

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 98808411.2

[51] Int. Cl.

C07F 15/00 (2006.01)

B01J 31/00 (2006.01)

C08F 4/80 (2006.01)

C08F 32/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年3月1日

[11] 授权公告号 CN 1243761C

[22] 申请日 1998.8.20 [21] 申请号 98808411.2

[30] 优先权

[32] 1997.8.22 [33] DE [31] 19736609.0

[32] 1998.1.13 [33] DE [31] 19800934.8

[86] 国际申请 PCT/EP1998/005303 1998.8.20

[87] 国际公布 WO1999/010356 德 1999.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2000.2.22

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 P·施瓦布 M·舒尔兹

J·沃尔夫 W·斯特尔 H·维纳

审查员 吴红权

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 6 页

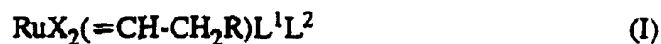
[54] 发明名称

钌配合物的制备

[57] 摘要

通式 I 或 IV 的钌配合物 $\text{RuX}_2(=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R})\text{L}^1\text{L}^2$ (I)、 $\text{RuXY}(=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R})\text{L}^1\text{L}^2$ (IV)、其中 X, Y 是阴离子配位体, R 是氢或一种取代的或未取代的 C_1-C_{20} 烷基或 C_6-C_{20} 芳基以及 L^1 和 L^2 是相互无关的、非荷电的电子供体配位体; 由以下步骤制备 (a) RuX_3 与 L^1 和 L^2 在一种惰性溶剂中, 在一种还原剂和氢的存在下反应, 以及 (b) 在水存在或不存在的条件下, 与通式 II 的化合物反应 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (II) 其中 R 如前面所定义, 并且, 如果需要的话, 在中间体分离之后, 与 HY , $[\text{HL}^1]\text{Y}$ 或 $[\text{HL}^2]\text{Y}$ 反应。

1. 一种用于制备通式 I 的钌配合物的方法



其中

5 X 是一种阴离子配位体,

R 是氢或一种取代的或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -烷基或 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -芳基, 其中取代基选自 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 氟化烷基、卤原子、硝基、氨基、酯官能基、酸官能基、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷氧基或磺基, 以及

L^1 和 L^2 是相互无关的、非荷电的电子供体配位体,

10 由

(a) RuX_3 与 L^1 和 L^2 在一种惰性溶剂中, 在一种还原剂和氢存在下反应, 并且不用分离中间体,

(b) 其后, 在水存在或不存的情况下, 与通式 II 的化合物反应



15

其中 R 是如前面所定义的。

2. 一种用于制备式 IV 的钌配合物的方法



其中

20 X, Y 是不同的阴离子配位体,

R 是氢或一种取代的或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ -烷基或 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ -芳基, 其中取代基选自 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷基、 $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 氟化烷基、卤原子、硝基、氨基、酯官能基、酸官能基、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ 烷氧基或磺基, 以及

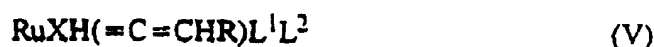
L^1 和 L^2 是相互无关的、非荷电的电子供体配位体,

25 由

(a) RuX_3 与 L^1 和 L^2 在一种惰性溶剂里, 在一种还原剂和氢存在下, 与通式 II 的化合物反应



其中 R 如前面所定义, 在水存在或没有水的情况下, 形成一种通式 V 的化合物



其中, X, R, L¹, L² 均如前面所定义,

- 5 (b) 将式 V 的化合物从反应混合物中分离, 其后与 HY, (HL¹)Y 或 (HL²)Y 在一种惰性溶剂中, 在水存在或不存在的条件下, 与式 II 的化合物反应



其中 R 如前面所定义, 以及

- 10 (c) 其后与 HY, (HL¹)Y 或 (HL²)Y 反应。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中 L¹ 和 L² 选自式 III 的膦类



- 15 其中 R¹ 和 R² 选自异丙基、叔丁基、环戊基、环己基、苯基或苄基, R³ 是氢, 一种取代的或未取代的 C₁-C₁₂-烷基或 C₆-C₂₀-芳基, 其中取代基选自 C₁-C₆烷基、C₁-C₃氟化烷基、卤原子、硝基、氨基、酯官能基、酸官能基、-OH、C₁-C₆烷氧基或磺基。

