



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101624428 B

(45) 授权公告日 2013.08.28

(21) 申请号 200910158918.8

(22) 申请日 2009.07.06

(30) 优先权数据

08159917.7 2008.07.08 EP

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 尤利娅·玛丽亚·米勒

奥斯卡·纳伊肯

维尔纳·奥布雷赫特

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司
11240

代理人 吴贵明 张英

(51) Int. Cl.

B01J 31/22 (2006.01)

C08C 19/08 (2006.01)

B01J 31/24 (2006.01)

B01J 31/14 (2006.01)

B01J 27/08 (2006.01)

B01J 27/16 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2004/0095792 A1, 2004.05.20, 实施例.

CN 1922224 A, 2007.02.28, 实施例 1-4.

CN 101024200 A, 2007.08.29, 实施例 1-8.

CN 101205242 A, 2008.06.25, 实施例.

DONALD R. KELSEY et al.. In Situ

Catalyst Systems for Ring-Opening

Metathesis Polymerization. 《Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry》. 1997, 第 35 卷第 3027-3047 页.

Alois Fürstner et al.. Cationic Ruthenium Allenylidene Complexes as Catalysts for Ring Closing Olefin Metathesis. 《Chem. Eur. J.》. 2000, 第 6 卷 (第 10 期), 第 1847-1857 页.

Nele Ledoux et al.. In situ generation of highly active olefin metathesis initiators. 《Journal of Organometallic Chemistry》. 2006, 第 691 卷第 5482-5486 页.

Santos Fustero et al.. Microwave-Assisted Tandem Cross Metathesis Intramolecular Aza-Michael Reaction: An Easy Entry to Cyclic â

-Amino Carbonyl Derivatives. 《J. AM. CHEM. SOC.》. 2007, 第 129 卷 (第 21 期), 第 6700-6701 页.

审查员 李洁

权利要求书10页 说明书48页

(54) 发明名称

催化剂体系及其用于复分解反应的用途

(57) 摘要

本发明提供了一种用于降低丁腈橡胶分子量的方法以及催化剂体系用于催化复分解反应的用途。该方法用于在含有复分解催化剂以及还有特别添加的含氟硼化合物的催化剂体系存在下降低丁腈橡胶的分子量。

1. 用于降低丁腈橡胶分子量的方法,其中,使一种丁腈橡胶与一种催化剂体系相接触并且进行反应,其特征在于该催化剂体系包括一种复分解催化剂以及还有至少一种具有通式 (Z) 的化合物,



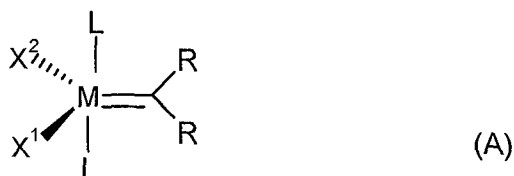
其中

BF_mX_n 是 BF_3 、 BF_2Cl 、 BFCl_2 、 BF_2Br 、 BFBr_2 、 $\text{BF}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{BF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{BF}_2(\text{CH}_3)$ 或 $\text{BF}(\text{CH}_3)_2$,

D 是水、乙醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸、或甲苯磺酸,并且

$v = 1, 2$ 或 3 ,

其中,作为催化剂,使用了具有通式 (A) 的化合物,



其中

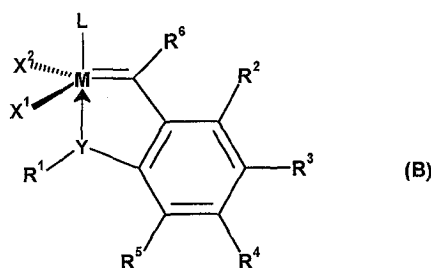
M 是钼或钨,

X^1 和 X^2 是相同或不同的,并且是两个配体,

L 代表相同的或不同的配体,

这些基团 R 是相同或不同的,并且各自为氢,一个烷基,环烷基,链烯基,炔基,芳基,羧酸酯,烷氧基,链烯氧基,炔氧基,芳氧基,烷氧羰基,烷氨基,烷硫基,芳硫基,烷基磺酰基,或烷基亚磺酰基,其中这些基团均可以任选地被一种或多种烷基,卤素,烷氧基,芳基或杂芳基的基团取代,或作为一种替代方案,这两个基团 R 包括与它们所结合的公共碳原子进行桥接,以形成一个环状基团,该环状基团实质上可以是脂肪族或芳香族的,任选地被取代并且任选地包含一个或多个杂原子,

或具有通式 (B) 的化合物,



其中

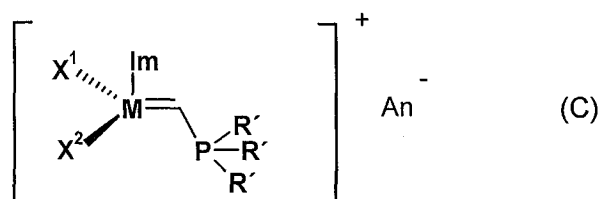
M 是钨或钼,

Y 是氧 (O)、硫 (S)、一个 N-R^1 基团或一个 P-R^1 基团,

X^1 和 X^2 是相同或不同的配体,

R^1 是一个烷基,环烷基,链烯基,炔基,芳基,烷氧基,链烯氧基,炔氧基,芳氧基,烷氧羰基,烷氨基,烷硫基,芳硫基,烷基磺酰基、或烷基亚磺酰基的基团,它们均任选地被一个或多个烷基,卤素,烷氧基,芳基或杂芳基的基团取代,

R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 是相同或不同的并且各自是一个有机或无机的基团，
 R^6 是氢或一个烷基、链烯基、炔基或芳基的基团，以及
 L 是一个配体，它具有与式 (A) 中配体 L 相同的含义，
 或具有通式 (C) 的化合物，



其中

M 是钨或钼，

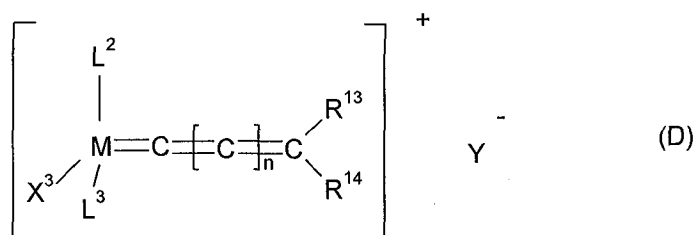
X^1 和 X^2 是相同或不同的并且是阴离子配体，

这些基团 R' 是相同或不同的并且是有机基团，

Im 是一个取代的或未取代的咪唑烷基团，以及

An 是一种阴离子，

或具有通式 (D) 的化合物，



其中

M 是钨或钼，

R^{13} 和 R^{14} 各自彼此独立地是氢、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -烷基、 $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ -链烯基、 $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ -炔基、 $\text{C}_6\text{--C}_{24}$ -芳基、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -羧酸酯、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -烷氧基、 $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ -链烯氧基、 $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ -炔氧基、 $\text{C}_6\text{--C}_{24}$ -芳氧基、 $\text{C}_2\text{--C}_{20}$ -烷氧基羰基、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -烷硫基、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -烷基磺酰基、或 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -烷基亚磺酰基，

X^3 是一个阴离子配体，

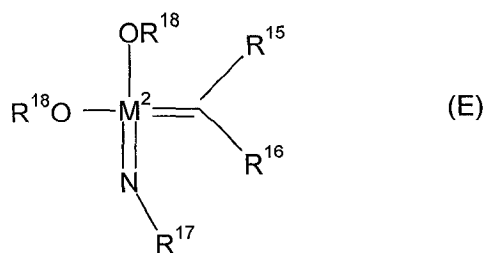
L^2 是一个不带电荷的 π -键配体，是单环的或多环的，

L^3 是选自下组的一个配体，该组的构成为：膦类，亚磷酸酯类，次亚膦酸酯类，亚膦酸酯类，膦胺类，胂类，锑化氢类，醚类，胺类，酰胺类，亚胺类，亚砷类，硫醚类、以及吡啶类，

Y 是一个非配位的阴离子，以及

n 是 0、1、2、3、4 或 5

或具有通式 (E) 的化合物，



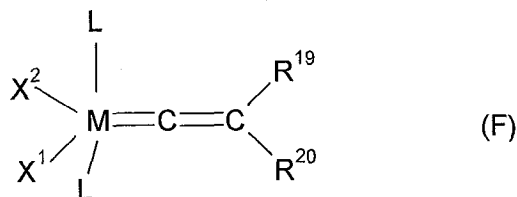
其中

M^2 为钼或钨,

R^{15} 和 R^{16} 是相同的或不同的并且各自是氢、 C_1-C_{20} -烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{20} -羧酸酯、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_2-C_{20} -链烯氧基、 C_2-C_{20} -炔氧基、 C_6-C_{24} -芳氧基、 C_2-C_{20} -烷氧基羰基、 C_1-C_{20} -烷硫基、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基、或 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基,

