

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96197372.2

C08F 4/80

C08F 32/04

C08F 32/08

C07F 15/00

B01J 31/00

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1202141C

[22] 申请日 1996. 8. 1 [21] 申请号 96197372.2

[30] 优先权

[32] 1995. 8. 3 [33] US [31] 60/001,862

[32] 1995. 9. 19 [33] US [31] 60/003,973

[32] 1996. 7. 31 [33] US [31] 08/693,789

[86] 国际申请 PCT/US1996/012654 1996. 8. 1

[87] 国际公布 WO1997/006185 英 1997. 2. 20

[85] 进入国家阶段日期 1998. 4. 2

[71] 专利权人 加州理工学院

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 R·H·格鲁布斯 P·施瓦布

S·T·古吟

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

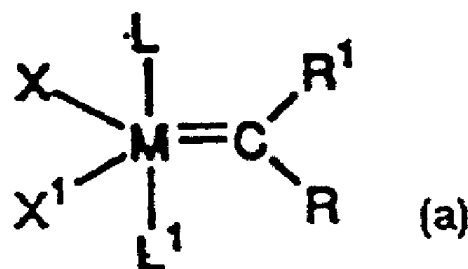
代理人 卢新华 温宏艳

权利要求书 4 页 说明书 36 页 附图 2 页

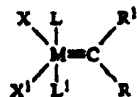
[54] 发明名称 高置换活性的钌和钨金属卡宾络合物

[57] 摘要

公开了在不同官能团存在下是稳定的钌钨卡宾化合物,可以用于催化无弯曲环状和无环烯烃的烯烃置换反应。还公开了制备卡宾化合物的方法。卡宾化合物有式(a)的结构,其中M是钨或钌;R¹是氢;R是选自氢,取代或未取代的烷基,取代或未取代的芳基;X和X¹是任意地选自任何的阴离子配位体;L和L¹是任意地选自任何的中性电子给体。本发明的钌和钨的卡宾化合物可以用重氮基化合物,中性电子给体配位体交换法,用乙炔,用蓄积烯烃交叉置换作用来合成,在一釜的反应方法中用重氮基化合物和中性电子给体合成。本发明的钌和钨的卡宾化合物可用于催化烯烃置换反应,包括但不限于ROMP,RCM,不饱和聚合物的解聚,远螯聚合物的合成以及烯烃的合成。



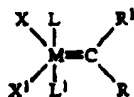
1. 一种解聚不饱和聚合物的方法, 包括使一种不饱和聚合物在一种无环烯烃存在下和下式的化合物相接触



其中:

- 5 M 选自 Os 和 Ru;
R 和 R¹ 相同或不同并独立地选自
- (a) 氢;
 - (b) C₁-C₂₀ 烷基;
 - (c) 芳基;
- 10 (d) 由一个或更多的选自芳基, 卤素, 羟基, C₁-C₂₀ 烷氧基和 C₂-C₂₀ 烷氧基羰基的基团所取代的 C₁-C₂₀ 烷基; 和
- (e) 由一个或更多的选自 C₁-C₂₀ 烷基, 芳基, 羟基, C₁-C₅ 烷氧基, 氨基, 硝基和卤素的基团所取代的芳基;
- X 和 X¹ 是独立地选自卤素, 氢, C₁-C₂₀ 烷基, 芳基, C₁-C₂₀ 烷氧化物, 芳基氧化物, C₃-C₂₀ 烷基二酮酸化物, 芳基二酮酸化物, C₁-C₂₀ 羧酸化物, 芳基或 C₁-C₂₀ 烷基磺酸化物, C₁-C₂₀ 烷基磺基, C₁-C₂₀ 烷基磺酰基或 C₁-C₂₀ 烷基亚磺酰基; 每个都未被取代或被 C₁-C₅ 烷基, 卤素, C₁-C₅ 烷氧基所取代, 或被一未被取代或被卤素, C₁-C₅ 烷基或 C₁-C₅ 烷氧基所取代的苯基所取代;
- 20 L 选自任何中性电子给体; 和
- L¹ 是式 PR³R⁴R⁵ 的膦, 其中 R³ 选自环己基, 环戊基, 异丙基或苯基, 其中 R⁴ 和 R⁵ 独立地选自芳基, C₁-C₁₀ 伯烷基、仲烷基和环烷基。

2. 一种合成环状烯烃的方法, 包括使一种二烯和下式的化合物相接触的步骤



25 其中:

M 选自 Os 和 Ru;

R 和 R¹ 相同或不同并独立地选自

- (a) 氢;
- (b) C₁ - C₂₀ 烷基;
- (c) 芳基;
- 5 (d) 由一个或更多的选自芳基, 卤素, 羟基, C₁ - C₂₀ 烷氧基和 C₂ - C₂₀ 烷氧基羰基的基团所取代的 C₁ - C₂₀ 烷基; 和
- (e) 由一个或更多的选自 C₁ - C₂₀ 烷基, 芳基, 羟基, C₁ - C₅ 烷氧基, 氨基, 硝基和卤素的基团所取代的芳基;

- X 和 X¹ 是独立地选自卤素, 氢, C₁ - C₂₀ 烷基, 芳基, C₁ - C₂₀ 烷氧化物, 芳基氧化物, C₃ - C₂₀ 烷基二酮酸化物, 芳基二酮酸化物, C₁ - C₂₀ 羧酸化物, 芳基或 C₁ - C₂₀ 烷基磺酸化物, C₁ - C₂₀ 烷基磺基, C₁ - C₂₀ 烷基磺酰基或 C₁ - C₂₀ 烷基亚磺酰基; 每个都未被取代或被 C₁ - C₅ 烷基, 卤素, C₁ - C₅ 烷氧基所取代, 或被一未被取代或被卤素, C₁ - C₅ 烷基或 C₁ - C₅ 烷氧基所取代的苯基所取代;

- 15 L 选自任何的中性电子给体; 和

L¹ 是式 PR³R⁴R⁵ 的磷, 其中 R³ 选自环己基, 环戊基, 异丙基或苯基, 其中 R⁴ 和 R⁵ 独立地选自芳基, C₁-C₁₀ 伯烷基、仲烷基和环烷基。

3. 一种置换合成烯烃的方法, 包括使一种无环烯烃和一种下式的化合物相接触



- 20 其中:

M 选自 Os 和 Ru;

R 和 R¹ 相同或不同并独立地选自

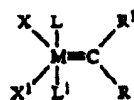
- (a) 氢;
- (b) C₁ - C₂₀ 烷基;
- 25 (c) 芳基;
- (d) 由一个或更多的选自芳基, 卤素, 羟基, C₁ - C₂₀ 烷氧基和 C₂ - C₂₀ 烷氧基羰基的基团所取代的 C₁ - C₂₀ 烷基; 和
- (e) 由一个或更多的选自 C₁ - C₂₀ 烷基, 芳基, 羟基, C₁ - C₅ 烷氧基, 氨基, 硝基和卤素的基团所取代的芳基;

X 和 X^1 是独立地选自卤素, 氢, $C_1 - C_{20}$ 烷基, 芳基, $C_1 - C_{20}$ 烷氧化物, 芳基氧化物, $C_3 - C_{20}$ 烷基二酮酸化物, 芳基二酮酸化物, $C_1 - C_{20}$ 羧酸化物, 芳基或 $C_1 - C_{20}$ 烷基磺酸化物, $C_1 - C_{20}$ 烷硫基, $C_1 - C_{20}$ 烷基磺酰基或 $C_1 - C_{20}$ 烷基亚磺酰基; 每个都未被取代或被 $C_1 - C_5$ 烷基, 卤素, $C_1 - C_5$ 烷氧基所取代, 或被一未被取代或被由卤素, $C_1 - C_5$ 烷基或 $C_1 - C_5$ 烷氧基所取代的苯基所取代;

L 选自任何的中性电子给体; 和

L^1 是式 $PR^3R^4R^5$ 的磷, 其中 R^3 选自环己基, 环戊基, 异丙基或苯基, 其中 R^4 和 R^5 独立地选自芳基, $C_1 - C_{10}$ 伯烷基、仲烷基和环烷基。

4. 一种交叉置换合成烯烃的方法, 包括在一种第二无环烯烃存在下使第一种无环烯和下式化合物相接触



其中:

M 选自 Os 和 Ru;

R 和 R^1 相同或不同并独立地选自

- (a) 氢;
- (b) $C_1 - C_{20}$ 烷基;
- (c) 芳基;
- (d) 由一个或更多的选自芳基, 卤素, 羟基, $C_1 - C_{20}$ 烷氧基和 $C_2 - C_{20}$ 烷氧基羰基的基团所取代的 $C_1 - C_{20}$ 烷基; 和
- (e) 由一个或更多的选自 $C_1 - C_{20}$ 烷基, 芳基, 羟基, $C_1 - C_5$ 烷氧基, 氨基, 硝基和卤素的基团所取代的芳基;

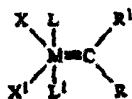
X 和 X^1 是独立地选自卤素, 氢, $C_1 - C_{20}$ 烷基, 芳基, $C_1 - C_{20}$ 烷氧化物, 芳基氧化物, $C_3 - C_{20}$ 烷基二酮酸化物, 芳基二酮酸化物, $C_1 - C_{20}$ 羧酸化物, 芳基或 $C_1 - C_{20}$ 烷基磺酸化物, $C_1 - C_{20}$ 烷硫基, $C_1 - C_{20}$ 烷基磺酰基或 $C_1 - C_{20}$ 烷基亚磺酰基; 每个都未被取代或被 $C_1 - C_5$ 烷基, 卤素, $C_1 - C_5$ 烷氧基所取代, 或被一未被取代或被由卤素, $C_1 - C_5$ 烷基或 $C_1 - C_5$ 烷氧基所取代的苯基所取代;

L 选自任何的中性电子给体; 和

L^1 是式 $PR^3R^4R^5$ 的磷, 其中 R^3 选自环己基, 环戊基, 异丙基或苯基,

其中 R^4 和 R^5 独立地选自芳基, C_1 - C_{10} 伯烷基、仲烷基和环烷基。

5. 一种合成下式化合物的方法, 包括使一种



式 $(XX^1ML_nL^1_m)_p$ 的化合物和一种式 $RC(N_2)R^1$ 的重氮基化合物相接触的步骤, 其中

5 M 选自 Os 和 Ru;

R 和 R^1 独立选自

(a) 氢;

(b) C_1 - C_{20} 烷基;

(c) 芳基;

10 (d) 由一个或更多的选自芳基, 卤素, 羟基, C_1 - C_{20} 烷氧基和 C_2 - C_{20} 烷氧基羰基的基团所取代的 C_1 - C_{20} 烷基; 和

(e) 由一个或更多的选自 C_1 - C_{20} 烷基, 芳基, 羟基, C_1 - C_5 烷氧基, 氨基, 硝基和卤素的基团所取代的芳基;

15 X 和 X^1 是独立地选自卤素, 氢, C_1 - C_{20} 烷基, 芳基, C_1 - C_{20} 烷氧化物, 芳基氧化物, C_3 - C_{20} 烷基二酮酸化物, 芳基二酮酸化物, C_1 - C_{20} 羧酸化物, 芳基或 C_1 - C_{20} 烷基磺酸化物, C_1 - C_{20} 烷基磺基, C_1 - C_{20} 烷基磺酰基或 C_1 - C_{20} 烷基亚磺酰基; 每个都未被取代或被 C_1 - C_5 烷基, 卤素, C_1 - C_5 烷氧基所取代, 或被一未被取代或被卤素, C_1 - C_5 烷基或 C_1 - C_5 烷氧基所取代的苯基所取代;

20 L 选自任何中性电子给体;

L^1 是式 $PR^3R^4R^5$ 的磷, 其中 R^3 选自环己基, 环戊基, 异丙基或苯基, 其中 R^4 和 R^5 独立地选自芳基, C_1 - C_{10} 伯烷基、仲烷基和环烷基;

n 和 m 各自是 0-3, 只要 $n+m=3$; 和

p 是大于 0 的整数。

25 6. 根据权利要求 4 的方法, 其中 R^1 是氢。

高置换活性的钨和钼金属卡宾络合物

本申请要求保护美国在 1955 年 8 月 3 日提交的美国临时申请号 60/001, 862 和在 1995 年 9 月 19 日提交的美国临时申请号 60/003, 973 的利益, 二者在此引入作为参考。

根据国家科学基金的授予号 CHE - 8922072, 美国政府在本发明中拥有确定的权利。

技术领域

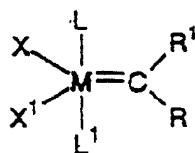
本发明涉及高活性而稳定的钨和钼金属卡宾络合化合物, 它们的合成以及用做烯烃置换反应的催化剂。

背景技术

过渡金属催化的烯烃置换生成 C - C 键在合成应用方面很有价值。开始的研究工作是包括过渡金属氯化物, 氧化物或氯氧化物, 共催化剂如 EtAlCl_2 或 R_4Sn , 和包括 O_2 , EtOH 或 PhOH 的助催化剂的催化活性混合物。如 $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$ 1 : 4 : 1。这类物系催化烯烃的置换反应, 但是它们的催化中心是未定的, 也难以做到对它们的催化活性进行系控制。

近期的研究工作是针对明确定义的过渡金属络合物的置换活性催化剂。近 20 年的研究结果深入地认识了早期的过渡金属络合物催化烯烃的置换反应。但是, 中间物的性质和第 VIII 族过渡金属催化剂的反应历程仍是难以理解的。特别是, 钨和钼的置换中间物的氧化状态和络合物的形成仍是未知的。

美国专利 5, 312, 940 和 5, 342, 909 和美国专利申请号 08/282, 826 和 08/282, 827 叙述了第 VIII 族过渡金属的烯烃置换催化剂, 特别是钨和钼卡宾络合物, 在此引入作为参考。这些专利和申请中所公开的钨和钼卡宾络合物有如下的通式

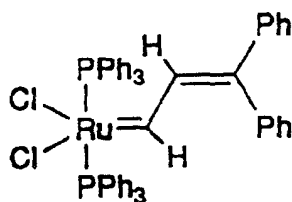


其中 M 是钌和铑, X 和 X¹ 是阴离子配位体, L 及 L¹ 是中性电子给体。

美国专利 5,312,940 和 5,342,909 公开了特殊的乙烯基亚烷基钌和铑的络合物及它们用于弯曲烯烃的催化开环置换聚合(“ROMP”)。这些专利所公开的所有特殊的亚烷基络合物中, R¹ 是氢, R 是一个取代的或
5 或未取代的乙烯基。例如, 在那些专利中公开的一种优选的乙烯基亚烷基络合物是

络合物 A

10

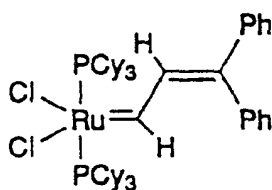


其中 Ph 是苯基。

美国专利申请号 08/282,826 及 08/282,827 公开了特殊的乙烯基亚烷基钌和铑的络合物以及它们在催化各种置换反应中的应用。这些申请所
15 公开的催化剂有特殊的中性电子给体配位体 L 和 L¹, 即膦, 其中至少一个取代基是一个仲烷基或环烷基。如在以上美国专利中, 及在专利申请中所公开的所有特殊的亚烷基络合物中, R¹ 是氢, R 是一个取代的或未取代的乙烯基。例如, 在这些专利申请中公开的一个优选的乙烯基亚烷基
20 络合物是

