



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102369174 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201080014412. 0

(22) 申请日 2010. 03. 18

(30) 优先权数据

2009-090290 2009. 04. 02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/055296 2010. 03. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/113773 EN 2010. 10. 07

(73) 专利权人 高砂香料工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 藤原孝浩 奈良秀树

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 吕彩霞 刘健

(51) Int. Cl.

C07C 7/14(2006. 01)

C07C 5/367(2006. 01)

C07C 15/02(2006. 01)

C07F 15/00(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 0240494 A1, 2002. 05. 23,

Sandhya Suravajjala et al.. Bis(arene) complexes of Ru". Synthesis, crystal structure and electrochemical behavior of [bis(eta⁶-p-isopropyltoluene) Ru][BF₄]₂. 《Journal of organometallic chemistry》. 1993, 第 461 卷(第 1-2 期), 第 201-205 页.

Svend B Jensen et al.. Facile preparation of eta(6)-p-cymene ruthenium diphosphine complexes. Crystal structure of [(eta(6)-p-cymene)Ru(dppf)Cl]PF₆. 《Journal of organometallic chemistry》. 1998, 第 556 卷(第 1-2 期), 第 151-158 页.

审查员 承倩怡

权利要求书1页 说明书5页

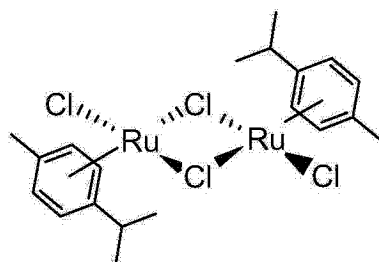
(54) 发明名称

钌配合物的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种经济地制备二-μ-氯-双[氯(η⁶-1-异丙基-4-甲苯)钌(II)]配合物的方法,该配合物用作氢化或复分解聚合反应催化剂的原料。在本发明中,上述问题可以通过使氯化钌或其水合物与 γ-松油烯在溶剂中反应解决。尤其是通过使用沸点为 100℃或更高的醇作为溶剂,上述配合物的收率可提高。

1. 一种制备如下通式 (1) 表示的钌配合物的方法：



(1)

其中氯化钌或其水合物与 γ -松油烯在溶剂中反应,所述溶剂包括沸点为 100℃至 300℃的醇。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述醇选自环己醇、苯甲醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、2- 甲氧基乙醇、2- 乙氧基乙醇及其任意组合。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述反应在 100 和 200℃之间的温度下进行。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述反应在 120 和 200℃之间的温度下进行。

钌配合物的制备方法

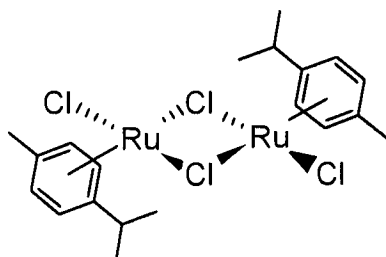
技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备钌配合物的方法,所述钌配合物用作氢化或复分解(metathesis)反应的催化剂原料。

背景技术

[0002] 由下述通式(1)表示的配合物,即二- μ -氯-双[氯(η^6 -1-异丙基-4-甲苯)钌(II)]配合物(下文有时称为“Ru-CPC配合物”)用作加氢还原反应、复分解反应等反应的催化剂原料(参见:Journal of Organic Chemistry, Vol. 59, 3064(1994)(非专利文献1);Organometallics, Vol. 18, 3760(1999)(非专利文献2);等)。

[0003]



(1)

[0004] 作为制备 Ru-CPC 配合物的方法,如下两种方法已为人们所知。一种方法是 10ml α -水芹烯与 2.0g 氯化钌水合物在 100ml 乙醇回流的条件下反应 4 小时,并将反应混合物冷却,然后通过过滤分离得到的晶体(“Jikken Kagaku Koza(Courses in Experimental Chemistry)”,第 21 卷,第 5 版,第 221 页(非专利文献3))。另一种方法是将 200ml 乙醇、45ml α -松油烯和 22ml 水加入 10g 氯化钌水合物中,使该混合物回流 4 小时,然后,蒸馏脱除大部分乙醇,接着过滤分离得到的晶体。(日本公开专利申请 No. 11-322649(专利文献1))。