R^{17} 和 R^{18} 是相同或不同的并且各自是一个取代的或卤素取代的 C_1-C_{20} -烷基、 C_6-C_{24} -芳基、或 C_6-C_{30} -芳烷基的基团,

或具有通式 (F) 的化合物,



其中

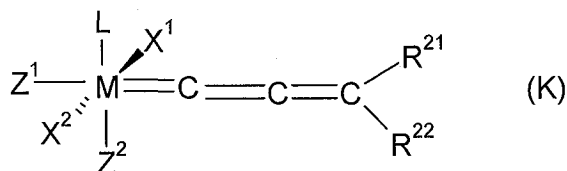
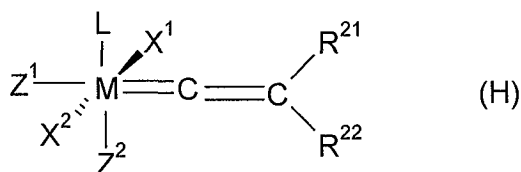
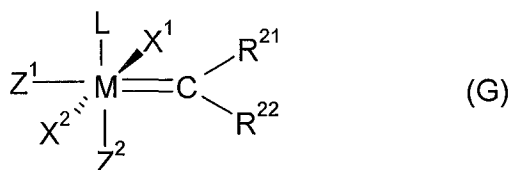
M 是钨或钼,

X^1 和 X^2 是相同或不同的, 并且为阴离子配体, 这些阴离子配体具有对通式 (A) 中的 X^1 和 X^2 给出的所有含义,

L 表示相同或不同的配体, 这些配体具有通式 (A) 和 (B) 中 L 的所有含义, 以及

R^{19} 和 R^{20} 是相同或不同的并且各自是氢或取代的或未取代的烷基,

或者具有通式 (G)、(H) 或 (K) 的化合物,



其中

M 是钨或钼,

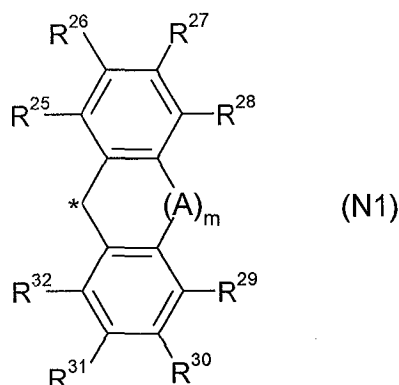
X^1 和 X^2 是相同或不同的, 并且是两个配体,

L 是一个配体,

Z^1 和 Z^2 是相同或不同的并且是不带电荷的电子供体,

R^{21} 和 R^{22} 各自相互独立地为氢、烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、羧酸酯、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷氨基、烷硫基、烷基磺酰基、或烷基亚磺酰基, 它们中的

每一个任选地被一个或多个选自烷基、卤素、烷氧基、芳基以及杂芳基的基团取代
或者具有以下通用结构要素 (N1) 的一种催化剂 (N),



其中由“*”所表示的碳原子通过一个或多个双键与基本的催化剂框架结合, 并且

R^{25} - R^{32} 是相同或不同的, 并且各自是氢、卤素、羟基、醛、酮基、硫醇、 CF_3 、硝基、亚硝基、氰基、氰硫基、异氰酸根、碳二亚胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、氨基、酰氨基、亚氨基、甲硅烷基、磺酸根 ($-SO_3^-$)、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^-$ 或 OPo_3^- 、或烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、羧酸酯、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基、烷基亚磺酰基、二烷基氨基、烷基甲硅烷基、或烷氧基甲硅烷基, 其中这些基团均可以任选地被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基的基团取代, 或作为替代方案, 来自于由 R^{25} 至 R^{32} 所构成的组的两个直接相邻的基团可以包括与它们结合的环境碳进行桥接以形成一个环状基团,

m 是 0 或 1, 以及

A 为氧、硫、 $C(R^{33}R^{34})$ 、 $N-R^{35}$ 、 $-C(R^{36}) = C(R^{37})-$ 、 $-C(R^{36})(R^{38})-C(R^{37})(R^{39})-$, 其中 R^{33} 至 R^{39} 是相同或不同的并且各自具有与基团 R^{25} 至 R^{32} 相同的含义。

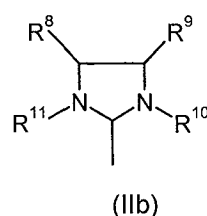
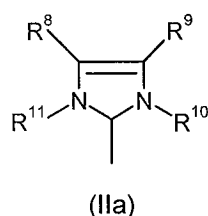
2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中通式 (A) 中的 X^1 和 X^2 是相同的或不同的并且各自是氢, 卤素, 拟卤素, 直链或支链的 C_1 - C_{30} -烷基, C_6 - C_{24} -芳基, C_1 - C_{20} -烷氧基, C_6 - C_{24} -芳氧基, C_3 - C_{20} -烷基二酮酸酯, C_6 - C_{24} -芳基二酮酸酯, C_1 - C_{20} -羧酸酯, C_1 - C_{20} -烷基磺酸酯, C_6 - C_{24} -芳基磺酸酯, C_1 - C_{20} -烷基硫醇, C_6 - C_{24} -芳基硫醇, C_1 - C_{20} -烷基磺酰基或 C_1 - C_{20} -烷基亚磺酰基。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 通式 (A) 中的 X^1 和 X^2 是相同或不同的, 且各自为卤素, 苯甲酸酯、 C_1 - C_5 -羧酸酯、 C_1 - C_5 -烷基、苯氧基、 C_1 - C_5 -烷氧基、 C_1 - C_5 -烷基硫醇、 C_6 - C_{24} -芳基硫醇、 C_6 - C_{24} -芳基或 C_1 - C_5 -烷基磺酸酯。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 通式 (A) 中的 X^1 和 X^2 是相同的, 且各自为卤素, CF_3COO , CH_3COO , CFH_2COO , $(CH_3)_3CO$, $(CF_3)_2(CH_3)CO$, $(CF_3)(CH_3)_2CO$, PhO (苯氧基), MeO (甲氧基), EtO (乙氧基), $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$, 甲磺酸酯或 CF_3SO_3 。

5. 根据权利要求 1 至 3 中一项所述的方法, 其中, 通式 (A) 中的这两个配体 L 各自彼此独立地为一个膦、磷酸酯、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、胂、铋化氢、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚或咪唑烷 (“Im”) 的配体。

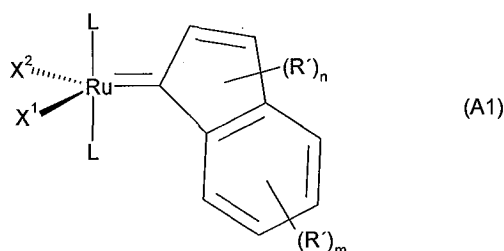
6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中该咪唑烷基团 (Im) 具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构,



其中

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 是相同或不同的,并且各自为氢、直链或支链 C_1 - C_{30} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -链烯基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_1 - C_{20} -羧酸酯、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_2 - C_{20} -链烯氧基、 C_2 - C_{20} -炔氧基、 C_6 - C_{20} -芳氧基、 C_2 - C_{20} -烷氧羰基、 C_1 - C_{20} -烷硫基、 C_6 - C_{20} -芳硫基、 C_1 - C_{20} -烷基磺酰基、 C_1 - C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6 - C_{20} -芳基磺酸酯或 C_1 - C_{20} -芳基亚磺酰基,其中所有上述基团任选地被取代。

7. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法,其中,使用了具有通式 (A1) 的催化剂,



其中

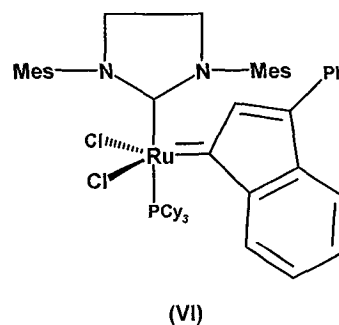
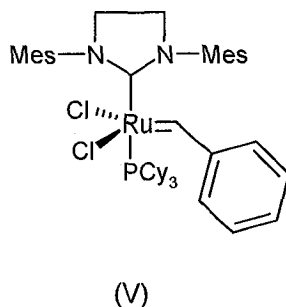
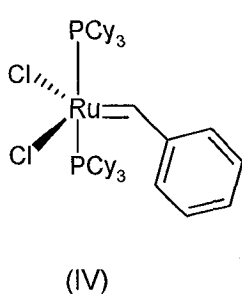
X^1 、 X^2 以及 L 具有与通式 (A) 中相同的通用的含义,

n 为 0、1 或 2,

m 为 0、1、2、3 或 4,以及

这些基团 R' 是相同或不同的并且各自是一个烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基、或烷基亚磺酰基的基团,这些基团均任选被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基的基团取代。