络合物 B

25



其中 Cy 是环己基。

虽然以上专利和专利申请所公开的乙烯基亚烷基络合物具有高置换活性并对官能团有显著的稳定性, 但这些络合物做为置换催化剂至少有两个缺点。第一, 乙烯基亚烷基络合物的制备是一个多步骤的合成; 第二, 此乙烯基亚烷基络合物的引发速度较低。乙烯基亚烷基络合物的这
30

两个问题对它们用做置换催化剂都是不希望的。多步骤的合成费时间，昂贵并可能收率低。引发速度低会使 ROMP 聚合物有宽的分子量分布并在闭环置换（“RCM”）反应中时间过长。

- 5 由于以上原因，需要明确定义的置换活性催化剂，它们有以下的特性：第一，它们在各种官能团存在下是稳定的；第二，它们能催化各种置换反应，包括无环和无弯曲环烯烃；第三，它们的引发活性高；第四，它们容易制备。此外，还需要能催化有弯曲和无弯曲的环状烯烃 ROMP，以生成多分散性很低的聚合物（即 $PDI \approx 1.0$ ）的烯烃置换催化剂以及能在短反应时间内催化无环二烯的 RCM 的烯烃置换催化剂。

10 发明内容

本发明满足了上述的需要，并对在各种官能团存在下稳定并可用于催化无弯曲环状和无环烯烃的烯烃置换反应的钨和钼的卡宾化合物，提供了明确的定义。本发明的化合物在置换反应中活性高并且引发速度高。

在本发明的一个实施方案中，钨和钼的卡宾化合物的通式为



其中 M 可以是 Os 或 Ru； R^1 是氢；X 和 X' 是可以不同也可以是相同的任何阴离子配位体；L 和 L' 是可以不同或相同的任何中性电子给体；R 20 可以是氢、取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳基。

本发明钨和钼的卡宾络合物在各种官能团存在下是稳定的。因此烷基和芳基 R 基可以含一种或多种如下的官能团，包括醇，硫醇，酮，醛，酯，醚，胺，亚胺，酰胺，硝基，羧酸，二硫化物，碳酸酯，异氰酸酯，碳化二亚胺，碳烷氧基和卤素。

25 R 优选的是氢， $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基或芳基。 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基可以任选地由一个或更多的芳基，卤素，羟基， $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷氧基或 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ 烷氧基羰基所取代。芳基可以任选地由一个或更多的 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 烷基，芳基，羟基， $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 烷氧基，氨基，硝基或卤素所取代。

30 L 和 L' 是独立地选自膦，磺化膦，亚磷酸化物，次膦酸化物，膦酸化物，膦，锗，醚，胺，酰胺，亚砷，羧基，亚硝酰基，吡啶和硫醚。

L 和 L' 优选的是式 $\text{PR}^3\text{R}^4\text{R}^5$ 的膦，其中 R^3 是一个仲烷基或环烷基，

R^4 和 R^5 是芳基, $C_1 - C_{10}$ 伯烷基, 仲烷基或环烷基。 R^4 和 R^5 可以是相同或不同的。

L 和 L^1 最优选的是相同的 - P(环己基)₃, - P(环戊基)₃ 或 - P(异丙基)₃。

- 5 X 和 X^1 是独立地选自卤素, 氢, $C_1 - C_{20}$ 烷基, 芳基, $C_1 - C_{20}$ 烷氧化物, 芳基氧化物, $C_3 - C_{20}$ 烷基二酮酸化物, 芳基二酮酸化物, $C_1 - C_{20}$ 羧酸化物, 芳基或 $C_1 - C_{20}$ 烷基磺酸化物, $C_1 - C_{20}$ 硫代烷基, $C_1 - C_{20}$ 烷基磺酰基或 $C_1 - C_{20}$ 烷基亚磺酰基; 每个都可任选地由 $C_1 - C_5$ 烷基, 卤素, $C_1 - C_5$ 烷氧基所取代, 或被一任选地由卤素, $C_1 - C_5$ 烷基或 $C_1 - C_5$ 烷氧基所取代的苯基所取代。

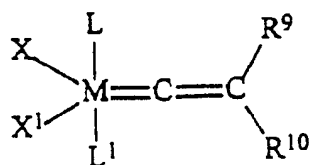
X 和 X^1 优选独立地选自 Cl, Br, I, H; 苯甲酸化物, $C_1 - C_5$ 羧酸化物, $C_1 - C_5$ 烷基, 苯氧基, $C_1 - C_5$ 烷氧基, $C_1 - C_5$ 烷硫基, 芳基, 或 $C_1 - C_5$ 烷基磺酰基; 每一个任选地由 $C_1 - C_5$ 烷基所取代或由一个任选地由卤素, $C_1 - C_5$ 烷基或 $C_1 - C_5$ 烷氧基所取代的苯基所取代。

- 15 X 和 X^1 更优选独立地选自 Cl, CF_3CO_2 , CH_3CO_2 , CFH_2CO_2 , $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO, MeO, EtO, 甲苯磺酸化物, 甲磺酸化物, 和三氟甲基磺酸化物。

X 和 X^1 最优选的是相同的并且是氯。

在本发明的另一个实施方案中, 钨和钽的卡宾化合物的通式为

20



- 其中 M 可以是 Os 或 Ru; X 和 X^1 可以是不同或相同的任何阴离子配位体; L 和 L^1 可以是不同或相同的任何中性电子给体; R^9 和 R^{10} 可以不同或相同, 是氢, 取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳基。 R^9 和 R^{10} 可以任选包括一个或多个以下官能团: 醇, 硫醇, 酮, 醛, 酯, 醚, 胺, 亚胺, 酰胺, 硝基, 羧酸, 二硫化物, 碳酸酯, 异氰酸酯, 碳化二亚胺, 碳烷氧基和卤素基团。

- 30 本发明钨和钽的卡宾化合物可以用于催化烯烃的置换反应, 包括, 但不局限于, ROMP, RCM, 不饱和聚合物的解聚, 远整聚合物的合

成，和烯烃合成。

在 ROMP 反应中，本发明的一种化合物与一种环状烯烃相接触，生成 ROMP 聚合物产物。在 RCM 反应中，本发明的一种化合物与一种二烯相接触，生成一种闭环产物。在解聚反应中，本发明的一种化合物在一种无环的烯烃存在下和一种不饱和聚合物相接触生成解聚产物。在远螯聚合物的合成中，本发明的一种化合物在一种 α, ω -二官能团烯烃存在下与一种环状烯烃相接触生成远螯聚合物。在烯烃合成反应中，本发明的一种化合物与一种或两种无环的烯烃相接触生成自-置换或交叉-置换的烯烃产物。

因为本发明的钨和钼卡宾化合物在各种官能团存在下是稳定的，在上述反应中所用的烯烃可以任选地由一种或多种如下官能团所取代，包括醇，硫醇，酮，醛，酯，醚，胺，亚胺，酰胺，硝基，羧酸，二硫化物，碳酸酯，异氰酸酯，碳化二亚胺，碳烷氧基和卤素基团。

上述反应可以在水相，质子性或有机溶剂中或这类溶剂的混合物中进行。反应也可以在没有溶剂存在下进行，反应物可以处于气相或液相。

本发明的钌和铱的卡宾化合物可以用重氮基化合物，中性电子给体配位体交换法，用乙炔，用蓄积烯烃，交叉置换来合成，在一釜的反应方法中，用重氮基化合物和中性电子给体合成。

附图说明

参考附图，可以更好地理解本发明，其中：

图 1A 和 1B 是在 0 °C 下用 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10)，进行 1-己烯的无环置换的动力学图；

图 2 是 $\text{RuCl}_2(=\text{CH-p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 15) 的 ORTEP 图。

具体实施方案

简称 Me, Ph, ⁱPr 或 i-Pr, Cy, Cp, n-Bu 及 THF 相应地指的是甲基，苯基，异丙基，环己基，环戊基，正丁基，四氢呋喃。

以前的研究工作已发现中性电子给体和阴离子配位体 (如 L, L¹, X 和 X¹) 对钌和铱卡宾络合物的稳定性和应用的影响，但亚烷基部分 (R 和 R¹) 变化的影响却并未研究过。研究这类取代基的作用之后，发现含本发明的特殊亚烷基部分的钌和铱的络合物和已前叙述的乙烯亚烷基络合物相比，具有异常高的引发速度。以下给出的定量数据显示出本发明的络合物的引发速度比相应的乙烯基亚烷基络合物的引发速度约高 1000 倍。除了具有这种异常高的引发速度外，本发明的络合物在各种官能团存在下是稳定的并具有高置换活性，使它们能够催化各种置换反应包括含有无环和无弯曲的环烯烃的置换反应。

本发明的化合物是通式如下的钌和铱的亚烷基络合物



其中 R¹ 是氢，R 是选自以下叙述的特殊基团。一般 X 和 X¹ 可以是任何的阴离子配位体，L 和 L¹ 可以是任何的中性电子给体。美国专利 5,312,940 和 5,342,909 和美国专利申请 08/282,826 和 08/282,827 详细叙述了 X, X¹, L 和 L¹ 的特殊实施方案。

R 可以是氢, 取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳基。本发明的钌和铑的卡宾络合物在各种官能团的存在下是稳定的。因此, 烷基和芳基可以含各种官能团, 包括醇, 硫醇, 酮, 醛, 酯, 醚, 胺, 亚胺, 酰胺, 硝基, 羧酸, 二硫化物, 碳酸酯, 异氰酸酯, 碳化二亚胺, 碳烷氧基和卤素基团。

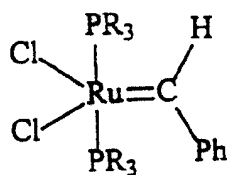
在一优选实施方案中, R 是氢、 $C_1 - C_{20}$ 烷基或芳基。 $C_1 - C_{20}$ 烷基可以任选地被一个或多个芳基, 卤素, 羟基, $C_1 - C_{20}$ 烷氧基或 $C_2 - C_{20}$ 烷氧基羰基所取代。芳基可以任选地被一个或多个 $C_1 - C_{20}$ 烷基, 芳基, 羟基, $C_1 - C_5$ 烷氧基, 氨基, 硝基或卤素基团所取代。

在一个更优选的实施方案中, R 是氢, $C_1 - C_4$ 烷基, 苯基, 由一个或多个选自卤素, 羟基和 $C_2 - C_5$ 烷氧基羰基所取代的 $C_1 - C_4$ 烷基, 由一个或多个选自 $C_1 - C_5$ 烷基, $C_1 - C_5$ 的烷氧基, 氨基, 硝基和卤素所取代的苯基。

在一个更优选的实施方案中, R 可以是氢, 甲基, 乙基, 正丁基, 异丙基, $-CH_2Cl$, $-CH_2CH_2CH_2OH$, $-CH_2OAc$, 苯基。苯基可以任选地被一个氯, 溴, 碘, 氟, $-NO_2$, $-NMe_2$, 甲氧基或甲基所取代。在一更优选实施方案中, 苯是对位取代的。

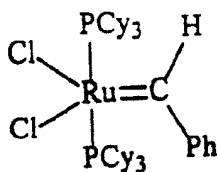
在一最优选实施方案中 R 是苯基。

本发明的优选络合物包括



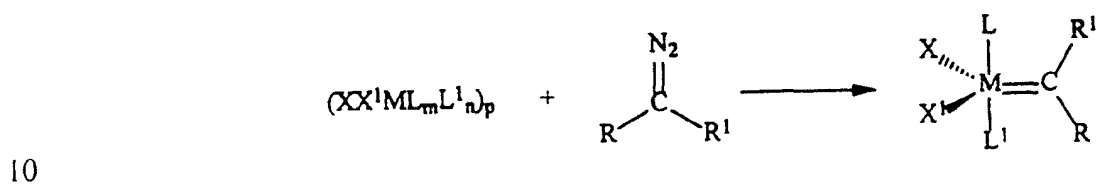
其中 R 是环己基, 环戊基, 异丙基或苯基。

本发明最优选的络合物是



本发明的钨和钽的亚烷基络合物可以用不同的方法合成出来, 包括 P. Schwab 等人所指出的方法, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2039 - 2041 (1995) 和 *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 100 - 110 (1996), 两篇文章都在此引入作为参考。

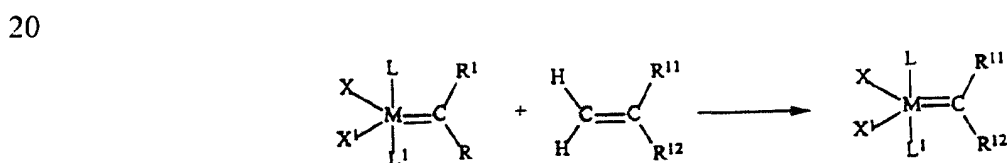
- 5 本发明的钨和钽的络合物可以由重氮基烷烃经亚烷基转移而合成出来。合成方法可以一般地写成



其中 M, X, X¹, L, L¹, R 和 R¹ 以上已叙述过; m 和 n 独立是 0 - 3, 但 m + n = 3; p 是一个正整数。在重氮基合成中, 式 (XX¹ML_nL_m)_p 的化合物和式 RC(N₂)R¹ 的重氮基化合物相接触生成本发明的一种亚烷基化合物。

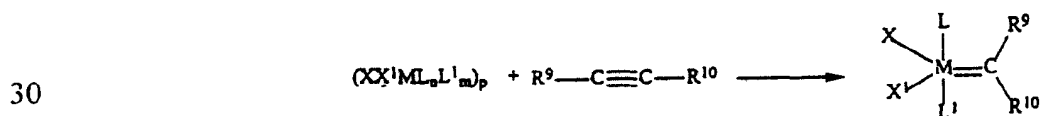
- 15 本发明的钨和钽的络合物也可以按照美国专利 5, 312, 940 和 5, 342, 909 和美国专利申请 08/282, 826 和 08/282, 827 中公开的中性电子给体配位体交换来合成。

本发明的钨和钽的络合物也可以用交叉置换的方法合成。这种方法一般可以写成



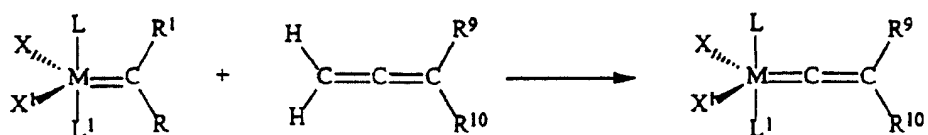
- 25 其中 R¹¹ 和 R¹² 可以是相同的或不同的, 可以是氢, 取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳基。

本发明的钨和钽的络合物也可以用炔类反应物合成出来。这种方法一般可以写成

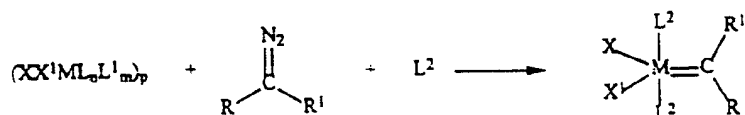


在乙炔合成方法中，式 $(XX^1ML_nL^1_m)_p$ 的化合物和一种式 R^9CCR^{10} 的乙炔进行反应，生成本发明的一种亚烷基化合物。 R^9 和 R^{10} 可以相同也可以不同，可以是氢，取代或未取代的烷基，或取代或未取代的芳基。

本发明的钨和钼的络合物也可以用蓄积烯合成。这种方法一般可以写成



10 本发明的钨和钼络合物也可以用“一釜”的方法合成出来。这种方法一般可以写成



15

在这种方法中，式 $(XX^1ML_nL^1_m)_p$ 的化合物在一种中性电子给体 L^2 的存在下与一种式 $RC(N_2)R^1$ 的重氮基化合物相接触，生成本发明的一种亚烷基化合物。

