



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006134041/04, 25.02.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.02.2005

(30) Конвенционный приоритет:
26.02.2004 US 60/547,953

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2008

(45) Опубликовано: 10.07.2010 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 99/22865 A, 14.05.1999. US 6284852 B1,
04.09.2001. CLERO B.D. et al. Appl.Catalysis A
v.247, №2, 2003.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 26.09.2006

(86) Заявка РСТ:
BE 2005/000030 (25.02.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/082819 (09.09.2005)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ВЕРПОРТ Франсис Вальтер Корнелиус
(BE),
ДРОЗДЗАК Рената Анна (FR),
ЛЕДУ Неле (BE),
АЛЛАРТ Барт Филип (BE)

(73) Патентообладатель(и):

ТЕЛЕН С.А.С. (FR)

**(54) КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА
ОЛЕФИНОВ И ПЕРЕНОСА АТОМОВ ИЛИ ГРУПП**

(57) Реферат:

Описываются усовершенствованные катализаторы, полезные в ряде реакций органического синтеза, таких как замещение олефинов и реакции переноса атомов или групп, получают с помощью контактирования поликоординированного комплекса металла, 8 группы Периодической таблицы элементов -рутения, включающего полидентатный лиганд класса Шиффовых

оснований и один или несколько других лигандов, с кислотой в таких условиях, что указанная кислота способна по меньшей мере частично расщеплять связь между металлом и полидентатным лигандом класса Шиффовых оснований указанного комплекса металла, необязательно, через промежуточное протонирование указанного лиганда класса Шиффовых оснований. 3 н. и 14 з.п.ф-лы, 3 табл., 15 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C07F 15/00 (2006.01)*C07C* 6/00 (2006.01)*C08F* 4/60 (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006134041/04, 25.02.2005**(24) Effective date for property rights:
25.02.2005(30) Priority:
26.02.2004 US 60/547,953(43) Application published: **10.04.2008**(45) Date of publication: **10.07.2010 Bull. 19**(85) Commencement of national phase: **26.09.2006**(86) PCT application:
BE 2005/000030 (25.02.2005)(87) PCT publication:
WO 2005/082819 (09.09.2005)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**VERPORT Fransis Val'ter Kornelius (BE),
DROZDZAK Renata Anna (FR),
LEDU Nele (BE),
ALLART Bart Filip (BE)**

(73) Proprietor(s):

TELEN S.A.S. (FR)**(54) METAL COMPLEXES FOR USE IN ATOM OR GROUP TRANSFER AND OLEFIN EXCHANGE REACTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: enhanced catalysts useful in a range of reactions in organic synthesis, such as olefin substitution and atom or group transfer reactions, are described. The catalysts are obtained by bringing a poly-coordination complex of a group VIII metal - ruthenium, including a Schiff base polydentate ligand and one or more other ligands,

into contact with an acid under such conditions that the said acid can partially break the bond between the metal and the Schiff base polydentate ligand of the said metal complex, optionally through intermediate protonation of the said Schiff base ligand.

EFFECT: improved method.

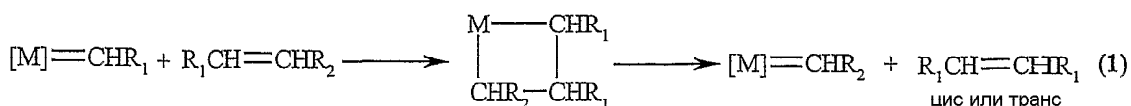
17 cl, 43 ex, 3 tbl

Настоящее изобретение относится к комплексам переходных металлов, которые полезны в качестве компонентов катализаторов, или одних, или в сочетании с сокатализаторами или инициаторами, в широком разнообразии реакций органического синтеза, включающих реакции обмена (метатезиса) олефинов, реакции обмена ацетилена и реакции, включающие перенос атомов или групп в соединение с этиленовой или ацетиленовой ненасыщенностью или другой реакционноспособный субстрат, таких как радикальная полимеризация с переносом атомов, присоединение радикала с переносом атома, винилирование, циклопропанирование этиленненасыщенных соединений, эпоксицирование, окислительная циклизация, азиридицирование, циклопропенирование алкинов, реакции Дильса-Альдера, присоединение по Михаэлю, альдольная конденсация кетонов или альдегидов, аннелирование по Робинсону, гидроборирование, гидросилилирование, гидроцианирование олефинов и алкинов, аллильное алкилирование, перекрестное сочетание по Гриньяру, окисление органических соединений (включая насыщенные углеводороды, сульфиды, селениды, фосфины и альдегиды), гидроамидирование, изомеризация спиртов в альдегиды, аминолиз олефинов, гидроксिलирование олефинов, восстановление гидридов, реакция Хека, гидроаминирование олефинов и алкинов и гидрирование олефинов или кетонов.

Настоящее изобретение относится также к способам получения указанных комплексов металлов и к новым промежуточным соединениям, участвующим в таких способах. Более конкретно, настоящее изобретение относится к являющимся производными Шиффовых оснований комплексам металлов, таких как рутений, способам их получения и их использованию в качестве катализаторов для метатезиса многочисленных ненасыщенных углеводородов, таких как нециклические моноолефины, диены и алкины, в частности для заместительной полимеризации с раскрытием кольца циклических олефинов, а также катализаторов для радикальной полимеризации стиролов или сложных (мет)акриловых эфиров с переносом атомов, для циклопропанирования стирола и для синтеза хинолинов.

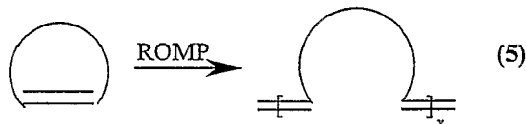
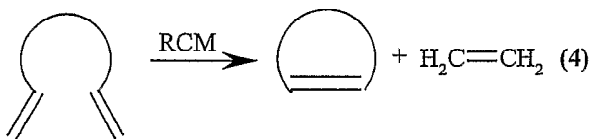
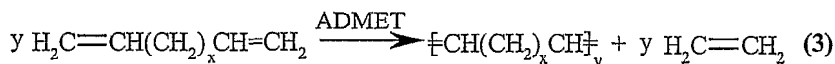
ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Реакция обмена олефинов представляет собой каталитический процесс, включающий в качестве ключевой стадии реакцию между первым олефином и первым алкилиденевым комплексом переходного металла, с получением таким образом нестабильного промежуточного металациклобутанового кольца, которое затем подвергается преобразованию во второй олефин и второй алкилиденевый комплекс переходного металла согласно уравнению (1), приведенному ниже. Реакции данного вида являются обратимыми и конкурентными друг с другом, поэтому общий результат в сильной степени зависит от их соответствующих скоростей, и, если происходит образование летучих или нерастворимых продуктов, от смещения равновесия.



Несколько данных для примера, но не ограничивающих типов реакций обмена для моноолефинов или диолефинов, показаны ниже в уравнениях (2)-(5). Удаление продукта, такого как этилен, в уравнении (2) из системы может резко изменить ход и/или скорость желаемой реакции обмена, поскольку этилен реагирует с алкилиденевым комплексом с образованием метиленового ($M=CH_2$) комплекса, который является наиболее реакционноспособным, а также наименее стабильным из

алкилиденных комплексов.



Потенциально представляющим больший интерес, чем гомосочетание (уравнение 2), является кроссочетание или перекрестное сочетание между двумя различными концевыми олефинами. Реакции сочетания с участием диенов ведут к линейным и циклическим димерам, олигомерам и, наконец, линейным или циклическим полимерам (уравнение 3). Обычно последняя реакция, называемая ациклическим диеновым обменом (ниже здесь она называется как ADMET), является благоприятной в высоко концентрированных растворах или в массе, тогда как циклизация является благоприятной при низких концентрациях. Когда происходит внутримолекулярное сочетание диена с образованием циклического алкена, процесс называется метатезисом с замыканием кольца (ниже здесь называется как RCM) (уравнение 4). Напряженные циклические олефины могут раскрываться и олигомеризоваться или полимеризоваться (обменная полимеризация с раскрытием кольца (называемая ниже ROMP) показана в уравнении 5). Когда алкилиденный катализатор реагирует более быстро с циклическим олефином (например, норборненом или циклобутеном), чем с углерод-углеродной двойной связью, в нарастающей полимерной цепи, тогда в результате может произойти “живая обменная полимеризация с раскрытием кольца”, т.е. почти нет обрывов цепи во время или после реакции полимеризации.

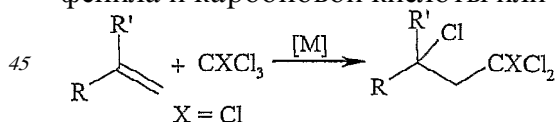
Было получено и использовалось в замещении олефинов огромное число систем катализаторов, включающих вполне определенные однокомпонентные металл-карбеновые комплексы. Одним из главных достижений в реакции обмена олефинов было открытие рутениевых и осмиевых карбеновых комплексов автором Grubbs (Груббс) с сотрудниками. В патенте США № 5977393 раскрываются производные таких соединений на основе Шиффовых оснований, которые полезны в качестве катализаторов реакции обмена олефинов, в которых металл скоординирован с нейтральным донором электронов, таким как триарилфосфин или три(цикло)алкилфосфин, и анионным лигандом. Такие катализаторы показывают улучшенную термическую стабильность при поддержании активности замещения даже в полярных протонных растворителях. Они способны также циклизовать диаллиламингидрохлорид в дигидропирролгидрохлорид. Оставшимися проблемами, которые предстоит решить для карбеновых комплексов Груббса, являются (i) улучшение как стабильности катализатора (т.е. замедление разложения), так и активности реакции обмена в одно и то же время и (ii) расширение интервала органических продуктов, активируемых с использованием таких катализаторов, например обеспечение способности высоко замещенных диенов к замыканию кольца с получением три- и тетразамещенных олефинов.

С другой стороны, сообщалось о живых полимеризационных системах для анионной и катионной полимеризации, однако их промышленное применение

ограничено потребностью в мономерях высокой чистоты и растворителях, реакционноспособных инициаторах и безводных условиях. В противоположность этому, свободнорадикальная полимеризация является наиболее популярным промышленным процессом для получения полимеров с высоким молекулярным весом.

Огромное разнообразие мономеров может радикально полимеризоваться и сополимеризоваться в относительно простых экспериментальных условиях, которые требуют отсутствия кислорода, но могут осуществляться в присутствии воды. Однако процессы свободнорадикальной полимеризации часто дают полимеры с трудно регулируемыми молекулярными весами и высокой полидисперсностью. Сочетание преимуществ живой полимеризации и радикальной полимеризации представляет поэтому огромный интерес и было достигнуто в результате процесса радикальной полимеризации с переносом атомов (или групп) (называемого ниже ATRP), описанного в патенте США № 5763548 и включающего (1) путь переноса атома или группы и (2) радикальный промежуточный продукт. Данный тип живой полимеризации, при которой реакции нарушения цепи, такие как перенос и прерывание цепи, по существу отсутствуют, дает возможность контролировать различные параметры макромолекулярной структуры, такие как молекулярный вес, распределение молекулярного веса и концевые функциональности или функциональные группы. Она позволяет также получать всевозможные сополимеры, включая блок- и стар- (звездчатые) сополимеры. Живая/регулируемая радикальная полимеризация требует низкой стационарной концентрации радикалов в равновесии с многообразными пассивными частицами. В нем используются новые системы инициирования, основанные на обратимом образовании растущих радикалов в окислительно-восстановительной реакции между различными соединениями переходных металлов и инициаторами, такими как алкилгалогениды, аралкилгалогениды и галогеналкиловые сложные эфиры. ATRP основан на динамическом равновесии между распространяющимися радикалами и пассивными частицами, которое устанавливается благодаря обратимому катализируемому переходным металлом расщеплению ковалентной углерод-углеродной связи в пассивных частицах. Полимеризационные системы, использующие данную концепцию, были разработаны, например, с комплексами меди, рутения, никеля, палладия, родия и железа для установления требуемого равновесия.

Благодаря разработке ATRP недавно появился дальнейший интерес к реакции присоединения по Харашу (Kharash), состоящей в присоединении полигалогенированного алкана поперечно к олефину с помощью радикального механизма (впервые опубликовано автором Kharash et al. в Science (1945) 102:169) в соответствии со следующей схемой (где X может быть водородом или хлором либо бромом, и R и R' могут быть каждый независимо выбраны из водорода, C₁₋₇алкила, фенила и карбоновой кислоты или сложного эфира):



Вследствие того что ATRP очень сходна с реакцией присоединения по Харашу, последняя может также называться радикальным присоединением с переносом атома (ниже обозначается как ATRA) и привлекает интерес к катализу переходными металлами. Исследования в данной области сконцентрированы также на использовании новых олефинов и телогенов, и испытывался широкий ряд внутренних, концевых и циклических олефинов и диолефинов с широким рядом полигалогенидов,

включающих фтор, хлор, бром и иод в качестве атомов галогена, описанных, например, в Eur. Polym. J. (1980) 16:821 и в Tetrahedron (1972) 28:29.

В международной патентной заявке, опубликованной как WO 03/062253, раскрываются пятикоординационные металлические комплексы, их соли, сольваты или энантиомеры, включающие карбеновый лиганд, полидентатный лиганд и один или несколько иных лигандов, в которых по меньшей мере один из указанных иных лигандов является напряженным лигандом с пространственным затруднением, имеющим показатель рКа по меньшей мере 15. Более конкретно, указанный документ раскрывает пятикоординационные металлические комплексы, имеющие одну из общих формул (IA) и (IB), на которые дается ссылка на фиг.3, где

- М представляет металл, выбранный из группы, состоящей из групп 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 Периодической таблицы, предпочтительно металл, выбранный из рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения, меди, хрома, марганца, родия, ванадия, цинка, золота, серебра, никеля и кобальта;

- Z выбран из группы, состоящей из кислорода, серы, селена, NR^{'''}, PR^{'''}, AsR^{'''} и SbR^{'''};

- каждый из R^{''}, R^{'''} и R^{'''} представляет радикал, независимо выбранный из группы, состоящей из водорода, C₁₋₆алкила, C₃₋₈циклоалкила, C₁₋₆алкил-C₁₋₆алкоксисилила, C₁₋₆алкиларилоксисилила, C₁₋₆алкил-C₃₋₁₀циклоалкоксисилила, арила и гетероарила, или R^{''} и R^{'''} вместе образуют арильный или гетероарильный радикал, причем каждый указанный радикал (когда он отличен от водорода) необязательно замещен одним или несколькими, предпочтительно 1-3, заместителями R₅, каждый из которых независимо выбран из группы, состоящей из атомов галогена, C₁₋₆алкила, C₁₋₆алкокси, арила, алкилсульфоната, арилсульфоната, алкилфосфоната, арилфосфоната, C₁₋₆алкил-C₁₋₆алкоксисилила, C₁₋₆алкиларилоксисилила, C₁₋₆алкил-C₃₋₁₀циклоалкоксисилила, алкиламмония и ариламмония;

- R' или имеет значения, определенные для R^{''}, R^{'''} и R^{'''}, когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (IA), или же, когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (IB), выбран из группы, состоящей из C₁₋₆алкилена и C₃₋₈циклоалкилена, причем указанная алкиленовая или циклоалкиленовая группа необязательно замещена одним или несколькими заместителями R₅;

- R₁ представляет деформированную группу с пространственным затруднением, имеющую рКа по меньшей мере около 15;

- R₂ представляет анионный лиганд;

- каждый из R₃ и R₄ представляет водород или радикал, выбранный из группы, состоящей из C₁₋₂₀алкила, C₂₋₂₀алкенила, C₂₋₂₀алкинила, C₁₋₂₀карбоксилата, C₁₋₂₀алкокси, C₂₋₂₀алкенилокси, C₂₋₂₀алкинилокси, арила, арилокси, C₁₋₂₀алкоксикарбонила, C₁₋₈алкилтио, C₁₋₂₀алкилсульфонила, C₁₋₂₀алкилсульфинила, C₁₋₂₀алкилсульфоната, арилсульфоната, C₁₋₂₀алкилфосфоната, арилфосфоната, C₁₋₂₀алкиламмония и ариламмония;

- R' и один из R₃ и R₄ могут быть связаны друг с другом, образуя бидентатный лиганд;

- R^{'''} и R^{'''} могут быть связаны друг с другом, образуя алифатическую кольцевую систему, включающую гетероатом, выбранный из группы, состоящей из азота, фосфора, мышьяка и сурьмы;

- R₃ и R₄ вместе могут образовывать конденсированную ароматическую кольцевую систему, и

- у представляет число углеродных атомов sp_2 между М и атомом углерода, несущим R_3 и R_4 , и представляет целое число от 0 до 3 включительно, их соли, сольваты и энантиомеры.

Данные пятикоординационные металлические комплексы оказались очень эффективными катализаторами замещения олефинов, а также очень эффективными компонентами в катализе или инициировании радикальных реакций с переносом атомов (или групп), таких как ATRP или ATRA, а также реакций винилирования, например синтеза сложного эфира енола. В этом же документе раскрывается также, что производные рутения и осмия, образуемые с основаниями Шиффа по патенту США № 5977393, а также соответствующие производные других переходных металлов, могут использоваться также в катализе или инициировании радикальных реакций с переносом атомов (или групп), таких как ATRP или ATRA, а также реакций винилирования, например синтеза сложного эфира енола.

Однако в технике все еще имеется потребность в улучшении эффективности катализаторов, т.е. улучшении выхода в реакции, катализируемой указанным компонентом катализатора после некоторого периода времени в заданных условиях (например, температура, давление, растворитель и соотношение реагент/катализатор) или же, при данном реакционном выходе, в обеспечении более мягких условий (более низкой температуры, давления, близкого к атмосферному давлению, более легкого отделения и очистки продукта от реакционной смеси) или в требовании меньшего количества катализатора (т.е. более высокого соотношения реагент/катализатор) и в получении, таким образом, в результате более экономичных и благоприятных для окружающей среды рабочих условий. Данная потребность является еще более обязательной для использования в процессах реакционно-литьевого формования (RIM), таких как, но без ограничения указанным, полимеризация в массе эндо- или экзодициклопентадиена, или его композиций.

В WO 93/20111 описываются осмий- и рутений-карбеновые соединения с фосфиновыми лигандами в качестве исключительно термических катализаторов для обменной полимеризации с раскрытием кольца напряженных циклоолефинов, в которой циклодиены, такие как дициклопентадиен, действуют как ингибиторы катализаторов и не могут полимеризоваться. Это подтверждается, например, примером 3 патента США № 6284852, в котором дициклопентадиен не дал какого-либо полимера даже спустя дни в присутствии некоторых рутений-карбеновых комплексов, имеющих фосфиновые лиганды. Однако в патенте США 6235856 говорится, что дициклопентадиен является доступным для термической обменной полимеризации с однокомпонентным катализатором, если используются свободные от карбена рутений(II)- или осмий(II)-фосфиновые катализаторы.

В патенте США № 6284852 описывается усиление каталитической активности рутений-карбенового комплекса формулы $A_xL_yX_zRu=CHR'$, в которой $x=0, 1$ или 2 , $y=0, 1$ или 2 , и $z=1$ или 2 и R' представляет водород или замещенный или незамещенный алкил или арил, L представляет любой нейтральный донор электронов, X представляет любой анионный лиганд, и A представляет лиганд, имеющий ковалентную структуру, соединяющую нейтральный донор электронов и анионный лиганд, с помощью преднамеренного добавления конкретных количеств кислоты, не присутствующей в качестве субстрата или растворителя, причем указанное усиление предназначено для множества реакций обмена олефинов, включая ROMP, RCM, ADMET и реакции перекрестного обмена и димеризации. В соответствии с патентом США № 6284852 органические или неорганические кислоты могут добавляться к

катализаторам или до, или во время реакции с олефином, при этом более длительный срок службы катализатора наблюдается, когда катализатор вводится в кислый раствор олефинового мономера. Количества кислоты, описанные в примерах 3-7 патента США № 6284852, варьируют от 0,3 до 1 эквивалента кислоты по отношению к алкилидену. В частности, системы катализатора примера 3 (в частности, катализаторы, представляющие замещенные Шиффовым основанием комплексы, включающие алкилиденовый лиганд и фосфиновый лиганд) в присутствии HCl в качестве кислоты достигают ROMP дициклопентадиена за менее чем 1 минуту при комнатной температуре в отсутствие растворителя, и ROMP оксанорборненового мономера за 15 минут при комнатной температуре в присутствии протонного растворителя (метанола), однако при соотношениях мономер/катализатор, которые не указываются.

В патенте США № 6284852 показаны также алкилиден-рутениевые комплексы, которые после активации в воде сильной кислотой быстро и количественно инициируют живую полимеризацию водорастворимых полимеров, приводя в результате к значительному улучшению по сравнению с существующими катализаторами ROMP. Далее в патенте утверждается, что тип растущего (макро)радикала является стабильным (тип растущего алкилидена наблюдался с помощью протонного ядерно-магнитного резонанса), и что эффект действия кислоты в системе оказывается двойным: в дополнение к элиминированию гидроксидных ионов, которые обычно вызывают разложение катализатора, активность катализатора также усиливается протонированием фосфиновых лигандов. В патенте также говорится, что, на удивление, кислоты не взаимодействуют с рутений-алкилиденовой связью.

Хотя в патенте и обеспечивается усовершенствование по отношению к существующим катализаторам ROMP, содержание раскрытия патента США № 6284852 ограничено во многих аспектах, а именно:

- поскольку механизм активации кислоты, на который ссылается патент, предполагает протонирование фосфиновых лигандов, он ограничивается алкилиден-рутениевыми комплексами, включающими по меньшей мере один фосфиновый лиганд;
- в нем не раскрывается взаимодействие замещенного Шиффовым основанием рутениевого комплекса с кислотой в таких условиях, чтобы указанная кислота по меньшей мере частично расщепляла связь между металлом и лигандом класса Шиффовых оснований указанного рутениевого комплекса.

В патенте США № 6284852 не говорится также о поведении, в присутствии кислоты, рутениевых комплексов, в которых рутений скоординирован с винилиденовым лигандом, алленилиденовым лигандом или N-гетероциклическим карбеновым лигандом.

Таким образом, патент США № 6284852 оставил открытое поле для исследования комплексов металлов, в частности, поликоординированных комплексов рутения и осмия в кислотной, предпочтительно сильно кислотной среде при использовании для реакций олефинового обмена, включающих ROMP, RCM, ADMET и реакций перекрестного обмена и димеризации.

Поэтому одной из целей данного изобретения является предоставление нового и полезного типа катализаторов, особенно, на основе поликоординированных комплексов переходных металлов, обладающих неожиданными свойствами и улучшенной эффективностью в реакциях обмена олефинов, а также в других реакциях с переносом атомов или групп, таких как ATRP или ATRA.

Еще одной целью данного изобретения является эффективное проведение реакций замещения олефинов, в частности полимеризации с раскрытием кольца напряженных циклических олефинов (включая катионные формы таких мономеров, такие как, но без ограничения указанными, напряженные циклические олефины, включающие
5 четвертичные аммониевые соли), в присутствии поликоординированных комплексов переходных металлов, без ограничения требованием наличия фосфинового лиганда в указанных комплексах.

В данной области техники имеется также специфическая потребность, которая является еще одной целью данного изобретения, в усовершенствовании процессов реакционно-литьевого формования (RIM), процессов литьевого формования смол (RTM) и процессов реактивного центробежного формования (RRM), таких как, но без ограничения указанными, полимеризация в массе эндо- или
15 экзодициклопентадиена, или сополимеризация его с другими мономерами или его композициями, с использованием поликоординированных комплексов переходных металлов, в частности комплексов рутения, имеющих разнообразные сочетания лигандов, но которые необязательно включают фосфиновые лиганды. Все указанные выше потребности составляют различные цели, достигаемые настоящим
20 изобретением, тем не менее другие преимущества данного изобретения будут свободно видны из следующего описания.

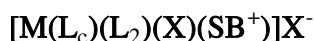
КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение основано на неожиданной находке, заключающейся в том, что усовершенствованные катализаторы, полезные в ряде реакций органического
25 синтеза, как, например, но без ограничения указанными, реакция обмена олефинов и реакции с переносом атомов или групп, могут быть получены путем приведения в контакт поликоординированных металлических комплексов, предпочтительно по меньшей мере тетракоординированного комплекса переходного металла,
30 включающего полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований и один или несколько других лигандов, таких как, без ограничения указанными, металлические комплексы WO 03/062253, с кислотой в таких условиях, чтобы указанная кислота была способна по меньшей мере частично расщеплять связь между металлом и
35 полидентатным лигандом класса Шиффовых оснований указанного металлического комплекса.

Настоящее изобретение основано на неожиданной находке того, что новые и полезные типы катализаторов могут быть подходящим образом получены с помощью реакции кислоты с поликоординированным металлическим комплексом,
40 предпочтительно по меньшей мере тетракоординированным комплексом переходного металла, включающим полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований и дополнительно включающим один или несколько других лигандов, таких как, без ограничения указанными, анионные лиганды, N-гетероциклические карбеновые
45 лиганды, алкилиденовые лиганды, винилиденовые лиганды, инденилиденовые лиганды и алленилиденовые лиганды, в условиях, которые не требуют протонирования фосфинового лиганда. В частности, данное изобретение основано на неожиданной находке того, что новые и полезные виды катализаторов могут
получаться подходящим образом по реакции кислоты с поликоординированным
50 комплексом металла, предпочтительно по меньшей мере тетракоординированным комплексом переходного металла, включающим полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований и дополнительно включающим ряд других лигандов, где указанный ряд других лигандов свободен от какого-либо фосфинового лиганда. Более

конкретно, данное изобретение основано на находке того, что подходящими условиями для реакции с активированием кислотой между кислотой и поликоординированным комплексом металла являются условия, которые позволяют в одну или несколько стадий по меньшей мере частично протонитровать
 5 полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований и по меньшей мере частично декоординировать полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований путем расщепления иминовой связи с металлическим центром.

Таким образом, на основе данных находок настоящее изобретение предоставляет
 10 новые каталитические объекты или продукты, или смеси объектов, получающиеся в результате реакции (называемой ниже также “активацией или активированием”) между исходным поликоординированным комплексом металла, замещенным Шиффовым основанием, предпочтительно по меньшей мере тетракоординированным комплексом
 15 переходного металла, включающим полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований и дополнительно включающий один или несколько других лигандов (указанные другие лиганды предпочтительно являются иными, чем фосфиновые лиганды), и указанной кислотой, предпочтительно в условиях, подходящих для протонирования полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований и/или
 20 декоординирования полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований в результате расщепления иминовой связи с металлическим центром. В более широком значении данные объекты могут быть монометаллическими соединениями, представленными общей формулой:



в которой

- M представляет металл, выбранный из группы, состоящей из групп 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 Периодической таблицы, предпочтительно металл, выбранный из рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения, меди, хрома, марганца,
 30 родия, ванадия, цинка, золота, серебра, никеля и кобальта;

- SB^+ представляет протонированный лиганд класса Шиффовых оснований, предпочтительно протонированный бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований;

- L_c представляет карбеновый лиганд, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из алкилиденовых лигандов, винилиденовых лигандов, инденилиденовых лигандов и алленилиденовых лигандов;

- L_2 представляет лиганд, не являющийся анионным, предпочтительно иной, чем фосфиновый лиганд;

- X представляет анионный лиганд; и

- X^- представляет анион;

включая их соли, сольваты и энантиомеры.

Данные объекты могут быть также биметаллическими объектами,
 45 представленными общей формулой:



в которой

- каждый из M и M' представляет металл, независимо выбранный из группы, состоящей из групп 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 Периодической таблицы, предпочтительно металл, выбранный из рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения,
 50 меди, хрома, марганца, родия, ванадия, цинка, золота, серебра, никеля и кобальта;

- SB^+ представляет протонированный лиганд класса Шиффовых оснований,

предпочтительно протонированный бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований;

- L_c представляет карбеновый лиганд, предпочтительно выбранный из группы, состоящей из алкилиденовых лигандов, винилиденовых лигандов, инденилиденовых лигандов и алленилиденовых лигандов;

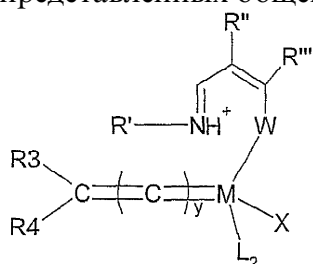
- L представляет лиганд, не являющийся анионным, предпочтительно иной, чем фосфиновый лиганд;

- X_1 , X_2 и X_3 , каждый независимо, выбран из анионных лигандов; и

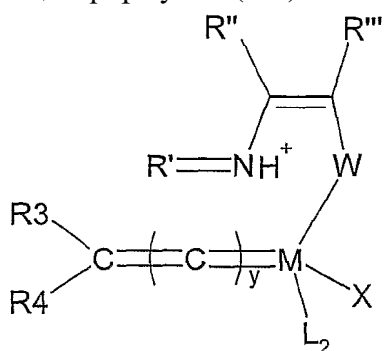
- X^- представляет анион;

включая их соли, сольваты и энантиомеры.

Когда исходят из поликоординированного замещенного Шиффовым основанием монометаллического комплекса, такие новые объекты или продукты могут, например, принимать форму одного или нескольких катионных монометаллических частиц, представленных общей формулой (VI):



или одной или нескольких катионных монометаллических частиц, представленных общей формулой (VII):



в которых

- M представляет металл, независимо выбранный из группы, состоящей из групп 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 Периодической таблицы, предпочтительно металл, выбранный из рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения, меди, хрома, марганца, родия, ванадия, цинка, золота, серебра, никеля и кобальта;

- W выбран из группы, состоящей из кислорода, серы, селена, NR''' , PR''' , AsR''' и SbR''' ;

- каждый из R'' , R''' и R'''' представляет радикал, независимо выбранный из группы, состоящей из водорода, C_{1-6} алкила, C_{3-8} циклоалкила, C_{1-6} алкил- C_{1-6} алкоксисилила, C_{1-6} алкиларилоксисилила, C_{1-6} алкил- C_{3-10} циклоалкоксисилила, арила и гетероарила, или R'' и R''' вместе образуют арильный или гетероарильный радикал, причем каждый указанный радикал (когда он отличен от водорода) необязательно замещен одним или несколькими, предпочтительно 1-3, заместителями R_5 , каждый из которых независимо выбран из группы, состоящей из атомов галогена, C_{1-6} алкила, C_{1-6} алкокси, арила, алкилсульфоната, арилсульфоната, алкилфосфоната, арилфосфоната, C_{1-6} алкил- C_{1-6} алкоксисилила, C_{1-6} алкиларилоксисилила, C_{1-6} алкил- C_{3-10} циклоалкоксисилила,

алкиламмония и ариламмония;

- R' или имеет значения, определенные для R'', R''' и R''', когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (VI), или когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (VII), выбран из группы, состоящей из C₁₋₆алкилена и C₃₋₈циклоалкилена, причем указанная алкиленовая или циклоалкиленовая группа необязательно замещена одним или несколькими заместителями R₅;

- L₂ представляет лиганд, не являющийся анионным, предпочтительно иной, чем фосфиновый лиганд;

- X представляет анионный лиганд;

- каждый из R₃ и R₄ представляет водород или радикал, выбранный из группы, состоящей из C₁₋₂₀алкила, C₂₋₂₀алкенила, C₂₋₂₀алкинила, C₁₋₂₀карбоксилата, C₁₋₂₀алкокси, C₂₋₂₀алкенилокси, C₂₋₂₀алкинилокси, арила, арилокси, C₁₋₂₀алкоксикарбонила, C₁₋₈алкилтио, C₁₋₂₀алкилсульфонила, C₁₋₂₀алкилсульфинила, C₁₋₂₀алкилсульфоната, арилсульфоната, C₁₋₂₀алкилфосфоната, арилфосфоната, C₁₋₂₀алкиламмония и ариламмония;

- R' и один из R₃ и R₄ могут быть связаны друг с другом, образуя бидентатный лиганд;

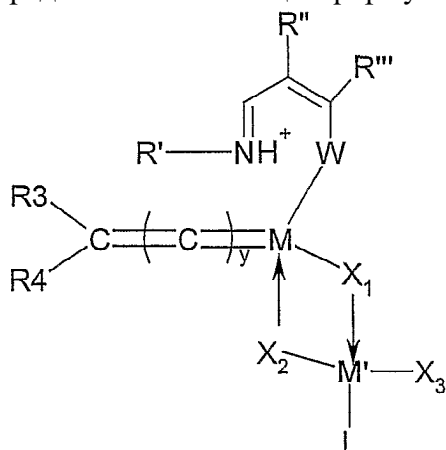
- R''' и R'''' могут быть связаны друг с другом, образуя алифатическую кольцевую систему, включающую гетероатом, выбранный из группы, состоящей из азота, фосфора, мышьяка и сурьмы;

- R₃ и R₄ вместе могут образовывать конденсированную ароматическую кольцевую систему, и

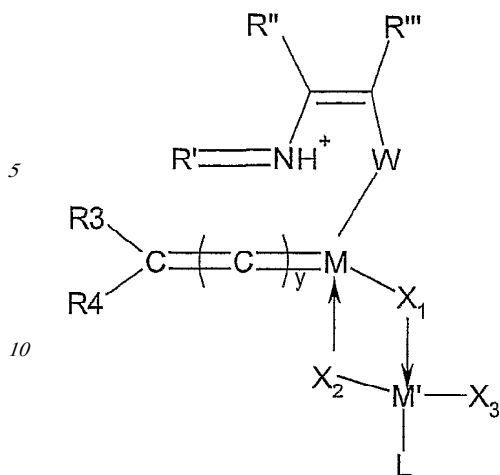
- y представляет число углеродных атомов sp₂ между M и атомом углерода, несущим R₃ и R₄, и представляет целое число от 0 до 3 включительно,

их соли, сольваты и энантимеры, причем каждая из указанных катионных частиц, представленных общими формулами (VI) и (VII), ассоциирована с анионом, происходящим из кислоты, используемой в указанной реакции активации кислотой.

Когда исходят из поликоординированного замещенного Шиффовым основанием биметаллического комплекса, такие новые объекты или продукты могут, например, принимать форму одной или нескольких катионных биметаллических частиц, представленных общей формулой (X):



или одной или нескольких катионных биметаллических частиц, представленных общей формулой (VII):



15 в которых

- каждый из M и M' представляет металл, независимо выбранный из группы, состоящей из групп 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 Периодической таблицы, предпочтительно металл, выбранный из рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения, меди, хрома, марганца, родия, ванадия, цинка, золота, серебра, никеля и кобальта;

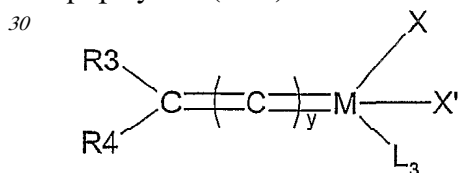
20 - W, R', R'', R''', R''', y, R₃ и R₄ имеют значения, определенные выше для формул (VI) и (VII);

- X₁, X₂ и X₃, каждый независимо, выбран из анионных лигандов; и

- L представляет лиганд, не являющийся анионным, предпочтительно отличный от фосфинового лиганда,

25 включая их соли, сольваты и энантиомеры.

Новые объекты или продукты данного изобретения могут также принимать форму одного или нескольких монометаллических комплексов, представленных общей формулой (VIII):



35 в которой

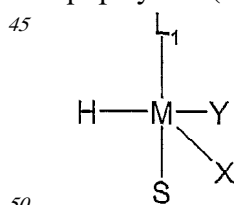
- M, X, y, R₃ и R₄ имеют значения, определенные в формулах (VI) и (VII);

- X' представляет анионный лиганд; и

40 - L₃ представляет лиганд, не являющийся анионным, предпочтительно иной, чем фосфиновый лиганд,

включая их соли, сольваты и энантиомеры.

Новые объекты или продукты данного изобретения могут также принимать форму одного или нескольких металл-моногидридных комплексов, представленных общей формулой (IX):



в которой

- M и X имеют значения, определенные в формулах (VI) и (VII);

- S представляет растворитель, например воду;

- Y представляет растворитель или Y представляет CO, когда S представляет спирт; и
- L₁ представляет лиганд, не являющийся анионным, предпочтительно иной, чем фосфиновый лиганд,
включая их соли, сольваты и энантиомеры.

Новые каталитические объекты по изобретению могут быть отдельно получены, дополнительно разделены, очищены и кондиционированы для отдельного использования в реакциях органического синтеза позднее, или они могут получаться *in situ* во время соответствующей химической реакции (например, реакции обмена) путем введения кислоты в реакционную смесь до, одновременно с введением или после введения исходного металлического комплекса класса Шиффовых оснований. Настоящее изобретение предоставляет также каталитические системы, включающие в дополнение к указанным новым каталитическим разновидностям или продуктам реакции второй катализаторный компонент (такой как сокатализатор - кислота Льюиса, или инициатор, имеющий способность к радикальному переносу атома или группы, или инициатор радикалов, или биметаллический комплекс металла) и/или носитель, подходящий для нанесения на него указанных каталитических разновидностей и реакционных продуктов.

Настоящее изобретение предоставляет также использование таких новых каталитических разновидностей или продуктов реакции, или любых смесей таких разновидностей, или таких каталитических систем в широком множестве реакций органического синтеза, таких как реакции обмена олефинов, реакции обмена ацетилена и некоторых реакций, предусматривающих перенос атома или группы в соединение с этиленовой или ацетиленовой ненасыщенностью или какой-нибудь другой реакционноспособный субстрат, таких как радикальная полимеризация с переносом атома, радикальное присоединение с переносом атома, винилирование, циклопропанирование соединений с этиленовой ненасыщенностью, и аналогичные. В частности, данное изобретение предлагает усовершенствованный процесс полимеризации с раскрытием кольца напряженных циклических олефинов, таких как, без ограничения указанным, дициклопентадиен.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг.1 показывает бидентатные лиганды класса Шиффовых оснований, имеющие общие формулы (IA) и (IB), которые могут быть включены в поликоординированные комплексы металлов, подходящие для модификации кислотой согласно воплощению настоящего изобретения.