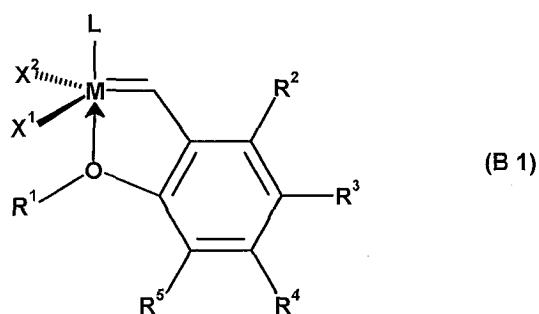
8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,该催化剂具有结构 (IV)、(V) 或 (VI),其中 Cy 在每种情况下为环己基, Mes 为 2,4,6-三甲基苯基并且 Ph 为苯基



9. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,通式 (B) 中的 L 为一个 $P(R^7)_3$ 基团,其中这些基团 R^7 各自彼此独立地为 C_1 - C_6 -烷基、 C_3 - C_8 -环烷基或芳基、或者每个 L 是一个取代的或未取代的咪唑烷基团 (“Im”)。

10. 根据权利要求 1 或 9 所述的方法,其中,通式 (B) 中的 X^1 和 X^2 具有在权利要求 2-5 的任一项中的 X^1 和 X^2 的含义。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,使用了具有通式 (B1) 的催化剂,



其中

M、L、X¹、X²、R¹、R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 具有在权利要求 1 中对于通式 (B) 所给出的含义。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 使用了具有通式 (B1) 的催化剂, 其中 M 是钨,

X¹ 和 X² 二者均为卤素,

R¹ 是一个直链或支链的 C₁-C₁₂ 烷基基团,

R²、R³、R⁴、R⁵ 具有在权利要求 1 中对于通式 (B) 所给出的含义, 并且

L 具有在权利要求 1 中对于通式 (B) 所给出的含义。

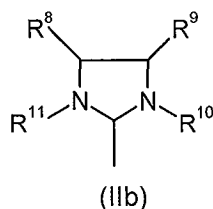
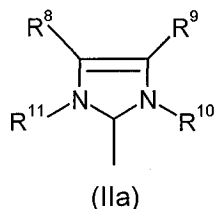
13. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 使用了具有通式 (B1) 的催化剂, 其中 M 是钨,

X¹ 和 X² 二者均为氯,

R¹ 是一个异丙基基团,

R²、R³、R⁴、R⁵ 都是氢, 以及

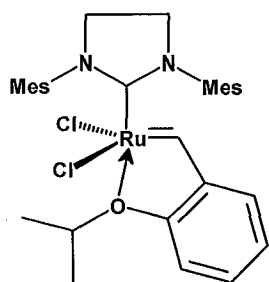
L 是取代的或未取代的具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的一个咪唑烷基团,



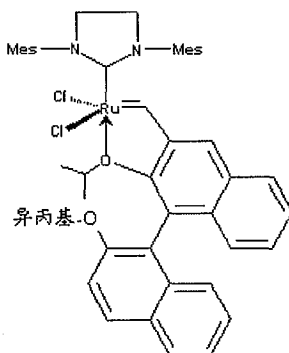
其中

R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹ 是相同或不同的并且各自为氢、直链或支链 C₁-C₃₀- 烷基、C₃-C₂₀- 环烷基、C₂-C₂₀- 链烯基、C₂-C₂₀- 炔基、C₆-C₂₄- 芳基、C₁-C₂₀- 羧酸酯、C₁-C₂₀- 烷氧基、C₂-C₂₀- 链烯氧基、C₂-C₂₀- 炔氧基、C₆-C₂₄- 芳氧基、C₂-C₂₀- 烷氧羰基、C₁-C₂₀- 烷硫基、C₆-C₂₄- 芳硫基、C₁-C₂₀- 烷基磺酰基、C₁-C₂₀- 烷基磺酸酯、C₆-C₂₄- 芳基磺酸酯或 C₁-C₂₀- 烷基亚磺酰基。

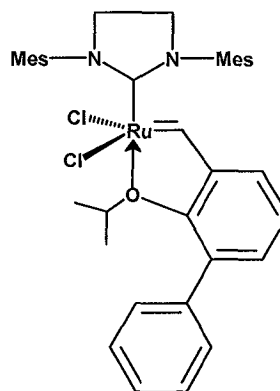
14. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中, 使用了具有结构 (VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII)、(XIV) 和 (XV) 之一的一种催化剂作为通用结构式 (B1) 的催化剂, 其中, Mes 在每一种情况下为 2,4,6- 三甲基苯基



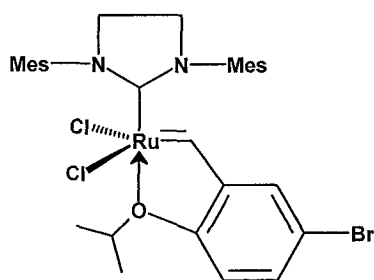
(VII)



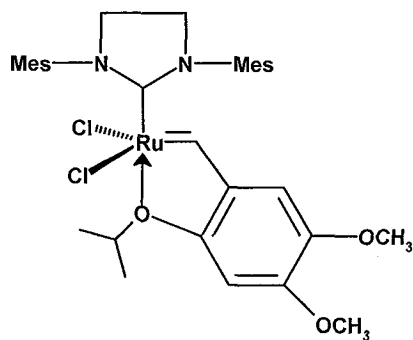
(VIII)



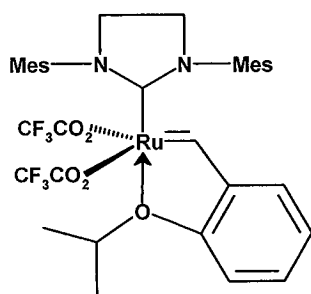
(IX)



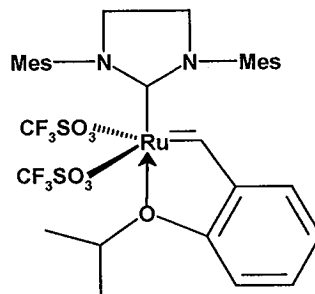
(X)



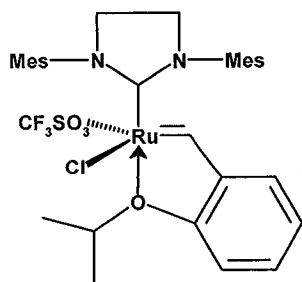
(XI)



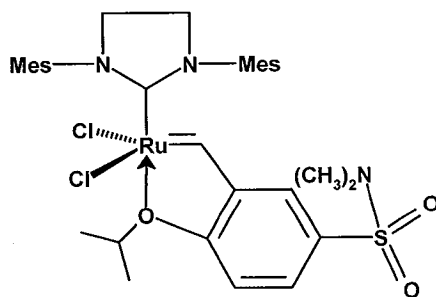
(XII)



(XIII)

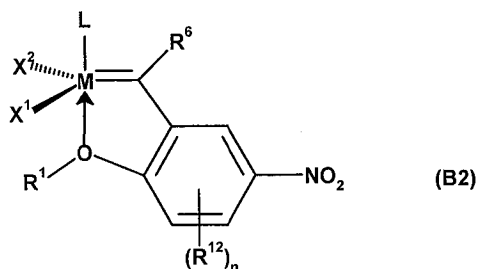


(XIV)



(XV)

15. 根据权利要求1所述的方法,其中,使用了具有通式(B2)的一种催化剂,



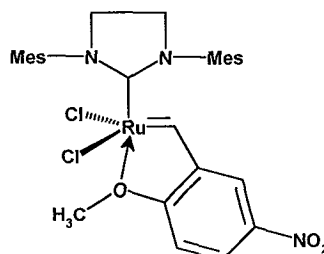
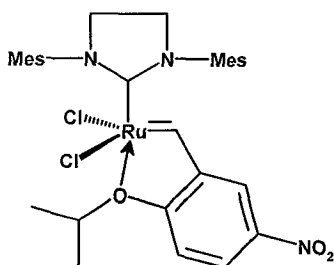
其中

