text{H}), 0.39 (\text{s}, 9\text{H})$ 。 ^{31}P NMR (161.8MHz, C_6D_6 , ppm): $\delta 130.17 (\text{s})$ 。

[0618] 实施例22



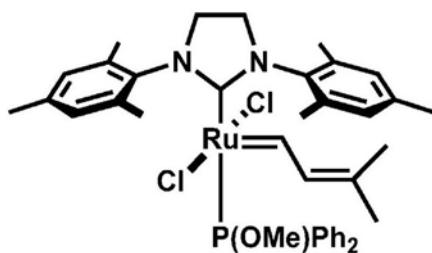
反式-C791

[0620] 反式- $\text{RuCl}_2(\text{sImes})$ (3-甲基-2-亚丁烯基) ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})$), 反式-C791: 在氩气填充的手套箱中, 向配备有磁力搅拌棒的40mL闪烁小瓶装入C705 (2.00g, 2.84mmol) 和二氯甲烷 (15mL)。向搅拌的溶液中添加含有次亚膦酸酯 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O}-i\text{-Pr})$ (0.693g, 2.84mmol) 的二氯甲烷 (5mL)。将反应在室温下搅拌一小时, 然后脱除挥发组分。在室温下, 将所得的残余物从二氯甲烷/戊烷重结晶, 得到反式-C791 (1.49g, 66.1%, >95%纯度)。 ^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2 , ppm): $\delta 18.43 (\text{d}, J=11.2\text{Hz}, 1\text{H}), 7.30\text{--}7.08 (\text{m}, 10\text{H}), 6.90 (\text{s}, 2\text{H}), 6.84\text{--}6.79 (\text{m},$

^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2 , ppm) : δ 18.37 (d, $J=11.2\text{Hz}$, 1H), 7.36-7.29 (m, 2H), 7.27-7.15 (m, 8H), 7.06-7.00 (m, 1H), 6.88 (s, 2H), 6.79 (s, 2H), 4.13-3.87 (m, 4H), 3.15 (d, $J=12.8\text{Hz}$, 3H), 2.56 (s, 6H), 2.37 (s, 6H), 2.32 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.03 (s, 3H). ^{31}P NMR (161.8MHz, CD_2Cl_2 , ppm) : δ 134.4 (s).

[0621] 实施例23

[0622]

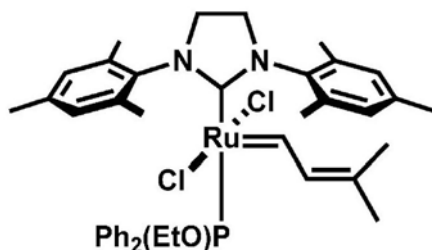


反式-C763

[0623] 反式- $\text{RuCl}_2(\text{sIMes})(3\text{-甲基-2-亚丁烯基})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{OMe}))$, 反式-C763: 在氩气填充的手套箱中, 向配备有磁力搅拌棒的40mL闪烁小瓶装入C705 (2.00g, 2.84mmol) 和二氯甲烷 (15mL)。向搅拌的溶液中添加含有次亚膦酸酯 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OMe})$ (0.556mL, 2.84mmol) 的二氯甲烷 (5mL)。将反应在室温下搅拌一小时, 然后脱除挥发组分。在室温下, 将所得的残余物从二氯甲烷/戊烷重结晶, 得到反式-C763 (1.35g, 62.2%, >95%纯度)。 ^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2 , ppm) : δ 18.37 (d, $J=11.2\text{Hz}$, 1H), 7.36-7.29 (m, 2H), 7.27-7.15 (m, 8H), 7.06-7.00 (m, 1H), 6.88 (s, 2H), 6.79 (s, 2H), 4.13-3.87 (m, 4H), 3.15 (d, $J=12.8\text{Hz}$, 3H), 2.56 (s, 6H), 2.37 (s, 6H), 2.32 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 1.03 (s, 3H). ^{31}P NMR (161.8MHz, CD_2Cl_2 , ppm) : δ 134.4 (s)。

