



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0040634
(43) 공개일자 2025년03월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 207/20 (2006.01) C07C 253/30 (2006.01)
C07C 6/02 (2006.01) C07C 67/333 (2006.01)
C07F 15/00 (2024.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 207/20 (2013.01)
C07C 253/30 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7001837
- (22) 출원일자(국제) 2023년06월23일
심사청구일자 2025년02월21일
- (85) 번역문제출일자 2025년01월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2023/056530
- (87) 국제공개번호 WO 2023/248205
국제공개일자 2023년12월28일
- (30) 우선권주장
PL441535 2022년06월23일 폴란드(PL)

- (71) 출원인
유니웨시테트 바르샤바
폴란드, 바르샤바 피엘-00-927, 크라코위스키 프
레즈드미씨에 26/28
- (72) 발명자
그렐라 카를
폴란드, 01-471 바르샤바, 유엘. 쟈. 타테우사 펠
친스키에고 22비/45
카예타노비치 안나
폴란드, 04-030 바르샤바, 유엘. 키노와 25/285
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인한얼

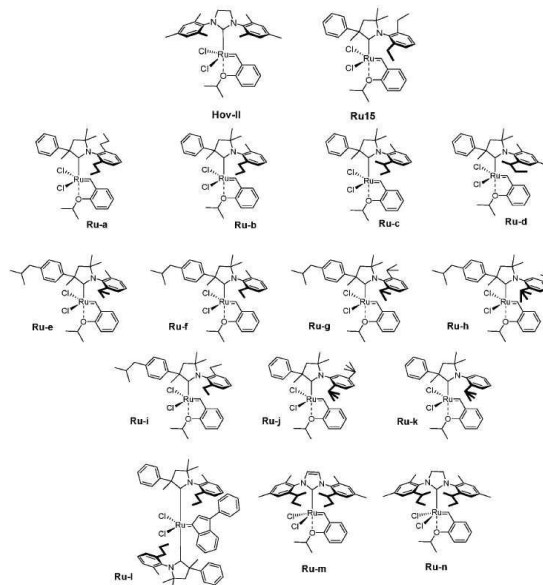
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 신규한 루테늄 복합체, 이의 합성 방법, 이러한 방법에서 사용되는 중간체 화합물, 이의 합성 방법 및 올레핀 복분해 반응에서의 신규한 루테늄 복합체의 용도

(57) 요약

본 발명의 주제는 화학식 Ru-1을 갖는 신규한 루테늄 복합체이며, 여기서 모든 변수는 본 개시내용에 정의된 의미를 갖는다. 본 발명의 주제는 또한 루테늄 복합체의 합성 방법, 루테늄 복합체 CAAC-1의 합성 반응에서 사용되는 리간드의 전구체인 중간체, 및 올레핀 복분해 반응에서 (전)촉매로서의 이들 루테늄 복합체의 용도이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 6/02 (2013.01)

C07C 67/333 (2013.01)

C07F 15/0046 (2013.01)

C07C 2531/22 (2013.01)

(72) 발명자

시트니츠크 아드리안

폴란드, 05-300 민스크 마조비에츠키, 유엘. 타데
우시 코시치우슈코 24/21

밀렙스키 마리우스

폴란드, 05-800 프루슈코프, 유엘. 리포와 51/115

푸로히트 비살

인도, 구자라트, 다보이 391105, 디스트릭트: 반도
다라, 난데리야, 파텔 팔리유

스트루직 필립

폴란드, 02-116 바르샤바, 유엘. 송초카 7/36

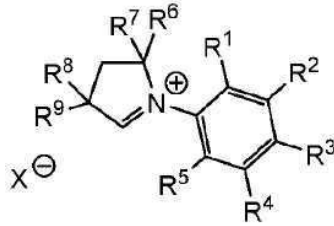
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 CAAC-1을 갖는 사이클릭 알킬아민 카르벤(CAAC)의 전구체:

화학식 CAAC-1



여기서

X는 할로젠 음이온, BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 를 포함한 그룹으로부터 선택된 음이온을 나타내고;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 독립적으로 수소 원자, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬 그룹, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 사이클로알킬 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 아릴 그룹 또는 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 헤테로아릴 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{25}$ 아르알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소 원자, 할로젠 원자, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬 그룹, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 퍼플루오로알킬 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 아릴 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 퍼플루오로아릴 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 헤테로아릴 그룹, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{24}$ 아릴옥시 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 헤테로아릴옥시 그룹, 설퍼이드 그룹 ($-\text{SR}'$), 아민 그룹 ($-\text{NR}'_2$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R' 그룹은 독립적으로 수소 원자, $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{24}$ 아르알킬을 나타내고, 대안적으로 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 결합하여 $\text{C}_5\text{-C}_{25}$ 환을 형성하고,

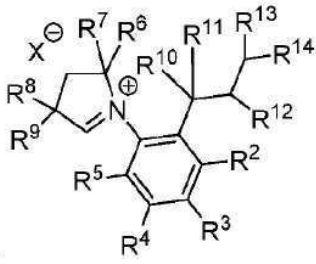
여기서 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 하나의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 두 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 세 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 가장 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 네 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고,

각각의 치환기 R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 그룹 또는 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 아릴 그룹을 나타내고, 이들은 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬 그룹, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 퍼플루오로알킬 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 아릴 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 퍼플루오로아릴 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 헤테로아릴 그룹, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{24}$ 아릴옥시 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 헤테로아릴옥시 그룹 또는 할로젠 원자, 설퍼이드 그룹 ($-\text{SR}'$), 아민 그룹 ($-\text{NR}'_2$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R' 그룹은 독립적으로 수소 원자, $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{24}$ 아르알킬을 나타내고, 대안적으로, R^6 및 R^7 및/또는 R^8 및 R^9 는 결합하여 $\text{C}_5\text{-C}_{25}$ 환 그룹을 형성한다.

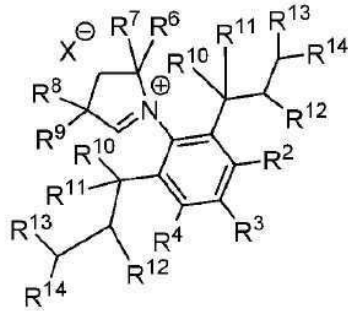
청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 CAAC-2 또는 CAAC-3 또는 CAAC-4를 갖는 전구체:

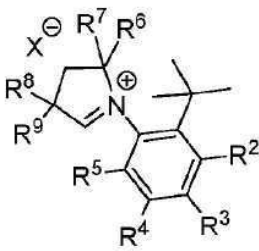
화학식 CAAC-2



화학식 CAAC-3



화학식 CAAC-4



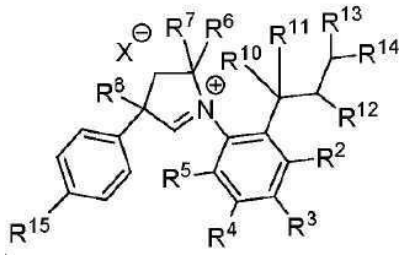
여기서 치환기 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 상기 정의된 의미를 갖고,

R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 치환기는 독립적으로 수소 원자, C_1 - C_{12} 알킬 그룹, C_3 - C_{12} 사이클로알킬 그룹, C_5 - C_{20} 아릴 그룹 또는 C_5 - C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_5 - C_{25} 아르알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소 원자, 할로젠 원자, C_1 - C_{12} 알킬 그룹, C_1 - C_{12} 퍼플루오로알킬 그룹, C_5 - C_{20} 아릴 그룹, C_5 - C_{20} 퍼플루오로아릴 그룹, C_5 - C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_1 - C_{12} 알콕시 그룹, C_5 - C_{24} 아릴옥시 그룹, C_5 - C_{20} 헤테로아릴옥시 그룹, 설퍼이드 그룹 ($-SR''$), 아민 그룹 ($-NR''_2$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_1 - C_5 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, C_7 - C_{24} 아르알킬을 나타내고, 대안적으로 R^1 , R^2 , R^3 , R^{13} 및 R^5 는 결합하여 C_5 - C_{25} 환을 형성한다.

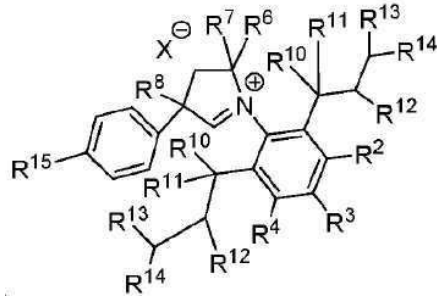
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 화학식 CAAC-5 또는 CAAC-6 또는 CAAC-7을 갖는 전구체:

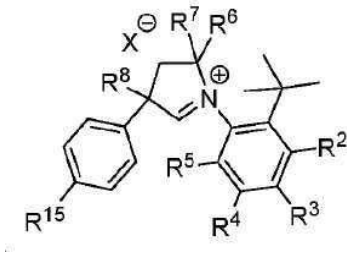
화학식 CAAC-5



화학식 CAAC-6



화학식 CAAC-7



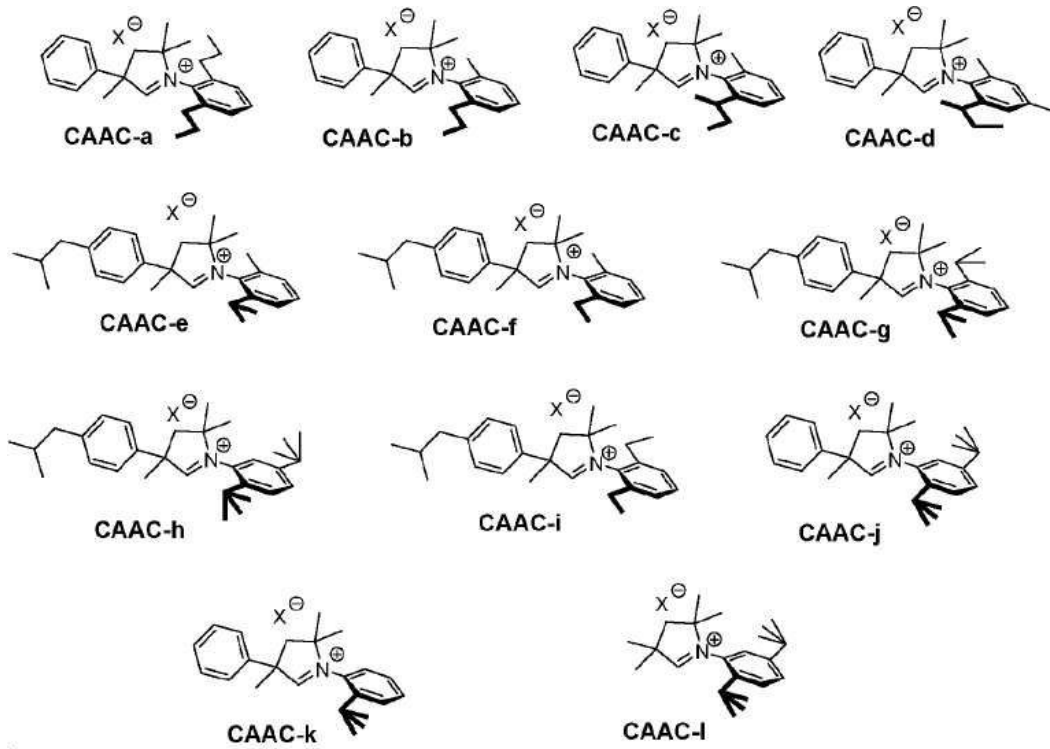
여기서 X는 할로젠 음이온, BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 를 포함하는 그룹으로부터 선택된 음이온을 나타내고;

치환기 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는 상기 정의된 의미를 갖고,

R^{15} 는 독립적으로 수소 원자, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬 그룹, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 사이클로알킬 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 아릴 또는 $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 헤테로아릴 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{25}$ 아르알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소 원자, 할로젠 원자, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬 그룹, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 퍼플루오로알킬 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 아릴 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 퍼플루오로아릴 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 헤테로아릴 그룹, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{24}$ 아릴옥시 그룹, $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ 헤테로아릴옥시 그룹, 알콕시 그룹 ($-\text{OR}''$), 설파이드 그룹 ($-\text{SR}''$), 아민 그룹 ($-\text{NR}''_2$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, $\text{C}_1\text{-C}_5$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{24}$ 아르알킬을 나타낸다.

청구항 4

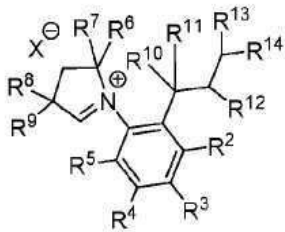
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 CAAC-a, CAAC-b, CAAC-c, CAAC-d, CAAC-e, CAAC-f, CAAC-g, CAAC-h, CAAC-i, CAAC-j, CAAC-k 또는 CAAC-l을 갖는 전구체:



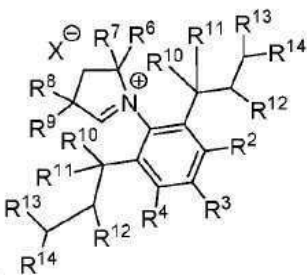
청구항 5

제2항에 정의된 화학식 CAAC-2 또는 CAAC-3을 갖는 알킬아미노 카르벤의 사이클릭 전구체(CAAC)의 합성 방법으로서,

화학식 CAAC-2



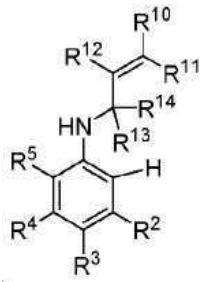
화학식 CAAC-3



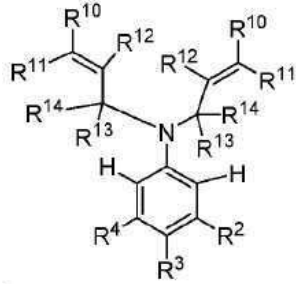
여기서

제1 단계 동안, 화학식 2a 또는 3a를 갖는 화합물을 루이스 산의 존재 하에서 아자-클라이젠(aza-Claisen) 타입의 열적 재배열 반응에 적용하여 화학식 2b 또는 3b를 갖는 화합물을 수득하고:

화학식 2a

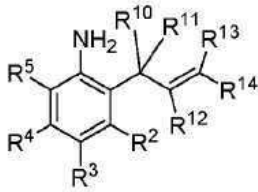


화학식 3a

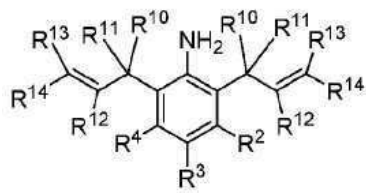


여기서 치환기 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는 상기 정의된 의미를 갖고,

화학식 2b



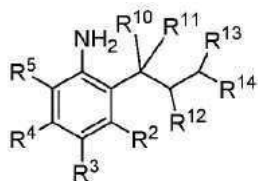
화학식 3b



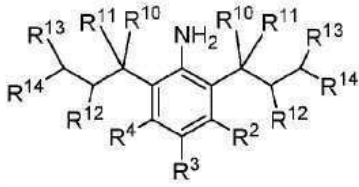
여기서 치환기 R^2 , R^3 , R^4 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는 상기 정의된 의미를 갖고,

후속적으로 제2 반응 단계에서 가스상 수소의 존재 하에 활성탄에 증착된 전이 금속 촉매를 사용한 이중 결합의 환원을 거쳐 화학식 2c 또는 3c를 갖는 화합물을 형성하고:

화학식 2c



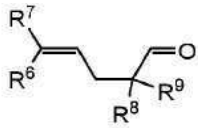
화학식 3c



여기서 치환기 R², R³, R⁴, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 상기 정의된 의미를 갖고,

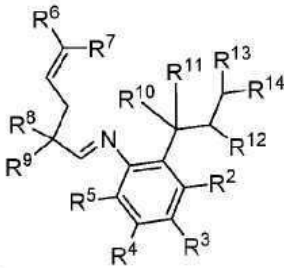
제3 단계에서 브론스테드 산의 존재 하에 화학식 4를 갖는 화합물과의 반응을 거쳐 화학식 2d 또는 3d를 갖는 화합물을 형성하고:

화학식 4

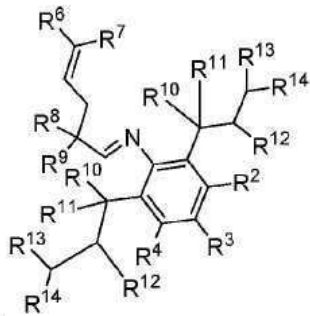


여기서 R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 상기 정의된 의미를 갖고,

화학식 2d



화학식 3d



여기서 R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴ 치환기는 상기 정의된 의미를 갖고,

후속적으로 승온에서 염산과의 반응에 이어 할로젠 음이온, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, CF₃SO₂O⁻를 포함하는 그룹으로부터 선택된 음이온과의 음이온 교환 반응을 거쳐 화학식 CAAC-2 또는 CAAC-3을 갖는 사이클릭 알킬아민 카르벤 (CAAC)의 관련 전구체를 형성하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

제1 단계 동안, BF₃, B(OR)₃, AlCl₃, MgCl₂, TiCl₄, Ti(OR)₄로부터 선택되는 루이스 산이 사용되고;

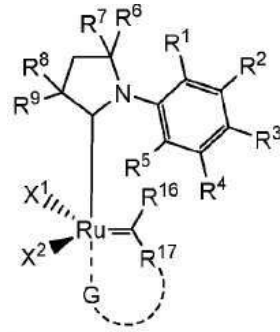
제2 단계 동안, 상기 환원 반응이 Pd, Pt, Rh, Ru, Ag, Au로부터 선택된 촉매의 존재 하에서 수행되며;

제3 단계에서, 상기 반응이 *para*-톨루엔설펜산, 황산, 염산, 트리플루오로아세트산, 트리플루오로메탄설펜산, 플루오로황산으로부터 선택된 브뢴스테드 산의 존재 하에서 수행되는 방법.

청구항 7

화학식 1-Ru를 갖는 루테늄 복합체:

화학식 1-Ru



여기서:

X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 할로젠 음이온, $-CN$, $-SCN$, $-OR^a$, $-SR^a$, $-O(C=O)R^a$, $-O(SO_2)R^a$ 및 $-OSi(R^a)_3$ 그룹을 포함하는 그룹으로부터 선택된 음이온성 리간드를 나타내고, 여기서 R^a 는 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{12} 알케닐 또는 C_5-C_{20} 아릴을 나타내고, 이들은 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{12} 알콕실, C_5-C_{24} 아릴옥실, C_5-C_{20} 헤테로아릴옥실 또는 할로젠 원자로 임의로 치환되고;

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 독립적으로 수소 원자, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_3-C_{12} 사이클로알킬 그룹, C_5-C_{20} 아릴 그룹 또는 C_5-C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_5-C_{25} 아르알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소 원자, 할로젠 원자, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬 그룹, C_5-C_{20} 아릴 그룹, C_5-C_{20} 퍼플루오로아릴 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_1-C_{12} 알콕시 그룹, C_5-C_{24} 아릴옥시 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴옥시 그룹, 설펜아이드 그룹 ($-SR''$), 아민 그룹 ($-NR''_2$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_1-C_5 알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_7-C_{24} 아르알킬을 나타내고, 대안적으로 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 결합하여 C_5-C_{25} 환을 형성하고,

여기서 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 하나의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 두 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 세 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 가장 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 네 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고,

각각의 치환기 R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬 C_1-C_{12} 그룹 또는 C_5-C_{20} 아릴 그룹을 나타내고, 이들은 수소, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬 그룹, C_5-C_{20} 아릴 그룹, C_5-C_{20} 퍼플루오로아릴 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_1-C_{12} 알콕시 그룹, C_5-C_{24} 아릴옥시 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴옥시 그룹 또는 할로젠 원자, 설펜아이드 그룹 ($-SR''$), 아민 그룹 ($-NR''_2$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_1-C_5 알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_7-C_{24} 아르알킬을 나타내고, 대안적으로, R^6 및 R^7 및/또는 R^8 및 R^9 는 결합하여 C_5-C_{25} 환 그룹을 형성하고,

R^{16} 및 R^{17} 은 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 가능하게는 치환된 C_1-C_{25} 알킬, 가능하게는 치환된 C_3-C_{25} 사이클로알킬, 가능하게는 치환된 C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, 가능하게는 치환된 C_2-C_{25} 알켄, 가능하게는 치환된 C_2-C_{25} 알케닐, 가능하게는 치환된 C_3-C_{25} 사이클로알케닐, 가능하게는 치환된 C_2-C_{25} 알키닐, 가능하게는 치환된 C_3-C_{25} 사이클로알키닐, 가능하게는 치환된 C_1-C_{25} 알콕실, 가능하게는 치환된 C_5-C_{25} 아릴, 가능하게는 치환된 C_5-C_{25} 아릴옥실, 가능하게는 치환된 C_6-C_{25} 아릴알킬, 가능하게는 치환된 C_5-C_{25} 헤테로아릴, 가능하게는 치환된 C_5-C_{25} 헤테로아릴옥실, 가능하게는 치환된 C_5-C_{25} 퍼플루오로아릴, 가능하게는 치환된 황, 산소, 질소, 셀레늄 또는 인 원자를 함유하는 3-12원 헤테로사이클을 나타내고;

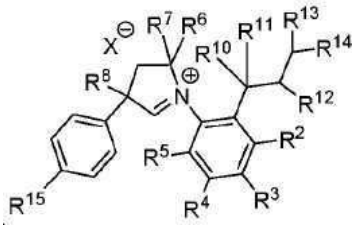
여기서 R^{16} 및 R^{17} 치환기는 결합하여, C_3-C_{25} 사이클로알킬, C_3-C_{25} 사이클로알케닐, C_3-C_{25} 사이클로알키닐, C_5-C_{25} 아릴, C_5-C_{25} 헤테로아릴, C_5-C_{25} 퍼플루오로아릴, 황, 산소, 질소, 셀레늄 또는 인 원자를 함유하는 3-12원 헤테로사이클을 포함하는 그룹으로부터 선택된 환을 형성할 수 있고, 이들은 수소 원자, 할로젠 원자, C_1-C_{25} 알킬, C_3-C_{25} 사이클로알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, C_2-C_{25} 알켄, C_2-C_{25} 알케닐, C_3-C_{25} 사이클로알케닐, C_2-C_{25} 알키닐, C_3-C_{25} 사이클로알키닐, C_1-C_{25} 알콕실, C_5-C_{25} 아릴, C_5-C_{25} 아릴옥실, C_6-C_{25} 아릴알킬, C_5-C_{25} 헤테로아릴, C_5-C_{25} 헤테로아릴옥실, C_5-C_{25} 퍼플루오로아릴, 3-12원 헤테로사이클을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있으며;

여기서 치환기 R^{16} 및 R^{17} 은 독립적으로 및 바람직하게는 수소 원자 및/또는 수소 원자, 할로젠 원자, C_1-C_{25} 알킬 그룹, C_2-C_{25} 알케닐 그룹, 알콕시 그룹 ($-OR''$), 설파이드 그룹 ($-SR''$), 설폭사이드 그룹 ($-S(O)R''$), 설포늄 그룹 ($-S^+R''_2$), 설편 그룹 ($-SO_2R''$), 설편아미드 그룹 ($-SO_2NR''_2$), 아민 그룹 ($-NR''_2$), 암모늄 그룹 ($-N^+R''_3$), 니트로 그룹 ($-NO_2$), 시아나이드 그룹 ($-CN$), 포스포네이트 그룹 ($-P(O)(OR''_2)$), 포스피네이트 그룹 (phosphinite group; $-P(O)R''(OR''_2)$), 포스포닌 그룹 ($-P(OR''_2)_2$), 포스핀 그룹 ($-PR''_2$), 포스핀 옥사이드 그룹 ($-P(O)R''_2$), 포스포늄 그룹 ($-P^+R''_3$), 카복시 그룹 ($-COOH$), 에스테르 그룹 ($-COOR''$), 아마이드 그룹 ($-CONR''_2$), 아마이드 그룹 ($-NR''C(O)R''$), 포르밀 그룹 ($-CHO$), 케톤 그룹 ($-COR''$), 티오아미드 그룹 ($-CSNR''_2$), 티오케톤 그룹 ($-CSR''$), 티오노에스테르 그룹 ($-CSOR''$), 티오에스테르 그룹 ($-COSR''$), 디티오에스테르 그룹 ($-CS_2R''$)으로 독립적으로 치환된 C_5-C_{25} 아릴을 나타내고, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 퍼플루오로알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_7-C_{24} 아르알킬, C_5-C_{24} 퍼플루오로아릴을 나타내고, 두 개의 R'' 그룹은 결합하여, C_1-C_{12} 알킬 그룹으로 가능하게는 추가로 치환된, C_3-C_{12} 사이클로알킬 또는 질소, 산소 또는 황 원자를 함유하는 C_3-C_{25} 헤테로사이클로알킬 환을 형성할 수 있고, 대안적으로 R'' 는 케톤 그룹 ($-COR^c$) (여기서 R^c 는 C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬을 나타낸다) 또는 알콕시 그룹 ($-OR^d$) (여기서, R^d 는 C_1-C_{12} 알킬 그룹으로 가능하게는 추가로 치환된, C_1-C_{12} 알킬 또는 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자를 함유하는 C_3-C_{12} 헤테로사이클로알킬을 나타낸다)을 나타내고;

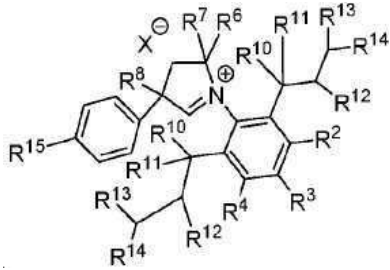
G는 다음과 같은 엔티티로부터 선택되고:

- 화학식 CAAC-5 또는 CAAC-6 또는 CAAC-7을 갖는 리간드

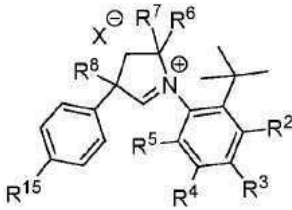
화학식 CAAC-5



화학식 CAAC-6



화학식 CAAC-7



(여기서 X 및 치환기 R¹ 내지 R¹⁵는 상기 정의된 의미를 갖는다)

또는

- 수소 원자, 할로젠 원자, 산소 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클(이들은 아실 (-COR'), 시아노 (-CN), 카복시 (-COOH), 에스테르 (-COOR'), 에스테르 (-CH₂COOR'), 에스테르 (-CHR'COOR'), 에스테르 (-C(R')₂COOR'), 아마이드 (-CONR'₂), Weinreb 타입 아마이드 (-CON(R')(OR')), 설펜 (-SO₂R'), 포르밀 (-COH), 설펜아미드 (-SO₂NR'₂), 케톤 (-COR'), 티오아미드 (-CSNR'₂), 티오케톤 (-CSR'), 티오노에스테르 (-CSOR'), 티오에스테르 (-COSR'), 디티오에스테르 (-CS₂R') 그룹으로 임의로 치환되고, 여기서 R' 그룹은 독립적으로 C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴, C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실을 나타낸다)과 같은 그룹으로부터 선택된 그룹으로 치환된 산소, 황, 셀레늄 원자를 포함하는 그룹으로부터 선택되는 헤테로원자 1 [여기서 점선(dashed line)은 상기 헤테로원자와 R¹⁷ 치환기 사이의 직접 결합 또는 메틸렌 브릿지 -CH₂-, -CHR'- 또는 -CR'₂-를 통한 R¹⁷ 치환기와 헤테로원자 사이의 결합을 나타내고, 여기서 R¹⁴ 치환기는 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₂-C₂₅ 알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₂-C₂₅ 알키닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 알콕시 그룹 (-O""), 설파이드 그룹 (-S""), 설펜사이드 그룹 (-S(O)""), 설펜늄 그룹 (-S⁺""₂), 설펜 그룹 (-SO₂""), 설펜아미드 그룹 (-SO₂N""₂), 아민 그룹 (-N""₂), 암모늄 그룹 (-N⁺""₃), 니트로 그

룹 (-NO₂), 시아나이드 그룹 (-CN), 포스포네이트 그룹 (-P(O)(O^{''})₂), 포스피네이트 그룹 (-P(O)^{''}(O^{''})), 포스포닌 그룹 (-P(O^{''})₂), 포스핀 그룹 (-P^{''})₂, 포스핀 옥사이드 그룹 (-P(O^{''})₂), 포스포늄 그룹 (-P⁺)₃, 카복시 그룹 (-COOH), 에스테르 그룹 (-COO^{''}), 아마이드 그룹 (-CON^{''})₂, 아마이드 그룹 (-N^{''}C(O)^{''}), 포르밀 그룹 (-CHO), 케톤 그룹 (-CO^{''}), 티오아미드 그룹 (-CSN^{''})₂, 티오케톤 그룹 (-CS^{''}), 티오노에스테르 그룹 (-CSO^{''}), 티오에스테르 그룹 (-COS^{''}), 디티오에스테르 그룹 (-CS₂^{''}) (여기서 ^{''} 그룹은 C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬, C₅-C₂₄ 퍼플루오로아릴을 나타낸다)을 포함하는 그룹으로부터 독립적으로 선택된 1-4개 치환기로 가능하게는 치환된 C₅-C₁₅ 아릴이다]; 또는

- 수소 원자, R' 치환기로 가능하게는 치환된 메틸렌, C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 알케닐 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 아실 그룹 (-COR'), 에스테르 그룹 (-COOR'), 1,3-부틸카복시카본 그룹 (t-Boc) 또는 9-플루오레닐메톡시카보닐 그룹 (Fmoc), 카바민 그룹 (-CONR'₂), 설펜 그룹 (-SO₂R'), 포르밀 그룹 (-COH) (여기서, R' 그룹은 아실 그룹 (-COR'), 시아노 그룹 (-CN), 카복시 그룹 (-COOH), 에스테르 그룹 (-COOR'), 에스테르 그룹 (-CH₂COOR'), 에스테르 그룹 (-CHR'COOR'), 에스테르 그룹 (-C(R')₂COOR'), 아마이드 그룹 (-CONR'₂), 설펜 그룹 (-SO₂R'), 포르밀 그룹 (-COH), 설펜아미드 그룹 (-SO₂NR'₂), 케톤 그룹 (-COR'), 티오아미드 그룹 (-CSNR'₂), 티오케톤 그룹 (-CSR'), 티오노에스테르 그룹 (-CSOR'), 티오에스테르 그룹 (-COSR'), 디티오에스테르 그룹 (-CS₂R')으로 임의로 치환된, C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실을 나타내고, 여기서 R' 그룹은 C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실을 나타낸다)과 같은 그룹으로부터 선택된 그룹으로 치환된, 질소 원자 또는 인 원자를 포함하는 그룹으로부터 선택되는 헤테로원자 2 [여기서, 점선은 상기 헤테로원자와 R¹⁴ 치환기 간의 직접 결합을 나타내거나 메틸렌 브릿지 (CH₂)-, -(CHR')- 또는 (CR'₂)-를 통한 R¹⁷ 치환기와 헤테로원자 간의 결합을 나타내고; 여기서 R¹⁷은 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₂-C₂₅ 알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₂-C₂₅ 알키닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 알콕시 그룹 (-OR''), 설펜아이드 그룹 (-SR''), 설펜옥사이드 그룹 (-S(O)R''), 설펜 그룹 (-S⁺R'₂''), 설펜 그룹 (-SO₂R''), 설펜아미드 그룹 (-SO₂NR'₂''), 아민 그룹 (-NR'₂''), 암모늄 그룹 (-N⁺R'₃''), 니트로 그룹 (-NO₂), 시아노 그룹 (-CN), 포스피너스 그룹 (-P(O)(OR'')₂), 포스핀산 그룹 (-P(O)R''(OR'')), 포스포닌 그룹 (-P(OR'')₂), 포스핀 그룹 (-PR'₂''), 포스핀 옥사이드 그룹 (-P(O)R'₂''), 포스포늄 그룹 (-P⁺R'₃''), 카복시 그룹 (-COOH), 에스테르 그룹 (-COOR''), 아마이드 그룹 (-CONR'₂''), 아마이드 그룹 (-NR''C(O)R''), 포르밀 그룹 (-CHO), 케톤 그룹 (-COR''), 티오아미드 그룹 (-CSNR'₂''), 티오케톤 그룹 (-CSR''), 티오노에스테르 그룹 (-CSOR''), 티오에스테르 그룹 (-COSR''), 디티오에스테르 그룹 (-CS₂R'')을 포함하는 그룹으로부터 독립적으로 선택된 1-4개 치환기로 가능하게는 치환된 C₅-C₁₅ 아릴이고, 여기서 R'' 그룹은 C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬, C₅-C₂₄ 퍼플루오로아릴을 나타낸다], 또는

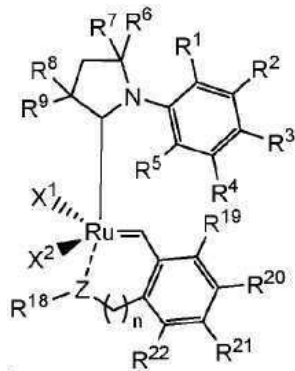
- 할로젠 원자를 포함하는 그룹으로부터 선택되는 헤테로원자 3 [여기서 점선은 상기 헤테로원자와 R¹⁷ 치환기 간의 직접 결합을 나타내고, 여기서 R¹⁷ 치환기는 C₅-C₁₅ 아릴이거나, 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₃-

C₂₅ 사이클로알킬, C₂-C₂₅ 알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₂-C₂₅ 알키닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 알콕시 그룹 (-OR'''), 설파이드 그룹 (-SR'''), 설폭사이드 그룹 (-S(O)R'''), 설포늄 그룹 (-S⁺R'''), 설편 그룹 (-SO₂R'''), 설편아미드 그룹 (-SO₂NR'''), 아민 그룹 (-NR'''), 암모늄 그룹 (-N⁺R'''), 니트로 그룹 (-NO₂), 시아노 그룹 (-CN), 포스포너스(phosphonous) 그룹 (-P(O)(OR''')₂), 포스피너스(phosphinous) 그룹 (-P(O)R'''(OR''')), 포스포닌 그룹 (-P(OR''')₂), 포스핀 그룹 (-PR'''), 포스핀 옥사이드 그룹 (-P(O)R'''), 포스포늄 그룹 (-P⁺R'''), 카복시 그룹 (-COOH), 에스테르 그룹 (-COOR'''), 아마이드 그룹 (-CONR'''), 아마이드 그룹 (-NR'''(C(O)R''')), 포르밀 그룹 (-CHO), 케톤 그룹 (-COR'''), 티오아미드 그룹 (-CSNR'''), 티오케톤 그룹 (-CSR'''), 티오노에스테르 그룹 (-CSOR'''), 티오에스테르 그룹 (-COSR'''), 디티오에스테르 그룹 (-CS₂R''')을 포함하는 그룹으로부터 독립적으로 선택된 1-4개 치환기로 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 폴리아릴이고, 여기서 R''' 그룹은 C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬, C₅-C₂₄ 퍼플루오로아릴을 나타낸다].

청구항 8

제7항에 있어서, 화학식 1a-Ru로 표시되는 루테늄 복합체:

화학식 1a-Ru



여기서 X¹ 및 X² 및 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 치환기는 상기 정의된 의미를 갖고

'n'는 1 또는 0을 의미하고

Z는 할로젠 원자, O 원자, S 원자, Se 원자, 또는 NR'''' 그룹을 포함하는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 R''''는 메틸리덴, C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 아실 그룹 (-COR'), 에스테르 그룹 (-COOR'), 3급-부틸카복시카본 그룹 (t-Boc) 또는 9-플루오레닐메톡시카보닐 그룹 (Fmoc), 카바민 그룹 (-CONR'''), 설편 그룹 (-SO₂R'), 포르밀 그룹 (-COH)을 나타내고, 여기서 R' 그룹은 C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 또는 할로젠 원자를 나타내고, 여기서 Z가 할로젠 원자를 나타내는 경우, R¹⁸은 부재하며;

R¹⁸은 독립적으로 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₄ 아릴옥실, -COOR'''' 그룹, -CH₂COOR'''' 그룹, -CONR''''₂ 그룹, -CH₂CONR''''₂ 그룹, -COR'''' 그룹, -CH₂COR'''' 그룹, -CON(OR'''')(R''''') 그룹, -CH₂CON(OR'''')(R''''') 그룹 또는 할로젠 원자를 나타내고, 여기서 ''''는 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬, C₁-C₁₂ 알콕실, C₆-C₂₄ 아릴옥실 또는 할로젠 원자로 가능하게는 치환된,

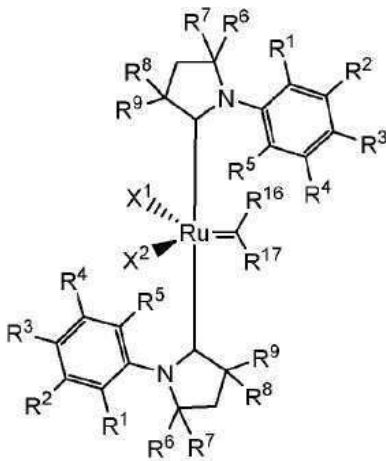
C₁-C₁₂ 알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 아릴을 나타내고;

R¹⁹, R²⁰, R²¹ 및 R²²는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, C₁-C₂₅ 알킬 그룹, C₂-C₂₅ 알케닐 그룹, C₅-C₂₅ 아릴 그룹, 알콕시 그룹 (-OR''), 설파이드 그룹 (-SR''), 설피록사이드 (-S(O)R''), 설퍼늄 그룹 (-S⁺R''₂), 설풀 그룹 (-SO₂R''), 설풀아미드 그룹 (-SO₂NR''₂), 아민 그룹 (-NR''₂), 암모늄 그룹 (-N⁺R''₃), 니트로 그룹 (-NO₂), 시아노 그룹 (-CN), 포스포릭 그룹 (-P(O)(OR''₂)), 포스포러스 그룹 (-P(O)R''(OR'')), 포스포닌 그룹 (-P(OR''₂)), 포스핀 그룹 (-PR''₂), 포스핀 옥사이드 그룹 (-P(O)R''₂), 포스포늄 그룹 (-P⁺R''₃), 카복시 그룹 (-COOH), 에스테르 그룹 (-COOR''), 아미드 그룹 (-CONR''₂), 아미드 그룹 (-NR''C(O)R''), 포르말 그룹 (-CHO), 케톤 그룹 (-COR''), 티오아미드 그룹 (-CSNR''₂), 티오케톤 그룹 (-CSR''), 티오노에스테르 그룹 (-CSOR''), 티오에스테르 그룹 (-COSR''), 디티오에스테르 그룹 (-CS₂R'')을 나타내고, 여기서 R'' 그룹은 C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬, C₅-C₂₄ 퍼플루오로아릴을 나타내며, 여기서 치환기 R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ 및 R¹⁹는 결합하여, 치환되거나 치환되지 않은 사이클릭 시스템 C₄-C₁₀ 또는 폴리사이클릭 시스템 C₄-C₁₂를 형성할 수 있다.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 화학식 **1b-Ru**를 갖는 루테늄 복합체:

화학식 1b-Ru



여기서 X¹ 및 X² 및 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 치환기는 상기 정의된 의미를 갖고

R¹⁶ 및 R¹⁷은 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 가능하게는 치환된 C₁-C₂₅ 알킬, 가능하게는 치환된 C₃-C₂₅ 사이클로알킬, 가능하게는 치환된 C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬, 가능하게는 치환된 C₂-C₂₅ 알켄, 가능하게는 치환된 C₂-C₂₅ 알케닐, 가능하게는 치환된 C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, 가능하게는 치환된 C₂-C₂₅ 알키닐, 가능하게는 치환된 C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, 가능하게는 치환된 C₁-C₂₅ 알콕실, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 아릴, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 아릴옥실, 가능하게는 치환된 C₆-C₂₅ 아릴알킬, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 헤테로아릴, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 헤테로아릴옥실, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 퍼플루오로아릴, 가능하게는 치환된 황, 산소, 질소, 셀레늄 또는 인 원자를 함유하는 3-12원 헤테로사이클을 나타내고;

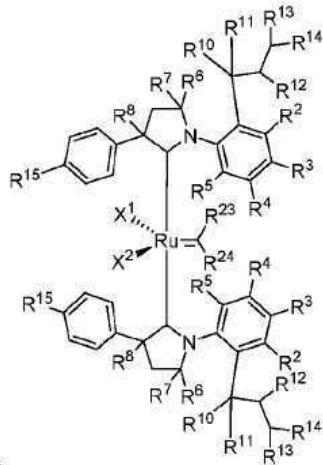
여기서 R¹⁶ 및 R¹⁷ 치환기는 결합하여, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₅-C₂₅ 아릴, C₅-C₂₅ 헤테로아릴, C₅-C₂₅ 퍼플루오로아릴, 황, 산소, 질소, 셀레늄 또는 인 원자를 함유하는 3-12원 헤테로사이클을 포함하는 그룹으로부터 선택된 환을 형성할 수 있으며, 이들은 수소 원자, 할로겐 원자, C₁-C₂₅

알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬, C₂-C₂₅ 알켄, C₂-C₂₅ 알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₂-C₂₅ 알키닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₁-C₂₅ 알콕실, C₅-C₂₅ 아릴, C₅-C₂₅ 아릴옥실, C₆-C₂₅ 아릴알킬, C₅-C₂₅ 헤테로아릴, C₅-C₂₅ 헤테로아릴옥실, C₅-C₂₅ 퍼플루오로아릴, 3-12원 헤테로사이클을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있다.

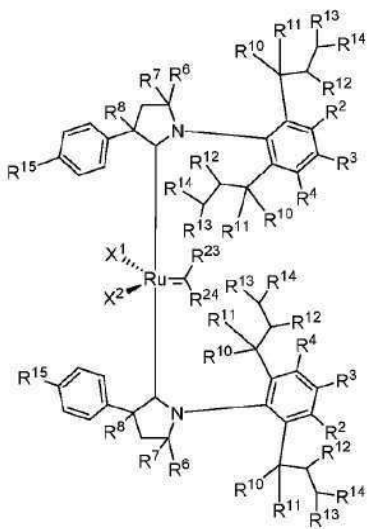
청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 **1c-Ru** 또는 **1d-Ru** 또는 **1e-Ru**를 갖는 루테튬 복합체:

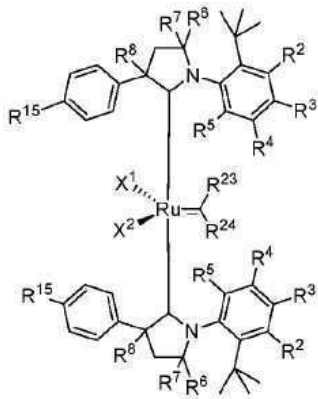
화학식 1c-Ru



화학식 1d-Ru



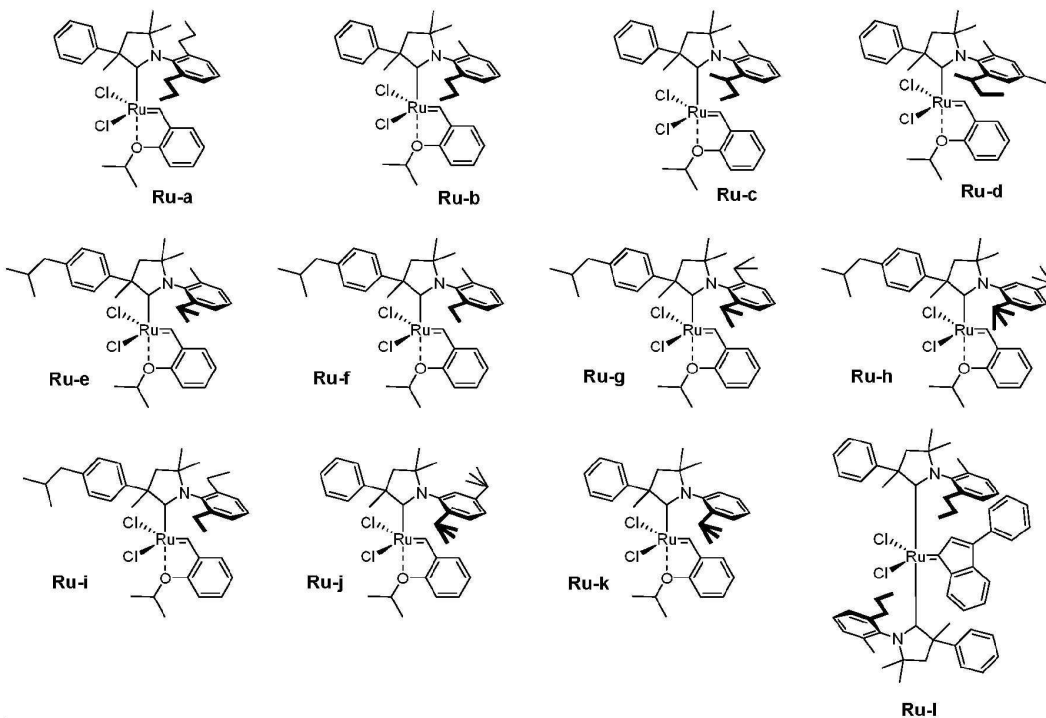
화학식 1e-Ru



여기서 X^1 및 X^2 뿐만 아니라 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{23}, R^{24}$ 치환기는 상기 정의된 의미를 갖는다.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 Ru-a, Ru-b, Ru-c, Ru-d, Ru-e, Ru-f, Ru-g, Ru-h, Ru-i, Ru-j, Ru-k, Ru-l로 표시되는 복합체로부터 선택되는 루테늄 복합체:



청구항 12

올레핀 복분해 반응에서, 특히 폐환 복분해(ring closure metathesis, RCM) 반응, 교차 복분해(cross metathesis, CM), 호모복분해(homometathesis)(동일한 올레핀의 두 분자 사이의 교차 복분해), 에테놀리시스, 이성질화에서, 부분입체선택적 환 재배열(diastereoselective ring rearrangement)의 복분해 반응(DRRM)의 반응, "알켄-알킨"(엔-인) 타입 복분해 또는 ROMP 또는 ADMET 타입의 중합 반응에서 전-촉매 및/또는 촉매로서의 제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 정의된 화학식 1-Ru를 갖는 화합물의 용도.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 반응이 톨루엔, 메시틸렌, 헥산, 사이클로헥산, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 메틸 카보네이트, 에틸 카보네이트, 3급-부틸-메틸 에테르, 사이클로펜틸-메틸 에테르, 디에틸 에테르, THF, 2-

Me-THF, 4-Me-THF, 디옥산, DME, PAO, PEG, 파라핀, 포화 지방산의 에스테르와 같은 유기 용매에서 수행되는 용도.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 반응이 무용매 시스템에서 수행되는 용도.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응이 20 내지 200℃의 온도에서 수행되는 용도.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응이 5분 내지 48시간 동안 수행되는 용도.

청구항 17

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1-Ru 화합물이 10% mol 이하의 양으로 사용되는 용도.

청구항 18

제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1-Ru 화합물이 0.1% mol 이하의 양으로 사용되는 용도.

청구항 19

제12항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 1-Ru 화합물이 고체로서 소량씩 나누어 및/또는 유기 용매 중의 용액으로서 펌프를 사용하여 연속적으로 반응 혼합물에 첨가되는 용도.

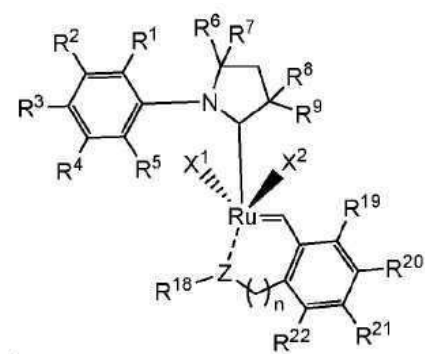
청구항 20

제12항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌으로부터 선택되는 반응의 가스상 부산물이 불활성 가스 반복혼합주사(barbotage)를 사용하여 또는 감압 하에서 반응 혼합물로부터 활발하게 제거되는 용도.