20 本发明的催化剂在置换反应中有高活性，因而可用于催化各种置换反应，包括但不限于，有弯曲或无弯曲环烯烃的ROMP，无环二烯的RCM，涉及至少一种无环或无弯曲环状烯烃的自置换和交叉置换反应，烯烃聚合物的解聚，无环二烯置换聚合（“ADMET”），炔聚合，羰基烯化作用，以及远整聚合物的制备。

25 美国专利申请 08/282,827 详细叙述了ROMP，RCM，交叉置换、解聚和远整聚合物的反应。本领域的技术人员用本发明的络合物进行这类反应时可以容易地确定合适的条件。任何在专利申请 08/282,827 中公开的反应和本发明的反应之间的明显区别都会在以下的详细叙述中加以指出。

30 R. Schlund 等人在 J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 8004 - 8006 以及 L. Y. Park 等人在 Macromolecules 1991, 24, 3489 - 3495 中叙述了炔的聚合，在此引入作为参考。K. A. Brown - Wensley 等人在 Pure

Appl. Chem. 1983, 55, 1733 - 1744, A. Agüero 等人在 J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 531 - 533, 以及 G. C. Bazan 等人在 Organometallics 1991, 10, 1062 - 1067 叙述了羰基烯化作用, 全部在此引入作为参考。K. B. Wagener 在 Macromolecules 1991, 24, 2649 - 2657 中叙述了 ADMET, 在此引入作为参考。本领域的技术人员用本

发明的络合物进行这类反应时可以容易地确定合适的条件。

我们现在叙述以上的合成和烯烃置换反应的特殊实例。为了清楚, 详细的反应条件和步骤在最后“实验步骤”的一节中叙述。

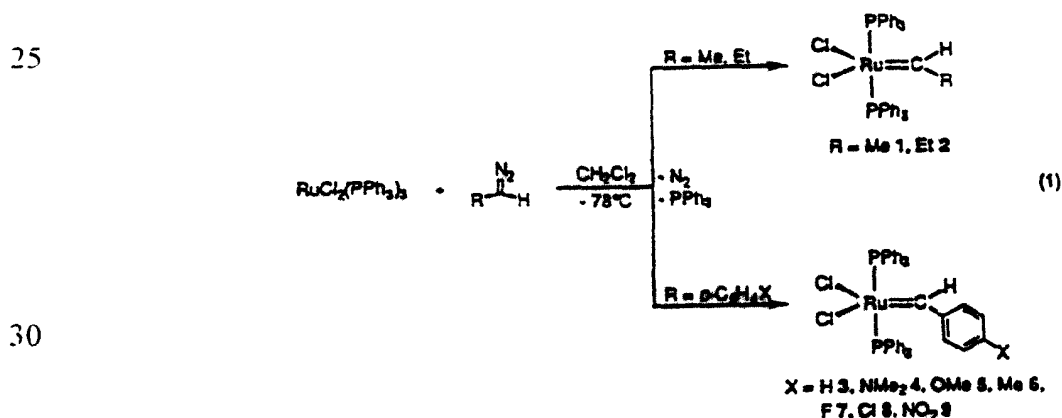
10

亚烷基络合物的合成

由重氮基烷经过亚烷基转移合成 $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 1 - 9)

本发明的亚烷基络合物可以用 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 和烷基, 芳基以及二芳基重氮基烷的反应来合成。通常, 合成反应在 -78°C 下进行, 自发地放出 N_2 , 表示 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 迅速与重氮基乙烷, 重氮基丙烷或式 $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{XCHN}_2$ 的对位取代的芳基重氮基烷反应, 相应地生成 $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me}$ [络合物 1], Et [络合物 2]) 和 $\text{RuCl}_2(=\text{CH-p-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{H}$ [络合物 3], NMe_2 [络合物 4], OMe [络合物 5], Me [络合物 6], F [络合物 7], Cl [络合物 8], NO_2 [络合物 9]), (反应式 1)。但是, 在反应温度下, 未发现与二苯基重氮甲烷或 9 - 重氮基芴发生反应, 与重氮基甲烷的反应生成了未确定产物的复杂混合物。

反应式 1



络合物 1 - 9 以 80 - 90 % 的收率被分离出来, 产品呈绿色并且是在空气中稳定的固体。在所有的这类反应中, 亚烷基部分由重氮基化合物转移至钌, 已由亚烷基部分的 H_α 和 C_α 的特征低磁场 - 共振清楚地表明了。表 I 列出络合物 3 - 9 选出的 NMR (核磁共振) 数据。

5

表 I

10

15

络合物	X	H_α	$J_{HP}(\text{Hz})$	C_α	$J_{PC}(\text{Hz})$
3	H	19.56 ^a	10.2	310.12	11.4
4	NMe ₂	18.30	6.1	309.68	11.4
5	OMe	19.38 ^a	8.7	309.20	10.7
6	Me	19.55 ^a	9.6	309.17	10.9
7	F	19.24	9.0	307.51	11.4
8	Cl	19.27	9.2	307.34	10.6
9	NO ₂	19.47	10.8	313.43	11.2

除非另外说明, 核磁共振谱在 CD_2Cl_2 (ppm) 中取得。

^a 在 C_6D_6 (ppm) 中。

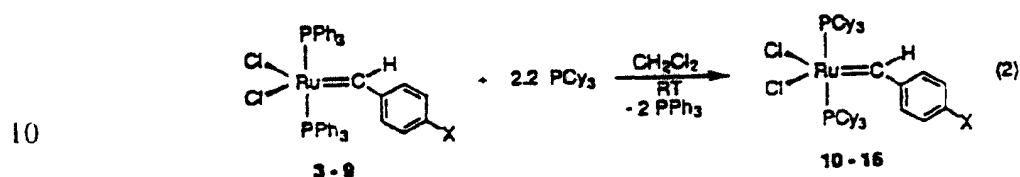
20 与乙烯基亚烷基 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=(\text{Ph})_2)(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 A) 的结构特征相似, 由于 ^{31}P 耦合这些共振是三重线的。这些光谱数据提出膦是彼此呈反式而且亚烷基单元是在 P-Ru-P 面上。此外, 在络合物 3 - 9 中, H_α 和 C_α 的化学位移和 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 A) ($\delta H_\alpha = 17.94$, $C_\alpha = 288.9\text{ppm}$) 相比较是低磁场的, 这可能与络合物 3 - 9 的亚烷基单元相对降低了共轭作用有关。这种现象也可能和络合物 1 - 9 在溶液中相对不够稳定有关。这些络合物在几小时内经双分子途径而分解, 这可由生成相应的二取代烯 $\text{RCH}=\text{CHR}$ ($\text{R} = \text{Me, Et, p-C}_6\text{H}_4\text{X}$) 而得知。

30 经膦交换合成 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{p-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10 - 16)

为了拓宽三苯膦催化剂的合成应用, 用膦交换的方法制成了和络合

物 3 - 9 相似的烷基膦衍生物。在室温下, 用 2.2 当量的三环己基膦处理络合物 3 - 9, 经过后处理, 得到了高收率的 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PCy}_3)_2$ ($\text{X} = \text{H}$ [络合物 10], NMe_2 [络合物 11], OMe [络合物 12], Me [络合物 13], F [络合物 14], Cl [络合物 15], NO_2 [络合物 16])。产品是紫色(络合物 11 是绿色)微晶状固体。反应式如下:

反应式 2



已完全检定过的化合物是在空气中稳定的固体, 在溶液 (CH_2Cl_2 或 C_6H_6) 中, 甚至加热至 60°C 或在醇, 胺或水的存在下没有任何分解的迹象。选出的络合物 10 - 16 的溶液 NMR 数据列于表 II 中。由数据可以看出, 与 PPh_3 络合物 3 - 9 相反, 在 ^1H NMR 中, 络合物 10 - 16 的 H_α 共振中未观察到 ^{31}P 耦合。这些共振的化学位移取决于 X 取代基的电子性质。

表 II

20

络合物	X	H_α	C_α	$J_{\text{PC}}(\text{Hz})$
10	H	20.02	294.72	7.6
11	NMe_2	18.77	286.13	a
12	OMe	19.48	290.90	a
13	Me	19.80	293.86	8.3
14	F	19.86	291.52	8.6
15	Cl	19.98	291.46	8.0
16	NO_2	20.71	289.07	7.6

25

30 核磁共振谱在 CD_2Cl_2 (ppm) 中取得。

^a 宽信号

没有 ^{31}P 耦合表明亚烷基部分垂直于 P-Ru-P-面, 如在 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 B) 中。同样, 共振位移取决于 X 取代基的电子性质也表明在卡宾碳和亚苺基部分的芳香环之间存在着高度的共轭。

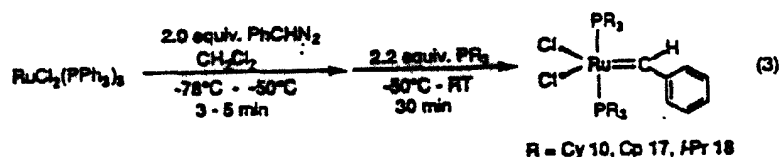
5

$\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PR}_3)_2$ 的一釜合成 (络合物 10, 17 和 18)

由于中间产物 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 3) 在溶液中相对不稳定, $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10) 可以由 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 合成得到, 收率为 75 - 80 %。但是, 不分离出络合物 3, 在 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 用苯基重氮基甲烷处理后不久就在 $\approx -50^\circ\text{C}$ 下加入三环己基膦, 络合物 10 就能在所谓的“一釜合成”中和 1 小时之内几乎以定量的收率合成出来。可以用同样的步骤合成更易溶解的衍生物包括 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PR}_3)_2$, 其中 R 是 Cp (络合物 17) 或 R 是 $i\text{Pr}$ (络合物 18)。这类化合物具有相似的置换活性。反应如下:

15

反应式 3



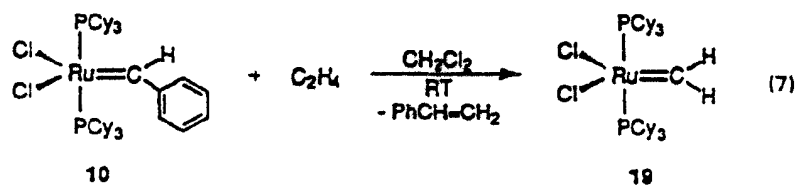
20

亚甲基络合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 19) 的合成

当 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 B) 在 100psi (磅·英寸⁻²) 压力和 50°C 下, 在 CD_2Cl_2 中和乙烯反应, 几小时内达到了平衡: $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 B) 和 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 19), 比率为 80 : 20。在反应温度和 14psi 乙烯下, 几分钟内亚苺基 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10) 就定量地转化成亚甲基络合物 19 (反应式 7)。

30

反应式 7

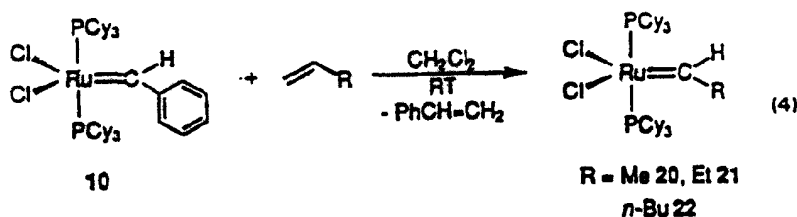


分离出来的络合物 19 是一种红 - 紫色, 在空气中稳定的固体。分析和光谱数据可以推知一个五配位钌的中心。亚甲基络合物在溶液中比亚苄基络合物 10 的稳定性低; 在溶液 (CH_2Cl_2 , C_6H_6) 中 12 小时后, 观察到分解。催化剂溶液加热后, 分解速度变大。在所有已分离出的亚甲基络合物包括 $\text{RuCl}(\text{NO})(\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{Ir} = \text{CH}_2(\text{N}(\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{PPh}_2)_2)$ 中, 络合物 19 是第一个可分离出的有置换活性的亚甲基络合物。络合物 19 具有高活性并且显示对官能团和亚苄基络合物 10 有同样的稳定性, 这可以从环辛烯和 1,5 - 环辛二烯的 ROMP 以及二乙基二烯丙基丙二酸酯的闭环置换中看出。

交叉置换法合成取代的亚烷基络合物

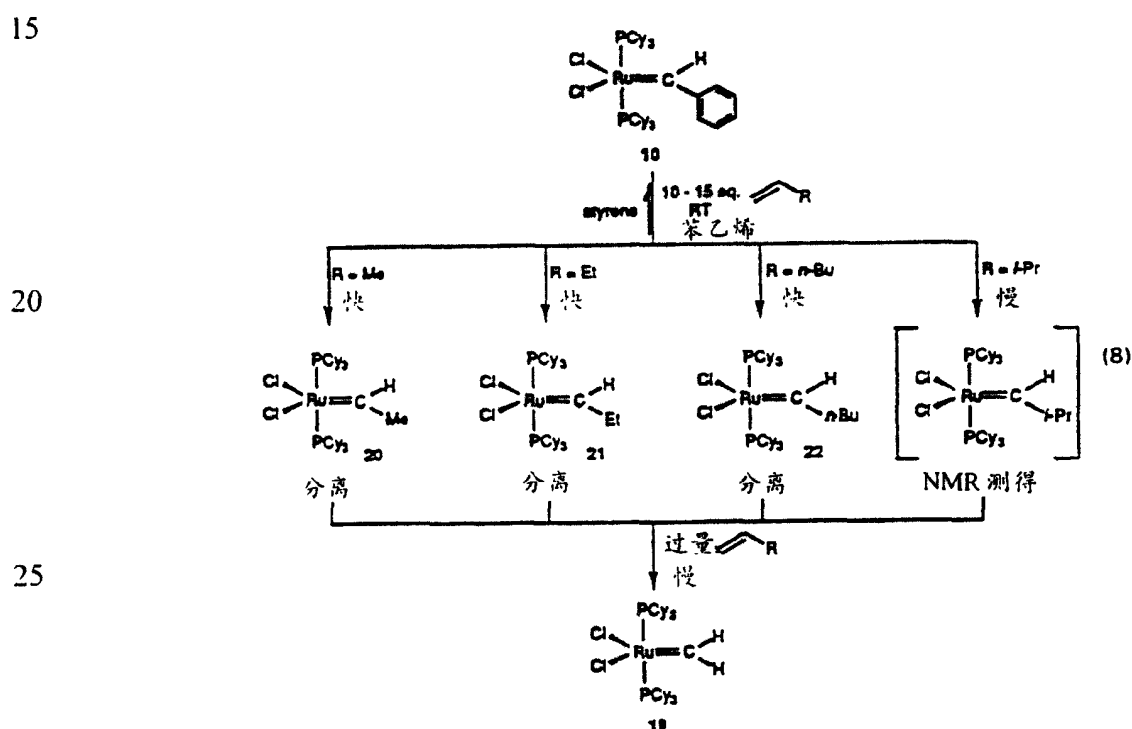
$\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10) 的迅速和乙烯反应生成 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 19) 促使这类置换研究的发明人推广至端部烯烃和二取代烯烃。虽然烯烃置换是一个平衡过程, 在某些条件下, 也可以把动态产物分离出来。确实, 当络合物 10 在与十倍过量的丙烯、1 - 丁烯或 1 - 己烯反应后, 将定量地转化成式 $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$ [$\text{R} = \text{Me}$ (络合物 20), $\text{R} = \text{Et}$ (络合物 21), $\text{R} = n\text{-Bu}$ (络合物 22)] 等相应的亚烷基化合物。在每种情况下, 生成了等摩尔数量的苯乙烯并用光谱进行了鉴定 (反应式 4)。