M、L、X¹、X²、R¹ 和 R⁶ 具有在权利要求 1 中对于通式 (B) 所给出的含义，

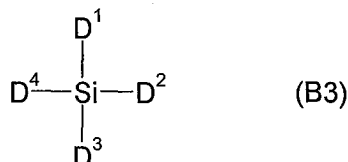
这些基团 R¹² 是相同的或不同的并且具有在权利要求 1 中对于通式 (B) 中的基团 R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 给出的含义，除了氢之外，并且

n 为 0、1、2 或 3。

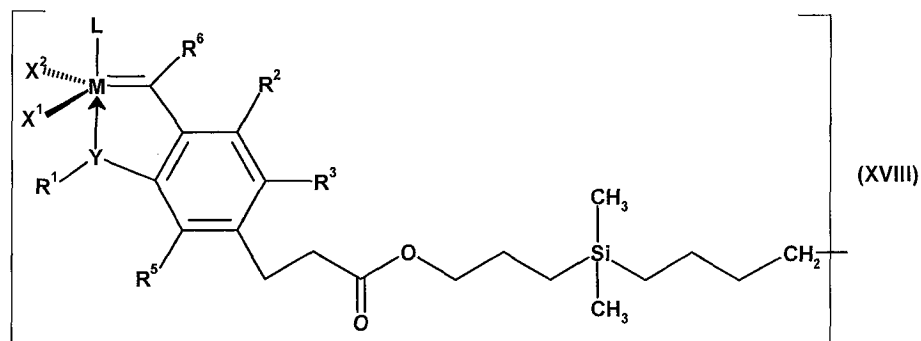
16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中，使用了具有以下结构 (XVI) 和 (XVII) 之一的一种催化剂，其中 Mes 在每一种情况下为 2,4,6-三甲基苯基



17. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，使用了具有通式 (B3) 的一种催化剂，



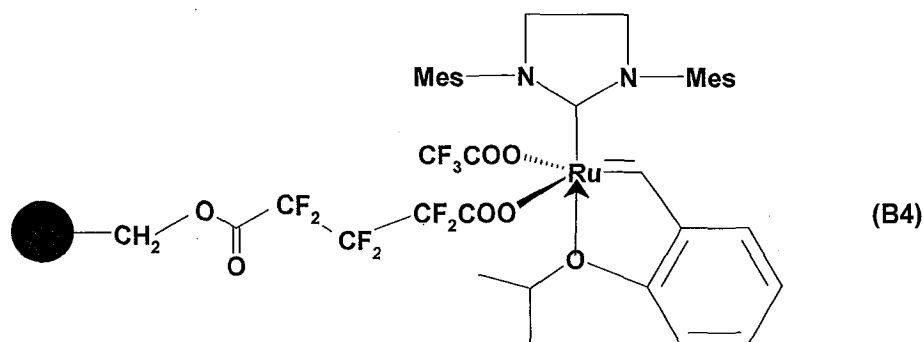
其中，D¹、D²、D³ 和 D⁴ 在每种情况下具有以下示出的通式 (XVIII) 的结构，该结构通过亚甲基基团与化学式 (B3) 中的硅连接，



其中

M、L、X¹、X²、R¹、R²、R³、R⁵ 和 R⁶ 具有在权利要求 1 中对于通式 (B) 所给出的含义。

18. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，使用了具有通式 (B4) 的一种催化剂，



其中符号●表示一个载体。

19. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中该络合催化剂以及该具有通式(Z)的化合物所使用的摩尔比是[络合催化剂:具有通式(Z)的化合物]为1:(0.1-1000)。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中该络合催化剂以及该具有通式(Z)的化合物所使用的摩尔比是[络合催化剂:具有通式(Z)的化合物]为1:(0.5-100)。

21. 根据权利要求19所述的方法,其中该络合催化剂以及该具有通式(Z)的化合物所使用的摩尔比是[络合催化剂:具有通式(Z)的化合物]为1:(1-50)。

22. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中使用了一种共聚物或三聚物作为丁腈橡胶,该共聚物或三聚物包括至少一种共轭二烯、至少一种 α , β -不饱和腈以及任选的一种或多种额外的可共聚的单体或多个重复单元。

23. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,该具有通式(Z)的化合物被加入到一种溶剂或分散介质中或可替代地没有溶剂或分散介质而加入到该络合催化剂中或该络合催化剂的一种溶液中。

24. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,基于所使用的丁腈橡胶,存在于该催化剂体系中的络合催化剂的量对应于从1ppm至1000ppm的贵金属。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中,基于所使用的丁腈橡胶,存在于该催化剂体系中的络合催化剂的量对应于从2ppm至500ppm的贵金属。

26. 根据权利要求24所述的方法,其中,基于所使用的丁腈橡胶,存在于该催化剂体系中的络合催化剂的量对应于从5ppm至250ppm的贵金属。

27. 根据权利要求1所述的方法,其中,通式(A)中的 X^1 和 X^2 是阴离子配体,L代表不带电荷的电子供体,这些基团R是相同或不同的,并且各自为氢, C_1 - C_{30} -烷基, C_3 - C_{20} -环烷基, C_2 - C_{20} -链烯基, C_2 - C_{20} -炔基, C_6 - C_{24} -芳基, C_1 - C_{20} -羧酸酯, C_1 - C_{20} -烷氧基, C_2 - C_{20} -链烯氧基, C_2 - C_{20} -炔氧基, C_6 - C_{24} -芳氧基, C_2 - C_{20} -烷氧羰基, C_1 - C_{30} -烷氨基, C_1 - C_{30} -烷硫基, C_6 - C_{24} -芳硫基, C_1 - C_{20} -烷基磺酰基,或 C_1 - C_{20} -烷基亚磺酰基,其中这些基团均可以任选地被一种或多种烷基,氟或氯,烷氧基,芳基或杂芳基的基团取代。

28. 根据权利要求1所述的方法,其中,通式(B)中的 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 是相同或不同的并且各自是氢。

29. 根据权利要求1所述的方法,其中,通式(D)中的所述膦类为磺化的膦类,氟化的膦类,具有高达3个氨基烷基、胺基烷基、烷氧基烷基、烷氧基羰基烷基、烃基烷基、羟烷基、或酮烷基的基团的官能化的膦类。

30. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述膦为磺化膦。

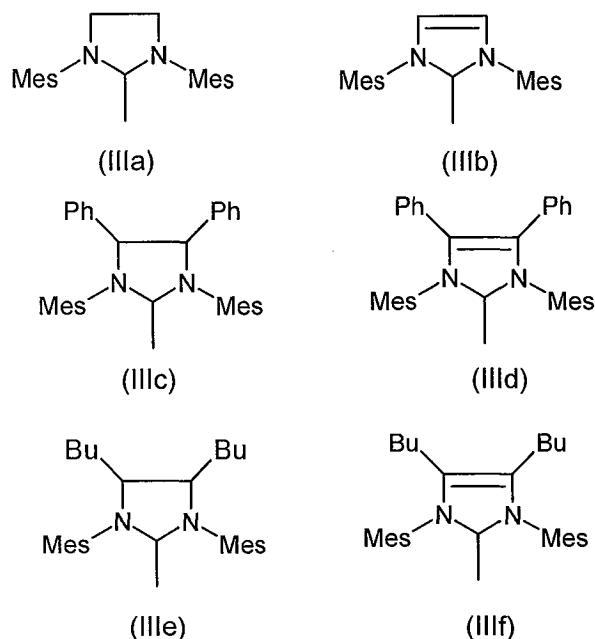
31. 根据权利要求1所述的方法,其中,通式(G)、(H)或(K)中的 X^1 和 X^2 是阴离子配

体, L 是一个不带电的电子供体。

32. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述具有以下通用结构要素 (N1) 的一种催化剂 (N) 中的来自于由 R^{25} 至 R^{32} 所构成的组的两个直接相邻的基团包括与它们结合的环境进行桥接以形成一个芳香族体系。

33. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中, 通式 (B) 中的每个 L 是一个取代的或未取代的咪唑烷基团 (“Im”), 该基团具有权利要求 6 中所提出的通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构。

34. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中, 通式 (B) 中的每个 L 是一个取代的或未取代的咪唑烷基团 (“Im”), 该基团具有以下结构 (IIIa) 至 (IIIf) 之一, 其中 Ph 在每一种情况下是苯基, Bu 是丁基并且 Mes 是一个 2,4,6-三甲基苯基的基团或可替代地在每种情况下是一个 2,6-二异丙苯基的基团



35. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 所述卤素是氟、氯、溴或碘。

36. 根据权利要求 35 所述的方法, 其中, 所述卤素是氯。

37. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中, 所述卤素是氯。

38. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中, 通式 (A) 中的 X^1 和 X^2 是相同或不同的, 且各自为卤素, 苯甲酸酯、 C_1-C_5 -羧酸酯、 C_1-C_5 -烷基、苯氧基、 C_1-C_5 -烷氧基、 C_1-C_5 -烷基硫醇、 C_6-C_{24} -芳基硫醇、 C_6-C_{24} -芳基或 C_1-C_5 -烷基磺酸酯。

39. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中, 通式 (A) 中的这两个配体 L 各自彼此独立地为一个膦、磷酸酯、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、膦、铈化氢、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚或咪唑烷 (“Im”) 的配体。

40. 具有通式 (Z) 的一种化合物作为用于丁腈橡胶的复分解的催化剂体系的组分的使用,



其中 $BF_m X_n$ 和 D 的含义在权利要求 1 中所给出, 并且 $v = 1, 2$ 或 3。

41. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的方法, 其中该反应是在一种共烯烃的存在下进行的。

催化剂体系及其用于复分解反应的用途

技术领域

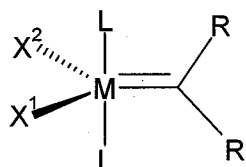
[0001] 本发明涉及催化剂体系、它们用于催化复分解反应的用途以及特别是使用这些催化剂体系通过复分解反应降低丁腈橡胶的分子量的一种方法。

背景技术

[0002] 复分解反应,例如,以闭环复分解(RCM)、交叉复分解(CM)、开环复分解(ROM)、开环复分解聚合(ROMP)、环状二烯复分解聚合(ADMET)、自身复分解、烯类与炔类的反应(烯炔反应)、炔烃类聚合反应以及羰基类的烯烃化作用的形式广泛用于化学合成中(WO-A-97/06185以及Platinum Metals Rev.、2005、49(3)、123-137)。复分解反应,例如被用于烯炔的合成、用于降冰片烯衍生物的开环聚合、用于不饱和聚合物的解聚以及用于遥爪聚合物的合成。

[0003] 除其他之外,从WO-A-96/04289和WO-A-97/06185中复分解催化剂是已知的。它们具有以下基本结构:

[0004]



[0005] 其中M是锆或钨,这些基团R是具有宽范围结构的相同或不同的有机基团,X¹和X²是阴离子配体并且L在每种情况下是不带电荷的电子供体。常规术语“阴离子配体”总是在涉及此类复分解催化剂的文献中使用以用来描述一些配体,当将这些配体与金属中心分离开来看时,当它们具有一个封闭的电子壳时是呈负电的。最近,复分解反应对于丁腈橡胶的降解也变得越来越重要。

[0006] 术语丁腈橡胶(也简称作“NBR”)是指至少一种 α , β -不饱和腈、至少一种共轭二烯以及适当时一种或多种其他可共聚单体的共聚物或三聚物的橡胶。

[0007] 氢化丁腈橡胶,为简略起见还称作“HNBR”,是通过丁腈橡胶的氢化作用而制得的。因此,HNBR中的共聚二烯单元的C=C双键被全部或部分地氢化。共聚二烯单元的氢化程度通常在50%至100%的范围内。氢化丁腈橡胶是一种具有非常好的耐热性、优异的耐臭氧和耐化学药品性以及优异的耐油性的特种橡胶。

[0008] 与HNBR的上述物理和化学性能相结合的是非常好的机械特性、特别是较高的耐磨损性。为此,HNBR已发现广泛用于各种用途。HNBR被用于,例如,汽车行业中的密封件、软管、皮带以及减振元件,还用于原油生产领域中的定子、井密封件和阀密封件,以及用于航空工业、电子工业、机械制造和造船业中的众多部件。

[0009] 大多数可商购的HNBR等级通常具有在从55至120范围内的门尼粘度(在100℃下,ML 1+4),这相当于在从约200 000至700000范围内的数均分子量M_n(测定方法:对照

聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法 (GPC))。这里所测得的指出了关于分子量分布宽度的信息的多分散性指数 PDI ($PDI = M_w/M_n$, 其中 M_w 是重均分子量而 M_n 是数均分子量) 时常具有 3 或以上的值。残余双键含量通常在从 0 至 18% 的范围内 (通过 NMR 或 IR 光谱测定法确定)。然而, 当残余双键的含量不多于大约 0.9% 时, 在本技术领域使用术语“全氢化等级”。

[0010] 具有上述相对高的门尼粘度的 HNBR 等级的加工性能受到了限制。对于许多应用而言, 人们希望具有更低分子量以及由此更低的门尼粘度的 HNBR 等级, 因为这显著改善了加工性能。

[0011] 过去已经进行了多次尝试, 以通过降解来缩短 HNBR 的链长。例如, 有可能通过热机械处理 (塑炼) 来降低分子量, 比如在一个炼胶机或一个螺旋装置 (EP A-0 419 952) 内。然而, 由于部分氧化的结果, 官能团如羟基、酮基、羧酸以及酯基团被构建到分子之中, 以及此外, 实质性地改变了聚合物的微结构。

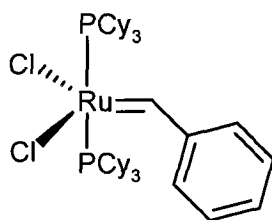
[0012] 对应着门尼粘度 (100°C 时 ML 1+4) 在低于 55 的范围内或者数均分子量大约为 $M_n < 200000 \text{ g/mol}$ 的具有低摩尔质量的 HNBR 的制备长期以来通过已确立的生产方法是不可能的, 因为, 首先在 NBR 的氢化中发生门尼粘度的阶梯式增加, 其次, 用于氢化的 NBR 原料的摩尔质量不能随意减少, 因为否则由于过度高的粘性, 在可用的工业工厂内的处理就不再可能。在已建立的工厂中可以容易地处理的 NBR 原料的最低门尼粘度为约 30 门尼单位 (ML 1+4, 在 100°C 下)。由这种 NBR 原料获得的氢化丁腈橡胶的门尼粘度是在 55 门尼单位 (ML 1+4, 在 100°C 下) 的数量级。门尼粘度根据 ASTM 标准 D 1646 进行测定。

[0013] 在更近的现有技术中, 这种问题是通过在氢化之前降解使丁腈橡胶的分子量降低至小于 30 门尼单位的门尼粘度 (在 100°C 下, ML 1+4) 或 $< 70\,000 \text{ g/mol}$ 的数均分子量 M_n 而解决的。分子量的降低是通过复分解来实现的, 其中通常加入低分子量的 1-烯烃。丁腈橡胶的复分解描述于例如 WO-A-02/100905、WO-A-02/100941 和 WO-A-03/002613 中。复分解反应有利的是在与氢化反应相同的溶剂中进行, 这样在完成降解反应以后并在它经受随后的氢化以前降解的丁腈橡胶不必从溶剂中分离出来。使用对极性基团, 特别是对腈基团具有耐受性的复分解催化剂来催化复分解降解反应。

[0014] WO-A-02/100905 和 WO-A-02/100941 描述了一种方法, 该方法包括通过烯烃复分解来降解丁腈橡胶起始聚合物, 并且随后氢化, 以生成具有低门尼粘度的 HNBR。这里, 在第一步骤中, 丁腈橡胶在共烯烃和基于钼、钨、钼或钨的特定络合催化剂的存在下进行反应, 并在第二步骤中进行氢化。以此方式, 有可能获得具有重量平均分子量 (M_w) 在从 30000 至 250000 范围内, 门尼粘度 (100°C 时 ML1+4) 在 3 至 50 范围内以及多分散性指数 PDI 小于 2.5 的氢化的丁腈橡胶。

[0015] 对于丁腈橡胶的复分解, 有可能使用例如, 以下示出的催化剂二 (三环己基膦) 苯亚甲基二氯化钨。

[0016]



[0017] 格鲁布斯 (I) 催化剂

[0018] 在复分解和氢化之后,丁腈橡胶比到目前为止可以按照先有技术生产的氢化的丁腈橡胶具有一个更低的分子量,以及一个更窄的分子量分布。

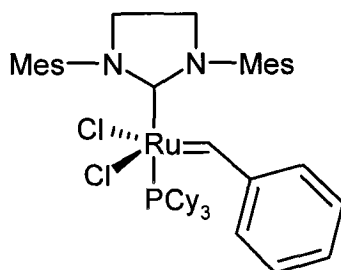
[0019] 然而,用于进行复分解的格鲁布斯 (I) 催化剂的量很大。在 WO-A-03/002613 中的实验中,它们是,例如,307ppm 和 61ppm 的 Ru (基于使用的丁腈橡胶)。所需要的反应时间也较长并且降解以后的分子量仍然总是相对较高 (参见 WO-A-03/002613 的实例 3,其中 $M_w = 180\ 000\text{g/mol}$ 以及 $M_n = 71\ 000\text{g/mol}$)。