청구항 21

화학식 1aa-Ru를 갖는 루테늄 복합체:

화학식 1aa-Ru



여기서 X¹ 및 X²는 서로 독립적으로 할로젠 음이온, -CN, -SCN, -OR^a, -SR^a, -O(C=O)R^a, -O(SO₂)R^a 및 -OSi(R^a)₃ 그룹을 포함하는 그룹으로부터 선택된 음이온성 리간드를 나타내고, 여기서 R^a는 C₁-C₁₂ 알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₂-C₁₂ 알케닐 또는 C₅-C₂₀ 아릴을 나타내고, 이들은 적어도 하나의 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬, C₁-C₁₂ 알콕실, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₅-C₂₀ 헤테로아릴옥실 또는 할로젠 원자로 임의로 치환되며;

R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 수소 원자, C₁-C₁₂ 알킬 그룹, C₃-C₁₂ 사이클로알킬 그룹, C₅-C₂₀ 아릴 그룹 또는 C₅-C₂₀ 헤테로아릴 그룹, C₅-C₂₅ 아르알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₁₂ 알킬

그룹, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬 그룹, C₅-C₂₀ 아릴 그룹, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴 그룹, C₁-C₁₂ 알콕시 그룹, C₅-C₂₄ 아릴옥시 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴옥시 그룹, 설퍼이드 그룹 (-SR'''), 아민 그룹 (-NR''')을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있으며, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₅ 알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬을 나타내고, 대안적으로 R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 결합하여 C₅-C₂₅ 환을 형성하고

여기서 적어도 하나의 치환기 R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 적어도 하나의 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R¹, R⁴ 및 R⁵는 적어도 두 개의 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R¹, R⁴ 및 R⁵는 적어도 세 개의 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고,

각각의 치환기 R⁶ 및 R⁷은 수소 원자, 할로겐 원자, C₁-C₁₂ 알킬 그룹 또는 C₅-C₂₀ 아릴 그룹을 나타내고, 이들은 수소, C₁-C₁₂ 알킬 그룹, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬 그룹, C₅-C₂₀ 아릴 그룹, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴 그룹, C₁-C₁₂ 알콕시 그룹, C₅-C₂₄ 아릴옥시 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴옥시 그룹 또는 할로겐 원자, 설퍼이드 그룹 (-SR'''), 아민 그룹 (-NR''')을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있으며, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₅ 알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬을 의미하고, 대안적으로, R⁶ 및 R⁷ 및/또는 R⁸ 및 R⁹는 결합하여 C₅-C₂₅ 환 그룹을 형성하고;

R⁸ 치환기는 수소, C₁-C₁₂ 알킬 그룹, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬 그룹, C₅-C₂₀ 아릴 그룹, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴 그룹, C₁-C₁₂ 알콕시 그룹, C₅-C₂₄ 아릴옥시 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴옥시 그룹 또는 할로겐 원자, 설퍼이드 그룹 (-SR'''), 아민 그룹 (-NR''')을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있는 C₅-C₂₀ 아릴 그룹을 나타내고, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₅ 알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬을 나타내며,

R⁹ 치환기는 수소 원자, 할로겐 원자, C₁-C₁₂ 알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소, C₁-C₁₂ 알킬 그룹, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬 그룹, C₅-C₂₀ 아릴 그룹, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴 그룹, C₁-C₁₂ 알콕시 그룹, C₅-C₂₄ 아릴옥시 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴옥시 그룹 또는 할로겐 원자, 설퍼이드 그룹 (-SR'''), 아민 그룹 (-NR''')을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있으며, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₅ 알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬을 나타내고,

R⁸ 및 R⁹는 대안적으로 결합하여 C₅-C₂₅ 환 그룹을 형성하고,

'n'은 1 또는 0을 의미하고;

Z는 할로겐 원자, O 원자, S 원자, Se 원자, 또는 NR'''' 그룹을 포함하는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 R''''은 메틸리텐, C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 아실 그룹 (-COR'), 에스테르 그룹 (-COOR'), 3급-부틸카복시카본 그룹 (t-Boc) 또는 9-플루오레닐메톡시카보닐 그룹 (Fmoc), 카바민 그룹 (-CONR'''), 설퍼 그룹 (-SO₂R'), 포르밀 그룹 (-COH)을 나타내고, 여기서 R' 그룹은 C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴 옥실 또는 할로겐 원자를 나타내며, 여기서 Z가 할로겐 원자를 나타내는 경우, R¹⁸은 부재하고;

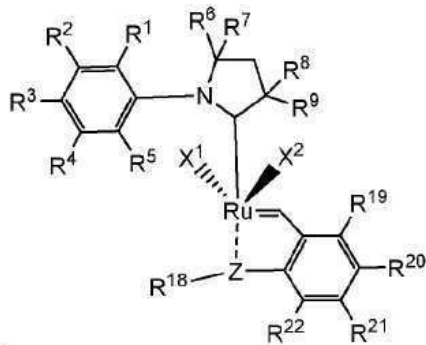
R^{18} 은 독립적으로 할로젠 원자, C_1-C_{25} 알킬, C_1-C_{25} 사이클로알킬, C_5-C_{20} 알콕실, C_5-C_{20} 아릴, C_5-C_{24} 아릴옥실, $-COOR'''$ 그룹, $-CH_2COOR'''$ 그룹, $-CONR'''_2$ 그룹, $-CH_2CONR'''_2$ 그룹, $-COR'''$ 그룹, $-CH_2COR'''$ 그룹, $-CON(OR''')(R''')$ 그룹, $-CH_2CON(OR''')(R''')$ 그룹 또는 할로젠 원자를 의미하고, 여기서 R''' 은 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_6-C_{20} 아릴을 나타내고, 이들은 적어도 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{12} 알콕실, C_6-C_{24} 아릴옥실 또는 할로젠 원자로 가능하게는 치환되며;

R^{19} , R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 는 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, C_1-C_{25} 알킬 그룹, C_2-C_{25} 알케닐 그룹, C_5-C_{25} 아릴 그룹, 알콕시 그룹 ($-OR''$), 설파이드 그룹 ($-SR''$), 설피록사이드 ($-S(O)R''$), 설피늄 그룹 ($-S^+R''_2$), 설피온 그룹 ($-SO_2R''$), 설피온아미드 그룹 ($-SO_2NR''_2$), 아민 그룹 ($-NR''_2$), 암모늄 그룹 ($-N^+R''_3$), 니트로 그룹 ($-NO_2$), 시아노 그룹 ($-CN$), 포스포너스 그룹 ($-P(O)(OR'')_2$), 포스피너스 그룹 ($-P(O)R''(OR'')$), 포스포닌 그룹 ($-P(OR'')_2$), 포스핀 그룹 ($-PR''_2$), 포스핀 옥사이드 그룹 ($-P(O)R''_2$), 포스포늄 그룹 ($-P^+R''_3$), 카복시 그룹 ($-COOH$), 에스테르 그룹 ($-COOR''$), 아미드 그룹 ($-CONR''_2$), 아미드 그룹 ($-NR''C(O)R''$), 포르밀 그룹 ($-CHO$), 케톤 그룹 ($-COR''$), 티오아미드 그룹 ($-CSNR''_2$), 티오케톤 그룹 ($-CSR''$), 티오노에스테르 그룹 ($-CSOR''$), 티오에스테르 그룹 ($-COSR''$), 디티오에스테르 그룹 ($-CS_2R''$)을 나타내고, 여기서 R'' 그룹은 C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 퍼플루오로알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_7-C_{24} 아르알킬, C_5-C_{24} 퍼플루오로아릴을 나타내고, 여기서 R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 치환기는 결합하여, 치환되거나 치환되지 않은 C_4-C_{10} 사이클릭 또는 C_4-C_{12} 폴리사이클릭 시스템을 형성할 수 있다.

청구항 22

제21항에 있어서, 화학식 1aaa-Ru로 표시되는 루테튬 복합체:

화학식 1aaa-Ru



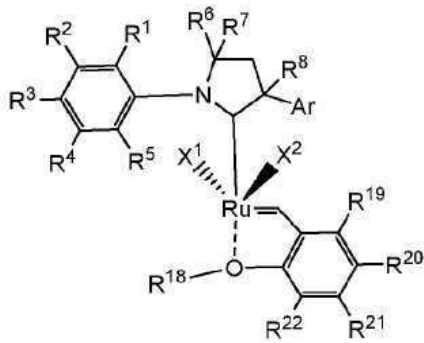
여기서 X^1 및 X^2 및 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 치환기는 제21항에 정의된 의미를 갖고;

Z는 할로젠 원자, O 원자, S 원자, Se 원자를 포함하는 그룹으로부터 선택된다.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 화학식 1aaaa-Ru를 갖는 루테튬 복합체:

화학식 1aaaa-Ru



여기서 X^1 및 X^2 및 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ 치환기는 제21항에 정의된 의미를 갖고;

Ar은 C₆-C₂₀ 아릴 그룹을 나타내고, 이들은 수소, C₁-C₁₂ 알킬 그룹, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬 그룹, C₅-C₂₀ 아릴 그룹, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴 그룹, C₁-C₁₂ 알콕시 그룹, C₅-C₂₄ 아릴옥시 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴옥시 그룹 또는 할로겐 원자, 설파이드 그룹 (-SR''), 아민 그룹 (-NR''₂)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있으며, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₅ 알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬을 나타낸다.

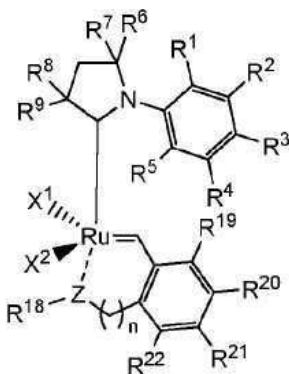
청구항 24

제21항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 중 적어도 하나의 치환기가 3급-부틸 또는 3급-아밀 치환기를 나타내는 루테늄 복합체.

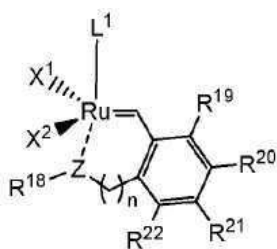
청구항 25

화학식 10을 갖는 알킬리덴 루테늄 복합체를 화학식 8을 갖는 카르벤과 반응시키는 것을 특징으로 하는, 제7항에 정의된 화학식 1a-Ru를 갖는 루테늄 복합체의 합성 방법:

화학식 1a-Ru



화학식 10

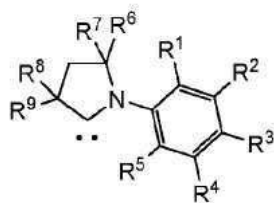


여기서:

L¹은 피리딘 또는 치환된 피리딘, P('')₃, P(O'')₃, O('')₂, N('')₃을 포함하는 그룹으로부터 선택된 중성 리간드를 나타내고, 여기서 각각의 ''는 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬, C₅-C₂₄ 퍼플루오로아릴, 5-12원 헤테로아릴을 나타내며;

N, Z, X¹, X² 및 치환기 R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹ 및 R²²는 상기 정의된 의미를 갖는다.

화학식 8



여기서 치환기 R¹ 내지 R⁹는 상기 정의된 의미를 갖는다.

발명의 설명

기술분야

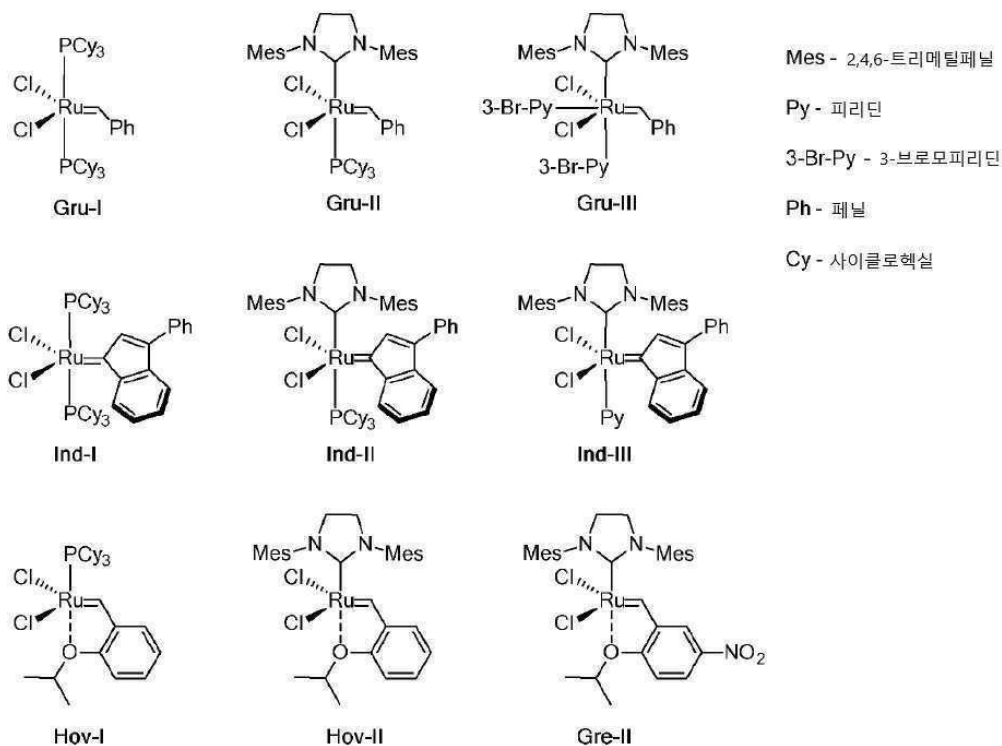
[0001]

본 발명의 주제는 올레핀 복분해(metathesis) 반응의 촉매 및/또는 (전)촉매로서 널리 사용되는 것으로 밝혀진 CAAC 타입 리간드(사이클릭 알킬 아미노 카르벤)를 갖는 신규한 루테늄 복합체 및 올레핀 복분해 반응에서의 이들의 용도이다. 본 발명의 주제는 또한 CAAC 리간드를 갖는 신규한 루테늄 복합체를 합성하는 데 사용되는 중간체 화합물 뿐만 아니라 CAAC 리간드를 갖는 신규한 루테늄 복합체의 합성 방법을 포함한다. 본 발명은 널리 이해되는 유기 합성에서, C=C 결합을 가진 올레핀의 선택적 합성에서, 특히 에틸렌과의 교차 복분해 반응 - 에테놀리시스(ethenolysis) - 에서 원하는 도구로서 사용된다.

배경기술

[0002]

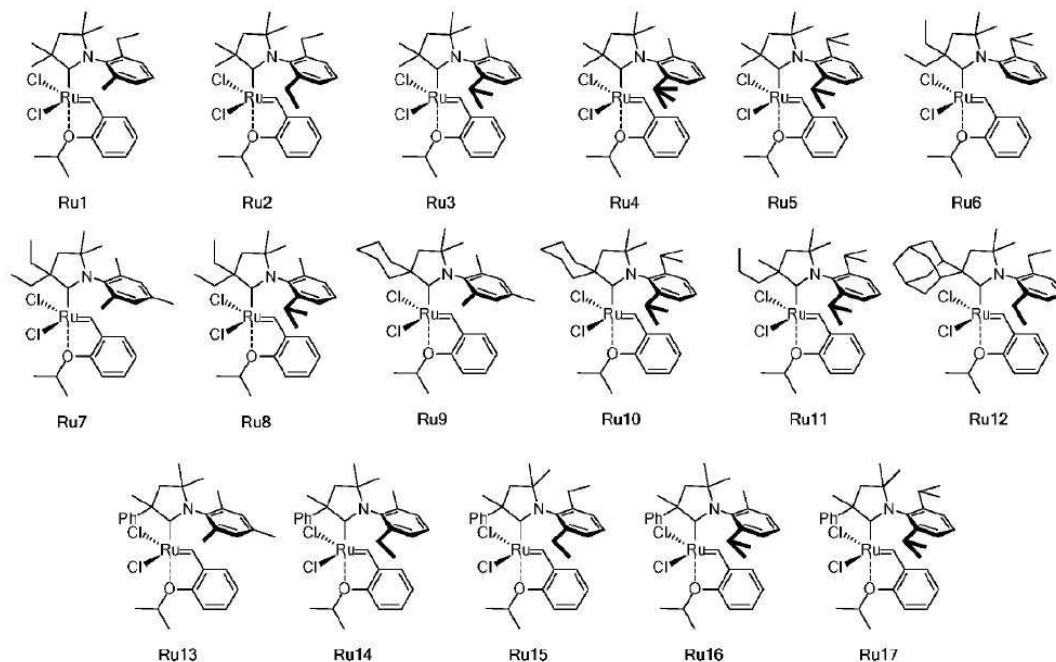
최근 몇 년 동안 유기 합성에서 올레핀 복분해 응용 분야에 상당한 진전이 이루어졌다[R. H. Grubbs (Editor), A. G. Wenzel (Editor), D. J. O'Leary (Editor), E. Khosravi (Editor), *Handbook of Olefin Metathesis*, 2. Edition, 3 volumes, 2015, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1608 pages]. 다양한 유형의 복분해 반응에서의 높은 활성 뿐만 아니라 기질/생성물에 존재하는 관능 그룹에 대한 높은 내성을 보이는 다수의 루테늄-기반 균일 올레핀 복분해 촉매가 최첨단 기술에서 알려져 있다. 이러한 특징의 조합 덕분에, 복분해 촉매는 현대 유기 합성에서 그리고 산업에서 매우 중요하다. 문헌에서 가장 널리 존재하는 루테늄 복합체 및 올레핀 복분해 반응에서 가장 널리 사용되는 루테늄 복합체는 그럽스-타입(Grubbs-type) 루테늄 복합체(Gru-I, Gru-11 및 Gru-111), 호베이다-그럽스(Hoveyda-Grubbs) 복합체(Hov-I 및 Hov-11) 뿐만 아니라 인데닐리덴 복합체(Ind-I, Ind-11 및 Ind-111), 1세대, 2세대 및 3세대를 포함한다[Grubbs et al. *Chem. Rev.* 2010, 110, 1746-1787; Nolan et al. *Chem. Commun.* 2014, 50, 10355-10375]. 다른 경우에, 올레핀 복분해 촉매의 대부분의 구조는 앞서 언급한 루테늄 복합체로부터 유래된다. 최근에, 사이클릭 (알킬)(아미노)카르벤(CAAC)을 가진 버트랜드-타입(Bertrand-type) 촉매가 이들의 응용 분야 덕분에 현대 유기 합성에서, 즉 교차 복분해 반응 및 폐환 복분해에서 중요한 위치를 발견하였다[Grubbs et al. *Chem. Rev.*, 2010, 110, 1746-1787; W02017055945A1].



[0003]

[0004]

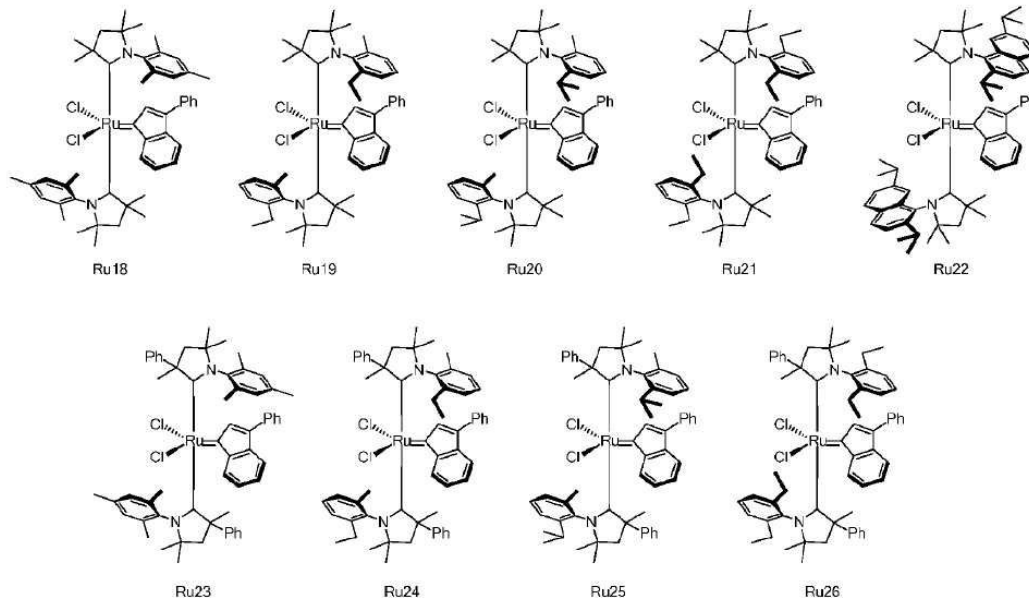
현대 유기 합성에서, 자원, 즉 화석 연료가 점점 더 줄어들고 이에 따라 합성을 위한 원료, 예를 들어 원유 유도체를 기반으로 하는 중합체가 부족할 위험이 있는 시대에, 표적 화합물의 합성을 가능하게 하는 신규한 기술과 반응을 개발하는 것이 매우 중요하다. 이러한 공정은 에테놀리시스 반응, 특히 장쇄 지방산의 메틸/에틸 에스테르의 에테놀리시스를 포함한다. 루테늄의 배위구(coordination sphere)에 CAAC 리간드를 갖는 루테늄 복합체가 이러한 목적에 특히 유용하다. CAAC 리간드를 갖는 올레핀 복합체 루테늄 촉매에 대한 첫 번째 문헌 보고는 2005년으로 거슬러 올라간다[Bertrandt *in. Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 5705-5709]. 이 연구 간행물에서, Bertrandt는 CAAC 리간드 및 유기 합성에서의 이들의 용도에 대해 처음으로 기술하였다. 2007년의 후속 간행물[Bertrandt *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 7262-7265]에서 Bertrandt는 CAAC 리간드를 갖는 루테늄 복합체의 합성을 처음으로 기술하였다. 두 경우 모두에서, 리간드는 질소 원자에 2,6-디이소프로필벤젠을 포함하고, 탄소 원자 C2에 2개의 메틸 (Ru5) 치환기 및 사이클로헥실 치환기 (Ru10)를 포함하였다. 다음으로, Bertrandt 교수 팀은 Grubbs 교수 팀과 협력하여 메틸 올레에이트의 에테놀리시스 반응에서의 이들의 활성 측면에서 17가지 구조를 수득하고 시험하였으며, 여기서 CAAC 리간드는 질소 원자에 대칭 치환기: 메시틸, 2,6-디이소프로필벤젠, 2,6-디에틸벤젠, 뿐만 아니라 비대칭 치환기로서 2-에틸-6-메틸벤젠, 2-이소프로필-6-메틸벤젠, 2-메틸-6-급부틸벤젠, C2 탄소 원자에 다음 치환기 중 두 개: 메틸, 에틸, *n*-프로필, 사이클로헥실, 아다만틸 또는 페닐을 포함하였다[Bertrandt *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54, 1919-1923]. 이러한 촉매는 에틸렌의 양압의 존재 하에 메틸 올레에이트에서 이중 C=C 결합에 대한 높은 활성을 보여, 올레핀 복합체 반응에서 유용한 산업 생성물인 1-데센 및 9-데센산의 메틸 에스테르의 형성을 야기하였다.



[0005]

[0006]

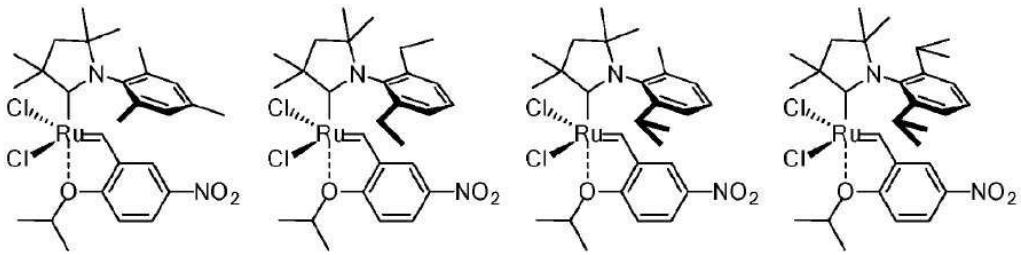
2017년에, Gawin 등은 두 개의 CAAC 리간드를 가진 인데닐리텐 타입 복합체의 합성을 처음으로 발표하였다 [Gawin et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 981-986 및 EP3356379B1]. 이 간행물은 인데닐리텐 복합체의 합성 뿐만 아니라 α -올레핀의 거대고리화(macrocyclisation), 에테놀리시스, 또는 교차 복분해 반응을 포함한 선택된 복분해 반응에서의 이들의 활성을 제시하였다. 이 문서는 또한 인데닐리텐 복합체에서 하나의 CAAC 리간드의 열 해리에 이은 중간체와 관련 스티렌의 반응을 수반하는 CAAC 리간드를 갖는 호베이다-그럽스 촉매의 합성에 대한 신규한 접근법을 개시하였다.



[0007]

[0008]

또한 2017년에, Gawin 등은 BisCAAC 복합체를 사용하여 기질로서 파라 위치에 니트로 그룹을 갖는 호베이다-그럽스 타입 복합체 유사체에 대한 합성 방법을 발표하였다[Gawin et al. *ACS Catal.* 2017, 7, 5443-5449]. 이러한 복합체는 아크릴로니트릴과의 거대고리화 및 교차 복분해 반응에 효과적인 것으로 판명되었다.

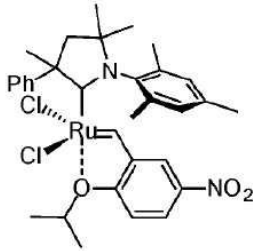


Ru27

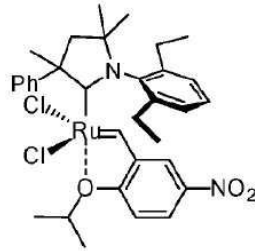
Ru28

Ru29

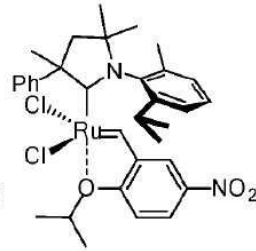
Ru30



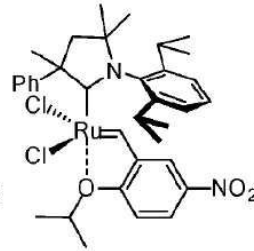
Ru31



Ru32



Ru33

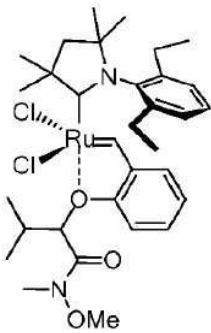


Ru34

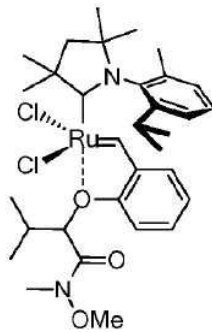
[0009]

[0010]

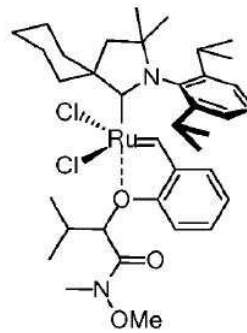
유럽 특허[EP3356379B1]는 개질된 벤질리덴 단편을 갖는 구조 Ru35-Ru37을 개시하고 있다.



Ru35



Ru36

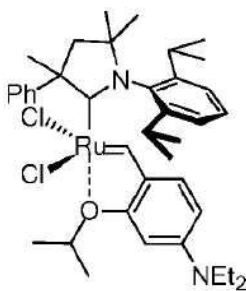


Ru37

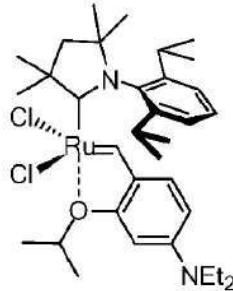
[0011]

[0012]

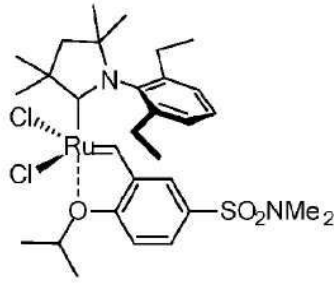
루테늄 촉매의 후속 개질은 호베이다-그룹스 타입 복합체와 관련이 있었으며, 여기서 스티렌 부분의 수소 원자는 EWG 또는 EDG 그룹으로 대체되었다. 스티레닐 에테르 리간드의 성질을 조절함으로써, Mignagni 등은 Ru38 및 Ru39 촉매의 반응성을 연구하였다[FR2947189A1; FR2934178A1]. 전자를 공여하는 아민 그룹의 존재가 촉매 활성화에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다. 다른 한편으로, 전자 수용체 SO₂NMe₂ 그룹으로의 Ru40의 개질(Zhan 타입 촉매)은 지방산의 에테놀리시스 반응에서 매우 활성인 촉매의 합성을 가능하게 하였다[EP1905777B1; US2011/0306815A1].



Ru38



Ru39



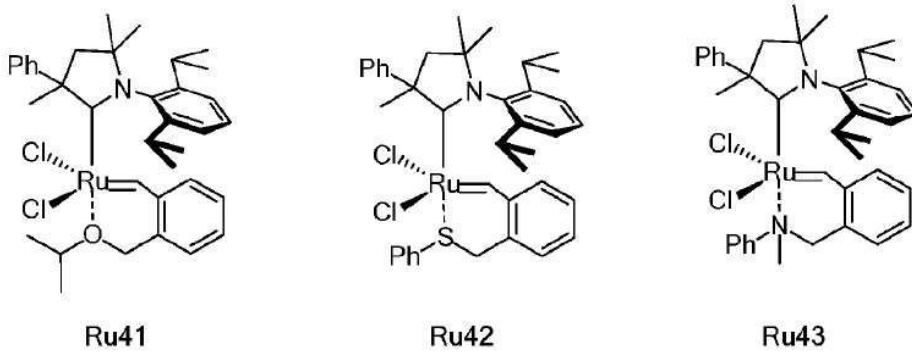
Ru40

[0013]

[0014]

Verpoort 등은 불안정한 킬레이트 그룹의 영향을 연구하였다: 벤질 에테르, 벤질 티오에테르 및 벤질아민 [W02017/185324A1]. 모든 촉매작용이 높은 선택도 및 높은 TON 값[전환수(Turnover number) - 촉매 1몰당 계산

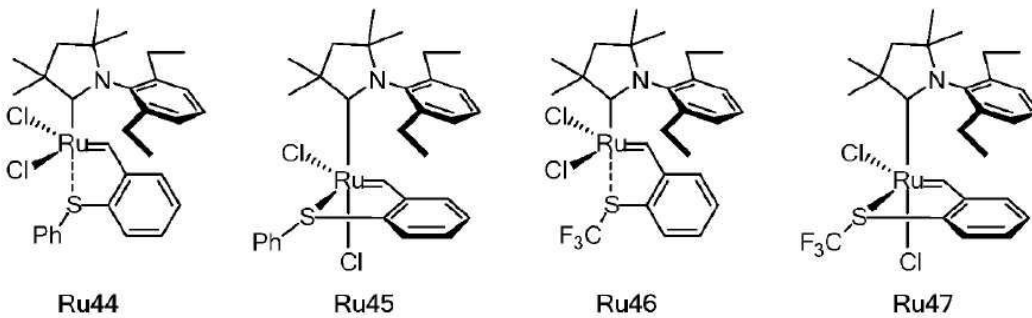
된, 촉매 사이클의 수, 반응을 거치는 기질의 몰 수] (180,000 내지 210,000)으로 메틸 올레아이트를 변환시켰다. 벤질아민과 활성제(HSiCl₃)로 킬레이트화된 Ru43의 존재 하에 에틸렌(99.995%)으로 수행된 반응은 지금까지 기록된 가장 높은 TON 값(390,000)을 산출하였다.



[0015]

[0016]

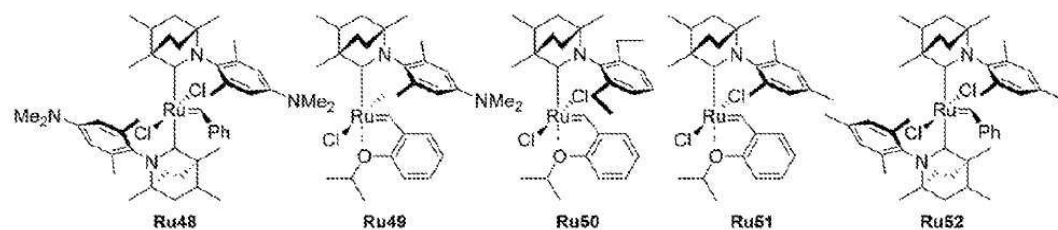
Lemcoff 등은 벤질리덴 부분에서 황으로 킬레이트화된 호페이다-그립스 타입 촉매의 유사체가 시스/트랜스 쌍 Ru44-Ru47에 존재한다는 것을 보여주었다. 복합체의 활성이 즉 노르보르넨 유도체의 중합 반응에서 연구되었다 [Rozenberg, I. et al. *ACS Catal.* 2018, 8, 8182-8191.].



[0017]

[0018]

Tuba 등은 바이사이클릭 (알킬)(아미노)카르벤(BICAAC)에 기반한 촉매 (Ru48-Ru52) 및 (RuHCl(CO)-(PPh₃)₃) 촉매를 사용한 탠덤 에테놀리시스/이성질화 반응을 개발하였다. 사용된 방법론 및 메틸 올레아이트를 기질로 사용함으로써, 이들은 메틸 아크릴레이트 및 프로필렌을 주요 생성물로서 수득할 수 있었으며, 1400의 TON 값을 달성할 수 있었다(Nagyhazi et al. *Angew Chem. Int. Ed.* 2022, 61, e202204413.).



[0019]

[0020]

CAAC 리간드의 합성에서 기질로서 사용되는 광범위한 아닐린의 제한된 이용 가능성은 당업계에서 공지된 중요한 문제이다. 이들의 사용은 주로 단순하고 대칭인 아닐린, 즉 2,4,6-트리메틸아닐린, 2,6-디에틸아닐린 또는 2,6-디이소프로필아닐린으로 제한된다. 비대칭 아닐린 유도체, 특히 분지형 알킬 치환기를 함유하는, 예를 들어 분지형 알킬 치환기를 함유하는 아닐린, 예를 들어 2-이소프로필-6-메틸아닐린 또는 2-이소프로필-6-에틸아닐린의 높은 가격 및 낮은 이용 가능성은 신규한 CAAC 리간드의 설계 및 합성에 문제가 된다. 또 다른 문제는 이러한 및 다른 아닐린 유도체에 대한 길고 복잡한 합성 경로를 포함하며, 여기서 예상되는 생성물은 낮은 수율로 수득되어, 신규한 촉매와 관련된 설계 옵션을 상당히 제한한다. 이러한 특성은 신규한 CAAC 리간드를 가진 루테튬 복합체를 기반으로 하는 금속유기 촉매의 추가 개발에 상당한 제한을 가한다. 특히 계획된 특성을 가진 비대칭 아닐린을 기반으로 하는 리간드를 갖는 올레핀 복분해를 위한 신규한 촉매를 수득하는 것은 화학 합성에서 구현하기 어렵고 산업적 규모로 확장하기에는 경제적으로 정당성이 없다.

[0021]

높은 TON 값을 수득할 수 있게 하는 높은 촉매 활성과 개선된 내구성 및 선택성을 가진 신규한 루테튬 복합체에 대한 탐색에서, 쉽게 이용 가능하고 저렴한 기질을 기반으로 하는 편리한 합성 경로로 이러한 화합물에 이르는

것이 중요하다. 산업적 규모 확장의 관점으로부터, 계획된 합성이 모든 단계에서 효율적이고 반응 생성물이 결정화 또는 증류와 같은 기술을 사용하여 간단한 방법으로 정제될 수 있는 것이 또한 중요하다. 리간드의 라이브러리를 확장하는 것이 또한 중요하며, 이의 응용 분야는 즉 지방산의 에스테르 유도체의 에테놀리시스 반응에서 촉매로서 사용되는 루테늄 복합체의 구조의 대안적인 및/또는 개선된 공급원을 포함할 것이다.

[0022] 반응의 비-극성 환경(예를 들어, 파라핀, *n*-헥산, 사이클로헥산, *n*-헵탄, *n*-데칸 등 또는 많은 올레인 복분해 기질)에서 공지된 루테늄 복합체의 낮은 용해도는 당업계에서 공지된 동등하게 중요한 문제이다. 균일 복분해 반응은 통상적으로 극성 매질에서, 염소화 용매(디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄) 또는 방향족 용매(벤젠, 톨루엔)에서 수행되지만 이러한 용매는 환경에 유해하고 사용자에게 위험하다[*Green Chem.*, 2014, 16, 1125-1130]. 따라서, 용매에서 사용될 수 있는 대안적인 촉매 시스템을 찾고 있으며, 이의 사용은 "녹색 화학(green chemistry)"의 규칙 및 현대의 대규모 화학 산업의 지속 가능한 성장 규칙을 준수한다[R. A. Sheldon, *Green Chem.* 2017, 19, 18-43.]. 또한 올레핀 복분해 공정에서 일상적으로 사용되는 용매(디클로로메탄, 톨루엔 및 벤젠)는 제약 산업에서 허용되지 않는다는 것을 주지해야 하며[*Eur. J. Org. Chem.* 2019, 640-646], 여기서는 활성 약제학적 성분(API)의 합성의 모든 단계에서 유해 용매(ICH 등급 1 및 2로 분류됨)의 제거가 필요하다.

[0023] 또한, 일부 비-극성 단량체, 예를 들어 디사이클로펜타디엔(DCPD) 및 트리사이클로펜타디엔(TCPD)에서 또는 *n*-올레핀(폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 폐기물의 열분해로부터 획득된 것들 포함)에서 알려진 촉매의 용해도는 통상적으로 낮으며, 루테늄 복합체가 이들과 균일 시스템을 형성하는 것이 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

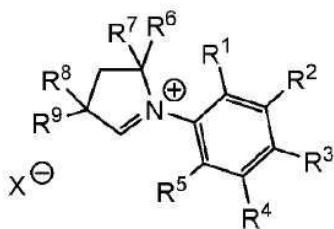
[0024] 당업계에는, 비-극성 용매에서의 루테늄 복합체의 불량한 용해도와 관련된 명백한 기술적 이슈가 있으며, 이는 비-극성 환경(즉, 파라핀, 식물 오일 등)에서 올레핀 복분해 공정을 사용하는 데 제한된 능력을 초래한다.

[0025] 놀랍게도 알킬, 분지형 치환기를 가진 아닐린 유도체가 간단하고 효율적인 3단계 합성으로 쉽게 획득될 수 있다는 것이 발견되었으며, 이의 핵심 단계는 아자-클라이젠 반응(aza-Claisen reaction)에서의 분지형 아닐린 유도체의 합성이다. 이 합성을 통해 획득된 아닐린 유도체 및 기타 유사한 유기 화합물이 루테늄 촉매 및/또는 올레핀 복분해의 (전)촉매의 합성에 사용되는 신규한 CAAC 리간드에 대한 기질로서 작용할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0026] 따라서, 본 발명의 주제는 화학식 CAAC-1을 갖는 사이클릭 알킬아민 카르벤(CAAC)의 전구체이다:

[0027] [화학식 CAAC-1]



[0028] .
[0029] 여기서

[0030] X는 할로젠 음이온, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, CF₃SO₂O⁻를 포함한 그룹으로부터 선택된 음이온을 나타내고;

[0031] R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 독립적으로 수소 원자, C₁-C₁₂ 알킬 그룹, C₃-C₁₂ 사이클로알킬 그룹, C₅-C₂₀ 아릴 그룹 또는 C₅-C₂₀ 헤테로아릴 그룹, C₅-C₂₅ 아르알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₁₂ 알킬 그룹, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬 그룹, C₅-C₂₀ 아릴 그룹, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴 그룹, C₁-C₁₂ 알콕시 그룹, C₅-C₂₄ 아릴옥시 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴옥시 그룹, 설퍼이드 그룹 (-SR''), 아민 그룹 (-NR''₂)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R''

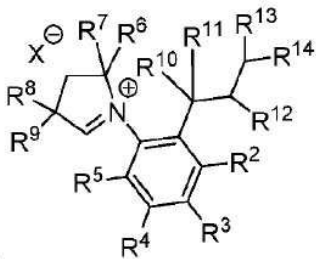
그룹은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₅ 알킬, C₆-C₂₄ 아틸, C₇-C₂₄ 아르알킬을 나타내고, 대안적으로 R¹, R², R³, R⁴ 및 R⁵는 결합하여 C₅-C₂₅ 환을 형성하고,

[0032] 여기서 적어도 하나의 치환기 R¹, R² 및 R⁵는 적어도 하나의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R¹, R² 및 R⁵는 적어도 두 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R¹, R² 및 R⁵는 적어도 세 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 가장 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R¹, R² 및 R⁵는 적어도 네 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고,

[0033] 각각의 치환기 R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬 C₁-C₁₂ 그룹 또는 C₅-C₂₀ 아틸 그룹을 나타내고, 이들은 수소, C₁-C₁₂ 알킬 그룹, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬 그룹, C₅-C₂₀ 아틸 그룹, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아틸 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아틸 그룹, C₁-C₁₂ 알콕시 그룹, C₅-C₂₄ 아틸옥시 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아틸옥시 그룹 또는 할로젠 원자, 설파이드 그룹 (-SR'''), 아민 그룹 (-NR''')을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R''' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₅ 알킬, C₆-C₂₄ 아틸, C₇-C₂₄ 아르알킬을 의미하고, 대안적으로, R⁶ 및 R⁷ 및/또는 R⁸ 및 R⁹는 결합하여 C₅-C₂₅ 환 그룹을 형성한다.

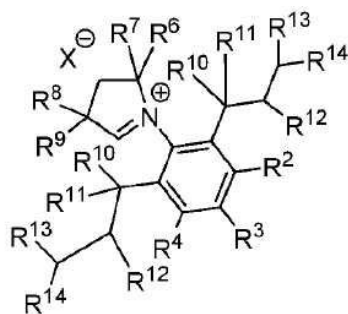
[0034] 바람직하게는, 사이클릭 알킬아민 카르벤(CAAC)의 전구체는 화학식 CAAC-2 또는 CAAC-3 또는 CAAC-4로 표시된다:

[0035] [화학식 CAAC-2]



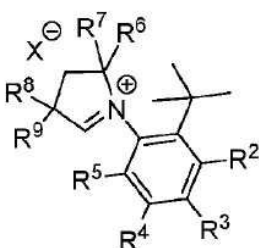
[0036]

[0037] [화학식 CAAC-3]



[0038]

[0039] [화학식 CAAC-4]



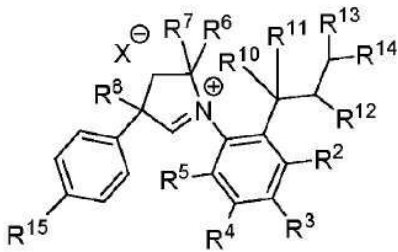
[0040]

[0041] 여기서 치환기 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 상기 정의된 의미를 갖고,

[0042] R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 치환기는 독립적으로 수소 원자, C_1 - C_{12} 알킬 그룹, C_3 - C_{12} 사이클로알킬 그룹, C_5 - C_{20} 아릴 그룹 또는 C_5 - C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_5 - C_{25} 아르알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소 원자, 할로겐 원자, C_1 - C_{12} 알킬 그룹, C_1 - C_{12} 퍼플루오로알킬 그룹, C_5 - C_{20} 아릴 그룹, C_5 - C_{20} 퍼플루오로아릴 그룹, C_5 - C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_1 - C_{12} 알콕시 그룹, C_5 - C_{24} 아릴옥시 그룹, C_5 - C_{20} 헤테로아릴옥시 그룹, 설퍼이드 그룹 ($-SR''$), 아민 그룹 ($-NR''$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_1 - C_5 알킬, C_6 - C_{24} 아릴, C_7 - C_{24} 아르알킬을 나타내고, 대안적으로 R^1 , R^2 , R^3 , R^{13} 및 R^5 는 결합하여 C_5 - C_{25} 환을 형성한다.

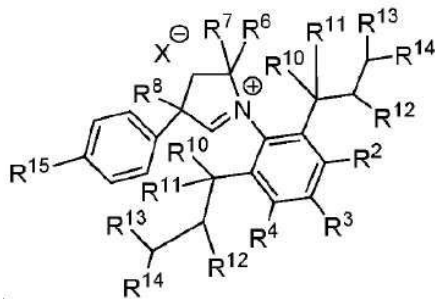
[0043] 바람직하게는, 사이클릭 알킬아민 카르벤(CAAC)의 전구체는 화학식 CAAC-5 또는 CAAC-6 또는 CAAC-7로 표시된다:

[0044] [화학식 CAAC-5]



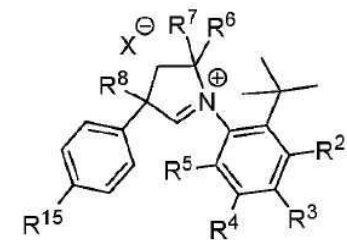
[0045]

[0046] [화학식 CAAC-6]



[0047]

[0048] [화학식 CAAC-7]



[0049]

[0050] 여기서 X는 할로겐 원자, BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , $CF_3SO_2O^-$ 를 포함하는 그룹으로부터 선택된 음이온을 나타내고;

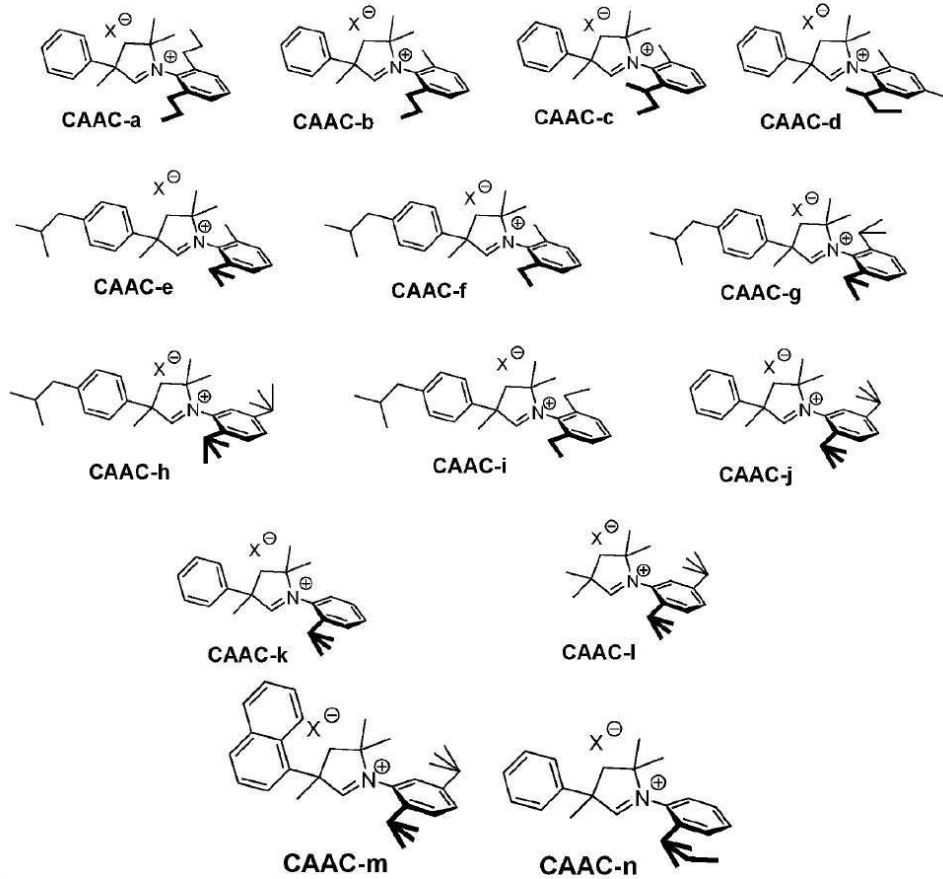
[0051] R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 치환기는 상기 정의된 의미를 갖고,

[0052] R^{15} 는 독립적으로 수소 원자, C_1 - C_{12} 알킬 그룹, C_3 - C_{12} 사이클로알킬 그룹, C_5 - C_{20} 아릴 또는 C_5 - C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_5 - C_{25} 아르알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소 원자, 할로겐 원자, C_1 - C_{12} 알킬 그룹, C_1 - C_{12} 퍼플루오로알킬

그룹, C₅-C₂₀ 아릴 그룹, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴 그룹, C₁-C₁₂ 알콕시 그룹, C₅-C₂₄ 아릴옥시 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴옥시 그룹, 알콕시 그룹 (-OR''), 설파이드 그룹 (-SR''), 아민 그룹 (-NR''₂)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₅ 알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬을 나타낸다.