[0624] 实施例24

[0625]

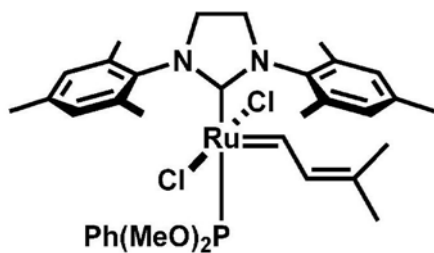


反式-C777

[0626] 反式- $\text{RuCl}_2(\text{sIMes})(3\text{-甲基-2-亚丁烯基})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt}))$, 反式-C777: 在氩气填充的手套箱中, 向配备有磁力搅拌棒的40mL闪烁小瓶装入C705 (2.00g, 2.84mmol) 和二氯甲烷 (15mL)。向搅拌的溶液中添加含有次亚膦酸酯 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{OEt})$ (0.607mL, 2.84mmol) 的二氯甲烷 (5mL)。将反应在室温下搅拌一小时, 然后脱除挥发组分。在-35℃下, 将所得的残余物从甲苯/戊烷重结晶, 得到反式-C777 (1.48g, 67.2%, >95%纯度)。 ^1H NMR (400MHz, CD_2Cl_2 , ppm) : δ 18.39 (d, $J=11.2\text{Hz}$, 1H), 7.34-7.26 (m, 2H), 7.24-7.14 (m, 8H), 7.03-6.95 (m, 1H), 6.89 (s, 2H), 6.79 (s, 2H), 4.08-3.88 (m, 4H), 3.36 (伪五重峰, $J=6.9\text{Hz}$, 2H), 2.56 (s, 6H), 2.36 (s, 6H), 2.32 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.07 (t, $J=6.9\text{Hz}$, 3H), 1.03 (s, 3H). ^{31}P NMR (161.8MHz, CD_2Cl_2 , ppm) : δ 129.8 (s)。

[0627] 实施例25

[0628]

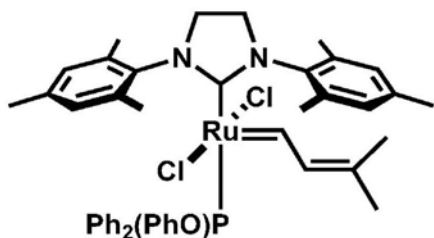


反式-C717

[0629] 反式-RuCl₂(sIMes) (3-甲基-2-亚丁烯基) (PhP (OMe)₂), 反式-C717: 在氮气下, 将反式-C705 (28.7g, 40.1mmol) 置于脱气CH₂Cl₂ (500mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。添加亚膦酸酯PhP (OMe)₂ (10.3g, 61mmol)。将反应容器抽空并再填充N₂ (3×)。在环境温度下 (20℃-25℃), 将反应在N₂下搅拌60min。在高真空下去除溶剂, 得到粗制固体。将粗制固体溶解于CH₂Cl₂ (50mL) 中并使其通过硅胶塞 (2"×1", D×H)。用CH₂Cl₂ (200mL) 洗脱出产物级分。添加庚烷 (200mL) 并浓缩溶液, 提供黑油。向黑油中添加EtOAc, 并且出现黄色固体, 将该固体过滤并用庚烷洗涤, 给出米色固体 (9.19g)。将固体用CH₂Cl₂ (25mL)、EtOAc (50mL) 和庚烷 (50mL) 重结晶, 给出6.19g的产物。¹H NMR (400MHz, CDCl₃, ppm): δ18.19 (dd, J = 12Hz和1Hz, 1H), 7.30-7.17 (m, 5H), 7.02-6.99 (m, 1H), 6.80 (s, 2H), 6.70 (s, 2H), 4.06-4.00 (m, 2H), 3.87-3.93 (m, 2H), 3.19 (d, J = 12Hz, 6H), 2.56 (s, 6H), 2.32 (s, 6H), 2.21 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 0.97 (s, 3H)。³¹P NMR (161.8MHz, C₆D₆, ppm): δ160.00 (s)。