[0020] US 2004/0127647 A1 描述了基于具有双峰或多峰分子量分布的低分子量 HNBR 橡胶的共混物以及还有这些橡胶的多种固化橡胶。根据这些实例,复分解使用 0.5phr 的格鲁布斯 I 催化剂来进行。这相当于基于所使用的丁腈橡胶 614ppm 的钌的一个量。

[0021] 此外,本领域称作“格鲁布斯 (II) 催化剂”的一组催化剂是从 WO-A-00/71554 中已知的。

[0022] 如果将这种“格鲁布斯 (II) 催化剂”,例如以下示出的催化剂 1,3-二(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基)(三环己基膦)(苯基亚甲基)二氯化钌用于 NBR 的复分解 (US-A-2004/0132891),不使用共烯烃这也可以成功地进行。

[0023]



[0024] 格鲁布斯 (II) 催化剂

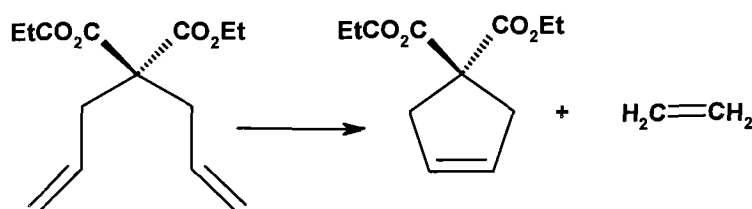
[0025] 在随后的氢化 (它优选在相同的溶剂中进行) 之后,氢化的丁腈橡胶比使用格鲁布斯 (I) 型的催化剂时具有更低的分子量和更窄的分子量分布 (PDI)。因此,在分子量和分子量分布方面,使用格鲁布斯 (II) 型催化剂的复分解降解比使用格鲁布斯 (I) 型催化剂时更有效地进行。然而,该有效的复分解降解所必需的钌的量仍相对较高。此外,使用格鲁布斯 (II) 催化剂进行复分解仍然需要较长的反应时间。

[0026] 在所有上述用于丁腈橡胶的复分解降解的方法中,为了通过复分解来生产所希望的低分子量丁腈橡胶,必须使用相对大量的催化剂并且需要较长的反应时间。

[0027] 在其他类型的复分解反应中,所使用的催化剂的活性也具有至关重要的重要性。

[0028] 在 J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 3887-3897 中,指出了在以下所示的二烯丙基丙二酸二乙酯的闭环复分解中

[0029]



[0030] 通过加入 CuCl 和 CuCl_2 可增加格鲁布斯 (I) 型催化剂的活性。这种活性增加通过离解平衡的移动来解释,这种离解平衡的移动是由于已经被释放的膦配体与铜离子进行反应以形成铜-膦络合物而发生的。

[0031] 然而,不能随意将上述闭环复分解中的由铜盐导致的这种活性增加应用于其他类型的复分解反应。我们自己的研究已经表明,尽管铜盐的加入导致了丁腈橡胶复分解降解的初始加速,但出乎意料地,然后观察到复分解效率的显著变差:最终获得的降解的丁腈橡胶的分子量大大高于在相同催化剂的存在下但缺少铜盐而进行复分解反应时。

[0032] EP-A-1 825 913 描述了用于复分解的新的催化剂体系,其中不仅使用了实际的催化剂而且还使用了一种或多种盐。一种或多种盐与复分解催化剂的这种组合导致了催化剂活性的增加(协同作用)。这些盐的阴离子以及阳离子具有多种含义,这些含义选自不同的清单。在 EP-A-1 825 913 的多个实例中,发现溴化锂的使用对于橡胶(例如丁腈橡胶)的复分解降解以及还有对于二烯丙基丙二酸二乙酯的闭环复分解都是特别有利的。所提及的催化剂特别是通过一个含氧、含氮、或含硫的取代基配位至一种钌或钌卡宾的金属中心的 那些催化剂。所使用的催化剂为格鲁布斯 (II) 催化剂、Hoveyda 催化剂、Buchmeiser-Nuyken 催化剂以及 Grela 催化剂。

[0033] 至今还未公布的一个德国专利申请描述了用于复分解的特定的催化剂体系,它不仅包括一种实际的复分解催化剂并且还有碱土金属的氯化物(优选氯化镁或氯化钙)作为盐。

[0034] EP-A-1 894 946 描述了由于特定的膦的加入所致的复分解催化剂的活性的增加。

[0035] 盐类的复分解引起的催化剂活性的增加同样在 *Inorganica Chimica Acta* 359(2006)2910-2917 中进行了考察。研究了氯化锡、溴化锡、碘化锡、氯化铁 (II)、溴化铁 (II)、氯化铁 (III)、氯化铈 (III)* $7\text{H}_2\text{O}$ 、氯化镱 (III)、三氯化铈、二氯化镱和三氯化铝对 1-辛烯自身复分解以形成 7-十四烯和乙烯的影响。当使用格鲁布斯 (I) 催化剂(表 1; 催化剂 1) 时,当添加氯化锡或溴化锡时,观察到 7-十四烯的转化率显著提高。当不添加盐时,获得了 25.8% 的转化率,当添加 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 时,转化率升至 68.5%,而当添加溴化锡时转化率升至 71.9%。添加碘化锡导致转化率从 25.8% 显著降低至 4.1%。另一方面,在与格鲁布斯 (II) 催化剂(表 1; 催化剂 2) 组合时,所有三种锡盐导致产率从 76.3% (没有添加的参照实验) 至 78.1% (SnCl_2)、至 79.5% (SnBr_2) 以及 77.6% (SnI_2) 的仅仅微小的提高。当使用“Phobcats” $[\text{Ru}(\text{phobCy})_2\text{Cl}_2 (= \text{ChPh})]$ (表 1; 催化剂 3) 时,通过添加 SnCl_2 ,将转化率从 87.9% 降至 80.8%,通过添加 SnBr_2 使其降至 81.6%,以及通过添加 SnI_2 使其降至 73.9%。当铁 (II) 盐与格鲁布斯 (I) 催化剂(表 3; 催化剂 1) 组合使用时,使用溴化铁 (II) 时转化率的增加比使用氯化铁 (II) 时的要高。可以看到,不管使用的催化剂的类型如何,使用溴化物时的转化率总是高于使用相应的氯化物时的转化率。

[0036] 然而,因为这些溴化物的腐蚀性,在 *Inorganica Chimica Acta* 359(2006)2910-2917 中描述的溴化锡或溴化铁 (II) 的使用并不是用于制备丁腈橡胶的最

佳解决方案。

[0037] 在氢化丁腈橡胶的制备中,在氢化后通常通过蒸气蒸馏来去除溶剂。如果使用锡盐作为催化剂体系的一部分,则一定量的这些锡盐进入废水中,因此其必须经受昂贵的纯化。由于这一原因,从经济观点来看在丁腈橡胶的制备中,使用锡盐来提高催化剂的活性是不可取的。

[0038] 铁盐的使用受到以下事实的限制,即铁盐降低了某些通常用于回收在氢化中使用的贵金属化合物的离子交换树脂的容量。这同样不利地影响了整个方法的经济性。

[0039] ChemBioChem 2003,4,1229-1231 描述了在存在钌-卡宾络合物 $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CH}$ 苯基并添加氯化锂时,通过降冰片烯低聚物的开环复分解聚合 (ROMP) 来合成聚合物。进行氯化锂的添加是为了所声称的目的,即防止聚集并增加生长的聚合物链的溶解性。关于盐添加对催化剂的活性增加的作用未见报道。

[0040] 进行低聚物取代的降冰片烯的开环聚合反应的方法由 J. Org. Chem. 2003、68、2020-2023 也是已知的,其中使用了氯化锂。这里也强调了氯化锂作为用于低聚物在非极性有机溶剂中的溶解性增大的添加剂的影响。由于这个原因,通过添加氯化锂可实现聚合度“DP”的增大。

[0041] 在 J. Am. Chem. Soc. 1997,119,3887-3897 中,指出了当向含 NHC 配体的复分解催化剂(例如格鲁布斯 (II) 催化剂)中添加 LiBr 或 NaI 时,氯化物配体由溴化物或碘化物取代。此外,示出了催化剂的活性取决于氯化物配体的类型并且以如下的顺序增加: $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ 。