[0053]

바람직하게는, 사이클릭 알킬아민 카르벤(CAAC)의 전구체는 화학식 CAAC-a, CAAC-b, CAAC-c, CAAC-d, CAAC-e, CAAC-f, CAAC-g, CAAC-h, CAAC-i, CAAC-j, CAAC-k 또는 CAAC-l로 표시된다:



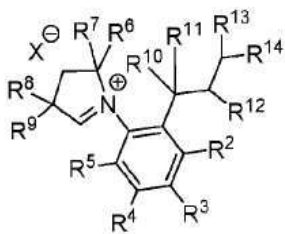
[0054]

[0055]

본 발명의 주제는 또한 상기 정의된 화학식 CAAC-2 또는 CAAC-3을 갖는 알킬아민 카르벤의 사이클릭 전구체 (CAAC)의 합성 방법을 포함한다:

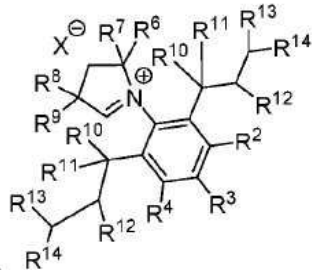
[0056]

화학식 CAAC-2



[0057]

[0058] 화학식 CAAC-3

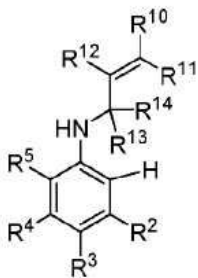


[0059]

[0060] 여기서

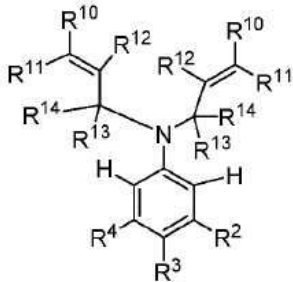
[0061] 제1 단계 동안, 화학식 2a 또는 3a를 갖는 화합물을 루이스 산의 존재 하에서 열적 아자-클라이젠 재배열 (thermal aza-Claisen rearrangement)에 적용하여 화학식 2b 또는 3b를 갖는 화합물을 수득하고:

[0062] [화학식 2a]



[0063]

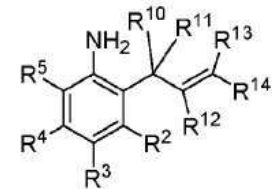
[0064] [화학식 3a]



[0065]

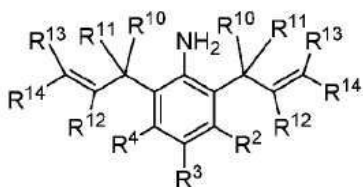
[0066] 여기서 치환기 R², R³, R⁴, R⁵, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 상기 정의된 의미를 갖고,

[0067] [화학식 2b]



[0068]

[0069] [화학식 3b]

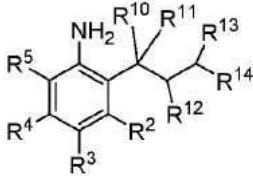


[0070]

[0071] 여기서 치환기 R², R³, R⁴, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 상기 정의된 의미를 갖고,

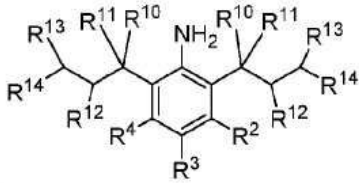
[0072] 후속적으로 제2 반응 단계-가스상 수소의 존재 하에 활성탄에 증착된 전이 금속 촉매를 사용한 이중 결합의 환원을 거쳐 화학식 2c 또는 3c를 갖는 화합물을 형성하고:

[0073] [화학식 2c]



[0074]

[0075] [화학식 3c]

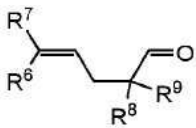


[0076]

[0077] 여기서 치환기 R², R³, R⁴, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴는 상기 정의된 의미를 갖고,

[0078] 제3 단계에서 브룬스테드 산의 존재 하에 화학식 4를 갖는 화합물과의 반응을 거쳐 화학식 2d 또는 3d를 갖는 화합물을 형성하고:

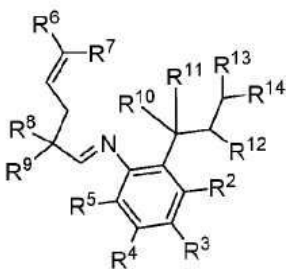
[0079] [화학식 4]



[0080]

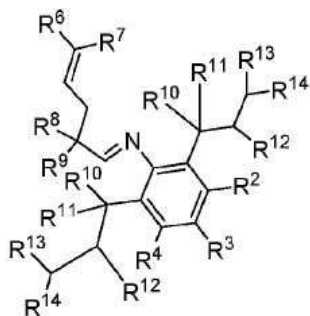
[0081] 여기서 R⁶, R⁷, R⁸ 및 R⁹는 상기 정의된 의미를 갖고,

[0082] [화학식 2d]



[0083]

[0084] [화학식 3d]



[0085]

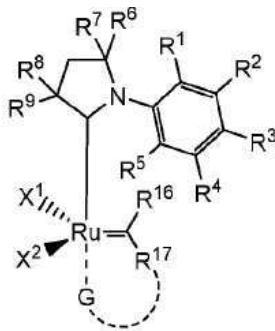
[0086] 여기서 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 치환기는 상기 정의된 의미를 갖고,

[0087] 후속적으로 승온에서 염산과의 반응에 이어 할로젠 음이온, BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , $CF_3SO_2O^-$ 를 포함하는 그룹으로부터 선택된 음이온과의 음이온 교환 반응을 거쳐 화학식 CAAC-2 또는 CAAC-3을 갖는 사이클릭 알킬아민 카르벤 (CAAC)의 관련 전구체를 형성한다.

[0088] 바람직하게는, BF_3 , $B(OR)_3$, $AlCl_3$, $MgCl_2$, $TiCl_4$, $Ti(OR)_4$ 로부터 선택되는 루이스 산이 제1 단계에서 사용되고; 제2 단계에서, 환원 반응은 Pd, Pt, Rh, Ru, Ag, Au로부터 선택된 촉매의 존재 하에서 수행되며; 제3 단계에서, 반응은 *피라*-톨루엔설폰산, 황산, 염산, 트리플루오로아세트산, 트리플루오로메탄설폰산, 플루오로황산으로부터 선택된 브뢴스테드 산의 존재 하에서 수행된다.

[0089] 본 발명의 주제는 또한 화학식 1-Ru를 갖는 루테튬 복합체를 포함한다:

[0090] [화학식 1-Ru]



[0091]

[0092] 여기서:

[0093] X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 할로젠 음이온, $-CN$, $-SCN$, $-OR^a$, $-SR^a$, $-O(C=O)R^a$, $-O(SO_2)R^a$ 및 $-OSi(R^a)_3$ 그룹을 포함하는 그룹으로부터 선택된 음이온성 리간드를 나타내고, 여기서 R^a 는 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{12} 알케닐 또는 C_5-C_{20} 아릴을 나타내고, 이들은 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{12} 알콕실, C_5-C_{24} 아릴옥실, C_5-C_{20} 헤테로아릴옥실 또는 할로젠 원자로 임의로 치환되고;

[0094] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 독립적으로 수소 원자, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_3-C_{12} 사이클로알킬 그룹, C_5-C_{20} 아릴 그룹 또는 C_5-C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_5-C_{25} 아르알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소 원자, 할로젠 원자, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬 그룹, C_5-C_{20} 아릴 그룹, C_5-C_{20} 퍼플루오로아릴 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_1-C_{12} 알콕시 그룹, C_5-C_{24} 아릴옥시 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴옥시 그룹, 설파이드 그룹 ($-SR''$), 아민 그룹 ($-NR''_2$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_1-C_5 알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_7-C_{24} 아르알킬을 나타내고, 대안적으로 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 결합하여 C_5-C_{25} 환을 형성하고,

[0095] 여기서 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 하나의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 두 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 세 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 가장 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 및 R^5 는 적어도 네 개의 2급, 3급 또는 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고,

[0096] 각각의 치환기 R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬 C_1-C_{12} 그룹 또는 C_5-C_{20} 아릴 그룹을 나타내고, 이들은 수소, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬 그룹, C_5-C_{20} 아릴 그룹, C_5-C_{20} 퍼플루오로아릴 그룹, C_5-

C₂₀ 헤테로아릴 그룹, C₁-C₁₂ 알콕시 그룹, C₅-C₂₄ 아릴옥시 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴옥시 그룹 또는 할로젠 원자, 설파이드 그룹 (-SR¹), 아민 그룹 (-NR²)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있고, 여기서 R¹ 그룹은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₅ 알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬을 의미하고, 대안적으로, R⁶ 및 R⁷ 및/또는 R⁸ 및 R⁹는 결합하여 C₅-C₂₅ 환 그룹을 형성한다.

[0097] R¹⁶ 및 R¹⁷은 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 가능하게는 치환된 C₁-C₂₅ 알킬, 가능하게는 치환된 C₃-C₂₅ 사이클로알킬, 가능하게는 치환된 C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬, 가능하게는 치환된 C₂-C₂₅ 알켄, 가능하게는 치환된 C₂-C₂₅ 알케닐, 가능하게는 치환된 C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, 가능하게는 치환된 C₂-C₂₅ 알키닐, 가능하게는 치환된 C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, 가능하게는 치환된 C₁-C₂₅ 알콕실, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 아릴, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 아릴옥실, 가능하게는 치환된 C₆-C₂₅ 아릴알킬, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 헤테로아릴, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 헤테로아릴옥실, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 퍼플루오로아릴, 가능하게는 치환된 황, 산소, 질소, 셀레늄 또는 인 원자를 함유하는 3-12원 헤테로사이클을 나타내고;

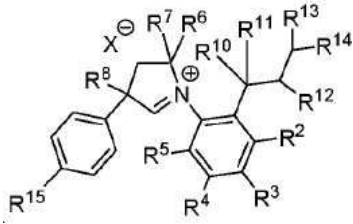
[0098] 여기서 R¹⁶ 및 R¹⁷ 치환기는 결합하여, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₅-C₂₅ 아릴, C₅-C₂₅ 헤테로아릴, C₅-C₂₅ 퍼플루오로아릴, 황, 산소, 질소, 셀레늄 또는 인 원자를 함유하는 3-12원 헤테로사이클을 포함하는 그룹으로부터 선택된 환을 형성할 수 있고, 이들은 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬, C₂-C₂₅ 알켄, C₂-C₂₅ 알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₂-C₂₅ 알키닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₁-C₂₅ 알콕실, C₅-C₂₅ 아릴, C₅-C₂₅ 아릴옥실, C₆-C₂₅ 아릴알킬, C₅-C₂₅ 헤테로아릴, C₅-C₂₅ 헤테로아릴옥실, C₅-C₂₅ 퍼플루오로아릴, 3-12원 헤테로사이클을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있으며;

[0099] 여기서 치환기 R¹⁶ 및 R¹⁷은 독립적으로 및 바람직하게는 수소 원자 및/또는 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬 그룹, C₂-C₂₅ 알케닐 그룹, 알콕시 그룹 (-OR¹), 설파이드 그룹 (-SR¹), 설피드 그룹 (-S(O)R¹), 설포늄 그룹 (-S⁺R¹), 설피드 그룹 (-SO₂R¹), 설피드아미드 그룹 (-SO₂NR²), 아민 그룹 (-NR²), 암모늄 그룹 (-N⁺R³), 니트로 그룹 (-NO₂), 시아나이드 그룹 (-CN), 포스포네이트 그룹 (-P(O)(OR¹)₂), 포스피네이트 그룹 (-P(O)R¹(OR¹)), 포스포닌 그룹 (-P(OR¹)₂), 포스핀 그룹 (-PR¹), 포스핀 옥사이드 그룹 (-P(O)R¹), 포스포늄 그룹 (-P⁺R³), 카복시 그룹 (-COOH), 에스테르 그룹 (-COOR¹), 아마이드 그룹 (-CONR²), 아마이드 그룹 (-NR²C(O)R¹), 포르말 그룹 (-CHO), 케톤 그룹 (-COR¹), 티오아미드 그룹 (-CSNR²), 티오케톤 그룹 (-CSR¹), 티오노에스테르 그룹 (-CSOR¹), 티오에스테르 그룹 (-COSR¹), 디티오에스테르 그룹 (-CS₂R¹)으로 독립적으로 치환된 C₅-C₂₅ 아릴을 나타내고, 여기서 R¹ 그룹은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬, C₅-C₂₄ 퍼플루오로아릴을 나타내고, 두 개의 R¹ 그룹은 결합하여, C₁-C₁₂ 알킬 그룹으로 가능하게는 추가로 치환된, C₃-C₁₂ 사이클로알킬 또는 질소, 산소 또는 황 원자를 함유하는 C₃-C₂₅ 헤테로사이클로알킬 환을 형성할 수 있고, 대안적으로 R¹는 케톤 그룹 (-COR^c)(여기서 R^c는 C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬을 나타낸다) 또는 알콕시 그룹 (-OR^d)(여기서, R^d는 C₁-C₁₂ 알킬 그룹으로 가능하게는 추가로 치환된, C₁-C₁₂ 알킬 또는 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자를 함유하는 C₃-C₁₂ 헤테로사이클로알킬을 나타낸다)을 나타내고;

[0100] G는 다음과 같은 엔티티로부터 선택되고:

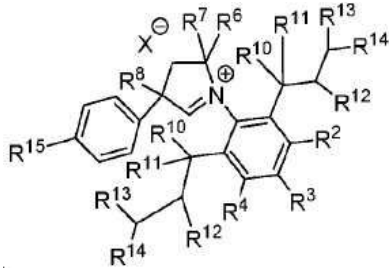
[0101] -화학식 CAAC-5 또는 CAAC-6 또는 CAAC-7을 갖는 리간드

[0102] 화학식 CAAC-5



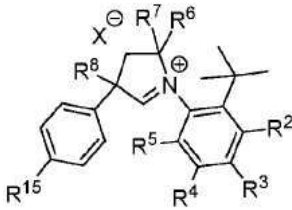
[0103]

[0104] 화학식 CAAC-6



[0105]

[0106] 화학식 CAAC-7



[0107]

[0108] (여기서 X 및 치환기 R¹ 내지 R¹⁵는 상기 정의된 의미를 갖는다)

[0109] 또는

[0110] -수소 원자, 할로젠 원자, 산소 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클(이들은 아실 (-COR'), 시아노 (-CN), 카복시 (-COOH), 에스테르 (-COOR'), 에스테르 (-CH₂COOR'), 에스테르 (-CHR'COOR'), 에스테르 (-C(R')₂COOR'), 아마이드 (-CONR'₂), Weinreb 타입 아마이드 (-CON(R')(OR')), 설펜 (-SO₂R'), 포르밀 (-COH), 설펜아미드 (-SO₂NR'₂), 케톤 (-COR'), 티오아미드 (-CSNR'₂), 티오케톤 (-CSR'), 티오노에스테르 (-CSOR'), 티오에스테르 (-COSR'), 디티오에스테르 (-CS₂R') 그룹으로 임의로 치환되고, 여기서 R' 그룹은 독립적으로 C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴, C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실을 나타낸다)과 같은 그룹으로부터 선택된 그룹으로 치환된 산소, 황, 셀레늄 원자를 포함하는 그룹으로부터 선택되는 헤테로원자 1[여기서 점선(dashed line)은 상기 헤테로원자와 R¹⁷ 치환기 사이의 직접 결합 또는 메틸렌 브릿지 -CH₂-, -CHR'- 또는 -CR'₂-를 통한 R¹⁷ 치환기와 헤테로원자 사이의 결합을 나타내고, 여기서 R¹⁴ 치환기는 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₂-C₂₅ 알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₂-C₂₅ 알키닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 알콕시 그룹 (-OR"), 설펜아이드 그룹 (-SR"), 설펜사이드 그룹 (-S(O)R"), 설펜늄 그룹 (-S⁺R"₂), 설펜 그룹 (-SO₂R"), 설펜아미드 그룹 (-SO₂NR"₂), 아민 그룹 (-NR"₂), 암모늄 그룹 (-N⁺R"₃), 니트로 그

룹 (-NO₂), 시아나이드 그룹 (-CN), 포스포네이트 그룹 (-P(O)(OR")₂), 포스피네이트 그룹 (-P(O)R"(OR")), 포스포닌 그룹 (-P(OR")₂), 포스핀 그룹 (-PR")₂), 포스핀 옥사이드 그룹 (-P(O)R")₂), 포스포늄 그룹 (-P⁺R")₃), 카복시 그룹 (-COOH), 에스테르 그룹 (-COOR"), 아마이드 그룹 (-CONR")₂), 아마이드 그룹 (-NR" C(O)R"), 포르밀 그룹 (-CHO), 케톤 그룹 (-COR"), 티오아미드 그룹 (-CSNR")₂), 티오케톤 그룹 (-CSR"), 티오노에스테르 그룹 (-CSOR"), 티오에스테르 그룹 (-COSR"), 디티오에스테르 그룹 (-CS₂R") (여기서 R" 그룹은 C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬, C₅-C₂₄ 퍼플루오로아릴을 나타낸다)을 포함하는 그룹으로부터 독립적으로 선택된 1-4개 치환기로 가능하게는 치환된 C₅-C₁₅ 아릴이다]; 또는

[0111]

-수소 원자, R' 치환기로 가능하게는 치환된 메틸렌, C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 알케닐 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 아실 그룹 (-COR'), 에스테르 그룹 (-COOR'), 3급부틸카복시카본 그룹 (t-Boc) 또는 9-플루오레닐메톡시카보닐 그룹 (Fmoc), 카바민 그룹 (-CONR')₂), 설펜 그룹 (-SO₂R'), 포르밀 그룹 (-COH) (여기서, R' 그룹은 아실 그룹 (-COR'), 시아노 그룹 (-CN), 카복시 그룹 (-COOH), 에스테르 그룹 (-COOR'), 에스테르 그룹 (-CH₂COOR'), 에스테르 그룹 (-CHR' COOR'), 에스테르 그룹 (-C(R')₂COOR'), 아마이드 그룹 (-CONR')₂), 설펜 그룹 (-SO₂R'), 포르밀 그룹 (-COH), 설펜아미드 그룹 (-SO₂NR')₂), 케톤 그룹 (-COR'), 티오아미드 그룹 (-CSNR')₂), 티오케톤 그룹 (-CSR'), 티오노에스테르 그룹 (-CSOR'), 티오에스테르 그룹 (-COSR'), 디티오에스테르 그룹 (-CS₂R')으로 임의로 치환된 C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실을 나타내고, 여기서 R' 그룹은 C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실을 나타낸다)과 같은 그룹으로부터 선택된 그룹으로 치환된, 질소 원자 또는 인 원자를 포함하는 그룹으로부터 선택되는 헤테로원자 2[여기서, 점선은 상기 헤테로원자와 R¹⁴ 치환기 간의 직접 결합을 나타내거나 메틸렌 브릿지 (CH₂)-, -(CHR')- 또는 (CR'₂)-를 통한 R¹⁷ 치환기와 헤테로원자 간의 결합을 나타내고; 여기서 R¹⁷ 은 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₂-C₂₅ 알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₂-C₂₅ 알키닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 알콕시 그룹 (-OR'), 설펜아이드 그룹 (-SR'), 설펜사이드 그룹 (-S(O)R'), 설펜 그룹 (-S⁺R')₂), 설펜 그룹 (-SO₂R'), 설펜아미드 그룹 (-SO₂NR')₂), 아민 그룹 (-NR')₂), 암모늄 그룹 (-N⁺R')₃), 니트로 그룹 (-NO₂), 시아노 그룹 (-CN), 포스피너스 그룹 (-P(O)(OR')₂), 포스핀산 그룹 (-P(O)R'(OR')), 포스포닌 그룹 (-P(OR')₂), 포스핀 그룹 (-PR')₂), 포스핀 옥사이드 그룹 (-P(O)R')₂), 포스포늄 그룹 (-P⁺R')₃), 카복시 그룹 (-COOH), 에스테르 그룹 (-COOR'), 아마이드 그룹 (-CONR')₂), 아마이드 그룹 (-NR' C(O)R'), 포르밀 그룹 (-CHO), 케톤 그룹 (-COR'), 티오아미드 그룹 (-CSNR')₂), 티오케톤 그룹 (-CSR'), 티오노에스테르 그룹 (-CSOR'), 티오에스테르 그룹 (-COSR'), 디티오에스테르 그룹 (-CS₂R')을 포함하는 그룹으로부터 독립적으로 선택된 1-4개 치환기로 가능하게는 치환된 C₅-C₁₅ 아릴이고, 여기서 R' 그룹은 C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬, C₅-C₂₄ 퍼플루오로아릴을 나타낸다], 또는

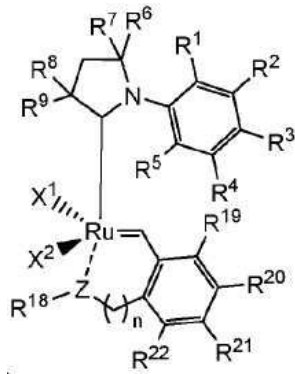
[0112]

-할로젠 원자를 포함하는 그룹으로부터 선택되는 헤테로원자 3[여기서 점선은 상기 헤테로원자와 R¹⁷ 치환기 간의 직접 결합을 나타내고, 여기서 R¹⁷ 치환기는 C₅-C₁₅ 아릴이거나, 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₂-C₂₅ 알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₂-C₂₅ 알키닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알

킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 알콕시 그룹 (-OR''), 설파이드 그룹 (-SR''), 설파옥사이드 그룹 (-S(O)R''), 설퍼늄 그룹 (-S⁺R''₂), 설페이트 그룹 (-SO₂R''), 설페이트아미드 그룹 (-SO₂NR''₂), 아민 그룹 (-NR''₂), 암모늄 그룹 (-N⁺R''₃), 니트로 그룹 (-NO₂), 시아노 그룹 (-CN), 포스포너스(phosphonous) 그룹 (-P(O)(OR''₂)), 포스피너스(phosphinous) 그룹 (-P(O)R''(OR'')), 포스포닌 그룹 (-P(OR''₂)), 포스핀 그룹 (-PR''₂), 포스핀 옥사이드 그룹 (-P(O)R''₂), 포스포늄 그룹 (-P⁺R''₃), 카복시 그룹 (-COOH), 에스테르 그룹 (-COOR''), 아미드 그룹 (-CONR''₂), 아미드 그룹 (-NR''C(O)R''), 포르말 그룹 (-CHO), 케톤 그룹 (-COR''), 티오아미드 그룹 (-CSNR''₂), 티오케톤 그룹 (-CSR''), 티오노에스테르 그룹 (-CSOR''), 티오에스테르 그룹 (-COSR''), 디티오에스테르 그룹 (-CS₂R'')을 포함하는 그룹으로부터 독립적으로 선택된 1-4개 치환기로 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 폴리아릴이고, 여기서 R'' 그룹은 C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬, C₅-C₂₄ 퍼플루오로아릴을 나타낸다].

[0113] 루테늄 복합체는 바람직하게는 화학식 1a-Ru로 표시된다:

[0114] [화학식 1a-Ru]



[0115]

[0116] 여기서 X¹ 및 X² 및 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 치환기는 상기 정의된 의미를 갖고

[0117] 'n'는 1 또는 0을 의미하고

[0118] Z는 할로젠 원자, O 원자, S 원자, Se 원자, 또는 NR''' 그룹을 포함하는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 R'''는 메틸리덴, C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 아실 그룹 (-COR'), 에스테르 그룹 (-COOR'), 3급-부틸카복시카본 그룹 (t-Boc) 또는 9-플루오레닐메톡시카보닐 그룹 (Fmoc), 카바민 그룹 (-CONR''₂), 설페이트 그룹 (-SO₂R'), 포르말 그룹 (-COH)을 나타내고, 여기서 R' 그룹은 C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 퍼플루오로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴, C₇-C₂₀ 아르알킬, C₅-C₂₄ 아릴옥실, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 헤테로아릴 또는 C₅-C₂₄ 헤테로아릴 옥실, 또는 할로젠 원자를 나타내고, 여기서 Z가 할로젠 원자를 나타내는 경우, R¹⁸은 부재하며;

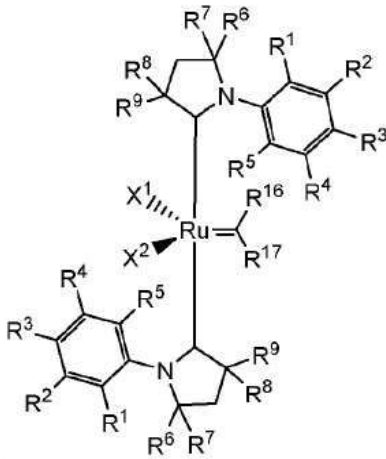
[0119] R¹⁸은 독립적으로 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₁-C₂₅ 사이클로알킬, C₅-C₂₀ 알콕실, C₅-C₂₀ 아릴, C₅-C₂₄ 아릴옥실, -COOR''' 그룹, -CH₂COOR''' 그룹, -CONR'''₂ 그룹, -CH₂CONR'''₂ 그룹, -COR''' 그룹, -CH₂COR''' 그룹, -CON(OR''')(R''') 그룹, -CH₂CON(OR''')(R''') 그룹 또는 할로젠 원자를 의미하고, 여기서 R'''는 적어도 C₁-C₁₂ 알킬, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬, C₁-C₁₂ 알콕실, C₆-C₂₄ 아릴옥실 또는 할로젠 원자로 가능하게는 치환된 C₁-C₁₂ 알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₂-C₁₂ 알케닐, C₆-C₂₀ 아릴을 나타내고;

[0120] R¹⁹, R²⁰, R²¹ 및 R²²는 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬 그룹, C₂-C₂₅ 알케닐 그룹, C₅-C₂₅ 아릴 그

룹, 알콕시 그룹 (-OR''), 설파이드 그룹 (-SR''), 설피록사이드 (-S(O)R''), 설피늄 그룹 (-S⁺R''₂), 설피온 그룹 (-SO₂R''), 설피온아미드 그룹 (-SO₂NR''₂), 아민 그룹 (-NR''₂), 암모늄 그룹 (-N⁺R''₃), 니트로 그룹 (-NO₂), 시아노 그룹 (-CN), 포스포너스 그룹 (-P(O)(OR'')₂), 포스피너스 그룹 (-P(O)R''(OR'')), 포스포닌 그룹 (-P(OR'')₂), 포스핀 그룹 (-PR''₂), 포스핀 옥사이드 그룹 (-P(O)R''₂), 포스포늄 그룹 (-P⁺R''₃), 카복시 그룹 (-COOH), 에스테르 그룹 (-COOR''), 아미드 그룹 (-CONR''₂), 아미드 그룹 (-NR''C(O)R'), 포르밀 그룹 (-CHO), 케톤 그룹 (-COR''), 티오아미드 그룹 (-CSNR''₂), 티오케톤 그룹 (-CSR''), 티오노에스테르 그룹 (-CSOR''), 티오에스테르 그룹 (-COSR''), 디티오에스테르 그룹 (-CS₂R'')을 나타내고, 여기서 R'' 그룹은 C₁-C₅ 알킬, C₁-C₅ 퍼플루오로알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬, C₅-C₂₄ 퍼플루오로아릴을 나타내며, 여기서 R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸ 및 R¹⁹ 치환기는 결합하여, 치환되거나 치환되지 않은 C₄-C₁₀ 사이클릭 또는 C₄-C₁₂ 폴리사이클릭 시스템을 형성할 수 있다.

[0121] 루테튬 복합체는 바람직하게는 화학식 **1b-Ru**로 표시된다:

[0122] [화학식 1b-Ru]



[0123]

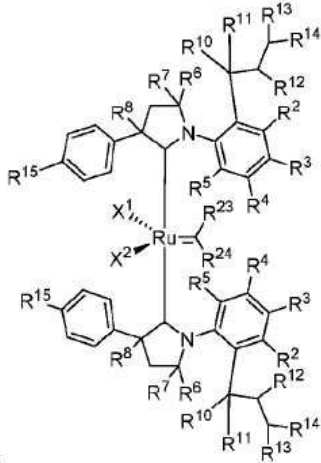
[0124] 여기서 X¹ 및 X² 및 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 치환기는 상기 정의된 의미를 갖고

[0125] R¹⁶ 및 R¹⁷은 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 가능하게는 치환된 C₁-C₂₅ 알킬, 가능하게는 치환된 C₃-C₂₅ 사이클로알킬, 가능하게는 치환된 C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬, 가능하게는 치환된 C₂-C₂₅ 알켄, 가능하게는 치환된 C₂-C₂₅ 알케닐, 가능하게는 치환된 C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, 가능하게는 치환된 C₂-C₂₅ 알키닐, 가능하게는 치환된 C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, 가능하게는 치환된 C₁-C₂₅ 알콕실, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 아릴, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 아릴옥실, 가능하게는 치환된 C₆-C₂₅ 아릴알킬, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 헤테로아릴, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 헤테로아릴옥실, 가능하게는 치환된 C₅-C₂₅ 퍼플루오로아릴, 가능하게는 치환된 황, 산소, 질소, 셀레늄 또는 인 원자를 함유하는 3-12원 헤테로사이클을 나타내고;

[0126] 여기서 R¹⁶ 및 R¹⁷ 치환기는 결합하여, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₅-C₂₅ 아릴, C₅-C₂₅ 헤테로아릴, C₅-C₂₅ 퍼플루오로아릴, 황, 산소, 질소, 셀레늄 또는 인 원자를 함유하는 3-12원 헤테로사이클을 포함하는 그룹으로부터 선택된 환을 형성할 수 있으며, 이들은 수소 원자, 할로젠 원자, C₁-C₂₅ 알킬, C₃-C₂₅ 사이클로알킬, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬, C₂-C₂₅ 알켄, C₂-C₂₅ 알케닐, C₃-C₂₅ 사이클로알케닐, C₂-C₂₅ 알키닐, C₃-C₂₅ 사이클로알키닐, C₁-C₂₅ 알콕실, C₅-C₂₅ 아릴, C₅-C₂₅ 아릴옥실, C₆-C₂₅ 아릴알킬, C₅-C₂₅ 헤테로아릴, C₅-C₂₅ 헤테로아릴옥실, C₅-C₂₅ 퍼플루오로아릴, 3-12원 헤테로사이클을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있다.

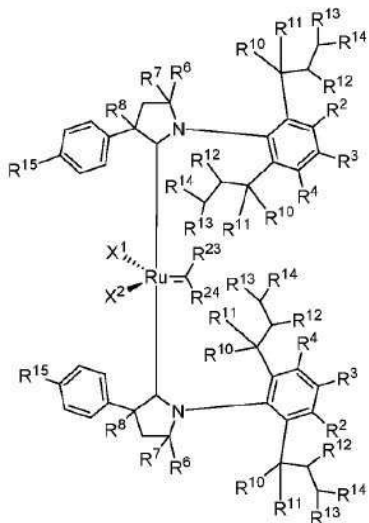
[0127] 루테튬 복합체는 바람직하게는 화학식 **1c-Ru** 또는 **1d-Ru** 또는 **1e-Ru**로 표시된다:

[0128] [화학식 1c-Ru]



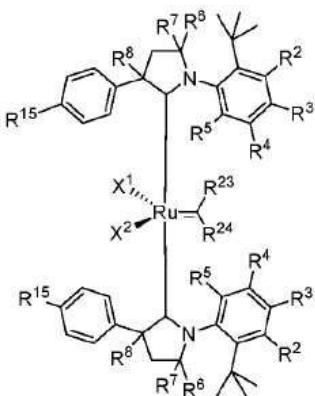
[0129]

[0130] [화학식 1d-Ru]



[0131]

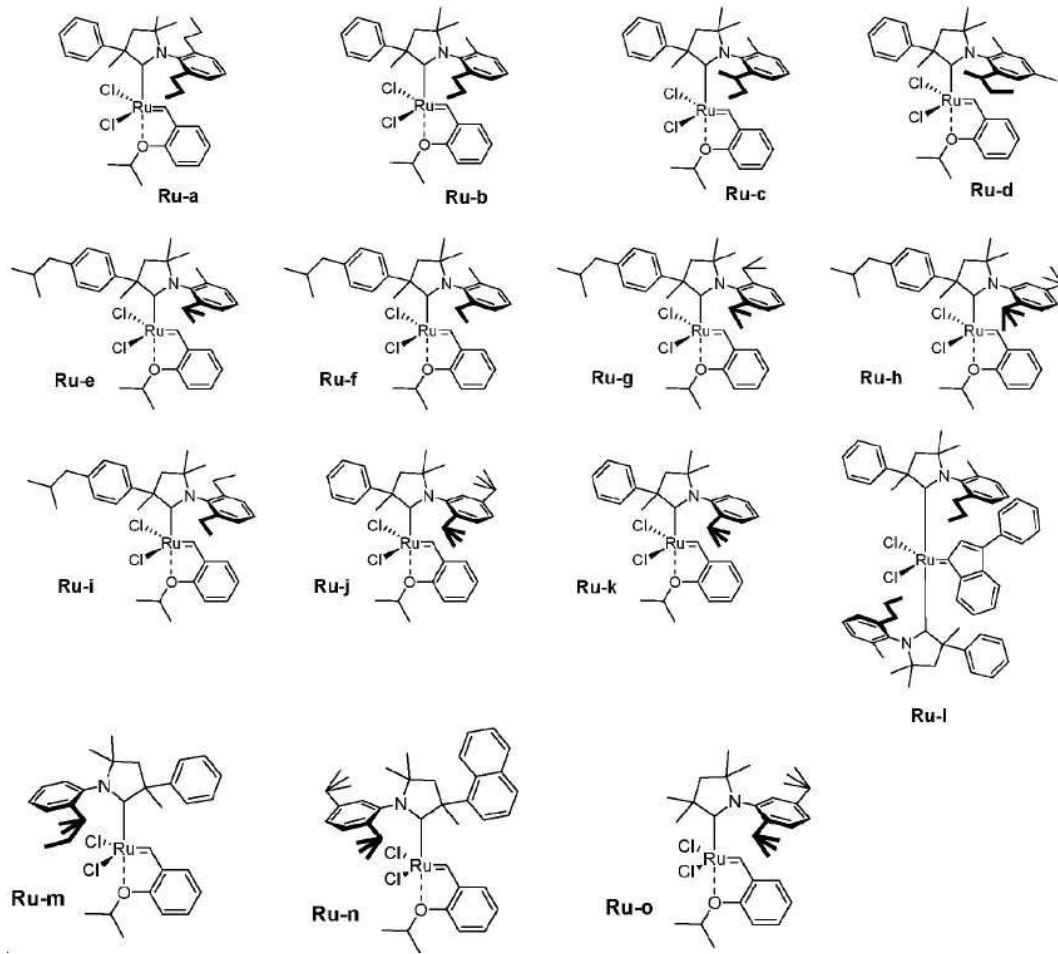
[0132] [화학식 1e-Ru]



[0133]

[0134] 여기서 X¹ 및 X² 뿐만 아니라 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R²³, R²⁴ 치환기는 상기 정의된 의미를 갖는다.

[0135] 루테튬 복합체는 바람직하게는 화학식 **Ru-a**, **Ru-b**, **Ru-c**, **Ru-d**, **Ru-e**, **Ru-f**, **Ru-g**, **Ru-h**, **Ru-i**, **Ru-j**, **Ru-k**, **Ru-l**로 표시되는 복합체로부터 선택된다:



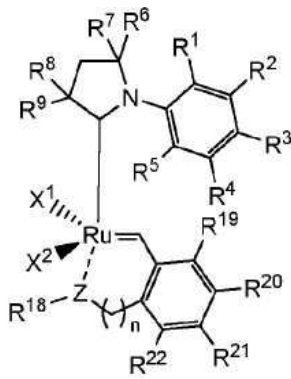
[0136]

[0137]

본 발명은 또한 화학식 10을 갖는 알킬리덴 루테늄 복합체를 화학식 8을 갖는 카르벤과 반응시키는 것을 특징으로 하는, 상기 정의된 화학식 1a-Ru를 갖는 루테늄 복합체의 합성 방법에 관한 것이다:

[0138]

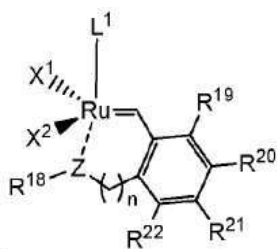
화학식 1a-Ru



[0139]

[0140]

[화학식 10]



[0141]

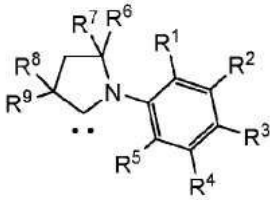
[0142]

여기서:

[0143] L¹은 피리딘 또는 치환된 피리딘, P(R')₃, P(OR')₃, O(R')₂, N(R')₃을 포함하는 그룹으로부터 선택된 중성 리간드를 나타내고, 여기서 각각의 R'는 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, C₃-C₁₂ 사이클로알킬, C₆-C₂₀ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬, C₅-C₂₄ 퍼플루오로아릴, 5-12원 헤테로아릴을 나타내며;

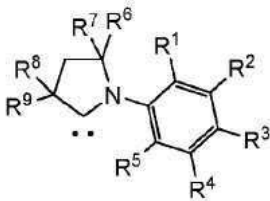
[0144] N, Z, X¹, X² 및 치환기 R¹⁸, R¹⁹, R²⁰, R²¹ 및 R²²는 상기 정의된 의미를 갖는다.

[0145] [화학식 8]



[0146]

[0147] 화학식 8



[0148]

[0149] 여기서 치환기 R¹ 내지 R⁹는 상기 정의된 의미를 갖는다.

[0150] 본 발명의 주제는 또한 올레핀 복분해 반응에서, 특히 폐환 복분해(ring closure metathesis, RCM) 반응, 교차 복분해(cross metathesis, CM), 호모복분해(homometathesis)(동일한 올레핀의 두 분자 사이의 교차 복분해), 에테놀리시스, 이성질화에서, 부분입체선택적 환 재배열 복분해(diastereoselective ring rearrangement metathesis, DRRM)의 반응, "알켄-알킨"(엔-인) 타입 복분해 또는 ROMP 또는 ADMET 타입의 중합 반응에서 전-촉매 및/또는 촉매로서의 상기 정의된 화학식 1-Ru를 갖는 화합물의 용도를 포함한다.

[0151] 반응은 바람직하게는 유기 용매, 예를 들어 톨루엔, 메시틸렌, 헥산, 사이클로헥산, 에틸 아세테이트, 메틸 아세테이트, 메틸 카보네이트, 에틸 카보네이트, 3급-부틸-메틸 에테르, 사이클로펜틸-메틸 에테르, 디에틸 에테르, THF, 2-Me-THF, 4-Me-THP, 디옥산, DME, PAO, PEG, 파라핀, 포화 지방산의 에스테르에서 수행된다.

[0152] 반응은 바람직하게는 무용매 시스템에서 수행된다.

[0153] 반응은 바람직하게는 20 내지 200°C의 온도에서 수행된다.

[0154] 반응은 바람직하게는 5분 내지 48시간의 시간에 걸쳐 수행된다.

[0155] 1-Ru 화합물은 바람직하게는 10% mol 이하의 양으로 사용된다.

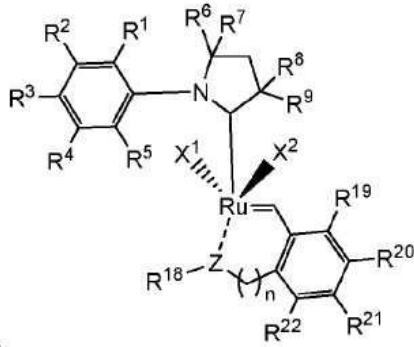
[0156] 1-Ru 화합물은 바람직하게는 0.1% mol 이하의 양으로 사용된다.

[0157] 1-Ru 화합물은 바람직하게는 고체로서 분취량으로 및/또는 유기 용매 중의 용액으로서 펌프를 사용하여 연속적으로 반응 혼합물에 첨가된다.

[0158] 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌으로부터 선택되는 반응의 가스상 부산물은 바람직하게는 불활성 가스 반복혼합주사(barbotage)를 사용하여 또는 감압 하에서 반응 혼합물로부터 활발하게 제거된다.

[0159] 본 발명의 주제는 또한 화학식 1aa-Ru로 표시되는 루테늄 복합체를 포함한다:

[0160] [화학식 1aa-Ru]



[0161]

[0162] 여기서 X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 할로겐 음이온, $-CN$, $-SCN$, $-OR^a$, $-SR^a$, $-O(C=O)R^a$, $-O(SO_2)R^a$ 및 $-OSi(R^a)_3$ 그룹을 포함하는 그룹으로부터 선택된 음이온성 리간드를 나타내고, 여기서 R^a 는 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{12} 알케닐 또는 C_5-C_{20} 아릴을 나타내고, 이들은 적어도 하나의 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{12} 알콕실, C_5-C_{24} 아릴옥실, C_5-C_{20} 헤테로아릴옥실 또는 할로겐 원자로 임의로 치환되며;

[0163] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 독립적으로 수소 원자, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_3-C_{12} 사이클로알킬 그룹, C_5-C_{20} 아릴 그룹 또는 C_5-C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_5-C_{25} 아르알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬 그룹, C_5-C_{20} 아릴 그룹, C_5-C_{20} 퍼플루오로아릴 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_1-C_{12} 알콕시 그룹, C_5-C_{24} 아릴옥시 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴옥시 그룹, 설퍼이드 그룹 ($-SR''$), 아민 그룹 ($-NR''_2$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있으며, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_1-C_5 알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_7-C_{24} 아르알킬을 나타내고, 대안적으로 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 결합하여 C_5-C_{25} 환을 형성하고

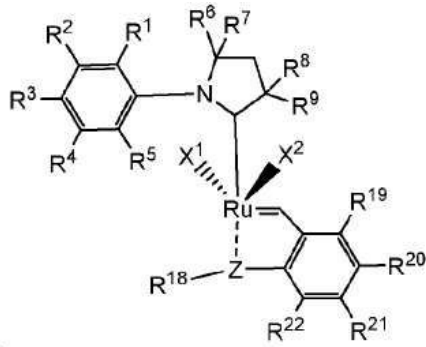
[0164] 여기서 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 적어도 하나의 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^4 및 R^5 는 적어도 두 개의 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 치환기 R^1 , R^4 및 R^5 는 적어도 세 개의 4급 탄소 원자를 갖는 알킬 치환기를 갖고,

[0165] 각각의 치환기 R^6 및 R^7 은 수소 원자, 할로겐 원자, C_1-C_{12} 알킬 그룹 또는 C_5-C_{20} 아릴 그룹을 나타내고, 이들은 수소, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬 그룹, C_5-C_{20} 아릴 그룹, C_5-C_{20} 퍼플루오로아릴 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_1-C_{12} 알콕시 그룹, C_5-C_{24} 아릴옥시 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴옥시 그룹 또는 할로겐 원자, 설퍼이드 그룹 ($-SR''$), 아민 그룹 ($-NR''_2$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있으며, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_1-C_5 알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_7-C_{24} 아르알킬을 의미하고, 대안적으로, R^6 및 R^7 및/또는 R^8 및 R^9 는 결합하여 C_5-C_{25} 환 그룹을 형성한다.

[0166] R^8 치환기는 수소, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬 그룹, C_5-C_{20} 아릴 그룹, C_5-C_{20} 퍼플루오로아릴 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_1-C_{12} 알콕시 그룹, C_5-C_{24} 아릴옥시 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴옥시 그룹 또는 할로겐 원자, 설퍼이드 그룹 ($-SR''$), 아민 그룹 ($-NR''_2$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있는 C_5-C_{20} 아릴 그룹을 나타내고, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_1-C_5 알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_7-C_{24} 아르알킬을 나타내며,

- [0167] R^9 치환기는 수소 원자, 할로젠 원자, C_1-C_{12} 알킬 그룹을 나타내고, 이들은 수소, C_1-C_{12} 알킬 그룹, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬 그룹, C_5-C_{20} 아릴 그룹, C_5-C_{20} 퍼플루오로아릴 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴 그룹, C_1-C_{12} 알콕시 그룹, C_5-C_{24} 아릴옥시 그룹, C_5-C_{20} 헤테로아릴옥시 그룹 또는 할로젠 원자, 설파이드 그룹 ($-SR''$), 아민 그룹 ($-NR''_2$)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있으며, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C_1-C_5 알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_7-C_{24} 아르알킬을 나타내고,
- [0168] R^8 및 R^9 는 대안적으로 결합하여 C_5-C_{25} 환 그룹을 형성한다.
- [0169] 'n'은 1 또는 0을 의미하고;
- [0170] Z는 할로젠 원자, O 원자, S 원자, Se 원자, 또는 NR''' 그룹을 포함하는 그룹으로부터 선택되고, 여기서 R''' 은 메틸리덴, C_1-C_{25} 알킬, C_1-C_{25} 퍼플루오로알킬, C_3-C_{25} 사이클로알킬, C_5-C_{20} 알콕실, C_5-C_{20} 아릴, C_5-C_{20} 퍼플루오로아릴, C_7-C_{20} 아르알킬, C_5-C_{24} 아릴옥실, C_2-C_{12} 알케닐, C_6-C_{20} 헤테로아릴 또는 C_5-C_{24} 헤테로아릴옥실, 3-12원 헤테로사이클, 아실 그룹 ($-COR'$), 에스테르 그룹 ($-COOR'$), 3급-부틸카복시카본 그룹 (t-Boc) 또는 9-플루오레닐메톡시카보닐 그룹 (Fmoc), 카바민 그룹 ($-CONR'_2$), 설펜 그룹 ($-SO_2R'$), 포르밀 그룹 ($-COH$)을 나타내고, 여기서 R' 그룹은 C_1-C_{25} 알킬, C_1-C_{25} 퍼플루오로알킬, C_3-C_{25} 사이클로알킬, C_5-C_{20} 알콕실, C_5-C_{20} 아릴, C_5-C_{20} 퍼플루오로아릴, C_7-C_{20} 아르알킬, C_5-C_{24} 아릴옥실, C_2-C_{12} 알케닐, C_6-C_{20} 헤테로아릴 또는 C_5-C_{24} 헤테로아릴 옥실 또는 할로젠 원자를 나타내며, 여기서 Z가 할로젠 원자를 나타내는 경우, R^{18} 은 부재하고;
- [0171] R^{18} 은 독립적으로 할로젠 원자, C_1-C_{25} 알킬, C_1-C_{25} 사이클로알킬, C_5-C_{20} 알콕실, C_5-C_{20} 아릴, C_5-C_{24} 아릴옥실, $-COOR'''$ 그룹, $-CH_2COOR'''$ 그룹, $-CONR'''_2$ 그룹, $-CH_2CONR'''_2$ 그룹, $-COR'''$ 그룹, $-CH_2COR'''$ 그룹, $-CON(OR''')(R''')$ 그룹, $-CH_2CON(OR''')(R''')$ 그룹 또는 할로젠 원자를 의미하고, 여기서 R''' 은 C_1-C_{12} 알킬, C_3-C_{12} 사이클로알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_6-C_{20} 아릴을 나타내고, 이들은 적어도 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 퍼플루오로알킬, C_1-C_{12} 알콕실, C_6-C_{24} 아릴옥실 또는 할로젠 원자로 가능하게는 치환되며;
- [0172] R^{19} , R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 는 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, C_1-C_{25} 알킬 그룹, C_2-C_{25} 알케닐 그룹, C_5-C_{25} 아릴 그룹, 알콕시 그룹 ($-OR''$), 설파이드 그룹 ($-SR''$), 설펜사이드 ($-S(O)R''$), 설펜 그룹 ($-S^+R''_2$), 설펜 그룹 ($-SO_2R''$), 설펜아미드 그룹 ($-SO_2NR''_2$), 아민 그룹 ($-NR''_2$), 암모늄 그룹 ($-N^+R''_3$), 니트로 그룹 ($-NO_2$), 시아노 그룹 ($-CN$), 포스포너스 그룹 ($-P(O)(OR''')_2$), 포스포너스 그룹 ($-P(O)R''(OR''')$), 포스포닌 그룹 ($-P(OR''')_2$), 포스핀 그룹 ($-PR''_2$), 포스핀 옥사이드 그룹 ($-P(O)R''_2$), 포스포늄 그룹 ($-P^+R''_3$), 카복시 그룹 ($-COOH$), 에스테르 그룹 ($-COOR''$), 아미드 그룹 ($-CONR''_2$), 아미드 그룹 ($-NR''C(O)R''$), 포르밀 그룹 ($-CHO$), 케톤 그룹 ($-COR''$), 티오아미드 그룹 ($-CSNR''_2$), 티오케톤 그룹 ($-CSR''$), 티오노에스테르 그룹 ($-CSOR''$), 티오에스테르 그룹 ($-COSR''$), 디티오에스테르 그룹 ($-CS_2R''$)을 나타내고, 여기서 R'' 그룹은 C_1-C_5 알킬, C_1-C_5 퍼플루오로알킬, C_6-C_{24} 아릴, C_7-C_{24} 아르알킬, C_5-C_{24} 퍼플루오로아릴을 나타내고, 여기서 R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 치환기는 결합하여, 치환되거나 치환되지 않은 C_4-C_{10} 사이클릭 또는 C_4-C_{12} 폴리사이클릭 시스템을 형성할 수 있다.
- [0173] 상술한 루테늄 복합체는 바람직하게는 화학식 **1aaa-Ru**로 표시된다:

[0174] [화학식 1aaa-Ru]



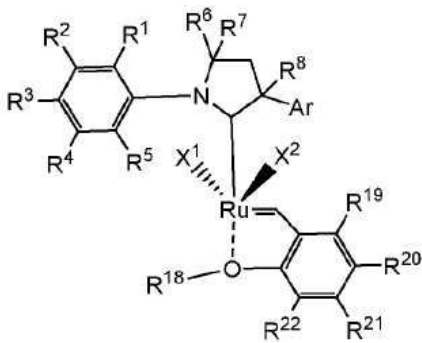
[0175]

[0176] 여기서 X¹ 및 X² 및 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ 치환기는 상기 정의된 의미를 갖고;

[0177] Z는 할로겐 원자, O 원자, S 원자, Se 원자를 포함하는 그룹으로부터 선택된다.