4. 根据权利要求 2 的方法, 其中 L¹ 和 L² 选自式 III 的膦类



- 20 其中 R¹ 和 R² 选自异丙基、叔丁基、环戊基、环己基、苯基或苄基, R³ 是氢, 一种取代的或未取代的 C₁-C₁₂-烷基或 C₆-C₂₀-芳基, 其中取代基选自 C₁-C₆烷基、C₁-C₃氟化烷基、卤原子、硝基、氨基、酯官能基、酸官能基、-OH、C₁-C₆烷氧基或磺基。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中 X 是卤素。

- 25 6. 根据权利要求 2 的方法, 其中 X 是卤素, Y 是与 X 不同的卤素或是一种与聚合物或载体相结合的羧基。

7. 根据权利要求 2 的方法, 其中用氢的还原作用是在一种金属的或非金属的还原剂存在下进行的。

8. 根据权利要求 6 或 7 的方法, 其中所用的还原剂是通过与一种

含氯有机溶剂接触而活化的镁。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中，在步骤 (a) 中的反应是在 0.1~100bar 压力下进行的，以及在步骤 (b) 中的反应是在 0.1~10bar 的压力下进行的。

5 10. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中步骤 (a) 中的反应是在 0~100℃ 进行的，以及步骤 (b) 中的反应是在 -80~100℃ 进行的。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中该溶剂选自芳族化合物，杂芳族化合物，环醚或无环醚。

10 12. 根据权利要求 1 的方法，其中通式 I 的钌配合物是从反应混合物里除去挥发性的组分之后，用一种有机溶剂来萃取分离得到分析纯的形式。

13. 根据权利要求 2 的方法，其中式 IV 的钌配合物是从反应混合物里除去挥发性的组分之后，用一种有机溶剂来萃取分离得到分析纯的形式。

钌配合物的制备

本发明涉及用于制备钌配合物的方法，此配合物可以例如，作为
5 在复分解反应中的催化剂使用。

烯烃复分解作用（歧化作用），以其最简单的形式是一种可逆的、
由碳-碳双键断裂和重新组成的、金属催化的烯烃亚烷基转移作用。
在非环烯烃的复分解作用中，例如，在自复分解作用和交叉或共复分
解作用之间就产生一种差别，在自复分解作用当中，一种烯烃被转换
10 成两种不同摩尔质量的烯烃（例如丙烯转换成乙烯和2-丁烯）的混
合物，而交叉或共复分解作用则叙述了两种不同的烯烃的反应（例
如，丙烯与1-丁烯反应生成乙烯和2-戊烯）。烯烃复分解作用的
进一步应用领域是，通过环烯的开环复分解聚合（ROMP）和 α, ω -二
烯的无环二烯复分解聚合（ADMET），进行不饱和聚合物的合成。更
15 近的应用是利用非环烯烃使环烯选择开环，也有用可产生不同大小环
的不饱和环的闭环反应（RCM），优选 α, ω -二烯。

用于复分解反应的合适的催化剂，大体上是均相的和多相的过渡
金属化合物，特别是钌化合物。

在无机氧化物载体上多相催化剂，例如氧化钼、氧化钨或氧化
20 铼，在无官能烯烃的反应里具有高活性和再生性，但是当使用官能烯
烃，像油酸甲酯时，常常必须用一种烷基化剂预处理以增加活性。具
有质子官能基（像羟基，羧基或氨基）的烯烃将导致多相催化剂的自
发减活化作用。

近年来，加大了努力来制备在质子介质里和在大气氧存在下稳定
25 的多相催化剂。已发现的有特别兴趣的催化剂是特殊的亚烷基钌化
合物。这类配合物及其制备方法是已知的。

WO 93/20111 叙述了用于烯烃复分解聚合的钌-和铱-卡宾（碳
烯）配合物。该配合物具有结构 $RuX_2(=CH-CH=CR_2)L_2$ 。所用的配位体
L 是三苯膦和取代的三苯膦。例如，由 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 与合适的二取代
30 环丙烯作为卡宾母体反应进行制备。然而，环丙烯衍生物的合成由许
多步骤组成，并且从经济观点来看没有什么利益。