Фиг.2 показывает тетрадентатные лиганды класса Шиффовых оснований, имеющие общие формулы (II A) и (II B), которые могут быть включены в поликоординированные комплексы металлов, подходящие для модификации кислотой согласно еще одному воплощению настоящего изобретения.

Фиг.3 показывает тетрадентатные лиганды класса Шиффовых оснований, имеющие общие химические формулы (III A) и (III B), которые могут быть включены в поликоординированные комплексы металлов, подходящие для модификации кислотой согласно данному изобретению.

Фиг.4 показывает тридентатные лиганды класса Шиффовых оснований, имеющие общие химические формулы (IV D), которые могут быть включены в поликоординированные комплексы металлов, подходящие для модификации кислотой согласно настоящему изобретению, а также биметаллические комплексы, имеющие общие формулы (IV A) и (IV B), подходящие для модификации кислотой согласно настоящему изобретению, и конденсированную ароматическую кольцевую систему,

имеющую формулу (IV С), которая может присутствовать в карбеновом лиганде таких комплексов металлов.

Фиг.5 показывает схему получения поликоординированного комплекса металла, модифицируемого кислотой, согласно данному изобретению.

Фиг.6 показывает монометаллические комплексы, имеющие общую формулу (VA), происходящие из тетрадентатного лиганда класса Шиффовых оснований (ША), и общую формулу (VB), подходящие для модификации кислотой согласно настоящему изобретению.

Фиг.7 показывает ^1H ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе первого замещенного Шиффовым основанием рутениевого комплекса (пример 12) перед активацией кислотой.

Фиг.8 показывает ^1H ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе продукта, получающегося в результате 5-минутной активации кислотой того же первого замещенного Шиффовым основанием рутениевого комплекса.

Фиг.9 показывает ^1H ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе продукта, получающегося в результате 50-минутной активации кислотой того же первого замещенного Шиффовым основанием рутениевого комплекса.

Фиг.10 показывает ^1H ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе продукта, получающегося в результате 90-минутной активации кислотой того же первого замещенного Шиффовым основанием рутениевого комплекса.

Фиг.11 показывает ^1H ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе продукта, получающегося в результате 24-часовой активации кислотой того же первого замещенного Шиффовым основанием рутениевого комплекса.

Фиг.12 показывает ^1H ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе продукта, получающегося в результате 91-часовой активации кислотой того же первого замещенного Шиффовым основанием рутениевого комплекса.

Фиг.13 показывает ^1H ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе смеси, получающейся в результате 90-минутной активации кислотой того же первого замещенного Шиффовым основанием рутениевого комплекса с последующим добавлением циклооктена и 30-минутной полимеризацией.

Фиг.14 показывает ^1H ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе второго замещенного Шиффовым основанием рутениевого комплекса (пример 43) перед активацией кислотой.

Фиг.15 показывает ^1H ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе продукта, получающегося в результате 10-минутной активации кислотой второго замещенного Шиффовым основанием рутениевого комплекса.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Используемый здесь термин "комплекс" или "координационное соединение" относится к результату реакции по механизму донор-акцептор или реакции кислота-основание по Льюису между металлом (акцептором) и несколькими нейтральными молекулами ионных соединений, называемых лигандами, содержащими, каждое, атом или ион неметалла (донор). Лиганды, которые имеют более чем один атом с единственной парой электронов (т.е. более чем одну точку присоединения к металлическому центру) и следовательно занимают более чем одно место (центр) координации, называются полидентатными лигандами. Последние, в зависимости от числа занимаемых координационных центров, включают бидентатные, тридентатные и тетрадентатные лиганды.

Используемый здесь термин “монометаллический” относится к комплексу, в котором имеется один металлический центр. Используемый здесь термин “гетеробиметаллический” относится к комплексу, в котором имеется два центра из различных металлов. Используемый здесь термин “гомобиметаллический” относится к

5 комплексу, имеющему два центра из одинаковых металлов, которому однако не обязательно иметь идентичные лиганды или координационное число.

Используемый здесь по отношению к замещающему радикалу, лиганду или группе термин “C₁₋₇алкил” означает насыщенные ациклические углеводородные

10 моновалентные радикалы с прямой или разветвленной цепью, имеющие от 1 до 7 атомов углерода, такие как, например, метил, этил, пропил, н-бутил, 1-метилэтил (изопропил), 2-метилпропил (изобутил), 1,1-диметилэтил (трет-бутил, 2-метилбутил, н-пентил, диметилпропил, н-гексил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, н-гептил и

15 аналогичные; длина углеродной цепи такой группы может необязательно простирается до 20 углеродных атомов.

Используемый здесь по отношению к связующей группе термин “C₁₋₇алкилен” означает двухвалентный углеводородный радикал, соответствующий определенному выше C₁₋₇алкилу, такой как метилен, бис(метилен), трис(метилен), тетраметилен, гексаметилен и аналогичные.

Используемый здесь по отношению к замещающему радикалу, лиганду или группе термин “C₃₋₁₀циклоалкил” означает моно- или полициклический насыщенный

25 углеводородный одновалентный радикал, имеющий от 3 до 10 атомов углерода, такой как, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил и аналогичные, или C₇₋₁₀полициклический насыщенный углеводородный одновалентный радикал, имеющий от 7 до 10 атомов углерода, такой как, например, норборнил, фенхил, триметилтрициклогептил или адамантил.

Используемый здесь по отношению к связующей группе, и если не указано иное, термин “C₃₋₁₀циклоалкилен” означает двухвалентный углеводородный радикал,

30 соответствующий определенному выше C₃₋₁₀циклоалкилу, такой как 1,2-циклогексilen и 1,4-циклогексilen.

Используемый здесь по отношению к замещающему радикалу, лиганду или группе, и если не указано иное, термин “арил” обозначает любой моно- или полициклический

35 ароматический одновалентный углеводородный радикал, имеющий от 6 до 30 атомов углерода, как, например, но без ограничения указанными, фенил, нафтил, антраценил, фенантрацил, флуорантенил, хризенил, пиренил, бифенилил, терфенил, пиценил, инденил, бифенил, индаценил, бензоциклобутенил, бензоциклооктенил и аналогичные,

40 включающий конденсированные бензо-C₄₋₈циклоалкильные радикалы (последние являются такими, как определены выше), такие как, например, инданил, тетрагидронафтил, флуоренил и аналогичные, причем все из указанных радикалов необязательно замещены одним или несколькими заместителями, выбранными из

45 группы, состоящей из галогена, amino, нитро, гидроксиль, сульфгидрилы и нитро, такие как, например, 4-фторфенил, 4-хлорфенил, 3,4-дихлорфенил, 2,6-диизопропил-4-бромфенил, пентафторфенил и 4-цианофенил.

Используемый здесь по отношению к связующей группе, и если не указано иное, термин “арилен” означает двухвалентный углеводородный радикал, соответствующий

50 определенному выше арилу, такой как фенилен, нафтилен и аналогичные.

Используемый здесь по отношению к сочетанию двух замещающих углеводородных радикалов, и если не указано иное, термин “гомоциклический” означает моно- или полициклический, насыщенный или мононенасыщенный или

полиненасыщенный углеводородный радикал, имеющий от 4 до 15 атомов углерода, но не включающий гетероатомы в указанном кольце; например, указанное сочетание образует C_{2-6} алкиленовый радикал, такой как тетраметилен, который циклизуется по атомам углерода, к которым присоединены указанные два замещающих углеводородных радикала.

Используемый здесь по отношению к замещающему радикалу (включая сочетание двух замещающих радикалов), лиганду или группе, и если не указано иное, термин “гетероциклический” обозначает моно- или полициклический, насыщенный или мононенасыщенный или полиненасыщенный одновалентный углеводородный радикал, имеющий от 2 до 15 атомов углерода, и включающий один или несколько гетероатомов в одном или нескольких гетероциклических кольцах, причем каждое из указанных колец имеет от 3 до 10 атомов (и необязательно дополнительно включающий один или несколько гетероатомов, присоединенных к одному или нескольким атомам углерода указанного кольца, например, в форме карбонильной, или тиокарбонильной, или селенокарбонильной группы, и/или к одному или нескольким гетероатомам указанного кольца, например, в форме сульфоновой, сульфоксидной, N-оксидной, фосфатной, фосфонатной или селеноксидной группы), причем каждый из указанных гетероатомов необязательно выбран из группы, состоящей из азота, кислорода, серы, селена и фосфора, включая также радикалы, в которых гетероциклическое кольцо конденсировано с одним или несколькими ароматическими углеводородными кольцами, например в форме бензоконденсированных, дибензоконденсированных и нафто-конденсированных гетероциклических радикалов; в данное определение включаются гетероциклические радикалы, такие как, но без ограничения указанными, диазепинил, оксадиазинил, тиадиазинил, дитиазинил, триазолонил, диазепинонил, триазепинил, триазепинонил, тетразепинонил, бензохинолинил, бензотиазинил, бензотиазинонил, бензоксатиинил, бензодиоксинил, бензодитиинил, бензоксазепинил, бензотиазепинил, бензодиазепинил, бензодиоксепинил, бензодитиепинил, бензоксазоцинил, бензотиазоцинил, бензодиазоцинил, бензоксатиоцинил, бензодиоксоцинил, бензотриоксепинил, бензоксатиазепинил, бензоксадиазепинил, бензотиадиазепинил, бензотриазепинил, бензоксатиепинил, бензотриазинонил, бензоксазолинонил, азетидинонил, азаспироундецил, дитиаспиродецил, селеназинил, селеназолил, селенофенил, гипоксантинил, азагипоксантинил, бипиразинил, бипиридинил, оксазолидинил, диселенопиримидинил, бензодиоксоцинил, бензопиренил, бензопиранонил, бензофеназинил, бензохинолизинил, дибензокарбазолил, дибензоакридинил, дибензофеназинил, дибензотиепинил, дибензооксепинил, дибензопиранонил, дибензохиноксалинил, дибензотиазепинил, дибензоизохинолинил, тетраазаадамантил, тиатетраазаадамантил, оксаурацил, оксазинил, дибензотиюфенил, дибензофуранил, оксазолинил, оксазолонил, азаиндолил, азолонил, тиазолинил, тиазолонил, тиазолидинил, тиазанил, пиримидонил, тиопиримидонил, тиаморфолинил, азлактонил, нафтиндазолил, нафтиндолил, нафтотиазолил, нафтотиоксолил, нафтоксиндолил, нафтотриазолил, нафтопиранил, оксабициклогептил, азабензимидазолил, азабициклогептил, азабициклооктил, азабициклононил, азабициклононил, тетрагидрофурил, тетрагидропиранил, тетрагидропирионил, тетрагидрохинолеинил, тетрагидротииенил и их диоксид, дигидротииенилдиоксид, диоксиндолил, диоксинил, диоксенил, диоксазинил, тиоксанил, тиоксолил, тиюразолил, тиотриазолил, тиопиранил, тиопирионил, кумаринил, хинолеинил, оксихинолеинил, хинуклидинил, ксантинил, дигидропиранил, бензодигидрофурил, бензотииопирионил, бензотииопиранил,

бензоксазинил, бензоксазолил, бензодиоксолил, бензодиоксанил, бензотиадиазолил,
 бензотриазинил, бензотиазолил, бензоксазолил, фенотиоксинил, фенотиазолил,
 фенотиенил (бензотиаофуранил), фенопиронил, феноксазолил, пиридинил,
 5 дигидропиридинил, тетрагидропиридинил, пиперидинил, морфолинил,
 тиоморфолинил, пиразинил, пиримидинил, пиридазинил, триазинил, тетразинил,
 тиазолил, бензотриазолил, тетразолил, имидазолил, пиразолил, тиазолил, тиадиазолил,
 изотиазолил, оксазолил, оксадиазолил, пирролил, фурил, дигидрофурил, фуроил,
 гидантоинил, диоксоланил, диоксолил, дитианил, дитиенил, дитиинил, тиенил,
 10 индолил, индазолил, индолинил, индолизидинил, бензофурил, хинолил, хиназолинил,
 хиноксалинил, карбазолил, феноксазинил, фенотиазинил, ксантенил, пуринил,
 бензотиенил, нафтотиенил, тиантренил, пиранил, пиронил, бензопиронил,
 изобензофуранил, хроменил, феноксатиинил, индолизинил, хинолизинил, изохинолил,
 15 фталазинил, нафтиридинил, циннолинил, птеридинил, карболинил, акридинил,
 перимидинил, фенантролинил, феназинил, фенотиазинил, имидазолинил,
 имидазолидинил, бензимидазолил, пиразолинил, пиразолидинил, пирролинил,
 пирролидинил, пиперазинил, уридинил, тимидинил, цитидинил, азиринил, азиридинил,
 диазиринил, диазиридинил, оксиранил, оксазиридинил, диоксиранил, тииранил, азетил,
 20 дигидроазетил, азетидинил, оксетил, оксетанил, тиетил, тиетанил, диазабициклооктил,
 диазетил, диазиридинонил, диазиридинтионил, хроманил, хроманонил, тioxроманил,
 тioxроманонил, тioxроменил, бензофуранил, бензизотиазолил, бензокарбазолил,
 бензохромонил, бензизоаллоксазинил, бензокумаринил, тиокумаринил,
 фенометоксазинил, фенопароксазинил, фентриазинил, тиодиазинил, тиодиазолил,
 25 индоксил, тиоиндоксил, бензодиазинил (например, фталазинил), фталидил,
 фталимидинил, фталазонил, аллоксазинил, дибензопиронил (т.е. ксантонил),
 ксантионил, изатил, изопиразолил, изопиразолонил, уразолил, уразинил, уретинил,
 уретидинил, сукцинил, сукцинимида, бензилсультимил, бензилсультадил и
 30 аналогичные, включая все их возможные изомерные формы, в которых каждый атом
 углерода указанного гетероциклического кольца может быть независимо замещен
 заместителем, выбранным из группы, состоящей из галогена, нитро, C_{1-7} алкила
 (необязательно содержащего одну или несколько функциональных групп или
 радикалов, выбранных из группы, состоящей из карбонила (оксо), спирта
 35 (гидроксила), простого эфира (алкокси), ацеталя, аминоксано, имино, оксимино,
 алкилоксимино, аминокислоты, циано, эфира или амида карбоновой кислоты, нитро,
 тiao- C_{1-7} алкила, тiao- C_{3-10} циклоалкила, C_{1-7} алкилаамино, циклоалкилаамино,
 алкенилаамино, циклоалкенилаамино, алкинилаамино, арилаамино, арилалкилаамино,
 40 гидроксилалкилаамино, меркаптоалкилаамино, гетероциклического аминоксано, гидразино,
 алкилгидразино, фенилгидразино, сульфонила, сульфонамида и галогена),
 C_{2-7} алкенила, C_{2-7} алкинила, галоген- C_{1-7} алкила, C_{3-10} циклоалкила, арила,
 арилалкила, алкиларила, алкилацила, арилацила, гидроксила, аминоксано, C_{1-7} алкилаамино,
 циклоалкилаамино, алкенилаамино, циклоалкенилаамино, алкинилаамино, арилаамино,
 45 арилалкилаамино, гидроксиалкилаамино, меркаптоалкилаамино, гетероциклического
 аминоксано, гидразино, алкилгидразино, фенилгидразино, сульфгидрила, C_{1-7} алкокси,
 C_{3-10} циклоалкокси, арилокси, арилалкилокси, оксигетероциклического радикала,
 замещенного гетероциклом алкилокси, тiao- C_{1-7} алкила, тiao- C_{3-10} циклоалкила,
 50 тiaoарила, тiogетероциклического радикала, арилалкилтiao, замещенного
 гетероциклом алкилтiao, формула, гидроксилаамино, циано, эфиров и тiaoэфиров
 карбоновой кислоты или их амидов, эфиров или тiaoэфиров тiaoкарбоновой кислоты
 или их амидов; в зависимости от числа ненасыщенностей в 3-10-членном кольце,

гетероциклические радикалы могут быть подразделены на гетероароматические (или “гетероарильные”) радикалы и неароматические гетероциклические радикалы; когда гетероатомом указанного неароматического гетероциклического радикала является азот, последний может быть замещен заместителем, выбранным из группы, состоящей

из C_{1-7} алкила, C_{3-10} циклоалкила, арила, арилалкила и алкиларила.

Используемые здесь по отношению к замещающему радикалу, лиганду или группе, и если не указано иное, термины “ C_{1-7} алкокси”, “ C_{2-7} алкенилокси”, “ C_{2-7} алкинилокси”, “ C_{3-10} циклоалкокси”, “арилокси”, “арилалкилокси”, “оксигетероциклический”, “тио- C_{1-7} алкил”, “тио- C_{3-10} циклоалкил”, “арилтио”, “арилалкилтио” и “тиогетероциклический или тиогетероцикл” относится к заместителям, в которых C_{1-7} алкил, C_{2-7} алкенил или C_{2-7} алкинил (необязательно длина углеродной цепи таких групп может простирается до 20 атомов углерода), соответственно C_{3-10} циклоалкил, арил, арилалкил или гетероциклический радикал (каждый из них имеет значения, определенные здесь), присоединены к атому кислорода или атому двухвалентной серы через одинарную связь, таким как, но без ограничения указанными, метокси, этокси, пропокси, бутокси, пентокси, изопропокси, втор-бутокси, трет-бутокси, изопентокси, циклопропилокси, циклобутилокси, циклопентилокси, тиометил, тиоэтил, тиопропил, тиобутил, тиопентил, тиоциклопропил, тиоциклобутил, тиоциклопентил, тиофенил, фенилокси, бензилокси, меркаптобензил, крзилокси и аналогичные.

Используемый здесь по отношению к замещающему атому или лиганду термин “галоген” означает любой атом, выбранный из группы, состоящей из фтора, хлора, брома и иода.

Используемый здесь по отношению к замещающему радикалу или группе и, если не указано иное, термин “галоген- C_{1-7} алкил” означает C_{1-7} алкильный радикал (такой, как определен выше, т.е. необязательно длина углеродной цепи таких групп может простирается до 20 атомов углерода), в котором один или несколько атомов водорода независимо замещены одним или несколькими галогенами (предпочтительно фтором, хлором или бромом), такой как, но без ограничения указанными, фторметил, дифторметил, трифторметил, хлорметил, дихлорметил, трихлорметил, 2,2,2-трифторэтил, 2-фторэтил, 2-хлорэтил, 2,2,2-трихлорэтил, октафторпентил, додекафторгептил, дихлорметил и аналогичные.

Используемый здесь по отношению к замещающему радикалу, лиганду или группе, и если не указано иное, термин “ C_{2-7} алкенил” означает прямой или разветвленный ациклический углеводородный одновалентный радикал, имеющий одну или несколько этиленовых ненасыщенностей и имеющий от 2 до 7 атомов углерода, такой как, например, винил, 1-пропенил, 2-пропенил (аллил), 1-бутенил, 2-бутенил, 3-бутенил, 2-пентенил, 3-пентенил, 3-метил-2-бутенил, 3-гексенил, 2-гексенил, 2-гептенил, 1,3-бутадиенил, н-пента-2,4-диенил, гексадиенил, гептадиенил, гептатриенил и аналогичные, включая все их возможные изомеры; необязательно длина углеродной цепи такой группы может простирается до 20 атомов углерода (такой как н-окт-2-енил, н-додец-2-енил, изододеценил, н-октадец-2-енил и н-октадец-4-енил).

Используемый здесь по отношению к замещающему радикалу, лиганду или группе, и если не указано иное, термин “ C_{3-10} циклоалкенил” означает моноциклический моно- или полиненасыщенный углеводородный одновалентный радикал, имеющий от 3 до 8 атомов углерода, такой как, например, циклопропенил, циклобутенил, циклопентенил, циклопентадиенил, циклогексенил, циклогексадиенил, циклогептенил, циклогептадиенил, циклогептатриенил, циклооктенил, циклооктадиенил,

циклооктатриенил, 1,3,5,7-циклооктатетраенил и аналогичные, или C_{7-10} полициклический моно- или полиненасыщенный углеводородный одновалентный радикал, имеющий от 7 до 10 атомов углерода, такой как дициклопентаденил, фенхенил (включая все их изомеры, такие как α -пиноленил), бицикло[2.2.1]гепт-2-енил (норборненил), бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диенил (норборнадиенил), циклофенхенил и аналогичные.

Используемый здесь по отношению к замещающему радикалу, лиганду или группе термин " C_{2-7} алкинил" определяет прямые и с разветвленной цепью углеводородные радикалы, содержащие одну или несколько тройных связей (т.е. ацетиленовую ненасыщенность) и необязательно по меньшей мере одну двойную связь и имеющие от 2 до 7 атомов углерода, такие как, например, ацетиленил, 1-пропинил, 2-пропинил, 1-бутинил, 2-бутинил, 2-пентинил, 1-пентинил, 3-метил-2-бутинил, 3-гексинил, 2-гексинил, 1-пентен-4-инил, 3-пентен-1-инил, 1,3-гексадиен-1-инил и аналогичные, включая их все возможные изомеры; необязательно длина углеродной цепи такой группы может простираться до 20 атомов углерода.

Используемые здесь, и если не указано иное, термины "арилалкил", "арилалкенил" и "замещенный гетероциклом алкил" относятся к алифатическому насыщенному или ненасыщенному углеводородному одновалентному радикалу (предпочтительно C_{1-7} алкильный или C_{2-7} алкенильный радикал, такой как определен выше, т.е. необязательно длина углеродной цепи такой группы может простираться до 20 атомов углерода), к которому уже присоединен арильный или гетероциклический радикал (такой, как определен выше), и в котором указанный алифатический радикал и/или указанный арильный или гетероциклический радикал может быть необязательно замещен одним или несколькими заместителями, выбранными из группы, состоящей из галогена, amino, нитро, гидроксильной, сульфгидрильной и нитро, как например, но без ограничения указанными, бензил, 4-хлорбензил, фенилэтил, 3-фенилпропил, α -метилбензил, фенбутил, α, α -диметилбензил, 1-амино-2-фенилэтил, 1-амино-2-[4-гидроксифенил]этил, 1-амино-2-[индол-2-ил]этил, стирил, пиридилметил, пиридилэтил, 2-(2-пиридил)изопропил, оксазолилбутил, 2-тиенилметил и 2-фурилметил.

Используемые здесь, и если не указано иное, термины "алкилциклоалкил", "алкенил(гетеро)арил", "алкил(гетеро)арил" и "алкилзамещенный гетероциклический" относятся соответственно к арильному, гетероарильному, циклоалкильному или гетероциклическому радикалу (такому, как определен выше), к которым уже присоединены один или несколько алифатических насыщенных или ненасыщенных углеводородных одновалентных радикалов, предпочтительно один или несколько C_{1-7} алкильных, C_{2-7} алкенильных или C_{3-10} циклоалкильных радикалов, таких как, но без ограничения указанными, о-толуил, м-толуил, п-толуил, 2,3-ксилил, 2,4-ксилил, 3,4-ксилил, о-куменил, м-куменил, п-куменил, о-цименил, м-цименил, п-цименил, мезитил, лютидинил (т.е. диметилпиридил), 2-метилазиридилил, метилбензимидазолил, метилбензофуранил, метилбензотиазолил, метилбензотриазолил, метилбензоксазолил, метилциклогексил и ментил.

Используемые здесь, и если не указано иное, термины "алкиламино", "циклоалкиламино", "алкениламино", "циклоалкениламино", "ариламино", "арилалкиламино", "гетероциклические амина", "гидроксиалкиламино", "меркаптоалкиламино" и "алкиниламино" означают, что соответственно один (в случае монозамещенного амина) или даже два (в случае дизамещенного амина) C_{1-7} алкильных, C_{3-10} циклоалкильных, C_{2-7} алкенильных радикала, C_{3-10} циклоалкенильных, арильных, арилалкильных, гетероциклических, моно- или

полигидроксис- C_{1-7} алкильных, моно- или полимеркапто- C_{1-7} алкильных или C_{2-7} алкинильных радикала (каждый из них имеет соответственно значения, определенные выше) присоединен или присоединены к атому азота через одинарную связь, или, в случае гетероциклического радикала, включают атом азота, как, например, но без ограничения указанными, анилино, бензиламино, метиламино, диметиламино, этиламино, диэтиламино, изопропиламино, пропениламино, н-бутиламино, трет-бутиламино, дибутиламино, морфолиноалкиламино, морфолинил, пиперидинил, пиперазинил, гидроксиметиламино, β -гидроксиэтиламино и этиниламино; данное определение включает также смешанные дизамещенные аминок радикалы, в которых атом азота присоединен к двум таким радикалам, принадлежащим к двум различным подгруппам радикалов, например алкильному радикалу и алкенильному радикалу, или к двум различным радикалам в той же подгруппе радикалов, например метилэтиламино; среди дизамещенных аминок радикалов обычно предпочтительно и более легко доступны симметрично замещенные.

Используемые здесь, и если не указано иное, термины “(тио)эфир (тио)карбоновой кислоты” и “(тио)амид (тио)карбоновой кислоты” относятся к заместителям, в которых карбоксильная или тиокарбоксильная группа присоединена к гидрокарбонильному остатку спирта, тиола, полиола, фенола, тиофенола, первичного или вторичного амина, полиамина, аминоспирта или аммиака, причем указанный гидрокарбонильный остаток выбран из группы, состоящей из C_{1-7} алкила, C_{2-7} алкенила, C_{2-7} алкинила, C_{3-10} циклоалкила, C_{3-10} циклоалкенила, арила, арилалкила, алкиларила, алкиламино, циклоалкиламино, алкениламино, циклоалкениламино, ариламино, арилалкиламино, гетероциклического амина, гидроксиалкиламино, меркаптоалкиламино или алкиниламино (каждый имеет значения, определенные выше соответственно).

Используемые здесь по отношению к металлическому лиганду термины “алкиламмоний” и “ариламмоний” означают тетракоординированный атом азота, связанный с одной или несколькими C_{1-7} алкильными, C_{3-10} циклоалкильными, арильными или гетероарильными группами, каждая из которых является соответственно такой, как определена выше.

Используемый здесь по отношению к металлическому лиганду, и если не указано иное, термин “Шиффово основание”, как общепринято, относится к присутствию иминогруппы (получаемой обычно в результате реакции первичного амина с альдегидом или кетоном) в указанном лиганде, являющейся частью полидентатного лиганда (такого, как определен, например, в <http://www.ilpi.com/organomet/coordnum.html>), и данный лиганд скоординирован с металлом, в дополнение к атому азота указанной иминогруппы, через по меньшей мере один дополнительный гетероатом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы и селена. Указанным полидентатным лигандом может быть, например:

- N,O-бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, такой как люмазин или замещенный люмазин или 2-(2-гидроксифенил)бензоксазол или (2'-гидроксифенил)-2-тиазаолин, или

- N,S-бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, такой как тиолюмазин или замещенный тиолюмазин, или

- N,Z-бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, такой как показан на фиг.1, в котором Z представляет или включает атом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы и селена; может быть благоприятным, чтобы указанный

бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований дополнительно включал углерод-углеродную двойную связь, сопряженную с углерод-азотной двойной связью иминогруппы, например, как показано на фиг.1, или

- N,N,O-тридентатный лиганд класса Шиффовых оснований, такой, как происходит из 6-амино-5-формил-1,3-диметилаурацила и семикарбазида или ацетилгидразина, или бензоилгидразина, или такой как происходит из 7-формил-8-

гидроксихинолина(оксина) и 2-аминофенола или 2-аминопиридина, или

- O,N,O-тридентатный лиганд класса Шиффовых оснований, такой как 6-амино-5-формил-1,3-диметилаурацилбензоилгидразон или такой, как показан в формуле (IV) фиг.5, или N-(2-метоксифенил)салицилиденамин или салицилальдегид-2-гидроксанил или гетероциклическое Шиффово основание, получающееся в результате реакции 1-амино-5-бензоил-4-фенил-1Н-пиримидин-2-она с 2-гидроксинафтаальдегидом, или теноилтрифторацето антипириновое Шиффово основание, получающееся в результате реакции теноилтрифторацетона с 4-аминоантипирином, или

- O,N,S-тридентатный лиганд класса Шиффовых оснований, такой как салицилальдегид-2-меркаптоанил, S-бензил-2-[(2-гидроксифенил)метилен]дитиокарбазат или 2-[(2-гидроксифенил)метилен]-N-фенилгидразинкарботиоамид, или

- N,N,S-тридентатный лиганд класса Шиффовых оснований, такой как 6-амино-5-формил-1,3-диметилаурацилтиосемикарбазонат.

В расширительном смысле полидентатный лиганд может включать более чем одно Шиффово основание, например две иминогруппы, как показано в формулах (IIA) и (IIB) фиг.2 и в формуле (IIIA) фиг.3, что может давать в результате O,N,N,O-тетрадентатные или O,N,N,N-тетрадентатные лиганды класса Шиффовых оснований.

Используемые здесь термины “стесненное пространственное затруднение” характеризуют группу или лиганд, обычно разветвленные или замещенные группы или лиганды, которые являются ограниченными в своих движениях, т.е. группу, размер которой дает молекулярную деформацию (либо угловую деформацию, либо удлинение связей), измеримую с помощью диффракции рентгеновских лучей.

Используемый здесь, и если не указано иное, термин “стереоизомер” относится ко всем возможным различным изомерным, а также конформационным формам, которыми могут обладать соединения изобретения, в частности ко всем возможным стереохимически и конформационно изомерным формам, всем диастереомерам, энантиомерам и/или конформерам основной молекулярной структуры. Некоторые соединения настоящего изобретения могут существовать в различных таутомерных формах, причем все они охватываются объемом настоящего изобретения.

Используемый здесь, и если не указано иное, термин “энантиомер” означает каждую индивидуальную или отдельную оптически активную форму соединения изобретения, имеющую оптическую чистоту или энантиомерный избыток (определяемые методами, стандартными в данной области) по меньшей мере 80% (т.е. по меньшей мере 90% одного энантиомера и самое большее 10% другого энантиомера), предпочтительно по меньшей мере 90% и более предпочтительно по меньшей мере 98%.

Используемый здесь, и если не указано иное, термин “сольват” включает любое сочетание, которое может быть образовано соединением данного изобретения с подходящим неорганическим растворителем (например, гидраты, образуемые с водой) или органическим растворителем, таким как, но без ограничения указанными, спирты (в частности, этанол и изопропанол), кетоны (в частности, метилэтилкетон и метилизобутилкетон), сложные эфиры (в частности этилацетат) и аналогичные.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В своем самом широком смысле настоящее изобретение, во-первых, относится к способу модификации поликоординированного комплекса металла, его соли, сольвата или энантиомера, причем указанный поликоординированный комплекс металла

5 включает (i) по меньшей мере один полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, включающий иминогруппу и скоординированный с металлом, в дополнение к атому азота указанной иминогруппы, через по меньшей мере один

10 дополнительный гетероатом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы и селена, и (ii) один или несколько других лигандов, где способ характеризуется тем, что он включает приведение указанного поликоординированного металлического

15 комплекса в контакт с кислотой в таких условиях, чтобы указанная кислота способна была по меньшей мере частично расщеплять связь между металлом и указанным по меньшей мере одним полидентатным лигандом класса Шиффовых оснований (i), и в

данном способе указанные другие лиганды (ii) выбираются так, чтобы они были не способны к протонированию указанной кислотой в указанных условиях.

Предпочтительно, указанные условия включают одно или несколько из следующих:

- молярное отношение между указанной кислотой и указанным

20 поликоординированным металлическим комплексом составляет выше примерно 1,2, предпочтительно выше примерно 2, более предпочтительно выше примерно 3 и наиболее предпочтительно выше примерно 5;

- молярное отношение между указанной кислотой и указанным

25 поликоординированным металлическим комплексом составляет не выше примерно 40, предпочтительно не выше примерно 30, более предпочтительно не выше примерно 20 и наиболее предпочтительно не выше примерно 15;

- время контакта выше 5 секунд, предпочтительно выше 30 секунд, более предпочтительно по меньшей мере 1 минута, например по меньшей мере 10 минут;

30 - время контакта ниже 100 часов, предпочтительно не выше 24 часов, более предпочтительно не выше 4 часов и наиболее предпочтительно не выше 90 минут;

- температура контакта от примерно -50°C до примерно 80°C, предпочтительно от примерно 10°C до примерно 60°C, более предпочтительно от примерно 20°C до примерно 50°C.

35 Должно быть понятно, что, как предполагается, любая комбинация приведенных выше условий реакции охватывается рамками настоящего изобретения, и что более подходящие условия зависят от используемой кислоты и от набора лигандов вокруг металлического центра, особенно от лиганда класса Шиффовых оснований, и она

40 может быть легко определена специалистом на основе информации, содержащейся в настоящем описании.

Предпочтительно также указанные другие лиганды (ii) не выбираются из группы, состоящей из аминов, фосфинов, арсинов и стибиров, поскольку все последние

45 способны к протонированию кислотой в указанных выше условиях реакции.

В конкретном воплощении способ по изобретению включает дополнительную стадию определения (например, измерения) показателя рКа указанного по меньшей мере одного полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований (i) и выбор

50 указанной кислоты таким образом, чтобы рКа указанной кислоты был ниже, чем рКа указанного полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований (ii),

определенного (например, измеренного на указанной стадии измерения) заранее.

Для выполнения способа изобретения подходящими условиями являются такие, когда имеет место одна из следующих ситуаций:

- по меньшей мере один из указанных других лигандов (ii) является лигандом со стесненным пространственным затруднением, имеющим рКа по меньшей мере 15,

- число атомов углерода в указанном по меньшей мере одном полидентатном лиганде класса Шиффовых оснований (i) между атомом азота указанной иминогруппы и указанным координирующим гетероатомом по меньшей мере одного полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований (i) составляет 2 или 3,

- атом азота иминогруппы полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований (i) замещен группой, имеющей существенное пространственное затруднение, такой как замещенный фенил или предпочтительно C_{3-10} циклоалкил, такой как адамантил,

- по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) является карбеновый лиганд, предпочтительно лиганд, выбранный из группы, состоящей из N-гетероциклических карбеновых лигандов, алкилиденовых лигандов, винилиденовых лигандов, инденилиденовых лигандов и алленилиденовых лигандов,

- по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) является анионный лиганд,

- по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) является лиганд, не являющийся анионным, например лиганд, иной чем карбеновый лиганд,

- кислотой является сильная неорганическая кислота, такая как, но без ограничения указанными, хлористо-водородная кислота, бромисто-водородная кислота, серная кислота или азотная кислота, или сильная органическая кислота, такая как, но не ограниченная ею, п-толуолсульфоновая кислота.

Должно быть понятно, что как предполагается, любая комбинация приведенных выше условий реакции охватывается рамками настоящего изобретения, и что более подходящие условия могут быть легко определены специалистом на основе информации, содержащейся в настоящем описании.

Во-вторых, настоящее изобретение относится к продукту реакции

(a) поликоординированного комплекса металла, его соли, сольвата или энантиомера, причем указанный поликоординированный комплекс металла включает (i) по меньшей мере один полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, включающий иминогруппу и скоординированный с металлом в дополнение к атому азота указанной иминогруппы через по меньшей мере один дополнительный гетероатом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы и селена, и (ii) один или несколько других лигандов, и

(b) кислоты, вводимой в реакцию в молярном соотношении выше примерно 1,2 (предпочтительно в молярном соотношении, определенном здесь выше) по отношению к указанному поликоординированному металлическому комплексу (a), при условии, что указанные другие лиганды (ii) выбраны так, чтобы быть неспособными к протонированию указанной кислотой в указанных условиях реакции.