[0178] 상술한 루테튬 복합체는 바람직하게는 화학식 1aaaa-Ru로 표시된다:

[0179] [화학식 1aaaa-Ru]



[0180]

[0181] 여기서 X¹ 및 X² 및 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ 치환기는 상기 정의된 의미를 갖고;

[0182] Ar은 C₆-C₂₀ 아릴 그룹을 나타내고, 이들은 수소, C₁-C₁₂ 알킬 그룹, C₁-C₁₂ 퍼플루오로알킬 그룹, C₅-C₂₀ 아릴 그룹, C₅-C₂₀ 퍼플루오로아릴 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴 그룹, C₁-C₁₂ 알콕시 그룹, C₅-C₂₄ 아릴옥시 그룹, C₅-C₂₀ 헤테로아릴옥시 그룹 또는 할로겐 원자, 설파이드 그룹 (-SR''), 아민 그룹 (-NR''₂)을 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 및/또는 이상의 치환기로 독립적으로 치환될 수 있으며, 여기서 R'' 그룹은 독립적으로 수소 원자, C₁-C₅ 알킬, C₆-C₂₄ 아릴, C₇-C₂₄ 아르알킬을 나타내고,

[0183] 바람직하게는, 상기 정의된 루테튬 복합체에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 중 적어도 하나의 치환기는 3급-부틸 또는 3급-아밀 치환기를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0184] 본 발명의 주제는 도면에 제시된 실시양태에 설명되어 있으며, 여기서:

도 1은 시판되고 있는 올레핀 복분해의 전촉매 및 촉매, 및 본 발명에 따른 신규한 전촉매 및 촉매의 요약을 제시하고;

도 2는 X선 구조 분석을 기반으로 획득된 Ru-a 화합물의 구조를 나타내고;

도 3은 X선 구조 분석을 기반으로 획득된 Ru-j 화합물의 구조를 나타내고;

도 4는 X선 구조 분석을 기반으로 획득된 Ru-i 화합물의 구조를 나타내고;

도 5는 X선 구조 분석을 기반으로 획득된 Ru-k 화합물의 구조를 나타내고;

- 도 6은 X선 구조 분석을 기반으로 수득된 **Ru-m** 화합물의 구조를 나타내고;
- 도 7은 X선 구조 분석을 기반으로 수득된 **Ru-n** 화합물의 구조를 나타내고;
- 도 8은 X선 구조 분석을 기반으로 수득된 **Ru-o** 화합물의 구조를 나타내고;
- 도 9 에테놀리시스 반응을 수행하는 데 사용되는 장비 및 절차. A - Schlenk 라인에 부착된 자기 교반기 막대가 있는 Schlenk 튜브, B - Schlenk 튜브에 연결된 프리트 유리로 만든 여과 깔때기, C, C' - Al₂O₃로 채워진 여과 깔때기, D, D' - 메틸 올레에이트로 채워진 후의 여과 깔때기, E - 여과된 메틸 올레에이트로 채워진 Schlenk 튜브, F - 진공에서 탈기시킨 메틸 올레에이트, G - 강철 오토클레이브, H - 오토클레이브에 연결된 테프론 튜브, I - 진공을 사용하여 테프론 튜브를 통한 오토클레이브로의 메틸 올레에이트와 촉매의 혼합물의 이송;
- 도 10. 에틸렌의 존재 하에서 루테늄 복합체(**Ru16** 및 **Ru-k**)의 일반 안정성 시험 절차;
- 도 11a DEDAM 화합물의 RCM 반응(루테늄 복합체 1,000 ppm)에 대한 결과와 추세를 갖는 그래프, 도 11b DEDAM 화합물의 RCM 반응(루테늄 복합체 1,000 ppm)에 대한 결과와 추세선(처음 30분만)을 갖는 그래프;
- 도 12 DEDAM 화합물의 RCM 반응(루테늄 복합체 100 ppm)에 대한 결과와 추세를 갖는 그래프;
- 도 13 N-알릴-4-메틸-N-(2-메틸알릴)벤젠설포아미드 화합물의 RCM 반응(루테늄 복합체 1,000 ppm)에 대한 결과와 추세선(처음 30분만)을 갖는 그래프;
- 도 14a N-알릴-4-메틸-N-(2-메틸알릴)벤젠설포아미드 화합물에 대한 RCM 반응(루테늄 복합체 100 ppm)에 대한 결과와 추세선(처음 60분만)을 갖는 그래프; 도 14b N-알릴-4-메틸-N-(2-메틸알릴)벤젠설포아미드 화합물에 대한 RCM 반응(루테늄 복합체 100 ppm)에 대한 결과와 추세선(처음 60분만)을 갖는 그래프;
- 도 15a 메틸 올레에이트(2.5 ppm)의 SCM 반응에 대한 결과와 추세선(처음 120분만)을 갖는 그래프;
- 도 15b 메틸 올레에이트(2.5 ppm)의 SCM 반응에 대한 결과와 추세를 갖는 그래프;
- 도 16 메틸 올레에이트(1.0 ppm)의 자가-CM 반응에 대한 결과와 추세를 갖는 그래프;

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0185] 본 개시내용에서 사용되는 용어들은 다음의 의미를 갖는다.
- [0186] 이 문서에서 정의되지 않은 용어는 가장 잘 보유하고 있는 지식, 본 개시내용 및 특허 출원 개시내용의 맥락에 비추어 당업계의 전문가에 의해 제공되고 이해되는 의미를 갖는다. 달리 명시되지 않는 한, 하기 정의에 제공된 바와 같은 의미를 갖는 화학 용어의 다음의 규칙이 사용되었다: 본 개시내용에서 사용되는 용어 "할로겐 원자"는 F, Cl, Br, I로부터 선택되는 원소를 의미한다.
- [0187] 용어 "카르벤"은 탄소 원자가 일중항 또는 삼중항 상태로 두 개의 비-결합 전자를 가지며 두 개의 그룹과 단일 공유 결합을 통해 연결되거나 단일 그룹과 이중 공유 결합을 통해 연결되는 전기적으로 중성인 분자를 의미한다. 용어 "카르벤"은 또한 카르벤 탄소 원자가 붕소, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 질소, 인, 황, 셀레늄 또는 텔루륨과 같은 다른 화학 원소로 대체되는 카르벤 유사체를 포함한다.
- [0188] 용어 "알킬"은 표시된 수의 탄소 원자를 갖는 포화, 선형 또는 분지형 탄화수소 치환기를 지칭한다. 알킬 치환기의 예는 -메틸, -에틸, -*n*-프로필, -*n*-부틸, -*n*-펜틸, -*n*-헥실, -*n*-헵틸, -*n*-옥틸, -*n*-노닐 및 -*n*-데실을 포함한다. 대표적인 분지형(C1-C10) 알킬은 -이소프로필, -2급-부틸, -이소부틸, -3급부틸, -이소펜틸, -네오펜틸, -1-메틸부틸, -2-메틸부틸, -3-메틸부틸, -1,1-디메틸프로필, -1,2-디메틸프로필, -1-메틸펜틸, -2-메틸펜틸, -3-메틸펜틸, -4-메틸펜틸, -1-에틸부틸, -2-에틸부틸, -1,1-디메틸부틸, -1,2-디메틸부틸, -1,3-디메틸부틸, -2,2-디메틸부틸, -2,3-디메틸부틸, -3,3-디메틸부틸, -1-메틸헥실, -2-메틸헥실, -3-메틸헥실, -4-메틸헥실, -1,2-디메틸펜틸, -1,3-디메틸펜틸, -5-메틸헥실, -1,2-디메틸헥실, -1,3-디메틸헥실, -3,3-디메틸헥실, -1,2-디메틸헵틸, -1,3-디메틸헵틸, -3,3-디메틸헵틸 등을 포함한다.
- [0189] 용어 "알콕실"은 산소 원자를 통해 연결된, 상기 정의된 바와 같은 알킬 치환기를 지칭한다.
- [0190] 용어 "피플루오로알킬"은 모든 수소 원자가 동일하거나 상이한 할로겐 원자로 대체된, 상기 정의된 바와 같은 알킬 그룹을 나타낸다.
- [0191] 용어 "사이클로알킬"은 표시된 수의 탄소 원자를 갖는 포화된, 모노- 또는 폴리사이클릭 탄화수소 치환기를 지

칭한다. 사이클로알킬 치환기의 예는 -사이클로프로필, -사이클로부틸, -사이클로펜틸, -사이클로헥실, -사이클로헵틸, -사이클로옥틸, -사이클로노닐, -사이클로데실 등을 포함한다.

[0192] 용어 "알케닐"은 표시된 수의 수소 원자를 가지며 적어도 하나의 이중 탄소-탄소 결합을 함유하는 불포화, 선형 또는 분지형, 비사이클릭 탄화수소 치환기를 지칭한다. 알케닐 치환기의 예는 -비닐, -알릴, -1-부테닐, -2-부테닐, -이소부테닐, -1-펜테닐, -2-펜테닐, -3-메틸-1-부테닐, -2-메틸-2-부테닐, -2,3-디메틸-2-부테닐, -1-헥세닐, -2-헥세닐, -3-헥세닐, -1-헵테닐, -2-헵테닐, -3-헵테닐, -1-옥테닐, -2-옥테닐, -3-옥테닐, -1-노네닐, -2-노네닐, -3-노네닐, -1-데세닐, -2-데세닐, -3-데세닐 등을 포함한다.

[0193] 용어 "사이클로알케닐"은 표시된 수의 수소 원자를 가지며 적어도 하나의 이중 탄소-탄소 결합을 함유하는 불포화, 사이클릭 또는 분지형, 사이클릭 탄화수소 치환기를 지칭한다. 사이클로알케닐 치환기의 예는 -사이클로프로펜, -사이클로부텐, -사이클로펜텐, -사이클로헥센, -사이클로헵텐, -사이클로옥텐, -사이클로노넨, -사이클로데센, -메틸사이클로프로펜, -에틸사이클로부텐, -이소프로필사이클로펜텐, -메틸사이클로헥센 등을 포함한다.

[0194] 용어 "아릴"은 표시된 수의 탄소 원자를 갖는 방향족, 모노- 또는 폴리사이클릭 탄화수소 치환기를 지칭한다. 아릴 치환기의 예는 -페닐, -톨릴, -크실릴, -나프티릴, -2,4,6-트리메틸페닐, -2-플루오로페닐, -4-플루오로페닐, -2,4,6-트리플루오로페닐, -2,6-디플루오로페닐, -4-니트로페닐 등을 포함한다.

[0195] 용어 "아르알킬"은 상기 정의된 바와 같은 적어도 하나의 아릴로 치환된 상기 정의된 바와 같은 알킬 치환기를 지칭한다. 아르알킬 치환기의 예는 -벤질, -디페닐메틸, -트리페닐메틸 등을 포함한다.

[0196] 용어 "헤테로아릴"은 적어도 하나의 탄소 원자가 O, N 및 S 원자로부터 선택된 헤테로원자로 대체된 표시된 수의 탄소 원자를 갖는 방향족 모노- 또는 폴리사이클릭 탄화수소 치환기를 지칭한다. 헤테로아릴 치환기의 예는 -푸릴, -티에닐, -이미다졸릴, -옥사졸릴, -티아졸릴, -이소옥사졸릴, -트리아졸릴, -옥사디아졸릴, -티아디아졸릴, -테트라졸릴, -피리디, -피리미디, -트리아지닐, -인돌릴, -벤조[b]푸릴, -벤조[b]티에닐, -인다졸릴, -벤조이미다졸릴, -아자인돌릴, -퀴놀릴, -이소퀴놀릴, -카르바졸릴 등을 포함한다.

[0197] 용어 "헤테로사이클"은 적어도 하나의 탄소 원자가 O, N 및 S 원자로부터 선택된 헤테로원자로 대체된 표시된 수의 탄소 원자를 갖는 포화, 불포화 또는 부분 불포화 탄화수소 치환기를 지칭한다. 예시적인 헤테로사이클 치환기는 -푸릴, -티오펜, -피롤릴, -옥사졸릴, -이미다졸릴, -티아졸릴, -이소옥사졸릴, -피라졸릴, -이소티아졸릴, -트리아지닐, -피롤리디노닐, -피롤리디닐, -하이단토이닐, -옥시라닐, -옥세타닐, -테트라하이드로푸라닐, -테트라하이드로티오펜, -퀴놀리닐, -이소퀴놀리닐, -크로모닐, -쿠마리닐, -인돌릴, -인돌리시닐, -벤조[b]푸라닐, -벤조[b]티오펜, -인다졸릴, -퓨리닐, -4H-퀴놀리시닐, -이소퀴놀릴, -퀴놀릴, -프탈라시닐, -나프티리디닐, -카르바졸릴, -β-카르볼리닐 등을 포함한다.

[0198] 용어 "중성 리간드"는 금속 중심(전이 금속 원자)에 배위할 수 있는 하전되지 않은 치환기를 지칭한다. 이러한 리간드의 예는 다음을 포함한다: N-헤테로사이클릭 카르벤(NHC), 사이클릭 (알킬)(아민) 카르벤(CAAC), 아민, 포스핀 및 이들의 산화물, 알킬 및 아릴 포스파이트 및 포스페이트, 아르신 및 이들의 산화물, 에테르, 알킬 및 아릴 설파이드, 배위된 불포화 또는 방향족 탄화수소, 알킬 및 아릴 할라이드, 니트릴, 이소니트릴, 설파이드, 설폭사이드, 설피온, 티오케톤, 티오아미드, 티오에스테르, 티오노에스테르 및 디티오에스테르.

[0199] 용어 "음이온성 리간드"는 금속 중심의 전하를 부분적으로 또는 완전히 보상할 수 있는 하전된 금속 중심(전이 금속 원자)에 배위할 수 있는 치환기를 지칭한다. 이러한 리간드의 예는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 시아나이드, 시아네이트 및 티오시아네이트 음이온, 카복실산 음이온, 알코올 음이온, 페놀 음이온, 티올 및 티오펜 음이온, 비국소화된 전하를 갖는 탄화수소의 음이온(예를 들어 사이클로펜타디엔 음이온), (유기)황산 및 (유기)인산의 음이온 및 이들의 에스테르(예를 들어 알킬설피온산 및 아릴설피온산의 음이온, 알킬인산 및 아릴인산의 음이온, 황산의 알킬 및 아릴 에스테르의 음이온, 인산의 알킬 및 아릴 에스테르의 음이온, 알킬인산 및 아릴인산의 알킬 및 아릴 에스테르의 음이온)을 포함한다.

[0200] 용어 "헤테로원자"는 산소, 황, 질소, 인, 붕소, 규소, 비소, 셀레늄, 텔루륨을 포함하는 그룹으로부터 선택되는 원자를 의미한다.

[0201] **본 발명의 예시적인 실시양태**

[0202] 하기 실시예는 본 발명을 예시하고 이의 개별적인 측면들을 설명하기 위해 제공된 것일 뿐, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니며, 첨부된 특허청구범위에 정의된 이의 전체 범위로 해석되어서는 안 된다. 달리 나타내지 않는

한, 하기 실시예는 당업계에 사용된 표준 재료 및 방법을 사용하거나, 지정된 시약 및 방법에 대한 제조업체의 권장사항을 따랐다.

[0203] 필요한 경우, 복분해 반응을 위한 모델 화합물을 분별 증류를 사용하여 정제하고 후속적으로 활성화된 중성 산화알루미늄 위에 불활성 가스 분위기 하에 저장하였다. 테트라하이드로푸란은 벤조페논의 존재 하에서 나트륨-칼륨 합금 상에서 증류에 의해 정제하고 후속적으로 4Å 분자체 상에서 저장하였다. 정당화되는 경우, 선택된 반응은 130°C에서 가열된 반응 용기를 사용하여 아르곤 분위기 하에서 수행하였다. 산화알루미늄(Al_2O_3 , 중성, Brookman Grade I)을 150°C에서 감압 하에 16시간 동안 가열에 의해 활성화시켰다.

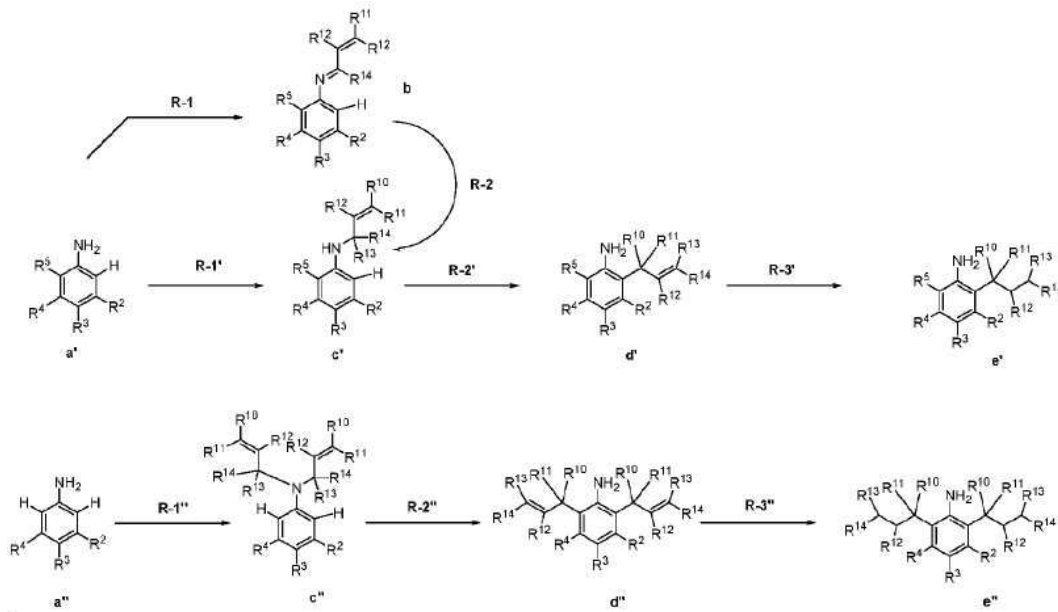
[0204] 신규한 아닐린 유도체의 합성을 위한 출발 화합물은 상업적으로 이용 가능하였다.

[0205] 실시예 I

[0206] 아자-클라이젠 방법을 사용한 분지형 알킬 치환기를 갖는 신규한 아닐린의 합성

[0207] 상기 다이어그램 1은 본 발명의 주제를 포함하는 올레핀 복분해의 루테늄 촉매를 수득할 수 있게 하는 CAAC 리간드 전구체의 합성을 예시한다(화학식 Ru-a 내지 Ru-1, 도 1).

[0208] 다이어그램 1에 제시된 반응 R-1 내지 R-2, R-1' 내지 R-3' 및 R-1'' 내지 R-3''는 저자에 의해 개발된 변화를 포함하여 문헌에 기술된 절차에 따라 상업적으로 이용 가능한 기질을 사용하여 수행하였다. 달리 나타내지 않는 한, 기술된 반응은 상업적으로 이용 가능한 용매를 사용하였으며 산소 및/또는 수분의 존재는 중시하지 않았다. 다이어그램 1에 기술된 개별 변환은 아래에 제시되어 있다.



[0209]

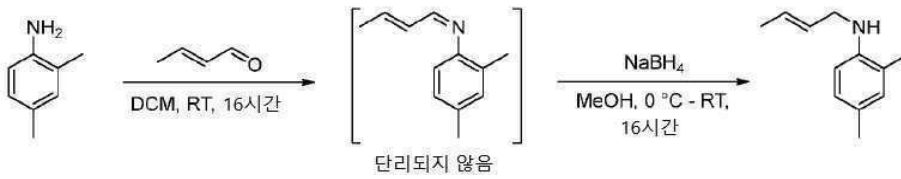
[0210] 다이어그램 1

[0211] 반응 R-1 내지 R-2

[0212] 화학식 b를 갖는 이민의 합성은 R-1 단계에서 수행된다(다이어그램 1). 이러한 목적을 위해 화학식 a'를 갖는 아닐린 및 알데히드, 바람직하게는 크로토알데히드가 사용된다. 변환은 바람직하게는 메틸렌 클로라이드(DCM) 또는 다른 유기 용매에서 화학량론적 양의 건조제, 바람직하게는 황산마그네슘($MgSO_4$)을 사용하여 수행된다. 반응은 실온(RT)에서 수행된다. 생성물은 여과 및 용매 증류를 통해 반응 혼합물로부터 분리된다.

[0213] R-2 단계 동안, 조 생성물을 유기 용매, 바람직하게는 메탄올(MeOH)에 용해시키고 환원제, 바람직하게는 수소화붕소나트륨($NaBH_4$)을 0°C에서 첨가한다. 반응은 아르곤 분위기 하에 실온에서 16시간 동안 수행된다. 생성물은 물/*n*-헥산 혼합물로부터의 추출을 통해 분리된다.

[0214] R-1 내지 R-2로부터의 예시적인 실시양태



[0215]

[0216] 다이어그램 1.1

[0217] 교반 바를 포함하는 반응 용기에, 2,4-디메틸아닐린 (39.5 g, 0.33 mol, 1.0 당량), 크로토알데히드 (34.4 g, 0.49 mol, 1.5 당량), 330 mL DCM 및 무수 MgSO₄ (49.2 g, 0.41 mol, 1.25 당량)를 도입하였다. 용기의 내용물을 실온에서 16시간 동안 교반하였다. 반응이 끝날 때, 혼합물을 중성 셀라이트를 통해 여과하고, 용매를 감압 하에서 증발시키고, 예상 생성물(expected product)을 수득하였으며, 이를 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0218] 교반 바를 포함하는 반응 용기에, 이전 단계로부터의 이민 및 500 mL MeOH를 아르곤 하에 도입하였다. 반응-방식으로, NaBH₄를 0°C에서 소량씩 나누어 첨가하였다. 반응을 실온에서 16시간에 수행하였다. 용매를 감압 하에서 증발시켰다. 다음으로, 혼합물을 *n*-헥산에 용해시키고, 분리기로 옮기고, 물을 첨가하고, *n*-헥산을 사용하여 3회 추출하였다. 합한 유기 층을 무수 MgSO₄ 상에서 건조시키고, 중성 셀라이트의 층을 통해 여과하고, 용매를 감압 하에 증발시켰다. 이로서 갈색 액체 형태의 예상 생성물이 78% 수율(45.1 g, 0.28 mol)로 생성되었다.

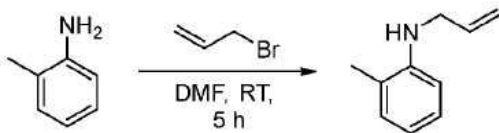
[0219] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 6.97 - 6.93 (m, 1H), 6.93 - 6.90 (m, 1H), 6.56 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 5.80 - 5.60 (m, 2H), 3.75 - 3.70 (m, 2H), 3.42 (bs, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.14 (s, 3H), 1.74 (dq, J = 6.2, 1.3 Hz, 3H).

[0220] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 144.0, 131.0, 128.5, 127.9, 127.4, 126.2, 122.3, 110.3, 46.4, 20.5, 17.9, 17.6.

[0221] 반응 R-1'

[0222] 화학식 c'를 갖는 이민의 합성은 R-1' 단계에서 수행된다(다이어그램 1). 이러한 목적을 위해 화학식 a'를 갖는 아닐린 및 알킬 할라이드, 바람직하게는 브로마이드, 클로라이드 또는 요오다이드가 사용된다. 변환은 바람직하게는 *N,N*-디메틸포름아미드(DMF) 또는 상이한 유기 용매에서 수행된다. 반응 혼합물은 실온에서 보관한다. 생성물은 여과, 용매 증류 및 컬럼 크로마토그래피를 통해 반응 혼합물로부터 분리된다[Chem. Commun., 2013, 49, 4346].

[0223] 예시적인 실시양태 R-1'



[0224]

[0225] 다이어그램 1.2a

[0226] DMF(60 mL) 중의 *o*-톨루이딘(15.0 g, 14.9 mL, 0.14 mol, 2 당량)의 용액을 함유하는 교반 바가 장착된 반응 용기에 알릴 브로마이드(8.7 g, 6.2 mL, 0.07 mol, 1 당량)를 실온에서 적가하였다. 플라스크의 내용물을 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응은 박층 크로마토그래피(TLC)를 사용하여 모니터링하였다. 반응이 끝날 때, 물(50 mL) 및 에틸 아세테이트(EtOAc)(50 mL)를 혼합물에 첨가하고, 5분 동안 교반하고, 층을 분리하였다. 수 층을 EtOAc(2 × 25 mL)로 추출하였다. 합한 유기 층을 물(2 × 30 mL)로 세척하여 미량의 DMF를 제거하고, 물 잔류물을 무수 황산나트륨(Na₂SO₄) 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 컬럼 크로마토그래피 및 *n*-헥산:EtOAc(99:1)를 용출제로서 사용하여 정제하고, 담황색 오일을 59% 수율(6.1 g, 41 mmol)로 수득하였다.

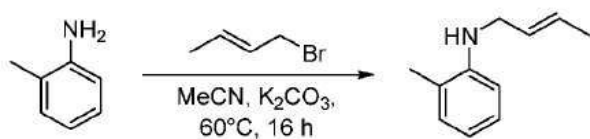
[0227] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 7.22 - 7.15 (m, 1H), 7.15 - 7.08 (m, 1H), 6.73 (td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1H), 6.67 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.11 - 6.00 (m, 1H), 5.35 (dq, $J = 17.2, 1.7$ Hz, 1H), 5.24 (dq, $J = 10.3, 1.5$ Hz, 1H), 3.88 (d, $J = 5.6$, Hz, 2H), 3.67 (s, 1H), 2.21 (s, 3H),

[0228] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 146.0, 135.6, 130.1, 127.1, 122.0, 117.1, 116.2, 110.0, 46.5, 17.5,

[0229] 반응 R-1' - 대안적인 방법

[0230] 화학식 c'를 갖는 이민의 합성은 R-1' 단계에서 수행된다(다이어그램 1). 이러한 목적을 위해 화학식 a'를 갖는 아닐린 및 알킬 할라이드, 바람직하게는 브로마이드, 클로라이드 또는 요오다이드가 사용된다. 변환은 바람직하게는 무기 염, 바람직하게는 탄산칼륨(K_2CO_3)의 존재 하에 아세토니트릴(MeCN) 또는 다른 유기 용매에서 수행된다. 반응은 60°C에서 수행된다. 생성물은 여과, 용매 증류 및 컬럼 크로마토그래피를 통해 반응 혼합물로부터 분리된다[*Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 4700]

[0231] 대안적인 실시양태 R-1'



[0232]

[0233] 다이어그램 1.2b

[0234] 아세토니트릴 (MeCN) (50 mL) 중의 σ -톨루이딘 (18.8 g, 18.6 mL, 0.14 mol, 3.5 당량)의 용액을 함유하는 교반 바를 갖는 반응 용기에 크로틸 브로마이드 (8.1 g, 6.2 mL, 0.05 mol, 1 당량)를 실온에서 적가하고 K_2CO_3 (14 g, 0.10 mol, 2 당량)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 60°C에서 16시간 동안 가열하였다. 반응을 TLC를 사용하여 모니터링하였다. 반응이 끝날 때, 물 (50 mL) 및 디에틸 에테르 (Et_2O) (50 mL)를 반응 혼합물에 첨가하고 이를 디에틸 에테르 (2 X 20 mL)를 사용하여 추출하고, 유기 층을 물 (2 X 20 mL)로 세척하고, 무수 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 n -헥산을 용출제로 사용하여 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하고, 담황색 오일을 45% 수율 (3.6 g, 22.3 mmol)로 수득하였다. [*Chem. Commun.*, 2013, 49, 4346-4348]

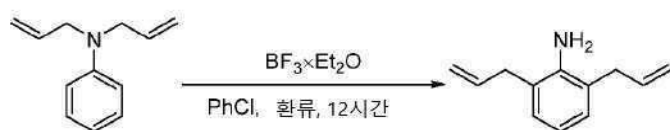
[0235] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.22 - 7.20 (m, 2H), 6.75 - 6.63 (m, 2H), 5.86 - 5.45 (m, 2H), 3.90 - 3.72 (m, 2H), 3.54 (s, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.77 (m, 3H).

[0236] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 146.2, 130.1, 128.2, 128.0, 127.2, 122.0, 117.0, 110.0, 46.0, 17.9, 17.6.

[0237] 반응 R-2'

[0238] 화학식 d'를 갖는 아닐린을 야기하는 아자-클라이젠 재배열은 R2' 단계에서 수행된다(다이어그램 1). 이러한 목적을 위해 화학식 c'를 갖는 아닐린 및 루이스 산, 바람직하게는 삼불화붕소 에테레이트가 사용된다. 반응은 바람직하게는 클로로벤젠, σ -크실렌 또는 다른 유기 용매에서 수행된다. 반응은 환류 하에 수행된다. 생성물은 여과, 용매 증류 및 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제되었다. [*Chem. Commun.*, 2013, 49, 4346].

[0239] 예시적인 실시양태 R-2'



[0240]

[0241] 다이어그램 1.3a

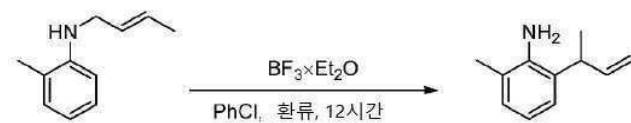
[0242] 클로로벤젠 (PhCl) (25 mL) 중의 N -알릴-2-메틸아닐린 (4.12 g, 28 mmol, 1 당량)의 용액을 함유하는 교반 바

가 장착된 반응 용기에, 삼불화붕소 에테레이트 (6.0 g, 5.2 mL, 42 mmol, 1.5 당량)를 서서히 적가하고, 혼합물을 12시간 동안 환류하여 가열하였다. 다음으로, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 중탄산나트륨 (NaHCO₃) (20 mL)의 포화 용액을 첨가하고, 수성 층을 EtOAc (2 X 25 mL)로 추출하고, 합한 유기 분획을 물 (25 mL), 염수 (25 mL)로 세척한 다음 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 증발시켰다. 조 생성물을 *m*-헥산을 용출제로서 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하고, 담황색 오일을 56% 수율 (2.3 g, 15.6 mmol)로 수득하였다.

[0243] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.01 (d, J = 7.5, Hz, 1H), 6.97 (d, J = 7.5, Hz, 1H), 6.72 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.07 - 5.92 (m, 1H), 5.21 - 5.09 (m, 2H), 3.68 (s, 2H), 3.36 (dt, J = 6.2, 1.7 Hz, 2H), 2.21 (s, 3H).

[0244] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm 143.0, 136.1, 128.8, 128.0, 123.3, 122.4, 118.2, 116.1, 36.8, 17.7.

[0245] 대안적인 실시양태 R-2"



[0246]

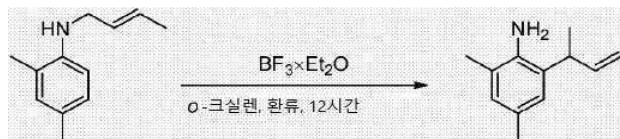
[0247] 다이어그램 1.3b

[0248] PhCl (25 mL) 중의 *N*-2-부테닐-2-메틸아닐린 (2.33 g, 14.4 mmol, 1 당량)의 용액을 함유하는 교반 바가 장착된 반응 용기에, 삼불화붕소 에테레이트 (2.7 mL, 21.6 mmol, 1.5 당량)를 서서히 적가하고, 혼합물을 12시간 동안 환류하여 가열하였다. 다음으로, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 중탄산나트륨 (NaHCO₃) (20 mL)의 포화 용액을 첨가하고, 수성 층을 EtOAc (2 X 25 mL)로 추출하고, 합한 유기 분획을 물 (25 mL), 염수 (25 mL)로 세척한 다음 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 증발시켰다. 조 생성물을 *m*-헥산을 용출제로서 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하고, 담황색 오일을 42% 수율 (0.98 g, 6.08 mmol)로 수득하였다.

[0249] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.04 - 6.94 (m, 2H), 6.76 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.03 - 5.88 (m, 1H), 5.15 - 5.04 (m, 2H), 4.55 - 4.08 (brs, 2H), 3.60 - 3.48 (m, 1H), 2.22 (s, 3H), 1.41 (d, J = 7.0 Hz, 3H).

[0250] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 142.3, 128.6, 127.9, 126.7, 125.0, 123.1, 118.9, 113.8, 38.3, 18.9, 17.9.

[0251] 대안적인 실시양태 R-2"



[0252]

[0253] 다이어그램 1.3c

[0254] *o*-크실렌 (467 mL) 중의 *N*-2-부테닐-2,4-디메틸아닐린 (54.3 g, 0.26 mol, 1 당량)의 용액을 함유하는 교반 바가 장착된 반응 용기에, 삼불화붕소 에테레이트 (41.3 mL, 0.33 mol, 1.3 당량)를 서서히 적가하고, 혼합물을 12시간 동안 환류하여 가열하였다. 다음으로, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 포화 NaHCO₃ 용액을 첨가하고, 수성 층을 EtOAc로 추출하고, 합한 유기 분획을 물, 염수로 차례로 세척한 다음 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 증발시켰다. 조 생성물을 증류에 의해 정제하여, 무색 오일을 >99% 수율 (45 g, 0.26 mol)로 수득하였다.

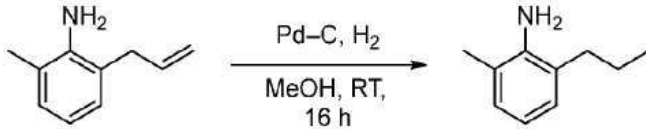
[0255] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 6.82 (d, J = 0.7 Hz, 2H), 6.02 - 5.92 (m, 1H), 5.13 (dt, J = 6.5, 1.6

Hz, 1H), 5.11 - 5.09 (m, 1H), 3.58 (bs, 2H), 3.54 - 3.43 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.41 (d, J = 7.0 Hz, 3H).

[0256] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 142.6, 140.0, 129.3, 128.5, 127.4, 125.6, 122.8, 113.8, 38.5, 20.7, 19.0, 17.9.

[0257] 반응 R-3'

[0258] 화학식 e'를 갖는 아닐린을 야기하는 불포화 C=C 결합의 수소화 반응은 R-3' 단계에서 수행된다(다이아그램 1). 이러한 목적을 위해 화학식 d'를 갖는 아닐린 및 촉매, 바람직하게는 Pd/C 및 가스상 수소가 사용된다. 반응은 바람직하게는 메탄올 또는 다른 유기 용매에서 수행된다. 반응은 실온에서 수행된다. 생성물은 여과, 용매 증류 및 증류 또는 컬럼 크로마토그래피를 통해 반응 혼합물로부터 분리된다.



[0259]

[0260] 다이아그램 1.4

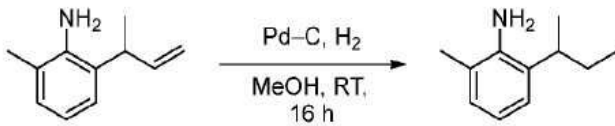
[0261] 예시적인 실시양태 R-3'

[0262] MeOH (50 mL) 중의 아닐린 (1.91 g, 13 mmol, 1 당량)의 용액을 함유하는 교반 바가 장착된 반응 용기에, Pd/C (0.14 g, 0.13 mmol, 0.01 당량, 10%wt.)를 첨가하였다. 반응 플라스크를 수소로 퍼징하고, 반응을 H₂ 분위기(1 기압)에서 16시간 동안 실온에서 수행하였다. 다음으로, 반응 혼합물을 셀라이트를 통해 여과하고 여액을 농축시켰다. 조 생성물을 감압 하에 증류에 의해 정제하였다. 황색 오일을 89% 수율 (1.73 g, 11.6 mmol)로 수득하였다. [*Eur. J. Med. Chem.*, 2019, 176, 162-174]

[0263] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 6.95 (d, J = 7.5, Hz, 2H), 6.68 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 3.72 (brs., 2H), 2.50 (t, J = 7.5, Hz, 2H), 2.20 (s, 3H), 1.72 - 1.61 (m, 2H), 1.02 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

[0264] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 142.1, 128.2, 127.3, 126.2, 122.2, 118.1, 33.7, 21.9, 17.8, 14.3.

[0265] 대안적인 실시양태 R-3'



[0266]

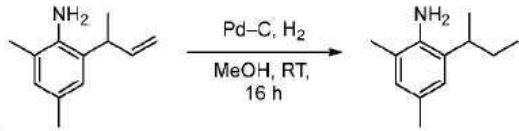
[0267] 다이아그램 1.4b

[0268] MeOH (30 mL) 중의 아닐린 (0.8 g, 5 mmol, 1 당량)의 용액을 함유하는 교반 바가 장착된 반응 용기에, Pd/C (0.05 g, 0.05 mmol, 0.01 당량, 10%wt.)를 첨가하였다. 반응 플라스크를 수소로 퍼징하고 반응을 H₂ 분위기(1 atm.)에서 실온에서 16시간 동안 수행하였다. 반응 혼합물을 셀라이트를 통해 여과하고, 여액을 농축시켰다. 조 생성물을 n-헥산을 용출제로서 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하여, 황색 오일을 75% 수율 (0.61 g, 3.74 mmol)로 수득하였다.

[0269] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 6.99 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 6.72 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 3.63 (s, 2H), 2.71 - 2.60 (m, 1H), 2.20 (s, 3H), 1.77 - 1.51 (m, 2H), 1.24 (d, J = 7.0 Hz, 3H), 0.92 (t, J = 7.3 Hz, 3H).

[0270] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 141.9, 131.2, 127.9, 124.0, 122.4, 118.4, 34.9, 29.6, 20.3, 18.2, 12.4.

[0271] 대안적인 실시양태 R-3'



[0272]

[0273] 다이어그램 1.4c

[0274] MeOH (50 mL) 중의 아닐린 (20.0 g, 93.6 mmol, 1 당량)의 용액을 함유하는 교반 바가 장착된 반응 용기에, Pd/C (1.0 g, 0.94 mmol, 0.01 당량, 10%wt.)를 첨가하였다. 반응 플라스크를 수소로 퍼징하고 반응을 H₂ 분위기 (1 atm.)에서 실온에서 16시간 동안 수행하였다. 반응 혼합물을 셀라이트를 통해 여과하고, 여액을 농축시켰다. 조 생성물을 감압 하에 증류에 의해 정제하였다. 무색 오일을 88% 수율 (14.7 g, 83.1 mmol)로 수득하였다.

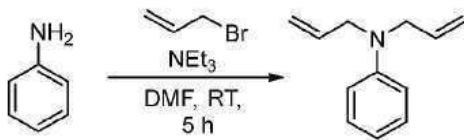
[0275] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 6.81 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 6.78 (td, *J* = 1.3, 0.6 Hz, 1H), 3.51 (s, 2H), 2.74 - 2.59 (m, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.18 (s, 3H), 1.77 - 1.65 (m, 1H), 1.64 - 1.51 (m, 1H), 1.25 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

[0276] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 139.3, 131.4, 128.6, 127.4, 124.5, 122.6, 34.9, 29.8, 20.8, 20.3, 18.2, 12.5.

[0277] 반응 R-1"

[0278] 화학식 c"를 갖는 비스 알킬화 아닐린의 합성은 R-1" 단계에서 수행된다(다이어그램 1). 이러한 목적을 위해 화학식 a"를 갖는 아닐린 및 알킬 할라이드, 바람직하게는 브로마이드, 클로라이드 또는 요오다이드가 사용된다. 변환은 바람직하게는 염기, 바람직하게는 트리에틸아민의 존재 하에 DMF 또는 상이한 유기 용매에서 수행된다. 반응은 0°C에서 최대 실온까지 수행된다. 생성물은 여과, 용매 증류 및 컬럼 크로마토그래피를 통해 반응 혼합물로부터 분리된다.

[0279] 예시적인 실시양태 R-1"



[0280]

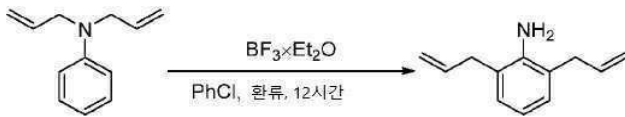
[0281] 다이어그램 1.2b

[0282] DMF (25 mL) 중의 아닐린 (6.9 g, 6.8 mL, 75 mmol, 1.5 당량) 및 트리ethyl아민 (3.2 g, 4.4 mL, 31.4 mmol, 0.63 당량)의 용액을 함유하는 교반 바가 장착된 반응 용기에, 알릴 브로마이드 (6.2 g, 4.5 mL, 50 mmol, 1 당량)를 0°C에서 적가하였다. 플라스크의 내용물을 실온에서 5시간 동안 교반하였다. 반응을 TLC를 사용하여 모니터링하였다. 반응이 끝날 때, 물 (50 mL) 및 EtOAc (50 mL)를 혼합물에 첨가하고, 5분 동안 교반하고, 층을 분리하였다. 수 층을 EtOAc (2 X 25 mL)로 추출하였다. 합한 유기 층을 물 (2 X 30 mL)로 세척하고 미량의 DMF를 제거하고, 무수 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 *n*-헥산:EtOAc를 용출제 (99:1)로 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하고, 담황색 오일을 35% 수율 (3.05 g, 17.6 mmol)로 수득하였다 [Synlett 2008, 19, 3011-3015].

[0283] 반응 R-2"

[0284] 화학식 d"를 갖는 아닐린을 야기하는 아자-클라이젠 재배열은 R-2" 단계에서 수행된다(다이어그램 1). 이러한 목적을 위해 화학식 c"를 갖는 아닐린 및 루이스 산, 바람직하게는 삼불화붕소 에테레이트가 사용된다. 반응은 바람직하게는 클로로벤젠, *o*-크실렌 또는 다른 유기 용매에서 수행된다. 반응은 환류 하에 수행된다. 생성물은 여과, 용매 증류 및 컬럼 크로마토그래피를 통해 반응 혼합물로부터 분리된다.

[0285] 예시적인 실시양태 R-2"



[0286]

[0287] 다이어그램 1.3a

[0288] 클로로벤젠 (20 mL) 중의 아닐린 (3.12 g, 18 mmol, 1 당량)의 용액을 함유하는 교반 바가 장착된 반응 용기에, 불화붕소 에테레이트 (3.8 g, 3.3 mL, 27 mmol, 1.5 당량)를 서서히 첨가하였다. 혼합물을 12시간 동안 환류 응축기 하에서 환류하여 가열하였다. 다음으로, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 NaHCO₃ (20 mL)의 포화 용액을 첨가하고, 수성 층을 EtOAc (2 X 25 mL)로 추출하고, 합한 유기 분획을 물 (25 mL), 염수 (25 mL)로 세척한 다음 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 증발시켰다. 조 생성물을 *m*-헥산을 용출제로서 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하고, 담황색 오일을 39% 수율 (1.2 g, 6.93 mmol)로 수득하였다 [Synlett 2008, 19, 3011-3015].

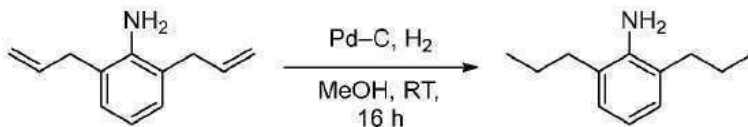
[0289] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7.00 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 6.75 (t, 1H), 6.04 - 5.92 (m, 2H), 5.18 - 5.10 (m, 4H), 3.75 (s, 1H), 3.38 - 3.32 (m, 4H).

[0290] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 143.3, 136.0, 128.6, 124.0, 118.4, 117.0, 36.7.

[0291] 반응 R-3"

[0292] 화학식 e"를 갖는 아닐린을 야기하는 불포화 C=C 결합의 수소화 반응은 R-3" 단계에서 수행된다(다이어그램 1). 이러한 목적을 위해 화학식 d"를 갖는 아닐린 및 촉매, 바람직하게는 Pd/C 및 가스상 수소가 사용된다. 반응은 바람직하게는 메탄올 또는 다른 유기 용매에서 수행된다. 반응은 실온에서 수행된다. 생성물은 여과, 용매 증류 및 증류 또는 컬럼 크로마토그래피를 통해 반응 혼합물로부터 분리된다.

[0293] 예시적인 실시양태 R-3"



[0294]

[0295] 다이어그램 1.4a

[0296] MeOH (50 mL) 중의 아닐린 (1.11 g, 6.4 mmol, 1 당량)의 용액을 함유하는 교반 바가 장착된 반응 용기에 10%wt. Pd/C (0.09 g, 0.08 mmol, 0.01 당량, 10%wt.)를 첨가하였다. 반응 플라스크를 수소로 피징하고 반응을 H₂ 분위기 (1 atm.)에서 실온에서 16시간 동안 수행하였다. 반응 혼합물을 셀라이트를 통해 여과하고, 여액을 농축시켰다. 조 생성물을 감압 하에 증류에 의해 정제하였다. 무색 오일을 74% 수율 (0.84 g, 4.7 mmol)로 수득하였다 [Eur. J. Med. Chem., 2019, 176, 162-174].

[0297] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 6.97 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 6.73 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 3.64 (bs, 2H), 2.51 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 1.75 - 1.63 (m, 4H), 1.04 (t, J = 7.4 Hz, 6H).

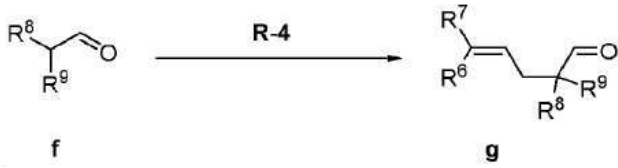
[0298] ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ ppm: 141.8, 127.2, 126.5, 118.0, 33.8, 21.9, 14.3.

[0299] 실시예 II

[0300] 알데히드 합성

[0301] 아래에 제시된 다이어그램 2는 본 발명의 주제를 포함하는 올레핀 복분해의 루테늄 촉매를 수득할 수 있게 하는 CAAC 리간드의 합성을 위한 구성 블록으로 사용되는 알데히드의 합성을 예시한다(화학식 Ru-a 내지 Ru-1, 다이어그램 10).

[0302] 다이어그램 2에 제시된 반응 R4는 저자에 의해 개발된 변화를 포함하여 문헌에 기술된 절차에 따라 상업적으로 이용 가능한 기질을 사용하여 수행되었다. 달리 작성되지 않는 한, 기술된 반응은 상업적으로 이용 가능한 용매를 사용하였으며 산소 및/또는 수분의 존재는 중시하지 않았다.

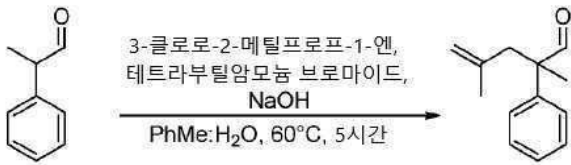


[0303] 다이어그램 2

[0305] **반응 R-4**

[0306] R-4 단계(다이어그램 2) 동안, 알데히드 알킬화 반응이 수행되어 PTC 조건 하에서 화학식 g의 알데히드가 생성된다. 상기 목적을 위해 화학식 f를 갖는 알킬 할라이드, 바람직하게는 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 염기, 바람직하게는 수산화나트륨(NaOH) 및 PTC 촉매, 바람직하게는 3급-부틸암모늄 브로마이드가 사용된다. 반응은 바람직하게는 톨루엔(PhMe)과 물의 혼합물에서 수행된다. 반응은 60°C에서 수행된다. 생성물은 여과, 용매 증류 및 감압 하 증류를 통해 반응 혼합물로부터 분리된다.