在 WO 96/04289 里，叙述了类似的反应。此外，还简述了用于烯

烃复分解聚合的方法。

在 WO 97/03096 中，叙述了这种用于 ROMP 聚合物的过氧化物 - 交联的催化剂的应用。

WO 97/06185 也叙述了基于钌 - 卡宾配合物的复分解催化剂。除了上述方法之外，它们也可由 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 与重氮基烷烃的反应制备。然而，处理重氮基烷烃则造成安全危险，特别是当该方法在工业上实施时更是如此。

还有，通过 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 的有机金属原材料，必须使用大为过量的三苯膦，从 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 来制备。其次， PPh_3 配位体在催化剂合成中，其本身也因配位体交换而再次损耗。所使用的卡宾母体需要多级合成并且没有无限的贮存期限。

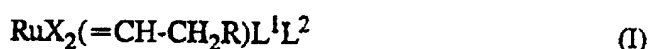
有机金属化合物 (Organometallics) 1996, 15, 1960 - 1962 叙述了一种用于制备钌配合物的方法，其中聚合的 $[\text{RuCl}_2(\text{环辛二烯})]_x$ 在异丙醇中与氢在膦存在下反应。这排除了膦交换的必要性。得到一种不确定的混合产物。此外，当从一种聚合的原材料起始时，需要长的反应时间。存在于有机金属原材料中的环辛二烯无助于反应并且被损耗。

J. Chem. Soc. Commun. 1997, 1733-1734 中，叙述了起始于二氯甲烷和钌多氢化物 $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2$ ，进行亚甲基配合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ 的合成。然而，钌 - 多氢化物配合物是难以获得的。因此，需要长的反应时间。

因所述及的理由，已知用于制备 $\text{RuX}_2(=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R})(\text{PR}'_3)_2$ 类型复分解催化剂的合成路线是不经济的。

本发明的一个目的是提供用于制备类型 $\text{RuX}_2(=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R})\text{L}^1\text{L}^2$ 或 $\text{RuXY}(=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R})\text{L}^1\text{L}^2$ 钌亚烷基配合物的方法，此方法从易于利用的原材料起始，以一种快速和原子 - 经济的 (atom-economical) 反应产生所要求的产物而不用配位体交换。该方法也应该是便宜的，并且能在温和的反应条件下得到高产率。

我们发现此目标已由一种用于制备通式 I 的钌配合物的方法达到，



其中

X 是一种阴离子配位体,

R 是氢或一种取代的或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 芳基以及

L^1 和 L^2 是相互无关的、非荷电的电子供体配位体,

5 由

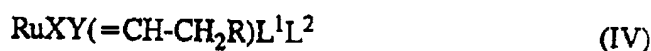
(a) RuX_3 与 L^1 和 L^2 在一种惰性溶剂中, 在一种还原剂和氢存在下
反应, 并且不用分离中间体,

(b) 其后在水存在下或没有水的情况下, 与式 (II) 的化合物反应



10 其中 R 如前面所定义。

这个目标也由一种用于制备式 (IV) 的钌配合物的方法达到了。



其中

X, Y 是相同的或不同的阴离子配位体,

R 是氢或一种取代的或未取代的 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基或 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ 芳基以及

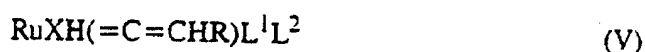
15 L^1 和 L^2 是相互无关的、非荷电的电子供体配位体,

由

(a) RuX_3 与 L^1 和 L^2 在一种惰性溶剂中, 在一种还原剂和氢存在下,
在水存在下或没有水的情况下, 与式 II 的化合物反应,



20 其中, R 如前面所定义, 形成一种式 V 的化合物,



其中, X, R, L^1 , L^2 均如前面所定义,

(b) 式 V 的化合物从反应混合物分离, 其后与 HY , $(\text{HL}^1)\text{Y}$ 或
 $(\text{HL}^2)\text{Y}$ 在一种惰性溶剂中, 在水存在下或没有水的情况下, 与
通式 II 的化合物反应,