Для более подробного определения продукта реакции изобретения предпочтительно, когда имеет место одна из следующих ситуаций:

- указанные другие лиганды (ii) не выбраны из группы, состоящей из аминов, фосфинов, арсинов и стибиров,

- рКа указанной кислоты (b) ниже, чем рКа указанного по меньшей мере одного полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований (i),

- число атомов углерода в указанном по меньшей мере одном полидентатном лиганде класса Шиффовых оснований (i) между атомом азота указанной иминогруппы и указанным гетероатомом указанного по меньшей мере одного

полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований (i) составляет 2 или 3,

- по меньшей мере один из указанных других лигандов (ii) указанного поликоординированного комплекса металла (a) является стесненным пространственно затрудненным лигандом, имеющим pK_a по меньшей мере 15,

- атом азота иминогруппы полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований (i) замещен группой, имеющей существенное пространственное затруднение, такой как замещенный фенил или, предпочтительно, C_{3-10} циклоалкил, такой как адамантил,

- по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) указанного поликоординированного комплекса металла (a) является карбеновый лиганд, предпочтительно лиганд, выбранный из группы, состоящей из N-гетероциклических карбеновых лигандов, алкилиденовых лигандов, винилиденовых лигандов, инденилиденовых лигандов и алленилиденовых лигандов,

- по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) указанного поликоординированного комплекса металла (a) является анионный лиганд,

- по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) указанного поликоординированного комплекса металла (a) является лиганд, не являющийся анионным, например лиганд, иной чем карбеновый лиганд,

- по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) указанного поликоординированного комплекса металла (a) является растворитель S, и указанный комплекс (a) является катионной частицей, ассоциированной с анионом A,

- указанный поликоординированный комплекс металла (a) является биметаллическим комплексом (два металла являются одинаковыми или различными), в котором предпочтительно (1) один металл указанного биметаллического комплекса пентакоординирован с указанным по меньшей мере одним полидентатным лигандом класса Шиффовых оснований (i) и с по меньшей мере одним или несколькими другими лигандами (ii), а другой металл тетракоординирован с одним или несколькими нейтральными лигандами и одним или несколькими анионными лигандами, или (2) каждый металл указанного биметаллического комплекса гексакоординирован с указанным по меньшей мере одним полидентатным лигандом класса Шиффовых оснований (i) и с указанным одним или несколькими другими лигандами (ii);

- указанный поликоординированный комплекс металла (a) является монометаллическим комплексом,

- металлом указанного поликоординированного комплекса металла (a) является переходный металл, выбранный из группы, состоящей из групп 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 Периодической таблицы, например металл, выбранный из группы, состоящей из рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения, технеция, лантана, меди, хрома, марганца, палладия, платины, родия, ванадия, цинка, кадмия, ртути, золота, серебра, никеля и кобальта;

- указанным поликоординированным комплексом металла (a) является пентакоординированный комплекс металла или тетракоординированный комплекс металла, например в котором (1) указанный по меньшей мере один полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований (i) является бидентатным лигандом, а указанный поликоординированный комплекс металла (a) включает два других лиганда (ii), или в котором (2) указанный по меньшей мере один полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований (i) является тридентатным лигандом, а указанный поликоординированный комплекс металла (a) включает один другой лиганд (ii);

- указанный по меньшей мере один полидентатный лиганд класса Шиффовых

оснований (i) имеет одну из общих формул (IA) и (IB), на которые дается ссылка на фиг.1, в которых:

- Z выбран из группы, состоящей из кислорода, серы и селена;

5 - каждый из R" и R''' представляет радикал, независимо выбранный из группы, состоящей из водорода, C₁₋₇алкила, C₃₋₁₀циклоалкила, C₁₋₆алкил-C₁₋₆алкоксисилила, C₁₋₆алкиларилоксисилила, C₁₋₆алкил-C₃₋₁₀циклоалкоксисилила, арила и гетероарила, или R" и R''' вместе образуют арильный или гетероарильный радикал, причем каждый указанный радикал необязательно замещен одним или несколькими,

10 предпочтительно 1-3, заместителями R₅, каждый из которых независимо выбран из группы, состоящей из атомов галогена, C₁₋₆алкила, C₁₋₆алкокси, арила, алкилсульфоната, арилсульфоната, алкилфосфоната, арилфосфоната, C₁₋₆алкил-C₁₋₆алкоксисилила, C₁₋₆алкиларилоксисилила, C₁₋₆алкил-C₃₋₁₀циклоалкоксисилила, алкиламмония и ариламмония;

15 - R' либо имеет значения, определенные для R" и R''', когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (IA), либо, когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (IB), выбран из группы, состоящей из C₁₋₇алкилена и C₃₋₁₀циклоалкилена, причем указанная алкиленовая или циклоалкиленовая группа необязательно замещена одним или несколькими заместителями R₅;

20 - по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) указанного поликоординированного комплекса металла (a) является производное, в котором один или несколько атомов углерода замещены группой, обеспечивающей стесненное пространственное затруднение N-гетероциклического карбена, выбранной из группы, состоящей из имидазол-2-илидена; дигидроимидазол-2-илидена, оксазол-2-илидена, триазол-5-илидена, триазол-2-илидена, бис(имидазолин-2-илидена), бис(имидазолидин-2-илидена), пирролидена, пиразолидена, дигидропирролидена, пирролидинилидена и его бензоконденсированного производного, или неионное профосфатрановое сверхоснование;

30 - по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) указанного поликоординированного комплекса металла (a) является анионный лиганд, выбранный из группы, состоящей из C₁₋₂₀алкила, C₁₋₂₀алкенила, C₁₋₂₀алкинила, C₁₋₂₀карбоксилата, C₁₋₂₀алкокси, C₁₋₂₀алкенилокси, C₁₋₂₀алкинилокси, арила, арилокси, C₁₋₂₀алкоксикарбонила, C₁₋₈алкилтио, C₁₋₂₀алкилсульфонила, C₁₋₂₀алкилсульфинила, C₁₋₂₀алкилсульфоната, арилсульфоната, C₁₋₂₀алкилфосфоната, арилфосфоната, C₁₋₂₀алкиламмония, ариламмония, галогена, C₁₋₂₀алкилдикетоната, арилдикетоната, нитро и циано;

40 - по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) указанного поликоординированного комплекса металла (a) является карбеновый лиганд, представленный общей формулой $[C=]_yCR_3R_4$, в которой:

- y представляет целое число от 0 до 3 включительно, и

45 - каждый из R₃ и R₄ представляет водород или углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из C₁₋₂₀алкила, C₁₋₂₀алкенила, C₁₋₂₀алкинила, C₁₋₂₀карбоксилата, C₁₋₂₀алкокси, C₁₋₂₀алкенилокси, C₁₋₂₀алкинилокси, арила, арилокси, C₁₋₂₀алкоксикарбонила, C₁₋₈алкилтио, C₁₋₂₀алкилсульфонила, C₁₋₂₀алкилсульфинила, C₁₋₂₀алкилсульфоната, арилсульфоната, C₁₋₂₀алкилфосфоната, арилфосфоната, C₁₋₂₀алкиламмония и ариламмония; или R₃ и R₄ вместе могут образовывать конденсированную ароматическую кольцевую систему, такую как, но без ограничения указанными, система, имеющая формулу (IVC),

упоминаемую на фиг.4, т.е. такая как фенилинденилиденый лиганд;

- указанным по меньшей мере одним полидентатным лигандом класса Шиффовых оснований (i) является тетрадентатный лиганд, и указанный поликоординированный комплекс металла (a) включает один или два других лиганда (ii), не являющихся анионными лигандами L^7 , выбранными из группы, состоящей из ароматических и ненасыщенных циклоалифатических групп, предпочтительно арила, гетероарила и C_{4-20} циклоалкенильных групп, где указанная ароматическая или ненасыщенная циклоалифатическая группа необязательно замещена одной или несколькими C_{1-7} алкильными группами или электроноакцепторными группами, такими как, но не ограниченными ими, галоген, нитро, циано, (тио)карбоновая кислота, (тио)эфир (тио)карбоновой кислоты, (тио)амид (тио)карбоновой кислоты, ангидрид (тио)карбоновой кислоты и галогенид (тио)карбоновой кислоты.

Согласно первому аспекту настоящее изобретение будет теперь описано по отношению к нескольким предпочтительным воплощениям поликоординированного комплекса металла (a), модифицируемого с помощью реакции с кислотой.

Первым воплощением поликоординированного металлического комплекса (a), подходящим для реакции с кислотой, согласно данному изобретению является пятикоординированный металлический комплекс, его соль, сольват или энантиомер, такой как описан в WO 03/062253, т.е. включающий карбеновый лиганд, полидентатный лиганд и один или несколько других лигандов, в котором

- по меньшей мере одним из указанных других лигандов является стесненный пространственно затрудненный лиганд, имеющий pK_a по меньшей мере 15 (указанный pK_a измеряется в стандартных условиях, т.е. при около $25^\circ C$, обычно в диметилсульфоксиде (ДМСО) или в воде в зависимости от растворимости лиганда),

- полидентатным лигандом является полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, включающий иминогруппу и скоординированный с металлом, в дополнение к атому азота указанной иминогруппы, через по меньшей мере один дополнительный гетероатом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы и селена, и

- указанные другие лиганды не способны к протонированию указанной кислотой в условиях реакции.

Пятикоординированным металлическим комплексом данного первого воплощения может быть или монометаллический комплекс, или биметаллический комплекс, в котором один металл пентакоординирован, а другой металл тетракоординирован с одним или несколькими нейтральными лигандами и одним или несколькими анионными лигандами. В последнем случае два металла M и M' могут быть одинаковыми или различными. Конкретные примеры таких биметаллических комплексов представлены общими формулами (IVA) и (IVB), упоминаемыми на фиг.4, в которых

- Z, R', R'' и R''' имеют значения, определенные ранее по отношению к формулам (IA) и (IB),

- каждый из M и M' представляет металл, независимо выбранный из группы, состоящей из рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения, технеция, лантана, меди, хрома, марганца, палладия, платины, родия, ванадия, цинка, кадмия, ртути, золота, серебра, никеля и кобальта;

- y представляет число атомов углерода sp_2 между M и атомом углерода, несущим R_3 и R_4 , и представляет целое число от 0 до 3 включительно;

- каждый из R_3 и R_4 представляет водород или радикал, выбранный из группы,

состоящей из C_{1-20} алкила, C_{2-20} алкенила, C_{2-20} алкинила, C_{1-20} карбоксилата, C_{1-20} алкокси, C_{2-20} алкенилокси, C_{2-20} алкинилокси, арила, арилокси, C_{1-20} алкоксикарбонила, C_{1-8} алкилтио, C_{1-20} алкилсульфонила, C_{1-20} алкилсульфинила, C_{1-20} алкилсульфоната, арилсульфоната, C_{1-20} алкилфосфоната, арилфосфоната, C_{1-20} алкиламмония и ариламмония;

- R' и один из R_3 и R_4 могут быть соединены друг с другом, образуя бидентатный лиганд;

- X_1 , X_2 и X_3 представляют анионные лиганды, определенные ниже;

- L представляет нейтральный донор электронов; и

- R_3 и R_4 вместе могут образовывать конденсированную ароматическую кольцевую систему, т.е. фенилинденилиденный лиганд, включая их соли, сольваты и энантиомеры.

Включенным полидентатным лигандом класса Шиффовых оснований может быть или бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, в случае которого поликоординированный комплекс металла (а) данного первого воплощения включает два других лиганда, или тридентатным лигандом класса Шиффовых оснований, в случае которого металлический комплекс включает один другой лиганд.

Предпочтительно металлом в пятикоординированном металлическом комплексе изобретения является переходный металл, выбранный из группы, состоящей из групп 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 Периодической таблицы. Более предпочтительно указанный металл выбран из группы, состоящей из рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения, технеция, лантана, меди, хрома, марганца, палладия, платины, родия, ванадия, цинка, кадмия, ртути, золота, серебра, никеля и кобальта.

Карбеновым лигандом в пятикоординированном металлическом комплексе изобретения может быть алкилиденный лиганд, бензилиденный лиганд, винилиденный лиганд, инденилиденный лиганд, фенилинденилиденный лиганд, алленилиденный лиганд или кумулиенилиденный лиганд, например, бута-1,2,3-триенилиден, пента-1,2,3,4-тетраенилиден и аналогичные, т.е. между металлом M и несущим группу атомом углерода может присутствовать от 1 до 3 атомов углерода sp^2 .

Согласно одному аспекту, который в частности полезен, когда комплекс используется в присутствии органического растворителя, одним из указанных других лигандов, присутствующих в пятикоординированном металлическом комплексе изобретения, является анионный лиганд, причем значение термина анионный лиганд является общепринятым в технике и предпочтительно охватывается определением, данным в патенте США № 5977393, например лигандом, выбранным предпочтительно, но не исключительно, из группы, состоящей из C_{1-20} алкила, C_{2-20} алкенила, C_{2-20} алкинила, C_{1-20} карбоксилата, C_{1-20} алкокси, C_{2-20} алкенилокси, C_{2-20} алкинилокси, арила, арилокси, C_{1-20} алкоксикарбонила, C_{1-8} алкилтио, C_{1-20} алкилсульфонила, C_{1-20} алкилсульфинила, C_{1-20} алкилсульфоната, арилсульфоната, C_{1-20} алкилфосфоната, арилфосфоната, C_{1-20} алкиламмония, ариламмония, галогена (предпочтительно хлора), нитро, C_{1-20} алкилдикетоната (например, ацетилацетоната), арилдикетоната и циано.

Согласно еще одному аспекту, который в частности полезен, когда комплекс используется в присутствии воды, одним из указанных других лигандов является растворитель, а комплекс является комплексом катионного типа, ассоциированным с анионом. Подходящие анионы для последней цели выбираются из группы, состоящей из тетрафторбората, тетра(пентафторфенил)бората, алкилсульфоната, в которых алкильная группа может быть замещена одним или несколькими атомами галогена, и

арилсульфонатов. Подходящие растворители для координирования с металлом в такой катионной частице могут быть выбраны из группы, состоящей из протонных растворителей, полярных апротонных растворителей и неполярных растворителей, таких как ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды, простые эфиры, алифатические углеводороды, спирты, сложные эфиры, кетоны, амиды, и воды.

Способы получения пятикоординированных металлических комплексов согласно данному первому воплощению изобретения уже широко описаны в WO 03/062253.

Вторым воплощением поликоординированного комплекса металла (а),

подходящим для реакции с кислотой, согласно данному изобретению является четырехкоординированный монометаллический комплекс, включающий полидентатный лиганд и один или несколько других лигандов, в которых

- по меньшей мере одним из указанных других лигандов является стесненный пространственно затрудненный лиганд, имеющий рКа, по меньшей мере 15, или группа, выбранная из ароматических и ненасыщенных циклоалифатических групп, предпочтительно арильной и C₄₋₂₀циклоалкенильной (такой как циклооктадиенил, норборнадиенил, циклопентадиенил и циклооктатриенил) групп, причем указанная группа необязательно замещена одной или несколькими C₁₋₇алкильными группами,

- полидентатным лигандом является полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, включающий иминогруппу и скоординированный с металлом, в дополнение к атому азота указанной иминогруппы, через по меньшей мере один дополнительный гетероатом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы и селена, и

- указанные другие лиганды не способны к протонированию кислотой в условиях реакции.

Аналогично первому воплощению, одним из указанных других лигандов, присутствующих в четырехкоординированном монометаллическом комплексе второго воплощения изобретения, может быть анионный лиганд, такой как определен ранее.

Более конкретно, стесненным пространственно затрудненным лигандом, имеющим рКа по меньшей мере 15, который может быть включен, как в первое воплощение, так и во второе воплощение изобретения, может быть производное, в котором один или несколько атомов водорода замещены группой, обеспечивающей стесненное пространственное затруднение, из следующих групп:

- имидазол-2-илиден (рКа=24),
- дигидроимидазол-2-илиден (рКа выше, чем 24),
- оксазол-2-илиден,
- триазол-5-илиден,
- тиазол-2-илиден,
- пирролилиден (рКа=17,5),
- пиразолилиден,
- дигидропирролилиден,
- пирролидинилиден (рКа=44),
- бис(имидазолин-2-илиден) и бис(имидазолидин-2-илиден),
- бензоконденсированные производные, такие как индолилиден (рКа=16), и
- неионные профосфатрановые супероснования, а именно, как описаны в патенте США № 5698737, предпочтительно триметилтриапрофосфатран P(CH₃NCH₂CH₂)₃N, известный как супероснование Verkade.

Стесненной пространственно затрудненной группой может быть, например,

разветвленная или замещенная группа, например, трет-бутильная группа, замещенная C_{3-10} циклоалкильная группа, арильная группа, имеющая два или несколько C_{1-7} алкильных заместителей (таких как 2,4,6-триметилфенил (мезитил), 2,6-диметилфенил, 2,4,6-триизопропилфенил или 2,6-диизопропилфенил), или гетероарильная группа (такая как пиридинил), имеющая два или несколько C_{1-7} алкильных заместителя.

Как указывалось ранее, полидентатным лигандом класса Шиффовых оснований, включенным или в пятикоординированный комплекс металла первого воплощения, или в четырехкоординированный монометаллический комплекс второго воплощения, может быть лиганд общих формул (IA) и (IB), упоминаемых на фиг.1, причем Z, R', R'' и R''' имеют значения, определенные выше. В определении лигандов, имеющих общую формулу (IA), группа R' предпочтительно выбрана из метила, фенила и замещенного фенила (например, диметилбромфенила или диизопропилфенила). В определении лигандов, имеющих общую формулу (IB), R' предпочтительно представляет метилиден или бензилиден.

Способы получения четырехкоординированных монометаллических комплексов согласно данному второму воплощению изобретения уже широко описаны в WO 03/062253.

Третьим воплощением поликоординированного комплекса металла (а), подходящим для реакции с кислотой, согласно данному изобретению является по меньшей мере тетракоординированный комплекс металла, его соль, сольват или энантиомер, включающий

- полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, включающий иминогруппу и скоординированный с металлом, в дополнение к атому азота указанной иминогруппы, через по меньшей мере один дополнительный гетероатом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы и селена;

- не являющийся анионным ненасыщенный лиганд L^1 , выбранный из группы, состоящей из ароматических и ненасыщенных циклоалифатических групп, предпочтительно арильной, гетероарильной и C_{4-20} циклоалкенильной групп, причем указанная ароматическая или ненасыщенная циклоалифатическая группа необязательно замещена одной или несколькими C_{1-7} алкильными группами или электроноакцепторными группами, такими как, но не ограниченными ими, галоген, нитро, циано, (тио)карбоновая кислота, (тио)эфир (тио)карбоновой кислоты, (тио)амид (тио)карбоновой кислоты, ангидрид (тио)карбоновой кислоты и галогенид (тио)карбоновой кислоты; и

- не являющийся анионным лиганд L^2 , выбранный из группы, состоящей из C_{1-7} алкила, C_{3-10} циклоалкила, арила, ариларкила, алкиларила и гетероциклической группы, причем указанная группа необязательно замещена одним или несколькими электроноакцепторными заместителями, такими как, но не ограниченными ими, галоген, нитро, циано, (тио)карбоновая кислота, (тио)эфир (тио)карбоновой кислоты, (тио)амид (тио)карбоновой кислоты, ангидрид (тио)карбоновой кислоты и галогенид (тио)карбоновой кислоты,

при условии, что указанные другие лиганды L^1 и L^2 не способны к протонированию указанной кислотой в условиях реакции.

Согласно данному третьему воплощению изобретения полидентатным лигандом является предпочтительно N,O-бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований или N,S-бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, наиболее

предпочтительно бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, показанный в формулах (IA) или (IB) на фиг.1 и описанный здесь выше более подробно, в случае которого комплекс металла является тетракоординированным. Полидентатным лигандом может быть также тридентатное Шиффово основание, в случае которого

По меньшей мере тетракоординированным комплексом металла согласно данному третьему воплощению изобретения является предпочтительно монометаллический комплекс. Предпочтительно металлом является переходный металл, выбранный из группы, состоящей из групп 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 Периодической таблицы. Более предпочтительно указанный металл выбран из группы, состоящей из рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения, технеция, лантана, меди, хрома, марганца, палладия, платины, родия, ванадия, цинка, кадмия, ртути, золота, серебра, никеля и кобальта.

Каждый из металлов, лиганда L^1 и лиганда L^2 может быть, независимо друг от друга, любым из упомянутых выше металлов или любой из упомянутых выше групп с любым из заместителей, перечисленных для таких групп, включая любое из индивидуальных значений для таких групп или заместителей, которые перечислены в определениях, данных выше. Предпочтительно не являющийся анионным лиганд L^2 имеет стесненное пространственное затруднение, такое как, но не ограниченное ими, трет-бутил, неопентил и моно- или полизамещенный фенил, например пентафторфенил. L^2 может также представлять линейный C_{1-7} алкил, такой как метил, или арил, такой как фенил. Предпочтительно не являющийся анионным ненасыщенный лиганд L^1 также имеет стесненное пространственное затруднение (такое как, но не ограниченное ими, алкиларил и алкилгетероарил, например, ксиллил, куменил или мезитил).

По меньшей мере тетракоординированный комплекс металла согласно данному третьему воплощению изобретения, может например, но без ограничения указанным, быть получен в соответствии со следующей процедурой: соль металла (например, таллия) полидентатного лиганда (например, бидентатного или тридентатного Шиффова основания) сначала подвергается реакции с предпочтительно биметиаллическим комплексом желаемого металла, более предпочтительно гомобиметаллическим комплексом, в котором желаемый металл скоординирован с не являющимся анионным незамещенным лигандом L^1 и по меньшей мере одним анионным лигандом, таким как $[RuCl_2(\text{п-кумол})]_2$, $[RuCl_2(COD)]_2$ или $[RuCl_2(NBD)]_2$, где COD и NBD соответственно обозначают циклооктадиен и норборнадиен. После удаления соли металла, образовавшейся с анионным лигандом, например таллийхлорида, полученный промежуточный комплекс, т.е. комплекс, в котором желаемый металл скоординирован с не являющимся анионным ненасыщенным лигандом L^1 , полидентатным лигандом (например, бидентатным или тридентатным Шиффовым основанием) и анионным лигандом, подвергается реакции с сочетанием не являющегося анионным лиганда L^2 и спирта или щелочноземельного металла, например C_{1-7} алкиллития, C_{1-7} алкилнатрия, фениллития, или реактива Гриньяра, такого как фенилмагнийхлорид, фенилмагнийбромид или пентафторфенилмагнийхлорид. Выделение желаемого по меньшей мере тетракоординированного комплекса металла третьего воплощения изобретения может достигаться подходящим образом путем удаления спирта или щелочноземельно-металлической соли, образовавшейся с анионным лигандом, с

последующей очисткой с использованием общепринятых приемов. Высокие выходы чистого по меньшей мере тетракоординированного комплекса металла данного воплощения могут таким образом достигаться с помощью простого двухстадийного способа.

Четвертым воплощением поликоординированного комплекса металла (а), подходящего для реакции с кислотой, согласно данному изобретению, является гексакоординированный комплекс металла, его соль, сольват или энантиомер, включающий

- полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, включающий иминогруппу и скоординированный с металлом, в дополнение к атому азота указанной иминогруппы, через по меньшей мере один дополнительный гетероатом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы и селена;

- по меньшей мере один не являющийся анионным бидентатный лиганд L^3 , отличающийся от полидентатного лиганда; и

- самое большее, два анионных лиганда L^4 ,
при условии, что указанные лиганды L^3 и L^4 не способны к протонированию указанной кислотой в условиях реакции.

Указанным гексакоординированным комплексом металла является предпочтительно биметаллический комплекс, в котором каждый металл гексакоординирован. Два металла могут быть одинаковыми или различными. Предпочтительно каждый металл является переходным металлом, выбранным из группы, состоящей из групп 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 Периодической таблицы. Более предпочтительно каждый указанный металл независимо выбран из группы, состоящей из рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения, технеция, лантана, меди, хрома, марганца, палладия, платины, родия, ванадия, цинка, кадмия, ртути, золота, серебра, никеля и кобальта.

Полидентатным лигандом является предпочтительно лиганд, определенный в предыдущих воплощениях изобретения, т.е. им предпочтительно является бидентатное или тридентатное Шиффово основание. Неанионным бидентатным лигандом L^3 является предпочтительно полиненасыщенная C_{3-10} циклоалкенильная группа, такая как, но не ограниченная ими, норборнадиен, циклооктадиен, циклопентадиен, циклогексадиен, циклогептадиен или циклогептатриен, или гетероальная группа, такая как определена здесь выше (предпочтительно, в которой гетероатомом не является азот, фосфор, мышьяк или сурьма, чтобы избежать риска протонирования кислотой, используемой для модификации комплекса металла), например (но без ограничения им) 1-гетеро-2,4-циклопентадиен, такой как фуран или тиофен, или конденсированное с кольцом ее производное, такое как бензофуран, тиенофуран или бензотиофен, или шестичленное гетероароматическое соединение, такое как пиран или конденсированное с кольцом его производное, такое как циклопентапиран, хромен или ксантен. Каждый анионный лиганд L^4 предпочтительно выбран из группы, состоящей из C_{1-20} карбоксилата, C_{1-20} алкокси, C_{2-20} алкенилокси, C_{2-20} алкинилокси, арилокси, C_{1-20} алкоксикарбонила, C_{1-7} алкилтио, C_{1-20} алкилсульфонила, C_{1-20} алкилсульфинила, C_{1-20} алкилсульфоната, арилсульфоната, C_{1-20} алкилфосфоната, арилфосфоната, C_{1-20} алкиламмония, ариламмония, C_{1-20} алкилдикетоната (например, ацетилацетоната), арилдикетоната, галогена, нитро и циано, причем каждая из указанных групп является такой, как определены выше. Когда указанный гексакоординированный комплекс металла является

монометаллическим, он предпочтительно имеет только один анионный лиганд L^4 .

Гексакоординированный комплекс металла согласно данному четвертому воплощению изобретения может, например, но без ограничения указанным, быть получен с высоким выходом и чистотой с помощью одностадийной процедуры, согласно которой соль металла (например, таллия) полидентатного лиганда (например, бидентатного или тридентатного Шиффова основания) подвергается реакции с предпочтительно биметаллическим комплексом желаемого металла, более предпочтительно гомобиметаллическим комплексом, в котором желаемый металл скоординирован с не являющимся анионным бидентатным лигандом L^3 и по меньшей мере одним анионным лигандом, таким как $[RuCl_2L^3]_2$, например $[RuCl_2(COD)]_2$ или $[RuCl_2(NBD)]_2$, где COD и NBD соответственно обозначают циклооктадиен и норборнадиен. После удаления соли металла, образовавшейся с анионным лигандом, например таллийхлорида, желаемый гексакоординированный комплекс металла может быть очищен с использованием общепринятых приемов.

Согласно конкретному воплощению, которое является полезным именно тогда, когда комплекс металла данного четвертого воплощения изобретения предполагается использовать в присутствии воды, может быть благоприятным, когда один или несколько анионных лигандов L^4 указанного гексакоординированного металлического комплекса удалены и заменены растворителем S в качестве лиганда. Данное удаление и замена анионного лиганда могут проводиться, например, обработкой, в присутствии растворителя S , гексакоординированного комплекса металла данного четвертого воплощения изобретения эквивалентным количеством соединения, имеющего формулу А-Е, в которой Е представляет триметилсилильную группу или металл, такой как серебро, давая таким образом модифицированный гексакоординированный металлический комплекс, являющийся комплексом катионного типа, имеющим растворитель S в качестве лиганда (вместо L^4) и ассоциированным с анионом А. Данная обработка приводит также в результате к образованию соединения L^4E (например, хлорида серебра и хлортриметилсилана), которое может быть удалено из реакционной смеси с помощью общепринятых приемов. Подходящие анионы А для данной цели могут быть, без ограничения, выбраны из группы, состоящей из гексафторфосфата, гексафторантимоната, гексафторарсениата, перхлората, тетрафторбората, тетра(пента-фторфенил)бората, алкилсульфонатов, в которых алкильная группа может быть замещена одним или несколькими атомами галогена, и арилсульфонатов (например, толуолсульфоната). Подходящие растворители S для координирования с металлом в таких катионных типах могут быть выбраны из группы, состоящей из протонных растворителей, полярных апротонных растворителей и неполярных растворителей, таких как ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды, простые эфиры, алифатические углеводороды, спирты, сложные эфиры, кетоны, амиды и вода.

Более конкретно, как по меньшей мере тетракоординированный комплекс металла третьего воплощения изобретения, так и гекса-координированный комплекс металла четвертого воплощения изобретения может иметь в качестве полидентатного лиганда бидентатное Шиффово основание, имеющее одну из общих формул (IA) или (IB), упоминаемые на фиг.1, в которых Z , R' , R'' и R''' имеют значения, определенные ранее. В данном конкретном случае R'' и R''' предпочтительно вместе образуют фенильную группу, которая может быть замещена одной или несколькими предпочтительно разветвленными алкильными группами, такими как изопропил или трет-бутил. Класс

бидентатных Шиффовых оснований, имеющих общую формулу (IA), хорошо известен в технике, и они могут быть получены, например, конденсацией салицилальдегида с замещенным подходящим образом анилином. Класс бидентатных Шиффовых оснований, имеющих общую формулу (IB), может быть получен, например, конденсацией бензальдегида с выбранным подходящим образом аминспиртом, таким как о-гидроксианилин (когда Z представляет кислород), аминотиолом (когда Z представляет серу).

Пятым воплощением поликоординированного комплекса металла (а), подходящего для реакции с кислотой, согласно данному изобретению является по меньшей мере пентакоординированный комплекс металла, его соль, сольват или энантиомер, включающий

- тридентатный лиганд, включающий два Шиффовых основания, в которых атомы азота указанных двух Шиффовых оснований связаны друг с другом через

- C_{1-7} -алкиленовую или ариленовую связующую группу А; и

- один или несколько не являющихся анионными лигандов L^7 , выбранных из группы, состоящей из ароматических и ненасыщенных циклоалифатических групп, предпочтительно арильной, гетероарильной и C_{4-20} -циклоалкенильной групп, причем указанная ароматическая или ненасыщенная циклоалифатическая группа необязательно замещена одной или несколькими C_{1-7} -алкильными группами или электроноакцепторными группами, такими как, но не ограниченными ими, галоген, нитро, циано, (тио)карбоновая кислота, (тио)эфир (тио)карбоновой кислоты, (тио)амид (тио)карбоновой кислоты, ангидрид (тио)карбоновой кислоты и галогенид (тио)карбоновой кислоты.

Каждый из лиганда L^7 и замещающих групп, могут, независимо друг от друга, быть любой из вышеупомянутых групп, включая любое из индивидуальных значений для таких групп или заместителей, которые перечислены в определениях, данных выше.

Предпочтительно не являющийся анионным лиганд L^7 имеет стесненное пространственное затруднение, такое как, но не ограниченное ими, моно- или полизамещенный фенил, например, ксилит, куменил, цименил или мезитил.

По меньшей мере пентакоординированным комплексом металла согласно данному пятому воплощению изобретения является предпочтительно монометаллический комплекс. Предпочтительно металлом является переходный металл, выбранный из группы, состоящей из групп 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 и 12 Периодической таблицы. Более предпочтительно указанный металл выбран из группы, состоящей из рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения, технеция, лантана, меди, хрома, марганца, палладия, платины, родия, ванадия, цинка, кадмия, ртути, золота, серебра, никеля и кобальта.

Более конкретно в таких, по меньшей мере пентакоординированных комплексах металла пятого воплощения каждым указанным не являющимся анионным лигандом L^7 может быть цимен, и C_{1-7} -алкиленовая или ариленовая связующая группа А может быть замещена одним или несколькими заместителями, предпочтительно выбранными из группы, состоящей из хлора, брома, трифторметила и нитро. Предпочтительно C_{1-7} -алкиленовая или ариленовая связующая группа А, вместе с двумя связанными атомами азота, является производным о-фенилендиамин, этилендиамин, 1,3-диаминопропана, 1,4-диаминобутана, 1,5-диаминопентана, 1,6-диаминогексана или 1,7-диаминогептана. Также предпочтительно каждое Шиффово основание тетрадентатного лиганда происходит из салицилальдегида или

ацетилацетона, в котором салицилиденная или ацетилиденная группа, включенная в каждое такое Шиффово основание, может быть замещена одним или несколькими заместителями, предпочтительно выбранными из группы, состоящей из хлора, брома, трифторметила и нитро.

Подходящие, но неограничивающие примеры тетрадентатных лигандов в объеме данного пятого воплощения изобретения имеют одну из общих формул (IIA) и (IIB), показанных на фиг.2. Более конкретные примеры включают так называемый сален (т.е. бис(салицилальдегид)этилендиаминовый), салоф (т.е. бис(салицилальдегид)о-фенилендиаминовый), гидроксиацетоф и ассас (т.е. бис(ацетилацетон)этилендиаминовый) лиганды и их замещенные производные. В формулах (IIA) и (IIB) заместители X предпочтительно выбраны из группы, состоящей из хлора, брома, трифторметила и нитро. В формуле (IIA) заместители Y предпочтительно выбраны из группы, состоящей из водорода и метила. Предпочтительным тетрадентатным лигандом является N,N'-бис(5-нитросалицилиден)этилендиамин. Другие подходящие лиганды включают N,N'-1,2-циклогексиленис(2-гидроксиацетофенониденимин), 1,2-дифенилэтиленбис(2-гидроксиацетофенониденимин) и 1,1'-бинафталин-2,2'-диаминобис(2-гидроксиацетофенониденимин), все они описаны в Molecules (2002) 7:511-516.

По меньшей мере пентакоординированный комплекс металла согласно данному пятому воплощению изобретения может быть получен с помощью реакции подходящего тетрадентатного лиганда, такого, как определен выше, с предпочтительно биметаллическим комплексом желаемого металла, более предпочтительно гомобиметаллическим комплексом, в котором желаемый металл скоординирован с не являющимся анионным лигандом L^7 и по меньшей мере одним анионным лигандом, таким как $[RuCl_2(\text{п-цимен})]_2$, $[RuCl_2(COD)]_2$ или $[RuCl_2(NBD)]_2$, где COD и NBD соответственно обозначают циклооктадиен и норборнадиен.

Во втором аспекте настоящее изобретение будет теперь описано относительно нескольких предпочтительных воплощений кислоты и условий реакции, подходящих для модификации поликоординированного комплекса металла (а). В отношении данного аспекта важным фактором является выбор кислоты. В частности, предпочтительно, чтобы рКа указанной кислоты был ниже, чем рКа полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований. Тогда как показатели рКа главных доступных органических и неорганических кислот (обычно измеряемые при комнатной температуре (около 25°C) в водных растворах) широко освещены в литературе (например, в Handbook of Chemistry and Physics 81st edition (2000), CRC Press, страницы с 8-44 до 8-56), базы данных по рКа различных возможных полидентатных лигандов класса Шиффовых оснований необязательно доступны в технике (например, таблица рКа Bondwell дает только данные для ограниченного числа иминов). Из этого вытекает практическое последствие, заключающееся в том, что перед выбором кислоты может возникнуть сначала необходимость определить, измерить или оценить рКа указанного полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований. Такое измерение рКа находится вполне в пределах знаний квалифицированных лиц и может быть выполнено в соответствии со стандартной практикой, т.е. обычно при комнатной температуре (около 25°C) в диметилсульфоксиде (ДМСО) в качестве растворителя. Коль скоро результат такого измерения имеется, может быть надежным выбор кислоты, имеющей рКа ниже показателя рКа полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований по меньшей мере на 2 единицы.

В частности, предпочтительно, чтобы рКа (измеренный при комнатной

температуре - около 25°C в водных растворах) указанной кислоты для модификации поликоординированного комплекса металла (а) был ниже, чем примерно 4, т.е. с исключением так называемых слабых кислот. С учетом указанных выше критериев кислоты, подходящие для практического осуществления изобретения, включают в
 5 основном неорганические кислоты, такие как, но не ограниченные ими, иодид водорода, бромид водорода, хлорид водорода, фторид водорода, серную кислоту, азотную кислоту, иодноватую кислоту, периодную кислоту и перхлорную кислоту, а также HOSClO , HOSClO_2 и HOIO_3 . Для практики изобретения подходящими являются
 10 также некоторые органические кислоты, включающие

- сульфоновые кислоты, такие как, но не ограниченные ими, метансульфоновая кислота, аминобензолсульфоновая кислота (все 3 ее изомера), бензолсульфоновая кислота, нафталинсульфоновая кислота, сульфаниловая кислота и трифторметансульфоновая кислота;

- монокарбоновые кислоты, такие как, но не ограниченные ими, ацетоуксусная кислота, барбитуровая кислота, бромуксусная кислота, бромбензойная кислота (и ее орто- и мета-изомеры), хлоруксусная, хлорбензойная (все 3 ее изомера), хлорфеноксиуксусная (все 3 ее изомера), хлорпропионовая (ее как α -, так и β -
 20 изомеры), цис-коричная, цианоуксусная, цианомасляная, цианофеноксиуксусная (все 3 ее изомера), цианопропионовая, дихлоруксусная, дихлорацетируксусная, дигидроксibenзойная, дигидроксиацетная, дигидроксивинная, диникотиновая, дифенилуксусная, фторбензойная, муравьиная, фуранкарбоновая, фуровая, гликолевая, гиппуровая, иодуксусная, иодбензойная, молочная, лютидиновая,
 25 миндальная, α -нафтойная, нитробензойная, нитрофенилуксусная (все 3 ее изомера), о-фенилбензойная, тиоуксусная, тиофен-карбоновая, трихлоруксусная и тригидроксibenзойная кислоты; и

- другие кислотные вещества, такие как, но не ограниченные ими, пикриновая
 30 кислота (2,4,6-тринитрофенол) и мочева кислота (тригидрокси-2,6,8-пурин или его кетонная форма).

Кислоты, подходящие для практики изобретения включают также, в качестве альтернативного воплощения, одну из указанных выше кислот, генерируемую *in situ* по способам, известным в технике. Например, это включает так называемые
 35 фотокислотные генераторы, т.е. соединения, способные превращаться в кислоты при воздействии на них излучения, например видимых источников света или глубоких ультрафиолетовых (УФ или (UV)) источников света при коротких длинах волны, таких как в интервале от примерно 100 нм до примерно 350 нм, или ионизирующего
 40 излучения, такого как электронный пучок или рентгеновские лучи. Примеры таких генераторов фотокислоты хорошо известны в области переноса изображений на субстрат, особенно в области фоторезистных композиций и процессов копирования, и включают, например, мономерные генераторы, такие как биссульфонилдiazометаны, бис(циклогексилсульфонил)дiazометан, сульфонилдiazометаны по патенту США
 45 № 6689530, иодониевые соли и сульфониевые соли (включая смеси сульфониевых солей патента США № 6638685, особенно в которых две группы сульфониевого катиона вместе образуют замещенную алкиленовую группу), в которых анионный компонент выбран из группы, состоящей из перфторалкилсульфоната, камфорсульфоната,
 50 бензолсульфоната, алкилбензолсульфоната, фторзамещенного бензолсульфоната, фторзамещенного алкилбензолсульфоната и галогена (при условии, что указанный анион способен образовывать кислоту, имеющую pK_a ниже, чем примерно 4), и/или в которых катионный компонент включает одну или несколько групп, таких как

нафтилтиенил и пентафторфенил. Такие фотокислотные генераторы могут также включать полимерные генераторы, такие как полимеры с молекулярным весом от примерно 500 до примерно 1000000, которые имеют в своем скелете и/или в боковых цепях сульфониевую соль, а также имеют одну или несколько органических групп, генерирующих фотокислоту, в боковых цепях для генерирования кислоты под воздействием света; такими полимерами могут быть такие, как в препаративных примерах 1 и 2 патента США № 6660479, в которых солью может быть п-толуолсульфоновая соль, нафтосульфоновая соль или 9,10-диметокси-2-антраценсульфоновая соль.