[0307] **예시적인 실시양태 R4**



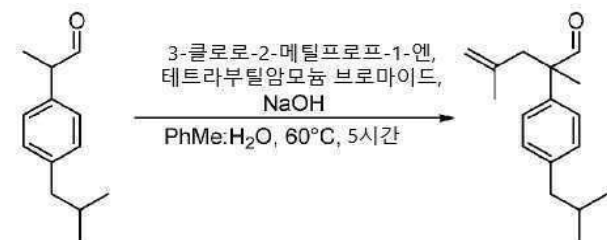
[0308] 다이어그램 2a

[0310] 3개의 목 및 설치된 환류 응축기, 적하 깔때기 및 교반 바가 있는 환저 플라스크에, NaOH (17.90 g, 0.45 mol, 1.50 당량), (n-Bu)₄NBr (9.61 g, 29.8 mmol, 10% mol), 60 mL의 증류수 및 400 mL의 PhMe를 넣었다. 혼합물을 60°C로 가열하고, 다음으로 2-페닐프로피온산 알데히드(40.0 g, 40.0 mL, 0.30 mol, 1.00 당량) 및 3-클로로-2-메틸프로펜(37.0 g, 40.0 mL, 0.40 mol, 1.33 당량)의 혼합물을 첨가하였다. 반응을 60°C에서 5시간 동안 수행하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 30 mL의 증류수를 첨가한 다음 생성물을 PhMe로 추출하였다. 유기 층을 합하고 무수 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 침전물을 여과하고 용매를 증발시켰다. 조 생성물을 감압 하에 증류시키고, 무색 액체를 70% 수율 (48.0 g, 0.21 mol)로 수득하였다.

[0311] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 9.55 (s, 1H), 7.41 - 7.35 (m, 2H), 7.32 - 7.27 (m, 3H), 4.84 - 4.79 (m, 1H), 4.65 - 4.61 (m, 1H), 2.75 - 2.63 (m, 2H), 1.47 (s, 3H), 1.41 - 1.39 (m, 3H).

[0312] ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ ppm 202.1, 141.6, 139.9, 128.9, 127.5, 127.4, 115.6, 53.6, 44.3, 24.3, 18.7.

[0313] **대안적인 실시양태 R-4**



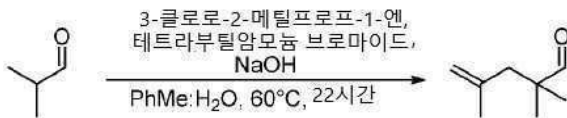
[0314] 다이어그램 3b

[0316] 환류 응축기, 적하 깔때기 및 교반 바가 장착된 환저 3구 플라스크에, NaOH (2.25 g, 38.0 mmol, 1.50 당량), (*n*-Bu)₄NBr (1.21 g, 3.7 mmol, 10 mol%), 5 mL의 증류수 및 30 mL의 PhMe를 넣었다. 혼합물을 60°C로 가열하고, 2-(4-이소부틸페닐)프로피온산 알데히드 (7.15 g, 37.6 mmol, 1.00 당량) 및 3-클로로-2-메틸프로펜 (4.67 g, 5.65 mL, 56 mmol, 1.4 당량)의 혼합물을 첨가하였다. 반응을 60°C에서 5시간 동안 수행하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 30 mL의 증류수를 첨가한 다음 반응 혼합물을 PhMe로 추출하였다. 유기 층을 합하고 무수 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 침전물을 여과하고 용매를 증발시켰다. 조 생성물을 감압 하에 증류시키고 무색 액체를 55% 수율 (5.0 g, 20.5 mmol)로 수득하였다.

[0317] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 9.52 (s, 1H), 7.22 - 7.11 (m, 4H), 4.83 - 4.77 (m, 1H), 4.66 - 4.59 (m, 1H), 2.75 - 2.58 (m, 2H), 2.46 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.92 - 1.77 (m, 1H), 1.45 (s, 3H), 1.41 - 1.36 (m, 3H), 0.89 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H).

[0318] ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ ppm 202.2, 129.6, 129.4, 129.2, 128.5, 128.4, 127.2, 53.3, 45.0, 44.3, 30.3, 24.2, 22.5, 18.6.

[0319] 또 다른 대안적인 실시양태 R-4



[0320]

[0321] 다이어그램 2c

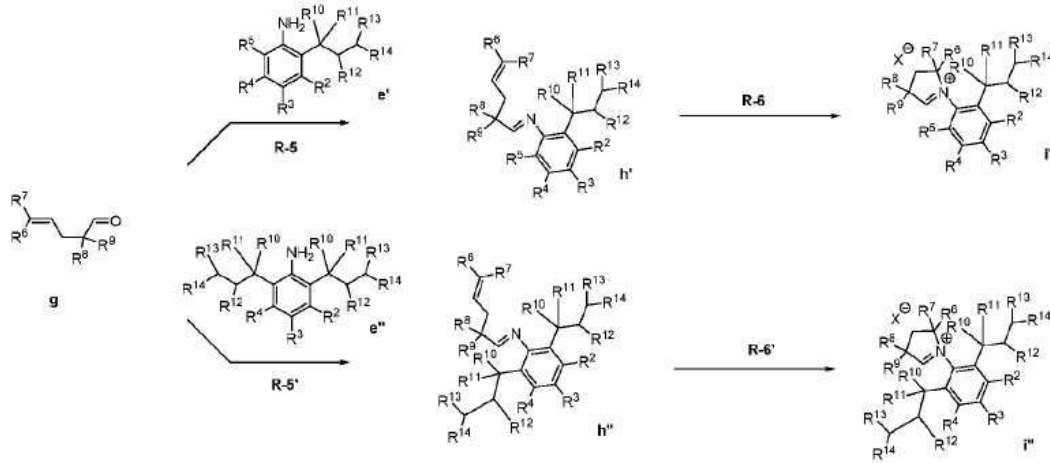
[0322] 환류 응축기, 적하 깔때기 및 교반 바가 장착된 환저 3구 플라스크에, NaOH (4.16 g, 0.10 mol, 1.50 당량), (*n*-Bu)₄NBr (2.24 g, 6.93 mmol, 10 mol%), 14 mL의 증류수 및 93 mL의 톨루엔을 넣었다. 혼합물을 60°C로 가열하고, 2-메틸프로피온산 알데히드 (5.0 g, 6.3 mL, 69.3 mmol, 1.00 당량) 및 3-클로로-2-메틸프로펜 (8.6 g, 9.3 mL, 92.2 mmol, 1.33 당량)의 혼합물을 첨가하였다. 반응을 60°C에서 22시간 동안 수행하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 90 mL의 증류수를 첨가한 다음 생성물을 톨루엔으로 추출하였다. 유기 층을 합하고 무수 Na₂SO₄ 상에서 건조시켰다. 침전물을 여과하였다. 생성물을 추가 정제 없이 다음 단계에서 톨루엔의 용액으로서 사용하였다.

[0323] 실시예 IIIa

[0324] CAAC 리간드 전구체의 합성

[0325] 아래의 다이어그램 3은 본 발명의 주제를 포함하는 올레핀 복분해의 루테늄 촉매를 수득할 수 있게 하는 CAAC 리간드의 합성을 예시한다(CAAC 리간드 전구체의 화학식은 다이어그램 3에 나타냄).

[0326] 다이어그램 3에 나타난 반응 R-5 및 R-6은 저자에 의해 개발된 변화를 포함하여 문헌에 기술된 절차에 따라 상업적으로 이용가능한 화합물을 사용하여 수행되었다. 달리 작성되지 않는 한, 기술된 반응은 상업적으로 이용가능한 용매를 사용하였으며 산소 및/또는 수분의 존재는 중시하지 않았다.



[0327]

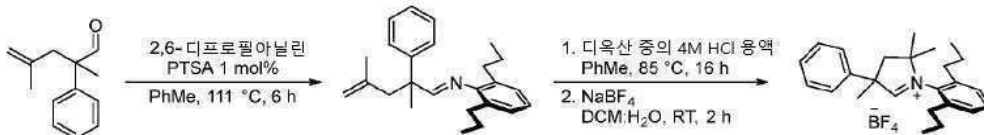
[0328] 다이어그램 3

[0329] 반응 R-5, R-6, R-5' 및 R-6'

[0330] 단계 **R-5** 또는 **R-5'**(다이어그램 3) 동안, **h'** 또는 **h''** 이민의 합성은 트리플루오로아세트산, 바람직하게는 *피라*-톨루엔설폰산의 존재 하에, 상기 목적을 위해 화학식 **e'** 또는 **e''**를 갖는 아닐린 및 화학식 **g**를 갖는 알데히드를 사용하여 수행되었다. 반응은 바람직하게는 PhMe 또는 상이한 유기 용매에서 수행된다. 반응 혼합물은 환류 하에 교반된다. 생성물은 중성 Al₂O₃를 통한 여과 및 용매 증류에 의해 분리된다. 생성물은 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용되었다.

[0331] 단계 **R-6** 또는 **R-6'** 동안, 화학식 **i'** 또는 **i''**를 갖는 CAAC 리간드 전구체의 합성은 트리플루오로아세트산, 바람직하게는 디옥산 중의 4N 염산의 존재 하에, **R-5** 또는 **R-5'**에서 수득된 화학식 **h'** 또는 **h''**를 갖는 이민을 사용하여 수행된다. 반응은 보호 아르곤 분위기 하에, 톨루엔 중에서, 85°C에서 수행된다. 다음으로, 클로라이드 이온을 테트라플루오로보레이트 이온으로 치환하고 조 생성물을 MeOH/Et₂O 혼합물로부터 침전된다.

[0332] 본 발명의 예시적인 실시양태



[0333]

[0334] 다이어그램 3.1

[0335] 교반 바가 장착된 환저 플라스크에, 2,4-디메틸-2-페닐헵트-4-엔알 (0.74 g, 3.9 mmol, 1.00 당량), 2,6-디프로필아닐린 (0.7 g, 3.9 mmol, 1.00 당량) 및 PTSA (6.8 mg, 0.04 mmol, 1 mol%)를 넣고 PhMe (농도 C = 0.30 M)에 용해시켰다. 반응을 기질의 총 전환까지 환류 하에 수행하였다 (Dean-Stark 장치에서 물 수집). 용매를 감압 하에 증발시키고, 조 반응 혼합물을 중성 산화알루미늄 (Al₂O₃, Brookman Grade I)을 통해 여과하고, 진공에서 건조시켜, 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용되는 이민을 91% 수율 (1.25 g, 3.6 mmol)로 수득하였다.

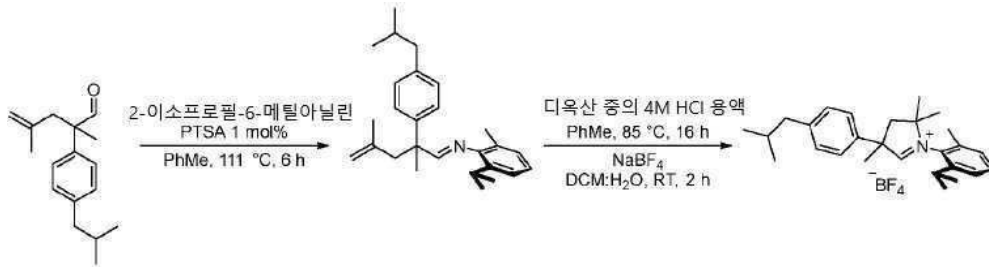
[0336] 환저 플라스크에서, 보호 아르곤 분위기 하에, 이전 단계로부터의 이민, 디옥산 중의 4 M HCl (2.23 g, 2.27 mL, 9.06 mmol, 2.5 당량) 용액 및 PhMe (농도 C = 0.50 M)를 넣었다. 반응을 85°C에서 16시간 동안 수행하였다. 용매를 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 물/메틸렌 클로라이드 혼합물에 용해시키고, NaBF₄ (0.80 g, 7.25 mmol)를 첨가하고 이온 교환을 2시간 동안 수행하였다. 유기 분획을 수집하고, 물로 세척하고 무수 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 생성물을 MeOH:Et₂O 혼합물로부터 침전시켜, 무색 결정을 75% 수율 (1.19 g, 2.7 mmol)로 제공하였다.

[0337] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm δ 9.50 (s, 1H), 7.54 - 7.49 (m, 2H), 7.47 - 7.38 (m, 3H), 7.37 - 7.31 (m, 1H), 7.30 - 7.26 (m, 1H), 7.24 - 7.20 (m, 1H), 3.22 (d, J = 14.1 Hz, 1H), 2.67 (d, J = 14.1 Hz,

1H), 2.59 - 2.38 (m, 2H), 2.36 - 2.23 (m, 1H), 2.11 - 1.99 (m, 1H), 1.92 (s, 3H), 1.80 - 1.41 (m, 7H), 1.33 (s, 3H), 0.97 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 0.71 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

[0338] ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ ppm 189.6, 140.4, 138.6, 138.0, 131.2, 131.0, 130.1, 128.6, 128.4, 128.2, 125.9, 84.0, 55.6, 48.3, 34.3, 34.1, 29.2, 27.1, 26.9, 25.0, 24.1, 14.4, 14.1.

[0339] 본 발명의 대안적인 실시양태



[0340]

[0341] 다이어그램 3.2

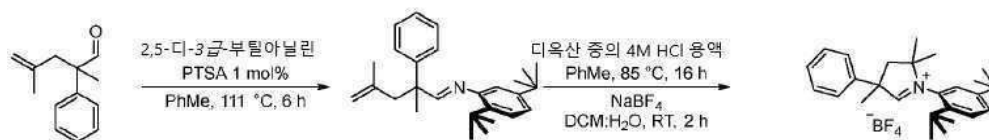
[0342] 교반 바가 장착된 환저 플라스크에 2-(4-이소부틸페닐)-2,4-디메틸로펜트-4-엔알 (3.40 g, 8.4 mmol, 1.00 당량), 아닐린 (1.25 g, 8.4 mmol, 1.00 당량) 및 PTSA (14 mg, 0.08 mmol, 1 mol%)를 넣고 PhMe (농도 $C = 0.30$ M)에 용해시켰다. 반응을 기질의 총 전환까지 환류 하에 수행하였다 (Dean-Stark 장치에서 물 수집). 용매를 감압 하에 증발시키고, 조 반응 혼합물을 중성 산화알루미늄(Al_2O_3 , Brockman Grade I)을 통해 여과하고, 진공에서 건조시켜, 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용되는 이민을 65% 수율 (2.03 g, 5.4 mmol)로 수득하였다.

[0343] 환저 플라스크에서, 보호 아르곤 분위기 하에, 이전 단계로부터의 이민, 디옥산 중의 4 M HCl (2.43 g, 3.33 mL, 13.3 mmol, 2.5 당량) 용액 및 PhMe (농도 $C = 0.50$ M)를 넣었다. 반응을 85°C에서 16시간 동안 수행하였다. 용매를 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 물/메틸렌 클로라이드 혼합물에 용해시키고 NaBF_4 를 첨가하고 (1.17 g, 10.6 mmol, 2.0 당량) 이온 교환을 2시간 동안 수행하였다. 유기 분획을 수집하고, 물로 세척하고, 무수 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 생성물을 $\text{MeOH}:\text{Et}_2\text{O}$ 혼합물로부터 침전시켜, 무색 결정을 61% 수율 (1.51 g, 3.3 mmol)로 제공하였다.

[0344] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 9.52 (s, 0.67X1H), 9.47 (s, 0.33X1H), 7.47 - 7.30 (m, 4H), 7.25 - 7.15 (m, 3H), 3.25 - 3.12 (m, 1H), 2.74 - 2.61 (m, 2H), 2.51 - 2.42 (m, 2H), 2.39 - 2.23 (m, 2H), 2.07 (s, 2H), 1.96 (s, 1H), 1.92 - 1.79 (m, 3H), 1.61 (s, 1H), 1.55 (s, 2H), 1.41 - 1.33 (m, 5H), 1.21 - 1.13 (m, 3H), 0.97 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 0.92 - 0.85 (m, 6H).

[0345] ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ ppm 189.4, 140.7, 139.7, 139.2, 131.3, 130.6, 129.8, 128.3, 127.8, 127.6, 125.6, 83.9, 55.4, 48.0, 28.9, 26.9, 26.6, 24.9, 24.6, 15.4, 14.6.

[0346] 본 발명의 대안적인 실시양태



[0347]

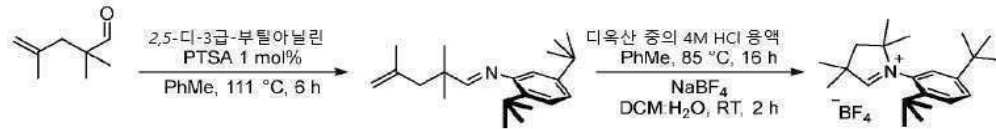
[0348] 다이어그램 3.3

[0349] 교반 바가 장착된 환저 플라스크에, 2,4-디메틸-2-페닐펜트-4-엔알 (1.00 g, 5.3 mmol, 1.00 당량), 아닐린 (1.10 g, 5.3 mmol, 1.00 당량) 및 PTSA (10 mg, 0.05 mmol, 1 mol%)를 넣고 PhMe ($C = 0.30$ M)에 용해시켰다. 반응을 기질의 총 전환까지 환류 하에 수행하였다 (Dean-Stark 장치에서 물 수집). 용매를 감압 하에 증발시키고, 조 반응 혼합물을 중성 산화알루미늄(Al_2O_3 , Brockman Grade I)을 통해 여과하고, 진공에서 건조시켜, 추

가 정제 없이 다음 단계에서 사용되는 이민을 98% 수율 (1.95 g, 5.2 mmol)로 수득하였다.

[0350] 환저 플라스크에서, 보호 아르곤 분위기 하에, 이전 단계로부터의 이민, 디옥산 중의 4 M HCl (6.90 g, 6.57 mL, 26.3 mmol, 2.5 당량) 용액 및 PhMe (C = 0.50 M)를 넣었다. 반응을 85°C에서 16시간 동안 수행하였다. 용매를 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 물/메틸렌 클로라이드 혼합물에 용해시키고 NaBF₄ (2.31 g, 21.0 mmol, 2.0 당량)를 첨가하고 이온 교환을 2시간 동안 수행하였다. 유기 분획을 수집하고, 물로 세척하고 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 생성물을 MeOH:Et₂O 혼합물로부터 침전시켜, 무색 결정을 72% 수율 (1.73 g, 3.7 mmol)로 수득하였다.

[0351] **본 발명의 또 다른 대안적인 실시양태**



[0352]

[0353] 다이어그램 3.4

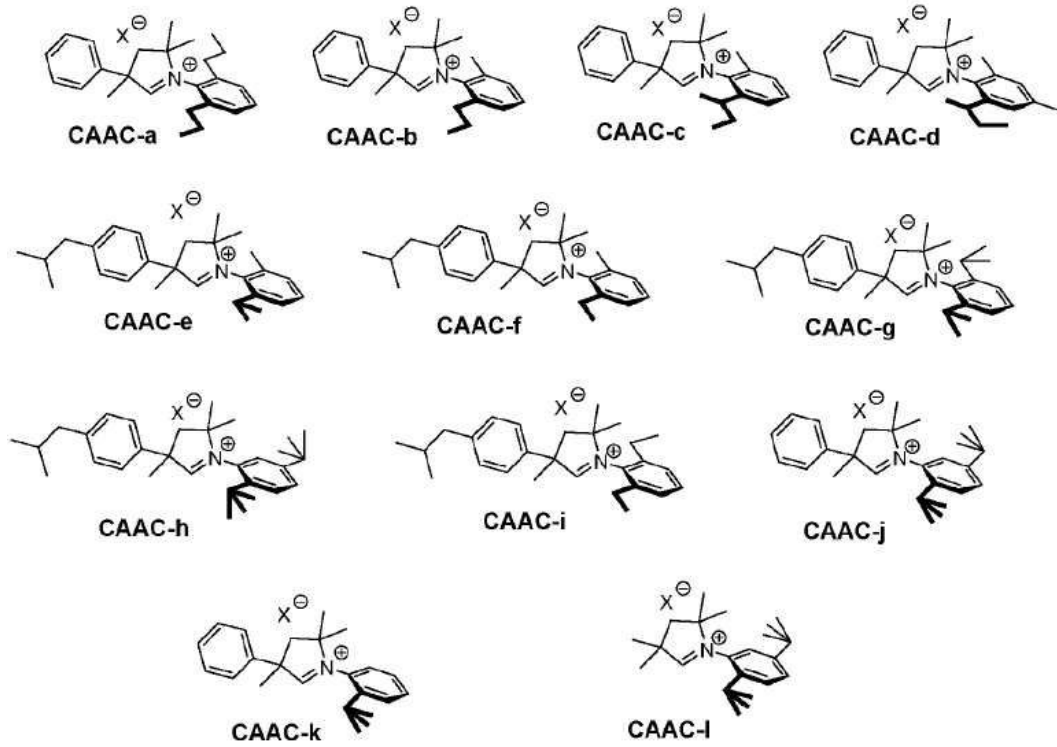
[0354] 교반 바가 장착된 환저 플라스크에, 2,2,4-트리메틸펜트-4-엔알 (1.01 g, 8.0 mmol, 1.00 당량), 아닐린 (2.0 g, 9.6 mmol, 1.2 당량) 및 PTSA (15 mg, 0.05 mmol, 1 mol%)를 넣고 톨루엔 (C = 0.30 M)에 용해시켰다. 반응을 기질의 총 전환까지 환류 하에 수행하였다 (Dean-Stark 장치에서 물 수집). 용매를 감압 하에 증발시키고, 조 반응 혼합물을 중성 산화알루미늄(Al₂O₃, Brockman Grade I)을 통해 여과하고, 진공에서 건조시켜, 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용되는 이민을 99% 수율 (2.5 g, 8.0 mmol)로 수득하였다.

[0355] 환저 플라스크에서, 보호 아르곤 분위기 하에, 이전 단계로부터의 이민, 디옥산 중의 4 M HCl (5.13 g, 4.98 mL, 19.9 mmol, 2.5 당량) 용액 및 톨루엔 (C = 0.50 M)을 넣었다. 반응을 85°C에서 16시간 동안 수행하였다. 용매를 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 물/메틸렌 클로라이드 혼합물에 용해시키고 NaBF₄를 첨가하고 (1.75 g, 15.9 mmol, 2.0 당량) 이온 교환을 2시간 동안 수행하였다. 유기 분획을 수집하고, 물로 세척하고, 무수 황산나트륨 상에서 건조시켰다. 생성물을 MeOH:Et₂O 혼합물로부터 침전시켜, 무색 결정을 25% 수율 (0.8 g, 2.0 mmol)로 수득하였다.

[0356] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.85 (s, 1H), 7.67 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.58 (dd, J = 2.1, 8.7 Hz, 1H), 7.00 (d, J = 2.1 Hz, 1H), 2.47 (d, J = 13.8 Hz, 1H), 2.31 (d, J = 13.8 Hz, 1H), 1.72 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.37 (s, 9H), 1.32 (s, 9H).

[0357] ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ ppm 189.8, 150.7, 141.8, 131.9, 131.2, 128.8, 124.2, 83.0, 49.1, 47.7, 37.6, 34.6, 33.8, 30.9, 30.9, 27.0, 25.6, 25.6.

[0358] 상기 제시된 반응 R-6, R-6'를 사용하여, CAAC 리간드 전구체의 화학식을 갖는 하기 화합물을 획득하였다.

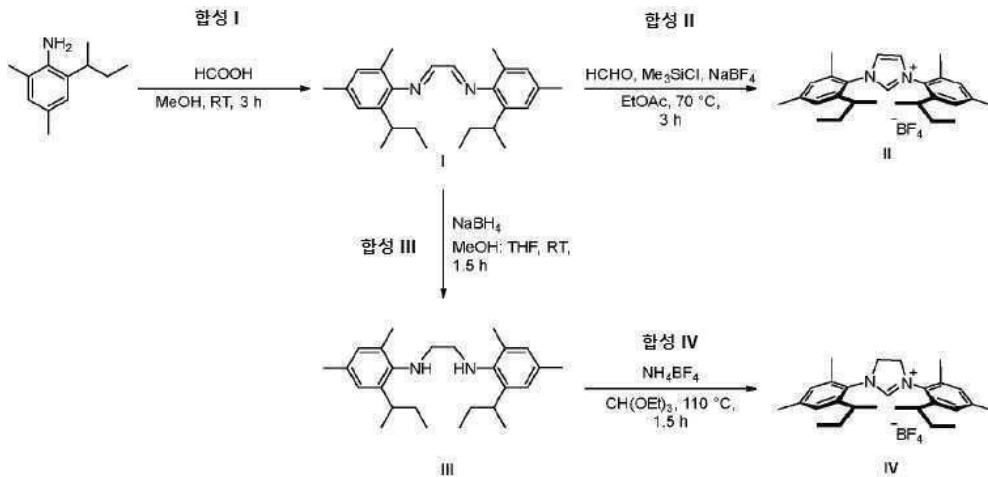


[0359]

[0360] 실시예 IIIb

[0361] NHC 리간드 전구체의 합성

[0362] 아래 다이어그램은 본 발명의 주제를 포함하는 올레핀 복분해 루테늄 촉매(화학식 I 내지 IV, 합성 I-III)가 획득될 수 있게 하는 합성을 가능하게 하는 NHC 리간드의 합성을 예시한다.



[0363]

[0364] 합성 I

[0365] 메탄올 (MeOH) (9 mL) 중의 2-(2-*isopropyl*-부틸)-4,6-디메틸아닐린 (8.03 g, 45.3 mmol, 2 당량)의 용액을 함유하는 교반 바가 장착된 반응 용기에, 글리옥살 용액 (40% 수용액) (3.45 g, 2.73 mL, 23.8 mmol, 1.05 당량)을 적가하고, 반응을 실온에서 20시간 동안 수행하였다. 조 생성물을 여과하고, 메탄올로 세척하고, 감압 하에 건조시켰다. 황색 침전물을 63% 수율 (5.43 g, 14.4 mmol)로 획득하였다.

[0366] 합성 II

[0367] 보호 아르곤 분위기 하에, 에틸 아세테이트 (64 mL)를 교반 바가 장착된 반응 용기에 첨가하고 70°C로 가열하였다. 다음으로, 이민 I (2.71 g, 7.19 mmol, 1 당량) 및 파라포름알데히드 (225 mg, 7.26 mmol, 1.01 당량)를

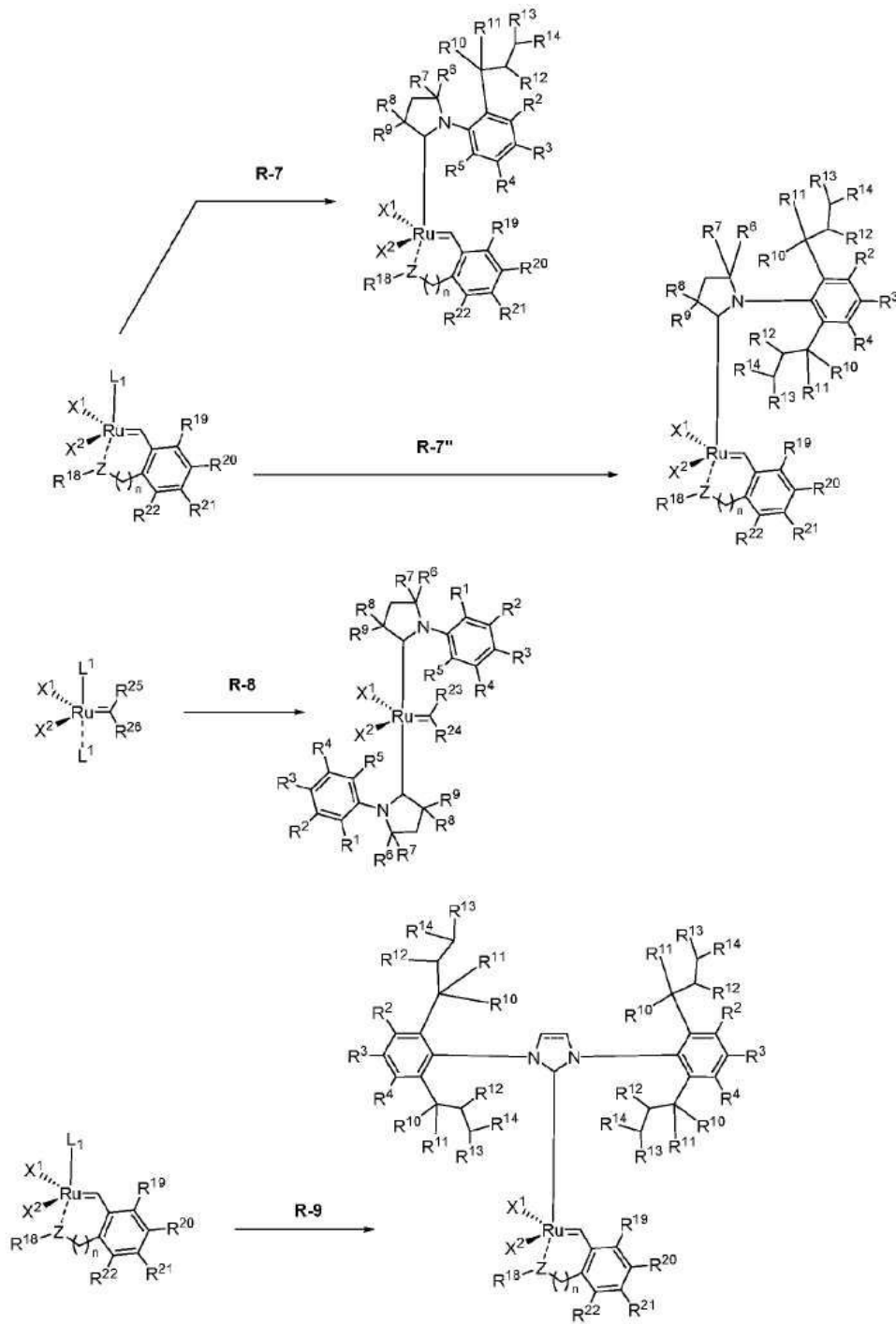
첨가한 다음 에틸 아세테이트 (0.7 mL)에 용해된 클로로트리메틸로실란 (9.21 mL, 7.19 mmol, 1.00 당량)을 첨가하였다. 반응을 70℃에서 2시간 동안 수행하였다. 혼합물을 냉각시키고 침전물을 여과하고, 에틸 아세테이트 및 3급-부틸-메틸 에테르로 세척하였다. 침전물을 디클로로메탄 (20 mL)에 용해시키고 물 (15 mL) 중의 칼륨 테트라플루오로보레이트 (2.71 g, 7.2 mmol, 1.0 당량)의 용액을 첨가하고, 혼합물을 2시간 동안 교반하였다. 혼합물을 메틸렌 클로라이드 (3 x 30 mL)를 사용하여 추출하였다. 유기 분획을 수집하고, 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고 중성 셀라이트를 통해 여과하였다. 용매를 감압 하에 증발시키고, 조 생성물을 메탄올/디에틸 에테르 혼합물로부터 재결정화하였다. 무색 침전물을 66% 수율 (2.27 g, 4.76 mmol)로 수득하였다.

[0368] 합성 III

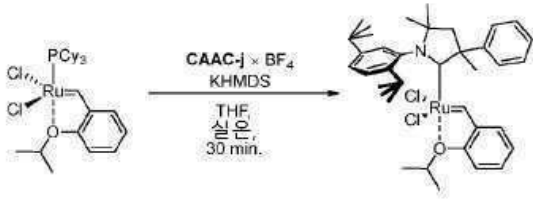
[0369] 보호 아르곤 분위기 하에, 메탄올 - 테트라하이드로푸란 혼합물 (36 mL + 53 mL) 중의 이민 I (2.64 g, 7.01 mmol, 1 당량)을 함유하는 교반 바가 장착된 반응 용기에, 수소화붕소나트륨 (2.71 g, 70.1 mmol, 10.0 당량)을 0℃ 아래의 온도를 유지하면서 소량씩 나누어 첨가하고, 다음으로 반응을 실온에서 1.5시간 동안 수행하였다. 염화암모늄을 반응 혼합물에 첨가하였다. 반응 혼합물을 디에틸 에테르 (3 x 50 mL)로 추출하고 증류수 (20 mL)로 세척하였다. 유기 분획을 수집하고, 무수 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 중성 셀라이트를 통해 여과하고 용매를 감압 하에 증발시켰다. 황색 오일을 99% 수율 (3.13 g, 6.94 mmol)로 수득하였다.

[0370] 합성 IV

[0371] 보호 아르곤 분위기 하에, 교반 바가 장착된 반응 용기에, 아민 III (2.53 g, 6.65 mmol, 1 당량), 트리에틸 오르토포르메이트 (2.68 mL, 16.6 mmol, 2.5 당량) 및 암모늄 테트라플루오로보레이트 (767 mg, 7.32 mmol, 1.1 당량)를 첨가하였다. 반응을 110℃에서 1.5시간 동안 수행하였다. 혼합물을 냉각시키고 메틸렌 클로라이드 (3 x 50 mL)로 추출하였다. 수집된 유기 분획을 황산마그네슘 상에서 건조시키고, 중성 셀라이트를 통해 여과하고 용매를 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 클로로포름/디에틸 에테르 혼합물로부터 결정화하였다. 무색 결정을 49% 수율 (1.56 g, 3.27 mmol)로 수득하였다.



- [0372]
- [0373] 다이어그램 4
- [0374] 실시예 IV
- [0375] CAAC 리간드를 사용한 루테튬 복합체 Ru-a - Ru-o의 합성
- [0376] 본 발명의 예시적인 실시양태
- [0377] 방법 A



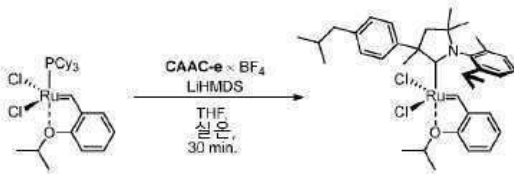
[0378]

[0379] 다이어그램 4.1

[0380] 보호 아르곤 분위기 하에, 예열된 Schlenk 용기에, **CAAC-j** X BF₄ (339 mg, 0.73 mmol, 2.20 당량) 및 THF (C_{CAAC} = 0.03 M)를 넣은 다음 KHMDS (139 mg, 0.83 mmol, 2.50 당량)를 첨가하고 30분 동안 교반하였다. 다음으로, 1세대 호베이다-그립스 복합체를 첨가하고 (200 mg, 0.33 mmol, 1 당량) 완전히 전환될 때까지 교반하였다. 조 혼합물을 톨루엔을 용출제로 하여 SiO₂를 통해 여과하였다. 녹색 분획을 수집하고 용매를 감압 하에 증발시켰다. 복합체를 컬럼 크로마토그래피 (SiO₂, 0→25% EtOAc/*n*-헥산)로 정제하여, 최종 생성물을 녹색 결정질 고체로서 76% 수율 (175 mg, 0.25 mmol)로 제공하였다.

[0381] 본 발명의 대안적인 실시양태

[0382] 방법 B



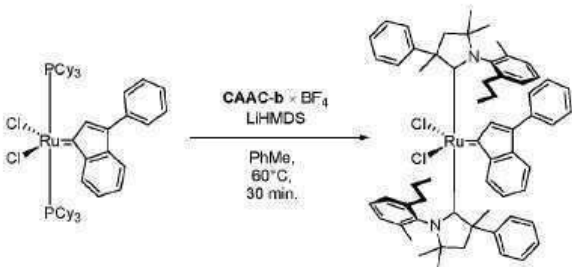
[0383]

[0384] 다이어그램 4.2

[0385] 보호 아르곤 분위기 하에, 예열된 Schlenk 용기에, **CAAC-e** X BF₄ (255 mg, 0.55 mmol, 2.20 당량), 1세대 호베이다-그립스 복합체 (150 mg, 0.25 mmol, 1.00 당량) 및 THF를 넣고 (C_{CAAC} 농도 = 0.1 M), 혼합물을 1분간 교반하였다. 다음으로, LiHMDS (92 mg, 0.55 mg, 2.20 당량)를 첨가하고 혼합물을 완전히 전환될 때까지 교반하였다. 조 혼합물을 톨루엔을 용출제로 하여 중성 산화알루미늄(Al₂O₃, Brookman Grade I)을 통해 여과하였다. 녹색 분획을 수집하고 감압 하에 증발시켰다. 다음으로, 소량의 *n*-펜탄을 첨가하고 혼합물을 초음파 욕에 넣었다. 생성물을 여과하고 냉각 *n*-펜탄으로 세척하였다. 진공에서 건조시킨 후, 녹색 결정질 고체를 45% 수율 (75 mg, 0.11 mmol)로 수득하였다.

[0386] 본 발명의 대안적인 실시양태

[0387] 방법 C



[0388]

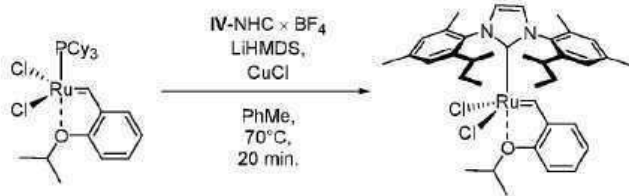
[0389] 다이어그램 4.3

[0390] 보호 아르곤 분위기 하에, 예열된 Schlenk 용기에, **CAAC-b** X BF₄ (132 mg, 0.33 mmol, 3.0 당량), 1세대 인데릴리텐 복합체 (100 mg, 0.11 mmol, 1.0 당량) 및 톨루엔 (C_{CAAC} = 0.16 M)을 1분간 교반하였다. 다음으로, LiHMDS (54 mg, 0.33 mg, 3.0 당량)를 첨가하고, 혼합물을 60°C로 가열된 오일 욕에 넣고 완전히 전환될 때까지 교반하

였다. 일단 용기가 냉각되면, 조 혼합물을 셀라이트를 통해 여과하고 농축시켰다. 다음으로, 소량의 *n*-펜탄을 첨가하고 혼합물을 초음파 욕에 넣었다. 생성물을 여과하고 냉각 *n*-펜탄으로 세척하였다. 진공에서 건조시킨 후, 적색 결정질 고체를 14% 수율 (15 mg, 0.015 mmol)로 수득하였다.

[0391] 본 발명의 대안적인 실시양태

[0392] 방법 D



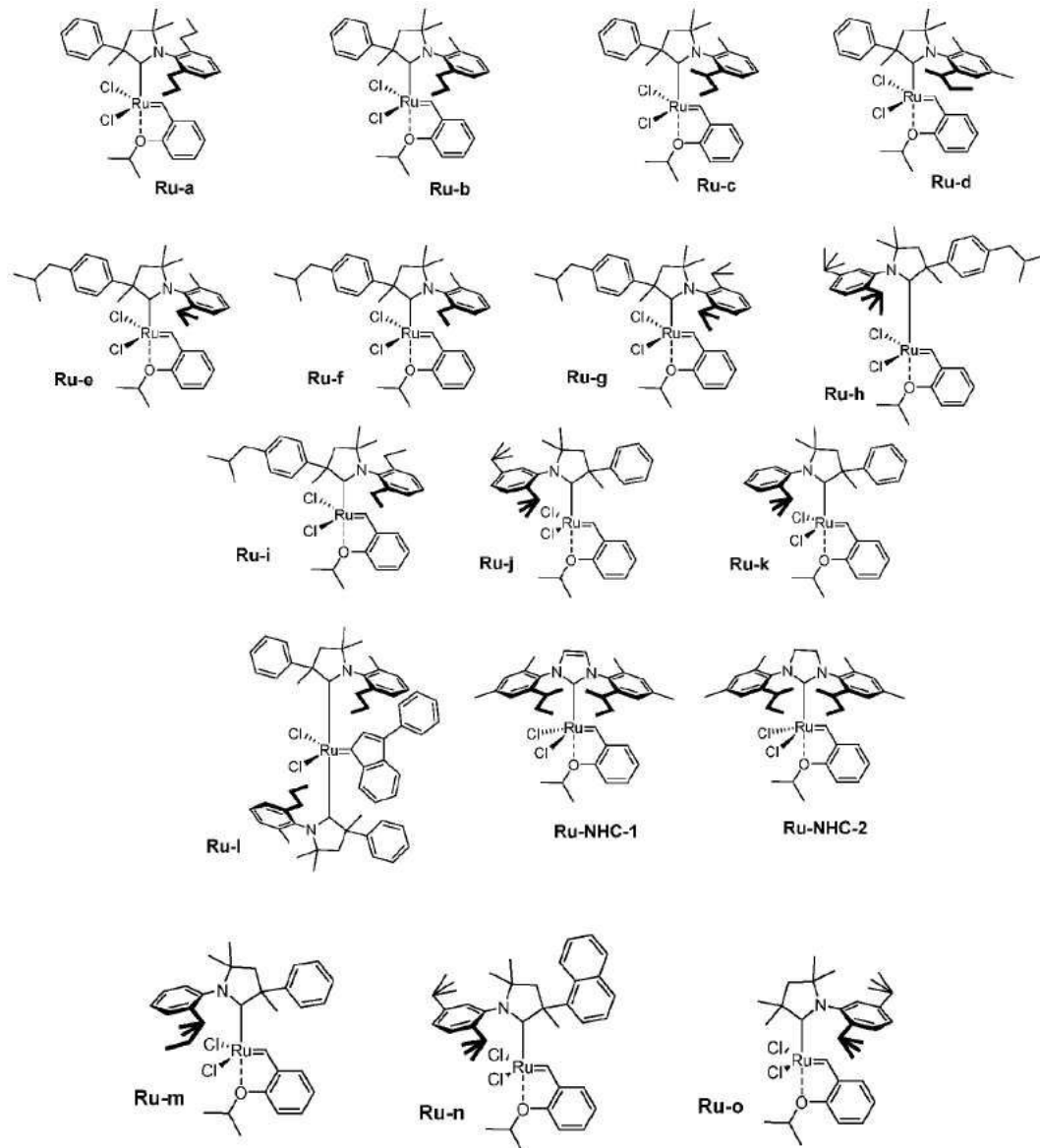
[0393]

[0394] 다이어그램 4.4

[0395] 보호 아르곤 분위기 하에, 예열된 Schlenk 용기에, IV-NHC X BF₄ (59.5 mg, 125 μmol, 1.50 당량), 1세대 호베이다-그립스 복합체 (50.0 mg, 83.2 μmol, 1.00 당량) 및 무수 THF (C_{NHC} = 0.07 M)를 넣고 1분간 교반하였다. 다음으로, 무수 톨루엔 중의 LiHMDS의 용액 (242 μl, 톨루엔 중의 517 mM, 125 μmol, 1.50 당량)을 첨가하고 70°C에서 완전히 전환될 때까지(10분) 교반하였다. 염화구리(I) (25.0 mg, 250 μmol, 3.00 당량)를 다음으로 첨가하고 70°C에서 10분간 교반하였다. 조 혼합물을 디에틸 에테르를 용출제로 하여 중성 산화알루미늄 (Al₂O₃, Brockman Grade I)을 통해 여과하였다. 녹색 분획을 수집하고 용매를 감압 하에 증발시켰다. 진공에서 건조시킨 후, 녹색 결정질 고체를 76% 수율 (45.0 mg, 63.5 μmol)로 수득하였다.

[0396] 실시예 IV에 제시된 방법 A - D를 사용하여, Ru-a 내지 Ru-n의 광범위한 복합체를 수득하였으며, 이의 구조는 아래에 제시되어 있다.

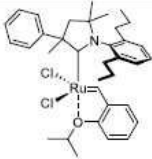
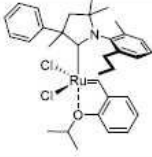
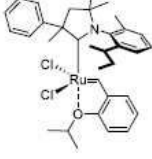
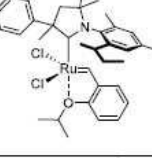
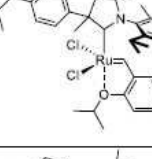
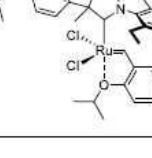
[0397] 아래 표로부터의 모든 복합체는 자기 핵 공명 분광법을 사용하여 특성화되었다. 표 1은 주어진 용매에서 ¹H NMR 스펙트럼에서 각 복합체에 대한 벤질리덴/인테닐리덴 양성자의 이동을 포함한다.



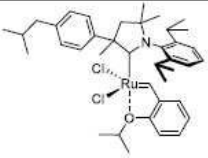
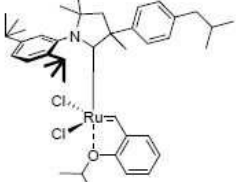
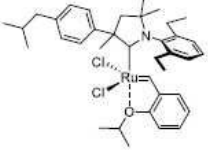
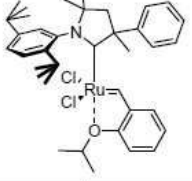
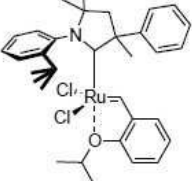
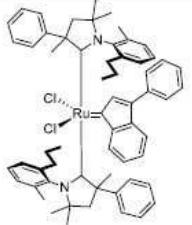
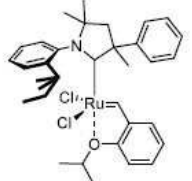
[0398]

[0399]

표 1. 실시예 IV의 일반 절차에 따른 수득된 루테늄 복합체 구조 및 ^1H NMR 스펙트럼에서 이들의 벤질리덴/인덴일리덴 양성자의 이동에 대한 요약.

번호	화합물 번호	구조	화학양론적 화학식	몰 질량 [g/mol]	¹ H NMR δ (ppm) Ru=CH (용매)
1	Ru-a		C ₃₅ H ₄₅ Cl ₂ NORu	667.72	δ 17.72; 16.41 (CDCl ₃)
2	Ru-b		C ₃₃ H ₄₁ Cl ₂ NORu	639.67	δ 17.77; 16.34 (CDCl ₃)
3	Ru-c		C ₃₄ H ₄₃ Cl ₂ NORu	653.69	δ 16.31; 16.27; 16.22 (CD ₂ Cl ₂)
4	Ru-d		C ₃₅ H ₄₅ Cl ₂ NORu	667.72	δ 16.23; 16.21 (CD ₂ Cl ₂)
5	Ru-e		C ₃₇ H ₄₉ Cl ₂ NORu	695.22	δ 16.37; 16.35 (CDCl ₃)
6	Ru-f		C ₃₆ H ₄₇ Cl ₂ NORu	681.21	δ 17.73, 16.36, 16.33 (CDCl ₃)

[0400]

7	Ru-g		$C_{39}H_{53}Cl_2NORu$	723.83	δ 16.56 ($CDCl_3$)
8	Ru-h		$C_{41}H_{57}Cl_2NORu$	751.29	δ 17.84; 16.79 ($CDCl_3$)
9	Ru-i		$C_{37}H_{49}Cl_2NORu$	695.22	δ 17.73, 16.44 ($CDCl_3$)
10	Ru-j		$C_{37}H_{49}Cl_2NORu$	695.78	δ 17.85 (CD_2Cl_2)
11	Ru-k		$C_{33}H_{41}Cl_2NORu$	639.16	δ 18.00 ($CDCl_3$)
12	Ru-l		$C_{61}H_{68}Cl_2N_2Ru$	1001.20	δ 9.66 – 9.48 (C_6D_6)
13	Ru-m		$C_{34}H_{43}Cl_2NORu$	653.18	δ 18.00; 16.82 ($CDCl_3$)

[0401]

14	Ru-n		C ₄₁ H ₅₁ Cl ₂ NORu	745.24	δ 18.34; 18.18 (CDCl ₃)
15	Ru-o		C ₃₂ H ₄₇ Cl ₂ NORu	633.21	δ 16.59 (CDCl ₃)
16	Ru-NHC-1		C ₃₇ H ₅₀ Cl ₂ N ₂ ORu	708.22	δ 16.71 – 16.68, 16.66, 16.64 (CD ₂ Cl ₂)
17	Ru-NHC-2		C ₃₇ H ₅₀ Cl ₂ N ₂ ORu	710.79	δ 16.52 – 16.48, 16.47 – 16.46 (CD ₂ Cl ₂)

[0402]

[0403]

실시예 V

[0404]

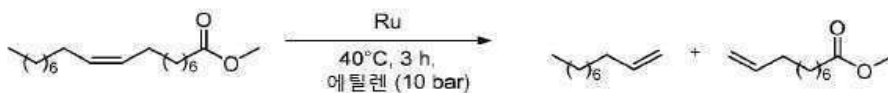
메틸 올레에이트의 에테놀리시스 반응에서 복합체의 활성의 시험

[0405]

자기 교반 요소가 장착된 Schlenk 플라스크(이전에는 저울의 스토퍼로 칭량함) [사진 A]를 Schlenk 라인에 연결하였다. 다음으로, 소결-유리 여과 깔때기를 Schlenk 튜브 [사진 B]의 상단에 장착하고 Al₂O₃로 채웠다 [사진 C & C']. 여과 깔때기를 30분 동안 비우고 아르곤으로 채웠다. 메틸 올레에이트 (95% 순수) 또는 FAME (73%의 메틸 올레에이트 및 19.7% 메틸 리놀레에이트 함유) (15 mmol)를 주사기를 사용하여 앰프로부터 취하고 여과 깔대기 [사진 D & D']로 옮겨 가압 아르곤을 사용하여 Al₂O₃의 패드를 통해 여과하였다. 다음으로, 여과된 메틸 올레에이트 또는 FAME [사진 E]를 진공(p ~ 1X10⁻² mbar) 하에 10분 동안 탈기시키고 [사진 F] 기질을 갖는 Schlenk 플라스크를 다시 칭량하였다(그리고 메틸 올레에이트 또는 FAME의 양은 질량 차이로부터 계산하였다). 아르곤 분위기 하에 별도의 Schlenk 플라스크에서, 촉매 (Ru5-Ru10)의 사전-칭량된 샘플을 무수 PhMe (c = 1 mg/mL)에 용해시켰다. 적당량의 촉매 용액 (0.5-15 ppm의 Ru에 상응함)을 아르곤 하에 Hamilton 주사기를 사용하여 여과된 메틸 올레에이트 또는 FAME를 함유하는 Schlenk 플라스크에 첨가하고 (용해된 촉매의 양은 Schlenk 플라스크 내 기질의 질량을 참조하여 정확하게 계산됨) Schlenk 플라스크를 5초간 진탕시킴으로써 적절하게 혼합하였다. 생성된 혼합물을 진공을 사용하여 테프론 튜브 [사진 H & I]를 통해 자기 교반 요소가 장착된 유리 반응 챔버를 포함하는 강철 오토클레이브 [사진 G]에 즉시 흡입시켰다. 다음으로, 오토클레이브를 에틸렌 (10 bar)으로 채우고 반응 혼합물을 40°C에서 6시간 동안 교반하였다. 그 시간 후, 압력을 정상화하고 오토클레이브를 해체하였다. DCM (0.5 mL) 중의 SnatchCat^{1,2}의 용액을 반응 혼합물에 첨가하고, 이를 5분 동안 교반하였다. 다음으로, 반응 혼합물의 샘플을 취하고, GC 분석에 적용하였다. 각 샘플을 4회 측정하였으며 결과는 평균 결과와 각 측정 사이의 편차가 0.5-1%인 4회 측정의 평균이다.