反应式 4



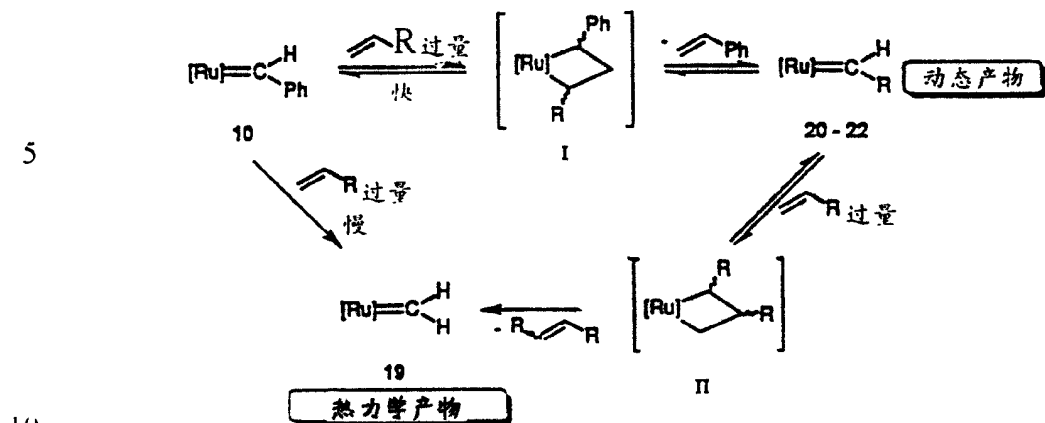
分离出的化合物 20 - 22 在稳定性和溶解度方面和前体络合物 10 类似，并在大量过量的 (30 - 50 当量) 苯乙烯存在下会再转化成前体络合物 10。二取代烯烃顺 - 2 - 丁烯和顺 - 3 - 己烯的置换反应将由亚苄基络合物 10 生成 $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$ 。但是，由于这类烯烃的位阻效应，和相应的端烯烃相比，反应速度显著降低了。前体络合物 10 和 3,3 - 二甲基 - 1 - 丁烯不发生反应，金属部分和进入烯烃的空间相互作用也被认为是和 20 当量 3 - 甲基 - 1 - 丁烯的反应速度慢的原因。预期的亚烷基 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}^i\text{Pr})(\text{PCy}_3)_2$ 用 NMR 鉴定，但它的浓度在反应过程中始终是低的并且不变。6 小时以后，引发结束，分离出唯一的反应产物是亚甲基络合物 19。如果络合物 20 - 22 的 $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$ 的亚烷基化合物在生成后没有立即分离出来，那它就会与过量烯烃反应并在 10 - 15 小时内生成 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 19) (反应式 8)。

反应式 8



在以下提出的反应方案 I 中，络合物 10 很可能与端烯烃反应迅速生成金属环丁烷中间产物 I，两个取代基 (Ph 和 R) 由于空间的原因是在 1, 3 ... 位上。中间的金属环状物分裂生成动态产物亚烷基络合物 20 - 22。

反应方案 I

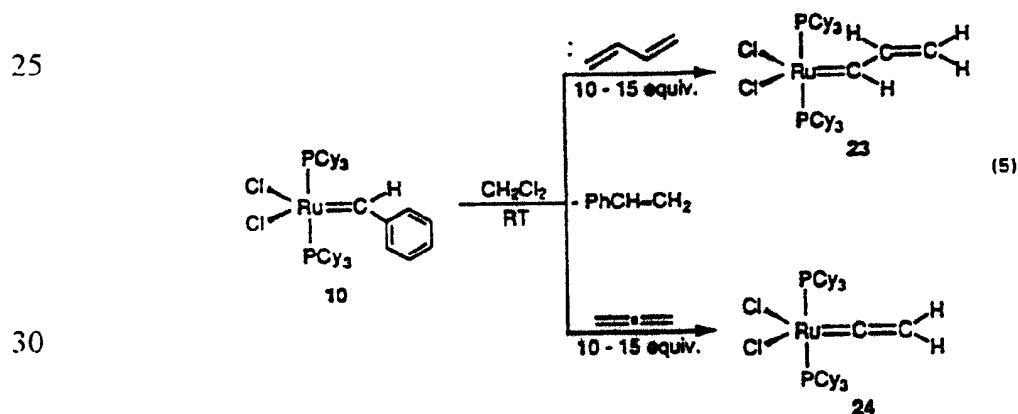


延长反应时间, 亚烷基络合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 20 - 22) 和过量的烯烃进行慢速反应可能经过中间的金属环丁烷 II 生成亚甲基络合物 19。 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 19) 是热力学产物, 在稀浓度的条件下它不再置换 α - 烯烃。

共轭和蓄积烯烃的置换

用十倍过量的 1, 3 - 丁二烯和 1, 2 - 丙二烯处理 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10), 相应地得到高收率的乙烯基亚烷基化合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 23) 和亚乙烯基化合物 $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 24), (反应式 5)。前一个络合物不能通过环丙烯开环的方法合成。

反应式 5



这些络合物的光谱数据和有关的化合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 B) 和 $\text{RuCl}_2(=\text{C}-\text{CH}-\text{叔丁基})(\text{PPh}_3)_2$ 是相似的。和在合成 $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$ [R = Me (络合物 20), Et (络合物 21), n-Bu (络合物 22)] 中观察到的结果不同, 在延长反应时间中并未生成亚甲基化合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 19)。这可以用络合物 23 和 24 对它们的烯烃前体活性低来解释。但是, 络合物 23 和 24 都有 ROMP 活性, 在前者, 可以观察到环辛烯 (PDI = 2.0) 慢速的聚合。亚乙烯基络合物 24 快速地聚合降冰片烯, 虽然由于缺乏特征的颜色变化而指明引发速度较慢, 两种化合物对无环烯烃的置换都没有活性。

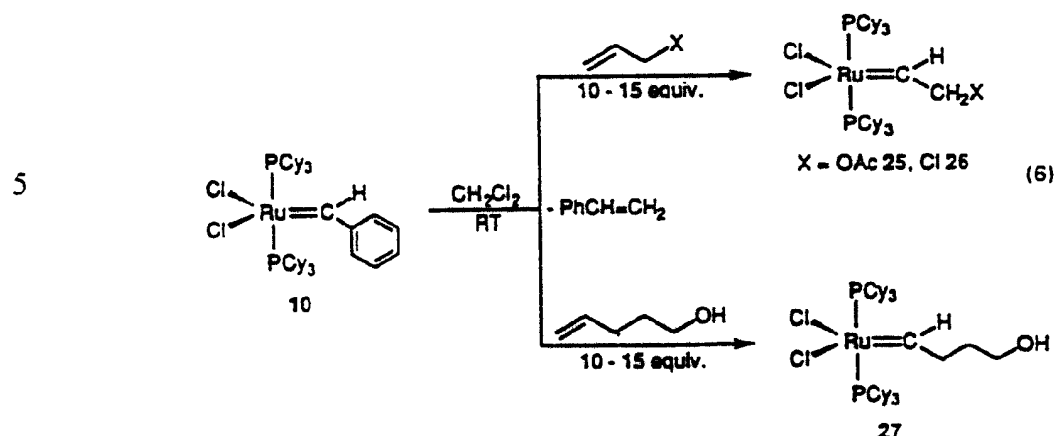
10

用置换法引入官能团

虽然比它们早期的过渡金属对应物的活性要低, 但钌的亚烷基化合物由于容忍官能团和质子性介质具有更广的合成应用前景。发明人已指出乙烯基亚烷基化合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}-\text{CPh}_2)$ (R=Rh, 络合物 A; 或 R = Cy, 络合物 B) 容易地和富电子的烯烃反应, 如乙烯基醚 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OR}'$, 生成无置换活性的 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{OR}')(\text{PR}_3)_2$ 。发明人已把这个不可逆反应广泛地用于聚合物增长链的封端。缺电子的烯烃不和三苯膦催化剂 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 A) 发生置换反应, 而三环己基膦催化剂 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 B) 只对作用物显示有限的活性。但是, 亚苺基催化剂络合物 10 提高了的活性推动了对这个反应进行更多的研究。在反应式 6 中, 亚苺基络合物 10 催化已官能化烯烃的置换反应已不只局限于富电子的烯烃, 如烯丙基乙酸酯, 还包括缺电子烯烃, 如烯丙基氯。亚苺基络合物 10 能对未保护的烯-醇进行有效的置换反应, 如图中的 4-戊烯-1-醇, 生成相应的羟基亚烷基化合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{OH})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 27) (反应式 6)。

25

反应式 6



10

化合物 25 - 27 已分离出并已得到充分鉴定。在所有情况下, 亚烷基 H_α 共振由于和邻位 CH_2 基的偶合是三重的。亚烷基化合物 25 - 27 在低弯曲烯烃的 ROMP 中是有活性的, 因此它们对合成远整和其它官能团的聚合物是有吸引力的催化剂。

15

亚烷基络合物作为置换催化剂的应用

$RuCl_2(=CH-p-C_6H_4X)(PPh_3)_2$ (络合物 3 - 9) 催化聚合降冰片烯的动力学研究

20 络合物 3 - 9 在 CH_2Cl_2 中和室温下聚合降冰片烯, 速率为 ≈ 150 当量/时, 定量收率地生成聚冰片烯。所有的反应都伴有特征的由绿 - 棕至橙的颜色变化, 表示引发已完成。得到的聚合物由 1H NMR 确定几乎 90% 是反式的。但是本催化剂几乎仅生成单分散聚合物 ($PDI_s = 1.04 - 1.10$, 而 $RuCl_2(=CH-CH=CPh_2)(PPh_3)_2$ (络合物 A) 为 1.25), 与测得的引发速度一致。对 $RuCl_2(=CH-CH=CPh_2)(PPh_3)_2$ (络合物 A), 观察到络合物 3 - 9 满足了活性系统的总要求, 因为增长的亚烷基 (1H NMR: δ 17.79 ppm (dt)) 在反应过程中是稳定的, 聚合物的分子量对[催化剂]/[单体]的比率显示出线性关系。

30 亚烷基部分中的对位取代基对置换活性的影响已定性地确定了。以络合物 3 - 9 ($RuCl_2(=CH-p-C_6H_4X)(PPh_3)_2$, 为基质的催化剂, $[Ru] = 0.022M$) 在 CH_2Cl_2 溶液中用降冰片烯处理 ($[单体] = 0.435M$)。把络合物 3 - 9 H_α 共振对增长的亚烷基部分的相应共振进行积分, 分别监测

单体对内标物二茂铁浓度下降，得到了引发和增长的准一级速度常数。 k_i 和 k_p 的导出值列于表 III 中。

表 III

络合物	X	引发速度常数 k_i ($\times 10^{-3}$ /mol·sec)	增长速度常数 k_p ($\times 10^{-3}$ /mol·sec)	k_i/k_p
3	H	11.5	1.28	9.0
4	NMe ₂	3.32	1.28	2.6
5	OMe	3.34	1.28	2.6
6	Me	3.69	1.28	2.9
7	F	6.19	1.28	4.8
8	Cl	1.56	1.28	1.2
9	NO ₂	2.91	1.28	2.3

^a [Ru] = 0.022M; [降冰片烯] = 0.435M, 在 C₆D₆ 中, 17 °C

由表 III 可以看出，在 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PPh}_3)_2$ 中 X 的电子对引发速度的影响较小：在最快情况 (X = H [络合物 3]) 下只比最慢 (X = Cl [络合物 8]) 约快 10 倍。未观察到取代基 X 的电子影响的一般趋势。在同样反应条件下，用 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 A)，观察到的引发是 < 50 %。当降冰片烯已全部消耗完毕，未引发的卡宾可用光谱检测到。用外推法求得 k_i/k_p 比率 = 6×10^{-3} 约比观察到络合物 3 - 9 的约小 1000 倍。这些结果说明共轭会降低 k_i ，很可能是由于和类似的金属环丁烯中间物相比，降低了络合物 3 - 9 的开始亚芳基的基态能的缘故。虽然络合物 3 - 9 的亚苄基形式和 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=(\text{Ph})_2)(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 A) 相比是更好的引发剂，但前者用做置换催化剂也同样局限于相对较高弯曲的环状烯的 ROMP，如降冰片烯和环丁烯衍生物，它们计算的弯曲能超过 10 - 15 kcal/mol。

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10 - 16) 的 ROMP 活性

亚苄基化合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10 - 16) 和它

们的 PPh_3 相似物络合物 3 - 9 相比是活性非常高的 ROMP 催化剂。除降冰片烯外，高弯曲单体的 ROMP 包括官能团化的降冰片烯，7 - 氧杂降冰片烯和各种取代的环丁烯被证明是有活性的可以生成极窄分子量分布 (PDIs < 1.1) 的聚合物。和 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 B) 相似，络合物 10 - 16 也可以聚合低弯曲的环烯烃，如环辛烯，1, 5 - 环辛二烯。虽然相应的聚合物是非单分散的 (PDI $\approx$ 1.50 - 1.60)，聚合反应比用 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 B) 做催化剂 (PDI $\approx$ 2.50) 时进行得更快而且多分散性更低。但是，这类反应由于发生了“反 - 卡”因而 PDIs 宽了，因此，这类聚合反应不能被认为是有活性的，甚至用络合物 10 进行环辛二烯的 ROMP 时用 $^1\text{H NMR}$ (δ 18.88 (t)) 观察到亚烷基的增长时也是这样。

络合物 10 也和环八丁烷在 CD_2Cl_2 中反应，引发完全，但未见增长，但是容易的反 - 卡导致生成苯。络合物 10 - 16 比 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 B) 的活性高是由于较快的引发速度的缘故。最近研制出的催化剂混合物含 [(甲基异丙基苯) RuCl_2]₂，一个大叔膦和三甲基甲硅烷基重氮基甲烷，发现能催化环丁烯的 ROMP。

无环烯烃的置换

发明人最近指出乙烯基亚烷基化合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 B) 对无环烯烃，如顺 - 2 - 戊烯具有置换活性。虽然和最好的钨和钼基催化剂相比转换数只是适中的，乙烯基亚烷基化合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 B) 是第一个由钌卡宾络合物引发的非环状置换的实例。但是，慢速引发是它用做催化剂的一个现实限制。由于它们在 ROMP 中异常高的活性，络合物 10 - 16 是有效的非环状置换催化剂，一个有代表性的是亚苄基化合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10)，下面将加以讨论。

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10 - 16) 的动学研究

X 的电子对 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10 - 16) 的引发速度的影响，可以通过观察 1-己烯的反应而得知。在所有情况下都观察到完全和定量地转化成亚戊基 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-n\text{-Bu})(\text{PCy}_3)_2$ 络合物 22。用苄

基络合物 10 - 16 的 H_α 共振的积分与亚戊基络合物 22 的比值求得了准一级速度常数。有代表性的曲线在图 1A 和 1B 中示出, 引发速度常数 (k_i) 列于表 IV 中。

5

表 IV

10

络合物	X	引发速度常数 $k_i [\cdot 10^{-3}] (1/\text{mol} \cdot \text{sec})$
10	H	2.87
11	NMe ₂	0.31
12	OMe	1.01
3	Me	2.15
14	F	1.21
15	Cl	1.37
16	NO ₂	1.77