Для практики изобретения подходящими могут быть также две или несколько из упомянутых выше кислот, либо в форме смесей, если такие кислоты могут в условиях реакции использоваться вместе (т.е. если их физическая форма допускает одновременную реакцию с поликоординированным комплексом металла) или для последовательной реакции с поликоординированным комплексом металла в две или несколько стадий.

Предпочтительные условия реакции между поликоординированным комплексом металла и кислотой включают одно или несколько из следующих:

- эффективный контакт между обычно твердым поликоординированным комплексом металла и одной или несколькими кислотами; например, когда указанная кислота представляет газ при преобладающих температурных условиях, она может пропускаться один или несколько раз (т.е. возможно с рециркуляцией) через твердую массу комплекса металла с такой скоростью, чтобы обеспечивалась возможность достаточного времени контакта для протекания гетерогенной реакции; альтернативно, когда указанная кислота является жидкой или растворимой в той же или сходной системе растворителей (т.е. одном или нескольких предпочтительно смешиваемых растворителях), что и поликоординированный комплекс металла, эффективный контакт может достигаться путем растворения указанного поликоординированного комплекса в указанной системе растворителей и добавления к раствору кислоты в указанной системе растворителя (или, когда растворителем является ионная жидкость, частиц (компонентов), способных генерировать кислоту *in situ* в присутствии указанного растворителя) и перемешивания смеси с помощью подходящих средств перемешивания в течение достаточного времени для протекания гомогенной реакции;

- время контакта между поликоординированным комплексом металла и одной или несколькими кислотами (которые оба необязательно растворены в системе растворителя, такой как определена выше) предпочтительно от примерно 5 секунд до примерно 100 часов; в зависимости от физического состояния реакционной среды, включающей поликоординированный комплекс металла и одну или несколько кислот, в зависимости от полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований и реакционной способности выбранной кислоты, а также от других условий реакции, таких как температура, время контакта может варьировать в более предпочтительном интервале от примерно 30 секунд до примерно 24 часов, наиболее предпочтительно от 1 минуты до 4 часов;

- температура контакта в интервале от примерно -50°C до примерно +80°C; следует понимать, что температуре реакции не нужно быть постоянной на протяжении всего времени контакта, и она может постепенно увеличиваться в указанных выше пределах для того, чтобы сохранять контроль реакции способом, хорошо известным специалистам в данной области техники. Например, одна или несколько кислот могут

добавляться к поликоординированному комплексу металла необязательно в присутствии системы растворителя (определенной выше), в емкости, поддерживаемой при относительно низкой температуре (т.е. ниже комнатной температуры, однако выше температуры затвердевания указанной системы растворителя) с помощью
5 подходящих охлаждающих средств, и затем температура осторожно повышается при мониторинге любого местного перегрева, до более высокой температуры, которой может быть комнатная температура.

Молярное соотношение между кислотой и поликоординированным комплексом
10 металла также является важным параметром в практике изобретения. Вопреки информации предшествующего уровня техники (патент США № 6284852) данное соотношение не выбирается так, чтобы происходило протонирование лиганда (поскольку еще один признак изобретения заключается в том, чтобы избежать
15 присутствия таких протонируемых лигандов) или чтобы избежать разложения катализатора, а выбирается таким образом, чтобы по меньшей мере частично расщеплялась связь между металлическим центром и по меньшей мере одним полидентатным лигандом класса Шиффовых оснований. Поэтому было найдено желательным выбирать молярное соотношение между кислотой и
20 поликоординированным комплексом металла выше примерно 1,2. Предпочтительно указанное соотношение составляет выше 2,0, более предпочтительно выше 3,0, и наиболее предпочтительно выше 4,0. Указанное соотношение может достигаться предпочтительно пошагово (стадия за стадией) путем постепенного добавления кислоты к поликоординированному комплексу металла, необязательно в присутствии
25 системы растворителя, упомянутой выше, на протяжении времени контакта, определенного выше. Скорость добавления кислоты может меняться, в зависимости от кислоты, полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований и выбранной температуры согласно обычному экспериментированию.

За уровнем потребления кислоты и степенью протекания ее реакции с
30 поликоординированным комплексом металла можно следить с помощью одного или нескольких стандартных аналитических приемов, таких как, но без ограничения указанными, инфракрасная спектроскопия, углеродный ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) и протонный ЯМР. Данные приемы полезны также при определении точной
35 природы продукта реакции изобретения. Данная природа или характер может также подтверждаться после выделения продукта реакции из реакционной среды и после его чистки с помощью подходящих приемов (таких как, но без ограничения указанными, перекристаллизация), получением рентгеновской диффрактограммы кристаллического
40 порошка продукта реакции. Тщательная проверка показывает, что продукт реакции изобретения включает продукт по меньшей мере частичного расщепления связи между металлическим центром и полидентатным лигандом класса Шиффовых оснований. Связь, которая частично расщепляется в результате реакции, может быть ковалентной связью или координационной связью; ею может быть связь между металлическим
45 центром и атомом азота иминогруппы Шиффова основания, или ею может быть связь между металлическим центром и гетероатомом (кислородом, серой или селеном) лиганда класса Шиффовых оснований, или могут по меньшей мере частично расщепляться обе такие связи. Настоящее изобретение не требует, чтобы указанное
50 расщепление было полным, таким образом, объемом изобретения охватывается также частичное расщепление связи, ведущее к смеси исходного поликоординированного комплекса металла и одного или нескольких продуктов реакции. Вследствие того что, как описывается здесь далее, реакция изобретения может проводиться *in situ* в

присутствии органических молекул или мономеров, перерабатываемых под действием каталитической активности получающегося продукта реакции, не существенно, чтобы указанный продукт реакции мог быть выделен в форме одной единственной чистой химической частицы.

Согласно еще одному аспекту настоящее изобретение предлагает каталитическую систему, включающую

(а) в качестве основного каталитического компонента продукт реакции

- поликоординированного комплекса металла, его соли, сольвата или энантиомера,

причем указанный поликоординированный комплекс металла включает (i) по меньшей мере один полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, включающий иминогруппу и скоординированный с металлом, в дополнение к атому азота указанной иминогруппы, через по меньшей мере один дополнительный гетероатом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы и селена, и (ii) один или несколько других лигандов, и

- кислоты, прореагировавшей в молярном соотношении выше примерно 1,2 по отношению к указанному поликоординированному металлическому комплексу, при условии, что указанные другие лиганды (ii) выбираются так, чтобы быть не способными к протонированию указанной кислотой в указанных условиях реакции, и

(b) одного или нескольких вторых компонентов катализатора, выбранных из группы, состоящей из сокатализаторов - кислоты Льюиса, (b_1), активаторов катализатора (b_2) и инициаторов, имеющих переносимый по радикальному механизму атом или группу (b_3).

В каталитической системе данного другого аспекта изобретения второй компонент (b) выбирают в соответствии с видом катализируемой реакции. Например, сокатализатор (b_1) может быть полезен для увеличения реакционной скорости обменной полимеризации с раскрытием кольца циклических олефинов и может выбираться, без ограничений, из группы, состоящей из тригалогенидов бора; триалкилбора; триарилбора; алюминийорганических соединений; галогенидов магния; галогенидов алюминия; тетрахлорида олова; тригалогенидов, или тетрагалогенидов, или тетраалкоксидов титана или ванадия, предпочтительно тетрахлорида титана или тетраизопропоксититана; пентагалогенидов сурьмы и висмута. Например, сокатализатором (b_1) может быть алюминийорганическое соединение, выбранное из группы, состоящей из три-*n*-алкилалюминия; гидридов диалкилалюминия, триалкилалюминия, алкоксидов алкилалюминия, алкоксидов диалкилалюминия, арилоксидов диалкилалюминия и галогенидов диалкилалюминия. Катализаторный активатор (b_2) может быть также полезен для увеличения скорости реакции обменной полимеризации с раскрытием кольца циклических олефинов (таким, образом может комбинироваться с сокатализатором (b_1), таким как определен выше) и может быть диазосоединением, таким как, но без ограничения указанными, этилдиазоацетат и триметилсилилдиазометан, или радикальным инициатором, таким как азобис(изобутиронитрил).

С другой стороны, инициатор, имеющий переносимый по радикальному механизму атом или группу (b_3) обычно требуется, вместе с главным видом каталитического компонента, для выполнения радикальной полимеризации мономера, поскольку каталитическая система ATRP основана на обратимом образовании растущих радикалов в окислительно-восстановительной реакции между металлическим компонентом и инициатором.

Подходящие инициаторы включают те соединения, имеющие формулу

$R_{35}R_{36}R_{37}CX_1$, в которой

- X_1 выбран из группы, состоящей из галогена, OR_{38} (где R_{38} выбран из C_{1-20} алкила, полигалоген C_{1-20} алкила, C_{2-20} алкинила (предпочтительно ацетиленила), C_{2-20} алкенила (предпочтительно винила), фенила, необязательно замещенного 1-5 атомами галогена или C_{1-7} алкильными группами, и фенилзамещенного C_{1-7} алкила), SR_{39} , $OC(=O)R_{39}$, $OP(=O)R_{39}$, $OP(=O)(OR_{39})_2$, $OP(=O)OR_{39}$, $O-N(R_{39})_2$ и $S-C(=S)N(R_{39})_2$, где R_{39} представляет арил или C_{1-20} алкил, или, когда присутствует группа $N(R_{39})_2$, две R_{39} группы могут быть соединены, образуя 5-, 6- или 7-членное гетероциклическое кольцо (в соответствии с определением гетероарила выше), и

- каждый из R_{35} , R_{36} и R_{37} независимо выбран из группы, состоящей из водорода, галогена, C_{1-20} алкила (предпочтительно C_{1-6} алкила), C_{3-8} циклоалкила, $C(=O)R_{40}$, (где R_{40} выбран из группы, состоящей из C_{1-20} алкила, C_{1-20} алкокси, арилокси или гетероарилокси), $C(=O)NR_{41}R_{42}$ (где R_{41} и R_{42} независимо выбраны из группы, состоящей из водорода и C_{1-20} алкила, или R_{41} и R_{42} вместе могут быть соединены с образованием алкиленовой группы с 2-5 атомами углерода), $COCl$, OH , CN , C_{2-20} алкенила (предпочтительно винила), C_{2-20} алкинила, оксиранила, глицидила, арила, гетероарила, арилалкила и арилзамещенного C_{2-20} алкенила.

В данных инициаторах X_1 представляет предпочтительно бром, что обеспечивает и более высокую скорость реакции, и более низкую полидисперсность полимера.

Когда в качестве одной из R_{35} , R_{36} и R_{37} выбирается алкильная, циклоалкильная или алкилзамещенная арильная группа, алкильная группа может быть дополнительно замещена группой X_1 , определенной выше. Таким образом, возможно, чтобы инициатор служил в качестве исходной молекулы для разветвленных или звездообразных (со)полимеров. Одним из примеров такого инициатора является 2,2-бис(галогенметил)-1,3-дигалогенпропан (например, 2,2-бис(хлорметил)-1,3-дихлорпропан или 2,2-бис(бромметил)-1,3-дибромпропан), и предпочтительным примером является такой, в котором один из R_{35} , R_{36} и R_{37} представляет фенил, замещенный одним-пятью C_{1-6} алкильными заместителями, каждый из которых может быть независимо дополнительно замещен группой X_1 (например, α, α' -дибромоксилен, гексакис(α -хлор- или α -бромметил)бензол). Предпочтительные инициаторы включают 1-фенилэтилхлорид и 1-фенилэтилбромид, хлороформ, четыреххлористый углерод, 2-хлорпропионитрил и C_{1-7} алкильные эфиры 2-галоген- C_{1-7} карбоновой кислоты (такой как 2-хлорпропионовая кислота, 2-бромпропионовая кислота, 2-хлоризомаляная кислота, 2-бромизомаляная кислота и аналогичные). Еще одним примером подходящего инициатора является диметил-2-хлор-2,4,4-триметилглутарат.

В каталитической системе согласно данному другому аспекту изобретения поликоординированным металлическим комплексом может быть, например, любой из таких комплексов, соответственно первого, второго, третьего, четвертого и пятого воплощений, подробно описанных выше.

Согласно еще одному аспекту настоящее изобретение предоставляет также катализатор на подложке, предпочтительно для использования в гетерогенной каталитической реакции, включающий

(а) каталитическую систему, включающую каталитически активный продукт реакции

- поликоординированного комплекса металла, его соли, сольвата или энантиомера, причем указанный поликоординированный комплекс металла включает (i) по меньшей мере один полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований,

включающий иминогруппу и скоординированный с металлом, в дополнение к атому азота указанной иминогруппы, через по меньшей мере один дополнительный гетероатом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы и селена, и (ii) один или несколько других лигандов, и

- кислоты, прореагировавшей в молярном соотношении выше примерно 1,2 по отношению к указанному поликоординированному металлическому комплексу, при условии, что указанные другие лиганды (ii) выбираются так, чтобы быть не способными к протонированию указанной кислотой в указанных условиях реакции, и

(b) достаточное количество носителя, подходящего для удерживания на нем указанной каталитической системы (a).

Каталитическая система (a), включенная в состав катализатора на подложке данного аспекта изобретения, может, в дополнение к продукту реакции поликоординированного комплекса металла и кислоты, включать один или несколько вторых компонентов катализатора, таких как сокатализаторы типа кислот Льюиса (b_1), активаторы катализатора (b_2) и инициаторы, имеющие переносимый по радикальному механизму атом или группу, (b_3), которые уже обсуждались в предыдущем аспекте изобретения.

В таком катализаторе, нанесенном на подложку, указанный носитель (b) может быть выбран из группы, состоящей из пористых неорганических твердых веществ (включая кремнезем, диоксид циркония и алюмокремнезем), таких как аморфные или паракристаллические материалы, кристаллические молекулярные сита и модифицированные слоистые материалы, включающие один или несколько неорганических оксидов, и органические полимерные смолы, такие как полистирольные смолы и их производные.

Пористые неорганические твердые вещества, которые могут использоваться с нанесенными на подложку катализаторами изобретения, имеют открытую микроструктуру, которая позволяет молекулам иметь доступ к относительно большим площадям поверхности данных материалов, что усиливает их каталитическую и сорбционную активность. Данные пористые материалы могут быть разделены на три широкие категории с использованием деталей их микроструктуры в качестве основы для классификации. Данными категориями являются аморфные и паракристаллические подложки, кристаллические молекулярные сита и модифицированные слоистые материалы. Подробные различия в микроструктурах данных материалов проявляются в качестве важных различий в каталитическом и сорбционном поведении материалов, а также различий в разнообразных наблюдаемых свойствах, используемых для их характеристики, таких как их площадь поверхности, размеры пор и вариабельность их размеров, присутствие или отсутствие рентгеновских дифрактограмм и детали таких дифрактограмм, и внешний вид материалов, когда их микроструктура исследуется с помощью просвечивающей электронной микроскопии и электронных диффракционных методов. Аморфные и паракристаллические материалы представляют важный класс пористых неорганических твердых веществ, которые используются в течение многих лет в промышленном применении. Типичными примерами данных материалов являются аморфные кремнеземы, обычно используемые в композициях катализаторов, и паракристаллические переходные глиноземы, используемые в качестве твердых кислотных катализаторов и подложек катализаторов реформинга нефти. Термин “аморфный” используется здесь для указания материала, не имеющего дальнего порядка структуры и может быть несколько вводящим в заблуждение, поскольку

почти все материалы до некоторой степени упорядочены по меньшей мере в локальном масштабе. Альтернативным термином, который используется для описания данных материалов является “индифферентные к рентгеновскому излучению”. Микроструктура кремнезёмов состоит из плотного аморфного кремнезёма с частицами 100-250 Ангстрем (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd, ed. vol. 20, 766-781 (1982) с пористостью, являющейся результатом пустот между частицами.

Паракристаллические материалы, такие как переходные глинозёмы, также имеют широкое распределение размеров пор, но лучше определяются рентгеновскими дифрактограммами, обычно состоящими из нескольких широких пиков. Микроструктура данных материалов состоит из крошечных кристаллических областей конденсированных фаз глинозёма, а пористость материалов является результатом нерегулярных пустот между данными областями (K. Wefers and Chanakya Misra, “Oxides and Hydroxides of Aluminium”, Technical Paper No 19 Revised, Alcoa Research Laboratories, 54-59 (1987)). Поскольку в случае любого из этих материалов нет дальнего порядка структуры, регулирующего размеры пор в материале, изменчивость размера пор обычно является довольно высокой. Размеры пор данных материалов попадают в режим, называемый мезопористой областью, включая, например, поры с размером в пределах примерно от 15 до примерно 200 Ангстрем.

Резкой противоположностью данным структурно плохо определенным твердым веществам являются материалы, распределение размера пор которых является очень узким, потому что оно регулируется в точности повторяющейся кристаллической природой микроструктуры материалов. Данные материалы называются “молекулярными ситами”, наиболее важными примерами которых являются цеолиты. Цеолиты как природные, так и синтетические, как было продемонстрировано в прошлом, имеют каталитические свойства в отношении различных типов превращения углеводородов. Некоторые цеолитные материалы являются упорядоченными, причем пористые кристаллические алюмосиликаты имеют определенную кристаллическую структуру, как определено рентгеновскими дифрактограммами, в которой имеется огромное число более мелких пустот или полостей, которые взаимно связываются рядом еще меньших каналов или пор. Данные полости и поры являются однородными по размеру в конкретном цеолитном материале. Поскольку размеры данных пор являются такими, что допускают адсорбцию молекул определенных размеров, отвергая при этом молекулы более крупных размеров, данные материалы известны как “молекулярные сита” и используются во множестве областей, позволяющих воспользоваться преимуществом данных свойств. Такие молекулярные сита, как природные, так и синтетические включают широкое множество содержащих положительный ион кристаллических силикатов. Данные силикаты могут быть описаны как жесткий трехмерный каркас из SiO_4 и оксида элемента Группы IIIB Периодической таблицы, например AlO_4 , в котором тетраэдры поперечно связаны участвующими атомами кислорода, посредством чего отношение общих атомов элемента Группы IIIB, например алюминия, и элемента Группы IVB, например кремния, к атомам кислорода составляет 1:2. Электровалентность или ионность тетраэдров, содержащих элемент Группы IIIB, например алюминий, сбалансирована включением в кристалл катиона, например катиона щелочного металла или щелочноземельного металла. Это может быть выражено случаем, в котором отношение элемента Группы IIIB, например алюминия, к числу различных катионов, таких как Ca, Sr, Na, K или Li, равно 1. Один

тип катионов может заменяться либо целиком, либо частично другим типом катиона с использованием приемов обмена ионов общепринятым образом. С помощью такой замены катиона можно варьировать свойства заданного силиката подходящим выбором катиона. Многие из данных цеолитов стали обозначать буквой или другими удобными символами, как проиллюстрировано цеолитами А (патент США № 2882243); Х (патент США № 2882244); Y (патент США № 3130007); ZK-5 (патент США № 3247195); ZK-4 (патент США № 3314752); ZSM-5 (патент США № 3702886); ZSM-11 (патент США № 3709979); ZSM-12 (патент США № 3832449), ZSM-20 (патент США № 3972983); ZSM-35 (патент США № 4016245); ZSM-23 (патент США № 4076842); MCM-22 (патент США № 4954325); MCM-35 (патент США № 4981663); MCM-49 (патент США № 5236575); и PSH-3 (патент США № 4439409). Последний относится к композиции вещества кристаллического молекулярного сита, называемой PSH-3, и к синтезу его в результате реакции смеси, содержащей гексаметиленмин, органическое соединение, которое действует как направляющий агент для синтеза слоистого MCM-56. Сходная композиция, но с дополнительными структурными компонентами, описывается в европейской патентной заявке № 293032. Гексаметиленмин описывается также для использования в синтезе кристаллических молекулярных сит MCM-22 в патенте США № 4954325; MCM-35 в патенте США № 4981663; MCM-49 в патенте США № 5236575; и ZSM-12 в патенте США № 5021141. Композиция молекулярного сита SSZ-25 описывается в патенте США № 4826667 и европейской патентной заявке № 231860, причем указанный цеолит синтезируется из реакционной смеси, содержащей четвертичный аммониевый ион адамантана. Материалы молекулярных сит, выбранных из группы, состоящей из цеолитов REY, USY, REUSY, дезалюминированного Y, ультрагидрофобного Y, обогащенного кремнием дезалюминированного Y, ZSM-20, Бета, L, силикоалюминофосфатов SAPO-5, SAPO-37, SAPO-40, MCM-9, металлалюминофосфата MAPO-36, алюминофосфата VPI-5 и мезопористого кристаллического MCM-41, являются подходящими для включения в нанесенный на подложку катализатор по данному изобретению.

Некоторые слоистые материалы, которые содержат слои, способные размещаться отдельно от набухающего агента, могут быть сшиты (соединены колончатыми перемиками), давая материалы, имеющие очень большую степень пористости. Примеры таких слоистых материалов включают глины. Такие глины могут набухать при добавлении воды, за счет чего слои глины находятся отдельно от молекул воды. Другие слоистые материалы не набухают от воды, но могут набухать под действием некоторых органических набухающих агентов, таких как амины и четвертичные аммониевые соединения. Примеры таких ненабухаемых в воде слоистых материалов описываются в патенте США № 4859648 и включают слоистые силикаты, магадитт, кенияит, трититанаты и перовскиты. Еще одним примером ненабухаемого в воде слоистого материала, который может разбухать под действием некоторых органических агентов, способствующих набуханию, является содержащий вакансии титанометалллитный материал, описанный в патенте США № 4831006. После того как слоистый материал разбух, материал может сшиваться путем вклинивания термически стабильного вещества, такого как кремнезем или двуокись кремния, между отдельно расположенными слоями. Упомянутые выше патенты США №№ 4831006 и 4859648 описывают способы поддержки ненабухаемых в воде материалов, описанные в патентах, и включены в настоящее описание путем ссылки на них в отношении сшивающих и сшиваемых материалов. Другие патенты, раскрывающие сшивание слоистых материалов и сшиваемые продукты, включают патенты США №№ 4216188;

4248739; 4176090; и 4367163; и европейскую патентную заявку № 205711. Рентгеновские дифрактограммы сшиваемых слоистых материалов могут значительно варьировать в зависимости от степени, с которой разрушаются от разбухания и сшивания обычно хорошо упорядоченные в иных случаях слоистые микроструктуры. Регулярность микроструктуры в некоторых сшитых слоистых материалах так разрушается до столь плохого состояния, что на рентгеновской дифрактограмме наблюдается только один пик в низкоугловой области, при d -расстоянии, соответствующем повторению промежуточного слоя в сшиваемом материале. Менее разрушенные материалы могут обнаруживать несколько пиков в данной области, которые представляют обычно порядки данного фундаментального повторения. Иногда наблюдаются также отражения рентгеновских лучей от кристаллической структуры слоев. Распределение размера пор в данных сшитых слоистых материалах уже, чем в аморфных и паракристаллических материалах, но шире, чем кристаллических каркасных материалах.

Согласно еще одному аспекту настоящее изобретение предлагает применение в качестве катализаторов продукта реакции

- поликоординированного комплекса металла, его соли, сольвата или энантиомера, причем указанный поликоординированный комплекс металла включает (i) по меньшей мере один полидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, включающий иминогруппу и скоординированный с металлом, в дополнение к атому азота указанной иминогруппы, через по меньшей мере один дополнительный гетероатом, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы и селена, и (ii) один или несколько других лигандов, и

- кислоты, вводимой в реакцию в молярном соотношении выше примерно 1,2 по отношению к указанному поликоординированному металлическому комплексу, при условии, что указанные другие лиганды (ii) выбираются так, чтобы быть не способными к протонитрованию указанной кислотой в указанных условиях реакции,

в реакции обмена олефинов (последнее поясняется в разделе "Предпосылки изобретения" или определено в <http://www.ilpi.com/organomet/olmetathesis.html>), в частности обменной полимеризации с раскрытием кольца циклических олефинов, или в реакции обмена ацетилена (последняя определяется в <http://www.ilpi.com/organomet/acmetathesis.html>, представляя собой реакцию, в которой все углерод-углеродные тройные связи в смеси алкинов разрезаются и перегруппируются статистическим образом, и в которой участвует металл-циклобутадиеновое промежуточное соединение) или в реакции с переносом атома или группы к соединению с этиленовой или ацетиленовой ненасыщенностью или какому-нибудь другому реакционноспособному субстрату, таким как, но не ограниченным ими, насыщенные углеводороды, альдегиды, кетоны, спирты, алкилгалогениды и аналогичные. А именно, данный аспект изобретения относится к способам проведения перечисленных выше реакций в присутствии каталитического компонента,

включающего продукт указанной реакции.

Реакция переноса атома или группы обычно включает стадию взаимодействия указанного соединения с этиленовой или ацетиленовой ненасыщенностью или другого реакционноспособного субстрата со вторым реакционноспособным субстратом в подходящих условиях реакции и в присутствии подходящего каталитического компонента, причем вторым реакционноспособным субстратом является подходящий донор для атома или группы, подвергаемых переносу.

Более конкретно, указанные реакции переноса атома или группы (которые будут

детализироваться ниже) могут быть, без ограничения, выбраны из группы, состоящей из

- радикальной полимеризации с переносом атома или группы одного или нескольких радикально (со)полимеризуемых мономеров, особенно моно- и диэтиленненасыщенных мономеров;
- радикального присоединения с переносом атома (последнее поясняется в предпосылках изобретения), например присоединения полигалогенметана, имеющего формулу CX_nH_{4-n} , в которой X представляет галоген и n представляет целое число от 2 до 4, к этиленненасыщенному соединению с получением соответствующего насыщенного полигалогенированного аддукта, включая, например, присоединение тетрахлорида углерода или хлороформа к α -олефину;
- реакции винилирования, т.е. реакции моно- или диалкина (например, фенилацетилена или 1,7-октадиина) с монокарбоновой кислотой (например, муравьиной или уксусной кислотой) или дикарбоновой кислотой с получением алк-1-ениловых сложных эфиров, или еноловых эфиров, или аддуктов Марковникова, или антиаддуктов Марковникова, или их смесей;
- циклопропанирования α -этиленненасыщенного соединения для получения органического соединения, имеющего одно или несколько циклопропановых структурных звеньев;
- синтеза хинолина с помощью окислительной циклизации 2-аминобензильного спирта кетонами;
- эпоксицирования α -этиленненасыщенных соединений для получения эпоксидов;
- окисления органических соединений, включая окисление насыщенных углеводородов (таких как, но не ограниченных им, метан) для получения спиртов, или сульфидов для получения сульфоксидов и сульфонов, или фосфинов для получения фосфонатов, или спиртов и альдегидов для получения карбоновых кислот;
- циклопропенирования алкина для получения органического соединения, имеющего одно или несколько циклопропеновых структурных звеньев;
- гидроцианирования α -этиленненасыщенных соединений для получения насыщенных нитрилов, или алкинов для получения ненасыщенных нитрилов, или α,β -ненасыщенных альдегидов или кетонов для получения β -цианокарбонильных соединений;
- гидросилилирования олефинов для получения насыщенных силанов, или алкинов для получения ненасыщенных силанов, или кетонов для получения силиловых эфиров, или триметилсилилцианирования альдегидов для получения цианогидринтриметилсилиловых простых эфиров;
- азиридинования иминов или алкенов для получения органических соединений, имеющих одно или несколько азиридиновых структурных звеньев;
- гидроамидирования олефинов для получения насыщенных амидов;
- гидрирования олефинов для получения алканов, или кетонов для получения спиртов;
- аминолиза олефинов для получения насыщенных первичных или вторичных аминов;
- изомеризации спиртов, предпочтительно аллиловых спиртов, для получения альдегидов;
- перекрестного сочетания по Гриньяру алкил или арилгалогенидов для получения алканов или арилалканов;
- гидроборирования олефинов для получения алкилборанов и триалкилборанов;

- гидридного восстановления альдегидов и кетонов для получения спиртов;
- альдольной конденсации насыщенных карбоксильных соединений (альдегидов или кетонов) для получения α,β -ненасыщенных карбоксильных соединений или β -гидроксикарбонильных соединений и внутримолекулярной альдольной конденсации диальдегидов или дионов для получения циклических α,β -ненасыщенных карбоксильных соединений (альдегидов или кетонов);
- присоединения по Михаэлю кетона или β -дикарбонильного соединения к α,β -ненасыщенному карбоксильному соединению для получения насыщенных поликарбоксильных соединений;
- аннелирования по Робинсону, т.е. присоединения по Михаэлю с последующей внутримолекулярной альдольной конденсацией кетона к α,β -ненасыщенному карбоксильному соединению для получения насыщенных полициклических карбоксильных соединений, являющихся подходящими промежуточными продуктами для стероидов и других природных продуктов, содержащих шестичленные кольца;
- реакции Хека, т.е. реакции арилгалогенида или 1-гетеро-2,4-циклопентадиена (или его бензоконденсированного производного) с α -этилен-ненасыщенным соединением для получения арилалкенов или гетероарилалкенов;
- содимеризации алкенов для получения высших насыщенных углеводородов или алкинов для получения высших алкенов; гидроксирования олефинов для получения спиртов;
- гидроаминирования олефинов и алкинов;
- алкилирования, предпочтительно аллильного алкилирования, кетонов для получения алкилированных кетонов, предпочтительно аллильных кетонов; и
- реакций Дильса-Альдера, таких как, но не ограниченных ими, циклоприсоединение сопряженного диена к α -этиленненасыщенному соединению для получения необязательно замещенных циклогексенов, или циклоприсоединение фурана к α -этиленненасыщенному соединению для получения необязательно замещенных 7-оксанорборненов.

Каждая из указанных выше реакций органического синтеза, которые будут описаны более подробно ниже, является известной сама по себе. Что касается дополнительных подробностей по каждому типу реакций, можно сослаться, например, на публикации K. Vollhardt and N. Schore. Organic chemistry, structure and function (1999) W.H. Freeman (3rd edition) и на B.Cornils and A. Herrmann. Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds (2000) Wiley.

Каждая реакция органического синтеза данного шестого аспекта изобретения может проводиться непрерывным, полунепрерывным или периодическим образом и может включать при желании операцию рециркуляции жидкости и/или газа. Способ или порядок добавления реагентов, катализатора и растворителя обычно не существенны. Каждая из реакций органического синтеза может осуществляться в жидкой реакционной среде, которая содержит растворитель для активного катализатора, предпочтительно растворитель, в котором реагенты, включая катализатор, по существу растворимы при температуре реакции.

В первом воплощении данного шестого аспекта изобретения указанной реакцией является реакция обмена олефинов для трансформирования первого олефина в по меньшей мере один второй олефин, или в линейный олефиновый олигомер или полимер, или в циклоолефин. Изобретение относится, таким образом, к способу выполнения реакции обмена олефинов, включающему приведение в контакт по меньшей мере одного первого олефина с каталитическим компонентом,

необязательно нанесенным на подходящий носитель, такой как описан здесь выше в отношении пятого аспекта изобретения. Высокая активность комплексов металлов данного изобретения заставляет данные соединения координировать с реакциями и катализировать реакции обмена между многими типами олефинов. Примеры реакций обмена олефинов, которые делаются возможными с помощью металлических комплексов настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются ими, RCM ациклических диенов, реакции перекрестного обмена, деполимеризацию олефиновых полимеров и, более предпочтительно, ROMP напряженных циклических олефинов. В частности, каталитические компоненты данного изобретения могут катализировать ROMP незамещенных, монозамещенных и дизамещенных напряженных моно-, би- и полициклических олефинов с размером кольца по меньшей мере из 3, предпочтительно 3-5 атомов; примеры их включают норборнен, циклобутен, норборнадиен, циклопентен, дициклопентадиен, циклогептен, циклооктен, 7-оксанорборнен, 7-оксанорборнадиен, циклооктадиен, циклододецен, их моно- и дизамещенные производные, особенно производные, в которых заместителем может быть C_{1-7} алкил, циано, дифенилфосфин, триметилсилил, метиламинометил, карбоновая кислота или сложный эфир, трифторметил, малеиновый эфир, малеимидо и аналогичные, такие как описаны в патенте США № 6235856, содержание которого целиком включается в данное описание. Изобретение также рассматривает ROMP смесей двух или нескольких таких мономеров в любых пропорциях. Дополнительные примеры включают водорастворимые циклические олефины, такие как хлорид экзо-N-(N',N',N'-триметиламмоний)этилбицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоксимида или хлорид экзо-N-(N',N',N'-триметиламмоний)этил-бицикло-7-оксабицикло[2.2.1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоксимида. Как хорошо известно специалистам, олефины, такие как циклогексены, которые почти не имеют или вообще не имеют кольцевого напряжения или деформации, не могут полимеризоваться, потому что нет термодинамического предпочтения полимера по сравнению с мономером.

ROMP по изобретению может осуществляться в инертной атмосфере, например, путем растворения каталитического количества каталитического компонента в подходящем растворителе, а затем добавления одного или нескольких из указанных напряженных циклических олефинов, необязательно растворенных в том же самом или другом растворителе, к раствору катализатора, предпочтительно при перемешивании. Вследствие того, что ROMP-система представляет обычно процесс живой полимеризации, два или более различных напряженных циклических олефинов могут полимеризоваться в последовательных стадиях для создания диблок- и триблок-сополимеров, обеспечивая таким образом свойства получающегося материала, при условии, что подходящим образом выбирается соотношение инициирования цепи и развития цепи. Растворители, которые могут использоваться для выполнения ROMP, включают все виды органических растворителей, таких как протонные растворители, полярные апротонные растворители и неполярные растворители, также как и сверхкритические растворители, такие как диоксид углерода (при выполнении ROMP в сверхкритических условиях) и водные растворители, которые являются инертными по отношению к напряженному циклическому олефину и каталитическому компоненту в используемых условиях полимеризации. Более конкретные примеры подходящих органических растворителей включают простые эфиры (например, дибутиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, этиленгликольмонометиловый или диметиловый эфир, этиленгликольмоноэтиловый или диэтиловый эфир, диэтиленгликольдиэтиловый эфир или триэтиленгликольдиметиловый эфир), галоидированные углеводороды (например,

метиленхлорид, хлороформ, 1,2-дихлорэтан, 1,1,1-трихлорэтан или 1,1,2,2-тетрахлорэтан), эфиры карбоновых кислот и лактоны (например, этилацетат, метилпропионат, этилбензоат, 2-метоксиэтилацетат, γ -бутиролактон, δ -валеролактон или пивалолактон), амиды карбоновых кислот и лактамы (например, N,N-диметилформамид, N,N-диэтилформамид, N,N-диметилацетамид, тетраметилмочевина, триамид гексаметилфосфорной кислоты, γ -бутиролактамы, ϵ -капролактамы, N-метилпирролидон, N-ацетилпирролидон или N-метилкапролактамы), сульфоксиды (например, диметилсульфоксид), сульфоны (например, диметилсульфон, диэтилсульфон, триметиленсульфон или тетраметиленсульфон), алифатические и ароматические углеводороды (например, петролейный эфир, пентан, гексан, циклогексан, метилциклогексан, бензол, хлорбензол, о-дихлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, нитробензол, толуол или ксилол), и нитрилы (например, ацетонитрил, пропионитрил, бензонитрил или фенилацетонитрил).

Когда в качестве растворителя выбирают воду или водную смесь, предпочтительно использовать катионные частицы металлического комплекса в качестве каталитического компонента, причем указанные катионные частицы ассоциированы с анионом А, описанным здесь выше.

Растворимость полимера, образующегося в результате ROMP, зависит от выбора напряженного циклического олефина, выбора растворителя и молекулярного веса и концентрации получаемого полимера. Когда напряженный циклический олефин является полиненасыщенным (например, дициклопентадиен или норборнадиен), получаемый полимер часто может быть нерастворимым, какой бы растворитель ни использовался. Температура полимеризации может быть в интервале от примерно 0°C до примерно 120°C, предпочтительно 20°C-85°C, также в зависимости от напряженного циклического олефина и растворителя. Продолжительность полимеризации может составлять по меньшей мере около 1 минуты, предпочтительно по меньшей мере 5 минут, и более предпочтительно по меньшей мере 30 минут; длительность полимеризации может быть самое большее около 24 часов (хотя за счет экономических условий могут использоваться и более длительные периоды времени), предпочтительно, самое большее, около 600 минут и даже ниже 60 минут. Молярное отношение напряженного циклического олефина к каталитическому компоненту изобретения не является критическим, и, в зависимости от подвергаемого полимеризации олефина, может быть по меньшей мере около 100, предпочтительно по меньшей мере 250, более предпочтительно по меньшей мере 500. Указанное молярное отношение составляет обычно по меньшей мере около 1000000, предпочтительно по меньшей мере 300000 и более предпочтительно, самое большее, 50000. Перед тем как образовавшийся полимер затвердевает в реакторе или форме, или, при желании, когда достигается желаемый молекулярный вес полимера (который может контролироваться, например, мониторингом температуры реактора и/или вязкости реакционной смеси), к реакционной смеси, если необходимо, может добавляться ингибитор окисления и/или агент прерывания или переноса цепи. Выбор используемого прерывающего агента или агента переноса цепи не является критическим для данного изобретения при условии, что указанный прерывающий агент взаимодействует с каталитическим компонентом и дает какие-то другие частицы, которые являются неактивными, т.е. не способны дальше распространять реакцию полимеризации, при преобладающих условиях (например, температуре). Например, добавление молярного избытка (по отношению к каталитическому компоненту) карбонильного соединения к реакционной смеси способно давать группу

металлоксо и олефин (или полимер), завершенный этой карбонильной функциональностью; расщепленный полимер может затем отделяться от катализатора с помощью осаждения метанолом. Еще одним путем отщепления полимера от катализатора может быть добавление винилалкилового эфира. Альтернативно, еще

5 одним способом разрыва полимерной цепи является реакция с несколькими эквивалентами агента переноса цепи, такого как диен, который не дезактивирует каталитический компонент, позволяя полимеризацию дополнительного мономера, однако, возможно с риском расширения распределения молекулярного веса.