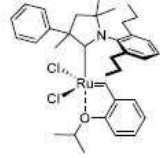
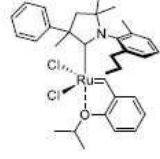
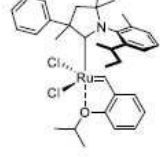
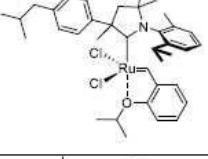
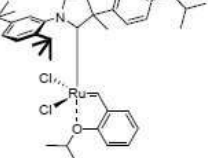
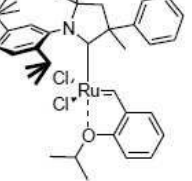
[0406]

[0407]

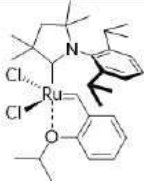
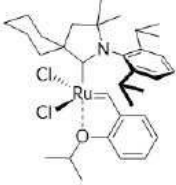
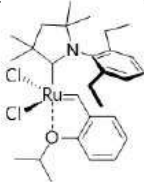


모텔 반응의 결과는 표 2에 제시되어 있다.

[0408] 표 2

번호	화합물 번호	구조	에테놀리시스 결과		
			부하량	TON	선택도 [%]
1	Ru-a		10 ppm	62,660	87
2	Ru-b		10 ppm	62,660	87
3	Ru-c		3 ppm	155,166	94
			10 ppm	55,388	93
4	Ru-e		3 ppm	186,264	94
			10 ppm	72,344	90
5	Ru-h		3 ppm	183,020	88
			10 ppm	67,712	83
6	Ru-j		3 ppm	207,740	93
			3 ppm	211,644	88
			10 ppm	70,306	82
			10 ppm	71,525	84
			10 ppm	70,483	83

[0409]

7	Ru-5		100 ppm	5,600	90
			50 ppm	11,400	93
8	Ru-10		100 ppm	4,200	94
			3 ppm	43,000	97
9	Ru-2		100	5,300	73
			35	16,000	75
			10	35,000	83

[0410]

[0411]

실시예 VI

[0412]

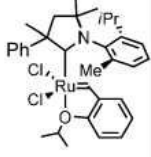
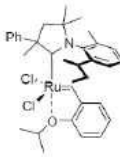
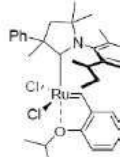
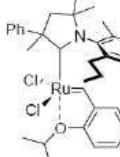
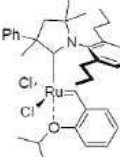
비극성 용매에서의 복합체 용해도의 시험

[0413]

교반 바가 장착된 환저 플라스크에, 촉매 (**Ru-a**, **Ru-b**, **Ru-c**, **Ru-d**, **Ru-h**, **Ru-15**, **Ru-16** 및 **Hov-II**)를 각각 5mg의 양으로 넣었다. *n*-헥산을 실온에서 각 플라스크에 소량씩 나누어 첨가하고, 혼합물을 자기 교반기를 사용하여 교반하였다. **Ru-a**를 6 mL 용매에 용해시키고, **Ru-h** 복합체를 4 mL의 용매에 용해시켰다. **Ru-15** 복합체의 경우, 20 mL의 *n*-헥산을 첨가한 후 거의 완전한 용해도가 관찰되었다. **Hov-II** 복합체는 4시간의 집중 교반 후에도 20 mL의 용매에도 용해되지 않았다.

[0414]

표 3. 실온에서 *n*-헥산 중의 CAAC 타입, 호베이다-그립스 타입 **Ru16** (벤치마크), **Ru-a**, **Ru-b**, **Ru-c**, **Ru-d**의 루테튬 복합체의 용해도 시험

	Ru-16	Ru-c	Ru-d	Ru-b	Ru-a
Ru 복합체					
용해도 [mg mL ⁻¹]	0.039	0.398	0.414	0.638	0.790

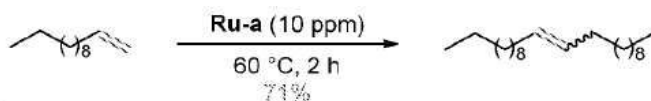
[0415]

[0416]

실시예 VII

[0417]

1-도데센의 자가-교차 복분해 반응에서 복합체 활성화의 시험.



[0418]

[0419]

반응 전에, 1-도데센을 감압 하에 활성화된 중성 산화알루미늄 (Al_2O_3) 상에서 증류하였다. 교반 바가 장착된 Schlenk 플라스크를 감압 하에 건조시켰다. 1,3,5-트리메톡시벤젠 (ca. 5 g)을 Schlenk 플라스크에 첨가하고 **Ru-a** (1.78 mg, 2.67 μmol , 0.001 mol%)를 건조된 바이알에 넣었다. 새로 증류되고 활성 산화알루미늄과 함께 저장된 1-도데센 (47.0 g, 267 mmol, 1 당량, 95.6% 순도)을 주사기 유리 필터 (1-2 μm)를 사용하여 미리 준비된 Schlenk 플라스크로 옮긴 다음 반응 혼합물을 진공에서 탈기시켰다. 고체 촉매가 있는 바이알을 반응 혼합물에 침지시키고 아르곤 분위기 하에 60°C에서 2시간 동안 교반하였다. 전환율 및 선택도는 GC를 사용하여 추정

하였다.

[0420] **실시예 VIII**

[0421] CAAC 리간드의 신규한 전구체의 합성 방법을 포함하는 개별 반응

[0422] **방법 A**

[0423] 자기 교반 요소가 장착된 환저 플라스크에서, 2,4-디메틸-2-페닐펜트-4-엔알 (4b) (1.00 당량), 아닐린 (1.00 당량) 및 PTSA (1 mol%)를 PhMe (c = 0.3 M)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 기질이 완전히 소모될 때까지 환류 하에 가열하였다(물은 Dean-Stark 장치에 수집되었다). 반응 혼합물을 실온 (RT)으로 냉각시키고 용매를 감압 하에 증발시키고, 조 반응 혼합물을 중성 산화알루미늄 (Al₂O₃, 중성, Broockman Grade I)의 짧은 패드에서 여과하고, 진공에서 건조시켜, 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용되는 이민을 수득하였다.

[0424] **방법 B**

[0425] 자기 교반 요소가 장착된 환저 플라스크에서, 적절한 알데히드 (1.00 당량)를 무수 DCM (c = 0.5 M)에 용해시키고 4Å 분자체를 첨가한 다음 아닐린 (1.00 당량)을 첨가하였다. 수득된 용액을 실온에서 16시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 중성 셀라이트를 통해 여과하고, 용매를 감압 하에 증발시켰다. 잔류물을 진공에서 건조시켜 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용되는 이민을 수득하였다.

[0426] **이민 알킬화 반응을 위한 일반적인 방법**

[0427] 보호 아르곤 분위기 하에, 자기 교반 요소가 장착된 Schlenk 플라스크에서, 이민 (1.00 당량)을 무수 THF (c = 0.5 M)에 용해시키고 -78°C로 냉각시켰다. BuLi (1.20 당량)를 적가하고 수득된 용액을 -78°C에서 10분 동안 교반하고, 실온으로 가열하고 추가 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 -20°C 아래로 냉각시키고, 3-클로로-2-메틸프로펜 (1.50 당량)을 첨가하였다. 다음으로, 플라스크를 실온까지 가열하고 16시간 동안 교반을 계속하였다. 용매 및 휘발성 물질을 감압 하에 증발시키고 진공에서 건조시켰다. 조 반응 혼합물을 *n*-헥산에 용해시키고 중성 산화알루미늄 (Al₂O₃, 중성, Broockman Grade I)의 짧은 층을 통해 통과시켰다. 용매를 감압 하에 증발시키고 잔류물을 진공에서 건조시켜, 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용되는 이민을 생성하였다.

[0428] **Witting 반응의 일반적인 방법**

[0429] 보호 아르곤 분위기 하에, 자기 교반 요소가 장착된 환저 플라스크에서, (메톡시메틸)트리페닐포스포늄 클로라이드 (1.60 당량)를 무수 THF (c = 0.5 M)에 현탁시키고 수득된 혼합물을 0°C 아래로 냉각시킨 다음 고체 *t*-BuOK (1.60 당량)를 첨가하였다. 수득된 용액을 0°C에서 1시간 동안 교반한 다음 실온에서 30분 동안 교반하였으며, 이 시간 동안 용액이 짙은 적색으로 변색하였다. 다음으로, 반응 혼합물을 0°C 아래로 냉각시키고 적절한 케톤 (1.00 당량)을 무수 THF에 용해시켜 적가하고 혼합물을 16시간 동안 교반하였다. 용매를 감압 하에 증발시키고 *n*-헥산을 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 교반하였다. 수득된 포스핀 옥사이드를 짧은 중성 셀라이트 층을 통해 여과하였다. 조 생성물을 조합 플래시 크로마토그래피 방법 (SiO₂, 0→5% EtOAc/*n*-헥산)을 사용하여 정제하여, 생성물을 수득하였다.

[0430] **알데히드 합성의 일반적인 방법**

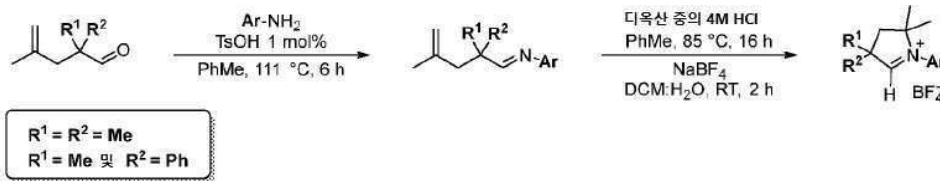
[0431] 에놀 에테르 (1.00 당량)를 아세톤과 H₂O의 4:1 혼합물에 용해시키고 수득된 용액을 0°C 아래로 냉각시켰다. HBr (48%) (1.00 당량)을 적가한 다음 반응 혼합물을 기질이 완전히 소모될 때까지 (48시간) 실온에서 교반하였다. 용매를 감압 하에 제거하고, 남아있는 수성 잔류물을 지시약 종이(pH = 8)를 사용하여 정의된 바와 같이 NaHCO₃(aq.)로 중화시켰다. 이 수용액을 DCM (3 x 10 mL)으로 추출하였다. 유기 층을 합하고 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 감압 하에 증발시키고 잔류물을 진공에서 건조시켜, 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용되는 알데히드를 생성하였다.

[0432] CAAC-HXBF₄에 대한 일반적인 합성 프로토콜

[0433] 보호 아르곤 분위기 하에 자기 교반 요소가 장착된 환저 플라스크에서 이민 (1.00 당량)을 PhMe (c = 0.5 M)에 용해시킨 다음 0°C에서 HCl (c = 디옥산 중의 4.0 M) (2.50 당량)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 85°C에서 16시간 동안 교반하고, RT로 냉각시키고, 용매를 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 DCM (10 mL)에 용해시키고, H₂O (10 mL)에 용해시킨 NaBF₄ (2.00 당량)를 첨가하고, 혼합물을 RT에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물

을 별도의 깔때기로 옮기고 DCM (3 X 10 mL)로 추출하고, 유기 층을 합하고 MgSO₄ 상에서 건조시켰다. 용매를 감압 하에 증발시키고 조 생성물을 소량의 MeOH (1-2 mL)에 용해시킨 다음 Et₂O를 첨가하였다. 침전물을 형성하고 여과시키며, 진공에서 건조시켜 최종 생성물을 수득하였다.

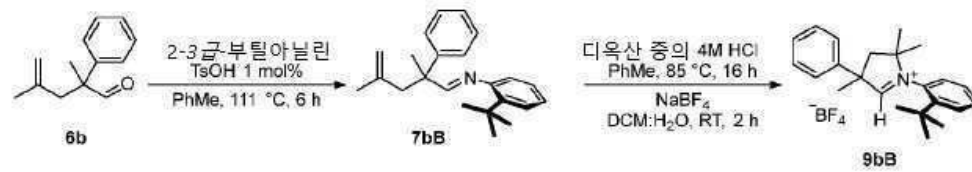
[0434] CAAC 리간드 전구체의 합성



[0435]

[0436] CAAC-H X BF₄의 일반적인 합성 - 방법 1.

[0437] 1-(2-(3급-부틸)페닐)-2,2,4-트리메틸-4-페닐-3,4-디하이드로-2H-피롤-1-이움 테트라플루오로보레이트 (9bB)의 합성

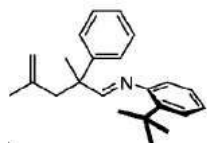


[0438]

[0439] N-(2-(3급-부틸)페닐)-2,4-디메틸-2-페닐펜트-4-엔-1-이민 (7bB)

[0440] 이민 (7bB)은 "일반적인 이민 합성 절차"에 따라 합성하였다. 2,4-디메틸-2-페닐펜트-4-엔알 (1.85 g, 9.9 mmol), 2-(3급-부틸)아닐린 (1.50 g, 1.57 mL, 9.9 mmol) 및 PTSA (17 mg, 0.10 mmol)를 사용하여 생성물을 황색 오일 (1.50 g, 4.7 mmol, 48%)로서 수득하였다.

[0441]



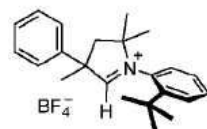
¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-d): δ 7.86 - 7.80 (m, 1H), 7.45 - 7.31 (m, 5H), 7.30 - 7.22 (m, 1H), 7.21 - 7.08 (m, 2H), 6.71 - 6.62 (m, 1H), 4.86 - 4.79 (m, 1H), 4.70 - 4.63 (m, 1H), 2.92 - 2.84 (m, 2H), 1.67 - 1.60 (m, 3H), 1.49 - 1.41 (m, 9H), 1.43 - 1.36 (m, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, 클로로포름-d): δ 167.8, 151.2, 144.2, 142.8, 142.7, 128.6, 127.3, 127.1, 126.7, 126.1, 125.4, 119.9, 115.2, 47.6, 47.5, 35.7, 30.5, 24.6, 22.3.

[0442]

[0443] 테트라플루오로보란1-(2-(3급-부틸)페닐)-2,2,4-트리메틸-4-페닐-3,4-디하이드로-2H-피롤-1-이움 (9bB)

[0443] CAAC-H X BF₄ (9bB)는 "CAAC-H X BF₄에 대한 일반적인 합성 프로토콜"에 따라 합성하였다. N-(2-(3급-부틸)페닐)-2,4-디메틸-2-페닐펜트-4-엔-1-이민 (1.50 g, 4.69 mmol), HCl (3.02 g, 2.93 mL, 11.7 mmol) 및 NaBF₄ (1.03 g, 9.39 mmol)를 사용하여 생성물을 무색 고체 (1.00 g, 2.46 mmol, 52%)로서 수득하였다.

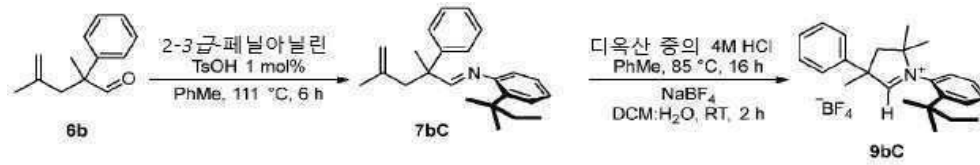
[0444]



¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-d): δ 9.80 (s, 0.61X1H), 9.37 (s, 0.39X1H), 7.74 (dd, J = 8.3, 1.4 Hz, 0.61X1H), 7.68 - 7.60 (m, 0.39X1H), 7.57 - 7.27 (m, 7H+0.39X1H), 6.82 (dd, J = 8.1, 1.4 Hz, 0.61X1H), 3.21 (d, J = 13.9 Hz, 0.61X1H), 3.06 (d, J = 13.6 Hz, 0.39X1H), 2.78 (d, J = 13.5 Hz, 0.39X1H), 2.56 (d, J = 13.9 Hz, 0.61X1H), 1.99 (s, 0.39X3H), 1.86 (s, 0.39X3H), 1.84 (s, 0.61X3H), 1.52 (2s, 3H), 1.46 (s, 0.61X9H), 1.35 (s, 0.61X3H), 1.14 (s, 0.39X9H); ¹³C NMR (101 MHz, 클로로포름-d): δ 189.1, 187.6, 145.1, 144.4, 140.8, 140.1, 132.4, 131.5, 131.4, 131.3, 131.3, 130.2, 129.9, 128.6, 128.3, 128.2, 127.4, 127.2, 126.8, 125.7, 125.7, 82.6, 81.8, 55.3, 55.2, 48.7, 47.1, 38.1, 37.6, 33.8, 33.7, 30.3, 29.9, 28.4, 28.2, 27.2, 26.0; IR (필름): 3059, 2971, 2937, 2876, 1643,

1462, 1265, 1037, 731, 700; HRMS-ESI ([M]): C₂₃H₃₀N⁺에 대한 계산치: 320.2373, 실측치: 320.2371; 원소 분석: C₂₃H₃₀BF₄N에 대한 계산치: C, 67.82; H, 7.42; N, 3.44; 실측치: C, 67.63; H, 7.35; N, 3.37.

[0445] 2,2,4-트리메틸-1-(2-(3-급-펜틸)페닐)-4-페닐-3,4-디하이드로-2H-피롤-1-이온 테트라플루오로보레이트 (9bC)의 합성



[0446]

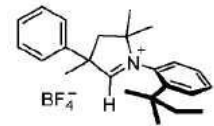
[0447] 2,4-디메틸-N-(2-(3-급-펜틸)페닐)-2-페닐펜트-4-엔-1-이민 (7bC)

[0448] 이민 (7bC)은 "일반적인 이민 합성 프로토콜"에 따라 합성하였다. 생성물을 오렌지-황색 오일 (0.42 g, 1.3 mmol, 28%)로서 수득하였다.

[0449] ¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-d): δ 7.77 (s, 1H), 7.40 - 7.32 (m, 4H), 7.31 - 7.22 (m, 2H), 7.18 - 7.08 (m, 2H), 6.64 - 6.60 (m, 1H), 4.84 - 4.79 (m, 1H), 4.68 - 4.63 (m, 1H), 2.90 - 2.80 (m, 2H), 1.86 (qd, J = 7.5, 1.5 Hz, 2H), 1.61 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 1.40 - 1.38 (m, 3H), 1.37 (s, 3H), 0.57 (t, J = 7.5 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, 클로로포름-d): δ 167.5, 151.3, 144.3, 142.7, 140.9, 128.6, 127.5, 127.2, 127.0, 126.7, 125.2, 119.8, 115.2, 47.5, 47.4, 39.3, 34.0, 28.6, 28.4, 24.6, 22.2, 9.5.

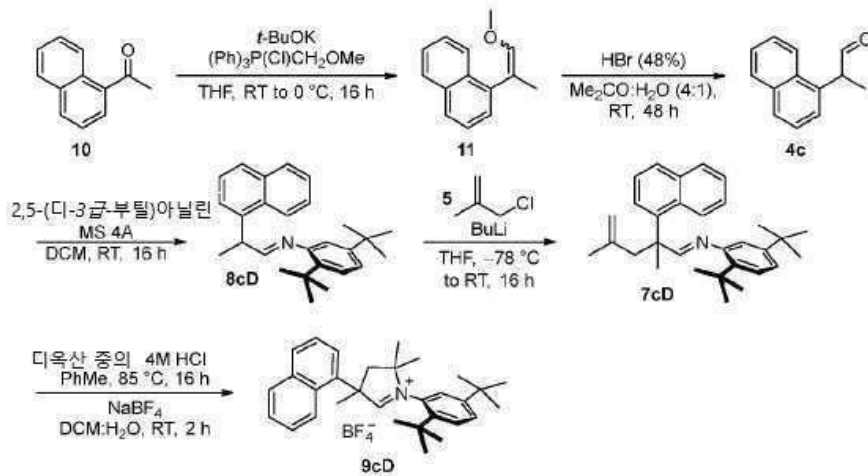
[0450] 2,2,4-트리메틸-1-(2-(3-급-펜틸)페닐)-4-페닐-3,4-디하이드로-2H-피롤-1-이온 테트라플루오로보레이트 (9bC)

[0451] CAAC-H X BF₄ (9bC)는 "CAAC-H X BF₄에 대한 일반적인 합성 프로토콜"에 따라 합성하였다. N-(2-(3-급-펜틸)페닐)-2,4-디메틸-2-페닐펜트-4-엔-1-이민 (0.80 g, 2.40 mmol), HCl (1.54 g, 1.50 mL, 6.0 mmol) 및 NaBF₄ (0.53 g, 4.8 mmol)를 사용하여 생성물을 무색 고체 (0.4 g, 2.46 mmol, 40%)로서 수득하였다.



[0452] ¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-d): δ 9.69 (s, 0.53 X 1H), 9.30 (s, 0.47 X 1H), 7.67 (dd, J = 8.3, 1.4 Hz, 0.53 X 1H), 7.59 - 7.27 (m, 8H), 6.86 (dd, J = 8.1, 1.4 Hz, 0.53 X 1H), 3.22 (d, J = 13.9 Hz, 0.53 X 1H), 3.07 (d, J = 13.5 Hz, 0.47 X 1H), 2.79 (d, J = 13.5 Hz, 0.47 X 1H), 2.57 (d, J = 13.9 Hz, 0.53 X 1H), 1.98 (s, 0.47 X 3H), 1.94 - 1.81 (m, 0.53 X 1H + 0.53 X 3H + 0.47 X 3H), 1.78 - 1.62 (m, 1H), 1.54 - 1.50 (m, 3H), 1.49 - 1.41 (m, 0.47 X 1H), 1.40 - 1.37 (m, 3H), 1.36 (0.53 X 3H), 1.12 (s, 0.47 X 3H), 0.89 (s, 0.53 X 3H), 0.79 (t, J = 7.4 Hz, 0.52 X 3H), 0.57 (t, J = 7.4 Hz, 0.48 X 3H); ¹³C NMR (101 MHz, 클로로포름-d): δ 189.0, 187.5, 144.2, 143.3, 140.9, 140.3, 132.7, 132.6, 132.2, 131.6, 131.4, 131.3, 130.2, 130.0, 128.6, 128.3, 128.0, 127.4, 127.2, 126.9, 125.8, 125.6, 83.0, 81.9, 55.4, 55.1, 48.8, 47.1, 41.5, 41.0, 39.4, 39.4, 31.8, 31.1, 30.5, 30.2, 29.8, 29.7, 28.5, 28.1, 27.1, 26.2, 9.3, 9.2; IR (필름): 3056, 2979, 2938, 2883, 1646, 1602, 1498, 1489, 1480, 1469, 1463, 1446, 1376, 1397, 1368, 1352, 1341, 1287, 1228, 1189, 1172, 1113, 1054, 1028, 1020, 889, 777, 761, 748, 694, 677, 656, 611, 564, 539, 520, 501; HRMS-ESI ([M]): C₂₄H₃₂N⁺에 대한 계산치: 334.2529, 실측치: 334.2526; 원소 분석: C₂₄H₃₂BF₄N에 대한 계산치: C, 68.42; H, 7.66; N, 3.32; 실측치: C, 68.19; H, 7.70; N, 3.29.

[0453] 1-(2,5-디-3-급-부틸페닐)-2,2,4-트리메틸-4-(나프탈렌-1-일)-3,4-디하이드로-2H-피롤-1-이온 테트라플루오로보레이트 (9cD)의 합성 - 방법 B에 따름

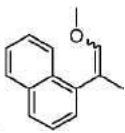


[0454]

[0455] 9cD 합성의 특별한 다이어그램

[0456] 1-(1-메톡시프로프-1-엔-2-일)나프탈렌의 합성

[0457] 에놀 에테르는 "일반적인 Wittig 반응 프로토콜"에 따라 합성하였다. 1'-아세토나프톤 (10.00 g, 9.00 mL, 57.0 mmol), 칼륨 3급-부톡사이드 (7.83 g, 68.4 mmol) 및 (메톡시메틸)트리페닐실포늄 클로라이드 (28.2 g, 79.8 mmol)를 사용하여 생성물을 무색 오일 (11.1 g, 55.8 mmol, 98%)로서 수득하였다.

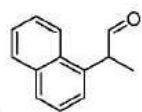


[0458]

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 클로로포름-*d*): δ 8.23 - 8.17 (m, 0.75 X 1H), 8.11 - 8.06 (m, 0.25 X 1H), 7.99 - 7.93 (m, 1H), 7.89 - 7.84 (m, 1H), 7.63 - 7.51 (m, 3H), 7.48 - 7.42 (m, 1H), 6.33 (q, $J = 1.4$ Hz, 0.25 X 1H), 6.24 (q, $J = 1.4$ Hz, 0.76 X 1H), 3.81 (s, 0.75 X 3H), 3.60 (s, 0.25 X 3H), 2.25 (d, $J = 1.5$ Hz, 0.75 X 3H), 2.12 (d, $J = 1.5$ Hz, 0.25 X 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, 클로로포름-*d*): δ 146.2, 143.6, 139.6, 138.1, 133.9, 133.9, 132.5, 131.0, 128.4, 128.4, 127.2, 127.1, 126.4, 126.0, 126.0, 125.8, 125.8, 125.7, 125.7, 125.7, 125.6, 125.5, 113.9, 112.3, 59.7, 59.6, 20.5, 16.2.

[0459] 2-(나프탈렌-1-일)프로파날

[0460] 알데히드는 "일반적인 알데히드 합성 프로토콜"에 따라 합성하였다. 1-(1-메톡시프로프-1-엔-2-일)나프탈렌 (5.00 g, 25.2 mmol) 및 HBr (4.25 g, 2.85 mL, 25.2 mmol)을 사용하였으며, 생성물을 무색 오일 (4.6 g, 24.9 mmol, 98%)로서 수득하였다.



[0461]

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 클로로포름-*d*): δ 9.77 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 8.06 - 7.99 (m, 1H), 7.95 - 7.88 (m, 1H), 7.87 - 7.80 (m, 1H), 7.62 - 7.46 (m, 3H), 7.30 (dd, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 1H), 4.39 (qd, $J = 7.0, 1.3$ Hz, 1H), 1.60 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, 클로로포름-*d*): δ 201.4, 134.3, 134.3, 131.9, 129.3, 128.4, 126.8, 126.1, 125.8, 125.8, 123.1, 49.0, 14.8.

[0462] *N*-(2,5-디-3급-부틸페닐)-2-(나프탈렌-1-일)프로판-1-이민 (8cD)

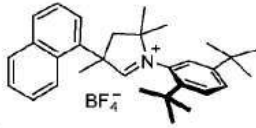
[0463] 이민은 "일반적인 이민 합성 프로토콜" (방법 B)에 따라 합성하였다. 2-(나프탈렌-1-일)프로파날 (4c) (0.70 g, 3.8 mmol, 1.00 당량), 2,5-디-3급-부틸아닐린 (0.79 g, 3.8 mmol, 1.00 당량)을 사용하여 생성물을 황색 오일 (1.41 g, 3.8 mmol, >99%)로서 수득하였다. 이민은 추가 정제 없이 후속 단계에서 바로 사용하였다.

[0464] *N*-(2,5-디-3급-부틸페닐)-2,4-디메틸-2-(나프탈렌-1-일)펜트-4-엔-1-이민 (7cD)

[0465] 이민은 "일반적인 이민 알킬화 프로토콜"에 따라 합성하였다. 이민 (8cD) (1.61 g, 4.34 mmol, 1.00 당량), 3-클로로-2-메틸프로펜 (0.60 g, 0.66 mL, 6.51 mmol, 1.50 당량) 및 BuLi (1.54 g, 2.22 mL, 5.21 mmol, 1.20 당량)를 사용하여 생성물을 황색 오일 (1.50 g, 3.52 mmol, 81%)로서 수득하였다. 이민은 추가 정제 없이 후속

단계에서 바로 사용하였다.

[0466] 1-(2,5-디-3급-부틸페닐)-2,2,4-트리메틸-4-(나프탈렌-1-일)-3,4-디하이드로-2H-피롤-1-이움 테트라플루오로보레이트 (9cD)의 합성

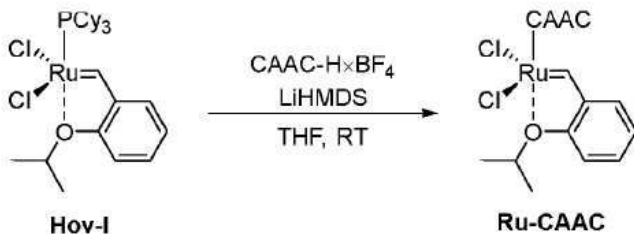


[0467] CAAC-HXBF₄는 "CAAC-HXBF₄에 대한 일반적인 합성 프로토콜"에 따라 합성하였다. N-(2,5-디-3급-부틸페닐)-2,4-디메틸-2-(나프탈렌-1-일)펜트-4-엔-1-이민 (1.36 g, 3.2 mmol), HCl (2.06 g, 2.00 mL, 7.99 mmol) 및 NaBF₄ (0.70 g, 6.4 mmol)를 사용하여 생성물을 백색을 띤 고체 (0.20 g, 0.39 mmol, 12%)로서 수득하였다.

[0468] ¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-d): δ 9.98 (s, 0.75 X 1H), 9.84 (s, 0.25 X 1H), 8.20 (d, J = 8.7 Hz, 0.25 X 1H), 8.07 - 8.00 (m, 0.75 X 1H), 7.97 - 7.89 (m, 1H), 7.87 - 7.79 (m, 1H), 7.68 (d, J = 8.7 Hz, 0.75 X 1H), 7.64 - 7.49 (m, 3H+0.25 X 1H+0.25 X 1H), 7.48 - 7.40 (m, 1H), 7.37 - 7.27 (m, 1H), 6.84 (d, J = 2.1 Hz, 0.75 X 1H), 3.48 (d, J = 13.4 Hz, 0.75 X 1H), 3.33 (d, J = 13.5 Hz, 0.25 X 1H), 3.06 (d, J = 13.5 Hz, 0.25 X 1H), 2.91 (d, J = 13.5 Hz, 0.75 X 1H), 2.30 (s, 0.25 X 3H), 2.16 (s, 0.75 X 3H), 1.89 (s, 0.25 X 3H), 1.52 (s, 0.75 X 3H), 1.47 (s, 0.25 X 3H+0.75 X 9H), 1.36 (s, 0.25 X 9H), 1.32 (s, 0.75 X 9H), 1.25 (s, 0.75 X 3H), 1.18 (s, 0.75 X 3H); ¹³C NMR (101 MHz, 클로로포름-d): δ 190.2, 187.2, 151.0, 150.5, 142.0, 141.3, 137.9, 136.7, 135.6, 135.4, 132.1, 131.1, 131.0, 131.0, 130.5, 130.2, 130.0, 129.7, 129.5, 128.9, 128.9, 128.7, 127.1, 126.8, 126.3, 126.2, 125.6, 125.5, 125.3, 124.4, 123.7, 123.4, 123.4, 82.8, 81.3, 55.8, 55.1, 50.2, 50.0, 37.6, 37.1, 34.7, 34.6, 33.7, 33.7, 31.0, 30.9, 30.6, 29.2, 27.4, 27.3, 26.2, 25.8.; IR (필름): 3079, 2963, 2873, 1652, 1472, 1392, 1383, 1378, 1371, 1362, 1340, 1291, 1267, 1193, 1064, 1019, 862, 844, 826, 803, 796, 784, 694, 674, 646, 638, 620, 610, 575, 534, 522, 478, 466, 429; HRMS-ESI ([M]): [C₃₁H₄₀N⁺]에 대한 계산치 426.3155, 실측치 426.3152; 원소 분석: C₃₁H₄₀BF₄N에 대한 계산치: C, 72.51; H, 7.85; N, 2.73; 실측치: C, 72.41; H, 7.73; N, 2.98.

[0469] 실시예 IX

[0470] [Ru]-CAAC 복합체에 대한 일반적인 합성 프로토콜. 보호 아르곤 분위기 하에, 자기 교반 요소가 장착된 Schlenk 플라스크에서, CAAC-HXBF₄ (1.60-2.20 당량) 및 (Hov-I) (1.00 당량)를 THF (C_[CAAC-HXBF₄] = 0.1 M)에 현탁시키고 1분 동안 교반하였다. 이후 LiHMDS (1.60-2.20 당량)를 첨가하고 Hov-1이 완전히 소모될 때까지 교반하였다. 조 혼합물을 Et₂O를 용출제로 하여 중성 산화알루미늄 (Al₂O₃, 중성, Brockman Grade I)의 짧은 층을 통해 여과하였다. 녹색 분획을 수집하고 감압 하에 증발시켰다. 다음으로, 소량 (1-2 mL)의 n-펜탄을 첨가하고 혼합물을 초음파 욕에 넣었다. 생성물을 여과하고 냉각 n-펜탄(1 mL)으로 세척하였다. 진공에서 건조시킨 후에 녹색, 결정질 고체를 수득하였다.



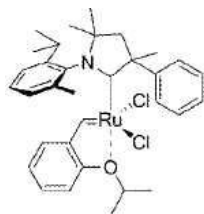
[0471]

[0472] [Ru]-CAAC 복합체의 일반적인 합성.

[0473] 일부 경우에, Ru=CHAr의 탄소 원자가 ¹³C NMR 스펙트럼에서 이중항으로 나타난다. 이는 NMR 분광계의 특정 기술적 한계에 의해 발생하며, 이로 인해 {C,H} 디커플링이 300ppm 범위에서 때때로 부정확하여 알킬리덴 양성자와 알킬리덴 탄소 원자 사이의 커플링을 유발할 수 있어, 이중항의 출현을 초래할 수 있다.

[0474] Ru16 복합체의 합성

[0475] 복합체는 "[Ru]-CAAC 복합체에 대한 일반적인 합성 프로토콜"에 따라 합성하였다. **Ru1** (200 mg, 0.33 mmol), LiHMDS (139 mg, 0.83 mmol) 및 CAAC-HXBF₄ (298 mg, 0.73 mmol)를 사용하여 생성물을 녹색 분말 (178 mg, 0.28 mmol, 84%)로서 수득하였다.

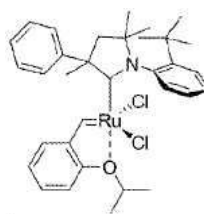


[0476] ¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*): δ 16.36 (bs, 0.36 X 1H), 16.34 (bs, 0.64 X 1H), 8.32 - 8.16 (m, 2H), 7.60 - 7.44 (m, 5H), 7.38 (q, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.33 - 7.22 (m, 1H), 5.05 - 4.85 (m, 1H), 3.22 - 2.94 (m, 2H), 2.45 - 2.34 (m, 4H), 2.28 (d, *J* = 21.6 Hz, 3H), 1.61 (s, 0.64 X 3H), 1.57 - 1.50 (m, 3H+0.54 X 3H), 1.49 - 1.44 (m, 3H), 1.42 (s, 0.36 X 3H), 1.35 (dd, *J* = 6.0 Hz, 3H), 1.26 (d, *J* = 6.6 Hz, 0.54 X 3H), 0.84 (d, *J* = 6.5 Hz, 0.54 X 3H), 0.55 (bs, 0.46 X 3H); ¹³C NMR (101 MHz, 클로로포름-*d*): δ 301.3, 300.4, 264.7, 264.1, 152.6, 152.6, 148.9, 148.9, 144.2, 143.9, 143.4, 142.2, 138.5, 138.4, 138.4, 138.2, 131.2, 131.1, 129.9, 129.8, 129.5, 129.3, 129.3, 129.2, 129.2, 128.8, 127.7, 127.5, 126.2, 125.6, 124.2, 124.0, 121.9, 121.9, 113.4, 113.4, 78.2, 78.0, 74.7, 63.6, 63.1, 49.4, 48.2, 32.3, 31.3, 28.8, 28.8, 28.3, 28.2, 27.5, 27.4, 26.9, 25.8, 24.2, 24.2, 22.7, 22.6, 22.5, 22.2, 22.1, 21.2.

[0477] **Ru-k 복합체의 합성**

[0478] 복합체는 "[Ru]-CAAC 복합체에 대한 일반적인 합성 프로토콜"에 따라 합성하였다. **Ru1** (50 mg, 0.08 mmol), CAAC-HXBF₄ (**9bB**) (75 mg, 0.18 mmol) 및 LiHMDS (30.6 mg, 0.18 mmol)를 사용하여 생성물을 녹색 분말(40 mg, 0.06 mmol, 75%)로서 수득하였다.

[0479] 복합체는 "[Ru]-CAAC 복합체에 대한 일반적인 합성 프로토콜"에 따라 합성하였다. **Ru1** (0.25 g, 0.42 mmol), CAAC-HXBF₄ (**9bB**) (0.37 g, 0.92 mmol) 및 LiHMDS (0.16 g, 0.92 mmol)를 사용하여 생성물을 녹색 분말 (242 mg, 0.39 mmol, 91%)로서 수득하였다.

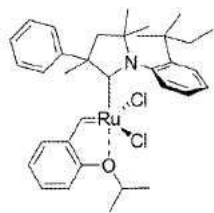


[0480] ¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*): δ 18.00 (s, 1H), 8.65 (dd, *J* = 7.8, 1.6 Hz, 1H), 7.77 (dd, *J* = 8.1, 1.7 Hz, 1H), 7.73 - 7.66 (m, 2H), 7.58 - 7.46 (m, 2H), 7.43 (td, *J* = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 7.37 - 7.30 (m, 2H), 7.29 - 7.23 (m, 1H), 7.18 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 6.94 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.91 - 6.86 (m, 1H), 5.05 (sep, *J* = 6.2 Hz, 1H), 2.58 - 2.40 (m, 2H), 2.06 (s, 3H), 1.57 - 1.52 (m, 12H), 1.49 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 1.43 - 1.39 (m, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, 클로로포름-*d*): δ 298.79, 298.37, 273.96, 153.81, 153.80, 150.57, 148.74, 143.84, 143.82, 138.37, 133.58, 131.76, 131.15, 129.28, 128.48, 126.65, 126.62, 126.50, 123.64, 122.04, 113.30, 74.82, 74.59, 64.16, 55.61, 37.52, 33.95, 33.14, 28.66, 27.52, 22.07, 21.75; IR: 3076, 3063, 3031, 2987, 2973, 2962, 2952, 2936, 2871, 1589, 1577, 1494, 1489, 1473, 1454, 1396, 1383, 1374, 1315, 1301, 1286, 1246, 1223, 1158, 1139, 1119, 1097, 1075, 1059, 1038, 1027, 1013, 1003, 939, 894, 880, 846, 816, 764, 709, 694, 569, 537, 443, 750; HRMS-ESI ([M]⁺): C₃₃H₄₁NOC₁₂Ru⁺에 대한 계산치: 639.1603, 실측치: 639,1600; 원소 분석: C₃₃H₄₁Cl₂NORu에 대한 계산치: C, 61.96; H, 6.46; N, 2.19; 실측치: C, 61.84; H, 6.45; N, 2.26.

[0481] **Ru-m 복합체의 합성**

[0482] 복합체는 "[Ru]-CAAC 복합체에 대한 일반적인 합성 방법"에 따라 합성하였다. **Ru1** (150 mg, 0.25 mmol), CAAC-HXBF₄ (**9bC**) (231 mg, 0.55 mmol) 및 LiHMDS (95 mg, 0.55 mmol)를 사용하여 생성물을 녹색 분말 (132 mg,

0.20 mmol, 81%)로서 수득하였다.



[0483]

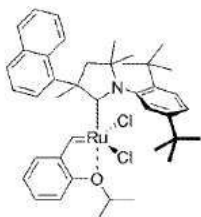
¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*): δ 18.00 (d, *J* = 1.0 Hz, 0.94X1H), 16.82 (s, 0.06 XH), 8.65 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 0.95X1H), 8.23 (d, *J* = 7.7 Hz, 0.05X1H), 7.81 - 7.66 (m, 3H), 7.59 - 7.40 (m, 3H) 7.37 - 7.30 (m, 2H), 7.28 - 7.23 (m, 1H), 7.19 - 7.10 (m, 1H), 6.96 - 6.82 (m, 2H), 5.04 (sep, *J* = 6.2 Hz, 0.95X1H), 4.98 - 4.89 (m, 0.05X1H), 2.53 - 2.38 (m, 2H), 2.06 (s, 3H), 1.92 - 1.85 (m, 2H), 1.56 - 1.53 (m, 3H), 1.51 - 1.44 (m, 9H), 1.41 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H), 1.38 (s, 3H), 0.89 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, 클로로포름-*d*): δ 298.8, 298.4, 274.1, 153.9, 150.6, 149.9, 143.9, 143.9, 138.5, 133.7, 132.0, 131.2, 131.2, 129.2, 128.5, 126.7, 126.6, 126.5, 123.7, 122.0, 113.3, 74.8, 74.6, 64.2, 55.8, 40.5, 37.3, 33.2, 29.8, 28.7, 27.6, 27.6, 22.1, 21.8, 9.1; IR: 3064, 3032, 2971, 2949, 2873, 1590, 1578, 1474, 1456, 1394, 1383, 1374, 1302, 1245, 1222, 1159, 1119, 1100, 1013, 941, 881, 846, 815, 751, 707, 693, 568, 537, 400; HRMS-ESI ([M]⁺): C₃₄H₄₃NOC₁₂Ru⁺에 대한 계산치: 653.1760, 실측치: 639.1761; 원소 분석: [C₃₄H₄₃NC₁₂RuO] X [0.5 CH₂Cl₂]에 대한 계산치: C, 59.52; H, 6.37; N, 2.01; 실측치: C, 59.68; H, 6.47; N, 1.96.

[0484]

Ru-n 복합체의 합성

[0485]

복합체는 "[Ru]-CAAC 복합체에 대한 일반적인 합성 프로토콜"에 따라 합성하였다. Ru1 (129 mg, 0.21 mmol), CAAC-HXBF₄ (9cD) (176 mg, 0.34 mmol) 및 LiHMDS (59 mg, 0.34 mmol)를 사용하였으며 생성물을 녹색 분말 (130 mg, 0.17 mmol, 81%)로서 수득하였다.



[0486]

¹H NMR (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 18.34 (s, 0.7X1H), 18.18 (s, 0.3X1H), 8.72 - 8.65 (m, 0.3X1H), 8.52 - 8.44 (m, 2X0.7X1H), 8.44 - 8.36 (m, 1H), 8.07 (d, *J* = 2.3 Hz, 0.3X1H), 8.01 - 7.93 (m, 1H), 7.79 - 7.71 (m, 1H), 7.68 (dd, *J* = 8.6, 2.9 Hz, 1H), 7.67 - 7.46 (m, 4H), 7.25 - 7.12 (m, 2H), 6.99 - 6.82 (m, 2H), 5.07 (dep, *J* = 12.3, 6.1 Hz, 1H), 3.16 (dd, *J* = 12.4, 2.1 Hz, 1H), 2.77 (d, *J* = 12.1 Hz, 0.3X1H), 2.68 (d, *J* = 12.7 Hz, 0.7X1H), 2.43 (s, 0.7X3H), 2.39 (s, 0.3X3H), 1.65 - 1.62 (m, 2X[0.7X3H]), 1.53 (d, *J* = 6.1 Hz, 0.7X3H), 1.48 - 1.41 (m, 18H+0.3X3H), 1.38 (d, *J* = 6.1 Hz, 0.3X3H), 1.33 - 1.31 (m, 2X[0.3X3H]), 1.24 (s, 0.7X3H); ¹³C NMR (101 MHz, 클로로포름-*d*): δ 298.9, 296.5, 272.0, 269.3, 154.0, 148.9, 148.0, 145.5, 145.1, 144.6, 144.3, 144.2, 143.8, 136.9, 135.6, 135.6, 134.9, 133.0, 131.2, 131.0, 130.9, 130.7, 130.7, 130.5, 130.2, 130.1, 128.2, 128.0, 127.8, 127.1, 126.9, 126.6, 126.4, 125.3, 125.2, 124.9, 124.9, 124.8, 123.6, 123.4, 122.1, 122.0, 113.3, 113.2, 76.0, 75.2, 75.1, 74.9, 64.1, 64.0, 54.8, 54.5, 37.4, 37.3, 34.9, 34.5, 34.5, 33.9, 33.7, 32.6, 31.6, 31.3, 31.2, 31.2, 28.4, 27.0, 26.5, 22.3, 22.1, 21.5, 21.4; IR: 3070, 2961, 2869, 1591, 1578, 1506, 1474, 1456, 1397, 1388, 1361, 1303, 1230, 1116, 1099, 1026, 1020, 932, 809, 781, 742, 681, 570, 709, 1157, 443; HRMS-ESI ([M]⁺): C₄₁H₅₁NOC₁₂Ru⁺에 대한 계산치: 745.2385, 실측치: 745.2383; 원소 분석: C₄₁H₅₁NOC₁₂Ru에 대한 계산치: C, 66.03; H, 6.89; N, 1.88; 실측치: C, 65.88; H, 6.93; N, 1.89.

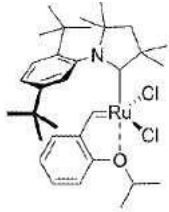
[0487]

Ru-o 복합체의 합성

[0488]

복합체는 "[Ru]-CAAC 복합체에 대한 일반적인 합성 프로토콜"에 따라 합성하였다. Ru1 (300 mg, 499 μmol), CAAC-HXBF₄ (9aD) (441 mg, 1.10 mmol), LiHMDS (184 mg, 1.10 mmol) 및 염화구리(I) (98.9 mg, 999 μmol)를

사용하여 생성물을 녹색 분말 (218 mg, 244 μmol , 69%)로서 수득하였다.



[0489] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 클로로포름-*d*) δ 16.59 (s, 1H), 7.73 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.56 - 7.45 (m, 2H), 7.19 (s, 1H), 6.93 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 5.15 (hept, $J = 5.4$ Hz, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.16 (s, 2H), 1.86 - 1.76 (m, 6H), 1.68 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H), 1.51 - 1.44 (m, 12H), 1.29 (s, 3H), 1.06 (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, 클로로포름-*d*) δ 298.6, 298.4, 265.6, 152.5, 149.9, 144.3, 144.0, 139.0, 132.0, 130.6, 125.2, 123.1, 121.9, 113.2, 76.4, 74.9, 55.8, 52.1, 37.4, 34.2, 33.8, 31.1, 29.9, 28.1, 28.0, 22.4, 21.8; IR: 3069, 2972, 2954, 2939, 2868, 1627, 1610, 1589, 1577, 1502, 1476, 1455, 1440, 1432, 1398, 1385, 1376, 1363, 1316, 1294, 1268, 1237, 1224, 1199, 1159, 1129, 1112, 1095, 1087, 1068, 1037, 1019, 1012, 942, 880, 839, 806, 793, 751, 688, 657, 641, 580, 563, 485, 450, 438; HRMS-ESI ($[\text{M}]^+$): $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{NOCl}_2\text{Ru}^+$ 에 대한 계산치: 633.2073, 실측치: 633.2083.