15

^a $[\text{Ru}] = 0.01\text{M}$; $[1 - \text{己烯}] = 3.2\text{M}$, 在 CD_2Cl_2 中, 在 $T = 0^\circ\text{C}$ 。

降冰片烯的带催化剂 $\text{RuCl}_2(=\text{CH-p-C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 3 - 9) 的活性 - ROMP 中所看到的, 在取代的亚苄基中 k_i 的范围约在一个数量级内。虽然还看不出总的趋向, 但任何对芳族 π - 体系 ($X \neq \text{H}$) 的干扰都会降低引发速度。 $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 10) 比乙烯基 $\text{RuCl}_2(=\text{CH-CH=CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 B) 引发约快 1000 倍, 后者在上述条件下生成亚戊基络合物 22 的反应不完全。

25

典型的络合物的结构

$\text{RuCl}_2(=\text{CH-p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 15) 的 X 射线衍射研究

络合物 10 - 16 的代表, 氯取代的亚苄基化合物 $\text{RuCl}_2(=\text{CH-p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ 的结构进一步被单晶 X 射线衍射研究所确认。此络合物的 ORTEP 图在图 2 中示出, 选定的键长和键角在表 V 中给出。分析显示畸变正方金字塔形的配位和一几乎直线 $\text{Cl}(1)\text{-Ru-Cl}(2)$ 的角 (167.61°)。卡宾单元垂直于 P1-Ru-P2 面, 而芳基配位体只是轻微地扭转 to 偏离 Cl1-Ru-Cl2 面。 Ru-Cl 的键长 ($1.838(3)\text{\AA}$) 短于有关的化合物

30

$\text{RuCl}_2(\text{=CH-CH-CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2$ [$d(\text{Ru-C}) = 1.851(21)$] 或 $\text{RuCl}(\text{=C(OMe)-CH=CPh}_2)(\text{CO})(\text{Pi-Pr}_3)_2$ [$\text{RuCl}_2(\text{=CH-CH=CPh}_2)(\text{PCy}_3)_2 \text{ F}_4$] [$d(\text{Ru-C}) = 1.874(3)$] 中相应的键长。

5

表 V

10

15

20

25

键长 [Å]	
Ru-Cl	1.839(3)
Ru-Cl1	2.401(1)
Ru-Cl2	2.395(1)
Ru-P1	2.397(1)
Ru-P2	2.435(1)
键角 [°]	
Cl1-Ru-P1	87.2(1)
P1-Ru-Cl1	97.5(1)
P1-Ru-Cl2	91.5(1)
Cl1-Ru-P2	90.8(1)
Cl1-Ru-P2	101.2(1)
Cl1-Ru-Cl1	88.7(1)
Cl1-Ru-Cl2	167.6(1)
Cl1-Ru-Cl2	103.7(1)
P1-Ru-P2	161.1(1)
Cl2-Ru-P2	86.5(1)

实验部分

通用实验步骤

所有的操作都在氩气保护下用标准的 Schlenk 技术。氩气通过内装 BASF R3 - 11 催化剂 (Chemalog) 和 4 Å 分子筛 (Linde) 而提纯。固体有机金属化合物在一充氮的真空干燥箱中或在氩气保护下转移和贮

存。NMR 谱取自一台 QE - 300 Plus (300.1 MHz ^1H ; 75.5 MHz ^{13}C), 一台 JEOL GX - 400 (399.7 MHz ^1H ; 161.9 MHz ^{31}P)或一台 Bruker AM 500 (500.1 MHz ^1H ; 125.8 MHz ^{13}C ; 202.5 MHz ^{31}P ; 470.5 MHz ^{19}F) 光谱仪。

- 5 二氯甲烷和苯通过装有活化氧化铝的柱后在氩气保护下贮存。苯- d_6 和二氯甲烷- d_2 经连续冷冻-泵送-融化三个循环脱气。 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, 三环己基膦, 重氮基烷, H_2CN_2 , MeCHN_2 , EtCHN_2 , PhCHN_2 , $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{CHN}_2$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMeCHN}_2$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{MeCHN}_2$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCHN}_2$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClCHN}_2$ 和 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CHN}_2$ 是按照文献步骤制
- 10 得。降冰片烯在钠上干燥, 在真空下转移, 贮存在氩气中。环辛烯, 1,5-环辛二烯和 1,3,5,7-环辛四烯在 CaH_2 上干燥, 在氩气保护下蒸馏并贮存。以下化学品系由市场购得并直接使用: 乙烯, 丙烯, 1-丁烯, 顺-2-丁烯, 1-己烯, 顺-3-己烯, 3-甲基-1-丁烯, 3,3-二甲基-1-丁烯, 1,3-丁二烯, 1,2-丙二烯, 乙酸烯丙酯, 烯
- 15 丙基氯, 4-戊烯-2-醇, 二乙基丙二酸二烯丙酯, 三异丙基膦, 三环戊基膦, 戊烷, 乙醚, 丙酮和甲醇。

$\text{RuCl}_2(=\text{CHMe})(\text{PPh}_3)_2$ 和 $\text{RuCl}_2(=\text{CHEt})(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 1 和 2) 的合成

- 一种 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (417mg, 0.43mmol) 在 CH_2Cl_2 (10ml) 的溶液
- 20 在 -78°C 下用一种 -50°C , 在乙醚中的 0.50M 重氮基乙烷 (1.90ml, 0.93mmol, 2.2 当量) 处理。加入重氮基乙烷时, 观察到颜色由橙-棕变至绿-棕色并且轻微地冒泡。取走冷浴, 溶液搅拌 3 分钟, 然后蒸干。油状残余物用少量冰冷的乙醚 (3ml 部分) 洗涤数次。剩余的橄榄绿色的固体 $\text{RuCl}_2(=\text{CHMe})(\text{PPh}_3)_2$ 在真空下干燥数小时。收率 = 246mg
- 25 (78%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 18.47 (tq, $J_{\text{PH}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.68-7.56 and 7.49-7.36 (both m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 2.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, CH_3). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 320.65 (t, $J_{\text{PC}} = 9.9$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 134.76 (m, o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 132.06 (m, ipso-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 130.38 (s, p-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 128.44 (m, m-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 29.99 (s, PPh_3).

- 分析 $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$, 计算: C, 62.99; H, 4.73, 测得: C, 63.12; H,
- 30 4.61。

用相同的步骤, 制得 $\text{RuCl}_2(=\text{CHEt})(\text{PPh}_3)_2$, 原料为 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (502mg, 0.52mmol) 和 0.45M 在乙醚溶液中的重氮基丙烷 (2.56ml,

1.15mmol, 2.2 当量)。得到了橙-棕色微晶固体。收率 = 311mg (81%)。

^1H NMR (C_6D_6): δ 18.21

(tt, $J_{\text{PH}} = 10.8$, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, Ru=CH), 7.91-7.86 and 6.97-6.80 (both m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 3.11 (dq, $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HH}'} = 6.6$ Hz, CH_2CH_3), 0.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_2CH_3). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 320.88 (t, $J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, Ru=CH), 134.36 (m, o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 132.27 (m, *ipso*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 129.89 (s, *p*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 128.14 (m, m-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 53.20 (s, CH_2CH_3), 29.74 (s, CH_2CH_3). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 30.02 (s, PPh_3).

分析 $\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$, 计算: C, 63.42; H, 4.91。测得: C, 62.85; H, 4.81。

$\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 3) 的合成

- 10 一种 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (2.37g, 2.47mmol) 在 CH_2Cl_2 (20ml) 中的溶液在 -78°C 下用一种 -50°C 的苯基重氮基甲烷 (584mg, 4.94mmol, 2.0 当量) 在 CH_2Cl_2 或戊烷 (3ml) 中的溶液处理。观察到颜色由橙-棕至棕-绿的自然变化, 同时剧烈冒泡。除去冷浴, 溶液搅拌 5 分钟并浓缩至 3ml。加入戊烷 (20ml), 沉淀出绿色固体, 用套管过滤将其由棕色母液中分出, 溶于 CH_2Cl_2 (3ml), 用戊烷将其沉淀出来。重复这种步骤直至母液几乎无色为止。剩余的灰-绿色微晶固体在真空下干燥数小时。收率 = 1.67g (89%)。 ^1H NMR

- (C_6D_6): δ 19.56 (t, $J_{\text{PH}} = 10.2$ Hz, Ru=CH), 7.80-7.64 and 6.99-6.66 (both m, C_6H_5 and $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 310.12 (t, $J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, Ru=CH), 155.36 (s, *ipso*-C of C_6H_5), 134.91 (m, m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 133.97 (d, $J_{\text{PC}} = 19.6$ Hz, *ipso*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 130.44 (s, *p*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 130.03, 128.71 and 127.09 (all s, C_6H_5), 128.37 (s(br.), m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 30.63 (s, PPh_3).

分析 $\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$, 计算: C, 65.65; H, 4.61; P, 7.87。测得: C, 65.83; H, 4.59; P, 7.93。

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 4) 的合成

- 25 一种在 CH_2Cl_2 (10ml) 中的 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (466mg, 0.49mmol) 的溶液在 -78°C 下用 -50°C 的 $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{CHN}_2$ (160mg, 0.98mmol, 2.0 当量) 在 CH_2Cl_2 (3ml) 中的溶液处理。观察到颜色由橙-棕至棕-绿色的自然变化, 同时剧烈冒泡。除去冷浴, 溶液搅拌 10 分钟, 在真空下除去溶剂。棕色残余物溶解在最少量的 CH_2Cl_2 (3ml) 中, 加入戊烷 (20ml) 沉淀出绿色固体。用套管过滤, 并重复此步骤直至滤液呈无色为止。剩下的橄榄绿微晶固体在真空下干燥数小时。收率 = 317 mg

(78%) 。 ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 18.30 (t, $J_{\text{PH}} = 6.1$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, o-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 7.52-7.49 (m, o-H of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, *p*-H of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, m-H of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 6.32 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, m-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 2.96 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 309.68 (t, $J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 152.72 (s, *ipso*-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 135.01 (m, m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 133.57 (s, o-C or m-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 131.86 (s, C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 130.20 (s, o-C or m-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 128.27 (m, m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 127.54 (s(br.), *p*-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$), 110.61 (d, $J_{\text{PC}} = 21.5$ Hz, *ipso*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 40.30 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 34.84 (s, PPh_3).

分析 $\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{NP}_2\text{Ru}$, 计算: C, 65.14; H, 4.98; N, 1.69。测得: C, 65.28; H, 4.97; N, 1.80。

10 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 5) 的合成

一种在 CH_2Cl_2 (12ml) 中的 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (561mg, 0.59mmol) 的溶液在 -78°C 下用 -40°C 的 $p-\text{C}_6\text{H}_4\text{OMeCHN}_2$ (87mg, 0.59mmol, 1.0 当量) 在 CH_2Cl_2 (3ml) 中的溶液处理。观察到颜色由橙 - 棕至棕 - 绿色的自然变化, 同时剧烈冒泡。除去冷浴, 溶液搅拌 5 分钟, 在真空下除去溶剂。棕 - 绿色残余物溶解在最少数量的 CH_2Cl_2 (2ml) 中, 加入戊烷 (20ml), 沉淀出棕色固体。棕 - 绿色溶液用套管过滤分离, 在真空下干燥。剩余的橄榄绿色固体, 络合物 5, 重复用乙醚 (10ml 份) 洗涤, 在真空下干燥数小时。收率重 400mg (83 %) 。 ^1H NMR (C_6D_6):

δ 19.39 (t, $J_{\text{PH}} = 8.7$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 7.85-7.72 and 7.03-6.80 (both m, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ and $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 6.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, m-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 3.22 (s, OCH_3). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 309.20 (t, $J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 147.42 (s, *ipso*-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 135.56 (*pseudo*-t, m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 133.98 (s, o-C or m-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 131.46 (s, *p*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 130.43 (s, o-C or m-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 128.40 (*pseudo*-t, m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 126.82 (s, *p*-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 113.95 (d, $J_{\text{PC}} = 21.4$ Hz, *ipso*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 55.77 (s, OCH_3). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 32.50 (s, PPh_3).

分析 $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Ru}$, 计算: C, 64.71; H, 4.69。测得: C, 65.23; H, 4.78。

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 6) 的合成

与合成络合物 5 的技术相同, 由 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (350mg, 0.37mmol) 和 $p-\text{C}_6\text{H}_4\text{MeCHN}_2$ (48mg, 0.37mmol, 1.0 当量) 制成了 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PPh}_3)_2$ 。得到了一种棕色的微晶固体。收率 = 258mg (87%)。

^1H NMR (C_6D_6): δ 19.55

(t, $J_{\text{PH}} = 9.6$ Hz, Ru=CH), 7.84-7.63 and 7.52-6.80 (both m, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ and $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 6.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, m-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 1.68 (s, CH_3). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 309.17 (t, $J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz, Ru=CH), 153.34 (s, *ipso*-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 135.50 (s, o-C or m-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 134.96 (m, m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 132.13 (s, *p*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 130.39 (s, o-C or m-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 128.34 (m, m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 126.76 (s, *p*-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 115.23 (d, $J_{\text{PC}} = 21.4$ Hz, *ipso*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 40.92 (s, CH_3). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 31.29 (s, PPh_3).

分析 $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$, 计算: C, 66.00; H, 4.78。测得: C, 65.90; H, 4.75。

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 7) 的合成

与合成络合物 3 的技术相同, 由 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (960mg, 1.00mmol) 和 $p-\text{C}_6\text{H}_4\text{FCHN}_2$ (272mg, 2.00mmol, 2.0 当量) 制得了 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{PPh}_3)_2$ 。络合物 7 按照和络合物 3 相似的方法合成出来。得到了一种橄榄绿色的微晶固体。收率 = 716mg (89%)。

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 19.24 (t, $J_{\text{PH}} = 9.0$ Hz, Ru=CH), 7.65-7.62 (m, o-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 7.50-7.44 and 7.35-7.32 (both m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 6.62 (t, $^3J_{\text{HH}} = ^3J_{\text{HF}} = 8.9$ Hz, m-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 152.21 (s, *ipso*-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 134.95 (m, m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 134.04 (d, $J_{\text{CF}} = 19.5$ Hz, m-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 130.56 (s, *p*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 130.08 (d, $J_{\text{CF}} = 8.7$ Hz, o-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 128.47 (m, m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 115.67 (d, $J_{\text{PC}} = 21.8$ Hz, *ipso*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 31.03 (s, PPh_3). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2): δ 45.63 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$).

分析 $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{FP}_2\text{Ru}$, 计算: C, 64.18; H, 4.38。测得: C, 64.42; H, 4.42。

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2$ (络合物 8) 的合成

采用和实例 2 的相同技术, 由 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (350mg, 0.37mmol) 和 $p-\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCHN}_2$ (111mg, 0.73mmol, 2.0 当量) 合成了 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2$ 。得到了一种绿色的微晶固体。收率 = 246mg (82%)

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 19.27 (t, $J_{\text{PH}} = 9.2$ Hz, Ru=CH), 7.51-7.44, 7.35-7.32 and 6.67-6.63 (all m, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ and $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 6.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, m-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 307.34 (t, $J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz, Ru=CH), 153.82 (s, *ipso*-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 134.91 (m, m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 130.58 (s, *p*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 128.87, 128.81 and 127.85 (all s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 128.48 (s(br.), m-C or o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 115.90 (d, $J_{\text{PC}} = 21.7$ Hz, *ipso*-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 30.47 (s, PPh_3).