[0005] α -水芹烯是一种常规原料,通过蒸汽蒸馏桉树(Eucalyptus dives Schuer 类型)叶子可最有效且最经济地制备。然而,其供应易受天气等影响。因此,在稳定供应方面, α -水芹烯有很大问题。至于 α -松油烯,一般可通过从自然产品中萃取或化学合成得到。然而,由于从自然产品中萃取,在稳定供应方面, α -松油烯存在问题。进一步地,使用化学合成的情况下,具有 90%或更高纯度的 α -松油烯商业上无法得到。因此,存在制备高纯度 Ru-CPC 配合物的生产成本很高的问题。

[0006] 引用列表

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1:日本公开专利申请 No. 11-322649

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献 1:Journal of Organic Chemistry, Vol. 59, 3064(1994)

[0011] 非专利文献 2:Organometallics, Vol. 18, 3760(1999)

[0012] 非专利文献 3:“Jikken Kagaku Koza(Courses in Experimental Chemistry)”,

第 21 卷,第 5 版,第 221 页。

[0013] 发明概述

[0014] 技术问题

[0015] 在上文描述的环境下,期望提供一种配合物制备技术,能够以不受天气等影响,可稳定供应的原料来有效制备高纯度 Ru-CPC 配合物。

[0016] 问题的解决方案

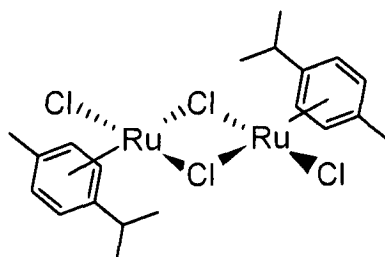
[0017] 本发明人努力研究解决上述问题,发现通过将氯化钌或其水合物与 γ -松油烯在溶剂中反应可以高收率经济地制备 Ru-CPC 配合物。因此,实现了本发明。

[0018] 具体地说,本发明提供一种如下所述的制备钌配合物的方法:

[0019] [1] 一种制备下面通式表示的钌配合物的方法:

[0020] (1):

[0021]



(1)

[0022] 其中氯化钌或其水合物与 γ -松油烯在溶剂中反应。

[0023] [2] 如项目 [1] 所述的方法,其中所述溶剂包括醇。

[0024] [3] 如项目 [1] 或 [2] 所述的方法,其中所述溶剂包括沸点为 100 至 300°C 的醇。

[0025] 发明的有利效果

[0026] 根据本发明的方法,不从自然产品中萃取,而是使用工业上稳定供应的高纯度原料, Ru-CPC 配合物可经济地以高收率制备。

具体实施方式

[0027] 下文中将对本发明进行详细描述。

[0028] 在本发明中,氯化钌或其水合物与 γ -松油烯在溶剂中反应。

[0029] 氯化钌(本说明书中指“氯化钌(III)”)为典型的钌化合物,且氯化钌本身用作电镀或电极材料的原料。通常,氯化钌在市场上以水合物的形式(氯化钌(III)·n 水(n 为 1 至 4 的数))购得。在本发明中,同样优选使用氯化钌的水合物形式。

[0030] 作为反应试剂的少量 γ -松油烯可商购得到。进一步地, γ -松油烯也可以工业规模得到。市售的 γ -松油烯具有 95% 或更高的纯度,因此不需纯化可直接用于反应。例如, γ -松油烯可从 Millennium Inorganic Chemicals、Destilerias Munoz Galvez S.A.、Takasago International Chemicals(Europe)S.A.、Destilaciones Bordas Chinchurreta、SA 等得到。人们已经知道一些制备 γ -松油烯的方法。实例包括:松节油在酸性条件下进行异构化处理;用浓硫酸处理 α -蒎烯;脱水处理薄荷醇;以及 α -水芹烯或柠檬烯在酸性条件下进行异构化处理(例如参见:美国专利 No. 2799717(1957); Liebigs Annalen der Chemie, Vol. 2, 234(1986); 以及 Journal of the American Oil

Chemists' Society, Vol. 82, 531 (2005))。

[0031] 本发明中,氯化钨或其水合物优选与 γ -松油烯等当量使用,但从便于纯化等角度来看, γ -松油烯优选以少量过量的摩尔量使用。例如, γ -松油烯的量优选为氯化钨或其水合物的 1 至 20 倍、更优选 2 至 10 倍,以及更优选 3 至 6 倍(摩尔比例)。

[0032] 反应中使用的溶剂无特别限定,只要氯化钨或其水合物以及 γ -松油烯均溶解即可。由于能达到所需的反应速率,优选使用醇。其具体实例包括脂肪醇、芳香醇、二醇及其衍生物。