10 Вследствие того что металлические комплексы данного изобретения являются стабильными в присутствии различных функциональных групп, они могут использоваться для катализирования широкого множества олефинов в широком разнообразии условий процессов. В частности, олефиновое соединение, предназначенное для превращения с помощью реакции метатезиса, может включать

15 один или несколько, предпочтительно самое большее 2, функциональных атома или группы, выбранных, например, из группы, состоящей из гидроксила, тиола (меркапто), кетона, альдегида, сложного эфира (карбоксилата), сложного тиоэфира, циано, цианато, эпокси, силила, силилокси, силанила, силоксазанила, боронато, борила, станнила, дисульфида, карбоната, имида, карбоксила, амина, амида, карбоксила, изоцианата, тизоцианата, карбодиимида, простого эфира (предпочтительно C_{1-20} алкокси или арилокси), тиоэфира (предпочтительно C_{1-20} тиоалкокси или тизоарилокси), нитро, нитрозо, галогена (предпочтительно

20 хлора), аммония, фосфоната, фосфорила, фосфино, фосфанила, C_{1-20} алкилсульфанила, арилсульфанила, C_{1-20} алкилсульфонила, арилсульфонила, C_{1-20} алкилсульфинила, арилсульфинила, сульфонамидо и сульфоната (предпочтительно толуолсульфоната, метансульфоната или трифторметансульфоната). Указанные функциональный атом или группа олефина

25 могут быть или частью замещающей группы олефина, или частью углеродной цепи олефина.

Металлические комплексы данного изобретения являются также полезными компонентами для катализа, при относительно низких температурах (примерно от 20°C до 80°C), в присутствии или при отсутствии растворителя, реакции обмена с

35 замыканием кольца ациклических диенов, таких как, например, диаллиловые соединения (диаллиловый эфир, диаллиловый тиоэфир, диаллилфталат, диаллиламиносоединения, такие как диаллиламин, диаллиламинофосфонаты, диаллилглициновые эфиры), 1,7-октадиена, замещенных 1,6-гептадиенов и

40 аналогичных.

Металлические комплексы данного изобретения могут быть также полезны в качестве каталитических компонентов для получения телехелатных полимеров, т.е. макромолекул с одной или несколькими реакционноспособными концевыми

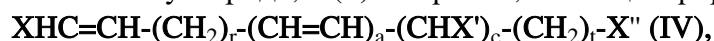
45 группами, которые являются полезными материалами для процессов удлинения цепи, синтеза блок-сополимеров, реакции литьевого формования и образования полимерной сетчатой структуры. Примером их является гидроксителехелатный полибутадиен, который может получаться из 1,5-циклооктадиена, 1,4-диацетокси-цис-2-бутена и винилацетата. Для большинства применений требуется

50 высокофункционализированный полимер, т.е. полимер с по меньшей мере двумя функциональными группами на цепь. Реакционная схема синтеза телехелатных полимеров с помощью обменной полимеризации с раскрытием кольца хорошо известна специалистам в данной области: в такой схеме ациклические олефины

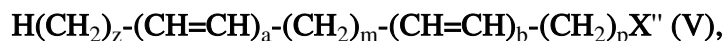
действуют как агенты переноса цепи, чтобы регулировать молекулярный вес получаемого телехелатного полимера. Когда в качестве агентов переноса цепи используются α,ω -бифункциональные олефины, могут синтезироваться действительно бифункциональные телехелатные полимеры.

Согласно шестому аспекту изобретения сочетание олефинов может выполняться перекрестным обменом, включающим стадию контактирования первого олефинового соединения с таким металлическим комплексом в присутствии второго олефина или функционализированного олефина. Указанным первым олефиновым соединением может быть диолефин или циклический моноолефин с размером кольца по меньшей мере из 3 атомов, и указанное перекрестное сочетание с обменом предпочтительно проводится в условиях, подходящих для преобразования указанного циклического моноолефина в линейный олефиновый олигомер или полимер, или указанного диолефина в смесь циклического моноолефина и алифатического альфа-олефина.

В зависимости от выбора исходных субстратов для реакции обмена олефинов и от органической молекулы, которую хотят получить, реакция олефинового обмена может давать очень широкий ряд конечных продуктов, включая биологически активные соединения. Например, реакция может быть предназначена для трансформирования смеси двух непохожих олефинов по меньшей мере один из которых является альфа-олефином, выбранным из (i) циклодиенов, содержащих от 5 до 12 атомов углерода, и (ii) олефинов, имеющих формулу:



в ненасыщенное биологически активное соединение, имеющее формулу:



в которой a представляет целое число от 0 до 2; b выбран из 1 и 2; c выбран из 0 и 1; m и r являются такими, что углеводородная цепь в формуле (V) содержит от 10 до 18 атомов углерода; r и t являются такими, что в целом общее число атомов углерода в углеводородных цепях двух несходных олефинов формулы (IV) составляют от 12 до 40; z представляет целое число от 1 до 10, и X, X' и X'' представляют атомы или группы, каждый или каждая из которых независимо выбран(а) из водорода, галогена, метила, ацетила, -CHO и -OR₁₂, где R₁₂ выбран из водорода и защищающей спирт группы, выбранной из группы, состоящей из тетрагидропиранила, тетрагидрофуранила, трет-бутила, тритила, этоксиэтила и SiR₁₃R₁₄R₁₅, где R₁₃, R₁₄ и R₁₅, каждый независимо, выбран из C₁₋₇алкильных групп и арильных групп.

Указанным ненасыщенным биологически активным соединением, имеющим формулу (V), может быть феромон или предшественник феромона, инсектицид или предшественник инсектицида, фармацевтически активное соединение или фармацевтический промежуточный продукт, отдушка или предшественник отдушки. Несколько примеров указанных биологически активных соединений включают 1-хлор-5-децен, 8,10-додекадиенол, 3,8,10-додекатриенол, 5-деценилацетат, 11-тетрадеценилацетат, 1,5,9-тетрадекатриен и 7,11-гексадекадиенилацетат. Последний является феромоном, промышленно доступным под торговым наименованием Gossypure, полезным в борьбе с вредителями в связи с тем, что он разрушает созревание и репродуктивные циклы конкретных целевых видов насекомых, который может быть получен из 1,5,9-тетрадекатриена, последний может быть получен из циклооктадиена и 1-гексена в соответствии с настоящим изобретением.

При выполнении реакции олефинового обмена данного изобретения, хотя в большинстве случаев указанная реакция протекает очень быстро, может быть

благоприятным для нескольких конкретных олефинов, для улучшения скорости и/или выхода из реакции, дополнительно вводить олефин в контакт с сокатализатором - кислотой Льюиса (b_1) и/или активатором катализатора (b_2). Сокатализатор (b_1) типа кислоты Льюиса может быть выбран из группы, состоящей из тригалогенидов бора; триалкилбора; триарилбора; алюминийорганических соединений; галогенидов магния; галогенидов алюминия; галогенидов титана или ванадия, предпочтительно тетрахлорида титана; пентагалогенидов сурьмы и висмута. Например, сокатализатором - кислотой Льюиса (b_1) может быть алюминийорганическое соединение, выбранное из группы, состоящей из три-*n*-алкилалюминиев; диалкилалюминийгидридов, триалкилалюминиев, алкоксидов алкилалюминия, алкоксидов диалкилалюминия, арилоксидов диалкилалюминия и галогенидов диалкилалюминия. Активатором катализатора (b_2) может быть, например, диазосоединение, такое как, но не ограниченное ими, этилдиазоацетат и триметилсилилдиазометан.

В противоположность этому реакции обменной полимеризации с раскрытием кольца (ROMP) с использованием каталитических компонентов изобретения могут для олефиновых мономеров, таких как дициклопентадиен или его олигомеры (т.е. аддукты Дильса-Альдера, образуемые с примерно 1-20 циклопентадиеновыми звеньями) или их смеси с напряженными моноциклическими или полициклическими конденсированными олефинами (например, определенными в патенте США № 6235856, содержание которого включено в данное описание путем ссылки на него), протекать настолько быстро, что контроль полимеризации мог бы стать проблемой в отсутствие соответствующих мер. С данным видом проблемы вероятно можно столкнуться во время формования термоотверждаемых полимеров, при котором жидкий олефиновый мономер и катализатор смешиваются и выливаются, отливаются или инжектируются в форму, и в котором по завершении полимеризации (т.е. “отверждения” изделия) отформованная часть удаляется из формы перед какой-либо переработкой после отверждения, которая может потребоваться, как, например, при технологии реакционного литьевого формования (“RIM”). Хорошо известно, что способность контролировать скорости реакции, т.е. жизнеспособность реакционной смеси, становится более важной при формовании крупных частей или деталей с использованием данной методики. С использованием каталитических компонентов данного изобретения продление жизнеспособности и/или контролирование скорости полимеризационной реакции обмена олефинов может осуществляться различными путями, такими как увеличение соотношения катализатор/олефин и/или добавление замедлителя полимеризации к реакционной смеси. Кроме того, это может достигаться с помощью усовершенствованного воплощения на практике, включающего

(а) первоначальную стадию контактирования каталитического компонента (необязательно на подложке) метатезиса олефинов согласно изобретению с олефином в реакторе при первоначальной температуре, при которой указанный каталитический компонент реакции метатезиса олефинов является по существу неактивным, и

(б) вторую стадию доведения температуры реактора (например, нагревание содержимого указанного реактора) до второй температуры выше первой температуры, при которой указанный каталитический компонент активен, до тех пор пока не завершится полимеризация.

В более конкретном варианте данного усовершенствованного воплощения активация теплом происходит периодически, а не непрерывно, например, путем

повторения последовательности стадий (а) и (b).

В рамках указанного способа контролируемой полимеризации следует понимать, что нереакцноспособность каталитического компонента на первой стадии зависит не только от первой температуры, но также и от природы олефина (олефинов),
 5 используемого в указанной технологии RIM, и от соотношения олефин/каталитический компонент. Предпочтительно первая температура составляет около 20°C, но для некоторых олефинов или некоторых соотношений олефин/каталитический компонент может быть даже подходящим охлаждение
 10 реакционной смеси ниже комнатной температуры, например до около 0°C. Вторая температура составляет предпочтительно выше 40°C и может быть вплоть до 90°C.

В ROMP с использованием каталитических компонентов данного изобретения легко получают линейные или поперечно сшитые полимеры упомянутых выше
 15 напряженных циклических олефинов, такие как полинорборнены и полидициклопентадиены, с вполне контролируемыми характеристиками, т.е. средним молекулярным весом и распределением молекулярного веса (полидисперсностью). В частности, могут быть получены норборненовые полимеры со средним молекулярным весом в пределах от примерно 200000 до 2000000 и распределением молекулярного
 20 веса (полидисперсностью) примерно от 1,1 до 2,2. Полимеризация, в частности, когда она проводится в форме, такая, как в методике RIM, может происходить в присутствии одного или нескольких вспомогательных веществ, таких как антистатики, антиоксиданты, керамические материалы, светостабилизаторы, пластификаторы,
 25 красители, пигменты, наполнители, армирующие волокна, смазки, промоторы адгезии, усиливающие вязкость агенты и агенты, способствующие выемке из формы, причем все указанные вспомогательные материалы хорошо известны в технике.

В зависимости от конкретной реакции, участвующей в данном шестом аспекте данного изобретения, и особенно, когда указанной реакцией является ROMP
 30 напряженных циклических олефинов, реакция может также благоприятно проводиться в условиях излучения видимого света или ультрафиолетового света, например с использованием источника видимого света или ультрафиолетового света, способного доставлять достаточно энергии в реакционную систему.

В еще одном воплощении шестого аспекта настоящего изобретения каталитический
 35 компонент используется для реакции радикального присоединения с переносом атомов (ATRA) полигалогидированного алкана $CXCl_3$, в котором X представляет водород, C_{1-7} алкил, фенил или галоген, к олефину или диолефину. Такая реакция предпочтительно проводится в присутствии органического растворителя, в молярном
 40 избытке полигалогидированного алкана, и в температурном интервале примерно между 30°C и 100°C. Подходящими примерами полигалогидированных алканов являются четыреххлористый углерод, хлороформ, трихлорфенилметан и четырехбромистый углерод. Примеры подходящих олефинов для данной реакции радикального присоединения включают внутренние и циклические олефины, а также
 45 концевые олефины, имеющие формулу $RR'C=CH_2$, в которой R и R', каждый независимо, может быть выбран из водорода, C_{1-7} алкила, фенила и карбоновой кислоты или сложного эфира, например винилароматические мономеры, такие как стирол или винилтолуол, эфиры α,β -этилен-ненасыщенных кислот, такие как
 50 C_{1-7} алкилакрилаты и метакрилаты, акрилонитрил и аналогичные.

В еще одном воплощении шестого аспекта настоящего изобретения каталитический компонент используется для радикальной полимеризации с переносом атома или группы (ATRP) одного или нескольких радикально (со)полимеризуемых мономеров.

Для успеха живой/регулируемой радикальной полимеризации, рассматриваемой в данном воплощении, важно достичь быстрого обмена между растущими радикалами, присутствующими при низких стационарных концентрациях (в пределах примерно от 10^{-8} моль/л до 10^{-6} моль/л), и бездействующими цепями, присутствующими при более высоких концентрациях (обычно в пределах примерно от 10^{-4} моль/л до 1 моль/л). Поэтому может быть желательно подбирать соответствующие количества каталитического компонента изобретения и радикально (со)полимеризуемого мономера(мономеров) таким образом, чтобы достигались данные пределы концентраций. Если концентрация растущих радикалов превышает примерно 10^{-6} моль/л, возможно в реакции слишком много активных частиц, что может привести к нежелательному увеличению скорости побочных реакций (например, радикал-радикальное тушение, отрыв радикала от иных частиц, чем система катализатора, и т.д.). Если концентрация растущих радикалов составляет менее чем примерно 10^{-8} моль/л, скорость полимеризации может быть нежелательно медленной. Аналогичным образом, если концентрация бездействующих цепей составляет менее чем примерно 10^{-4} моль/л, молекулярный вес получаемого полимера может резко увеличиваться, приводя таким образом к потенциальной потере контроля над его полидисперсностью. С другой стороны, если концентрация бездействующих цепей составляет выше, чем 1 моль/л, молекулярный вес продукта реакции может вероятно становиться слишком малым и привести в результате к свойствам, соответствующим олигомеру с не более, чем примерно 10 мономерными звеньями. В массе концентрация бездействующих цепей примерно 10^{-2} моль/л дает полимер, имеющий молекулярный вес примерно 100000 г/моль.

Разнообразные каталитические компоненты настоящего изобретения являются подходящими для радикальной полимеризации любого радикально полимеризуемого этилен- или ацетиленненасыщенного соединения, включая акриловую кислоту, метакриловую кислоту, эфиры акриловой кислоты, эфиры метакриловой кислоты, амиды акриловой кислоты, амиды метакриловой кислоты, имиды (такие как N-циклогексилmaleимид и N-фенилmaleимид), стиролы, диены или их смеси. За счет использования указанных соединений в одностадийной или многостадийной процедуре они способны давать контролируемые или регулируемые сополимеры, имеющие различные структуры, включая блок-сополимеры, статистические, градиентные, звездообразные, привитые, гребнеобразные, сверхразветвленные и дендритные (со)полимеры различных мономерных композиций, и соответственно имеющие заданные свойства, такие как теплостойкость, стойкость к царапинам, стойкость к растворителям и пр.

Более конкретно, мономеры, подходящие для ATRP, включают мономеры формулы $R_{31}R_{32}C=CR_{33}R_{34}$, в которой

- R_{31} и R_{32} независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, галогена, CN, CF_3 , C_{1-20} алкила (предпочтительно C_{1-6} алкила), α,β -ненасыщенного C_{2-20} алкинила (предпочтительно ацетиленила), α,β -ненасыщенного C_{2-20} алкенила (предпочтительно винила), необязательно замещенного (предпочтительно в α -положении) галогеном, C_{3-8} циклоалкила, фенила, необязательно несущего 1-5 заместителей;

- R_{33} и R_{34} независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, галогена (предпочтительно фтора или хлора), C_{1-6} алкила и $COOR_{35}$, (где R_{35} выбран из водорода, щелочного металла или C_{1-6} алкила), и

- по меньшей мере два из R_{31} , R_{32} , R_{33} и R_{34} представляют водород или галоген.

Соответственно винилгетероциклические мономеры, подходящие для ATRP в данном воплощении шестого аспекта изобретения, включают, но не ограничиваются ими, 2-винилпиридин, 6-винилпиридин, 2-винилпиррол, 5-винилпиррол, 2-винилоксазол, 5-винилоксазол, 2-винилтиазол, 5-винилтиазол, 2-винилимидазол, 5-винилимидазол, 3-винилпиразол, 5-винилпиразол, 3-винилпиридазин, 6-винилпиридазин, 3-винилизоксазол, 3-винилизотиазолы, 2-винилпиримидин, 4-винилпиримидин, 6-винилпиримидин и любой винилпиразин, наиболее предпочтительным является 2-винилпиридин.

Другие предпочтительные мономеры включают:

- (мет)акриловые эфиры C_{1-20} спиртов,
- акрилонитрил,
- цианоакриловые эфиры C_{1-20} спиртов,
- сложные диэфиры - дидегидромалонаты C_{1-7} спиртов,
- винилкетоны, и
- стиролы, необязательно несущие C_{1-7} алкильную группу на винильном фрагменте (предпочтительно при α углеродном атоме) и/или несущие от 1 до 5 заместителей на фенильном кольце, причем указанные заместители выбраны из группы, состоящей из C_{1-7} алкила, C_{1-7} алкенила (предпочтительно винила или аллила), C_{1-7} алкинила (предпочтительно ацетиленила), C_{1-7} алкокси, галогена, нитро, карбокси, C_{1-7} алкоксикарбонила, гидроксильной, защищенной C_{1-7} ацильной группой, циано и фенила.

Наиболее предпочтительными мономерами для ATRP являются метилакрилат, метилметакрилат, бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, акрилонитрил, малеимид и стирол.

В данном воплощении каталитический компонент изобретения более предпочтительно используется в сочетании с одним или несколькими инициаторами, имеющими переносимый по радиальному механизму атом или группу, поскольку каталитическая система ATRP основана на обратимом образовании растущих радикалов в окислительно-восстановительной реакции между металлическим компонентом и инициатором. Подходящие инициаторы могут быть выбраны из группы, состоящей из соединений, имеющих общую формулу $R_{35}R_{36}R_{37}CX_1$, в которой

- X_1 выбран из группы, состоящей из галогена, OR_{38} (где R_{38} выбран из группы, состоящей из C_{1-20} алкила, полигалоген- C_{1-20} алкила, C_{2-20} алкинила (предпочтительно ацетиленила), C_{2-20} алкенила (предпочтительно винила или аллила), фенила, необязательно замещенного 1-5 заместителями, выбранными из группы, состоящей из галогена и C_{1-7} алкила, и фенилзамещенного C_{1-7} алкила), SR_{39} , $OC(=O)R_{39}$, $OP(=O)R_{39}$, $OP(=O)(OR_{39})_2$, $OP(=O)OR_{39}$, $O-N(R_{39})_2$ и $S-C(=S)N(R_{39})_2$, где R_{39} представляет арил или C_{1-20} алкил, или, когда присутствует группа $N(R_{39})_2$ в указанном X_1 , две R_{39} группы могут быть соединены, образуя 5-, 6- или 7-членное гетероциклическое кольцо (в соответствии с определением, приведенным выше), и

- каждый из R_{35} , R_{36} и R_{37} независимо выбран из группы, состоящей из водорода, галогена, C_{1-20} алкила (предпочтительно C_{1-7} алкила), C_{3-10} циклоалкила, $C(=O)R_{40}$, (где R_{40} выбран из группы, состоящей из C_{1-20} алкила, C_{1-20} алкокси, арилокси или гетероарилокси), $C(=O)NR_{41}R_{42}$ (где R_{41} и R_{42} независимо выбраны из группы, состоящей из водорода и C_{1-20} алкила, или R_{41} и R_{42} могут быть соединены вместе, образуя 5-, 6- или 7-членное гетероциклическое кольцо (в соответствии с определением, данным выше), $COCl$, OH , CN , C_{2-20} алкенила (предпочтительно

винила), C_{2-20} алкинила, оксиранила, глицидила, арила, гетероарила, арилалкила и арилзамещенного C_{2-20} алкенила.

В последних инициаторах X_1 представляет предпочтительно бром, что обеспечивает и более высокую скорость реакции, и более низкую полидисперсность полимера.

Когда для одной из групп R_{35} , R_{36} и R_{37} выбирается значение алкильная, циклоалкильная или алкилзамещенная арильная группа, алкильная группа может быть дополнительно замещена группой X_1 , определенной выше, в частности атомом галогена. Таким образом, возможно, чтобы инициатор служил в качестве исходной молекулы для разветвленных, гребнеобразных или звездообразных (со)полимеров фактически любого типа или геометрии. Одним из примеров такого инициатора является 2,2-бис(галогенметил)-1,3-дигалогенпропан (например, 2,2-бис(хлорметил)-1,3-дихлорпропан или 2,2-бис(бромметил)-1,3-дибромпропан), и предпочтительным примером является такой, в котором один из R_{35} , R_{36} и R_{37} представляет фенил, замещенный одним-пятью C_{1-7} алкильными заместителями, каждый из которых может быть независимо дополнительно замещен группой X_1 , например, α, α' -дибромоксилен, гексакис(α -хлор- или α -бромметил)бензол.

Предпочтительные инициаторы включают 1-фенилэтилхлорид и 1-фенилэтилбромид, хлороформ, четыреххлористый углерод, 2-хлорпропионитрил и C_{1-7} алкиловые эфиры 2-галоген- C_{1-7} насыщенной монокарбоновой кислоты (такой как 2-хлорпропионовая кислота, 2-бромпропионовая кислота, 2-хлоризомасляная кислота, 2-бромизомасляная кислота и аналогичные). Еще одним примером подходящего инициатора является диметил-2-хлор-2,4,4-триметилглутарат.

Для использования в данном воплощении изобретения подходящим является любой комплекс переходного металла, который может участвовать в окислительно-восстановительном цикле с инициатором и бездействующей полимерной цепью, но который не образует прямую связь углерод-металл с углеродной цепью, такой как комплекс рутения, осмия, железа, молибдена, вольфрама, титана, рения, технеция, лантана, меди, хрома, марганца, родия, ванадия, цинка, золота, серебра, никеля или кобальта. Количества и относительные молярные пропорции инициатора и комплекса переходного металла изобретения являются теми, которые обычно эффективны для проведения ATRP. Молярная пропорция комплекса переходного металла по отношению к инициатору может быть от 0,0001:1 до 10:1, предпочтительно от 0,1:1 до 5:1, более предпочтительно от 0,3:1 до 2:1, и наиболее предпочтительно от 0,9:1 до 1,1:1.

ATRP согласно изобретению может проводиться в отсутствии растворителя, т.е. в массе. Однако, когда растворитель используется, подходящие растворители включают простые эфиры, циклические эфиры, алканы, циклоалканы, ароматические углеводороды, галоидированные углеводороды, ацетонитрил, диметилформамид и их смеси, и сверхкритические растворители (такие как CO_2). ATRP может также проводиться в соответствии с известными суспензионными, эмульсионными методами или методом осаждения. Подходящие простые эфиры включают диэтиловый эфир, этилпропиловый эфир, дипропиловый эфир, метил-трет-бутиловый эфир, ди-трет-бутиловый эфир, глим (диметоксиэтан), диглим (диэтиленгликольдиметилловый эфир) и пр. Подходящие циклические эфиры включают тетрагидрофуран и диоксан.

Подходящие алканы включают пентан, гексан, циклогексан, октан и додекан.

Подходящие ароматические углеводороды включают бензол, толуол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол и кумол. Подходящие галоидированные углеводороды включают

дихлорметан, 1,2-дихлорэтан и бензол, замещенный 1-6 атомами фтора и/или хлора, хотя следует быть уверенными, что выбранный галоидированный углеводород не действует как инициатор в условиях реакции.

5 ATRP может также проводиться в газовой фазе (например, путем пропускания газообразного мономера(мономеров) над слоем каталитической системы), в запаянном сосуде или в автоклаве. (Со)полимеризация может проводиться при температуре примерно от 0 до 160°C, предпочтительно примерно от 60 до 120°C. Обычно среднее время реакции составляет примерно от 30 минут до 48 часов, более
10 предпочтительно от 1 до 24 часов. (Со)полимеризация может проводиться под давлением примерно от 0,1 до 100 атмосфер, предпочтительно от 1 до 10 атмосфер.

Согласно еще одному воплощению ATRP может также проводиться в эмульсии или суспензии в суспендирующей среде для суспендирования мономера(ов) и с использованием металлического комплекса изобретения в сочетании с поверхностно-активным агентом, с тем чтобы образовать эмульсию или суспензию (со)полимера.
15 Суспендирующей средой обычно является неорганическая жидкость, предпочтительно вода. Когда в качестве суспендирующей среды выбирается вода или водная смесь, предпочтительно использовать в качестве каталитического компонента катионные частицы комплекса металла, причем указанные катионные частицы ассоциированы с анионом А, как описано выше. В данном воплощении изобретения весовое отношение органической фазы к суспендирующей среде составляет обычно между 1:100 и 100:1, предпочтительно между 1:10 и 10:1. При желании суспендирующая среда может буферизоваться. Предпочтительно, поверхностно-активный агент выбирается для
25 контролирования стабильности эмульсии, т.е. для образования стабильной эмульсии.

Для того чтобы проводить полимеризацию в гетерогенной среде (когда мономер/полимер является нерастворимым, или лишь слегка растворимым, в суспензионной среде, т.е. воде или CO₂), металлический каталитический компонент
30 должен быть по меньшей мере частично растворимым в мономере/полимере. Таким образом, только когда лиганды выбираются надлежащим образом, чтобы дать возможность катализатору отвечать данному требованию, такие как лиганды, содержащие длинные алкильные цепи для увеличения растворимости катализатора в гидрофобных мономерах, предполагаемых для полимеризации, процесс является
35 успешной контролируемой ATRP полимеризацией в водных системах данного воплощения. Исходя из приведенного выше описания лигандов, координирующих металл в каталитически активных металлических комплексах изобретения, специалисты в данной области техники смогут сделать подходящий выбор.

40 Ключевым компонентом при получении стабильных эмульсий настоящего воплощения является использование поверхностно-активного агента для стабилизации первоначальной суспензии/эмульсии мономера и частиц растущего полимера, и для предотвращения нежелательной коагуляции/флокуляции или хлопьеобразования частиц. Для того, однако, чтобы проводить ATRP в эмульсии,
45 следует принимать меры предосторожности по выбору поверхностно-активного агента, который не мешает каталитическому компоненту или концевой бездействующей цепи. Подходящие поверхностно-активные вещества для данной цели включают неионогенные, анионогенные и катионогенные поверхностно-активные вещества, причем катионогенные и неионогенные поверхностно-активные вещества предпочтительны в незабуференных растворах. Особенно предпочтительные
50 неионогенные поверхностно-активные вещества включают полиэтиленгликоль, полиоксиэтиленолеиловые эфиры и полиоксиэтиленсорбитанмоноалкилы.

Предпочтительным катионогенным поверхностно-активным веществом является додецилтриметиламмонийбромид. Независимо от используемого поверхностно-активного вещества для получения хороших дисперсий или латексов предпочтительно эффективное перемешивание.

Поверхностно-активные вещества обычно присутствуют в концентрации около 0,01-50% по весу в расчете на общий вес всех компонентов, введенных в реактор полимеризации, т.е. суспендирующей среды, мономера(мономеров), поверхностно-активного вещества и каталитической системы.

Высокая растворимость в суспензионной среде не является необходимым условием для инициатора, как это может быть продемонстрировано использованием плохо растворимого в воде этил 2-бромизобутирата, для иницирования эмульсионной полимеризации. Хотя может использоваться любой порядок добавления инициатора и других реакционных компонентов, однако если инициатор добавляется к предварительно эмульгированной реакционной смеси, обычно получают стабильные латексы. Подходящие инициаторы описаны здесь выше в отношении воплощения, касающегося растворителя процесса ATRP. Инициаторами могут быть также макромолекулы, которые содержат радикально переносимые атомы или группы. Конкретный вид таких макроинициаторов может быть водорастворимым или даже амфифильным и может, после иницирования реакции, внедряться в частицу полимера и может стабилизировать растущую частицу благодаря гидрофильному сегменту макроинициатора.

После завершения стадии сополимеризации ATRP процесса данного изобретения образуемый полимер может быть выделен известными способами, такими, как, но не ограниченными ими, осаждение в подходящем растворителе, фильтрование осажденного полимера, затем промывка и сушка отфильтрованного полимера. Осаждение может проводиться обычно с использованием подходящего алканового или циклоалканового растворителя, такого как пентан, гексан, гептан, циклогексан или уайт-спириты, или с использованием спирта, такого как метанол, этанол или изопропанол, или любой смеси подходящих растворителей. Осажденный (со)полимер может фильтроваться с помощью гравитационной или вакуумной фильтрации, т.е. с использованием воронки Бюхнера и аспиратора. Полимер может затем промываться растворителем, применяемым для осаждения полимера, если это желательно. Стадии осаждения, фильтрования и промывки могут повторяться, если это желательно. Выделенный (со)полимер может сушиться с помощью пропускания воздуха через (со)полимер, с помощью вакуума. Высушенный (со)полимер может затем анализироваться и/или характеризоваться, например, с помощью гель-проникающей хроматографии или ЯМР спектроскопии.

(Со)полимеры, полученные с помощью каталитического процесса ATRP настоящего изобретения, могут быть полезны в основном в качестве формовочных материалов (например, полистирол) и в качестве барьерных или поверхностных материалов (например, полиметилметакрилат). Однако, поскольку они обычно имеют более однородные свойства (в частности, распределение молекулярного веса), чем полимеры, получаемые общепринятой радикальной полимеризацией, они будут наиболее подходящими для использования в специализированных применениях. Например, блок-сополимеры полистирола (PSt) и полиакрилата (PA), например PSt-PA-PSt триблок-сополимеры, являются полезными термопластичными эластомерами. Полиметилметакрилат/акрилатные триблок-сополимеры (например, PMMA-PA-PMMA) являются полезными, полностью акриловыми, термопластичными

эластомерами. Гомо- и сополимеры стирола, (мет)акрилаты и/или акрилонитрил являются полезными пластическими материалами, эластомерами и адгезивами. И статистические или блок-сополимеры стирола, и (мет)акриалата или акрилонитрила являются полезными термопластичными эластомерами, имеющими высокую
 5 стойкость к растворителям. Кроме того, блок-сополимеры, в которых чередуются блоки полярных мономеров и неполярных мономеров, получаемые с помощью настоящего изобретения, являются полезными амфифильными поверхностно-активными веществами или диспергаторами для производства в высокой степени
 10 однородных полимерных смесей. Звездообразные (со)полимеры, например, стирол-бутадиеновые звездообразные блок-сополимеры полезны в качестве материалов, обладающих высокой ударопрочностью.

(Со)полимеры, получаемые с помощью каталитического процесса ATRP, обычно имеют средне-числовой молекулярный вес примерно от 5000 до 1000000,
 15 предпочтительно примерно от 10000 до 250000, и более предпочтительно примерно от 25000 до 150000.

Поскольку ATRP является процессом живой полимеризации, он может начинаться и прекращаться практически по желанию. Далее, полимерный продукт сохраняет
 20 функциональную группу X_1 , необходимую для инициирования дальнейшей полимеризации. Таким образом, в конкретном воплощении, как только первый мономер потребляется на начальной стадии полимеризации, затем может добавляться второй мономер для образования второго блока на растущей полимерной цепи на второй стадии полимеризации. Далее, для получения поли-блок-сополимеров могут
 25 выполняться дополнительные процессы полимеризации с тем же самым или иным мономером(мономерами). Кроме того, поскольку ATRP также является радикальной полимеризацией, данные блоки могут получаться по существу в любом порядке.

(Со)полимеры, получаемые с помощью каталитического процесса ATRP
 30 настоящего изобретения, имеют очень низкий индекс полидисперсности, т.е. соотношение M_w/M_n их средне-весового молекулярного веса к их среднечисловому молекулярному весу составляет обычно примерно от 1,1 к 2,4, предпочтительно от 1,15 к 2,0, более предпочтительно от 1,2 к 1,6.

Вследствие того что живые (со)полимерные цепи сохраняют фрагмент инициатора, включающий X_1 в качестве концевой группы, или в одном из воплощений в качестве заместителя в мономерном звене полимерной цепи, они могут считаться
 35 (со)полимерами с концевыми функциональными группами или функциональными группами в цепи. Такие (со)полимеры могут, таким образом, превращаться в (со)полимеры, имеющие другие функциональные группы (например, галоген может превращаться в гидроксильную или амино группу известными методами, а нитрил или сложный эфир карбоновых кислот может гидролизироваться до карбоновой кислоты известными
 40 методами) для дальнейших реакций, включая сшивку, удлинение цепи с реакционноспособными мономерами (например, для образования длинноцепочечных полиамидов, полиуретанов и/или полиэфиров), реактивное литьевое формование, и аналогичные.

Для того чтобы облегчить использование металлических комплексов по изобретению в упомянутых выше гетерогенных каталитических реакциях, настоящее
 50 изобретение далее предоставляет силильные производные таких комплексов, которые являются подходящими для ковалентного связывания с носителем, особенно тех комплексов, в которых полидентатным лигандом является бидентатное или тридентатное Шиффово основание, например основания, имеющего общую

формулу (IA) или (IB), показанную на фиг.1, или тетрадентатный лиганд, включающий два Шиффова основания, таких как имеющие общую формулу (IIA) или (IIB) или (IIC), указанные на фиг.2, или общую формулу (IIIA) или (IIIB), указанные на фиг.3. В таких силильных производных R' и/или R" указанной общей формулы заменены или

замещены группой, имеющей формулу:



в которой

- R₂₀ представляет радикал, выбранный из группы, состоящей из C₁₋₇алкилена, арилена, гетероарилена и C₃₋₁₀циклоалкилена, причем указанный радикал необязательно замещен одним или несколькими заместителями R₂₄, каждый из которых независимо выбран из группы, состоящей из C₁₋₂₀алкила, C₂₋₂₀алкенила, C₂₋₂₀алкинила, C₁₋₂₀карбоксилата, C₁₋₂₀алкокси, C₂₋₂₀алкенилокси, C₂₋₂₀алкинилокси, C₂₋₂₀алкоксикарбонила, C₁₋₂₀алкилсульфонила, C₁₋₂₀алкилсульфинила, C₁₋₂₀алкилтио, арилокси и арила;

- D представляет двухвалентный атом или радикал, выбранный из группы, состоящей из кислорода, серы, кремния, арилена, метилена, CHR₂₄, C(R₂₄)₂, NH, NR₂₄ и PR₂₄;

- R₂₁, R₂₂ и R₂₃, каждый независимо, выбран из группы, состоящей из водорода, галогена и R₂₄; и

- n представляет целое число от 1 до 20;

при условии, что по меньшей мере один из R₂₁, R₂₂ и R₂₃ выбран из группы, состоящей из C₁₋₂₀алкокси, C₂₋₂₀алкенилокси, C₂₋₂₀алкинилокси, C₂₋₂₀алкоксикарбонила, C₁₋₂₀алкилсульфонила, C₁₋₂₀алкинилсульфонила, C₁₋₂₀алкилтио и арилокси.

Более предпочтительными в указанной выше группу являются силильные производные, в которых R' заменен или замещен 3-(триэтоксисилил)пропильной или 2-(триэтоксисилил)этильной группой. Альтернативно, подходящие производные включают формованные органосилоксановые продукты сополиконденсации, такие как описаны в EP-A-484755.

Согласно еще одному воплощению изобретение предлагает катализатор на подложке, особенно для использования в упомянутых выше каталитических реакциях, включающий продукт ковалентного связывания (а) силильного производного комплекса металла, такого как определен здесь выше, и (b) носитель, включающий один или несколько неорганических оксидов или органический полимерный материал. Предпочтительно указанный неорганический носитель выбран из кремнезема, глинозема-кремнезема, диоксида циркония, природных и синтетических цеолитов и их смесей, или указанным органическим полимерным носителем является полистирольная смола или ее производное, в котором ароматическое кольцо замещено одной или несколькими группами, выбранными из C₁₋₇алкила, C₃₋₁₀циклоалкила, арила и гетероарила. Более подробные примеры подходящих носителей (b) для данной цели уже описаны в отношении пятого аспекта изобретения.