分析 $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{Cl}_3\text{P}_2\text{Ru}$, 计算: C, 62.90; H, 4.30。测得: C, 62.87; H, 4.40。

RuCl₂(=CH-p-C₆H₄NO₂)(PPh₃)₂ (络合物 9) 的合成

采用和合成络合物 3 的相同技术, 由 RuCl₂(PPh₃)₃ (604mg, 0.63 mmol) 和 p-C₆H₄NO₂CHN₂ (206mg, 1.25mmol, 2.0 当量)。得到了褐色的微晶固体。收率 = 398mg (76%)。

- 5 ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 19.47 (t, J_{PH} = 10.8 Hz, Ru=CH), 7.88-7.67, 7.38-7.33 and 7.02-6.71 (all m, C₆H₄NO₂ and P(C₆H₅)₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 313.43 (t, J_{PC} = 11.2 Hz, Ru=CH), 158.40 (s, *ipso*-C of C₆H₄NO₂), 148.11 (s, *p*-C of C₆H₄NO₂), 135.49 (m, m-C or o-C of P(C₆H₅)₃), 132.21 (s, m-C of C₆H₄NO₂), 130.91 (s, *p*-C of P(C₆H₅)₃), 130.72 (s, o-C of C₆H₄NO₂), 128.86 (m, m-C or o-C of P(C₆H₅)₃), 116.03 (d, J_{PC} = 21.6 Hz, *ipso*-C of P(C₆H₅)₃). ³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ 32.27 (s, PPh₃).

- 分析 C₄₃H₃₅Cl₂NO₂P₂Ru, 计算: C, 62.10; H, 4.24; N, 1.68。测得:
10 C, 62.31; H, 4.66; N, 1.84。

RuCl₂(=CHPh)(PCy₃)₂ (络合物 10) 的合成

- 一种 RuCl₂(=CHPh)(PPh₃)₂ (242mg, 0.31mmol) 在 CH₂Cl₂ (10ml) 中的溶液和三环己基膦 (190mg, 0.68mmol, 2.2 当量) 在 CH₂Cl₂ (3ml) 的溶液在室温下搅拌 30 分钟。溶液过滤, 在真空下除去溶剂。残余物多次用丙酮或甲醇 (5ml 部分) 洗涤, 并在真空下干燥。得到了紫色的微晶固体。收率 290mg (89%)。

- 20 ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 20.02 (s, Ru=CH) (s, Ru=CH), 8.44 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, o-H of C₆H₅), 7.56 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, *p*-H of C₆H₅), 7.33 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, m-H of C₆H₅), 2.62-2.58, 1.77-1.67, 1.46-1.39 and 1.25-1.16 (all m, P(C₆H₁₁)₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 294.72 (s, Ru=CH), 153.17 (s, *ipso*-C of C₆H₅), 131.21, 129.49 and 129.27 (all s, C₆H₅), 32.49 (*pseudo*-t, J_{app} = 9.1 Hz, *ipso*-C of P(C₆H₁₁)₃), 30.04 (s, m-C of P(C₆H₁₁)₃), 28.24 (*pseudo*-t, J_{app} = 4.5 Hz, o-C of P(C₆H₁₁)₃), 26.96 (s, *p*-C of P(C₆H₁₁)₃). ³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ 36.61 (s, PCy₃).

- 分析 C₄₃H₇₂Cl₂P₂Ru, 计算: C, 62.76; H, 8.82。测得: C, 62.84; H, 8.71。

25

RuCl₂(=CHPh)(PCy₃)₂ (络合物 10) 的一釜合成

- 一种 RuCl₂(PPh₃)₃ (4.0g, 4.17mmol) 在 CH₂Cl₂ (40ml) 的溶液在 -78℃ 下用一种 -50℃ 的苯基重氮基甲烷 (986mg, 8.35mmol, 2.0 当量) 在戊烷 (10ml) 中的溶液处理。加入重氮基化合物, 可以观察到颜色由橙-棕自然变化成绿-棕色, 同时剧烈冒泡。反应混合物在 -70℃ 至 -60℃ 下搅拌 5-10 分钟后, 用注射器加入三环己基膦 (2.57g, 9.18 mmol, 2.2 当量) 在 CH₂Cl₂ 中的溶液。出现颜色由棕-绿至红色的变化,

溶液允许升至室温，搅拌 30 分钟。将溶液过滤，浓缩成一半的体积并过滤。加入甲醇（100ml），沉淀出紫色微晶固体，络合物 10，将其滤出，用丙酮和甲醇（10ml 部分）洗涤几次，在真空下干燥几小时。收率 3.40g（99 %）。

5

RuCl₂(=CH-p-C₆H₄NMe₂)(PCy₃)₂ (络合物 11) 的合成

用 RuCl₂(=CH-p-C₆H₄NMe₂)(PPh₃)₂（316mg, 0.38mmol）和三环己基膦（235mg, 0.84mmol, 2.2 当量）做原料，步骤和合成络合物 10 的相同，得到了绿色的微晶固体 RuCl₂(=CH-p-C₆H₄NMe₂)(PCy₃)₂。收率 284mg

10 （86 %）。

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 18.77 (s, Ru=CH), 8.25-8.14 (s(vbr.), o-H of C₆H₄NMe₂), 6.55 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, m-H of C₆H₄NMe₂), 2.97 (s, N(CH₃)₂), 2.63-2.61, 1.80-1.67, 1.43-1.41 and 1.21-1.17 (all m, P(C₆H₁₁)₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 286.13 (s(br.), Ru=CH), 151.28 (s, ipso-C of C₆H₄NMe₂), 144.80, 134.85 and 110.50 (all s, C₆H₄NMe₂), 40.30 (s, N(CH₃)₂), 32.54 (pseudo-t, J_{app} = 8.2 Hz, ipso-C of P(C₆H₁₁)₃), 30.10 (s, m-C of P(C₆H₁₁)₃), 28.36 (m, o-C of P(C₆H₁₁)₃), 27.07 (s, p-C of P(C₆H₁₁)₃). ³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ 34.94 (s, PCy₃).

15 分析 C₄₅H₇₇Cl₂NP₂Ru，计算：C, 62.41; H, 8.96; N, 1.62。测得：C, 62.87; H, 9.04; N, 1.50。

RuCl₂(=CH-p-C₆H₄OMe)(PCy₃)₂ (络合物 12) 的合成

20 用 RuCl₂(=CH-p-C₆H₄OMe)(PPh₃)₂（171mg, 0.21mmol）和三环己基膦（130mg, 0.46mmol, 2.2 当量）做原料，步骤和合成络合物 10 的相同，得到了暗紫色的微晶固体 RuCl₂(=CH-p-C₆H₄OMe)(PCy₃)₂。收率 152mg（85 %）。25 ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 19.48 (s, Ru=CH), 8.43 (s(br.), o-H of C₆H₄OMe), 6.82 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, m-H of C₆H₄OMe), 3.82 (s, OCH₃), 2.64-2.59, 1.78-1.68, 1.46-1.39 and 1.26-1.15 (all m, P(C₆H₁₁)₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 290.90 (s(br.), Ru=CH), 148.34 (s, ipso-C of C₆H₄OMe), 134.91, 132.30 and 128.83 (all s, C₆H₄OMe), 55.81 (s, OCH₃), 32.51 (pseudo-t, J_{app} = 9.1 Hz, ipso-C of P(C₆H₁₁)₃), 30.06 (s, m-C of P(C₆H₁₁)₃), 28.28 (pseudo-t, J_{app} = 5.2 Hz, o-C of P(C₆H₁₁)₃), 27.00 (s, p-C of P(C₆H₁₁)₃). ³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ 35.83 (s, PCy₃).分析 C₄₄H₇₄Cl₂OP₂Ru，计算：C, 61.96; H, 8.74。测得：C, 62.36; H, 8.71。30

RuCl₂(=CH-p-C₆H₄Me)(PCy₃)₂ (络合物 13) 的合成

用 RuCl₂(=CH-p-C₆H₄Me)(PPh₃)₂（416mg, 0.52mmol）和三环己基

膦 (321mg, 1.14mmol, 2.2 当量) 做原料, 步骤和合成络合物 10 的相同, 得到了淡 - 紫色的微晶固体 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{PCy}_3)_2$ 。收率 385mg (88%)。

- ¹H NMR(CD_2Cl_2): δ 19.80 (s, Ru=CH), d, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, o-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$, 7.13 (d, $^3J_{\text{HH}}=7.6$ Hz, m-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 2.08 (s, CH_3), 2.62-2.58, 1.77-1.67, 1.43-1.40 and 1.22-1.17 (all m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$).
5 ¹³C NMR (CD_2Cl_2): δ 293.86 (t, $J_{\text{PC}}=8.3$ Hz, Ru=CH), 141.48 (s, ipso-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 131.56 and 129.85 (both s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 32.52 (pseudo-t, $J_{\text{app}}=9.2$ Hz, ipso-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 30.07 (s, m-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 28.26 (pseudo-t, $J_{\text{app}}=4.1$ Hz, o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 27.00 (s, p-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 22.39 (s, CH_3). ³¹P NMR (CD_2Cl_2): δ 36.09 (s, PCy_3).

分析 $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$, 计算: C, 63.14; H, 8.91。测得: C, 63.29; H, 8.99。

10

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 14) 的合成

用 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F})(\text{PPh}_3)_2$ (672mg, 0.84mmol) 和三环己基膦 (515mg, 1.84mmol, 2.2 当量), 步骤与合成络合物 10 的相同, 得到了紫色的微晶固体。收率 583mg (83%)。 ¹H NMR

- (CD_2Cl_2): δ 19.86 (s, Ru=CH), 8.52-8.50 (s(br.), o-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 7.00 (dd, $^3J_{\text{HH}}=^3J_{\text{HF}}=8.8$ Hz, m-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 2.63-2.59, 1.77-1.68, 1.47-1.40 and 1.26-1.17 (all m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$). ¹³C NMR(CD_2Cl_2): δ 291.52 (t, $J_{\text{PC}}=8.6$ Hz, Ru=CH), 162.10 (d, $J_{\text{CF}}=254.3$ Hz, p-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 150.57 (s, ipso-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 134.10 (d, $J_{\text{CF}}=8.9$ Hz, o-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 116.00 (d, $J_{\text{CF}}=21.3$ Hz, m-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 32.49 (pseudo-t, $J_{\text{app}}=9.3$ Hz, ipso-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 30.05 (s, m-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 28.22 (pseudo-t, $J_{\text{app}}=5.2$ Hz, o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 26.94 (s, p-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$). ³¹P NMR(CD_2Cl_2): δ 36.60 (s, PCy_3). ¹⁹F NMR(CD_2Cl_2): δ 45.47 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$).

- 20 分析 $\text{C}_{43}\text{H}_{71}\text{Cl}_2\text{FP}_2\text{Ru}$, 计算: C, 61.41; H, 8.51。测得: C, 61.32; H, 8.59。

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 15) 的合成

- 25 用 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2$ (543mg, 0.66mmol) 和三环己基膦 (408mg, 1.45mmol, 2.2 当量) 做原料, 步骤与合成络合物 10 的相同, 得到了紫色的微晶固体 $\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ 。收率 493mg (87%)。 ¹H

- NMR(CD_2Cl_2): δ 19.98 (s, Ru=CH), 8.43 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.7$ Hz, o-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 7.29 (d, $^3J_{\text{HH}}=8.7$ Hz, m-H of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 2.63-2.58, 1.76-1.68, 1.46-1.41 and 1.25-1.17 (all m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$). ¹³C NMR(CD_2Cl_2): δ 291.52 (t, $J_{\text{PC}}=8.0$ Hz, Ru=CH), 151.81 (s, ipso-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 134.64 (s, p-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 132.56 and 129.51 (both s, o-C and m-C of $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 32.51 (pseudo-t, $J_{\text{app}}=8.9$ Hz, ipso-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 30.06 (s, m-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 28.22 (pseudo-t, $J_{\text{app}}=5.2$ Hz, o-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 26.96 (s, p-C of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$). ³¹P NMR(CD_2Cl_2): δ 36.81 (s, PCy_3).

30

分析 $C_{43}H_{71}Cl_2P_2Ru$, 计算: C, 60.24; H, 8.35。测得: C, 60.22; H, 8.45。

$RuCl_2(=CH-p-C_6H_4NO_2)(PCy_3)_2$ (络合物 16) 的合成

- 5 用 $RuCl_2(=CH-p-C_6H_4NO_2)(PPh_3)_2$ (609mg, 0.73mmol) 和三环己基磷 (452mg, 1.61mmol, 2.2 当量) 为原料, 步骤和实例 11 中的相同, 得到了红-紫色的微晶固体 $RuCl_2(=CH-p-C_6H_4NO_2)(PCy_3)_2$ 。收率 527mg (83%)。 1H NMR(CD_2Cl_2):

10 δ 20.71 (s, $Ru=CH$), 8.64 (d, $^3J_{HH}=8.4$ Hz, $o-H$ of $C_6H_4NO_2$), 8.13 (d, $^3J_{HH}=8.4$ Hz, $m-H$ of $C_6H_4NO_2$), 2.63-2.58, 1.73-1.68, 1.47-1.40 and 1.26-1.17 (all m, $P(C_6H_{11})_3$). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) δ 289.07 (t, $J_{PC}=7.6$ Hz, $Ru=CH$), 155.93 (s, $ipso-C$ of $C_6H_4NO_2$), 145.34 (s, $p-C$ of $C_6H_4NO_2$), 131.22 and 125.06 (both s, $o-C$ and $m-C$ of $C_6H_4NO_2$), 32.57 (*pseudo-t*, $J_{app}=9.2$ Hz, $ipso-C$ of $P(C_6H_{11})_3$), 30.05 (s, $m-C$ of $P(C_6H_{11})_3$), 28.16 (*pseudo-t*, $J_{app}=4.1$ Hz, $o-C$ of $P(C_6H_{11})_3$). ^{31}P NMR(CD_2Cl_2): δ 38.11 (s, PCy_3).

- 15 分析 $C_{43}H_{71}Cl_2NO_2P_2Ru$, 计算: C, 59.50; H, 8.25; N, 1.61。测得: C, 59.18; H, 8.25; N, 1.49。

$RuCl_2(=CHPh)(PCp_3)_2$ (络合物 17) 的一釜合成

- 20 用 $RuCl_2(PPh_3)_3$ (4.00g, 4.17mmol), 苯基重氮基甲烷 (986mg, 8.35mmol, 2.0 当量) 和三环戊基膦 (2.19g, 9.18mmol, 2.2 当量) 做原料, 和合成络合物 10 相同的步骤, 得到了紫色的微晶固体络合物 17。由于络合物溶解性较好, 只用甲醇洗涤。收率 2.83g (92%)。

25 1H NMR (CD_2Cl_2): δ 20.20 (s, $Ru=CH$), 8.47 (d, $^3J_{HH}=7.5$ Hz, $o-H$ of C_6H_5), 7.63 (t, $^3J_{HH}=7.5$ Hz, $p-H$ of C_6H_5), 7.36 (t, $^3J_{HH}=7.5$ Hz, $m-H$ of C_6H_5), 2.68-2.62, 1.81-1.77, 1.62-1.52 and 1.49-1.44 (all m, $P(C_5H_9)_3$). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 300.52 (t, $J_{PC}=7.6$ Hz, $Ru=CH$), 153.38 (s, $ipso-C$ of C_6H_5), 130.99, 129.80 and 129.53 (all s, C_6H_5), 35.54 (*pseudo-t*, $J_{app}=11.2$ Hz, $ipso-C$ of $P(C_5H_9)_3$), 29.99 and 26.39 (both s, $P(C_5H_9)_3$). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 29.96 (s, PCp_3).