[0490] 실시예 X

[0491] 메틸 올레에이트 에테놀리시스

[0492] 메틸 올레에이트의 제조 및 가공

[0493] 올레산 (500 g)을 아세톤에 용해시켰다 (용매 11 mL 중의 산 1 g). 혼합물을 -40°C 로 냉각시키고 16시간 동안 교반하였다. 고체를 Buchner 깔때기에서 여과시키고, 환저 플라스크로 옮겨, 남은 아세톤을 회전 증발기에서 증발시킨 다음 고진공으로 증발시켰다. 이 공정을 2-4회 반복하였다. 남은 올레산을 MeOH에 용해시키고 촉매량의 PTSA와 함께 아르곤 하에 16시간 동안 교반하였다. 실온 아래로 냉각시킨 후, MgSO_4 를 첨가하고 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하고, 고체를 여과하고, MeOH를 감압 하에 증발시켰다. 새로 제조된 메틸 올레에이트를 자기 교반 요소가 장착된 환저 플라스크에 넣었다. 활성 산화알루미늄을 첨가하고(2.5 wt%), 증류 세트를 조립하였다. 플라스크의 내용물을 증류를 시작하기 전에 60°C 에서 1시간 동안 고진공 하에 가열하였다. 머리의 10% 및 꼬리의 10%는 버렸다. 새로 증류된 메틸 올레에이트를 2.5 wt% 활성 산화알루미늄 및 0.1 mol% BHT로 처리하고, 가스를 배출하고, 플라스크의 내용물을 아르곤의 부드러운 흐름 하에 약 1시간 동안 100°C 에서 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 메틸 올레에이트를 아르곤 하에서 활성 산화알루미늄 패드를 통해 플라스크에 여과하고, 어두운 곳에서 활성 산화알루미늄 상에서 바이알에 저장하였다.

[0494] FAME(지방산 메틸 에스테르) 제조

[0495] FAME을 2.5 wt% 활성 산화알루미늄 및 0.1 mol% BHT로 처리하고, 가스를 배출하고, 플라스크의 내용물을 아르곤의 부드러운 흐름 하에 100°C 에서 1시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, FAME을 아르곤 하에 활성 산화알루미늄 패드를 통해 플라스크로 여과시키고 어두운 곳에서 활성 산화알루미늄 상에서 바이알로 옮겨 저장하였다. GC FAME 조성: 73.1% 메틸 올레에이트, 19.7% 메틸 리놀레에이트, 1.4% 메틸 스테아레이트, 메틸 엘라이트 및 소량의 기타 불순물.

[0496] 아르곤 분위기 하에서 메틸 올레에이트 및 FAME에 대한 일반적인 에테놀리시스 절차

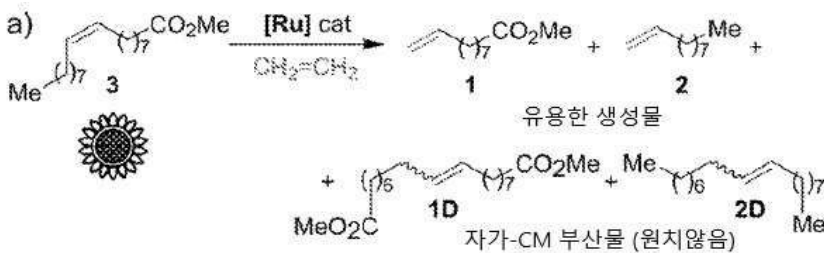
[0497] 자기 교반 요소가 장착된 Schlenk 용기(이전에는 저울의 스톱퍼로 칭량함)[사진 A]를 진공-아르곤 라인에 연결하였다. 다음으로, 프릿이 있는 여과 깔때기[사진 B]를 Schlenk 용기의 상단 부분에 설치하고 Al_2O_3 를 부었다[사진 C 및 C']. 여과 깔때기를 30분 동안 비우고 아르곤으로 채웠다. 메틸 올레에이트 (95% 순도) 또는 FAME (73%의 메틸 올레에이트 및 19.7%의 메틸 리놀레에이트 함유)(15 mmol)을 주사기를 사용하여 바이알로부터 수집하고 여과 깔때기[사진 D 및 D']로 옮기고, 가압 아르곤을 사용하여 Al_2O_3 층을 통해 여과하였다. 다음으로, 여과된 메틸 올레에이트 또는 FAME[사진 E]를 진공 ($p \sim 1 \times 10^{-2}$ mbar)에서 10분 동안 탈기시키고[사진 F], 기질이 있는 Schlenk 용기를 다시 칭량하였다(메틸 올레에이트 또는 FAME의 양은 질량 차이로부터 계산됨). 별도의 Schlenk 용기에서, 아르곤 분위기 하에, 촉매(Ru-16, Ru-j, Ru-k, Ru-m, Ru-n, Ru-o)의 칭량된 샘플을 무수 PhMe ($c = 1$ mg/mL)에 용해시켰다. 촉매 용액의 적정량(0.5-15 ppm Ru에 상응함)을 Hamilton 주사기를 사용하여

여 여과된 메틸 올레에이트 또는 FAME을 함유하는 Schlenk 용기에 아르곤 분위기 하에 첨가하고(용해된 촉매의 양은 Schlenk 용기 내 기질의 중량을 참조하여 정확하게 계산됨) 적절하게 교반하고, 5초마다 용기를 진탕시켰다. 수득된 혼합물을 진공을 사용하여 테프론 튜브[사진 H 및 I]를 통해 - 자기 교반 요소가 장착된 유리 반응 용기를 포함하는 - 강철 오토클레이브[사진 G]로 즉시 흡입시켰다. 이후 오토클레이브를 에틸렌 (10 bar)으로 채우고 반응 혼합물을 40°C에서 6시간 동안 교반하였다. 이 기간 후 에틸렌을 제거하고 오토클레이브를 해체하였다. DCM (0.5 mL) 중의 SnatchCat 용액을 반응 혼합물에 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 이후 반응 혼합물의 샘플을 수집하고 GC 분석에 적용하였다. 각 샘플을 4회 측정하였으며 결과는 4회 측정에 대한 평균이며, 평균 결과와 각 측정 간의 편차는 0.5-1%이다.

[0498] 공기 중 메틸 올레에이트 및 FAME에 대한 일반적인 에테놀리시스 절차

[0499] 반응 구성은 상기와 동일한 장비를 사용하지만 전체 과정에 걸쳐 아르곤 대신 공기가 사용된다. 자기 교반 요소가 장착된 Schlenk 용기(이전에는 저울의 스토퍼로 칭량함)[상기와 같은 사진 A]를 진공 펌프에 연결하였다. 다음으로, 프릿이 있는 여과 깔때기를 Schlenk 용기[사진 B]의 상단에 설치하고 Al₂O₃[사진 C 및 C']를 공기 중에 부었다. 여과 깔때기를 30분 동안 비우고 공기로 채웠다. 메틸 올레에이트(95% 순도) 또는 FAME(73%의 메틸 올레에이트 및 19.7%의 메틸 리놀레에이트 함유)의 샘플을 주사기(참고 1)를 사용하여 바이알로부터 수집하고 여과 깔때기[사진 D 및 D']로 옮기고 가압 공기를 사용하여 Al₂O₃ 층을 통해 여과하였다. 다음으로, 여과된 메틸 올레에이트 또는 FAME[사진 E]를 진공(p ~ 1X10⁻² mbar)에서 10분 동안 탈기시키고[사진 F] Schlenk 플라스크를 다시 칭량하였다(메틸 올레에이트 또는 FAME의 양은 질량 차이로부터 계산됨). 별도의 Schlenk 용기에서, 공기 중에서, 촉매(Ru-16, Ru-j, Ru-k, Ru-m, Ru-n, Ru-o)의 칭량된 샘플을 무수 PhMe(c = 1mg/mL)에 용해시켰다. 적당량의 촉매 용액(0.5-15 ppm Ru에 상응함)을 공기 중에서 Hamilton 주사기를 사용하여 메틸 올레에이트 또는 FAME을 함유하는 Schlenk 용기에 첨가하고(용해된 촉매의 양은 Schlenk 플라스크 내 기질의 중량과 관련하여 정확하게 계산됨) 내용물을 적절하게 혼합하고, Schlenk 용기를 5초 동안 진탕시켰다. 혼합물은 테프론 튜브를 사용하여 - 자기 교반 요소가 장착된 유리 반응 용기를 포함하는 - 강철 오토클레이브로 진공에서 즉시 옮겼다. 이후 오토클레이브를 에틸렌(10 bar)으로 채우고 반응 혼합물을 40°C에서 6시간 동안 교반하였다. 이 기간 후 에틸렌을 제거하고 오토클레이브를 해체하였다. DCM(2 mL) 중의 SnatchCat 용액을 반응 챔버에 첨가하고 반응 혼합물을 5분 동안 교반하였다. 반응 혼합물의 샘플을 수집하여 GC 분석에 적용하였다. 각 샘플은 4회 측정하였으며 결과는 4회 측정에 대한 평균이고, 평균 결과와 각 측정 간의 편차는 0.5-1%이다.

[0500] 참고 1: 더 오래 저장하기 위한 목적으로, 메틸 올레에이트 또는 FAME 및 무수 PhMe를 아르곤 하에 단단히 닫힌 바이알에 저장하였다.



[0501]

[0502] 표 4. 3 및 1/2 ppm의 신규한 촉매를 사용한 에테놀리시스 반응의 결과.

[Ru]	부하량 [ppm]	전환율 [%]	선택도 [%]	응량 [%]	TON
Ru16	3	54	96	51	173,000
	1/2	19	97	19	360,000
Ru-k	3	83	88	73	244,000
	1/2	40	93	37	744,000
Ru-m	3	81	89	72	242,000
	1/2	29	93	27	536,000
Ru-j	3	80	90	72	240,000
	1/2	23	90	20	409,000
Ru-n	3	80	89	71	237,000
	1/2	38	95	36	723,000
Ru-o	3	56	35	20	65,000
	1/2	13	8	1	20,000

[0503]

[0504]

3ppm의 촉매에 대한 조건: 6 h, 40°C, 에틸렌 순도 3.5 (99.95%), 10 bar. 1/2 ppm의 촉매에 대한 조건: 6 h, 40°C, 에틸렌 순도 4.5 (99.995%), 10 bar. 전환율 = $100 \times [1 - (A_3 \times A_{IS}^0)/(A_3^0 \times A_{IS})]$; 선택도 = $100 \times (n_1 + n_2)/[(n_1 + n_2) + 2 \times (n_{1D} + n_{2D})]$; 수율 = (전환율 X 선택도)/100; TON = 수율 X $[(n_3^0/n_{[Ru]}^0)]/100$; A_3 , A_{IS} = 반응 종료시 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; A_3^0 , A_{IS}^0 = 반응 전 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; n_3^0 , $n_{[Ru]}^0$ = 사용된 메틸 올레에이트 및 촉매의 초기 몰 수; IS = 내부 표준물질 (메틸 스테아레이트).

[0505]

표 5. 에테놀리시스 반응에 대한 에틸렌 순도의 영향.

[Ru]	부하량 [ppm] (에틸렌 순도)	전환율 [%]	선택도 [%]	응량 [%]	TON
Ru16	1/2 (3.5)	11	97	11	219,000
	1/2 (4.5)	19	97	19	360,000
Ru-k	2 (3.5)	75	91	68	340,000
	2 (4.5)	76	91	68	341,000
	1 (3.5)	54	93	51	506,000
	1 (4.5)	58	92	54	536,000
	1/2 (3.5)	40	94	37	743,000
	1/2 (4.5)	40	93	37	744,000

[0506]

[0507]

조건: 6 h, 40°C, 에틸렌 순도 3.5 (99.95%) 또는 4.5 (99.995%), 10 bar. 반응은 아르곤 하에서 수행하였다. 전환율 = $100 \times [1 - (A_3 \times A_{IS}^0)/(A_3^0 \times A_{IS})]$; 선택도 = $100 \times (n_1 + n_2)/[(n_1 + n_2) + 2 \times (n_{1D} + n_{2D})]$; 수율 =

(전환율 X 선택도)/100; TON = 수율 X [(n₃⁰ / n_[Ru]⁰)]/100; A₃, A_{IS} = 반응 종료시 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; A₃⁰, A_{IS}⁰ = 반응 전 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; n₃⁰, n_[Ru]⁰ = 사용된 메틸 올레에이트 및 촉매의 초기 몰 수; IS = 내부 표준물질 (메틸 스테아레이트).

[0508] 표 6. 에테놀리시스 반응에 대한 시간의 영향.

[Ru]	시간 [h]	전환율 [%]	선택도 [%]	용량 [%]	TON
Ru-k	6	40	94	37	743,000
	3	19	94	18	376,000 ^a

[0509] ^a 3개 반응에 대한 평균 값. 조건: 500 Ru-k, 40°C, 에틸렌 순도 3.5 (99.95%), 10 bar. 반응은 아르곤 하에서 수행하였다. 전환율 = 100 X [1 - (A₃ X A_{IS}⁰)/(A₃⁰ X A_{IS})] ; 선택도 = 100 X (n₁ + n₂)/[(n₁ + n₂) + 2 X (n_{1D} + n_{2D})] ; 수율 = (전환율 X 선택도)/100; TON = 수율 X [(n₃⁰ / n_[Ru]⁰)]/100; A₃, A_{IS} = 반응 종료시 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; A₃⁰, A_{IS}⁰ = 반응 전 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; n₃⁰, n_[Ru]⁰ = 사용된 메틸 올레에이트 및 촉매의 초기 몰 수; IS = 내부 표준물질 (메틸 스테아레이트).

[0511] 표 7. 공기 중 메틸 올레에이트의 에테놀리시스 반응의 결과.

[Ru]	부하량 [ppm]	전환율 [%]	선택도 [%]	용량 [%]	TON
Ru16	3	49	96	48	158,000
Ru-k	3	70	90	63	211,000

[0512] 조건: 6 h, 40°C, 에틸렌 순도 3.5 (99.95%), 10 bar. 반응은 공기 중에서 수행하였다. 전환율 = 100 X [1 - (A₃ X A_{IS}⁰)/(A₃⁰ X A_{IS})] ; 선택도 = 100 X (n₁ + n₂)/[(n₁ + n₂) + 2 X (n_{1D} + n_{2D})] ; 수율 = (전환율 X 선택도)/100; TON = 수율 X [(n₃⁰ / n_[Ru]⁰)]/100; A₃, A_{IS} = 반응 종료시 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; A₃⁰, A_{IS}⁰ = 반응 전 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; n₃⁰, n_[Ru]⁰ = 사용된 메틸 올레에이트 및 촉매의 초기 몰 수; IS = 내부 표준물질 (메틸 스테아레이트).

[0514] 표 8. 공기 중 및 아르곤 하에서 FAME 에테놀리시스 반응의 결과.

[Ru]	부하량 [ppm]	전환율 [%]	선택도 [%]	용량 [%]	TON
Ru16 [아르곤]	3	17	99	17	57,000
Ru16 [공기]	15	65	96	63	42,000
Ru-k [아르곤]	3	27	99	27	89,000
Ru-k [아르곤]	15	89	90	80	54,000
Ru-k [공기]	15	86	91	78	52,000

[0515] 조건: 6 h, 40°C, 에틸렌 순도 3.5 (99.95%) 전환율 = 100 X [1 - (A_{FAME} X A_{IS}⁰)/(A_{FAME}⁰ X A_{IS})] ; 선택도 =

$100 X (n_1 + n_2) / [(n_1 + n_2) + 2 X (n_{1D} + n_{2D})]$; 수율 = (전환율 X 선택도)/100; TON = 수율 X $[(n_{FAME}^0 / n_{[Ru]}^0)] / 100$; A_{FAME} , A_{IS} = 반응 종료시 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; A_{FAME}^0 , A_{IS}^0 = 반응 전 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; n_{FAME}^0 , $n_{[Ru]}^0$ = 사용된 FAME 및 촉매의 초기 몰 수; IS = 내부 표준물질 (메틸 스테아레이트).

[0517] 실시예 XI

[0518] 에틸렌의 존재 하에서의 일반적인 촉매 안정성 시험 절차 - 도 10 참조

[0519] 15 mg (0.02 mmol)의 루테늄 복합체 [Ru16 또는 Ru-k]를 NMR Young 튜브에서 0.7mL CD₂Cl₂에 용해시켰다. 다음으로, 1 mg의 1,3,5-트리메톡시벤젠 (0.006 mmol)을 첨가하고[내부 표준물질], 튜브의 내용물을 루테늄 촉매와 내부 표준물질이 용해될 때까지 진탕시켰다. ¹H NMR "0" 스펙트럼이 40°C에서 기록되면, 캡이 제거된 NMR 튜브를 오토클레이브에 넣었다. 오토클레이브의 챔버를 2 bar의 압력하에 에틸렌으로 3회[각 2분] 채웠다. 다음으로, 오토클레이브 챔버를 10 bar의 압력하에 에틸렌으로 퍼징하였다. 챔버를 20분 동안 최대 10 bar의 동적 압력에 적용하였다. 이 시간이 끝날 때, 오토클레이브를 감압하여 개방하고, NMR Young 튜브를 제거하고 튜브의 내용물을 4회 진탕시키고 40°C에서 NMR 장치에 넣었다(첫 번째 에틸렌 처리 후 30분). 스펙트럼을 40°C에서 8시간 동안 기록하였다. 분해는 표준물질(OMe 그룹)로부터의 신호와 비교한 알킬리텐 신호의 소실과 관련하여 측정하였다.

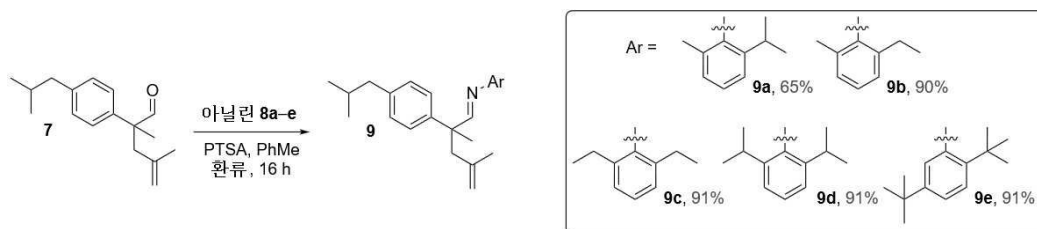
[0520] 요약 [기술적 효과]

[0521] 방향족 환의 질소 원자에 4급 탄소 원자를 갖는 별키한 치환기가 있고 CAAC 리간드의 C2 원자에 적어도 하나의 방향족 치환기가 있는 촉매는 N-방향족 치환기가 벤질리텐 치환기의 반대쪽에 있는 루테늄 복합체의 지속적인 구성을 야기하는 것으로 관찰되었다. 이는 결정학적 분석을 사용하여 확인되었으며, 본 발명자들은 [간행물 (*Organometallics* 2023, 42, 6, 495-504)과 유사한 16 ppm 부근의 이동 대신에] 18 ppm 부근 다운필드의 Ru=C/H 벤질리텐 신호의 특징적인 이동으로 판단할 때 CAAC 리간드의 이러한 구성이 용액에서 유지된다고 믿는다. 용액에서, 알킬리텐으로부터의 단일 신호는 ¹H NMR 스펙트럼에서 관찰될 수 있으며, 이는 벤질리텐 리간드의 반대쪽에 있는 유사한 리간드 구성이 용액에서 유지된다는 것을 나타낼 수 있다. 이러한 공간 구조는 금속 루테늄 중심에 대한 올레핀 기질의 배위를 용이하게 하고 C-H 삽입을 통한 메틸리텐 중간체의 분해를 방지할 수 있으며, 이것이 이러한 촉매의 관찰된 높은 활성 및 안정성을 설명할 수 있다. 결정학적 분석에서의 구조의 확인 뿐만 아니라 용액에서의 지속적인 CAAC 리간드 구성이 지금까지 문헌에 기록된 모든 구성과 반대라는 점은 주목할 만하다[참조; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 7262-7265].

[0522] 실시예 XI

[0523] 신규한 CAAC 리간드의 전구체 수득

[0524] 이민 합성

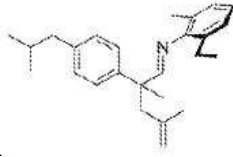


[0525] 일반적인 이민 합성 절차

[0526] Dean-Stark 장치 및 자기 교반 요소가 장착된 환저 플라스크에서, 알데히드 7 (1.00 당량), 아닐린 (8a-e, 1.00 당량) 및 p-톨루엔설폰산 (PTSA, 1 mol%)을 톨루엔 (c = 0.3 M)에 용해시켰다. 반응 혼합물을 기질이 완전히 소모될 때까지 환류 응축기 하에서 환류되도록 가열하였다(¹H NMR 측정을 사용하여 모니터링됨). 용매를 감압 하에 증발시키고, 조 반응 혼합물을 중성 산화알루미늄(Al₂O₃, 중성, Broockman Grade I)으로 만든 짧은 패드를 통해

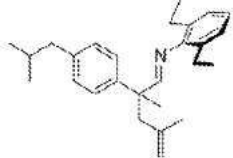
여과하고 진공에서 건조시켜, 이민 9a-3을 생성하고, 이를 추가 정제 없이 후속 단계에서 사용하였다.

[0528] *N*-(2-에틸-6-메틸페닐)-2-(4-이소부틸페닐)-2,4-디메틸펜트-4-엔-1-이민 (9b)



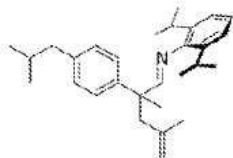
[0529] 이민은 "일반적인 이민 합성 절차"에 따라 합성하였다. 7 (1.50 g, 6.10 mmol), 8b (830 mg, 6.10 mmol) 및 PTSA A (11.0 mg, 61.0 mmol)를 사용하여 생성물 9b를 황색 오일상 액체 (2.00 g, 5.53 mmol, 90%)로서 수득하였다.

[0530] *N*-(2,6-디에틸페닐)-2-(4-이소부틸페닐)-2,4-디메틸펜트-4-엔-1-이민 (9c)



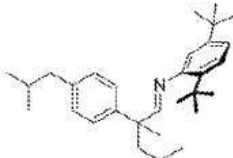
[0531] 이민은 "일반적인 이민 합성 절차"에 따라 합성하였다. 7 (1.50 g, 6.10 mmol), 8c (916 mg, 6.10 mmol) 및 PTSA A (11.0 mg, 61.0 mmol)를 사용하여 생성물 9c를 황색 오일상 액체 (2.10 g, 5.60 mmol, 91%)로서 수득하였다.

[0532] *N*-(2,6-디이소프로필페닐)-2-(4-이소부틸페닐)-2,4-디메틸펜트-4-엔-1-이민 (9d)



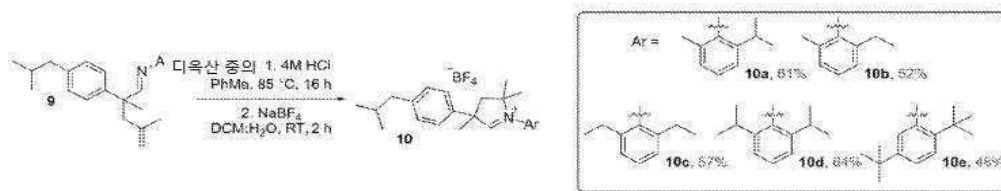
[0533] 이민은 "일반적인 이민 합성 절차"에 따라 합성하였다. 7 (1.40 g, 5.70 mmol), 8d (1.02 g, 5.70 mmol) 및 PTSA A (10.0 mg, 57.0 μmol)를 사용하여 생성물 9d를 황색 오일상 액체 (2.10 g, 5.20 mmol, 91%)로서 수득하였다.

[0534] *N*-(2,5-디-3급-부틸페닐)-2-(4-이소부틸페닐)-2,4-디메틸펜트-4-엔-1-이민 (9e)



[0535] 이민은 "일반적인 이민 합성 절차"에 따라 합성하였다. 7 (1.40 g, 5.70 mmol), 8f (1.19 g, 5.70 mmol) 및 PTSA A (10.0 mg, 57.0 μmol)를 사용하여 생성물 9e를 황색 오일상 액체 (2.25 g, 5.20 mmol, 91%)로서 수득하였다.

[0536] CAAC의 테트라플루오로보레이트 염 전구체의 합성



[0537]

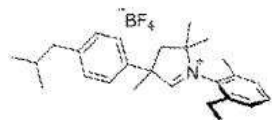
[0538] 일반적인 염 합성 절차

[0539] 보호 아르곤 분위기에서, 자기 교반 요소가 장착된 환저 플라스크에서, 이민 (9a-e, 1.00 당량)을 무수 톨루엔 (c = 0.5 M)에 용해시킨 다음 0°C에서 염산 (c = 디옥산 중의 4.0 M, 2.50 당량)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 85°C에서 16시간 동안 교반하고, 실온으로 냉각시키고, 용매를 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 소량의 DCM에 용해시키고, H₂O(약 10 mL)에 용해된 NaBF₄ (2.00 당량)를 첨가하고 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였

다. 반응 혼합물을 분리기로 옮겨 DCM으로 3회 추출하고, 유기 층을 합하고, 무수 MgSO₄ 상에서 건조시키고, 중성 셀라이트를 통해 Schott 깔때기에서 여과하였다. 용매를 감압 하에 증발시키고 조 생성물을 소량의 MeOH에 용해시킨 다음 Et₂O를 첨가하였다. 침전물을 침전시키고, 여과하고 진공에서 건조시켜 최종 생성물 10a-e를 생성하였다.

[0540] 1-(2-에틸-6-메틸페닐)-4-(4-이소부틸페닐)-2,2,4-트리메틸-3,4-디하이드로-2H-피롤-1-이움 테트라플루오로보레이트 (10b)

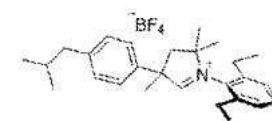
[0541] 염 10b는 "일반적인 염 합성 절차"에 따라 합성하였다. 9b (1.85 g, 5.10 mmol), 염산 (3.20 mL, 디옥산 중의 4.0 M, 12.8 mmol) 및 나트륨 테트라플루오로보레이트 (1.12 g, 10.2 mmol)를 사용하여 생성물을 무색 고체 (1.22 g, 2.70 mmol, 52%)로서 수득하였다.



[0542] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.51 - 9.41 (m, 1H), 7.44 - 7.32 (m, 3H), 7.35 - 7.27 (m, 0.5XH), 7.27 - 7.18 (m, 3H), 7.21 - 7.13 (m, 0.5X1H), 3.15 (ddd, *J* = 14.0, 9.3, 1.9 Hz, 1H), 2.66 (dd, *J* = 14.0, 2.3 Hz, 1H), 2.63 - 2.52 (m, 1H), 2.50 - 2.42 (m, 2H), 2.41 - 2.28 (m, 2H), 2.24 - 2.03 (m, 2H), 1.99 - 1.91 (m, 3H), 1.91 - 1.78 (m, 1H), 1.58 (d, *J* = 15.1 Hz, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.33 - 1.23 (m, 0.5X3H), 1.11 - 1.01 (m, 0.5X3H), 0.92 - 0.85 (m, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 189.9, 142.4, 140.2, 139.6, 137.5, 137.4, 134.3, 133.2, 131.8, 131.7, 131.2, 130.8, 130.7, 130.2, 130.0, 127.9, 127.9, 125.6, 125.6, 83.9, 55.4, 55.3, 48.5, 48.4, 45.0, 45.0, 30.2, 30.2, 29.3, 28.9, 28.0, 27.5, 27.3, 26.9, 25.0, 24.8, 22.5, 22.4, 22.4, 22.4, 19.5, 19.2, 15.6, 14.8; HRMS-ESI (*m/z*): C₂₆H₃₆N⁺ ([M]⁺)에 대한 계산치: 362.2842, 실측치: 362.2842; 원소 분석: C₂₆H₃₆BF₄N에 대한 계산치: C, 69.49; H, 8.08; N, 3.12; 실측치: C, 69.59; H, 7.97; N, 3.24; IR: 3061, 2957, 2933, 2870, 1643, 1513, 1465, 1384, 1349, 1269, 1051, 1035, 797, 732, 701, 645, 573, 521.

[0543] 1-(2,6-디에틸페닐)-4-(4-이소부틸페닐)-2,2,4-트리메틸-3,4-디하이드로-2H-피롤-1-이움 테트라플루오로보레이트 (10c)

[0544] 염 10c는 "일반적인 염 합성 절차"에 따라 합성하였다. 9c (1.85 g, 4.90 mmol), 염산 (3.08 mL, 디옥산 중의 4.0 M, 12.3 mmol) 및 나트륨 테트라플루오로보레이트 (1.08 g, 9.90 mmol)를 사용하여 생성물을 무색 고체 (1.30 g, 2.80 mmol, 57%)로서 수득하였다.

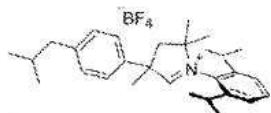


[0545] ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 9.49 (s, 1H), 7.49 - 7.35 (m, 3H), 7.34 - 7.27 (m, 1H), 7.26 - 7.17 (m, 3H), 3.18 (d, *J* = 14.1 Hz, 1H), 2.64 (d, *J* = 14.0 Hz, 1H), 2.57 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.49 - 2.44 (m, 2H), 2.32 (dq, *J* = 15.1, 7.6 Hz, 1H), 2.13 (dq, *J* = 14.6, 7.3 Hz, 1H), 1.93 (s, 3H), 1.91 - 1.78 (m, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.28 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H) 1.07 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 0.88 (dd, *J* = 6.6, 2.0 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 189.8, 142.4, 140.0, 139.5, 137.5, 131.4, 130.8, 130.7, 127.9, 127.8, 125.6, 83.7, 55.3, 48.2, 45.0, 30.2, 29.1, 27.5, 26.8, 25.1, 24.8, 22.4, 22.4, 15.6, 14.7; HRMS-ESI (*m/z*): C₂₇H₃₈N⁺ ([M]⁺)에 대한 계산치: 376.2999, 실측치: 376.2998; 원소 분석: C₂₇H₃₈BF₄N에 대한 계산치: C, 69.98; H, 8.27; N, 3.02; 실측치: C, 69.85; H, 8.25; N, 3.19; IR: 3053, 2957, 2935, 2871, 1643, 1513, 1464, 1383, 1349, 1271, 1051, 1034, 798, 733, 701, 572, 520.

[0546] 1-(2,6-디이소프로필페닐)-4-(4-이소부틸페닐)-2,2,4-트리메틸-3,4-디하이드로-2H-피롤-1-이움 테트라플루오로보레이트 (10d)

[0547] 염 10d는 "일반적인 염 합성 절차"에 따라 합성하였다. 9d (2.05 g, 5.10 mmol), 염산 (3.17 mL, 디옥산 중의 4.0 M, 12.7 mmol) 및 나트륨 테트라플루오로보레이트 (1.12 g, 10.2 mmol)를 사용하여 생성물을 무색 고체

(1.60 g, 3.30 mmol, 64%)로서 수득하였다.



[0548]

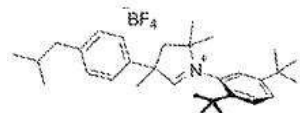
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 9.58 - 9.51 (m, 1H), 7.54 - 7.38 (m, 3H), 7.36 - 7.30 (m, 1H), 7.28 - 7.19 (m, 3H), 3.26 (dd, $J = 14.1, 1.7$ Hz, 1H), 2.76 - 2.60 (m, 2H), 2.53 - 2.40 (m, 2H), 2.24 (sept, $J = 6.8$ Hz, 1H), 1.94 - 1.77 (m, 4H), 1.55 (bs, $J = 1.6$ Hz, 3H), 1.38 - 1.34 (m, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.23 - 1.17 (m, 3H), 1.13 - 1.09 (m, 3H), 1.06 - 1.01 (m, 3H), 0.91 - 0.86 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 189.9, 144.9, 144.4, 142.4, 137.3, 132.1, 130.7, 128.9, 125.7, 125.5, 83.5, 55.4, 47.7, 45.0, 30.3, 30.2, 29.2, 29.0, 27.5, 26.3, 26.2, 26.0, 22.4, 22.4, 22.3, 22.3.; **HRMS-ESI** (m/z): $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}^+$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 404.3312, 실측치: 202.3314; **원소 분석**: $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{BF}_4\text{N}$ 에 대한 계산치: C, 70.87; H, 8.61; N, 2.85; 실측치: C, 70.68; H, 8.40; N, 2.85; **IR**: 3055, 2958, 2933, 2868, 1638, 1509, 1471, 1351, 1269, 1106, 1054, 1039, 880, 808, 735, 704, 581, 566, 520.

[0549]

1-(2,5-디-3급-부틸페닐)-4-(4-이소부틸페닐)-2,2,4-트리메틸-3,4-디하이드로-2H-피롤-1-이움 테트라플루오로보레이트 (10e)

[0550]

염 10e는 "일반적인 염 합성 절차"에 따라 합성하였다. 9e (2.25 g, 5.20 mmol), 염산 (3.26 mL, 디옥산 중의 4.0 M, 13.0 mmol) 및 나트륨 테트라플루오로보레이트 (1.14 g, 10.4 mmol)를 사용하여 생성물을 무색 고체 (1.30 g, 2.50 mmol, 48%)로서 수득하였다.



[0551]

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 9.75 - 9.66 (m, 0.53 X 1H), 9.29 - 9.23 (m, 0.47 X 1H), 7.67 - 7.61 (m, 0.53 X 1H), 7.55 - 7.46 (m, 1H + 0.47 X 1H), 7.40 - 7.33 (m, 2H), 7.32 - 7.25 (m, 0.47 X 1H), 7.24 - 7.16 (m, 2H), 6.65 (bs, 0.53 X 1H), 3.26 - 3.15 (m, 0.53 X 1H), 3.07 (d, $J = 13.6$ Hz, 0.47 X 1H), 2.76 - 2.67 (m, 0.47 X 1H), 2.53 (d, $J = 13.9$ Hz, 0.53 X 1H), 2.48 - 2.43 (m, 2H), 2.04 - 1.98 (m, 0.47 X 3H), 1.90 - 1.80 (m, 4H), 1.50 (d, $J = 4.2$ Hz, 3H), 1.46 - 1.41 (m, 0.53 X 9H), 1.36 (s, 0.53 X 3H), 1.35 - 1.32 (m, 0.47 X 9H), 1.27 - 1.24 (m, 0.53 X 9H), 1.11 - 1.08 (m, 0.47 X 9H), 0.91 - 0.85 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 188.6, 187.2, 150.9, 150.4, 142.2, 142.0, 141.9, 141.2, 137.9, 137.0, 132.1, 131.0, 131.0, 130.8, 130.5, 128.8, 128.5, 125.6, 125.5, 125.2, 125.1, 123.1, 82.4, 81.5, 55.0, 54.8, 48.6, 46.9, 45.0, 44.9, 37.6, 37.0, 34.6, 34.5, 33.7, 33.6, 30.9, 30.9, 30.4, 30.2, 30.1, 29.9, 28.4, 28.3, 27.1, 26.1, 22.5, 22.5, 22.4; **HRMS-ESI** (m/z): $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{N}^+$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 432.3625, 실측치: 432.3626; **원소 분석**: $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{BF}_4\text{N}$ 에 대한 계산치: C, 71.67; H, 8.93; N, 2.70; 실측치: C, 71.44; H, 8.87; N, 2.76; **IR**: 3058, 2959, 2870, 1646, 1613, 1503, 1467, 1395, 1366, 1269, 1054, 848, 799, 734, 561, 520.

[0552]

실시예 XII

[0553]

CAAC를 갖는 신규한 루테늄 복합체의 합성

[0554]

루테늄 복합체 합성의 일반적인 절차

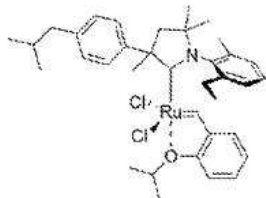
[0555]

자기 교반 요소가 장착된 건조 Schlenk 플라스크에서, 염 (10a-e, 2.20 당량) 및 1세대 호베이다-그립스 복합체 (Hov I) (1.00 당량)를 THF ($C_{\text{CAAC}} = 0.10$ M)에 현탁시키면서 혼합물을 1분 동안 교반하였다. 이후 LiHMDS (2.20 당량)를 첨가하고 수득된 혼합물을 기질이 완전히 소모될 때까지 교반하였다. 이후 조 혼합물을 Et_2O 또는 DCM을 용출제로 하여 중성 산화알루미늄 (Al_2O_3 , 중성, Broockman Grade I)의 짧은 층을 통해 여과하였다. 녹색 분획을 수집하고 용매를 감압 하에 증발시켰다. 다음으로, 소량의 *n*-펜탄을 잔류물에 첨가하고 혼합물을 초음파 욕에 넣었다. 침전물을 여과하고 냉각 *n*-펜탄 (Rue, Ru-g) 또는 *n*-헥산으로 세척한 다음 디에틸 에테르 (Ru-h)로 세척하였다. 조 생성물을 Ru-f 및 Ru-i로 되도록 정제하기 위해 컬럼 크로마토그래피 (SiO_2 , *n*-헥산 중의

10% AcOEt)를 수행하고, 후속 생성물을 *n*-펜탄으로부터 침전시켰다.

[0556] Ru-f 복합체의 합성

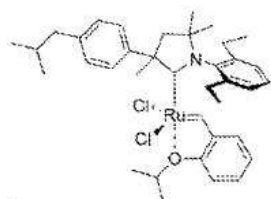
[0557] Ru-f 복합체는 "루테늄 복합체에 대한 일반적인 합성 방법"에 따라 합성하였다. Hov I (120 mg, 200 μmol), 10b (198 mg, 440 μmol) 및 LiHMDS (73.5 mg, 440 μmol)를 사용하여 생성물을 녹색 분말 (102 mg, 150 μmol, 74%)로서 수득하였다.



[0558] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 17.65 (s, 0.31X1H), 16.31 (s, 0.69X1H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ 300.8 (형태 이성질체 및 회전 이성질체의 존재 때문에 벤질리덴의 양성자 및 탄소의 긴 단 신호만이 보고되었으며, 이것이 추가 할당을 제외한 스펙트럼의 높은 복잡성을 초래한다); HRMS-ESI (m/z): $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{NOCl}_2\text{Ru}^+$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 681.2073, 실측치: 681.2071; 원소 분석: $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{NOCl}_2\text{Ru}$ 에 대한 계산치: C, 63.42; H, 6.95; N, 2.05; 실측치: C, 63.27; H, 6.95; N, 2.13; IR: 2981, 2945, 2869, 1588, 1576, 1516, 1476, 1456, 1374, 1315, 1298, 1242, 1226, 1160, 1140, 1117, 1096, 1040, 997, 932, 881, 844, 807, 778, 755, 690, 569, 544.

[0559] Ru-i 복합체의 합성

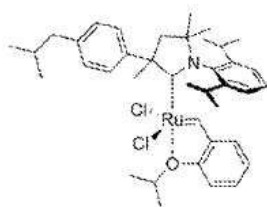
[0560] Ru-i 복합체는 "루테늄 복합체에 대한 일반적인 합성 방법"에 따라 합성하였다. Hov I (150 mg, 150 μmol), 10c (255 mg, 549 μmol) 및 LiHMDS (91.9 mg, 549 μmol)를 사용하여 생성물을 녹색 분말 (125 mg, 180 μmol, 71%)로서 수득하였다.



[0561] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 17.65 (bs, 0.15X1H), 16.39 (s, 0.85X1H), 8.37 - 7.87 (m, 2H), 7.70 - 7.25 (m, 6H), 6.96 - 6.68 (m, 3H), 4.96 (sept, $J = 6.1$ Hz, 1H), 3.12 (d, $J = 12.9$ Hz, 1H), 2.79 - 2.62 (m, 2H), 2.62 - 2.42 (m, 4H), 2.40 - 2.26 (m, 3H), 1.98 - 1.85 (m, 1H), 1.58 - 1.45 (m, 6H), 1.41 - 1.25 (m, 9H), 1.07 - 1.00 (m, 2H), 0.98 - 0.90 (m, 6H), 0.81 - 0.73 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ 299.9, 263.5, 152.5, 144.3, 143.9, 143.6, 141.4, 141.3, 139.1, 131.2, 130.4, 129.4, 128.4, 127.4, 127.2, 123.9, 122.2, 113.5, 78.3, 75.0, 63.3, 54.4, 54.1, 53.8, 53.6, 53.3, 48.4, 45.3, 31.2, 30.7, 30.1, 28.2, 27.7, 25.8, 24.5, 22.8, 22.6, 22.4, 14.9, 14.4; HRMS-ESI (m/z): $\text{C}_{37}\text{H}_{49}\text{NOCl}_2\text{Ru}^+$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 695.2229, 실측치: 695.2228; 원소 분석: $\text{C}_{37}\text{H}_{49}\text{NOCl}_2\text{Ru}$ 에 대한 계산치: C, 63.42; H, 6.95; N, 2.05; 실측치: C, 63.27; H, 6.95; N, 2.13; IR: 2948, 2932, 2871, 1588, 1576, 1516, 1475, 1455, 1442, 1412, 1387, 1374, 1298, 1225, 1159, 1141, 1116, 1096, 1040, 997, 932, 881, 843, 807, 792, 773, 754, 693, 602, 568, 544.

[0562] Ru-g 복합체

[0563] Ru-g 복합체는 "루테늄 복합체에 대한 일반적인 합성 방법"에 따라 합성하였다. Hov I (170 mg, 250 μmol), 10d (270 mg, 549 μmol) 및 LiHMDS (91.9 mg, 549 μmol)를 사용하여 생성물을 녹색 분말 (131 mg, 181 μmol, 72%)로서 수득하였다.



[0564]

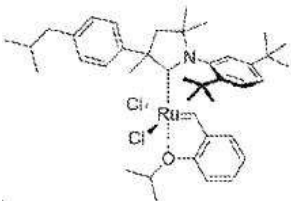
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 16.50 (s, 1H), 8.14 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.65 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.55 - 7.47 (m, 2H), 7.46 (dd, $J = 7.7, 1.6$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 6.83 (td, $J = 7.4, 0.8$ Hz, 1H), 6.72 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 1H), 4.95 (sept, $J = 6.2$ Hz, 1H), 3.13 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 3.05 (sept, $J = 6.6$ Hz, 1H), 2.94 (sept, $J = 6.4$ Hz, 1H), 2.58 (dd, $J = 13.2, 6.9$ Hz, 1H), 2.49 (dd, $J = 13.1, 7.6$ Hz, 1H), 2.32 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.01 - 1.83 (m, 1H), 1.56 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H), 1.50 (s, 3H), 1.43 - 1.35 (m, 6H), 1.34 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.25 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.96 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 0.93 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 0.78 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H), 0.47 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ 296.7, 264.7, 153.0, 148.7, 148.5, 143.2, 141.2, 141.1, 137.3, 131.1, 130.3, 129.9, 128.9, 126.3, 126.1, 124.1, 122.1, 113.6, 77.9, 75.0, 63.2, 48.3, 45.3, 32.9, 30.7, 29.1, 28.8, 28.6, 28.1, 27.4, 26.5, 24.6, 24.4, 22.8, 22.6, 22.5, 22.4; **HRMS-ESI** (m/z): $\text{C}_{39}\text{H}_{53}\text{NOCl}_2\text{Ru}^+$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 723.2542, 실측치: 723,2537; **원소 분석**: $\text{C}_{39}\text{H}_{53}\text{Cl}_2\text{NORu}$ 에 대한 계산치: C, 64.72; H, 7.38; N, 1.94; 실측치: C, 64.34; H, 7.43; N, 1.79; **IR**: 2978, 2953, 2923, 2868, 1586, 1575, 1516, 1473, 1454, 1402, 1374, 1313, 1293, 1224, 1158, 1142, 1114, 1097, 1038, 997, 936, 844, 809, 754, 569, 548.

[0565]

Ru-h 복합체

[0566]

Ru-h 복합체는 "루테늄 복합체에 대한 일반적인 합성 방법"에 따라 합성하였다. Hov I (300 mg, 499 μmol), 103 (571 mg, 1.10 mmol) 및 LiHMDS (184 mg, 1.10 mmol)를 사용하여 생성물을 녹색 분말 (328 mg, 436 μmol , 87%)로서 수득하였다.



[0567]

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 17.84 (s, 0.81X1H), 16.79 (s, 0.19X1H), 8.27 (d, $J = 2.3$ Hz, 0.81X1H), 8.13 (d, $J = 8.1$ Hz, 0.19X1H), 7.76 - 7.42 (m, 5H), 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 0.19X2H), 7.20 (d, $J = 2.3$ Hz, 0.19X1H), 7.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 0.81X2H), 7.08 (dd, $J = 1.6, 7.6$ Hz, 0.81X1H), 6.91 (d, $J = 8.4$ Hz, 0.81X1H), 6.86 (td, $J = 0.8, 7.4$ Hz, 0.81X1H), 6.78 (t, $J = 7.4$ Hz, 0.19X1H), 6.69 (dd, $J = 1.7, 7.6$ Hz, 0.19XH), 5.03 (sept, $J = 5.7$ 0.81XHz, 1H), 4.93 (sept, $J = 5.2$ Hz, 0.19XH), 3.08 (d, $J = 13.6$ Hz, 0.19X1H), 2.61 - 0.84 (m, 0.81X1H + 43H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ 296.3, 296.0, 271.8, 262.5, 153.5, 152.6, 149.9, 148.8, 148.1, 145.2, 144.4, 144.1, 143.6, 143.6, 140.9, 140.1, 139.8, 139.0, 137.0, 131.8, 131.1, 131.0, 130.8, 130.8, 130.5, 130.1, 129.3, 129.2, 126.6, 126.3, 125.3, 123.4, 123.3, 121.9, 121.8, 113.4, 113.2, 76.4, 74.8, 74.7, 74.4, 64.0, 63.1, 56.0, 50.1, 45.2, 45.1, 37.5, 37.1, 34.9, 34.8, 34.2, 34.0, 33.9, 33.2, 31.6, 31.1, 30.3, 30.3, 28.6, 28.5, 28.2, 27.8, 22.9, 22.6, 22.6, 22.6, 22.5, 22.2, 21.9, 21.9; **HRMS-ESI** (m/z): $\text{C}_{41}\text{H}_{57}\text{NOCl}_2\text{Ru}^+$ ($[\text{M}]^+$)에 대한 계산치: 751.2855, 실측치: 751.2857; **원소 분석**: $\text{C}_{41}\text{H}_{57}\text{NOCl}_2\text{Ru}$ 에 대한 계산치: C, 65.50; H, 7.64; N, 1.86; 실측치: C, 65.51; H, 7.83; N, 1.99; **IR**: 3069, 2995, 2955, 2866, 1589, 1575, 1499, 1475, 1454, 1397, 1387, 1370, 1362, 1314, 1300, 1271, 1249, 1221, 1150, 1141, 1116, 1099, 1087, 1070, 1024, 1017, 941, 882, 844, 831, 819, 793, 775, 745, 707, 687, 613, 583, 567, 549, 442.

[0568]

실시예 XIII

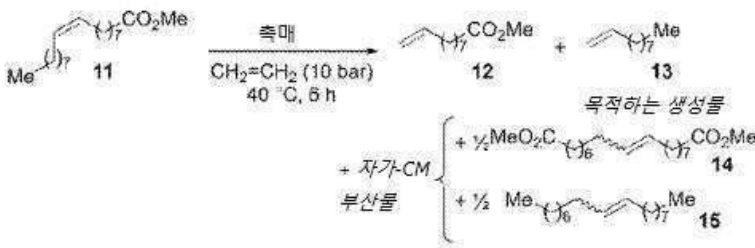
[0569]

일반적인 에테놀리시스 절차

[0570] 아르곤의 보호 분위기에서, (Ru16, Ru-e-i, ca. 5 mg)을 Schlenk 플라스크에 넣고 5 mL의 무수 톨루엔에 용해시켜 염기성 용액을 제조하였다. 메틸 올레에이트를 자기 교반 요소가 장착된 Schlenk 플라스크에 산화알루미늄을 통해 여과하고 감압 ($p \sim 1 \times 10^{-2}$)하에서 탈기시켰다. 3 또는 1 ppm의 Ru 복합체를 함유하는 다량의 염기성 용액을 아르곤 분위기 하에 메틸 올레에이트에 첨가하였다. 혼합물을 즉시 자기 교반 요소가 장착된 유리 용기를 포함하는 오토클레이브로 옮겼다. 그후 오토클레이브를 3.5 또는 4.5 에틸렌 (10 bar)으로 채우고 반응 혼합물을 40°C에서 6시간 동안 교반하였다. 이 시간 후, 압력을 균등화하고, 오토클레이브를 해체하고, DCM 중의 SnatchCat 용액을 첨가하고, 샘플을 수집하여 GC 분석에 적용하였다.