[0042] 在 J. Am. Chem. Soc. 1997,119,9130-9136 中,指出了在 1, ω -二烯烃的闭环复分解反应中格鲁布斯 (I) 催化剂的活性可以通过添加四异丙氧基钛酸酯而增大并且由此可实现产量的改进。在 4-戊烯酸酯的 9-癸烯酸酯的环化中,当添加四异丙氧基钛酸酯时,相比于添加 LiBr 的情况,可获得更高产量的大环内酯。但是没有表明能够将该效应带到其他类型的复分解反应上或者其他复分解催化剂的程度。

[0043] 在 Org. Biomol. Chem. 2005,3,4139-4142 中,考察了当使用 $[1,3\text{-双}(2,6\text{-二甲苯基})4,5\text{-二氢咪唑-2-亚基}](\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ 时,丙烯腈与其本身以及与其他功能化的烯烃进行的交叉复分解 (CM)。通过四异丙氧基钛酸酯的添加提高了对应的产物的产率。这一出版物给人的印象是四异丙氧基钛酸酯的活性增加作用仅仅发生在使用具有吡啶配体的特定催化剂时。没有表明当使用无吡啶催化剂时或在其他类型的复分解反应中四异丙氧基钛酸酯的影响。

[0044] 从 Synlett 2005, No.4,670-672 中可知,当使用 Hoveyda 催化剂作为催化剂时,在氨基甲酸烯丙酯与丙烯酸甲酯的交叉复分解反应中加入四异丙氧基钛酸酯对产物的产率具有不利的影响。因此,通过添加四异丙氧基钛酸酯将产物产率从 28% 降至 0%。加入二甲基氯化铝也使产率从 28% 降至 20%。

[0045] 在 Synlett 2005, No. 4,670-672 中,还指出当使用特定的硼酸衍生物时提高了低分子量烯烃在交叉复分解中的产率。使用了氯代邻苯二氧硼烷 (ArO_2BCl)、二氯苯硼烷 (PhBCl_2) 以及氯代二环己基硼烷 (Cy_2BCl)。取决于硼酸衍生物,产率有非常不同程度的增进。为了获得产率上的合适的提高,需要基于 1 当量的烯烃加入 10-20mol% 的硼酸衍生物。

[0046] 在 Synthesis 2000, No. 12,1766-1773 中,指出当使用格鲁布斯 I 催化剂时,二烯

丙基丙二酸二乙酯的闭环复分解反应中产率没有受到添加三氯化硼和三氯化铝（表 2）的不利影响。在通过 N- 甲苯磺酰基 -1-(1- 苯基乙烯基)-2,4- 二氢 -2H- 吡咯（作为烯炔复分解中的中间产物）进行的 N- 烯丙基 -N-3- 苯丙 -2- 炔 - 对甲苯次磺酰胺的串联烯炔复分解 /Diels-Alder 反应以形成 4- 酰基 -7- 苯基六氢异吲哚中，产率也没有因 BCl_3 是否与格鲁布斯 (I) 催化剂同时在一锅反应开始时加入或它按一个顺序的程序仅在 Diels-Alder 反应的第二步骤中加入而受影响。这些实验表明格鲁布斯 (I) 催化剂的活性没有通过加入三氯化硼或三氯化铝而降低。

[0047] 由于复分解反应在低分子量化学的领域中以及对于聚合物（如丁腈橡胶）均享有不断增加的受欢迎度，尽管已有的现有技术，对于用于复分解反应并且特别是用于通过复分解降低丁腈橡胶的分子量的改进的催化剂体系仍存在一种持续的需要。鉴于在可得的现有技术的基础上一个复分解反应的结果不能很容易地应用到另一个的事实，这就更加适用。

发明内容

[0048] 鉴于这一背景，本发明的一个目的在于提供新颖的催化剂体系，这些体系可以普遍应用在不同类型的复分解反应中，导致对用作基础的多种复分解催化剂的活性的增加以及由此允许催化剂的量、并且因此特别是其中存在的贵金属的量减少。具体的对于丁腈橡胶的复分解降解，应该找到增加所使用的催化剂活性而不使得丁腈橡胶凝胶化的可能的方法。

[0049] 已经出人意料地发现，当复分解催化剂与含氟的硼化合物结合使用时，其活性可显著提高。特别是已经发现，当使复分解催化剂与含氟硼化合物相结合用作一个体系时，可以通过复分解反应来显著改善丁腈橡胶分子量的降低。这种结合增加了复分解反应的速率并且，特别是在 NBR 复分解反应中，可以获得显著更窄的分子量分布以及更低的分子量而没有发生凝胶化作用。同时，复分解催化剂的量可以通过加入含氟硼化合物来降低。

[0050] 因此本发明提供了用于丁腈橡胶的复分解降解一种方法，其中将该丁腈橡胶在一个催化剂体系的存在下经受一个复分解反应，其中该催化剂体系包括一种复分解催化剂以及还有至少一种具有通式 (Z) 的化合物，该复分解催化剂是基于周期表第 6 或第 8 过渡族的金属的一种络合催化剂并具有至少一种以类卡宾方式与金属结合的配体

[0051] $\text{BF}_m\text{X}_n*\text{D}_v$ (Z)

[0052] 其中

[0053] m 为 1、2 或 3，

[0054] n 为 0、1 或 2 并且同时

[0055] $m+n = 3$ 并且

[0056] v 为 1、2、3、4 或 5，

[0057] X 是氯、溴、碘、一个 -OR 或 -NR₂ 基团，其中这些基团 R 各自彼此独立地是一个直链的、支链的、脂肪的、环的、杂环的或芳香族的基团，该基团具有 1-33 个碳原子并且可以任选地具有 1 至 15 个另外的杂原子，并且

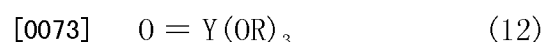
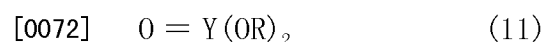
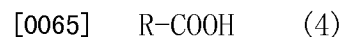
[0058] D 是具有至少一个自由电子对的一种化合物，其中 D 包括至少一个杂原子，该杂原子优先选自下组，其构成为氧、硫、氮、磷、砷以及锑。

[0059] 在本发明的一个优选实施方案中,在催化剂体系中使用了具有通式 (Z) 的化合物,其中 X 是氯、溴或一个 -OR 或 -NR₂ 的基团,其中这些基团 R 各自彼此独立地是直链或支链的 C₁-C₃₀-烷基,优选 C₁-C₂₀-烷基,特别优选 C₁-C₁₂-烷基;C₃-C₂₀-环烷基,优选 C₃-C₁₀-环烷基,特别优选 C₅-C₈-环烷基;C₂-C₂₀-链烯基,优选 C₂-C₁₈-链烯基;C₂-C₂₀-炔基,优选 C₂-C₁₈-炔基;C₆-C₂₄-芳基,优选 C₆-C₁₄-芳基;或 C₄-C₂₃-杂芳基,其中这些杂芳基基团具有至少 1 个杂原子,优选氮或氧;或是具有通式 $(-\text{CHZ}^1-\text{CHZ}^1-\text{A}^2-)_p-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 的一个基团,其中, p 为从 1 至 10 的整数,这些基团 Z¹ 可相同或不同,并且各自为氢或甲基,其中位于相邻碳原子上的基团 Z¹ 优选是不同的,并且 A² 是氧、硫或 -NH。

[0060] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,在催化剂体系中使用了具有通式 (Z) 的化合物,其中在基团 OR 和 NR₂ 中的这些基团 R 各自是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、己基、癸基、十二烷基、油烯基、苯基或空间受阻的苯基。

[0061] 在通式 (Z) 中, BF_mX_n 部分 (moiety) 优选地是 BF₃、BF₂Cl、BFCl₂、BF₂Br、BFBr₂、BF₂(OC₂H₅)、BF(OC₂H₅)₂、BF₂(CH₃) 以及 BF(CH₃)₂。BF_mX_n 特别优选是 BF₃。

[0062] 在具有通式 (Z) 的化合物中, D 可以具有以下通式 (2) 到 (16) 的含义



[0078] 其中 Y 是磷、砷或锑并且这些基团 R 是相同或不同的并且各自是氢或一个直链的、支链的、脂肪的、环的、杂环的或芳香族的基团,该基团具有 1-33 个碳原子并且可以进行桥接并且可任选地具有 1 至 15 个另外的杂原子,优选氮或氧,或可以任选地被取代。这些基团 R 优选是各自彼此独立地为氢、直链或支链的 C₁-C₃₀-烷基、特别优选直链或支链的 C₁-C₁₂-烷基, C₃-C₂₀-环烷基,特别优选 C₅-C₈-环烷基,直链或支链的 C₂-C₂₀-链烯基,特别优选直链或支链的 C₂-C₁₄-链烯基,直链或支链的 C₂-C₂₀-炔基,特别优选直链或支链的 C₂-C₁₄-炔基, C₆-C₂₄-芳基,特别优选 C₆-C₁₄-芳基,其中上述取代基均可以任选地被一个或多个烷基、卤素、优选氟或氯,烷氧基、芳基或杂芳基的基团取代。如果在化学式 (2)-(16) 之一中存在两个 R,它们还可以桥接至包括公共原子或它们所结合的原子以形成一个环状基