Каталитический компонент согласно шестому аспекту данного изобретения полезен также в циклопропанировании этиленненасыщенных соединений, или внутримолекулярном циклопропанировании α-дiazокетонa или α-diazо-β-кетaэфиров для получения соединений, имеющих одно или несколько циклопропановых структурных звеньев в углеводородной цепи. Данное воплощение изобретения полезно, таким образом, в одной или нескольких стадиях получения

следующих природных и синтетических циклопропилсодержащих соединений.

Циклопропилсодержащие соединения могут быть найдены во встречающихся в природе терпенах, стероидах, аминокислотах, жирных кислотах, алкалоидах и нуклеиновых кислотах. Например, производные хризантемовой кислоты (такие как пиретрины), продуцируемые в растениях, являются предшественниками сильных инсектицидов. Изобретение применимо также для производства синтетических пиретроидных инсектицидов, таких как дельтаметрин, а также сиренина, аристолона, сесквикарена и циклопропильных производных, являющихся промежуточными продуктами в синтезе стероида гирсутена или антибиотика саркомицина.

Циклопропилсодержащие неприродные соединения также обладают биологической активностью, такие как ципро - сильное лекарство от сибирской язвы, или циклопропанаминокислоты (например, 2,3-метанофенилаланин, лекарство от болезни Паркинсона - 2,3-метано-м-тирозин, коронатин и коронамовая кислота).

Полициклопропановые производные жирных кислот, выделенные из грибков, U-106305 (ингибитор переноса белка холестерилового сложного эфира) и FR-900848 (аналог нуклеозида), также являются кандидатами для такого синтетического производства. Соединения с этиленовой ненасыщенностью, которые могут

циклопропановаться согласно данному изобретению в соответствии с циклопропилсодержащими соединениями, специально не ограничиваются и включают, без ограничения, соединения, имеющие концевую этиленовую ненасыщенность, такие как стирол (который в присутствии этилдиазоацетата может преобразовываться в этил-2-фенилциклопропанкарбоксилат) и его замещенные производные (например, 4-хлорстирол, α -метилстирол и винилстирол), 2-винилнафталин, 1,1-дифенилэтилен, 1-децен, функциональные α -олефины, в которых функциональная группа является предпочтительно смежной с этиленовой ненасыщенностью и предпочтительно представляет защищенный спирт, такой как в защищенных аллиловых спиртах, таких как простые ациклические аллилсилиловые эфиры (которые могут преобразовываться в циклопропилкарбинилсилиловые эфиры) или карбоксигруппу, такую, как в акриловых и метакриловых кислотах (а также в их сложных эфирах, тиоэфирах, амидах или ангидридах), циннаматных эфирах, алкенилбороновых эфирах (таких как 2-метилэнэтил-4,5-бис[метоксидифенилметил]-1,3,2-диоксабороланы или их производные, в которых метильная группа защищена защитной группой, такой как, но не ограниченной ими, трет-бутилдиметилсилокси, трет-бутилдифенилсилокси, бензилокси, метоксиметокси или бензоилокси, которые могут трансформироваться в соответствующие циклопропилбороновые эфиры), 2-фенилсульфонил-1,3-диены и циклоолефины, такие как циклооктен. Такая реакция предпочтительно происходит в присутствии диазосоединения, такого как, но не ограниченного ими, этилдиазоацетат, циннамилдиазоацетат, дициклогексилметилдиазоацетат, винилдиазоацетат, ментилдиазоацетат или 1-диазо-6-метил-5-гептен-2-он, при умеренных температурах в интервале примерно от 0 до 80°C, предпочтительно 20-60°C, времени реакции в пределах примерно от 1 до 12 часов, и в относительно низкипящем растворителе, таком как метиленхлорид, тетрагидрофуран, этанол, изопропанол, трет-бутанол, L-ментол или вода или их смеси. Диазосоединение может добавляться как таковое, или, чтобы устранить риск обращения с ним в связи с его взрывоопасным характером, может генерироваться *in situ* с помощью реакции ацетоаммониевой соли с нитритом натрия в присутствии этиленненасыщенного соединения. Когда в качестве растворителя для реакции выбирают воду или водную смесь, предпочтительно использовать в качестве каталитического компонента комплекс металла катионного

типа, причем указанный катионный тип ассоциирован с анионом А, как описано выше. Предпочтительно молярное отношение этиленненасыщенного соединения к каталитическому компоненту находится в интервале от 200 до 2000, более предпочтительно от 250 до 1500. Молярное отношение этиленненасыщенного соединения к диазосоединению является общепринятым для данного вида реакции, т.е. имеет место молярный избыток первого соединения. Циклопропанирование этиленненасыщенных соединений может необязательно осуществляться в присутствии третичного алифатического амина, такого как триэтиламин или три-н-бутиламин, или гетероциклического амина, такого как пиридин или лютидин, в качестве сокатализатора. Внутримолекулярное циклопропанирование α -дiazокарбонильных соединений, таких как α -дiazокетоны или α -дiazо- β -кетозэфиры, может также проводиться в соответствии со сходными условиями реакции (температура, время реакции, соотношение субстрат/катализатор) и может давать в результате бициклические молекулы, в которых циклопропильная группа может быть конденсирована с еще одной циклоалифатической группой, например циклопентанон, такой как в синтезе промежуточных соединений гирсутена или саркомицина, или циклопентильная группа, когда исходят из ацетиленовых α -дiazокетонов. Однако следует заметить, что в соответствии с рекомендациями Padwa в *Molecules* (2001) 6:1-12 циклизация ацетиленового α -дiazокетона в присутствии каталитического компонента данного изобретения может также приводить к образованию других полициклических кольцевых систем, таких как, но не ограниченных ими, циклопентанон, конденсированный с фураном, алкенилзамещенный инденон, циклопропилзамещенный инденон, циклопентазуленон или циклопентадиен, конденсированный с инденоном.

Каталитический компонент шестого аспекта данного изобретения полезен также в циклопропанировании алкинов для получения соединений, имеющих одно или несколько циклопентеновых структурных звеньев в углеводородной цепи. Это применимо в частности к алкинам, имеющим C_{2-7} алкинильную группу, таким как, но не ограниченным ими, 1-гексин, 3,3-диметил-1-бутин, фенилацетилен, циклогексилацетилен, метоксиметилацетилен и ацетоксиметилацетилен, которые могут превращаться с хорошими выходами в этилциклопропен-3-карбоксилаты в присутствии диазосоединения, такого как, но не ограниченного ими, этилдиазоацетат, циннамилдиазоацетат, дициклогексилметилдиазоацетат, винилдиазоацетат, 1-дiazо-6-метил-5-гептен-2-он или ментилдиазоацетат. Он полезен также при внутримолекулярном циклопропенировании ацетиленовых α -дiazокетонов, приводящем, например, к циклопропенилсодержащим соединениям, таким как циклопропенилзамещенные инденоны.

Каталитический компонент шестого аспекта данного изобретения полезен также в синтезе хинолина с помощью окислительной циклизации 2-аминобензилового спирта кетонами (т.е. так называемая реакция Фридлендера). Такая реакция предпочтительно происходит с молярным избытком указанного кетона в щелочных условиях (таких как в присутствии гидроксида щелочного металла), при умеренных температурах обычно в интервале от примерно 20 до примерно 100°C и необязательно в присутствии растворителя. Предпочтительно отношение 2-аминобензилового спирта к каталитическому компоненту составляет в интервале от 100 до 2000, предпочтительно от 200 до примерно 1000. В данном процессе изобретения может использоваться ряд алкиларилкетонов, алкилгетероарилкетонов, диалкилкетонов и бензоконденсированных циклических кетонов, включая C_{1-7} алкилкетоны, в которых

вторым углеводородом, присоединенным к оксогруппе может быть метил, пентил, изопропил, фенэтил, фенил, толил, анизил, нитрофенил, гидроксифенил, фторфенил, трифторметилфенил, цианофенил, нафтил, фуранил, тиофенил, пиридил и аналогичные. Примерные кетоны, которые могут циклизироваться в хинолины, согласно
 5 данному воплощению изобретения включают, но не ограничиваются ими, ацетофенон, 3-метилацетофенон, циклогексанон, 4-фенилциклогексанон и пропиофенон. Другими подходящими кетонами для данной цели являются описанные авторами Cho et al. в Chem. Commun. (2001) 2576-2577. На удивление, некоторые
 10 кетоны, такие как циклогексанон, могут превращаться в соответствующий хинолин с выходом значительно более высоким, при эквивалентных условиях реакции, чем достигается с рутениевым катализатором, используемым в последней публикации.

Каталитический компонент шестого аспекта данного изобретения полезен также во внутримолекулярном эпоксицировании, включая асимметричное эпоксицирование
 15 этиленненасыщенных соединений, т.е. алкенов, для получения соответствующих эпоксидов (т.е. оксациклопропилсодержащих соединений). Такие алкены включают, например, но без ограничения указанными, стирол и его аналоги (такие как α -метилстирол, п-хлорстирол, п-трифторметилстирол и аналогичные) или
 20 холестеринацетат. Иллюстративные олефиновые исходные реагенты, полезные в асимметричном эпоксицировании данного изобретения, включают реагенты, которые могут быть ненасыщенными на конце или внутри и состоять из прямой цепи, разветвленной цепи или циклической структуры. Такие олефиновые реагенты могут
 25 содержать от 3 до примерно 40 атомов углерода и могут содержать одну или несколько этиленненасыщенных групп. Кроме того, такие олефиновые реагенты могут содержать группы или заместители, которые не оказывают существенного неблагоприятного воздействия на процесс асимметричного эпоксицирования, такие как карбонил, карбонилокси, окси, гидрокси, оксикарбонил, галоген, алкокси, арил,
 30 галогеналкил и аналогичные. Иллюстративные олефиновые ненасыщенные соединения включают замещенные и незамещенные альфа-олефины, внутренние олефины, алкилалкеноаты, алкенилалканоаты, алкенилалкиловые эфиры, алкенолы и аналогичные, например пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, 1-октадецен, 2-бутен, изоамилен, 2-пентен, 2-гексен, 3-гексен, 2-гептен,
 35 циклогексен, 2-этилгексен, 3-фенил-1-пропен, 1,4-гексадиен, 1,7-октадиен, 1,5,9-додекатриен, 3-циклогексил-1-бутен, аллиловый спирт, гекс-1-ен-4-ол, окт-1-ен-4-ол, винилацетат, аллилацетат, арилоаты, такие как винилбензоат, и аналогичные, 3-бутенилацетат, винилпропионат, аллилпропионат, аллилбутират, метилметакрилат, 3-
 40 бутенилацетат, винилэтиловый эфир, винилметилвый эфир, аллилэтиловый эфир, н-пропил-7-октеноат, замещенные и незамещенные хромены, 2,2-диметилциклохромен, 3-бутеннитрил, 5-гексенамид, инден, 1,2-дигидронафталин, 2-винилнафталин, норборнен, цис-стильбен, транс-стильбен, п-изобутилстирол, 2-винил-6-метокси-
 45 нафтилен, 3-этинилфенил-фенилкетон, 4-этилфенил-2-тиенилкетон, 4-этинил-2-фтор-бифенил, 4-(1м,3-дигидро-1-оксо-2Н-изоиндол-2-ил)стирол, 2-этил-5-бензоилтиофен, 3-этинил-фенилфениловый эфир, изобутил-4-пропенилбензол, фенилвиниловый эфир, 2-циклогексенил-1,1-диоксолан, винилхлорид, соединения бензопиранового и бензофуранового типа, и замещенные арилэтилены, такие как описанные в патенте
 50 США № 4329507, содержание которого целиком включается в данное описание в виде ссылки на него. Эпоксицирование согласно изобретению может применяться к синтезу биологически активных молекул, таких как оксид цис-стильбена (субстрат для микросомной и цитозольной эпоксидгидролазы) и изопростан.

Такая реакция эпексидирования предпочтительно происходит в присутствии по меньшей мере стехиометрического количества (по отношению к этиленненасыщенному соединению) источника атома кислорода или реагента переноса кислорода, являющегося относительно нереакционноспособным к олефинам

в отсутствие каталитической системы при преобладающих условиях (например, температуре и давлении). Указанный источник атома кислорода или реагента переноса кислорода может быть, без ограничения, выбран из группы, состоящей из H_2O_2 (перекись водорода), NaOCl , иодозилмезитилена, NaIO_4 , NBu_4IO_4 , пероксимоносульфата калия, монопероксифталата магния, N-оксида 2,6-дихлорпиридина и гексацианоферратного иона. Могут также использоваться смеси таких источников кислорода или агентов переноса кислорода. Такая реакция эпексидирования предпочтительно происходит в условиях и в течение такого периода времени, которые требуются для эпексидирования олефинового ненасыщенного соединения. Такие условия включают, без ограничения указанными,

- температуры реакции обычно в интервале от примерно -20°C до примерно 120°C , предпочтительно от 0 до 90°C , более предпочтительно от 20 до примерно 40°C , и/или

- реакционные давления в интервале от примерно 0,1 до примерно 70 бар, и/или

- проведение реакции в присутствии растворителя для каталитической системы, предпочтительно относительно низкокипящего органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из насыщенных спиртов, аминов, алканов, простых эфиров, сложных эфиров, ароматических соединений и аналогичных, и/или

- молярное отношение этиленненасыщенного соединения к каталитическому компоненту в пределах от примерно 200 до примерно 20000, предпочтительно от 500 до 10000, и/или

- молярный избыток реагента переноса кислорода по отношению к олефиновому ненасыщенному соединению.

Каталитический компонент шестого аспекта данного изобретения полезен также в окислении углеводородов в спирты, таком как, но не ограниченным им, окисление метана (который, как известно, более трудно окислять, чем другие алканы) в метанол. Хотя данный процесс является эффективным для широкого множества углеводородов, он является особенно эффективным для окисления алканов с прямой цепью и разветвленной цепью и циклоалканов с 1-15 атомами кислорода, и арилалканов, таких как толуол, ксилон и этилбензол. Предпочтительные алифатические углеводороды имеют 1-10 атомов углерода, включая этан, пропан, бутан, изобутан, гексаны и гептаны; а предпочтительные циклические углеводороды имеют 5-10 атомов углерода, такие как циклопентан, циклогексан, циклогептан, циклооктан и адамантан. Данное изобретение применимо также к широкому ряду углеводородов, содержащих различные заместители для усиления скорости окисления. Окисление согласно данному изобретению может осуществляться в жидкой фазе, в системе смешанного растворителя, такого как вода/ацетон, вода/ацетонитрил и/или уксусная кислота, которая является инертной к условиям реакции и окислению молекулярным кислородом. Температура может быть в интервале между 20 и 60°C . Давление может быть в пределах от 5 до 20 атмосфер. В зависимости от того, является ли углеводород твердым, жидким или газом, он или растворяется в системе смешанного растворителя, или барботируется через растворитель вместе с воздухом или кислородом перед добавлением каталитического компонента изобретения. Концентрация в пределах от 10^{-3} до 10^{-6} моль каталитического компонента в растворе обычно достаточна для достижения желаемого окисления. Время реакции предпочтительно составляет от 30

минут до 30 часов, более предпочтительно от 1 до 5 часов. Согласно еще одному воплощению каталитический компонент шестого аспекта данного изобретения также полезен в окислении аллиловых и бензиловых спиртов в карбонильные соединения.

Шестой аспект настоящего изобретения относится также к другим реакциям переноса атома или группы, таким как асимметричные синтезы, в которых прохиральное или хиральное соединение подвергается реакции в присутствии оптически активного, металл-лигандного комплексного катализатора, в энантиомерно активной форме, для получения оптически активного соединения.

Данные реакции, которые являются полезными для получения многочисленных классов продуктов, например, сульфоксидов, азиридинов, еноловых сложных эфиров, нитрилов, силанов, силиловых простых эфиров, алканов, фосфонатов, алкилборанов, гидроксикарбонильных соединений, β -цианокарбонильных соединений, карбоксильных соединений, арилалкенов, гетероарилалкенов, циклогексенов, 7-оксанорборненов, альдегидов, спиртов, первичных или вторичных аминов, амидов и аналогичных, перечислены здесь ранее и будут подробно описаны ниже.

Например, каталитическое окисление сульфидов (в сульфоксиды и сульфоны), фосфинов (в фосфонаты), и спиртов или альдегидов в карбоновые кислоты может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами окисления, известными в технике. Например, без ограничения, оптически активные карбоновые кислоты могут быть получены по реакции рацемического альдегида и источника атома кислорода в присутствии каталитической системы на основе оптически активного комплекса металла (или оптически активной металлокомплексной каталитической системы), описанной здесь. С помощью использования такой стадии процесса может быть получен ряд сульфоксидов, находящихся применение в фармацевтической промышленности, таких как сульфоксид хинолона, описанный авторами Matsugi et al., в *Tetrahedron* (2001) 57:2739 (ингибитор адгезии тромбоцитов), или сульфоксид пиразолотриазина, описанный Naito et al., в *Yakugaku Zasshi* (2001) 121:989 (лекарство для лечения гиперуриемии и ишемического реперфузионного повреждения), или метилфенилсульфоксид (из метилфенилового тиоэфира).

Каталитическое гидроцианирование (или цианогидратация) α -соединений с этиленовой ненасыщенностью для получения насыщенных нитрилов, или алкинов для получения ненасыщенных нитрилов, или α,β -ненасыщенных альдегидов или кетонов для получения β -цианокарбонильных соединений может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике. Например, 1-фенилпропенон может трансформироваться в 4-оксо-4-фенилбутаннитрил, или оптически активные нитрильные соединения могут быть получены по реакции прохирального олефина и цианида водорода в присутствии каталитической системы на основе оптически активного комплекса металла, описанной здесь.

Каталитическое гидросилилирование олефинов для получения насыщенных силанов, или алкинов для получения ненасыщенных силанов, или кетонов для получения простых силиловых эфиров, или триалкилсилилцианирования альдегидов (например, бензальдегида) для получения цианогидринтриалкилсилиловых эфиров (которые могут после этого гидролизироваться в цианогидрины) может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике. Например, оптически активные силаны или силиловые эфиры могут получаться по реакции прохирального олефина, или кетона, или альдегида вместе с подходящим силильным соединением в общепринятых условиях гидросилилирования в присутствии каталитической системы на основе оптически активного комплекса металла,

описанной здесь.

Каталитическое азиридиновое имино или алкенов для получения органических соединений, имеющих одно или несколько азиридиновых структурных звеньев, может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике. Например, прохиральные олефины могут превращаться в оптически активные азиридины в общепринятых условиях азиридинования в присутствии каталитической системы на основе оптически активного комплекса металла, описанной здесь.

Каталитическое гидроамидирование олефинов для получения насыщенных амидов может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике. Например, оптически активные амиды могут получаться по реакции прохирального олефина, монооксида углерода и первичного или вторичного амина или аммиака в общепринятых условиях гидроамидирования в присутствии каталитической системы на основе оптически активного комплекса металла, описанной здесь.

Каталитическое гидрирование олефинов в алканы или кетоны в спирты может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике. Например, кетон может превращаться в оптически активный спирт в общепринятых условиях реакции гидрирования в присутствии каталитической системы на основе оптически активного комплекса металла, описанной здесь. Субстраты, которые могут гидрироваться в соответствии с данным воплощением изобретения, включают, но не ограничиваются ими, α -(ациламино)акриловые кислоты (с получением, таким образом, энантиоселективно хиральных аминокислот), α -ацетамидокоричную кислоту, α -бензамидокоричную кислоту, производные дегидроаминокислоты и ее метиловые эфиры, имины, сложные β -кетозиферы (такие как метилацетилацетат) и кетоны.

Каталитический аминолиз олефинов для получения насыщенных первичных или вторичных аминов может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике. Например, оптически активные амины могут быть получены по реакции прохирального олефина с первичным или вторичным амином в общепринятых условиях реакции аминолиза в присутствии каталитической системы на основе оптически активного комплекса металла, описанной здесь.

Каталитическая изомеризация спиртов, предпочтительно аллиловых спиртов, для получения альдегидов может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике. Например, аллиловые спирты могут изомеризоваться в общепринятых условиях реакции изомерзации с получением оптически активных альдегидов в присутствии каталитической системы на основе оптически активного комплекса металла, описанной здесь.

Каталитическая реакция сшивки по Гриньяру алкил- или арилгалогенидов для получения алканов или арилалканов может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике. Например, оптически активные алканы или арилалкины могут быть получены по реакции хирального реагента Гриньяра с алкил или арилгалогенидом в общепринятых условиях реакции сшивки по Гриньяру в присутствии каталитической системы на основе оптически активного комплекса металла, описанной здесь.

Каталитическое гидроборирование олефинов (таких как, но не ограниченных им, 4-метил-1-пентен) для получения алкилборанов и триалкилборанов (которые могут затем окисляться или гидролизироваться в спирты) может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике. Например,

оптически активные алкилбораны или спирты могут получаться по реакции прохирального олефина и борана в общепринятых условиях реакции гидроборирования в присутствии оптически активной металлокомплексной каталитической системы, описанной здесь.

Каталитическое гидридное восстановление альдегидов и кетонов для получения спиртов может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике, т.е. с помощью обработки указанного альдегида или кетона гидридным реагентом, таким как боргидрид натрия или алюминийгидрид лития.

Например, пентаналь может восстанавливаться в 1-пентанол, циклобутанон в циклобутанол, и циклогексан-1,4-дион в 1,4-циклогександиол.

Каталитическая альдольная конденсация насыщенных карбоксильных соединений (альдегидов или кетонов) для получения α,β -ненасыщенных карбоксильных соединений или β -гидроксикарбонильных соединений, и внутримолекулярная альдольная конденсация диальдегидов или дионов для получения циклических α,β -ненасыщенных карбоксильных соединений (альдегидов или кетонов) может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике. Например, оптически активные альдолы могут получаться по реакции прохирального кетона или альдегида и защищенного енола, такого как силил-еноловый эфир в общепринятых условиях конденсации в присутствии оптически активной металлокомплексной каталитической системы, описанной здесь.

Каталитическая содимеризация алкенов для получения высших насыщенных углеводородов, или алкинов для получения высших алкенов может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике. Например, оптически активные углеводороды могут получаться с помощью реакции прохирального алкена и еще одного алкена в условиях реакции содимеризации в присутствии оптически активной металлокомплексной каталитической системы, описанной здесь.

Каталитическое алкилирование, предпочтительно аллильное алкилирование, кетонов для получения алкилированных кетонов, предпочтительно аллильных кетонов, может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике в присутствии металлокомплексной каталитической системы, описанной здесь. Аналогичным образом, 1,3-дифенил-2-пропенилацетат может алкилироваться нуклеофилом, таким как $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, в присутствии каталитического компонента изобретения.

Каталитические реакции Дильса-Альдера, такие как, но не ограниченные ими, циклоприсоединение сопряженного диена к α -этилен-ненасыщенному соединению для получения необязательно замещенных циклогексенов, или циклоприсоединение фурана к α -этилен-ненасыщенному соединению для получения необязательно замещенных 7-оксанорборненов могут осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике, в присутствии металлокомплексной каталитической системы, описанной здесь.

Каталитическое присоединение по Михаэлю кетона или β -дикарбонильного соединения к α,β -ненасыщенному карбоксильному соединению для получения насыщенных поликарбоксильных соединений может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике, в присутствии металлокомплексной каталитической системы, описанной здесь, т.е., например, енолятный ион может подвергаться сопряженному присоединению к α,β -ненасыщенному альдегиду или кетону, такому как, например, присоединение

акролеина к 2,4-пентандиону (ацетилацетон) или 2-метилциклогексанону. С некоторыми акцепторами Михаэля, такими как 3-бутен-2-он, продукты начального присоединения способны к последующей внутримолекулярной альдольной конденсации, так называемому аннелированию по Робинсону, т.е. присоединение 3-
5 бутен-2-она к 2-метилциклогексанону.

Каталитические реакции Хека могут осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в технике, в присутствии металлокомплексной каталитической системы, описанной здесь. Стандартная реакция
10 Хека, особенно, когда металлом каталитического компонента является палладий, включает реакцию арил- или гетероарилгалогенида, например 3-бромхинолина, с алкеном, обычно акрилатом. Окислительный вариант реакции Хека исходит из некоторых гетероциклических соединений, таких как индолы, фураны и тиюфены, такие как, но не ограниченные ими, N-ацетил-3-метилиндол. Восстановительный
15 вариант реакции Хека исходит из некоторых 3-ацилпиридинов, 4-ацилпиридинов и ацилиндолов, например реакция 3-ацетилпиридина с триэтоксисилилэтиленом.

Каталитическое гидроаминирование олефинов и алкинов для получения аминов может осуществляться в соответствии с общепринятыми процедурами, известными в
20 технике, в присутствии металлокомплексной каталитической системы, описанной здесь. А именно, данный тип реакции является полезным для непосредственного аминирования обычных сырьевых материалов, таких как этилен, аммиаком для получения этиламина, и для присоединения ароматических и алифатических аминов к диенам, и для присоединения ароматических аминов к виниларенам.

Допустимые прохиральные и хиральные исходные реагенты, охватываемые процессами данного изобретения, выбираются, разумеется, в зависимости от конкретного синтеза и желаемого продукта. Такие исходные материалы хорошо известны в технике и могут использоваться в общепринятых количествах в
30 соответствии с обычными методами. Иллюстративные исходные реагенты включают, например, альдегиды (например, для внутримолекулярного гидроацилирования, альдольной конденсации и окисления в кислоты), прохиральные олефины (например, для эпоксицирования, гидроцианирования, гидросилилирования, азиридицирования, гидроамидирования, аминолита, циклопропанирования, гидроборирования, реакции
35 Дильса-Альдера, гидроаминирования и содимеризации), кетоны (например, для гидрирования, гидросилилирования, альдольной конденсации, аннелирования по Робинсону, гидрирования с переносом и аллильного алкилирования), алкины (например, для циклопропенирования и гидроаминирования), эпоксиды (например, для гидроцианирования или нуклеофильной реакции с раскрытием кольца), спирты (например, для карбонилирования), арилгалогениды (например, для декарбонилирования и реакций Хека) и хиральные реагенты Гриньяра (например, для сшивки Гриньяра).

Настоящее изобретение теперь будет дополнительно поясняться ссылкой на
45 следующие примеры, которые следует понимать только лишь как иллюстрацию различных воплощений изобретения без ограничения ими его объема.

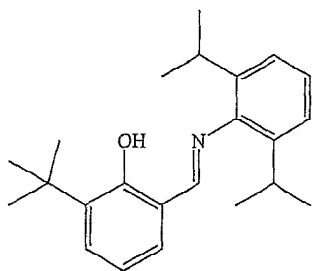
ПРИМЕРЫ 1-A - 1-E

Получение лигандов класса Шиффовых оснований

Лиганды класса Шиффовых оснований получались и очищались следующим образом. Конденсация салицилальдегида (10 ммоль) с подходящим замещенным анилином проводилась при перемешивании в 40 мл метанола при температуре
50 кипения с обратным холодильником в течение 4 часов. После охлаждения при -18°C в

течение 24 часов, образовавшиеся кристаллы фильтровались и промывались холодным этанолом, затем сушились в вакууме при 40°C в течение 4 часов, давая со следующими выходами желаемые салицилальдиминовые лиганды. Каждый лиганд (формула приведена здесь ниже) характеризовался с помощью протонного ядерного магнитного резонанса (здесь и далее указываемого как NMR (ЯМР), осуществляемого при 300 МГц с помощью C₆D₆ при 25°C), углеродного ЯМР (проводимого при 75 МГц с помощью C₆D₆) и инфракрасной спектроскопии (IR (ИК), выполняемой с помощью CCl₄), как следует далее:

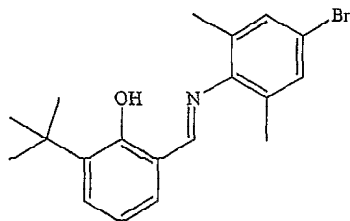
- N-(2,6-диизопропилфенил)-2-гидрокси-3-трет-бутил-1-фенилметанимин (Шиффово основание 1-А) полученный (масло желто-оранжевого цвета, 2,9 г, выход 87%) из 1,71 мл 3-трет-бутил-2-гидроксибензальдегида и 1,88 мл 2,6-диизопропиланилина.



А

¹H-ЯМР: δ 12,24 (с, 1H), 9,19 (с, 1H), 7,34-6,67 (м, 6H), 2,96 (септ., 2H), 1,56 (с, 9H) и 1,31 (д, 12H) м.д.; ¹³C-ЯМР: δ 167,4, 160,3, 146,0, 138,8, 137,5, 130,4, 125,3, 123,0, 118,6, 118,3, 109,2, 34,9, 28,0 и 23,2 м.д.; ИК: 3451 (ОН), 3056, 2962 (tBu), 2927, 2870, 1626 (C=N), 1579, 1494, 1437, 1396, 1385, 1359, 1318, 1278, 1109, 1060, 906, 844, 813, 781, 759, 741, 701, 560 и 462 см⁻¹.

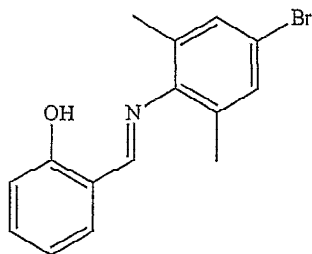
- N-(4-бром-2,6-диметил)-2-гидрокси-3-трет-бутил-1-фенилметанимин (Шиффово основание 1-В) полученный (масло желтого цвета, 2,8 г, выход 79%) из 1,71 мл 3-трет-бутил-2-гидроксибензальдегида и 2 г 4-бром-2,6-диметиланилина.



В

¹H-ЯМР: δ 12,35 (с, 1H), 8,3 (с, 1H), 7,45 (д, 1H), 7,25 (с, 2H), 7,18 (д, 1H), 6,9 (т, 1H), 2,15 (с, 6H) и 1,6 (с, 9H) м.д.; ¹³C-ЯМР: δ 168,2, 161,3, 147,3, 139,0, 138,0, 130,9, 126,3, 123,9, 118,7, 118,0, 110,1, 35,1, 28,5, 23,8 м.д.; ИК: 3450 (ОН), 3057, 2964 (tBu), 2928, 2888, 1627 (C=N), 1578, 1496, 1438, 1386, 1360, 1320, 1280, 1212, 1174, 1109, 1097, 1061, 989,7, 844, 813, 800, 782, 759, 739, 701, 623, 560, 534, 462 и 418 см⁻¹.

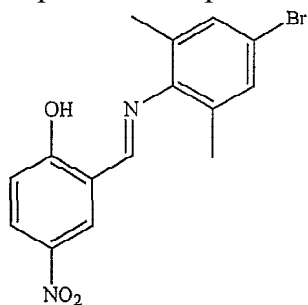
- N-(4-бром-2,6-диметилфенил)-2-гидрокси-1-фенилметанимин (Шиффово основание 1-С) полученный (порошок желтого цвета, 2,83 г, выход 93%) из 1,065 мл салицилальдегида и 2 г 4-бром-2,6-диметиланилина.



С

^1H -ЯМР: δ 12,85 (с, 1H), 8,32 (с, 1H), 7,30-7,15 (м, 6H) и 2,21 (с, 6H) м.д.; ^{13}C -ЯМР: δ 167,0, 160,9, 148,3, 138,9, 133,4, 132,1, 130,8, 130,3, 119,0, 117,6, 117,2 и 19,0 м.д.; ИК: 3350, 3065, 3031, 2942, 2930, 2860, 1620 (C=N), 1570, 1526, 1489, 1461 и 1109 cm^{-1} .

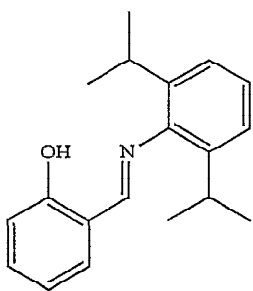
- N-(4-бром-2,6-диметилфенил)-2-гидрокси-4-нитро-1-фенилметанимин (Шиффово основание 1-D) полученный в виде порошка темно-желтого цвета из 1,67 г 4-гидрокси-3-нитробензальдегида и 2 г 4-бром-2,6-диметиланилина.



D

^1H -ЯМР: δ 13,96 (с, 1H), 8,41 (с, 1H), 8,35 (д, 1H), 8,30 (д, 1H), 7,28 (с, 2H), 7,13 (д, 1H) и 2,19 (с, 6H) м.д.; ^{13}C -ЯМР: δ 166,4, 165,5, 145,6, 139,8, 132,0, 130,4, 128,7, 128,5, 118,6, 118,3, 117,1 и 18,1 м.д.; ИК: 3459 (OH), 3086, 3059, 2987, 2967, 2932, 1619 (C=N), 1581, 1523, 1480, 1458, 1340 (NO_2), 1300, 1177, 1095, 983, 937, 853, 832, 798, 772, 751, 731, 716, 659, 633, 567 и 464 cm^{-1} .

- N-(2,6-диизопропилфенил)-2-гидрокси-4-нитро-1-фенилметанимин (Шиффово основание 1-E) полученный в виде порошка желтого цвета из 1,065 мл салицилальдегида и 1,88 мл 2,6-диизопропиланилина.



E

^1H -ЯМР: δ 13,16 (с, 1H), 8,34 (с, 1H), 7,46 (д, 1H), 7,40 (т, 1H), 7,22 (шир.с, 3H), 7,10 (д, 1H), 6,99 (т, 1H), 3,20 (септ., 2H) и 1,20 (д, 12H) м.д.; ^{13}C -ЯМР: δ 166,4, 161,0, 145,9, 138,4, 133,0, 132,0, 125,3, 123,0, 118,8, 118,4, 117,1, 27,9 и 23,3 м.д.; ИК 3330 (OH), 3080, 3055, 2982, 2970, 2930, 1608 (C=N), 1581, 1520, 1477, 1454, 1323, 1301, 1170, 1090, 980, 935, 850, 835, 796, 770 и 751 cm^{-1} .

ПРИМЕРЫ 2-8

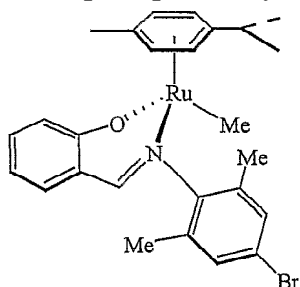
Получение рутениевых комплексов, замещенных Шиффовым основанием

Рутениевые комплексы с Шиффовым основанием из примеров 1-А - 1-Е получались в три стадии и очищались, как следует далее. На первой стадии к раствору соответствующего Шиффова основания (3 ммоль) в (15 мл) ТГФ, при комнатной температуре, по каплям добавлялся раствор этоксида таллия в (5 мл) ТГФ. Сразу после добавления образовывалось твердое вещество бледно-желтого цвета и реакционная смесь перемешивалась в течение 2 часов при 20°C.

К раствору указанной салицилальдиминталлиевой соли в (5 мл) ТГФ добавлялся раствор $[\text{RuCl}_2(\text{п-цимол})]_2$ в (5 мл) ТГФ, затем реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре (20°C) в течение 6 часов. Побочный продукт хлорид таллия удалялся посредством фильтрования. После выпаривания растворителя остаток перекристаллизовывался при 0°C из дихлорметан/пентановой смеси. Полученный в результате продукт растворялся затем в сухом простом эфире (15 мл) и охлаждался до 0°C.

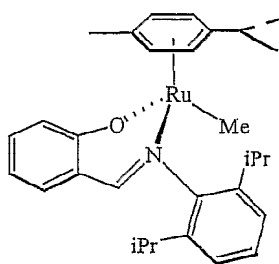
В третьей и последней стадии к указанному раствору простого эфира медленно добавлялся раствор метиллития (2,3 мл, 1,4М в эфире) или хлорид фенилмагния (1,75 мл, 2М в ТГФ) или хлорид пентафторфенилмагния (7 мл, 0,5М в простом эфире), соответственно. Реакционная смесь затем медленно подогревалась до комнатной температуры и перемешивалась в течение 4 часов. Образовавшаяся соль фильтровалась и растворитель удалялся. После перекристаллизации из смеси простой эфир/пентан, комплексы, имеющие следующие формулы, получались с выходом в пределах от 60 до 70% и характеризовались посредством протонного ядерного магнитного резонанса (здесь и далее указываемого как NMR (ЯМР), осуществляемого при 300 МГц с помощью C_6D_6 при 25°C), углеродного ЯМР (осуществляемого при 75 МГц с помощью C_6D_6) и инфракрасной спектрофотометрии (IR (ИК), осуществляемой с помощью CCl_4), как следует далее:

- Пример 2 (полученный из Шиффова основания 1-С и метиллития):



^1H -ЯМР: 9,81 (с, 1H), 7,10-6,80 (м, 6 H), 1,33 (с, 6H); 5,48 (д, 1H), 5,34 (д, 1H), 4,48 (д, 1H), 4,36 (д, 1H), 2,90 (септ., 1H), 2,16 (с, 3H), 1,26 (д, 6H) и 0,10 (с, 3H) м.д.; ИК (KBr) 3051, 2957, 2923, 2853, 1920, 1670, 1596, 1564, 1516, 1462, 1447, 1372, 758 cm^{-1} .

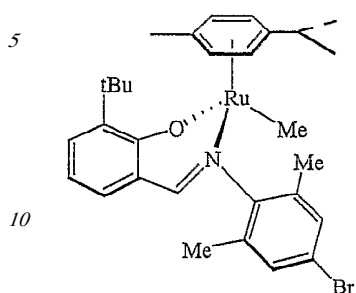
- Пример 3 (полученный из Шиффова основания 1-Е и метиллития):



^1H -ЯМР: 9,70 (с, 1H), 7,3-7,0 (м, 7 H), 3,00 (септ., 2H), 1,12 (д, 12H); 5,43 (д, 1H), 5,30 (д, 1H), 4,47 (д, 1H), 4,33 (д, 1H), 3,10 (септ., 1H), 2,11 (с, 3H), 1,22 (д, 6H) и 0,22 (с, 3H)

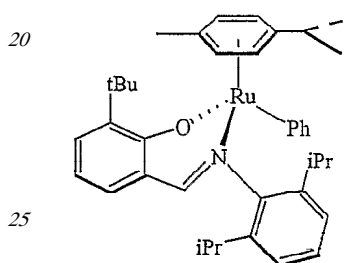
м.д.; ИК: 3052, 2980, 2970, 2924, 1602, 1583, 1514, 1470, 1451, 1333, 1300, 1087, 976, 930, 850, 830, 796 и 750 см^{-1} .