分析 $C_{37}H_{60}Cl_2P_2Ru$, 计算: C, 60.15; H, 8.19。测得: C, 60.39; H, 8.21。

$RuCl_2(=CHPh)(P^iPr_3)_2$ (络合物 18) 的一釜合成

- 30 用 $RuCl_2(PPh_3)_3$ (4.00g, 4.17mmol), 苯基重氮基甲烷 (986mg, 8.35mmol, 2.0 当量) 和三异丙基膦 (1.79ml, 9.18mmol, 2.2 当量) 为原料,

与合成络合物 17 相同的步骤, 得到了紫色的微晶固体络合物 18。收率 2.26g (93%)。¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 20.10 (s,

5 Ru=CH), 8.52 (d, ³J_{HH}=7.6 Hz, *o*-H of C₆H₅), 7.36 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, *p*-H of C₆H₅), 7.17 (t, ³J_{HH}=7.6 Hz, *m*-H of C₆H₅), 2.88-2.85, (m, PCHCH₃); 1.19 (dvt, *N* = 13.6 Hz, PCHCH₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 296.84 (s(br.), Ru=CH), 152.81 (s, *ipso*-C of C₆H₅), 131.37, 129.54 and 129.20 (all s, C₆H₅), 22.99 (vt, *N*=²J_{PC} + ⁴J_{PC} = 18.9 Hz, PCHCH₃), 19.71 (s, PCHCH₃). ³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ 45.63 (s, P*i*Pr₃).

分析 C₂₅H₄₈Cl₂P₂Ru, 计算: C, 51.54; H, 8.31。测得: C, 51.69; H, 8.19。

10 RuCl₂(=CH₂)(PCy₃)₂ (络合物 19) 的合成

一种 RuCl₂(=CHPh)(PCy₃)₂ (821mg, 1.00mmol) 在 CH₂Cl₂ (15ml) 的溶液在室温和乙烯气压下搅拌 15 分钟。在真空下除去溶剂, 残余物重复地用丙酮或戊烷 (5ml) 洗涤, 在真空下干燥数小时。得到了白色的微晶固体。收率 745mg (定量地)。¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 18.94 (s,

15 Ru=CH₂), 2.50-2.44, 1.81-1.70, 1.49-1.43 and 1.25-1.23 (all m, P(C₆H₁₁)₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 294.71 (t, J_{PC} = 7.6 Hz, J_{CH} = 164.0 Hz (gated decoupled), Ru=CH), 31.05 (*pseudo*-t, J_{app} = 9.6 Hz, *ipso*-C of P(C₆H₁₁)₃), 29.58 (s, *m*-C of P(C₆H₁₁)₃), 28.20 (*pseudo*-t, J_{app} = 5.3 Hz, *o*-C of P(C₆H₁₁)₃), 26.94 (s, *p*-C of P(C₆H₁₁)₃). ³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ 43.74 (s, PCy₃).

分析 C₃₇H₆₈Cl₂P₂Ru, 计算: C, 59.50; H, 9.18。测得: C, 59.42; H, 9.29。

20 RuCl₂(=CHMe)(PCy₃)₂ (络合物 20) 的合成

与合成络合物 19 的步骤相同, 用 RuCl₂(=CHPh)(PCy₃)₂ (763mg, 0.93mmol) 和丙烯 (或 2-丁烯) 为原料, 得到了红-紫色的微晶固体

25 RuCl₂(=CHMe)(PCy₃)₂。收率 691mg (98%)。

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 19.26 (q,

³J_{HH}=5.1 Hz, Ru=CH), 2.57 (d, ³J_{HH}=5.1 Hz, CH₃), 2.59-2.53, 1.87-1.79, 1.57-1.50 and 1.28-1.23 (all m, P(C₆H₁₁)₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 316.32 (t, J_{PC}=7.6 Hz, Ru=CH), 49.15 (s, CH₃), 32.37 (*pseudo*-t, J_{app}=9.4 Hz, *ipso*-C of P(C₆H₁₁)₃), 29.87 (s, *m*-C of P(C₆H₁₁)₃), 28.22 (*pseudo*-t, J_{app}=5.0 Hz, *o*-C of P(C₆H₁₁)₃), 26.94 (s, *p*-C of P(C₆H₁₁)₃). ³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ 35.54 (s, PCy₃).

30 分析 C₃₈H₇₀Cl₂P₂Ru, 计算: C, 59.58; H, 9.27。测得: C, 59.91; H, 9.33。

RuCl₂(=CH₂Et)(PCy₃)₂ (络合物 21) 的合成

与合成络合物 19 的步骤相同, 用 RuCl₂(=CHPh)(PCy₃)₂ 和 10 倍过量的 1 - 丁烯 (或顺 - 3 - 己烯) 为原料, 得到了红 - 紫色的微晶固体 RuCl₂(=CH₂Et)(PCy₃)₂。收率 616mg (97 %)。¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 19.12 (t,

- 5 ³J_{HH}=5.0 Hz, Ru=CH), 2.79 (dq, ³J_{HH}=5.0, ³J_{HH'}=7.1 Hz, CH₂CH₃), 2.55-2.49, 1.84-1.81, 1.54-1.47 and 1.26-1.23 (all m, P(C₆H₁₁)₃), 1.35 (t, ³J_{HH'}=7.1 Hz, CH₂CH₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 322.59 (t, J_{PC}=9.3 Hz, Ru=CH), 53.48 (s, CH₂CH₃), 32.20 (*pseudo*-t, J_{app}=8.9 Hz, *ipso*-C of P(C₆H₁₁)₃), 29.85 (s, *m*-C of P(C₆H₁₁)₃), 29.57 (s, CH₂CH₃), 28.22 (*pseudo*-t, J_{app}=4.6 Hz, *o*-C of P(C₆H₁₁)₃), 26.88 (s, *p*-C of P(C₆H₁₁)₃). ³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ 36.39 (s, PCy₃).

- 分析 C₃₀H₇₂Cl₂P₂Ru, 计算: C, 60.45; H, 9.37。测得: C, 60.56; H, 9.30。

RuCl₂(=CH-*n*-Bu)(PCy₃)₂ (络合物 22) 的合成

用 RuCl₂(=CHPh)(PCy₃)₂ (354mg, 0.43mmol) 和 1 - 己烯 (538μl, 4.30mmol, 10 当量) 为原料, 与合成络合物 19 的步骤相同, 得到了红 - 紫色的微晶固体 RuCl₂(=CH-*n*-Bu)(PCy₃)₂。收率 328mg (95 %)。

- 15 ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 19.24 (t, ³J_{HH}=5.1 Hz, Ru=CH), 2.74 (dt, ³J_{HH}=5.1, ³J_{HH'}=5.2 Hz, CHCH₂), 2.56-2.47, 1.82-1.78, 1.70-1.68, 1.54-1.43, 1.26-1.22 and 0.95-0.86 (all m, CH₂CH₂CH₃ and P(C₆H₁₁)₃). ¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ 321.13 (t, J_{PC}=7.6 Hz, Ru=CH), 58.85 (s, CHCH₂), 32.25 (*pseudo*-t, J_{app}=9.4 Hz, *ipso*-C of P(C₆H₁₁)₃), 29.90 (s, *m*-C of P(C₆H₁₁)₃), 28.23 (*pseudo*-t, J_{app}=5.3 Hz, *o*-C of P(C₆H₁₁)₃), 26.91 (s, *p*-C of P(C₆H₁₁)₃), 30.53, 22.94 and 14.06 (all s, CH₂CH₂CH₃). ³¹P NMR (CD₂Cl₂): δ 36.05 (s, PCy₃).

20 分析 C₄₁H₇₆Cl₂P₂Ru, 计算: C, 61.32; H, 9.54。测得: C, 61.51; H, 9.71。

RuCl₂(=CHCH=CH₂)(PCy₃)₂ (络合物 23) 的合成

25 把 1, 3 - 丁二烯慢速地通入络合物 10 (703mg, 0.85mmol) 在 CH₂Cl₂ (15ml) 的溶液中, 温度为 - 20 °C, 时间为 20 秒钟。溶液在 10 分钟内升至室温, 观察到颜色由紫色至橙 - 棕色的变化。溶剂在真空下除去, 残余物重复地用丙酮或戊烷 (5ml) 洗涤, 在真空下干燥数小时。得到了红 - 紫色微晶固体。收率 627mg (95 %)。¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 19.06 (d,

- 30 ³J_{HH}=10.5 Hz, Ru=CH), 8.11 (ddd, ³J_{HH} 10.5, ³J_{HH_{cis}}=9.3, ³J_{HH_{trans}}=16.8 Hz, CH=CH₂), 6.25 (d, ³J_{HH_{cis}}=9.3, H^{cis} of CH=CH₂), 6.01 (d, ³J_{HH_{trans}}=9.3, H^{trans} of CH=CH₂), 2.59-2.53, 1.83-1.78,

1.52-1.47 and 1.25-1.21 (all m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 296.00 (t, $J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 153.61 (s, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 115.93 (s, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 32.32 (*pseudo-t*, $J_{\text{app}} = 8.9$ Hz, *ipso-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 29.82 (s, *m-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 28.15 (*pseudo-t*, $J_{\text{app}} = 5.1$ Hz, *o-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 26.91 (s, *p-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 36.17 (s, PCy_3).

分析 $\text{C}_{39}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$, 计算: C, 60.61; H, 9.13。测得: C, 60.79; H, 9.30。

$\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 24) 的合成

用络合物 10 (413mg, 0.50mmol) 和 1,2-丙二烯为原料, 与合成络合物 23 的步骤相同, 得到了褐色的微晶固体 $\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2$ 。

10 收率 373mg (98%)。 ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 3.63 (s, $\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}_2$), 2.71-2.64, 2.05-2.01, 1.81-1.53 and 1.32-1.23 (all m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 327.41 (t, $J_{\text{PC}} = 17.2$ Hz, $\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}_2$), 99.34 (s, $\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}_2$), 33.30 (*pseudo-t*, $J_{\text{app}} = 8.9$ Hz, *ipso-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 30.41 (s, *m-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 28.32 (*pseudo-t*, $J_{\text{app}} = 5.0$ Hz, *o-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 27.02 (s, *p-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 35.36 (s, PCy_3).

15 分析 $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Ru}$, 计算: C, 60.14; H, 9.03。测得: C, 60.29; H, 8.91。

$\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_2\text{OAc})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 25) 的合成

20 一种络合物 10 (423mg, 0.51mmol) 在 CH_2Cl_2 (10ml) 的溶液在 -20℃ 下用乙酸丙烯酯 (555 μl , 5.10mmol, 10 当量) 处理。溶液在 10 分钟内升至室温, 观察到颜色由紫至橙-棕色的变化溶剂在真空下除去, 残余物重复地用冰冷的甲醇 (5ml 部分) 洗涤, 在真空下干燥数小时。得到紫色的微晶固体 $\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_2\text{OAc})(\text{PCy}_3)_2$ 。收率 342mg (83%)。 ^1H

25 NMR (CD_2Cl_2): δ 18.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, $\text{Ru}=\text{CH}$), 4.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, CH_2OAc), 2.09 (s, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 2.53-2.47, 1.81-1.70, 1.59-1.53 and 1.26-1.22, (all m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): δ 305.76 (t, $J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, $\text{Ru}=\text{C}$), 170.41 (s, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 83.19 (s, CH_2OAc), 32.59 (*pseudo-t*, $J_{\text{app}} = 8.6$ Hz, *ipso-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 29.94 (s, *m-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 28.23 (m, *o-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 26.91 (s, *p-C* of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), 20.91 (s, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). ^{31}P NMR (CD_2Cl_2): δ 36.66 (s, PCy_3).

30 分析 $\text{C}_{39}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$, 计算: C, 58.05; H, 8.99。测得: C, 58.13; H, 9.07。

RuCl₂(=CHCH₂Cl)(PCy₃)₂ (络合物 26) 的合成

用络合物 10 (583mg, 0.71mmol) 和烯丙基氯 (577μl, 7.08mmol, 10 当量) 为原料, 与合成络合物 25 的步骤相同, 得到了紫色的微晶固体 RuCl₂(=CH-CH₂Cl)(PCy₃)₂。收率 552mg (80%)。

5 ¹H NMR(CD₂Cl₂): δ 18.74 (t,

³J_{HH}=4.5 Hz, Ru=CH), 4.43(d, ³J_{HH}=4.8 Hz, CH₂Cl), 2.55-2.50, 1.81-1.70, 1.59-1.52 and 1.27-1.23 (all m, P(C₆H₁₁)₃). ¹³C NMR(CD₂Cl₂): δ 303.00 (t, J_{PC}=7.8 Hz, Ru=C), 63.23 (s, CH₂Cl), 32.05(pseudo-t, J_{app}=8.8 Hz, ipso-C of P(C₆H₁₁)₃), 29.50(s, m-C of P(C₆H₁₁)₃), 27.81(pseudo-t, J_{app}=5.2 Hz, o-C of P(C₆H₁₁)₃), 26.56(s, p-C of P(C₆H₁₁)₃). ³¹P NMR(CD₂Cl₂): δ 37.36 (s, PCy₃).

分析 C₃₈H₆₉Cl₃P₂Ru, 计算: C, 57.39; H, 8.74。测得: C, 57.55; H, 8.81。

RuCl₂(=CH(CH₂)₃OH)(PCy₃)₂ (络合物 27) 的合成

用络合物 10 (617mg, 0.82mmol) 和 4-戊烯-1-醇 (823ml, 8.2mmol, 10 当量) 为原料, 与合成络合物 25 的步骤相同, 得到了紫色的微晶固体 RuCl₂(=CH(CH₂)₃OH)(PCy₃)₂。收率 459mg (76%)。

15 ¹H NMR(CD₂Cl₂): δ 19.20 (t, ³J_{HH}=4.6 Hz, Ru=CH, 5.46(s(br.), OH), 2.82-2.78, 2.06-2.01 and 1.62-1.58 (all m, CH₂CH₂CH₂OH), 2.55-2.51, 1.84-1.81, 1.55-1.52 and 1.26-1.23 (all m, P(C₆H₁₁)₃). ¹³C NMR(CD₂Cl₂): δ 305.66 (s, J_{PC}=7.3 Hz, Ru=C), 62.66 (s, CH₂OH), 33.01 and 30.08 (both s, CH₂CH₂) 32.32(pseudo-t, J_{app}=8.5 Hz, ipso-C of P(C₆H₁₁)₃), 29.94 (s, m-C of P(C₆H₁₁)₃), 28.28 (pseudo-t, J_{app}=5.3 Hz, o-C of P(C₆H₁₁)₃), 26.91 (s, p-C of P(C₆H₁₁)₃). ³¹P NMR(CD₂Cl₂): δ 37.06 (s, PCy₃).