[0630] 实施例26

[0631]



反式-C825

[0632] 反式-RuCl₂(sIMes) (3-甲基-2-亚丁烯基) (Ph₂P (OPh)), 反式-C825: 在N₂下, 将反式-C705 (70.5g, 100mmol) 置于脱气CH₂Cl₂ (500mL) 添加到其中的具有磁力搅拌棒的圆底烧瓶中。添加次亚膦酸酯Ph₂P (OPh) (30.58g, 110mmol)。将反应容器抽空并再填充N₂ (3×)。在环境温度下 (20℃-25℃), 将反应在N₂下搅拌1小时。在高真空下去除溶剂, 并且添加脱气的甲苯 (500mL)。将反应容器抽空并再填充N₂ (3×)。在环境温度下 (20℃-25℃), 将反应在N₂下搅拌1小时。在高真空下去除溶剂, 并且添加脱气的甲苯 (500mL)。过滤掉溶液中的固体颗粒, 并且在高真空下去除滤液的溶剂, 给出固体残余物。然后, 添加脱气的甲醇 (500mL) 以洗涤固体, 然后将固体过滤并用甲醇洗涤。接着, 使固体溶解于CH₂Cl₂中并添加更多的次亚膦酸酯 (1.0g, 3.6mmol)。使溶液浓缩并添加脱气的庚烷 (250mL)。然后, 使溶剂减少, 并且将烧瓶储存于冷冻机中16h。形成固体并且过滤并用庚烷洗涤。将固体溶解于CH₂Cl₂ (100mL) 中并使溶液通过硅胶塞 (3"×2", D×H)。将滤液用旋转蒸发仪干燥至干。将固体溶解于脱气的CH₂Cl₂ (250mL) 中并减少至约100mL。用加料漏斗将庚烷 (500mL) 缓慢滴加到溶液中。将固体沉淀和过滤。将滤液用庚烷洗涤并在高真空下干燥。使粗制固体溶解于CH₂Cl₂ (40mL) 中, 并且通过加料漏斗再次提供给缓慢添加的庚烷 (500mL)。同样, 出现固体, 并且过滤并用庚烷

洗涤,给出产物。收率:6.2g。¹H NMR (400MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ 18.29 (d, J=11.2Hz, 1H), 7.35-7.30 (m, 5H), 7.23-7.18 (m, 4H), 7.16-7.12 (m, 1H), 6.97-6.93 (m, 2H), 6.85-6.80 (m, 3H), 6.75 (s, 2H), 6.59-6.56 (m, 2H), 4.03-3.97 (m, 2H), 3.92-3.87 (m, 2H), 2.50 (s, 6H), 2.3 (s, 6H), 2.31 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.00 (s, 3H)。³¹P NMR (161.8MHz, CD₂Cl₂, ppm): δ 137.11 (s)。

[0633] 复合物的催化活性

[0634] 实施例27 (a) - (x):

[0635] 如下在开环易位聚合 (ROMP) 反应中评价复合物的催化活性。用100g的DCPD-HT单体填充250mL烧杯。在油浴 (30°C+/-0.5°C) 中,使单体平衡至期望的温度。使J-型热电偶直接悬浮到单体的中心。将研究的催化剂溶解于溶剂 (甲苯或CH₂Cl₂) 中,以形成催化剂溶液,然后将催化剂溶液以45,000:1 (单体:催化剂) 的摩尔比添加到单体中以形成ROMP组合物。催化剂添加到单体中形成ROMP组合物则表示ROMP反应开始,因此这为零时间点。用热电偶记录温度读数。放热时间如下测定:测量在零时间点与ROMP组合物的传播界面首先在视觉上观察为ROM组合物从液态或凝胶态转变为固化聚合态的时间点之间经过的时间量 (即时间差)。在催化剂溶液添加至单体之后2小时,ROMP反应停止。放热时间如下表示:缓慢>120分钟;适度30-120分钟;中等1-30分钟;快速<1分钟并且峰值放热温度示于表2中。