- Пример 4 (полученный из Шиффова основания 1-В и метиллития):



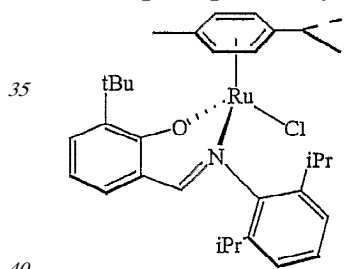
15
 ^1H -ЯМР: 9,27 (с, 1H), 7,2-7,75 (м, 6H), 3,00 (септ., 2H), 1,12 (д, $J=6,5$ Гц, 12H); 5,43, 4,70 4,44, 4,37 (д, 4H), 3,14 (септ., 1H), 2,08 (с, 3H), 1,30 (д, 6H) и 0,13 (с, 3H) м.д.; ИК: 3052, 2980, 2970, 2924, 1602, 1583, 1514, 1470, 1451, 1333, 1300, 1087, 976, 930, 850, 830, 796 и 750 см^{-1} .

- Пример 5 (полученный из Шиффова основания 1-А и фенилмагнийхлорида):



30
 ^1H -ЯМР: 9,70 (с, 1H), 7,3-7,0 (м, 7H), 3,00 (септ., 2H), 1,12 (д, $J=6,5$ Гц, 12H); 5,43 (д, 2H), 5,30 (д, 2H), 3,10 (септ., 1H), 2,11 (с, 3H), 1,22 (д, 6H) и 0,22 (с, 3H) м.д.; ИК: 3052, 2980, 2970, 2924, 1602, 1583, 1514, 1470, 1451, 1333, 1300, 1087, 976, 930, 850, 830, 796 и 750 см^{-1} .

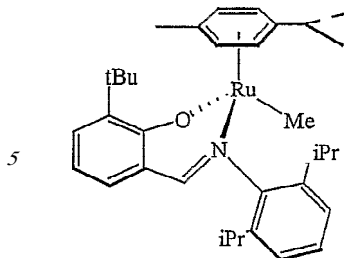
- Пример 6 (полученный из Шиффова основания 1-А во второй стадии):



45
 ^1H -ЯМР 7,69 (с, 1H), 7,07-6,12 (м, 6H), 2,99 (септ., 2H), 1,40 (с, 9H), 1,28 (д, 12H); 5,10, 4,55, 4,46, 4,39 (д, 1H), 2,72 (септ., 1H), 1,60 (с, 6H) и 1,09 (д, 6H) м.д.; ^{13}C -ЯМР: 161,4, 152,9, 138,96, 133,36, 130,85, 125,74, 123,43, 118,7, 114,42, 35,34, 28,42, 26,52, 23,47, 104,14, 93,64, 86,38, 83,74, 80,69, 78,61, 30,20, 22,40 и 17,86 м.д.; ИК: 3050, 3032, 2956, 2923, 2853, 1920, 1672, 1594, 1536, 1467, 1447, 1376, 1347 и 757 см^{-1} .

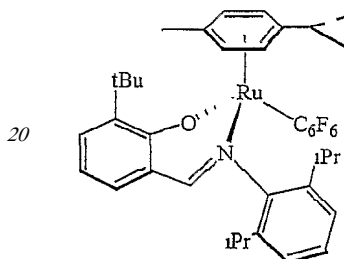
- Пример 7 (полученный из Шиффова основания 1-А и метиллития):

50



10 ^1H -ЯМР: δ 7,693 (с, 1H); 7,047-6,15 (м, 6H); 2,723 (септ., 2H); 1,404 (с, 9H); 1,31 (д, 12H); 4,95 (д, 1H); 4,55 (д, 1H); 4,48 (д, 1H); 4,42 (д, 1H); 2,426 (септ., 1H); 1,596 (с, 3H); 1,050 (д, 6H) и 0,04 (с, 3H) м.д.; ^{13}C -ЯМР: δ 163,047; 152,815; 137,314; 134,565; 131,872; 127,227; 124,148; 122,06; 115,546; 35,619; 26,934; 103,04; 91,77; 88,36; 85,972; 79,485; 77,121; 30,837; 21,986 и 18,01 м.д.

15 - Пример 8 (полученный из Шиффова основания 1-А и пентафторфенилмагнийхлорида):



25 ^1H -ЯМР: 7,71 (с, 1H), 6,99-6,14 (м, 6H), 2,77 (септ., 2H), 1,46 (с, 9H), 1,30 (д, 12H); 5,20, 4,72, 4,58, 4,36 (все д, 1H), 2,61 (септ., 1H), 1,62 (с, 6H) и 1,10 (д, 6H) м.д.; ^{13}C -ЯМР 161,4, 152,9, 138,96, 133,36, 130,85, 125,74, 123,43, 118,7, 114,42, 35,34, 28,42, 26,52, 23,47, 104,14, 93,64, 86,38, 83,74, 80,69, 78,61, 30,20, 22,40, 17,86, 109,94 (д), 136,51 (д), 133,19 (д) и 147,73 (д) м.д.; ИК: 3050, 3032, 2956, 2923, 2853, 1920, 1648, 1605, 1537, 1503, 1465, 1433, 1410, 1376, 1347, 1263, 1078, 1030, 801, 749, 720 и 566 cm^{-1} .

ПРИМЕРЫ 9 и 10

Получение биметаллических рутениевых комплексов, замещенных Шиффовым основанием

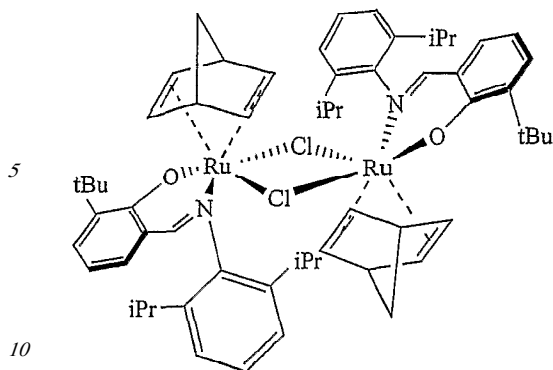
35 Предшественник рутения $[\text{RuCl}_2\text{L}^3]_2$, в котором L^3 представляет норборнадиен (пример 9) или циклооктадиен (пример 10) растворялся в метиленхлориде (15 мл), к которому добавлялось 3 мл таллиевой соли Шиффова основания 1-А (10 мл, 0,3М) и реакционная смесь перемешивалась в течение 10 часов. После фильтрования таллийхлорида и удаления растворителя остаток промывался метиленхлоридом и

40 характеризовался посредством протонного ядерно-магнитного резонанса (здесь и далее указываемого как NMR (ЯМР), осуществляемого при 300 МГц с помощью C_6D_6 при 25°C), углеродного ЯМР (осуществляемого при 75 МГц с помощью C_6D_6) и инфракрасной спектроскопии (IR (ИК), осуществляемой с помощью CCl_4), как

45 следует далее:

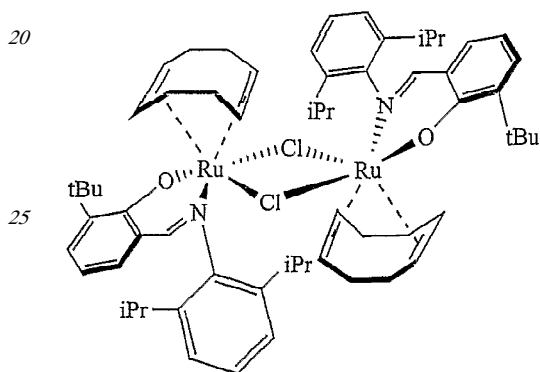
- Пример 9:

50



^1H -ЯМР: 7,70 (с, 1H), 7,14-6,66 (м, 6H), 2,70 (септ., 2H), 1,34 (с, 9H), 1,27 (д, 12H); 6,59 (д, 1H), 6,47 (д, 1H), 4,1 (с, 1H), 3,98 (с, 1H), 3,91 (с, 1H), 3,86 (с, 1H) и 1,82 (с, 2H) м.д.; ^{13}C -ЯМР δ 160,98, 151,36, 140,15, 135,14, 130,91, 126,68, 123,88, 120,52, 113,92, 34,49, 31,17, 27,84, 24,59, 145,88, 140,15, 139,84, 135,14, 72,7, 54,94 и 50,10 м.д.; ИК: 3098, 3025, 3032, 2956, 2923, 2853, 1920, 1672, 1594, 1536, 1467, 1409, 1310, 1240, 1180, 1160, 1085, 1035, 1000, 941, 863, 805 и 757 см^{-1} .

- Пример 10:



^1H -ЯМР 7,69 (с, 1H), 7,07-6,12 (м, 6H), 2,99 (септ., 2H), 1,40 (с, 9H), 1,28 (д, 12H); 5,10, 4,55, 4,46, 4,39 (все д, 1H), 2,72 (септ., 1H), 1,60 (с, 6H), 1,09 (д, 6H); ^{13}C -ЯМР: 161,4, 152,9, 138,96, 133,36, 130,85, 125,74, 123,43, 118,7, 114,42, 35,34, 28,42, 26,52, 23,47, 104,14, 93,64, 86,38, 83,74, 80,69, 78,61, 30,20, 22,40 и 17,86 м.д.; ИК: 3050, 3032, 2956, 2923, 2853, 1920, 1672, 1594, 1536, 1467, 1447, 1376, 1347 и 757 см^{-1} .

ПРИМЕР 11

Производство поликоординированных рутениевых комплексов Шиффова основания

Данный пример иллюстрирует альтернативный путь производства для рутениевых комплексов, замещенных Шиффовым основанием представленных формулой (VII.a) - (VII.f) в примере 6 и фиг.1 WO 03/062253 (т.е. имеющие карбеновый лиганд с конденсированной ароматической кольцевой системой, имеющей формулу (VI), показанную на фиг.3 WO 03/062253). Данный альтернативный метод схематически показан на фиг.5, в которой используется следующая аббревиатура:

- Ph обозначает фенил,
- Cy обозначает циклогексил,
- Me обозначает метил,
- iPr обозначает изопропил и
- tBu обозначает трет-бутил.

Схема достаточно понятна и показывает способ, который осуществляется в пять стадий и при котором желаемые рутениевые комплексы, замещенные Шиффовым

основанием, получают с лучшими выходами, чем в способе, описанном в примерах 1-6 и фиг.1 WO 03/062253.

ПРИМЕР 12 (сравнительный)

Получение рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием для использования в полимеризации с раскрытием кольца циклооктадиена без кислотной активации

Рутениевый комплекс, замещенный Шиффовым основанием, аналогичный соединению 70, показанному на фиг.5 (т.е. с $R_1 = \text{NO}_2$, $R_2 = \text{метил}$ и $R_3 = \text{бром}$), с единственным исключением, что карбеновый лиганд с конденсированной ароматической кольцевой системой замещен $=\text{CHC}_6\text{H}_5$ карбеновым лигандом, производился согласно процедуре примера 11.

Обменная полимеризация с раскрытием кольца циклооктадиена проводилась в течение 17 часов при 60°C в тетрагидрофуране (ТГФ) в качестве растворителя, при использовании данного рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием, в качестве катализатора в молярном соотношении циклооктадиен/катализатор равном 500/1. Полимер, имеющий среднечисловой молекулярный вес 59000 и полидисперсность 1,4, получался с 96%-ным выходом.

ПРИМЕР 13

Полимеризация с раскрытием кольца циклооктадиена с кислотной активацией рутениевого комплекса Шиффового основания

Рутениевый комплекс, замещенный Шиффовым основанием, полученный в примере 12 растворялся в ТГФ. Затем раствор катализатора охлаждался до -78°C с использованием ацетоновой ванны и жидкого азота. Затем к охлажденному раствору катализатора добавлялось 6 эквивалентов раствора соляной кислоты в ТГФ и смесь перемешивалась в течение примерно 1 часа до тех пор, пока не достигала комнатной температуры, и перемешивание продолжалось дополнительно в течение 1 часа.

Обменная полимеризация с раскрытием кольца циклооктадиена проводилась в течение 2 часов при комнатной температуре в ТГФ в качестве растворителя, с использованием данного рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием, модифицированным кислотой в качестве катализатора в молярном соотношении циклооктадиен/катализатор, равном 500/1. Полимер, имеющий среднечисловой молекулярный вес 57500 и полидисперсность 1,4, получался со 100%-ным выходом. Примечательно, что вследствие кислотной активации катализатора рутениевого комплекса может быть получен полимер с очень похожими характеристиками, как у полимера примера 12, уменьшая при этом реакционную температуру от 60°C до комнатной температуры и при одновременном разделении времени реакции на фактор, равный 51.

ПРИМЕР 14 (сравнительный)

Реакция обмена 1,9-декадиена без кислотной активации рутениевого комплекса Шиффового основания

Реакция обмена ациклического диена (ADMET) 1,9-декадиена проводилась в массе в условиях частичного вакуума в течение 17 часов при 60°C , используя при этом данный рутениевый комплекс, замещенный Шиффовым основанием, примера 12 в качестве катализатора в молярном соотношении 1,9-декадиен/катализатор, равном 500/1. Не получалось никакого полимера по истечении периода данной реакции, т.е. указанный рутениевый комплекс не катализирует ADMET в таких условиях.

ПРИМЕР 15

Реакция обмена 1,9-декадиена с кислотной активацией рутениевого комплекса

Шиффового основания

Рутениевый комплекс, замещенный Шиффовым основанием, полученный в примере 12, растворялся в ТГФ. Затем раствор катализатора охлаждался до -78°C с использованием ацетоновой ванны и жидкого азота. Затем к охлажденному раствору катализатора добавлялось 6 эквивалентов раствора соляной кислоты в ТГФ и смесь перемешивалась в течение примерно 1 часа, до тех пор, пока не достигала комнатной температуры, и перемешивание продолжалось дополнительно в течение 1 часа.

Реакция обмена ациклического диена (ADMET) 1,9-декадиена проводилась в массе в условиях частичного вакуума в течение 2 часов при 60°C , используя при этом данный рутениевый комплекс, замещенный Шиффовым основанием, модифицированный кислотой в качестве катализатора в молярном соотношении 1,9-декадиен/катализатор, равном 500/1.

Получался полимер, имеющий среднечисловой молекулярный вес 57500 и полидисперсность 1,2. Примечательно, что вследствие активации кислотой катализатора рутениевого комплекса полимер может быть получен, при уменьшении времени реакции с 17 часов до 2 часов, все остальные реакционные условия эквивалентны тем, при которых не получалось полимера в отсутствие кислотной активации металлического комплекса.

ПРИМЕР 16

Полимеризация с раскрытием кольца дициклопентадиена с кислотной активацией рутениевого комплекса Шиффового основания

Рутениевый комплекс, замещенный Шиффовым основанием, полученный в примере 12, растворялся в ТГФ. Затем раствор катализатора охлаждался до -78°C с использованием ацетоновой ванны и жидкого азота. Затем к охлажденному раствору катализатора добавлялось 6 эквивалентов раствора соляной кислоты в ТГФ, и смесь перемешивалась в течение примерно 1 часа до тех пор, пока не достигала комнатной температуры, и перемешивание продолжалось дополнительно в течение 1 часа.

Обменная полимеризация с раскрытием кольца дициклопентадиена проводилась в массе с использованием стандартных условий реакции литьевого формования (RIM) в течение 5 минут при комнатной температуре, используя при этом данный модифицированный кислотой рутениевый комплекс, замещенный Шиффовым основанием, в качестве катализатора в молярном соотношении дициклопентадиен/катализатор, равном 50000/1. Получался прозрачный стеклообразный полимер.

ПРИМЕР 17

Полимеризация с раскрытием кольца других мономеров с кислотной активацией рутениевого комплекса Шиффового основания

Рутениевый комплекс, замещенный Шиффовым основанием, полученный в примере 12, растворялся в ТГФ. Затем раствор катализатора охлаждался до -78°C с использованием ацетоновой ванны и жидкого азота. Затем к охлажденному раствору катализатора добавлялось 6 эквивалентов раствора соляной кислоты в ТГФ и смесь перемешивалась в течение примерно 1 часа до тех пор, пока не достигала комнатной температуры, и перемешивание продолжалось дополнительно в течение 1 часа.

Обменная полимеризация с раскрытием кольца различных мономеров проводилась в течение 5 минут при комнатной температуре в ТГФ в качестве растворителя, используя при этом данный модифицированный кислотой рутениевый комплекс, замещенный Шиффовым основанием, в качестве катализатора в следующих молярных соотношениях мономер/катализатор:

Этилиден-норборнен: 50000/1

Циклооктен: 150000/1

Этилтетрациклододецен: 50000/1

В каждом случае полная конверсия мономера в соответствующий полимер достигалась менее чем за 5 минут.

ПРИМЕР 18

Кислотная активация поликоординированных рутениевых комплексов

Монометаллические рутениевые комплексы, замещенные Шиффовым основанием, примеров 2-8 и биметаллические рутениевые комплексы, замещенные Шиффовым основанием, примеров 9 и 10 активировались хлоридом водорода (соляной кислотой) в экспериментальных условиях, применяемых в примере 13, т.е. с молярным соотношением указанной кислоты к указанному рутениевому комплексу, равным 6/1. Модифицированные таким образом рутениевые комплексы затем испытывались в полимеризации с раскрытием кольца различных напряженных циклических олефинов в экспериментальных условиях, аналогичных условиям примеров 13, 16 и 17. Были получены улучшенные выходы полимера при более коротких периодах времени реакции и/или при более низких реакционных температурах по сравнению с не активированным кислотой рутениевым комплексом.

ПРИМЕР 19

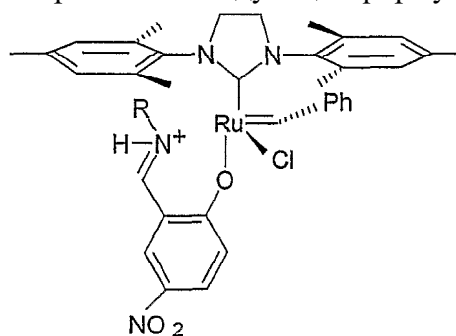
Исследование реакции кислоты с рутениевым комплексом, замещенным Шиффовым основанием

Стабильные на воздухе рутениевые комплексы, скоординированные с Шиффовыми основными лигандами, являются эффективными катализаторами для ROMP напряженных циклических олефинов, таких как дициклопентадиен. Как показано в предыдущих примерах, более эффективные катализаторы могут генерироваться *in situ* (на месте) после добавления значительного молярного избытка сильной кислоты к указанным рутениевым комплексам, замещенным Шиффовым основанием. Для того чтобы более точно понять реакцию между указанной кислотой и рутениевым комплексом, замещенным Шиффовым основанием, и охарактеризовать промежуточное соединение и конечные рутениевые типы, вовлеченные в данную реакцию, проводился мониторинг кислотой активации рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием, полученного в примере 12, с помощью ^1H -ЯМР спектроскопии. ^1H -ЯМР спектры снимались на растворах рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием, до и после кислотной активации при различных интервалах времени, в дейтерированном хлороформе. Кислотная активация свободного лиганда класса Шиффовых оснований в тех же условиях также подвергалась исследованию с помощью той же технологии для целей сравнения.

Фиг.7 показывает ^1H -ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе, в интервале химических сдвигов от 0 до 9 м.д., рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием, полученного в примере 12, перед любой кислотной активацией. Данный спектр показывает несколько групп сигналов, соответствующих протонам из координированных лигандов. Наблюдалось два синглета при δ 1,03 и 1,48 м.д., соответствующие метильным группам лиганда класса Шиффовых оснований, затем между δ 2,0 и 2,8 м.д. наблюдается 6 синглетов, характерные для метильных групп дигидроимидазолилденного лиганда. Следующие сигналы между δ 3,9 и 4,3 м.д. приписываются к метиленовым протонам групп дигидроимидазолилденного лиганда. Между δ 6,2 и 8,2 м.д. наблюдается мультиплет, соответствующий фенильным протонам всех лигандов и протонам, связанным с атомом углерода,

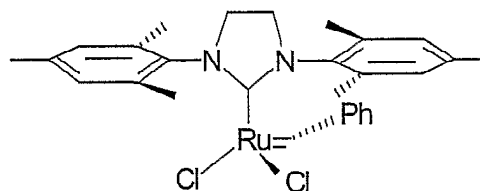
включенным в иминовую группу. Наконец, при δ 18,51 м.д. (не показано на фиг.7) наблюдался синглет, характеризующий протон бензилиденового лиганда.

Непрерывный ^1H -ЯМР мониторинг позволил авторам изобретения наблюдать результаты реакции кислоты-рутениевого комплекса. Например, фиг.8 показывает ^1H -ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе, в интервале химических сдвигов от 8 до 19 м.д., продукта, полученного в результате 5-минутной кислотной активации того же рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием (полученного в примере 12), с 10-ю молярными эквивалентами DCl (хлорид дейтерия) при 20°C. В данном спектре характерный широкий сигнал протона для протонированного лиганда класса Шиффовых оснований, все еще связанного с рутением, определялся при δ 8,72 м.д. так же хорошо, как сигналы при δ 10,01 и 8,56 м.д., которые типичны для нитросалицилальдегида. Таким образом, спектр ясно демонстрирует, что кислотная активация через 5 минут при данных условиях (кислота/комплекс, молярное отношение равно 10:1) приводит как к (i) протонированию лиганда класса Шиффовых оснований вместе с частичным декоординированием атома азота Шиффова основания, так и к (ii) частичному декоординированию атома кислорода лиганда класса Шиффовых оснований из центра металла с последующим расщеплением иминовой связи. Однако такое взаимодействие хлорида дейтерия с атомом азота лиганда класса Шиффовых оснований может четко наблюдаться только в течение первых нескольких минут реакции, предшествующей проявлению и возрастанию интенсивности сигналов при δ 10,01 и 8,56 м.д. вследствие образования нитросалицилальдегида. Протонирование лиганда класса Шиффовых оснований приводит в результате к наличию промежуточного типа, который может изображаться следующей формулой:



Фиг.9 показывает ^1H -ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе, в интервале химических сдвигов от 10 до 19 м.д., продукта, полученного в результате 50-минутной кислотной активации того же рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием (полученного в примере 12), 10-ю молярными эквивалентами DCl (хлорид дейтерия) при 20°C. В данном спектре авторы обнаружили образование по меньшей мере одного нового рутений-карбенового комплекса, который характеризуется слабыми широкими сигналами от бензилиденового лиганда, скоординированного с металлическим центром при δ 16,91 и 17,62 м.д. соответственно. Данный по меньшей мере один новый рутений-карбеновый комплекс вероятно образовывался в течение предыдущей стадии декоординирования Шиффова основания, т.е. вероятно присутствовал на ранней стадии (между 5 и 50 минутами реакции), но в концентрации слишком низкой, чтобы быть определяемым анализом ЯМР. Без намерения быть связанными с какой-либо теорией, авторы полагают, что этот по меньшей мере один новый рутений-карбеновый комплекс возможно составляет активную каталитическую разновидность, которая способствует промотированию обменных реакций олефина и

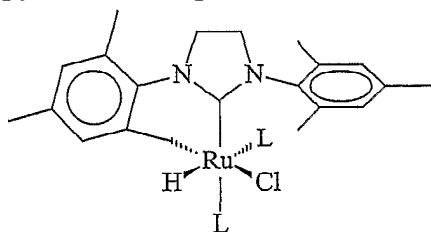
может быть изображена следующей формулой (где Ph представляет фенил):



Данная разновидность должна поэтому называться как [дихлор][фенилметилен] [1,3-димезитилимидазолидин-2-илиден]рутенией. Следует отметить, что как сейчас

будет показано, данный вид является очень нестабильным и реакционноспособным, будучи подверженным быстрому разложению.

Фиг.10 показывает ^1H -ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе, в интервале химических сдвигов от -5 до +19 м.д., продукта, полученного в результате 90-минутной кислотной активации того же рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием (полученного в примере 12), 10-ю молярными эквивалентами DCl (хлорид дейтерия) при 20°C. В данном спектре авторы определили присутствие новых химических сдвигов при -0,2 и -4,0 м.д. соответственно. Не желая быть связанными какой либо теорией, мы полагаем, что эти сигналы могут возможно быть приписаны по меньшей мере одному новому моногидриднему комплексу рутения, который может быть изображен следующей формулой:



где L представляет воду (H_2O).

Из фиг.10, можно оценить, что конверсия в результате реакции кислотной активации составляла 60% спустя 90 минут.

Фиг. 11 и 12 показывают ^1H -ЯМР спектры в дейтерированном хлороформе, в интервале химических сдвигов от -5 до +19 м.д., продуктов, полученных в результате 24-часовой и 91-часовой соответственно, кислотной активации того же рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием (полученного в примере 12), 10-ю молярными эквивалентами DCl (хлорид дейтерия) при 20°C. Через 24 часа реакционного времени сигналы, вызванные протонами исходного рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием, все еще присутствовали вместе с сигналами от 5-нитросалициальдегида (при δ 10,01 м.д., δ 11,61 м.д., δ 8,6-8,4 м.д. и 7,13 м.д.), от протонированного 4-бром-2,6-диметиланилина (при δ 2,56 м.д. и 7,27 м.д.) и сигналами, приписанными к новому рутениевому моногидриднему комплексу (при δ -4 м.д., δ -0,2 м.д., δ 1,2 м.д., δ 2,1 м.д. и δ 3,2 м.д., и мультиплет между 6,5 и 8 м.д.). Из фиг.11 можно оценить, что конверсия в результате реакции кислотной активации составляла около 90% спустя 24 часа.

Через 91 час реакционного времени, все сигналы, вызванные протонами исходного рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием, исчезли. Можно было все еще наблюдать только сигналы от протонов нового рутениевого моногидридного комплекса, от 5-нитросалициальдегида и от протонированного 4-бром-2,6-диметиланилина.

ПРИМЕР 20

Полимеризация циклооктена в присутствии активированного кислотой рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием

После 90-минутной активации кислотой в условиях примера 19 (т.е. кислотная активация при 20°C, в смеси кислота/комплекс при молярном соотношении, равном 10, исходного рутениевого комплекса замещенного Шиффовым основанием, полученного согласно примеру 12), 100 молярных эквивалентов циклооктена (по отношению к рутениевому комплексу, замещенному Шиффовым основанием) добавлялись в ЯМР пробирку. Это приводило к очень быстрой полимеризации мономера, причем полимер сразу же появлялся в верхней части пробирки. Фиг.13 показывает ¹H-ЯМР спектр в дейтерированном хлороформе, в интервале химических сдвигов от -5 до +19 м.д., смеси присутствующей в пробирке спустя 2 часа (т.е. 90 минутной кислотной активации и 30 минутной полимеризации). Обнаруживались сигналы от олефиновых протонов полициклооктена при 5,4 м.д. и могли быть легко видны на фиг.13. Данный эксперимент также позволяет авторам изобретения проследить образование распространяющегося вида, который дает сигнал при δ 18,0 м.д.

ПРИМЕРЫ 21-27

Полимеризация дициклопентадиена в присутствии активированного кислотой рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием (первое проведение)

Для того чтобы исследовать воздействие различных параметров на результат полимеризации дициклопентадиена в присутствии определенного активированного кислотой рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием, проводилась следующая процедура на основе комплекса, полученного в примере 12. Обменная полимеризация дициклопентадиена с раскрытием кольца осуществлялась в 16 мл полипропиленовой емкости, с использованием данного комплекса в качестве катализатора в молярном соотношении дициклопентадиен/катализатор, равном 30000/1, если не указано иное. Сначала катализатор (растворенный в 0,1 мл метилхлорида) и соляная кислота (в молярном соотношении кислота/катализатор r_1 , указанном в таблице ниже) вводились в реактор при комнатной температуре, необязательно вместе с добавкой (в молярном соотношении кислота/катализатор r_2 , указанном в таблице ниже), и затем через некоторое время t_3 активации (выраженное в минутах в таблице ниже) в реактор поочередно вводился дициклопентадиен при комнатной температуре в вышеобозначенном молярном соотношении до тех пор, пока объем реагентов не достигал 10 мл, и реакции давалась возможность протекать в течение некоторого времени t_r (выраженного в минутах в таблице ниже). После чего температура быстро понижалась. Реакция полимеризации была крайне экзотермичной и максимум температуры T_{max} (выражена в °C в таблице ниже) должным образом регистрировался по показаниям термопары. В нескольких воплощениях данного эксперимента (примеры 24 и 25) проводился динамический механический анализ (здесь и далее указывается как DMA) полученного в результате пентадиена для того, чтобы определить его температуру стеклования T_g . Результаты DMA были следующими:

Пример 24: 149,9°C

Пример 25: 151,6°C

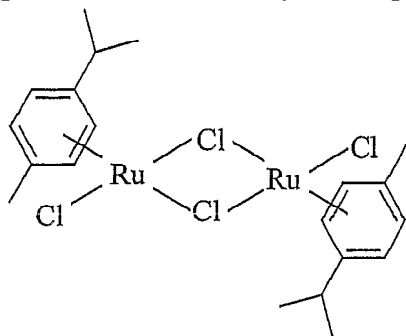
Эти данные DMA показывают, что T_{max} находится в полном соответствии с T_g .

Следующая таблица 1 показывает максимум температуры T_{max} , полученный при изменении различных параметров реакции.

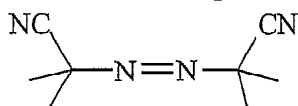
ТАБЛИЦА 1

Пример	r_1	r_2	t_a	t_r	T_{max}
21	10	0	0	7,4	129
22	10	0	1	1,8	151
23	10	0,25	1	4,0	153
24	20	5	1	8,7	150
25	30	5	1	4,1	153
26	30	10	*	9,3	142
27	20	0	*	4,2	155

Во всех примерах выше, используемый мономер дициклопентадиена включает 0,2% по весу винилнорборнена (здесь и далее указывается как VNB), действующий как агент переноса цепи. Добавкой, используемой в примере 23, является димер рутения, представленный следующей формулой:



Добавкой, используемой в примерах 24 и 25, является азобис(изобутиронитрил) (здесь и далее приводится в сокращении как AIBN), представленный формулой:



AIBN

Добавкой, используемой в примере 26, является трибромид фосфора PBr_3 .

Данные, представленные в таблице 1, показывают, что при условии, что остается короткое время активации для взаимодействия катализатора и соляной кислоты перед добавлением мономера, подвергаемого полимеризации, в соответствии с данным изобретением может воспроизводимо быть получен полидициклопентадиен с температурой стеклования T_g выше $140^\circ C$.

ПРИМЕРЫ 28-31

Полимеризация дициклопентадиена в присутствии активированного кислотой рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием (второе проведение)

Экспериментальная процедура примеров 21-27 повторялась, за исключением того, что в данном втором проведении использовалась 100-мл полипропиленовая емкость, катализатор (полученный из примера 12) растворялся в 1 мл метилхлорида, дициклопентадиен вводился в реактор при комнатной температуре до тех пор, пока объем всех реагентов не достигал 80 мл, время активации фиксировалось до 1 минуты, и молярное соотношение R дициклопентадиен/катализатор также использовалось в качестве параметра реакции.

Следующая таблица 2 показывает максимум температуры T_{max} , полученный при изменении различных параметров реакции. Добавкой, используемой в примерах 30 и 31, является AIBN. Данные, представленные в таблице 1, показывают, что полидициклопентадиен с наибольшей температурой экзотермии (предварительно было определено, что она соответствует температуре стеклования T_g), выше $140^\circ C$ и

вплоть до 166°C, может воспроизводимо быть получен согласно данному изобретению даже при более высоких молярных соотношениях дициклопентадиен/катализатор, чем в первом проведении.

5

ТАБЛИЦА 2					
Пример	R	R ₁	r ₂	t _r	T _{max}
28	30000	10	0	5,6	193
29	60000	30	0	14,6	143
30	60000	30	20	19,4	160
31	60000	30	30	16,5	166

10

ПРИМЕРЫ 32-42

Полимеризация дициклопентадиена в присутствии активированного кислотой рутениевого комплекса, замещенного Шиффовым основанием и в растворителе
(третье проведение)

15

Обменная полимеризация дициклопентадиена с раскрытием кольца проводилась с использованием комплекса, полученного в примере 12 (растворенного в 1 мл растворителя S, или тетрагидрофурана или метиленхлорида, соответственно обозначенных как ТГФ или МХ (МС) в следующей таблице 3), в качестве катализатора, при молярном соотношении дициклопентадиен/катализатор, указанном как R. Сначала при комнатной температуре к 80 мл дициклопентадиена добавлялись соляная кислота (в молярном отношении r₁ кислота/катализатор, обозначенном в таблице ниже) и VNB (0,2% по весу по отношению к дициклопентадиену). Затем данная смесь добавлялась к раствору катализатора, необязательно вместе с AIBN в качестве добавки (в молярном отношении добавка/катализатор r₂, обозначенном в таблице ниже). Реакции давалась возможность продолжаться в течение некоторого времени t_r (измеряемого в минутах в таблице ниже), после чего реактор охлаждался. Динамический механический анализ (здесь и далее указывается как DMA) проводился на полученном полидициклопентадиене для того, чтобы определить его температуру стеклования T_g.

20

25

30

Следующая таблица 3 показывает температуру, измеренную с помощью DMA (указанную в °C) при изменении различных параметров реакции.

35

ТАБЛИЦА 3						
Пример	R	R ₁	r ₂	t _r	S	DMA
32	60000	30	30	58,6	THF	154,7
33	30000	10	30	17,7	CM	165,2
34	30000	30	0	7,7	THF	163,8
35	30000	30	0	7,9	CM	170,2
36	30000	10	30	46,9	THF	166,7
37	60000	30	30	30,6	CM	158,2
38	30000	30	30	18,0	THF	165,3
39	30000	10	0	28,9	CM	167,4
40	60000	30	0	56,0	THF	151,1
41	60000		0	21,9	THF	169,5
42	30000	30	30	12,5	CM	159,6

40

45

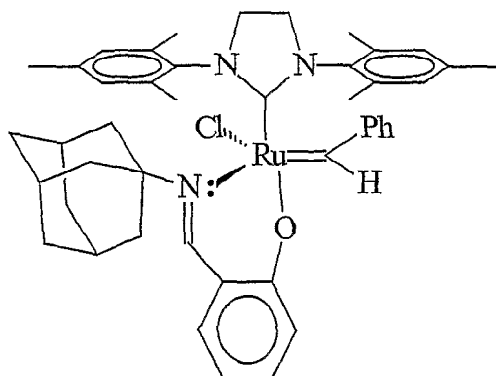
Данные, представленные в таблице 3, показывают, что полидициклопентадиен с температурой стеклования T_g между примерно 150°C и до 170°C может воспроизводимо быть получен согласно различным условиям в данном проведении изобретения.

50

ПРИМЕР 43

Исследование реакции кислоты с рутениевым комплексом, замещенным Шиффовым основанием

Исследование примера 19 повторялось, но на другом рутениевом комплексе, замещенном Шиффовым основанием, имеющем следующую формулу:



т.е. рутениевом комплексе, аналогичном комплексу примера 12, за исключением того, что замещенная фенильная группа на атоме азота Шиффова основания заменялась более пространственно затрудненной адамантильной группой.

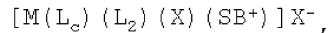
Соответствующий лиганд класса Шиффовых оснований является легко доступным из адамантиламина. Протонный ЯМР спектр данного комплекса в дейтерированном хлороформе представлен на фиг.14. Авторы наблюдали группу сигналов между δ 1,5 и 2,8 м.д., которые являются характерными для метильных групп лиганда дигидроимидазолилдена и протонов адамантильной группы, скоординированной с азотом. Сигналы между δ 3,9 и 4,3 м.д. приписываются метиленовым протонам дигидроимидазолилденевого лиганда. Между δ 6,2 и 8,2 м.д. наблюдается мультиплет, соответствующий фенильным протонам всех лигандов и протонам, присоединенным к атому углерода, включенному в иминовую связь. В заключение, при δ 17,7 м.д. авторы наблюдали синглет, характеризующий протон бензилиденевого лиганда.

При проведении кислотной активации в тех же условиях, что и в примере 19, за исключением активации кислотой только в течение 10 минут, протонный ЯМР спектр полученного в результате продукта показан на фиг.15. Данный эксперимент позволяет авторам изобретения наблюдать очень быструю и полную (100%) конверсию исходного комплекса после 10 минут (исчезновение сигнала при δ 17,7 м.д.). В течение данного периода времени наблюдалось образование нового комплекса (сигнал при 16,91 м.д.). Аналогично эксперименту примера 19, при δ 8,62 м.д. обнаруживался также широкий сигнал протона, характерный для протонированного лиганда класса Шиффовых оснований, все еще скоординированного к рутению.