25 $\text{R} - \text{C} \equiv \text{CH} \quad (\text{II})$

其中 R 如前面所定义, 以及

(c) 其后与 HY , $[\text{HL}^1]\text{Y}$ 或 $[\text{HL}^2]\text{Y}$ 反应。

已发现上述钌配合物可直接从 RuX_3 ，优选从 $RuCl_3 \cdot 3(H_2O)$ ，通过与配位体 L^1 和 L^2 ，氢和式 II 的末端炔，在还原剂的存在下，由简单反应而不用中间体的分离，获得非常高的产率。钌配合物在卡宾碳原子上没有乙烯的取代基。原材料可以廉价制备并且易快速利用。

5 为了制备式 IV 的混合阴离子配合物，式 V 的中间体被分离，其后再进一步反应。这样能得到不同的配位体 X 和 Y。

首先， RuX_3 与配位体 L^1 和 L^2 的反应是在一种惰性溶剂中，在一种还原剂和氢的存在下进行的。可以使用的溶剂是芳族化合物，杂芳族化合物，环醚或无环醚。优选的溶剂是甲苯，NMP，四氢呋喃，二烷基醚，乙二醇醚和二噁烷。特别优选四氢呋喃。

所用的还原剂可以是在反应条件下能还原 Ru(III) 到 Ru(II) 的任何还原剂。该还原作用最好使用氢，在一种金属的或非金属的还原剂存在下进行，优选在一种碱金属，碱土金属或过渡金属，例如钡或锌存在下进行，该金属是以金属形态存在和/或负载于一种载体上。碱土金属优选镁，最好以一种活性形态使用。这种活性可以，例如，通过
15 与一种含氯的有机溶剂接触获得。例如，在一种单容器反应里，在一种惰性气体气氛下，镁被置于一种稀的含氯有机溶剂，如二氯乙烷中，并在一段从 1 秒到 10 小时的诱导期之后，优选从 1 分钟到 1 小时之后，镁再与该溶剂， RuX_3 和配位体 L^1 和 L^2 在一种氢气氛下反应。
20 在此反应步骤 (a) 中，温度优选 $0 \sim 100^\circ C$ ，特别优选 $20 \sim 80^\circ C$ ，尤其是 $40 \sim 60^\circ C$ 为最好。压力优选 $0.1 \sim 100\text{bar}$ ，特别优选 $0.5 \sim 5\text{bar}$ ，尤其是 $0.8 \sim 1.5\text{bar}$ 为最好。反应进行的这段时间优选 10 分钟 \sim 100 小时，特别优选 1 小时 \sim 10 小时。配位体 L^1 和 L^2 两者作为总数对所用的钌盐的摩尔比优选 2 \sim 20: 1，特别优选 2 \sim 5: 1。在步骤 (a)
25 中反应之后，此反应混合物与 1-炔反应，优选在 $-80 \sim 100^\circ C$ ，特别优选 $-40 \sim 50^\circ C$ ，尤其是 $-30 \sim 20^\circ C$ 进行为好。在此反应中，原来所用的钌盐对 1-炔的摩尔比为 1: 1 \sim 1: 10。进行反应的压力优选为 $0.1 \sim 10\text{bar}$ ，特别优选 $0.8 \sim 1.5\text{bar}$ ，尤其是 $1 \sim 1.4\text{bar}$ 为最好，优选的时间为 30 秒 \sim 10 小时，特别优选 1 分钟 \sim 1 小时。

30 为了制备式 I 的配合物，中间体 V 的分离虽然没有必要，但是可能的。在步骤 (b) 里进一步反应优选在水存在下进行。

为了制备式 IV 的混合阴离子配合物，中间体在步骤 (c) 里的反

应之前，即与 HY, $[HL^1]Y$ 或 $[HL^2]Y$ 反应，优选与 HY 的反应之前被分离。

该反应通常在 1~100 小时后完成，优选 3-10 小时，并给出复分解催化剂的产率最高达 95%，根据所使用的钌盐而定。通常，适合的反应器是玻璃容器或铜容器，它们必须能耐压。

所得到的反应混合物最好由减压除去挥发性的组分，并用一种有机溶剂，如戊烷来萃取固体残余物等进行加工整理。

在式 I 和 IV 的钌配合物中，X 是一种单齿阴离子配位体，例如，卤素，假卤素，羧化物，二酮化物。X 特别优选卤素，尤其是溴或氯，特别是氯。在反应中特别习惯于优选使用 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 。