[0571] GC 방법 결과 분석 절차

[0572] 반응 전에, 메틸 올레에이트 및 에테놀리시스 생성물의 샘플을 사용하여 GC에 대한 반응 계수(RF)를 결정하였다. 기질 및 생성물의 알려진 질량을 GC 바이알에 첨가하고 톨루엔에 용해시키고 GC를 사용하여 4회 분석하였다.



[0573]

[0574] 전환율 = $100 \times [1 - (A_{11} \times A_{IS}^0) / (A_{11}^0 \times A_{IS})]$; 선택도 = $100 \times (n_{12} + n_{13}) / [(n_{12} + n_{13}) + 2 \times (n_{14} + n_{15})]$; 수율 = (전환율 X 선택도)/100; TON = 수율 X $[(n_{11}^0 / n_{[Ru]}^0)] / 100$; A_{11} , A_{IS} = 반응 종료시 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; A_{11}^0 , A_{IS}^0 = 반응 전 메틸 올레에이트 및 내부 표준물질의 GC 피크 면적; n_{11}^0 , $n_{[Ru]}^0$ = 사용된 메틸 올레에이트 및 촉매의 초기 몰 수; IS = 내부 표준물질(메틸 스테아레이트).

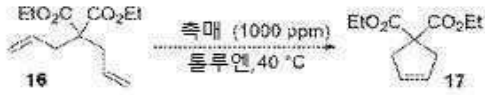
[0575] 표 9. 에테놀리시스 결과 요약

촉매	부하량 [ppm]	에틸렌 순도	전환율 [%]	선택도 [%]	수율 [%]	TON
Ru-e	3	3.5	57	95	54	181,000
	1	4.5	38	96	36	362,000
Ru-f	3	3.5	36	90	32	107,000
	1	4.5	18	89	16	160,000
Ru-i	3	3.5	54	91	49	164,000
	1	4.5	24	92	22	221,000
Ru-g	3	3.5	55	97	54	179,000
	1	4.5	27	99	27	270,000
Ru-h	3	3.5	68	87	59	197,000
	1	4.5	30	90	27	274,000

[0576]

[0577] 실시예 XIV

[0578] 디에틸 2,2-디알릴말로네이트(DEDAM)의 RCM 폐환 반응



[0579]

[0580] RCM - 디에틸 2,2-디알릴말로네이트에 대한 일반적인 절차

[0581] 디에틸 2,2-디알릴말로네이트 (16)를 감압 ($p < 1 \times 10^{-2}$) 하에 탈기시키고 유리 주사기 필터를 사용하여 보호 아르곤 분위기 하에 Schlenk 플라스크(1 당량)로 옮겼다. 기질을 표준물질(1,3,5-트리메톡시벤젠, 1 당량)과 혼합하였다. 혼합물을 탈기시키고 무수 톨루엔 (0.1 M)에 용해시켰다. 기질 및 내부 표준물질의 염기성 용액을 6개의 Schlenk 플라스크로 옮겼다. 아르곤의 보호 분위기에서, (Ru16, Ru-e-i, ca. 5 mg)을 별도의 Schlenk 플라스크에 넣고 2 mL의 무수 톨루엔에 용해시켰다. 적당량의 염기성 촉매 용액 (1000 또는 100 ppm)을 아르곤 하에 기질 및 내부 표준물질의 혼합물에 첨가하였다. 용액을 40°C에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 동안, GC 분석을 위한 샘플 (각각 약 0.3 mL)을 톨루엔 약 1 mL 및 DCM 중의 SnatchCat 용액 2방울을 함유하는 1.5 mL 바이알에 수집하였다.

[0582] 표 10. 1000 ppm의 촉매에 대한 RCM 반응의 결과 - 도 11a 및 도 11b 참조

시간 [min]	촉매					
	Ru-16	Ru-e	Ru-f	Ru-i	Ru-g	Ru-h
0	0	0	0	0	0	0
1	13.680	5.996	37.538	31.728	0.091	0.595
2	42.745	17.884	73.330	73.002	0.285	4.763
3	77.689	37.119	91.711	94.229	1.168	11.051
4	93.857	61.577	97.857	98.986	1.29	19.376
5	98.245	82.012	99.376	99.690	1.184	29.268
7	99.822	96.676	99.817	99.816	1.641	50.924
10	100	99.596	99.851	99.866	2.517	77.344
15	100	100	99.890	99.894	3.037	95.430
20	100	100	99.877	99.914	3.987	98.883
25	100	100	99.896	99.922	6.364	99.734
30	100	100	99.916	99.928	8.317	99.829
40	100	100	99.93	99.939	12.466	99.903
50	100	100	99.94	99.949	15.927	99.909
60	100	100	99.946	99.953	23.859	99.923
90	100	100	99.962	99.958	43.249	100
120	100	100	99.970	99.971	63.424	100
1440	100	100	100	100	100	100

[0583]

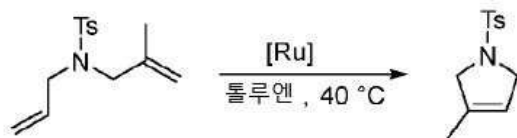
[0584] 표 11. 100 ppm의 촉매에 대한 RCM 반응의 결과 - 도 12 참조

시간 [min]	촉매					
	Ru16	Ru-e	Ru-f	Ru-i	Ru-g	Ru-h
0	0	0	0	0	0	0
1	0.917	0.396	10.522	3.411	0	0.000
2	3.601	1.232	19.691	8.149	0	0.000
3	8.077	3.539	31.921	15.491	0	0.207
5	20.765	8.706	54.733	30.995	0	1.108
7	35.672	14.429	66.518	43.013	0	1.721
10	57.909	25.716	79.658	58.776	0	3.318
15	84.754	49.970	92.417	78.947	0	5.510
30	100	92.857	97.557	100	0	16.887
60	100	100	100	100	0.633	55.984
120	100	100	100	100	2.082	82.150

[0585]

[0586] 실시예 XV

[0587] *N*-알릴-4-메틸-*N*-(2-메틸알릴)벤젠설포나미드에 대한 RCM 반응



[0588]

[0589] 일반적인 RCM 절차

[0590] *N*-알릴-4-메틸-*N*-(2-메틸알릴)벤젠설포나미드를 보호 아르곤 분위기 하에 Schlenk 플라스크 (1 당량)로 옮기고, 후속적으로 내부 표준물질 (1,3,5-트리메톡시벤젠, 1 당량)과 혼합하였다. 혼합물을 탈기시키고 무수 톨루엔 (0.1 M)에 용해시켰다. 기질 및 내부 표준물질의 염기성 용액을 12개의 4 mL 바이알로 옮겼다. 아르곤의 보호 분위기에서, (Ru16, Ru-e 내지 Ru-h, ca. 5 mg)을 별도의 Schlenk 플라스크에 넣고 2 mL의 무수 톨루엔에 용해시켰다. 적당량의 염기성 촉매 용액 (1000 또는 100 ppm)을 아르곤 하에 기질 및 내부 표준물질의 혼합물에 첨가하였다. 용액을 40°C에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 동안, GC 분석을 위한 샘플 (각각 약 0.3 mL)을 톨루엔 약 1 mL 및 DCM 중의 SnatchCat 용액 2방울을 함유하는 1.5 mL 바이알에 수집하였다.

[0591] 표 12. 1000 ppm의 촉매에 대한 RCM 반응의 결과 - 도 13 참조

시간 [min]	촉매					
	Ru16	Ru-e	Ru-f	Ru-i	Ru-g	Ru-h
0	0	0	0	0	0	0
5	71.91	16.60	92.45	97.44	— ^a	42.32
10	95.99	66.57	99.11	100	6.43	81.51
15	98.82	89.88	99.83	100	6.38	94.25
30	100	98.81	100	100	5.96	99.56
60	100	100	100	100	5.81	100
90	100	100	100	100	6.16	100
120	100	100	100	100	5.87	100
1440	100	100	100	100	100	100

[0592]

[0593] ^a 우발적인 편차로 인해 측정이 생략되었다.

[0594] 표 13. 100 ppm의 촉매에 대한 RCM 반응의 결과- 도 14a 및 도 14b 참조

시간 [min]	촉매					
	Ru16	Ru-e	Ru-f	Ru-i	Ru-g	Ru-h
0	0	0	0	0	0	0
5	10.16	2.90	49.76	31.67	— ^a	7.14
10	12.03	2.99	79.24	69.44	0.76	8.15
15	15.85	5.52	89.71	85.97	— ^a	9.73
30	41.61	19.30	96.42	96.53	3.85	14.65
60	84.37	78.84	98.58	99.02	4.94	30.99
90	93.35	92.63	98.89	99.41	— ^a	39.60
120	95.98	96.69	99.02	99.57	— ^a	47.17
1440	99.32	99.69	99.01	99.64	25.19	84.92

[0595]

[0596] ^a 우발적인 편차로 인해 측정이 생략되었다.

[0597] 실시예 XVI

[0598] 메틸 올레에이트의 자가-CM 교차 반응

[0599] 자가-CM 11에 대한 일반적인 절차

[0600] 메틸 올레에이트를 진공 ($p \sim 1 \times 10^{-2}$)에서 탈기시키고 보호 아르곤 분위기 하에 유리 주사기 필터를 사용하여 Schlenk 플라스크 (1 당량)로 옮겼다. 기질 (내부 표준물질 - 메틸 스테아레이트 함유)을 6개의 바이알 (촉매 부하량 1.0 ppm) 또는 Schlenk 플라스크 (촉매 부하량 2.5 ppm)로 옮겼다. 아르곤의 보호 분위기에서, (Ru16, Ru-e-i, ca. 5 mg)을 별도의 Schlenk 플라스크에 넣고 5 mL의 무수 톨루엔에 용해시켰다. 적당량의 염기성 촉매 용액을 아르곤 하에 혼합물에 첨가하였다. 용액을 55°C에서 4시간(1 ppm) 또는 24시간(2.5 ppm) 동안 교반하였

다. 반응 동안, GC 분석을 위한 샘플 (각각 약 0.1 mL)을 약 1 mL의 톨루엔 및 DCM 중의 SnatchCat 용액 2방울을 함유하는 1.5 mL 바이알에 수집하였다.

[0601] 표 14. 2.5 ppm의 촉매에 대한 결과 - 도 15 참조

시간 [min]	촉매					
	Ru16	Ru-e	Ru-f	Ru-i	Ru-g	Ru-h
0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0.075	38.757	0	0
15	0.292	0	21.196	45.731	0	11.495
30	3.469	0	41.462	47.800	0	36.123
60	15.015	3.882	47.282	49.270	0	50.219
120	31.945	15.955	47.063	49.580	0	49.922
1440	45.765	40.063	48.954	50.453	0	51.005

[0602]

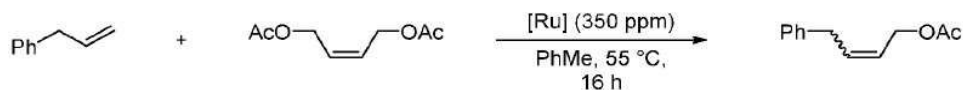
[0603] 표 15 1 ppm의 촉매에 대한 반응 결과 - 도 16 참조

시간 [min]	촉매					
	Ru16	Ru-e	Ru-f	Ru-i	Ru-g	Ru-h
0	0	0	0	0	0	0
5	0.136	0	3.625	1.325	0	0.685
15	0.447	0	14.608	10.516	0	8.845
30	2.565	0.627	24.959	25.570	0	24.458
60	4.223	3.895	32.158	38.061	0	41.407
120	8.440	7.464	35.165	42.782	0.686	48.114
180	10.525	10.906	35.575	43.977	0.843	49.454
240	11.933	13.364	35.570	43.662	0.151	49.445

[0604]

[0605] 실시예 XVII

[0606] 알릴벤젠과 (Z)-부트-2-엔-1,4-디옥탄의 교차-CM 반응




[0607]

[0608] 보호 아르곤 분위기 하에, 자기 교반 요소가 장착된 Schlenk 플라스크에서, 알릴벤젠 (69 mg, 0.57 mmol) 및 (Z)-부트-2-엔-1,4-디옥탄 (207 mg, 1.14 mmol)을 무수 PhMe (c=0.1 M)에 용해시켰다. 이 반응 혼합물에 250 ppm의 Ru 촉매 (무수 PhMe 중의 염기성 용액으로서)를 첨가하고 반응 혼합물을 4시간 동안 교반하였다. Ru-g의 경우, 이 시간 후에 추가 100 ppm의 Ru 촉매를 첨가하고 반응 혼합물을 12시간 동안 추가로 교반하였다. 반응이 끝날 때, 용매를 감압 하에 증발시키고 반응 생성물을 신속 컬럼 크로마토그래피 (n-헥산 중의 2% EtOAc)를 사용하여 정제하였다.

[0609] 결과:

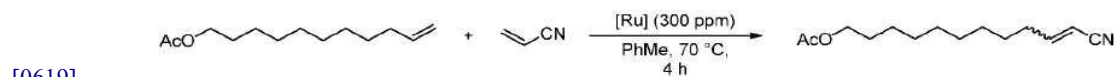
[0610] a. Ru16 (92 µg, 0.1 µmol)을 사용하여 예상 생성물 (78 mg, 0.41 mmol, 72%)을 수득하였다;

- [0611] b. **Ru-e** (100 μ g, 0.1 μ mol)를 사용하여 예상 생성물 (80 mg, 0.42 mmol, 74%)을 수득하였다;
- [0612] c. **Ru-f** (98 μ g, 0.1 μ mol)를 사용하여 예상 생성물 (80 mg, 0.42 mmol, 74%)을 수득하였다;
- [0613] d. **Ru-I** (100 μ g, 0.1 μ mol)를 사용하여 예상 생성물 (80 mg, 0.42 mmol, 74%)을 수득하였다;
- [0614] e. **Ru-g** (145 μ g, 0.2 μ mol)를 사용하여 예상 생성물 (60 mg, 0.32 mmol, 55%)을 수득하였다;
- [0615] f. **Ru-h** (108 μ g, 0.1 μ mol)를 사용하여 예상 생성물 (82 mg, 0.43 mmol, 75%)을 수득하였다.

[0616]  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.34 - 7.28 (m, 2H), 7.25 - 7.15 (m, 3H), 5.93 (dtt, J = 15.3, 6.7, 1.3 Hz, 0.87X1H), 5.84 (dtt, J = 10.9, 7.5, 1.3 Hz, 0.13X1H), 5.76 - 5.58 (m, 1H), 4.78 - 4.71 (m, 0.13X2H), 4.55 (dq, J = 6.4, 1.1 Hz, 0.87X2H), 3.48 (ddd, J = 7.5, 1.5, 0.8 Hz, 0.13X2H), 3.44 - 3.38 (m, 0.87X2H), 2.09 (s, 0.13X3H), 2.07 (s, 0.87X3H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 171.1, 171.0, 139.9, 139.7, 134.7, 133.6, 128.7, 128.7, 128.6, 128.5, 126.4, 126.3, 125.4, 124.4, 65.0, 60.3, 39.1, 38.8, 33.9, 21.2.

[0617] **실시예 XVIII**

[0618] 운데크-10-엔-1-일 아세테이트 아크릴로니트릴의 교차-CM 반응



[0620] 보호 아르곤 분위기 하에, 자기 교반 요소가 장착된 Schlenk 플라스크에서, undek-10-엔-1-일 아세테이트 (175 mg, 0.82 mmol) 및 아크릴로니트릴 (88 mg, 1.65 mmol)을 무수 PhMe ($c=0.1$ M)에 용해시켰다. 이 반응 혼합물에 300 ppm의 Ru 촉매 (무수 PhMe 중의 염기성 용액으로서)를 첨가하고 반응 혼합물을 4시간 동안 교반하였다. 반응이 끝날 때, 용매를 감압 하에 증발시키고 생성물(25)을 신속 컬럼 크로마토그래피 (n -헥산 중의 2%→5% EtOAc)를 사용하여 정제하였다.


[0621] 결과

[0622] a. **Ru16** (158 μ g, 0.24 μ mol)을 사용하여 예상 생성물 (100 mg, 0.42 mmol, 51%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0623] b. **Ru-f** (169 μ g, 0.24 μ mol)를 사용하여 예상 생성물 (140 mg, 0.59 mmol, 72%)을 무색 오일로서 수득하였다.

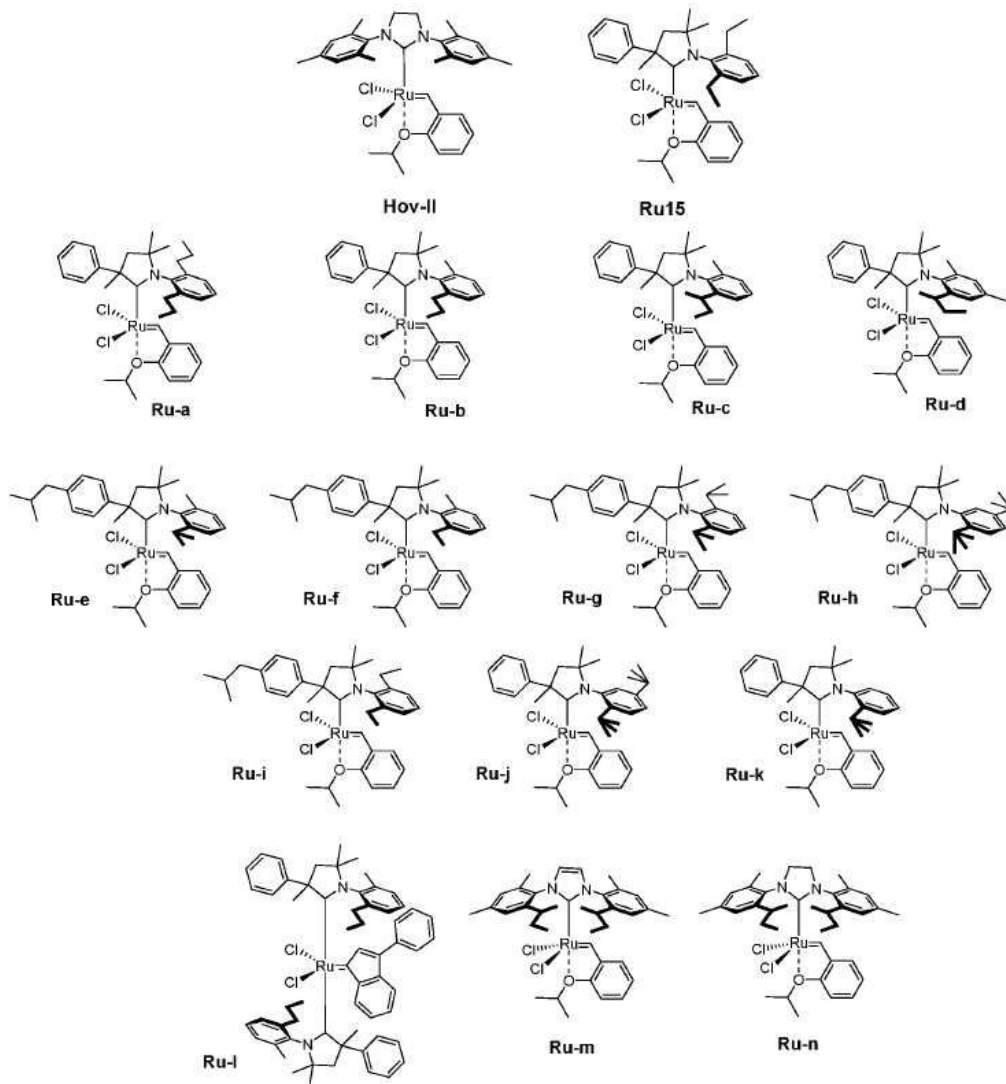
[0624] c. **Ru-i** (172 μ g, 0.24 μ mol)를 사용하여 예상 생성물 (162 mg, 0.68 mmol, 83%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0625] d. **Ru28** (169 μ g, 0.24 μ mol)을 사용하여 예상 생성물 (120 mg, 0.51 mmol, 61%)을 무색 오일로서 수득하였다.

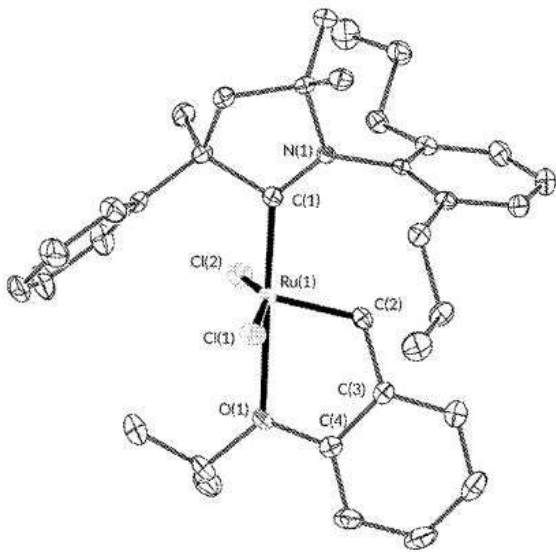
[0626]  $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6.71 (dt, J = 16.3, 7.0 Hz, 0.21X1H), 6.47 (dt, J = 10.9, 7.7 Hz, 0.79X1H), 5.35 - 5.28 (m, 1H), 4.05 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.42 (qd, J = 7.6, 1.4 Hz, 0.79X2H), 2.25 - 2.18 (m, 0.21X2H), 2.04 (s, 3H), 1.66 - 1.57 (m, 2H), 1.52 - 1.40 (m, 2H), 1.39 - 1.26 (m, 8H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 171.4, 171.4, 156.3, 155.3, 117.7, 116.2, 99.8, 99.7, 77.5, 77.2, 76.8, 64.7, 64.7, 33.4, 32.0, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 29.0, 29.0, 28.7, 28.3, 27.7, 26.0, 21.2.

도면

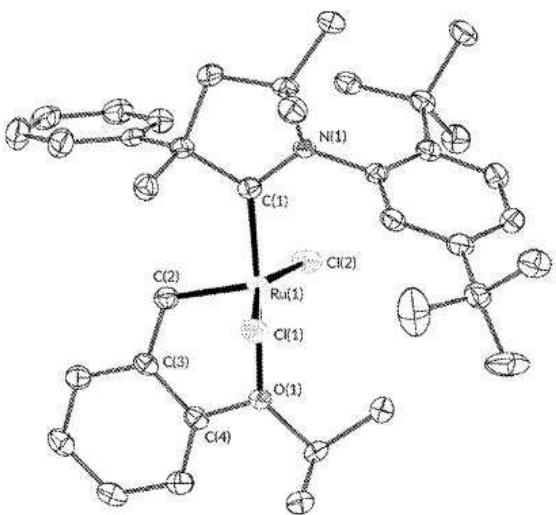
도면1



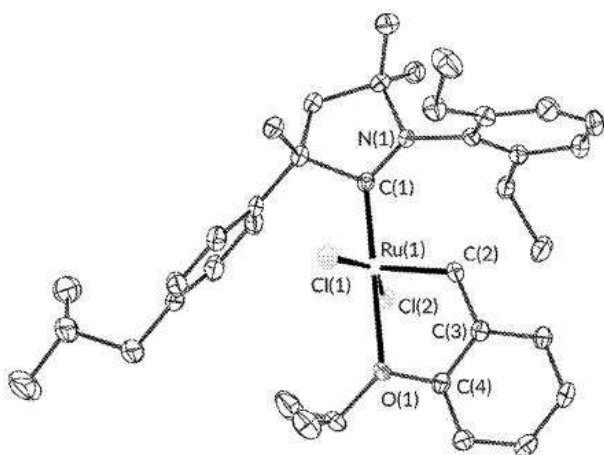
도면2



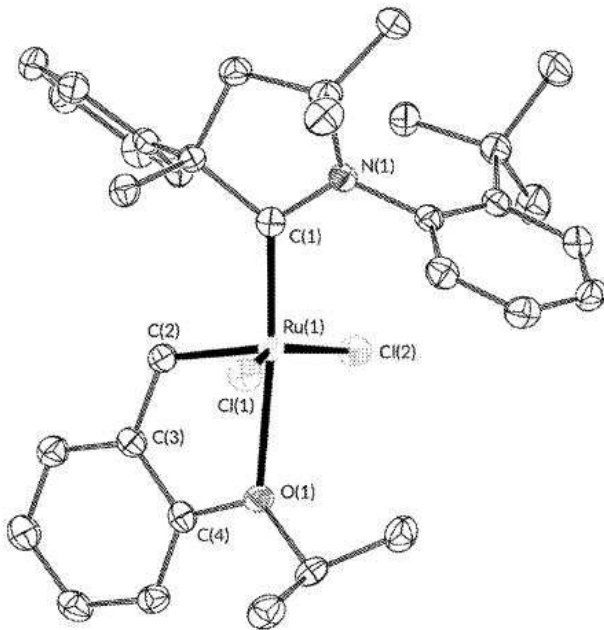
도면3



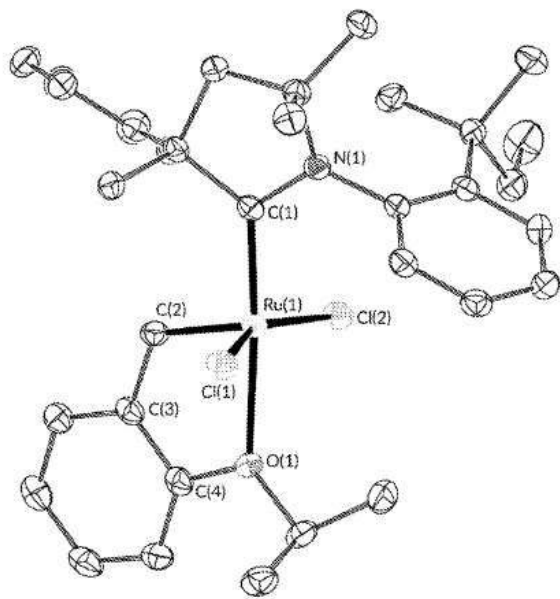
도면4



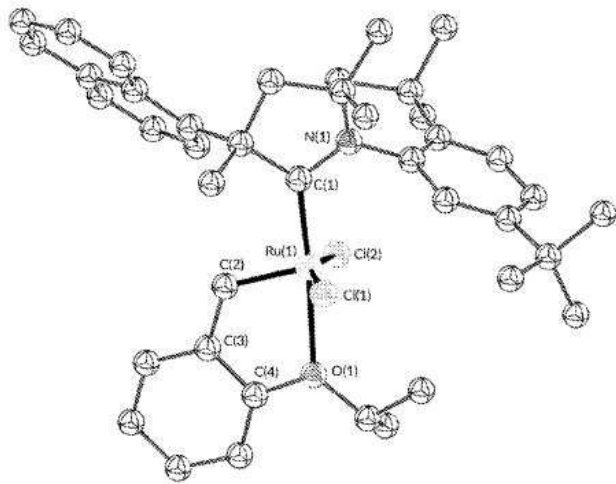
도면5



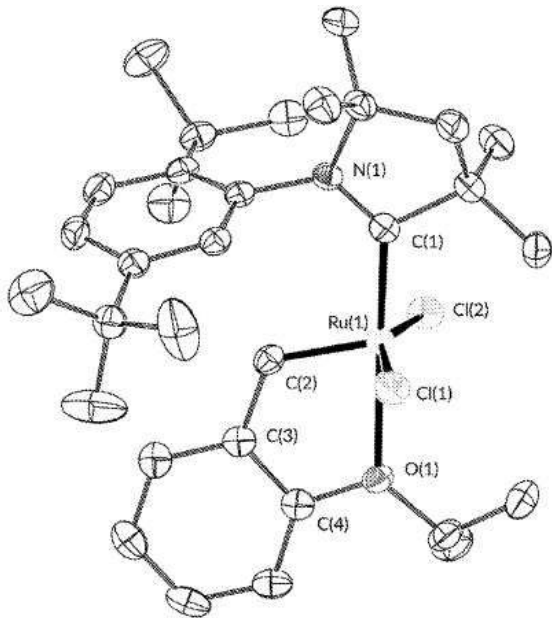
도면6



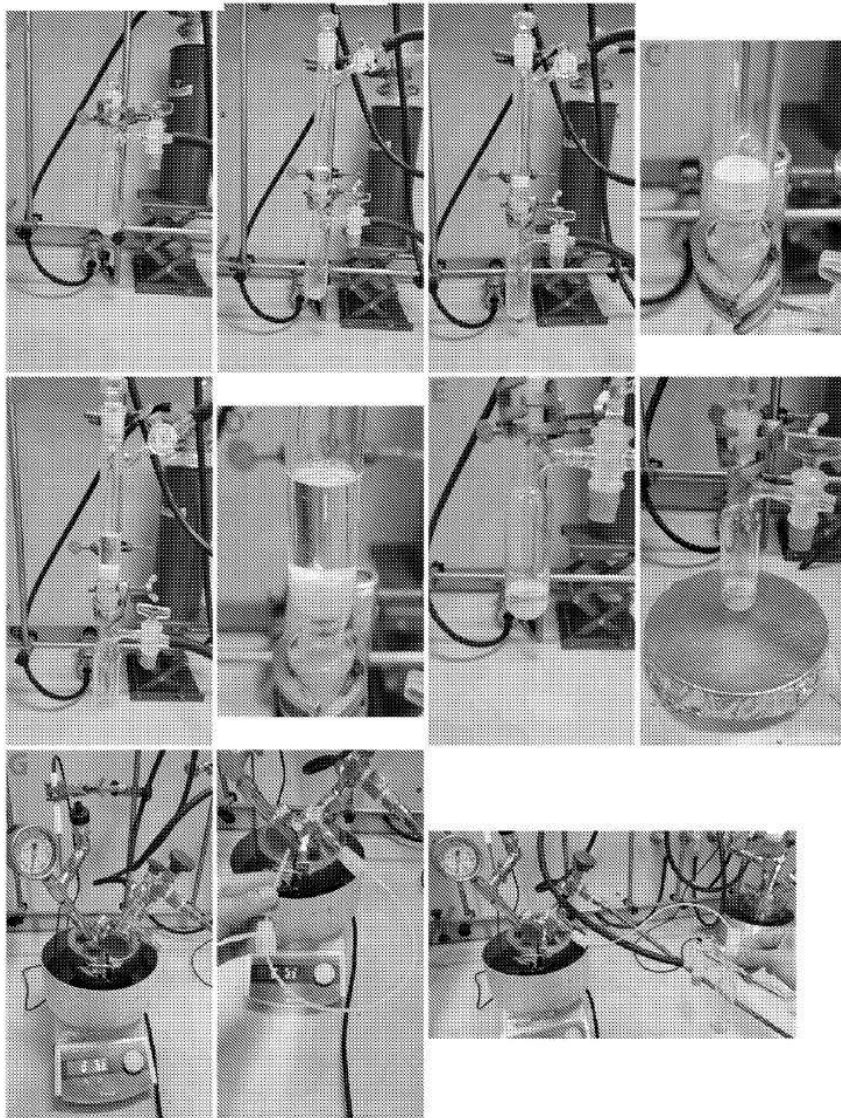
도면7



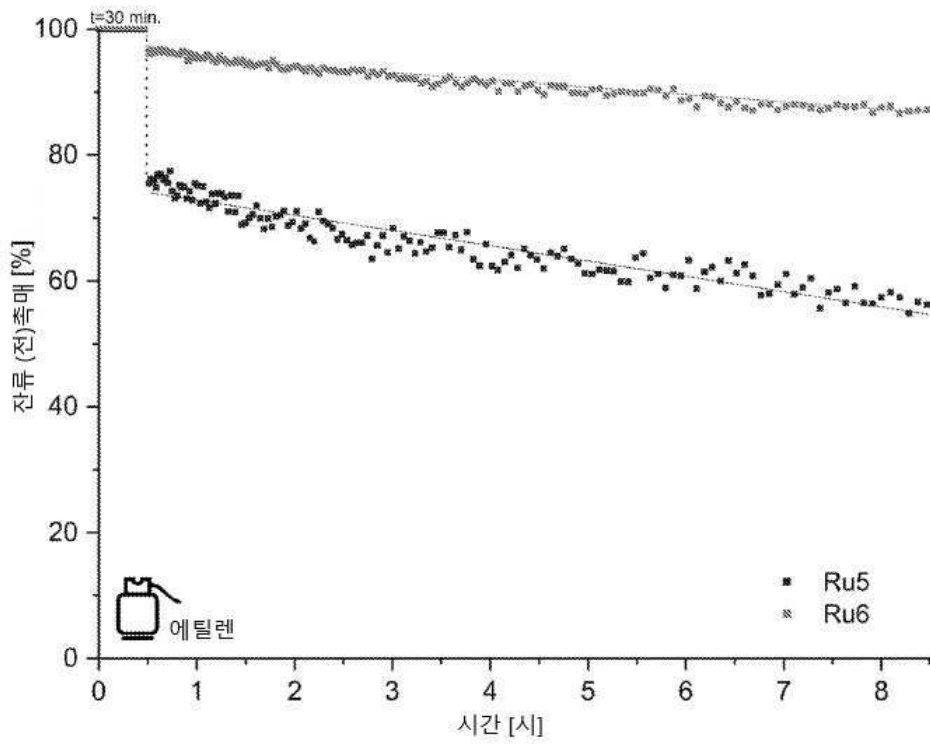
도면8



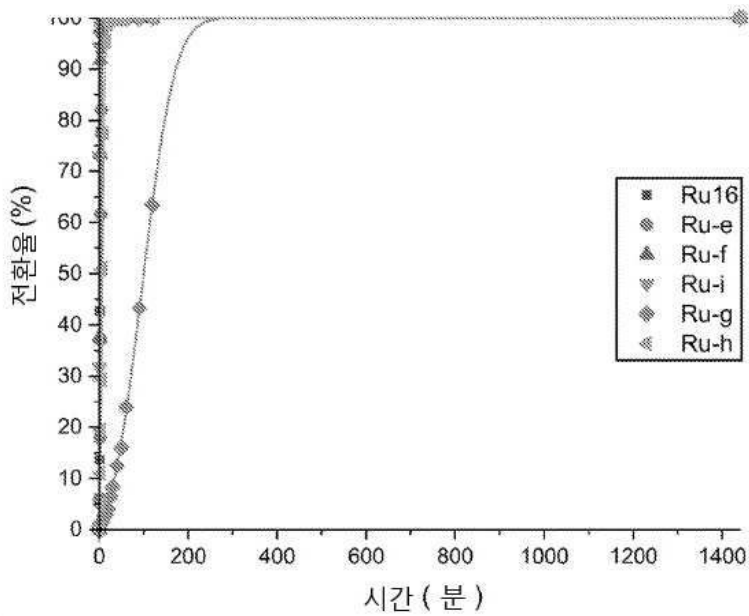
도면9



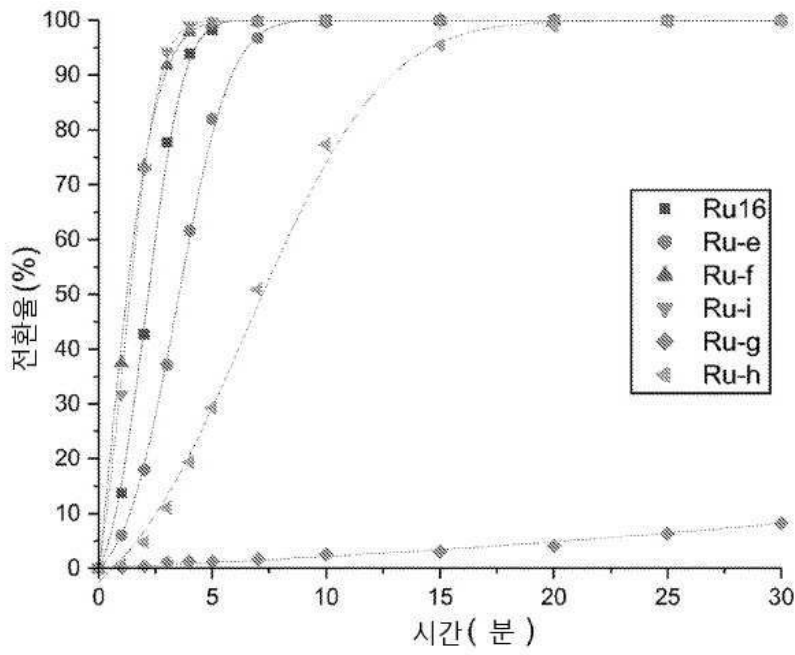
도면10



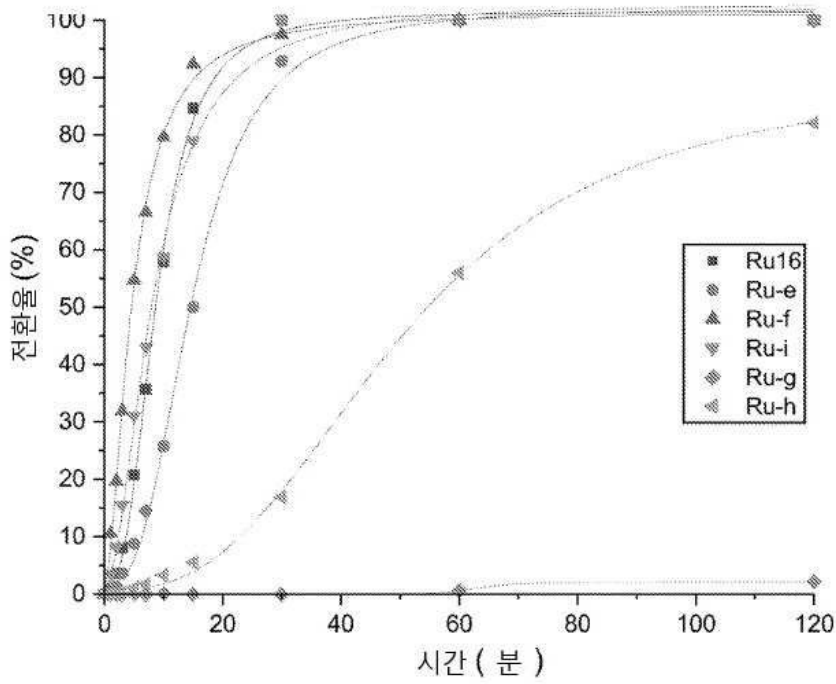
도면11a



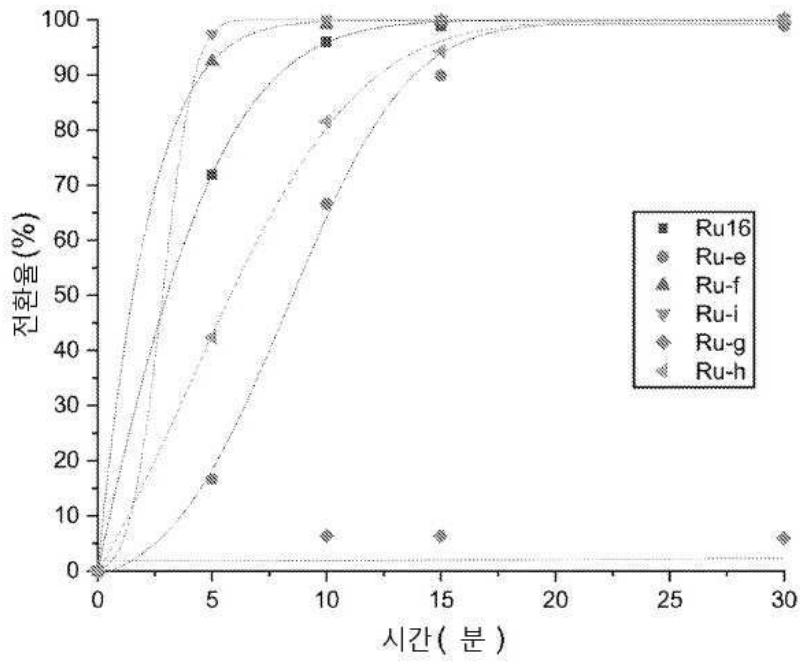
도면11b



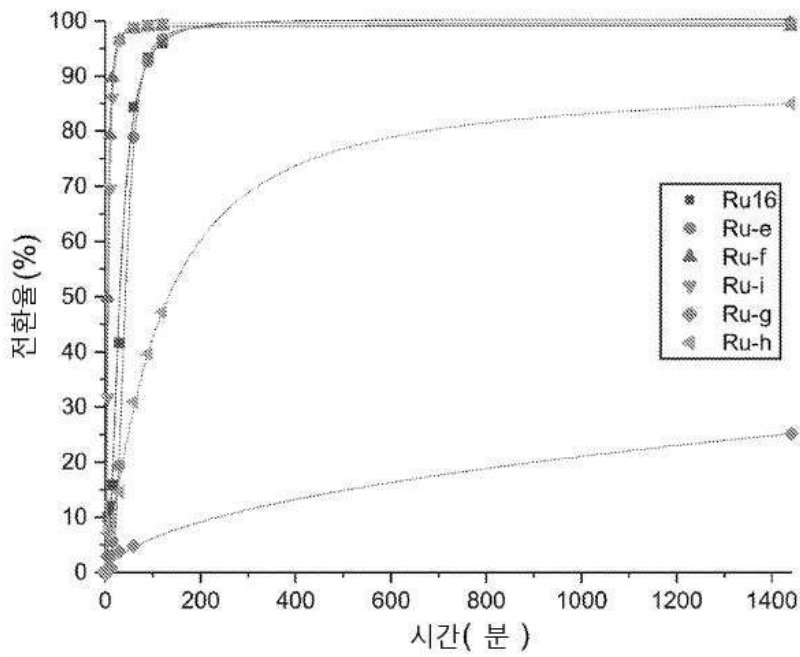
도면12



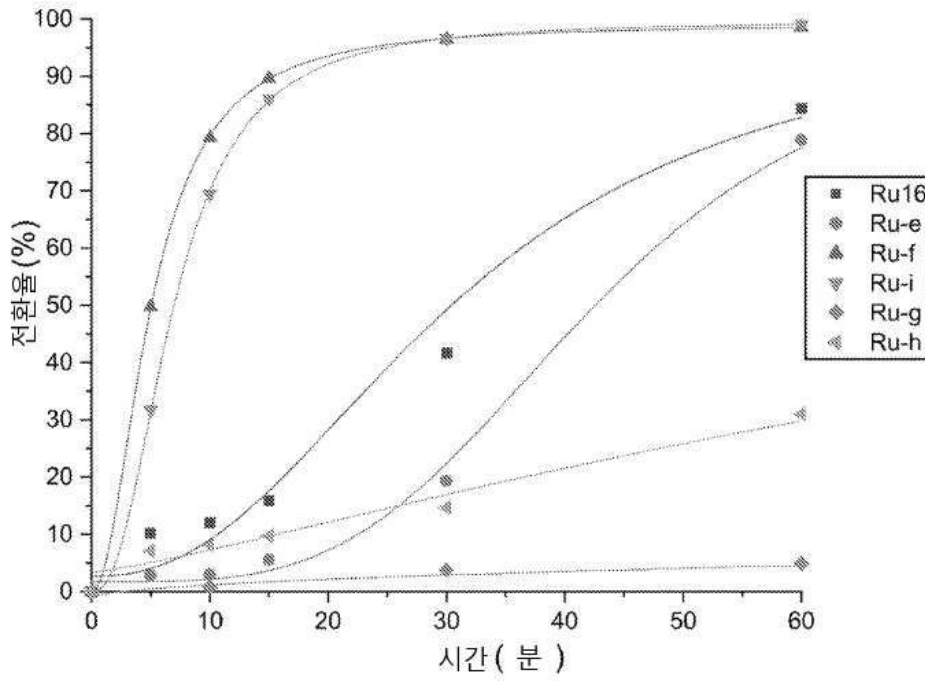
도면13



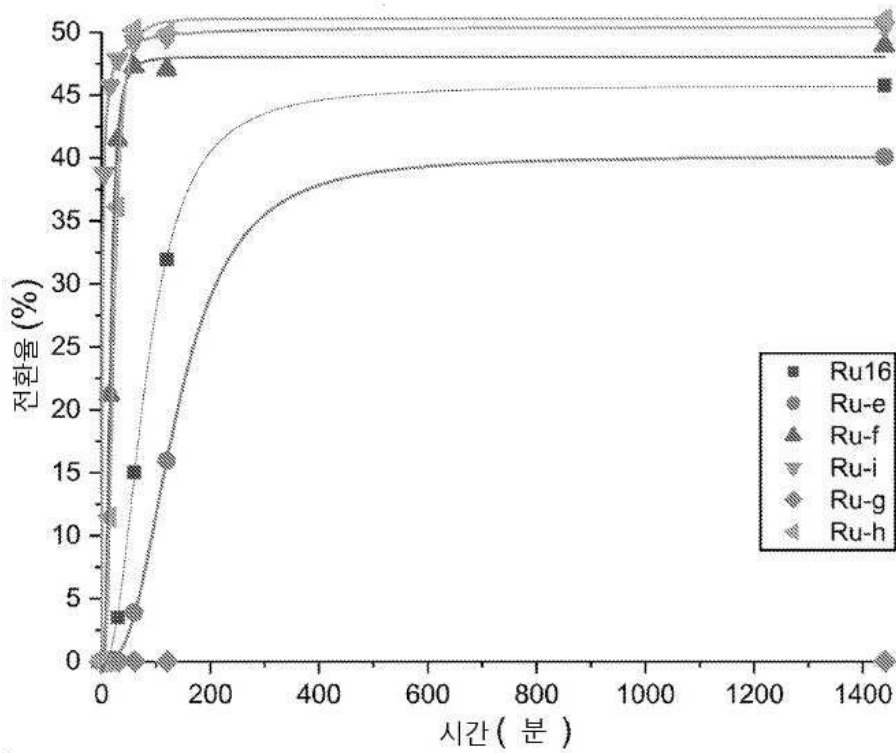
도면14a



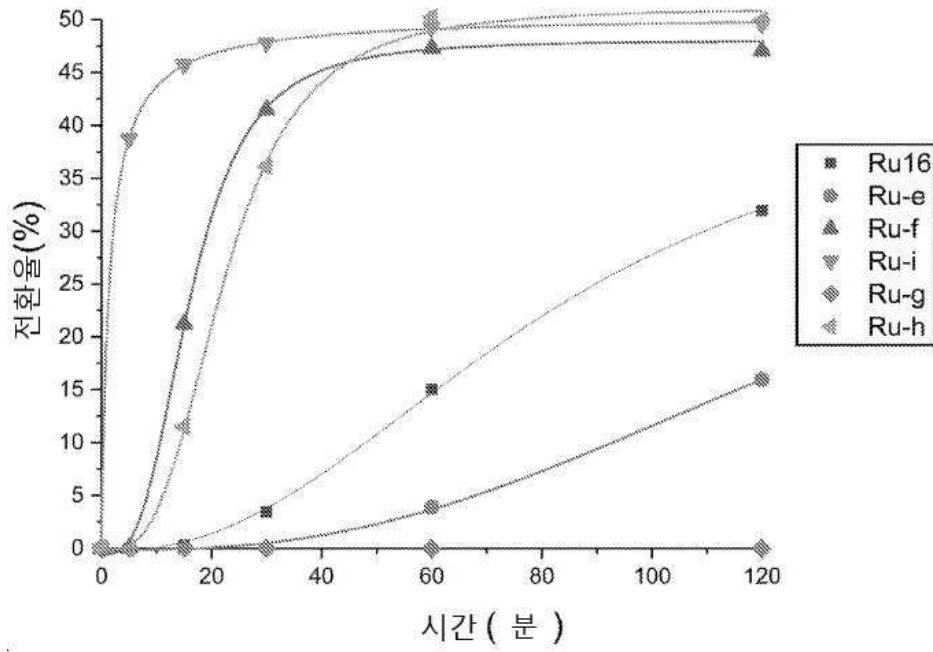
도면14b



도면15a



도면15b



도면16