Формула изобретения

1. Способ модификации поликоординированного комплекса металла, его соли, сольвата или энантиомера, причем указанный поликоординированный комплекс металла включает (i) по меньшей мере один бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, включающий иминогруппу и скоординированный с металлом, в дополнение к атому азота указанной иминогруппы, через один дополнительный гетероатом, являющийся кислородом, и (ii) один или несколько других лигандов, отличающийся тем, что данный способ включает приведение указанного поликоординированного комплекса металла в контакт с кислотой в таких условиях, при которых указанная кислота способна по меньшей мере частично расщеплять

связь между металлом и указанным по меньшей мере одним бидентатным лигандом класса Шиффовых оснований (i), и тем, что указанные другие лиганды (ii) выбраны так, чтобы быть неспособными к протонированию указанной кислотой в указанных условиях, но они не выбраны из группы, состоящей из фосфинов, аминов, арсинов и стиббинов, а также отличающийся тем, что указанный поликоординированный комплекс металла выбран таким образом, что в результате его модифицирования данным способом получают продукт реакции, который представляет собой монометаллические частицы (молекулы), представленные структурной формулой:



в которой М представляет металл, выбранный из группы 8 Периодической таблицы, которым является рутений;

SB⁺ представляет протонированный бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований;

L_c представляет карбеновый лиганд, выбранный из группы, состоящей из N-гетероциклических карбенов, алкилиденовых лигандов, винилиденовых лигандов, инденилиденовых лигандов и алленилиденовых лигандов;

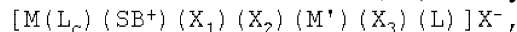
L_c представляет не являющийся анионным лиганд;

X представляет анионный лиганд; и

X⁻ представляет анион;

его соли, сольваты и энантиомеры, или

биметаллические частицы (молекулы), представленные общей формулой:



в которой каждый из М и М' представляет металл, выбранный из группы 8 Периодической таблицы, которым является рутений;

SB⁺ представляет протонированный бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований;

L_c представляет карбеновый лиганд, выбранный из группы, состоящей из N-гетероциклических карбенов, алкилиденовых лигандов, винилиденовых лигандов, инденилиденовых лигандов и алленилиденовых лигандов;

L представляет не являющийся анионным лиганд;

каждый из X₁, X₂ и X₃ независимо выбран из анионных лигандов; и

X⁻ представляет анион;

его соли, сольваты и энантиомеры.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанные условия включают мольное соотношение между указанной кислотой и указанным поликоординированным комплексом металла, составляющее свыше 1,2 и ниже 40, и/или

время контакта от 5 с до 100 ч, и/или

температуру контакта от примерно -50°C до примерно +80°C.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что рКа указанной кислоты ниже, чем рКа указанного бидентатного лиганда класса Шиффовых оснований (i).

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) является лиганд со стесненным пространственным затруднением, имеющий рКа по меньшей мере 15.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что число атомов углерода в указанном по меньшей мере одном бидентатном лиганде класса Шиффовых оснований (i) между атомом азота указанной иминогруппы и указанным координирующим гетероатомом по меньшей мере одного указанного бидентатного лиганда класса Шиффовых

оснований (i) составляет от 2 до 4.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанной кислотой является хлористо-водородная кислота или бромисто-водородная кислота.

5 7. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанные условия способны обеспечить протонирование бидентатного лиганда класса Шиффовых оснований и декоординирование атома азота иминогруппы указанного полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований по отношению к металлу, и/или декоординирование
10 дополнительного гетероатома указанного бидентатного лиганда класса Шиффовых оснований по отношению к металлу.

8. Продукт реакции

(a) поликоординированного комплекса металла, его соли, сольвата или энантиомера, причем указанный поликоординированный комплекс металла
15 включает (i) по меньшей мере один бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований, включающий иминогруппу и координированный с металлом, в дополнение к атому азота указанной иминогруппы, через один дополнительный гетероатом, являющийся кислородом, и (ii) один или несколько других лигандов, и
(b) кислоты, вводимой в реакцию в молярном соотношении выше примерно 1,2 по
20 отношению к указанному поликоординированному металлическому комплексу (a), при условии, что указанные другие лиганды (ii) не способны к протонированию указанной кислотой и не выбраны из группы, состоящей из аминов, фосфинов, арсинов и стибиров, где данный продукт реакции представляет собой
монометаллические частицы (молекулы), представленные структурной формулой:
25 $[M(L_c)(L_2)(X)(SB^+)]X^-$,

в которой М представляет металл, выбранный из группы 8 Периодической таблицы, которым является рутений;

SB^+ представляет протонированный бидентатный лиганд класса Шиффовых
30 оснований;

L_c представляет карбеновый лиганд, выбранный из группы, состоящей из N-гетероциклических карбенов, алкилиденовых лигандов, винилиденовых лигандов, инденилиденовых лигандов и алленилиденовых лигандов;

L_2 представляет не являющийся анионным лиганд;

35 X представляет анионный лиганд; и

X^- представляет анион;

его соли, сольваты и энантиомеры, или

биметаллические частицы (молекулы), представленные общей формулой:
40 $[M(L_c)(SB^+)(X_1)(X_2)(M')(X_3)(L)]X^-$,

в которой каждый из М и М' представляет металл, выбранный из группы 8 Периодической таблицы, которым является рутений;

SB^+ представляет протонированный бидентатный лиганд класса Шиффовых
45 оснований;

L_c представляет карбеновый лиганд, выбранный из группы, состоящей из N-гетероциклических карбенов, алкилиденовых лигандов, винилиденовых лигандов, инденилиденовых лигандов и алленилиденовых лигандов;

L представляет не являющийся анионным лиганд;

50 каждый из X_1 , X_2 и X_3 независимо выбран из анионных лигандов; и

X представляет анион;

его соли, сольваты и энантиомеры.

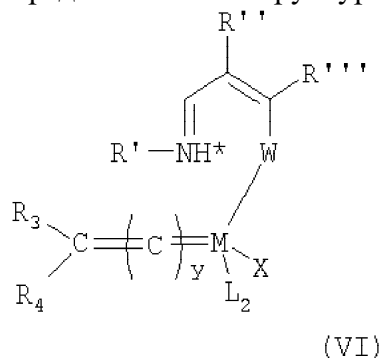
9. Продукт по п.8, отличающийся тем, что рКа указанной кислоты (b) ниже, чем

рКа указанного по меньшей мере одного полидентатного лиганда класса Шиффовых оснований (i).

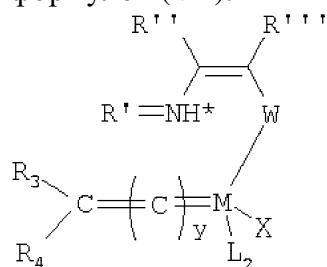
10. Продукт по п.8, отличающийся тем, что число атомов углерода в указанном по меньшей мере одном бидентатном лиганде класса Шиффовых оснований (i) между атомом азота указанной иминогруппы и указанным гетероатомом указанного по меньшей мере одного бидентатного лиганда класса Шиффовых оснований (i) составляет от 2 до 4.

11. Продукт по п.8, отличающийся тем, что по меньшей мере один из указанных других лигандов (ii) указанного поликоординированного комплекса металла (а) является стесненным пространственно-затрудненным лигандом, имеющим рКа по меньшей мере 15.

12. Продукт по п.8, представляющий собой монометаллические частицы (молекулы), содержащие катионные монометаллические частицы (молекулы), представленные структурной формулой (VI):



или катионные монометаллические частицы (молекулы), представленные общей формулой (VII):



в которых М представляет металл, выбранный из группы 8 Периодической таблицы, которым является рутений;

W выбран из группы, состоящей из кислорода;

каждый из R'', R''' и R'''' представляет радикал, независимо выбранный из группы, состоящей из водорода, C₁₋₆-алкила, C₃₋₈-циклоалкила, C₁₋₆-алкил-C₁₋₆-алкоксисилила, C₁₋₆-алкиларилоксисилила, C₁₋₆-алкил-C₃₋₁₀-циклоалкоксисилила, арила и гетероарила, или R'' и R''' вместе образуют арильный или гетероарильный радикал, причем каждый указанный радикал (когда он отличен от водорода) необязательно замещен одним или несколькими, предпочтительно 1-3, заместителями R₅, каждый из которых независимо выбран из группы, состоящей из атомов галогена, C₁₋₆-алкила, C₁₋₆-алкокси, арила, алкилсульфоната, арилсульфоната, алкилфосфоната, арилфосфоната, C₁₋₆-алкил-C₁₋₆-алкоксисилила, C₁₋₆-алкиларилоксисилила, C₁₋₆-алкил-C₃₋₁₀-циклоалкоксисилила, алкиламмония и ариламмония;

R' либо имеет значения, определенные для R'', R''' и R''', когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (VI)

либо, когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (VII), выбран из

группы, состоящей из C_{1-6} алкилена и C_{3-8} циклоалкилена, причем указанная алкиленовая или циклоалкиленовая группа необязательно замещена одним или несколькими заместителями R_5 ;

L_2 представляет не являющийся анионным лиганд;

X представляет анионный лиганд;

каждый из R_3 и R_4 представляет водород или радикал, выбранный из группы, состоящей из C_{1-20} алкила, C_{2-20} алкенила, C_{2-20} алкинила, C_{1-20} карбоксилата, C_{1-20} алкокси, C_{2-20} алкенилокси, C_{2-20} алкинилокси, арила, арилокси,

C_{1-20} алкоксикарбонила, C_{1-8} алкилтио, C_{1-20} алкилсульфонила, C_{1-20} алкилсульфинила, C_{1-20} алкилсульфоната, арилсульфоната, C_{1-20} алкилфосфоната, арилфосфоната, C_{1-20} алкиламмония и ариламмония;

R' и один из R_3 и R_4 могут быть связаны друг с другом, образуя бидентатный лиганд;

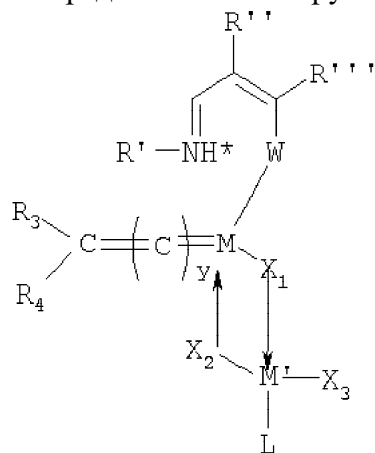
R''' и R'''' могут быть связаны друг с другом, образуя алифатическую кольцевую систему, включающую гетероатом, выбранный из группы, состоящей из азота, фосфора, мышьяка и сурьмы;

R_3 и R_4 вместе могут образовывать конденсированную ароматическую кольцевую систему, и

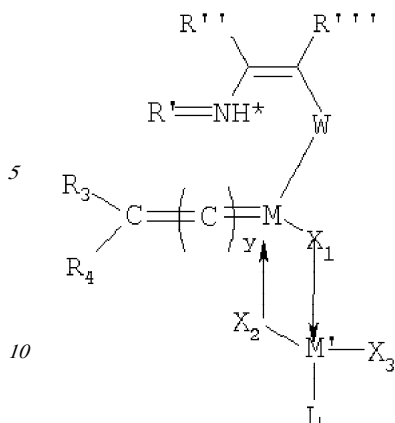
y представляет число углеродных атомов sp^2 между M и атомом углерода, несущим R_3 и R_4 , и представляет целое число от 0 до 3 включительно,

его соли, сольваты и энантиомеры, причем указанные катионные частицы ассоциированы с анионом,

или катионные биметаллические частицы (молекулы), представленные структурной формулой (X):



или катионные биметаллические частицы (молекулы), представленные структурной формулой (XI):



в которых каждый из М и М' представляет металл, выбранный из группы 8 Периодической таблицы, которым является рутений;

W выбран из группы, состоящей из кислорода;

каждый из R'', R''' и R'''' представляет радикал, независимо выбранный из группы, состоящей из водорода, C₁₋₆алкила, C₃₋₈циклоалкила, C₁₋₆алкил-C₁₋₆алкоксисилила, C₁₋₆алкиларилоксисилила, C₁₋₆алкил-C₃₋₁₀циклоалкоксисилила, арила и гетероарила, или R'' и R''' вместе образуют арильный или гетероарильный радикал, причем каждый указанный радикал (когда он отличен от водорода) необязательно замещен одним или несколькими, предпочтительно 1-3, заместителями R₅, каждый из которых независимо выбран из группы, состоящей из атомов галогена, C₁₋₆алкила, C₁₋₆алкокси, арила, алкилсульфоната, арилсульфоната, алкилфосфоната, арилфосфоната, C₁₋₆алкил-C₁₋₆алкоксисилила, C₁₋₆алкиларилоксисилила, C₁₋₆алкил-C₃₋₁₀циклоалкоксисилила, алкиламмония и ариламмония;

R' либо имеет значения, определенные для R'', R''' и R''', когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (X), или, когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (XI), выбран из группы, состоящей из C₁₋₆алкилена и C₃₋₈циклоалкилена, причем указанная алкиленовая или циклоалкиленовая группа необязательно замещена одним или несколькими заместителями R₅;

каждый из R₃ и R₄ представляет водород или радикал, выбранный из группы, состоящей из C₁₋₂₀алкила, C₂₋₂₀алкенила, C₂₋₂₀алкинила, C₁₋₂₀карбоксилата, C₁₋₂₀алкокси, C₂₋₂₀алкенилокси, C₂₋₂₀алкинилокси, арила, арилокси, C₁₋₂₀алкоксикарбонила, C₁₋₈алкилтио, C₁₋₂₀алкилсульфонила, C₁₋₂₀алкилсульфинила, C₁₋₂₀алкилсульфоната, арилсульфоната, C₁₋₂₀алкилфосфоната, арилфосфоната, C₁₋₂₀алкиламмония и ариламмония;

R' и один из R₃ и R₄ могут быть связаны друг с другом, образуя бидентатный лиганд;

R''' и R'''' могут быть связаны друг с другом, образуя алифатическую кольцевую систему, включающую гетероатом, выбранный из группы, состоящей из азота, фосфора, мышьяка и сурьмы;

R₃ и R₄ могут вместе образовывать конденсированную ароматическую кольцевую систему, и

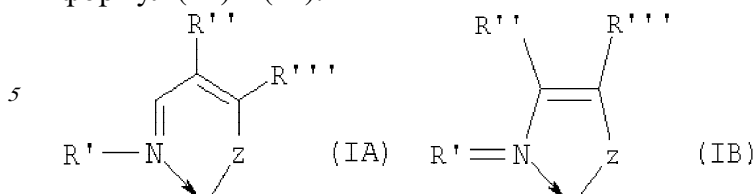
y представляет число углеродных атомов sp² между М и атомом углерода, несущим R₃ и R₄, и представляет целое число от 0 до 3 включительно,

каждый из X₁, X₂ и X₃ независимо выбран из анионных лигандов; и

L представляет не являющийся анионным лиганд, включая его соли, сольваты и энантиомеры, причем указанные катионные частицы ассоциированы с анионом.

13. Продукт по п.8, отличающийся тем, что указанный по меньшей мере один

бидентатный лиганд класса Шиффовых оснований (i) имеет одну из структурных формул (IA) и (IB):



в которых Z выбран из группы, состоящей из кислорода, серы и селена;

каждый из R'' и R''' представляет радикал, независимо выбранный из группы, состоящей из водорода, C₁₋₇алкила, C₃₋₁₀циклоалкила, C₁₋₆алкил-C₁₋₆алкоксисилила, C₁₋₆алкиларилоксисилила, C₁₋₆алкил-C₃₋₁₀циклоалкоксисилила, арила и гетероарила, или R'' и R''' вместе образуют

арильный или гетероарильный радикал, причем каждый указанный радикал (когда он отличается от водорода) необязательно замещен одним или несколькими,

предпочтительно 1-3, заместителями R₅, каждый из которых независимо выбран из группы, состоящей из атомов галогена, C₁₋₆алкила, C₁₋₆алкокси, арила, алкилсульфоната, арилсульфоната, алкилфосфоната, арилфосфоната, C₁₋₆алкил-C₁₋₆алкоксисилила, C₁₋₆алкиларилоксисилила, C₁₋₆алкил-C₃₋₁₀циклоалкоксисилила, алкиламмония и ариламмония;

R' либо имеет значения, определенные для R'' и R''', когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (IA), либо, когда он включен в соединение, имеющее общую формулу (IB), выбран из группы, состоящей из C₁₋₇алкилена и C₃₋₁₀циклоалкилена, причем указанная алкиленовая или циклоалкиленовая группа необязательно замещена одним или несколькими заместителями R₅.

14. Продукт по п.8, отличающийся тем, что по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) указанного поликоординированного комплекса металла (а) является производное, в котором один или несколько атомов водорода замещены группой, обеспечивающей стесненное пространственное затруднение N-гетероциклического карбена, выбранного из группы, состоящей из имидазол-2-илидена, дигидроимидазол-2-илидена, оксазол-2-илидена, триазол-5-илидена, тиазол-2-илидена, бис(имидазолин-2-илидена), бис(имидазолидин-2-илидена), пирролидена, пиразолидена, дигидропирролидена, пирролидиниленена и их бензоконденсированных производных, или неионное профосфатрановое сверхоснование.

15. Продукт по п.8, отличающийся тем, что по меньшей мере одним из указанных других лигандов (ii) указанного поликоординированного комплекса металла (а) является анионный лиганд, выбранный из группы, состоящей из C₁₋₂₀алкила, C₂₋₂₀алкенила, C₂₋₂₀алкинила, C₁₋₂₀карбоксилата, C₁₋₂₀алкокси, C₂₋₂₀алкенилокси, C₂₋₂₀алкинилокси, арила, арилокси, C₁₋₂₀алкоксикарбонила, C₁₋₈алкилтио, C₁₋₂₀алкилсульфонила, C₁₋₂₀алкилсульфинила, C₁₋₂₀алкилсульфоната, арилсульфоната, C₁₋₂₀алкилфосфоната, арилфосфоната, C₁₋₂₀алкиламмония, ариламмония, атомов галогена и циано,

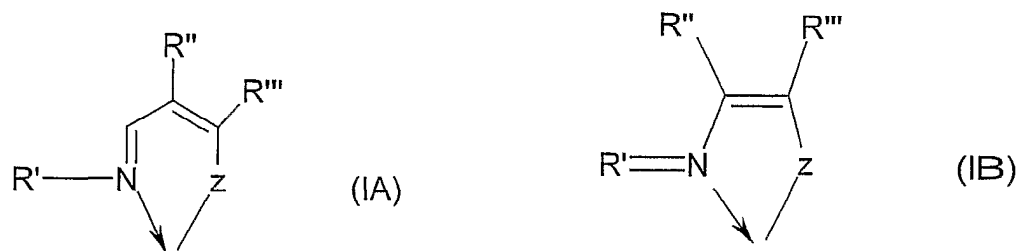
или карбеновый лиганд, представленный общей формулой $=[C=]_yCR_3R_4$, в которой y представляет целое число от 0 до 3 включительно, и

каждый из R₃ и R₄ представляет водород или углеводородный радикал, выбранный из группы, состоящей из C₁₋₂₀алкила, C₂₋₂₀алкенила, C₂₋₂₀алкинила, C₁₋₂₀карбоксилата, C₁₋₂₀алкокси, C₂₋₂₀алкенилокси, C₂₋₂₀алкинилокси, арила,

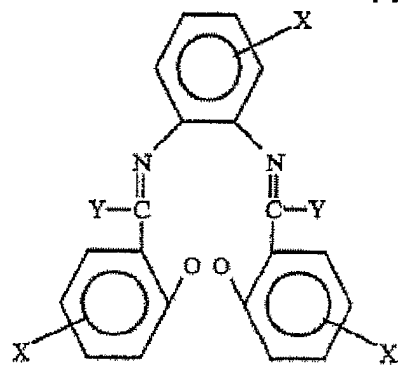
арилокси, C_{1-20} алкоксикарбонила, C_{1-8} алкилтио, C_{1-20} алкилсульфонила, C_{1-20} алкилсульфинила, C_{1-20} алкилсульфоната, арилсульфоната, C_{1-20} алкилфосфоната, арилфосфоната, C_{1-20} алкиламмония и ариламмония; или R_3 и R_4 вместе могут образовывать конденсированную ароматическую кольцевую систему.

16. Продукт по п.8, включающий продукт по меньшей мере частичного расщепления связи между металлом и по меньшей мере одним бидентатным лигандом класса Шиффовых оснований (i).

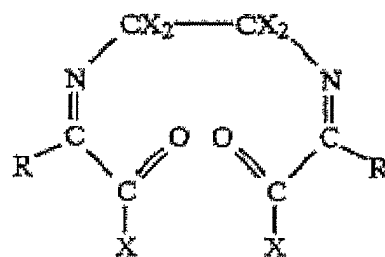
17. Способ проведения реакции обмена (метатезиса) олефина или ацетиленов или реакции, в которой происходит перенос атома или группы к соединению с этиленовой или ацетиленовой ненасыщенностью или какому-либо другому реакционноспособному субстрату в присутствии каталитического компонента, отличающийся тем, что указанный каталитический компонент включает продукт, заявленный в любом из пп.8-16, необязательно нанесенный на носитель, и где указанная реакция, в которой происходит перенос атома или группы, является реакцией заместительной полимеризации с раскрытием кольца циклических олефинов, в частности моно- и диненасыщенных циклических олефинов, а реакция обмена (метатезиса) олефинов является, в частности, реакцией обмена (метатезиса) диненасыщенных циклических олефинов.



ФИГ. 1

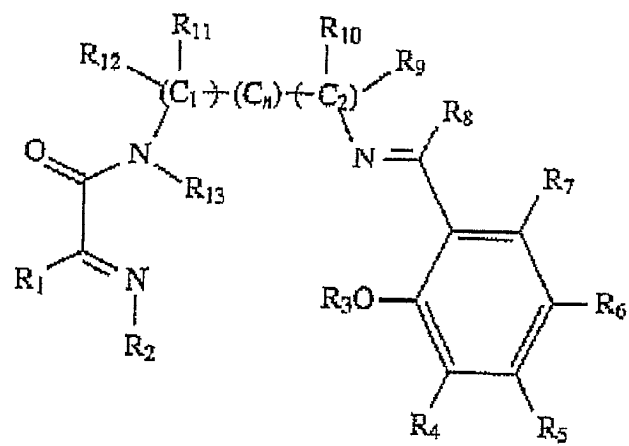


(II A)

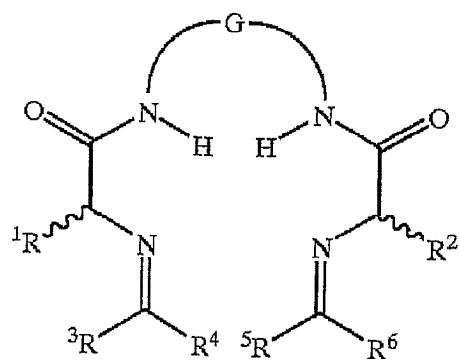


(II B)

ФИГ. 2

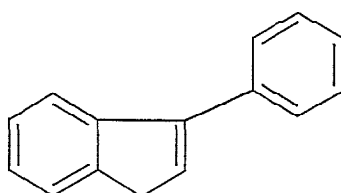
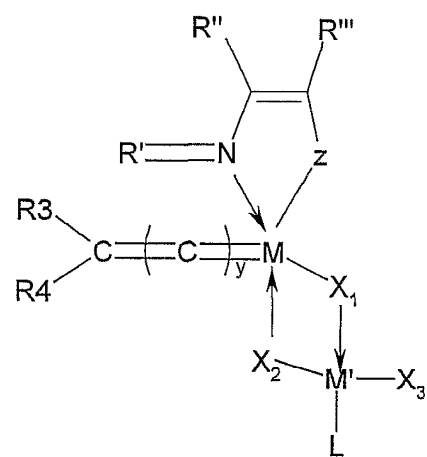
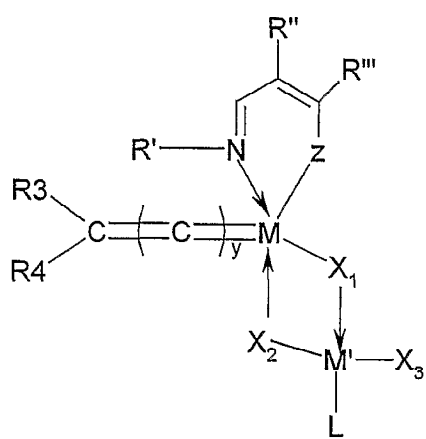
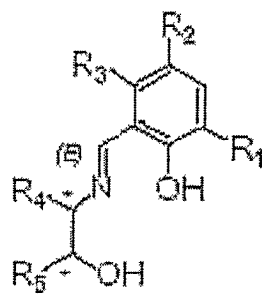


(IIIA)



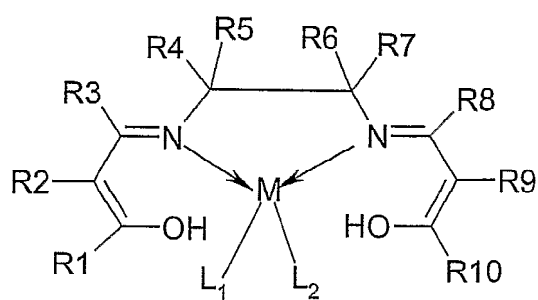
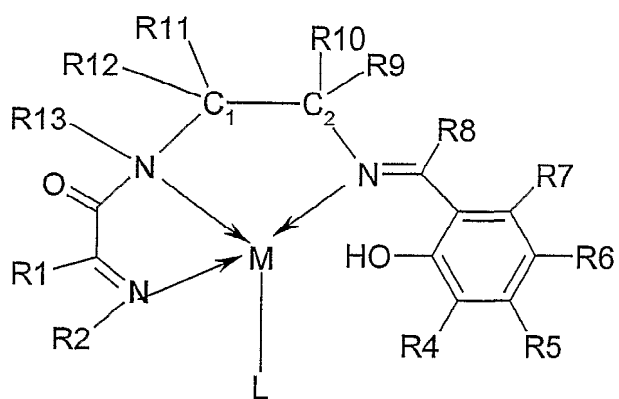
(IIIB)

ФИГ. 3



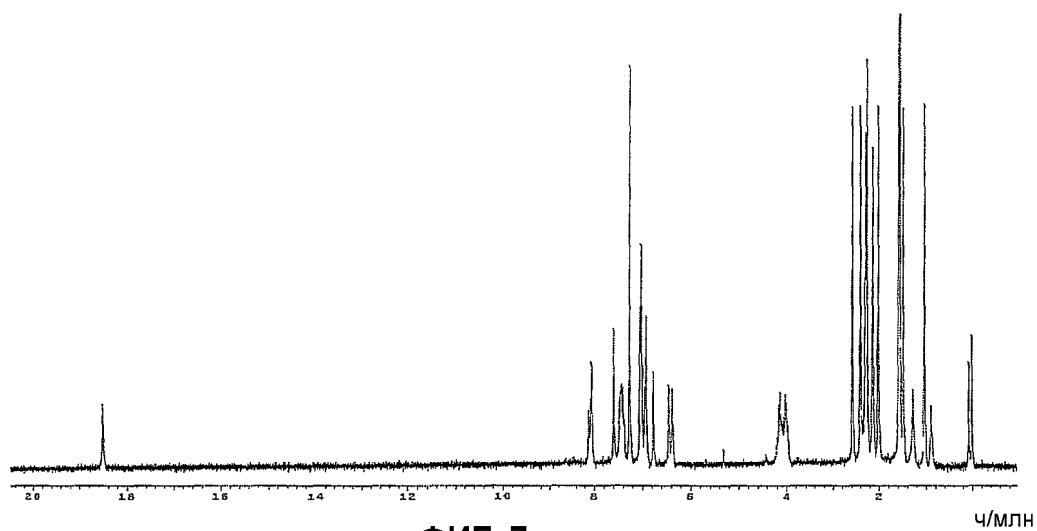
ФИГ. 4

(V A)

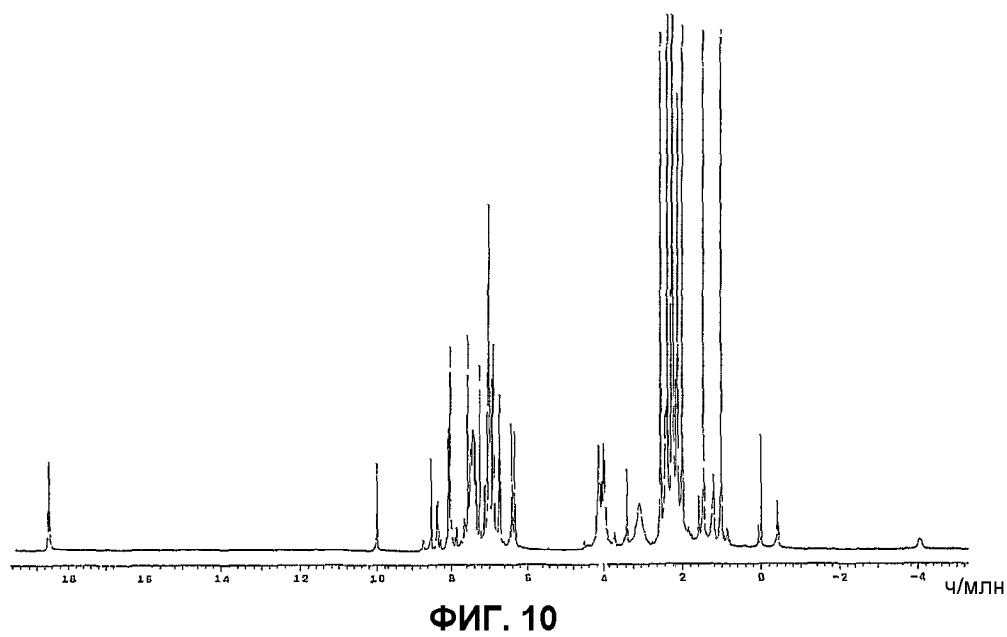
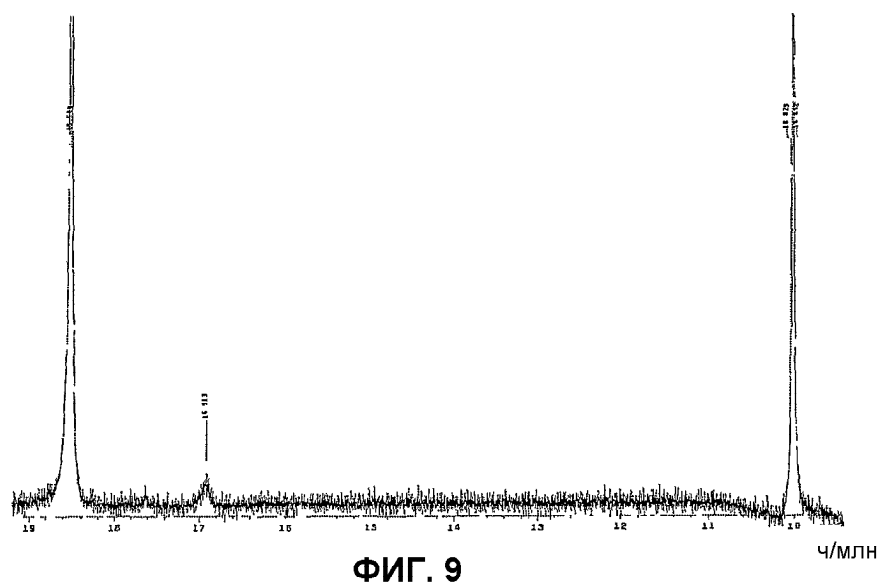
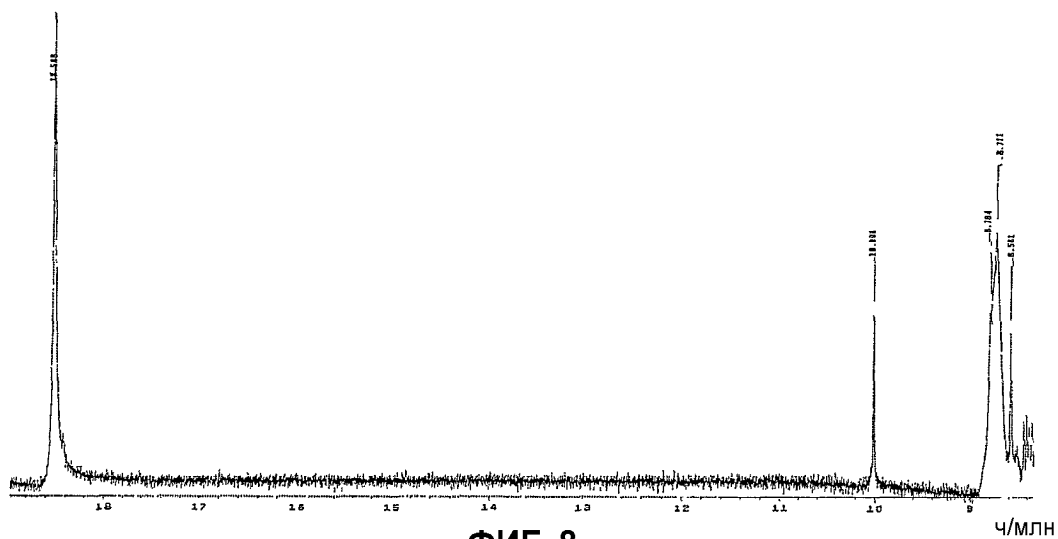


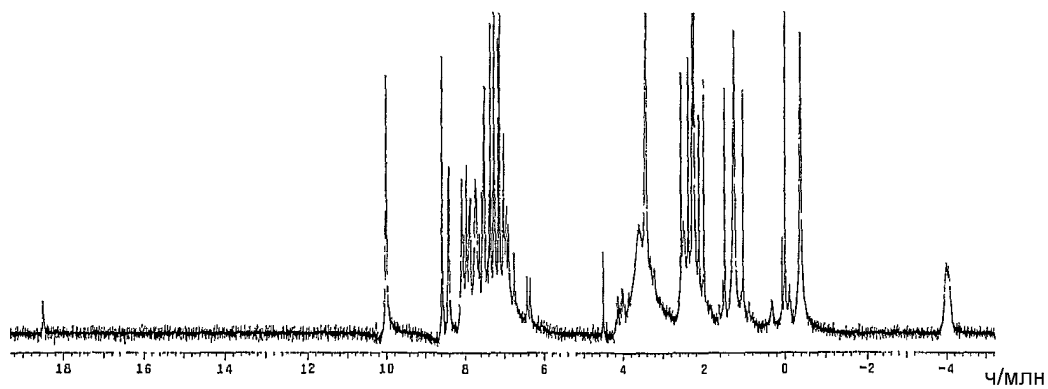
(V B)

ФИГ. 6

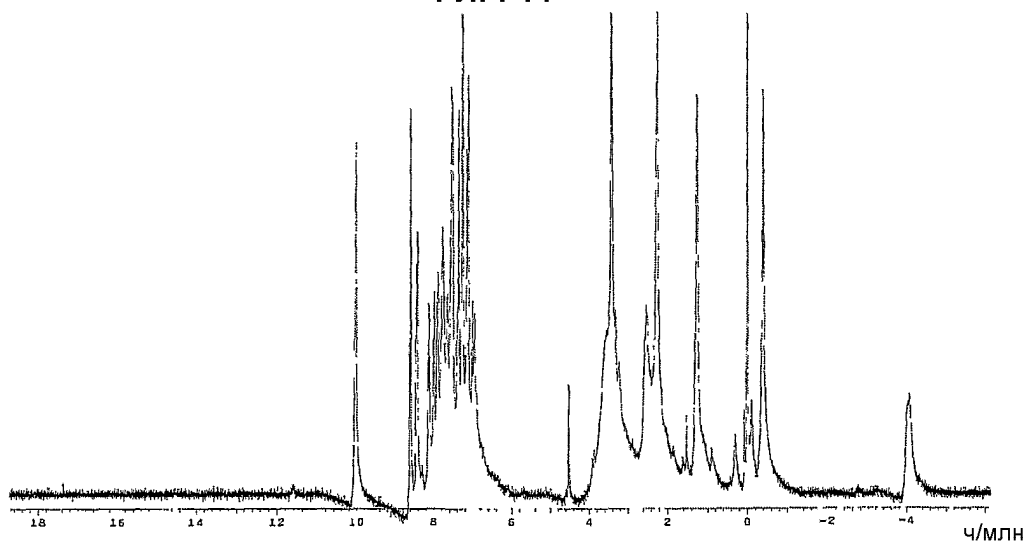


ФИГ. 7

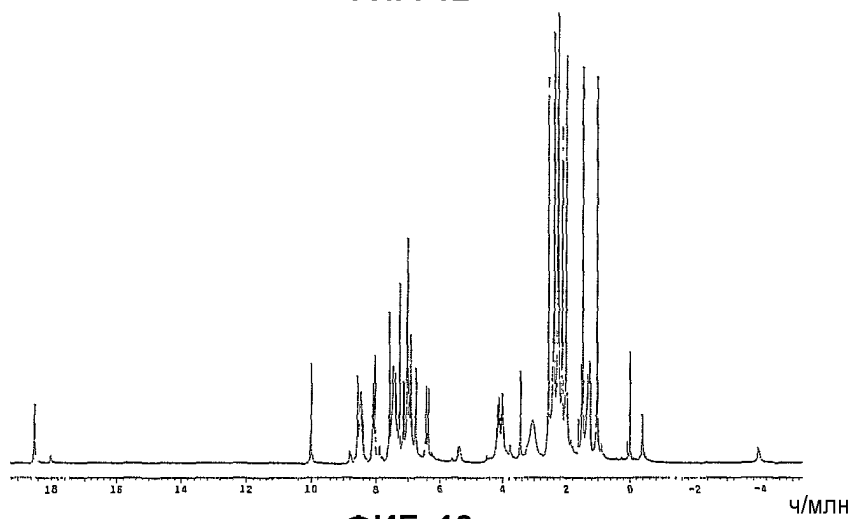




ФИГ. 11



ФИГ. 12



ФИГ. 13