在式 IV 的钌配合物中，Y 可以是和 X 相同的配位体。优选一种不同于 X 的卤素或是一种被结合到一种聚合物或一种载体上的羧基，这样使之能够固定催化剂到一种载体上。在式 V 中间体的情况下，配位体 X 也能用盐与 MY 复分解来取代，其中 M 是一种碱金属或铵，优选钾。这也使有可能得到混合产物。

L^1 和 L^2 是中性的电子供体配位体。这种配位体的实例是胺类，膦类，腈类，腈类，优选膦类。 L^1 和 L^2 优选式 III 的膦类



其中， R^1 和 R^2 各自为苯基或有机的位阻基以及 R^3 是氢，一种取代的或未取代的 C_1-C_{20} 烷基或 C_6-C_{20} 芳基或像对 R^1 所定义的那样。对本发明的目的来说，一种“位阻基”是指一种具有庞大结构的基团。这种基团的实例是异丙基，叔丁基，环戊基，环己基，苯基或苄基。习惯于优选使用一种环己基作为位阻基。特别优选所有三种基团 R^1 ， R^2 和 R^3 都是位阻基或苯基，尤其是环己基。基团 R^1 ， R^2 和 R^3 都可给出适当的取代基。这种取代基的实例是 C_1-C_6 -烷基，优选 C_1-C_3 -烷基， C_1-C_3 -氟烷基，卤素原子，硝基，氨基，酯官能基和酸官能基，-OH， C_1-C_6 烷氧基或磺基。此种基团最好不被取代。

基团 R 是氢，或一种取代的或未取代的 C_1-C_{20} -烷基，优选 C_1-C_6 -烷基或 C_6-C_{20} -芳基，优选 C_6-C_8 -芳基。至于取代基，已在上面的应用中说过。特别优选的式 I 的钌配合物是 $RuCl_2(=CH-CH_3)(PCy_3)_2$ 和 $RuCl_2(=CH-CH_2-Ph)(PCy_3)_2$ 其中 Cy 是一种环己基和 Ph 是苯基。

根据本发明制备的钌配合物可以作为复分解催化剂使用。

本发明通过以下实例来说明。

实例 1

从 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和乙炔合成亚乙基配合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}_3)(\text{PCy}_3)_2$
5 将 50mmol (毫摩尔) 活化的镁放在 20ml 无水 THF (四氢呋喃)
中。在加入 8mmol $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 31mmol 三环己基膦和 80ml THF 之后,
反应混合物在 60℃ 时, 在 1bar 的氢气压力下被搅拌 6.5 小时。在反应
混合物冷却到 -30℃ 之后, 通乙炔大约 10 秒钟, 该混合物再被搅拌 5
10 分钟。其后, 反应混合物与 0.5ml 水掺和, 加热到室温, 在减压下除
去溶剂, 固体残余物被转移到一种抽提套管里, 并在一种索格利特萃
取器里用 20ml 戊烷萃取。分离出分析纯紫红色固体, 产率为 5.3g (理
论值的 88%)。

实例 2

从 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和苯乙炔合成配合物

15 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Ph})(\text{PCy}_3)_2$

在加入 1.9mmol $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 8mmol 三环己基膦和 0.5ml
 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 到 25ml 无水 THF 中的 50mmol 活化的镁里之后, 反应混合
物在 60℃ 时, 在 1bar 的氢气压力下被搅拌 6.5 小时。在还原作用之后,
该反应混合物被冷却到 -40℃, 并滴加入 1.9mmol 苯乙炔, 有剧烈的
20 气体逸出。在 -40℃ 时搅拌 20 分钟之后, 解除冷却, 在大约 0℃ 时,
加入 7mmol 水。在加热到室温后, 再继续搅拌 10 分钟, 其后, 在减
压下除去溶剂, 并用 60ml 甲苯萃取残余物。萃取液被蒸发干燥, 留
下的绯红色固体被依次洗涤 4 次, 每次用 10ml 戊烷洗涤, 然后再每
25 次用 40ml 甲醇洗涤 12 次, 并且在减压下干燥。分离出的分析纯绯红
色固体, 产率是 1.2g (理论值的 76%)。