[0636] 表2

实施例 27	催化剂	DCPD-HT 单体温度 (°C)	放热时间 (分钟)	峰值放热温度 (°C)
(a)	反式-C843	30	快速	189
(b)	顺式-C843	30	缓慢	180
(c)	顺式-C797	30	缓慢	NR
(d)	反式-C739	30	中等	194
(e)	顺式-C739	30	缓慢	NR
(f)	反式-C847	30	快速	NR
(g)	反式-C885	30	中等	193
(h)	顺式-C885	30	适度	191
(i)	反式-C947	30	快速	194
(j)	顺式-C947	30	中等	196
(k)	反式-C977	30	中等	195
(l)	顺式-C977	30	中等	192
(m)	反式-C913	30	快速	NR
(n)	顺式-C913	30	中等	195.51
(o)	反式-C834	30	快速	NR
(p)	反式-C791	30	快速	NR
(q)	反式-C763	30	中等	196
(r)	反式-C777	30	中等	189
(s)	反式-C717	30	快速	NR
(t)	反式-C825	30	快速	NR
(u)	反式-C771	50	中等	205.7
(v)	反式-C835	50	适度	204.86
(w)	反式-C885	50	中等	199.22
(x)	反式-C827	30	中等	196

[0639] NR=未报告

[0640] 令人惊奇地,本发明的反式和顺式催化剂示出ROMP条件期间不同的放热时间。在苯基亚苄基系列中,反式催化剂示出比顺式催化剂快的速率,相似地,在亚苄基系列中,反式催化剂示出比顺式催化剂快的速率。在反式和顺式的次亚膦酸酯催化剂系列和亚膦酸酯催化剂系列之间观察到相同的趋势。

[0641] 为了成功地模制品,重要的是能够控制ROMP组合物聚合的速率。在典型的模塑情形中,在催化之后,ROMP组合物的粘度增大,从液态经过凝胶态渐进,之后进行放热事件,给出最终聚合物。具体地,在填充模具之前,ROMP组合物不应放热(即固化)。填充模具所需的时间段可从少于一分钟至数分钟至数小时变化。能够挑选和选择提供不同放热时间范围的各种不同催化剂,对于模塑技术和制品是有利的。