20 分析 C₄₀H₇₄Cl₂P₂ORu, 计算: C, 59.69; H, 9.27。测得: C, 59.51; H, 9.09。

用络合物 3 - 9 做催化剂进行降冰片烯的 ROMP

25 降冰片烯 (59mg, 0.63mmol) 溶于 CH₂Cl₂ (0.7ml) 中, 在室温下, 用络合物 3 - 9 (6.25μmol) 在 CH₂Cl₂ (0.3ml) 中的溶液处理。反应混合物在 3 - 5 分钟内变成粘稠状, 颜色由棕-绿转成橙色。溶液在室温下搅拌 1 小时, 然后暴露在空气中, 用含微量 2,6-二-叔-丁基-4-甲基苯酚和乙基乙烯基醚的 CH₂Cl₂ (2ml) 处理。得到的绿色溶液搅拌 20 分钟, 用硅胶短柱过滤, 在剧烈搅拌的甲醇中沉淀出来。得到白色, 粘的聚合物并分离了出来, 用甲醇洗涤数次, 在真空下干燥。收率 95 -

99 % , $\approx$ 90 % 反式, $M_n = 31.5 - 42.3 \text{ kg/mol}$, PDI (甲苯): 1.04 - 1.10 .

在用络合物 3 - 9 进行降冰片烯 ROMP 中测定引发和增长速率

5 将络合物 3 - 9 为基础的催化剂 $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 称至 NMR 管中, 溶解在苯 - d_6 (0.3ml) 中。加入二茂铁在苯 - d_6 (20 μ l) 的溶液做为内标物。混合物用降冰片烯 (23.5mg, 0.25mmol, 20 当量) 在苯 - d_6 (250 μ l) 中的溶液处理。立即开始 ^1H NMR 的常规测定, 40 分钟内取 60 谱, 然后 5 小时内取 200 谱。积分引发和增长产物的 H_α 共振可测得引发速度常数 (k_i)。监测单体对内标物浓度的降低可以测定增长速度常数。结果列于以上的表 III 中。

络合物 10 与 3 - 甲基 - 1 - 丁烯和 3, 3 - 二甲基 - 1 - 丁烯的反应

15 在各个 NMR - 管中, 络合物 10 (5.0mg, 6.1 μ mol) 在二氯甲烷 - d_2 (0.5ml) 中的溶液分别用 10 当量的 3 - 甲基 - 1 - 丁烯, 3, 3 - 二甲基 - 1 - 丁烯 (61.0 μ mol) 处理。对后一种反应物, 在 12 小时内未观察到发生了反应。颜色逐渐的 (5 分钟内) 由红 - 紫转化成橙色表明络合物 10 与 3 - 甲基 - 1 - 丁烯进行了反应。在 δ 18.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, Ru = CHiPr), 2.27 (m, CHCH₃) 和 1.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$ CHCH₃) 的 ^1H NMR 共振可能是由于生成 $\text{RuCl}_2(=\text{CH-i-Pr})(\text{PCy}_3)_2$ 的缘故。但是, 这类迅号的强度并不随反应进行而增加, 10 分钟后, 络合物 19 的相应共振成为主要的。

用络合物 10 - 16 做为催化剂进行环辛烯和 1, 5 - 环辛二烯的 ROMP

25 络合物 10 - 16 (6.0 μ mol) 各自地溶解在 CH_2Cl_2 (0.5ml) 中, 在室温下用纯的环辛烯或 1, 5 - 环辛二烯 (3.0mmol, 500 当量) 处理。伴随由紫至橙的颜色变化, 反应混合物在 3 - 5 分钟内变稠了。溶液在室温下搅拌 2.5 小时, 曝露在空气中, 用含微量 2, 6 - 二 - 叔 - 丁基 - 4 - 甲基苯酚和乙基乙烯基醚的 CH_2Cl_2 (5ml) 处理。20 分钟后, 粘稠的溶液经过短硅胶柱过滤, 在剧烈搅拌的甲醇中沉淀出来。分离出得到的聚合物, 用甲醇洗涤数次, 在真空下干燥。环辛烯反应物 (白色粘稠聚合物): 收率 95 - 100 % , $M_n = 111 - 211 \text{ kg/mol}$, PDI (甲苯) :

1.51 - 1.63 ; 聚丁二烯: (白色胶状聚合物): 收率 96 - 99 % , 56 - 68 % 顺式, M_n 57.9 - 63.2 kg/mol , PDI (甲苯): 1.56 - 1.67 .

用络合物 10 - 16 做催化剂, 测定 1 - 己烯无环置换的引发速度常数

- 5 将络合物 10 - 16 为基础的催化剂 6.05 μmol 加入 NMR 管中并溶于二氯甲烷 - d_2 (550 μl) 中。在 0 $^{\circ}\text{C}$ 下, 加入 1 - 己烯 (22.7 μl , 0.18mmol, 30 当量), 开始 NMR 的常规测定 (0 $^{\circ}\text{C}$), 在 40 分钟内取 60 谱。积分络合物 10 - 16 和 22 的 H_{α} 共振测定引发速度常数。结果在表 IV (前面) 中给出。

10

$\text{RuCl}_2(=\text{CH}-p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2$ (络合物 15) 的 X - 射线衍射研究

- 把己烷在 24 小时内慢扩散至络合物 15 在二氯甲烷 (0.5ml) 的浓溶液中, 制得了络合物 15 的褐红色棱柱体单晶。选择的晶体大小为 0.2mm $\times$ 0.3mm $\times$ 0.5mm, 装在玻璃纤维上并送至装有改进的 LT - 1 低温系
15 统的 Siemens P4 衍射仪上。用标准技术进行劳厄对称性晶类、晶胞参数和晶体取向矩阵的确定。用 $\text{MoK}\alpha$ 辐射以 $2\theta - \theta$ 扫描的技术收集低温 (158K) 强度数据。

- 所有 7782 个数据都对吸收, 洛伦兹和极化因子进行了校正, 并且处于近似绝对的标度。对于任何强度 $I(\text{净}) < 0$ 的反射都规定 $|F_o|$ (结构
20 因子观察) = 0。除 Friedal 状态以外, 既没有系统消光也没有任何的衍射对称。模型的改进证明中心对称三斜晶的空间群 $P1$ 是正确的选择。

- 所有的晶体计算或是用 UCLA 晶体计算组合程序或 SHELXTLPLUS 程序。在分析中全部采用了中性原子的分析散射因子, 包括反常色散的实数部分 ($\Delta f'$) 和虚数部分 ($i\Delta f''$) 都用了。在最小二乘方分析中最小
25 化的量当 w^{-1} (权重因子 $^{-1}$) = $\sigma^2 (|F_o|) + 0.0002 (|F_o|)^2$ 时, 是 $\sum x (|F_o| - |F_c|)^2$ 。结构用直接法 (SHELXTL) 求解, 并用全 - 矩阵最小二乘法技术加以改善。氢原子的定位由差示 - 傅利叶图所确定, 并包括各向同性温度参数。根据其 $|F_o| > 3.0 \sigma (|F_o|)$ 的 6411 个数据修正了 726 个变量, 模型的改进得到收敛的结果 $R_F = 3.5 \%$, $R_{wF} = 3.6 \%$ 和 GOF
30 = 1.42。最终的差示 - 傅利叶图得到 ρ_{max} (最大电子密度) = 0.52e $\text{\AA}^{-3}$ 。

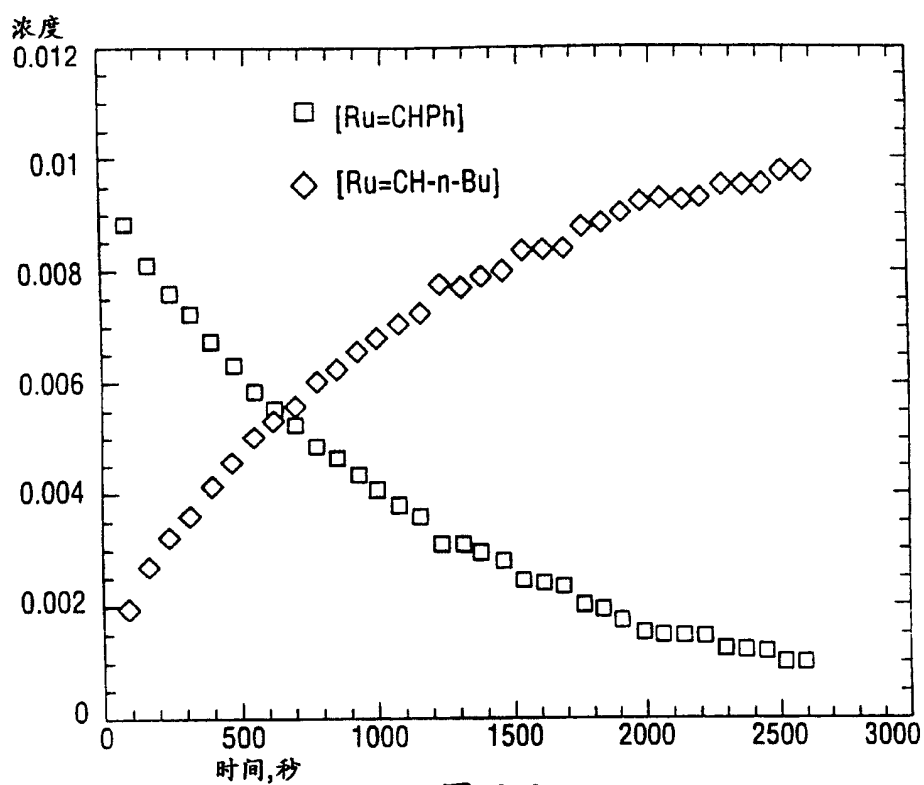


图 1 A

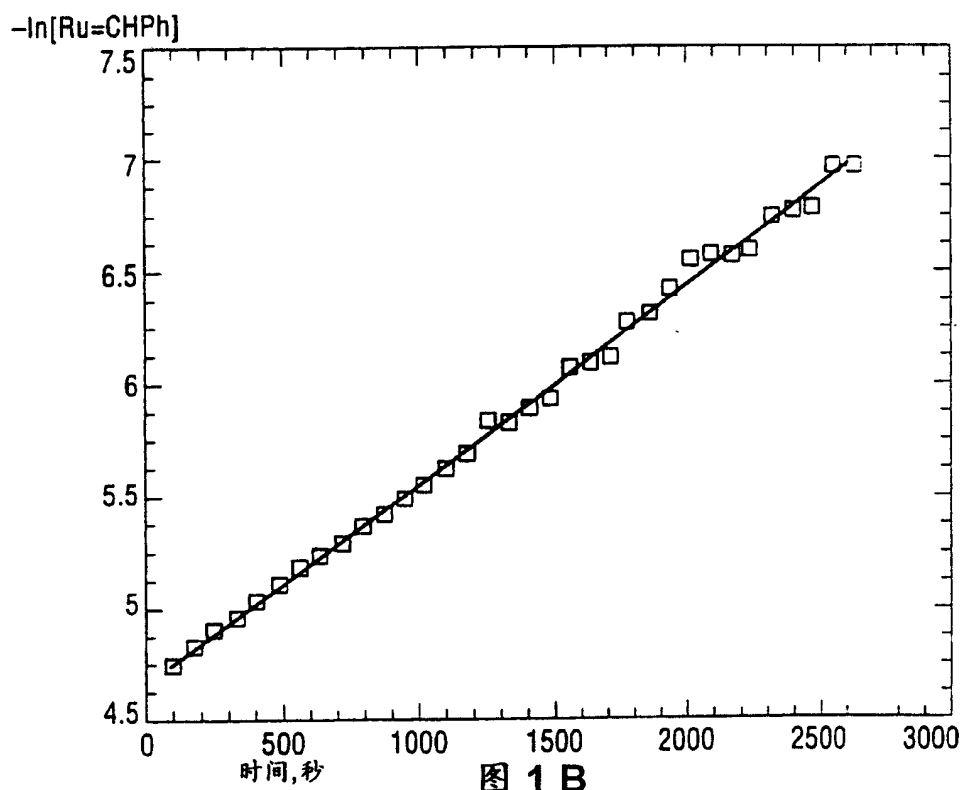


图 1 B

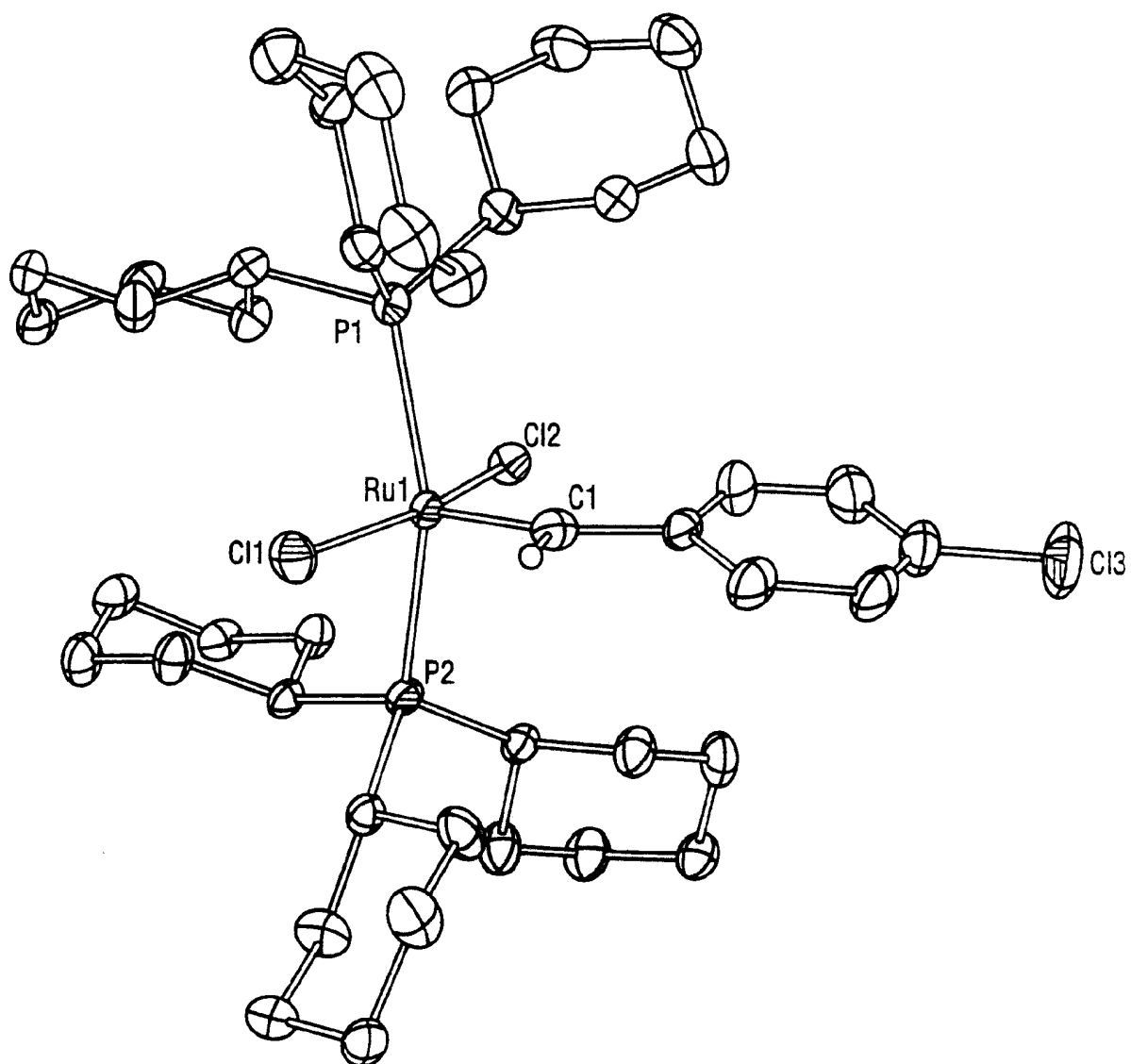


图 2