[0033] 脂肪醇的例子包括正丁醇、2-丁醇、正戊醇、2-戊醇、3-戊醇、3-甲基-1-丁醇、环戊醇、正己醇、2-己醇、3-己醇、环己醇、正庚醇、2-庚醇、3-庚醇、环庚醇、正辛醇、2-辛醇、3-辛醇、4-辛醇以及环辛醇。

[0034] 芳香醇的例子包括苯酚、苯甲醇、1-苯乙醇、2-苯乙醇、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、2-甲基苯甲醇、3-甲基苯甲醇以及 4-甲基苯甲醇。

[0035] 二醇及其衍生物的例子包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-异丙氧基乙醇、乙二醇正丁基醚、乙二醇异丁基醚、乙二醇正己基醚、3-甲氧基-1-丁醇以及 3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇。

[0036] 在上述物质中,由于可以以较高收率制得 Ru-CPC 配合物,优选使用沸点为 100℃或更高的醇。醇的沸点更优选为 120℃或更高,特别优选 125℃或更高。醇沸点的上限没有特别限制,但为了便于操作,优选为 300℃或更低,更优选为 250℃或更低,以及尤其优选为 210℃或更低。

[0037] 特别优选的醇溶剂例子包括环己醇、苯甲醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、2-甲氧基乙醇以及 2-乙氧基乙醇。

[0038] 在本发明中,溶剂可单独或混合使用。通过混合 2 种或更多种溶剂,溶剂的沸点可调整至所需范围,当反应在回流条件下进行时,可调整反应温度。例如,少量水可与醇混合使用。

[0039] 所用的溶剂量无特别限制,只要为氯化钨或其水合物在反应温度下能溶解的量即可。例如,为氯化钨或其水合物 2 至 50 倍体积(即每 1g 氯化钨或其水合物使用 2 至 50ml 溶剂;下文含义与此相同),优选其 2 至 30 倍体积,以及更优选其 5 至 20 倍体积。

[0040] 在本发明中,反应优选在回流下进行。反应压力无特别限制,但为了便于操作优选常压。

[0041] 反应温度随使用的溶剂类型而变化,但为了反应效率优选 100℃或更高,更优选 120℃或更高。此外,为了便于操作,反应温度优选为 200℃或更低,且更优选 160℃或更低。

[0042] 反应时间随反应规模、溶剂类型以及氯化钨和 γ -松油烯的摩尔比而变化,但通常优选为 1 至 20 小时,且更优选为 2 至 8 小时。

[0043] 实施例

[0044] 在下文中,本发明将基于实施例和对比例进行更详细的描述,但本发明不限于所述实施例。需要注意的是,实施例中测量物理性能等使用的装置如下:

[0045] NMR:Mercury plus 300, Varian Technologies Japan Limited

[0046] ^1H -NMR;300.07MHz

[0047] ^{31}P -NMR;121.48MHz

[0048] 气相色谱 (GC) :6890- 型柱, Agilent Technologies

[0049] [实施例 1] 使用环己醇 (沸点 :161℃) 制备 Ru-CPC 配合物

[0050] 向 100ml 环己醇、10ml 水以及 15.6ml γ - 松油烯加入 5.0g 氯化钌水合物 (n = 大约 2.6), 搅拌该混合物并在 120℃ 油浴加热 4 小时。然后减压蒸馏除去溶剂。

[0051] 在室温下向得到的浓缩物中加入 20ml 二异丙基醚以沉淀产物, 并搅拌过夜。

[0052] 第二天, 冰浴冷却并在 5℃ 或更低温度下搅拌 1 小时后, 通过过滤分离沉淀的晶体, 并将得到的晶体用 10ml 冷却的二异丙基醚洗两次。减压干燥晶体, 由此得到 5.70g 红色 Ru-CPC 配合物。Ru-CPC 配合物的收率为 97%。

[0053] ^1H -NMR 测量数据如下所示。

[0054] ^1H -NMR (CDCl_3 , δ) :1.27 (6H, d, J = 6.9Hz), 2.15 (3H, s), 2.92 (1H, m, 6.9Hz), 5.33 (2H, d, 6.0Hz), 5.47 (2H, d, 6.0Hz)

[0055] [实施例 2] 使用苯甲醇 (沸点 :205℃) 制备 Ru-CPC 配合物

[0056] 向 2.5ml 苯甲醇、0.25ml 水以及 1.6ml γ - 松油烯加入 0.50g 氯化钌水合物 (n = 大约 2.6), 搅拌该混合物并在 120℃ 油浴加热 4 小时。然后减压蒸馏除去溶剂。