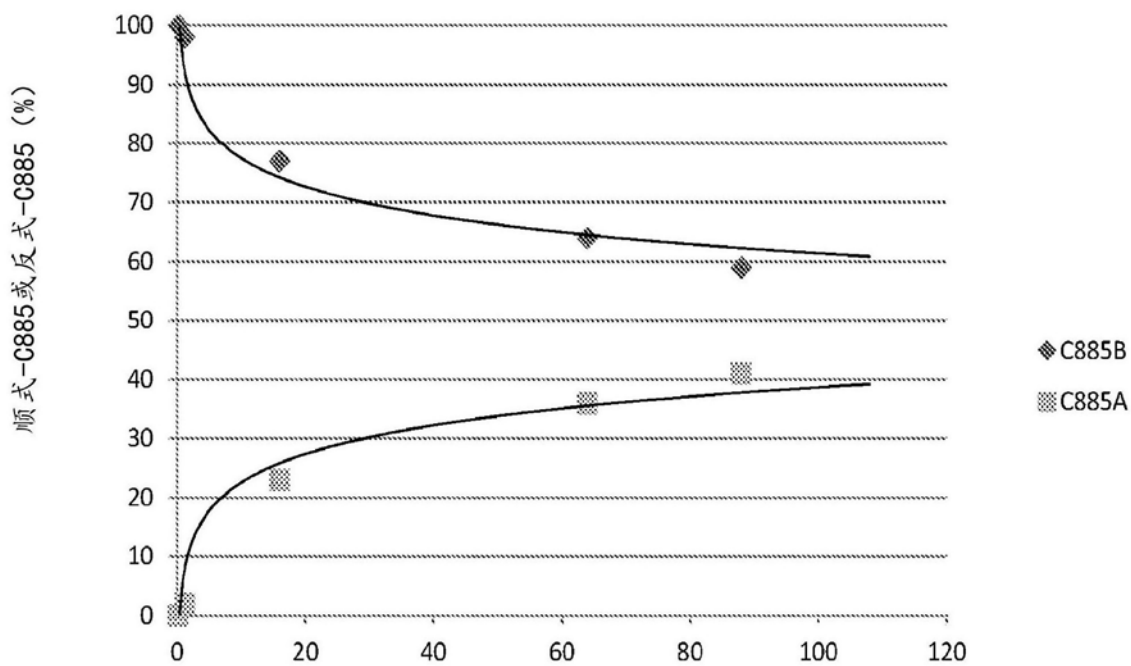


图1

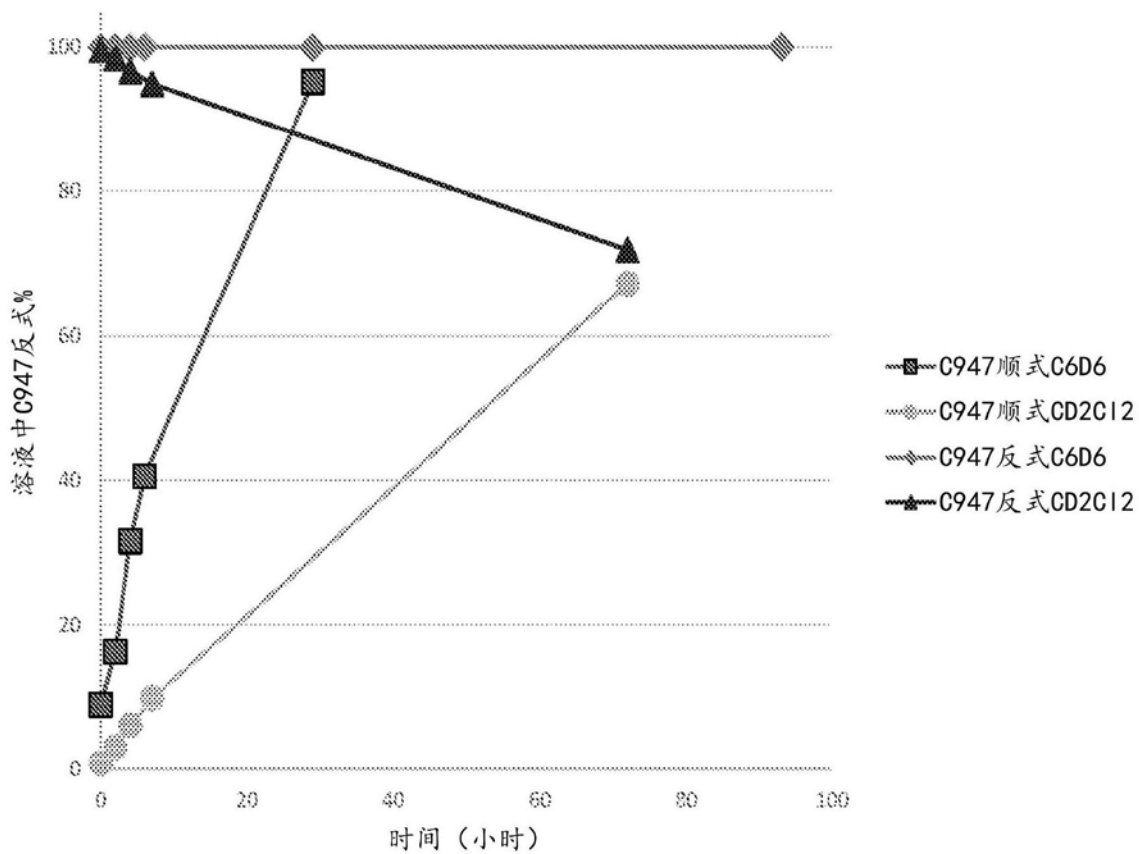


图2