[0057] 在室温下向得到的浓缩物中加入 15ml 二异丙基醚以沉淀产物, 并搅拌过夜。

[0058] 第二天, 冰浴冷却并在 5℃ 或更低温度下搅拌 1 小时后, 通过过滤分离沉淀的晶体, 并将得到的晶体用 2ml 冷却的二异丙基醚洗两次。减压干燥晶体, 由此得到 0.55g 红色 Ru-CPC 配合物。Ru-CPC 配合物的收率为 93%。

[0059] [实施例 3] 使用正戊醇 (沸点 :137.5℃) 制备 Ru-CPC 配合物

[0060] 向 10ml 正戊醇、1.0ml 水以及 1.6ml γ - 松油烯加入 0.50g 氯化钌水合物 (n = 大约 2.6), 搅拌该混合物并在 120℃ 油浴加热 4 小时。然后减压蒸馏除去溶剂。

[0061] 在室温下向得到的浓缩物中加入 10ml 二异丙基醚以沉淀产物, 并搅拌过夜。

[0062] 第二天, 冰浴冷却并在 5℃ 或更低温度下搅拌 1 小时后, 通过过滤分离沉淀的晶体, 并将得到的晶体用 2ml 冷却的二异丙基醚洗两次。减压干燥晶体, 由此得到 0.56g 红色 Ru-CPC 配合物。Ru-CPC 配合物的收率为 95%。

[0063] [实施例 4] 使用 2- 甲氧基乙醇 (沸点 :125℃) 制备 Ru-CPC 配合物

[0064] 向 10ml 2- 甲氧基乙醇、1.0ml 水以及 1.6ml γ - 松油烯加入 0.50g 氯化钌水合物 (n = 大约 2.6), 搅拌该混合物并在 120℃ 油浴加热 4 小时。然后减压蒸馏除去溶剂。

[0065] 在室温下向得到的浓缩物中加入 10ml 二异丙基醚以沉淀产物, 并搅拌过夜。

[0066] 第二天, 冰浴冷却并在 5℃ 或更低温度下搅拌 1 小时后, 通过过滤分离沉淀的晶体, 并将得到的晶体用 2ml 冷却的二异丙基醚洗两次。减压干燥晶体, 由此得到 0.58g 红色 Ru-CPC 配合物。Ru-CPC 配合物的收率为 98%。

[0067] [实施例 5] 使用正丁醇 (沸点 :118℃) 制备 Ru-CPC 配合物

[0068] 向 10ml 正丁醇、1ml 水以及 1.6ml γ - 松油烯加入 0.50g 氯化钌水合物 (n = 大约 2.6), 搅拌该混合物并在 120℃ 油浴加热 4 小时。然后减压蒸馏除去溶剂。

[0069] 在室温下向得到的浓缩物中加入 20ml 氯仿并通过过滤分离不溶物。浓缩滤液, 加入 10ml 二异丙基醚以沉淀产物。搅拌过夜。

[0070] 第二天, 冰浴冷却并在 5℃ 或更低温度下搅拌 1 小时后, 通过过滤分离沉淀的晶体, 并将得到的晶体用 2ml 冷却的二异丙基醚洗两次。减压干燥晶体, 由此得到 0.44g 红色

Ru-CPC 配合物。Ru-CPC 配合物的收率为 75%。

[0071] [实施例 6] 使用乙醇制备 Ru-CPC 配合物（沸点：78.3℃）

[0072] 向 20ml 乙醇、2.2ml 水以及 3.1ml γ -松油烯加入 1.00g 氯化钌水合物（n = 大约 2.6），搅拌该混合物并在 120℃油浴加热 4 小时。然后减压蒸馏除去溶剂。

[0073] 向得到的浓缩物中加入 20ml 氯仿并过滤分离不溶物。浓缩滤液，加入 20ml 二异丙基醚以沉淀产物。搅拌过夜。

[0074] 第二天，冰浴冷却并在 5℃或更低温度下搅拌 1 小时后，通过过滤分离沉淀的晶体，并将得到的晶体用 4ml 冷却的二异丙基醚洗两次。减压干燥晶体，由此得到 0.585g 红色 Ru-CPC 配合物。Ru-CPC 配合物的收率为 50%。

[0075] 工业实用性

[0076] 根据本发明的方法，能够以高收率经济地制备 Ru-CPC 配合物。使用本发明方法得到的 Ru-CPC 配合物适合用作氢化或复分解反应的催化剂原料。