团,该环状基团可以是脂肪族或芳香族性质的,可以任选地被取代并且可以又包括一个或多个杂原子,优选氧或氮。

[0079] 具有通式 (2) 的化合物 D 的实例是:水、二甲基醚、二乙基醚、二正丙基醚、二异丙基醚、二正丁基醚、二异丁基醚、二叔丁基醚、甲基叔丁基醚、二甲氧基乙烷、二正丁氧基乙烷、二苯醚、甲基苯基醚、乙基苯基醚、四氢呋喃、四氢吡喃。优选是水、二乙基醚、四氢呋喃以及四氢吡喃。

[0080] 具有通式 (3) 的化合物 D 的实例是:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、苯酚、邻苯二酚、苯甲醚以及水杨酸。

[0081] 具有通式 (4) 的化合物 D 的实例是:甲酸、乙酸、丙酸、柠檬酸、三氯乙酸以及苯甲酸。

[0082] 具有通式 (5) 的化合物 D 的实例是:硫化氢、甲基硫醇、正正己基硫醇、叔丁基硫醇、叔任基硫醇、正十二烷基硫醇、以及叔十二烷基硫醇,二甲基硫醚、二乙基硫醚、二异丙基硫醚、四氢噻吩以及二苯基硫醚。

[0083] 具有通式 (6) 的化合物 D 的实例是:二甲基亚砷、二乙基亚砷、二异丙基亚砷、丁基甲基亚砷、以及四氢噻吩 1- 氧化物。

[0084] 具有通式 (7) 的化合物 D 的实例是:二甲基砷、二乙基砷、二异丙基砷、丁基甲基砷、以及环丁砷 (四氢噻吩 1,1- 二氧化物)。

[0085] 具有通式 (8a、8b 和 8c) 的化合物 D 的实例是:三甲胺、三乙胺、三乙醇胺、苯胺、甲基苯胺、二甲基苯胺、吡啶、嘧啶、吡咯、吡咯烷、四甲基乙二胺、四乙基乙二胺、氨、甲胺、乙胺、丙胺、二乙胺以及二甲胺。

[0086] 具有通式 (9a) 的化合物 D 的实例是:膦、三甲膦、三乙膦、三异丙膦、三环己基膦、三苯基膦以及三 (磺酰基苯基) 膦以及它们的盐。

[0087] 具有通式 (9b) 的化合物 D 的一个实例是四苯基二膦。

[0088] 特别优选的是使用水、二乙醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸作为化合物 D。

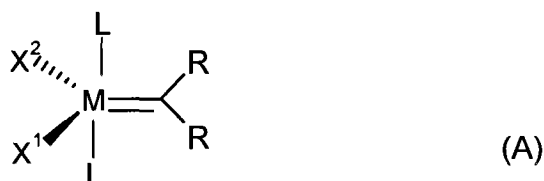
[0089] 为了本专利申请以及发明的目的,以上和以下提及的基团、参数或解释 (在一般意义上或在优选的范围内) 的定义可以按任何所希望的方式彼此组合,即,也在对应的范围和优选的范围之间。

[0090] 在本专利申请的目的中所使用的与不同类型的复分解反应催化剂或具有通式 (Z) 的化合物有关的术语“取代的”是指在所指出的基团上的一个氢原子或指明的原子在每种情况下被指明的基团之一所代替,前提是不超过所指明原子的化合价并且该取代导致一个稳定的化合物。

[0091] 将在本发明方法中使用的复分解催化剂是基于周期表中第 6 或第 8 过渡族的金属的络合催化剂。这些络合催化剂具有共同的结构特征,即它们具有至少一个以类卡宾方式与金属结合的配体。在一个优选的实施方案中,该络合催化剂具有两个卡宾配体,即,两个以类卡宾方式与络合物的中心金属结合的配体。作为周期表中第 6 或第 8 过渡族的金属,优选钼、钨、钨和钨。

[0092] 适合的催化剂体系是例如包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及还有一种具有通式 (A) 的催化剂的体系,

[0093]



[0094] 其中

[0095] M 是钼或钨,

[0096] X^1 和 X^2 是相同或不同的, 并且是两个配体, 优选阴离子配体, L 代表相同的或不同的配体, 优选不带电荷的电子供体,

[0097] 这些基团 R 是相同或不同的, 并且各自为氢, 烷基、优选 C_1-C_{30} -烷基, 环烷基、优选 C_3-C_{20} -环烷基, 链烯基、优选 C_2-C_{20} -链烯基, 炔基、优选 C_2-C_{20} -炔基, 芳基、优选 C_6-C_{24} -芳基, 羧酸酯、优选 C_1-C_{20} -羧酸酯, 烷氧基、优选 C_1-C_{20} -烷氧基, 链烯氧基、优选 C_2-C_{20} -链烯氧基, 炔氧基、优选 C_2-C_{20} -炔氧基, 芳氧基、优选 C_6-C_{24} -芳氧基, 烷氧羰基、优选 C_2-C_{20} -烷氧羰基, 烷氨基、优选 C_1-C_{30} -烷氨基, 烷硫基、优选 C_1-C_{30} -烷硫基, 芳硫基、优选 C_6-C_{24} -芳硫基, 烷基磺酰基、优选 C_1-C_{20} -烷基磺酰基, 或烷基亚磺酰基、优选 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基, 其中这些基团均可以任选地被一个或多个烷基、卤素, 烷氧基、芳基或杂芳基的基团取代, 或作为一种替代方案, 这两个基团 R 包括与它们所结合的公共碳原子桥接, 以形成一个环状基团, 该环状基团实质上可以是脂肪族或芳香族的, 可以任选地被取代并且可以包含一个或多个杂原子。

[0098] 在一个优选实施方案中, 这些催化剂体系包括具有通式 (A) 的一种催化剂连同具有通式 (Z) 的一种化合物, 其中 BF_mX_n 部分是 BF_3 、 BF_2Cl 、 $BFCl_2$ 、 BF_2Br 、 $BFBr_2$ 、 $BF_2(OC_2H_5)$ 、 $BF(OC_2H_5)_2$ 、 $BF_2(CH_3)$ 以及 $BF(CH_3)_2$, D 是选自下组, 其构成为: 水、二乙基醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸并且 $v = 1, 2, 3, 4$ 或 5 , 特别优选 $1, 2$ 或 3 。

[0099] 在特别优选的具有通式 (A) 的催化剂中, 一个基团 R 是氢, 并且另一个基团 R 为 C_1-C_{20} -烷基、 C_3-C_{10} -环烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_2-C_{20} -炔基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{20} -羧酸酯、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_2-C_{20} -链烯氧基、 C_2-C_{20} -炔氧基、 C_6-C_{24} -芳氧基、 C_2-C_{20} -烷氧羰基、 C_1-C_{30} -烷氨基、 C_1-C_{30} -烷硫基、 C_6-C_{24} -芳硫基、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基或 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基, 这些基团均可以被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代。

[0100] 在通式 (A) 的催化剂中, X^1 和 X^2 是相同或不同的并且是两个配体, 优选阴离子配体。

[0101] X^1 和 X^2 可以是, 例如, 氢、卤素、拟卤素、直链或支链 C_1-C_{30} -烷基、 C_6-C_{24} -芳基、 C_1-C_{20} -烷氧基、 C_6-C_{24} -芳氧基、 C_3-C_{20} -烷基二酮酸酯、 C_6-C_{24} -芳基二酮酸酯、 C_1-C_{20} -羧酸酯、 C_1-C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6-C_{24} -芳基磺酸酯、 C_1-C_{20} -烷基硫醇、 C_6-C_{24} -芳基硫醇、 C_1-C_{20} -烷基磺酰基或 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基的基团。

[0102] 上述基团 X^1 和 X^2 还可以被一个或多个其他基团取代, 例如被卤素 (优选氟)、 C_1-C_{10} -烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基或 C_6-C_{24} -芳基取代, 其中, 这些基团也可任选地被选自下组的一种或多种取代基取代, 该组的构成为卤素 (优选氟)、 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -烷氧基和苯基。在一个优选的实施方案中, X^1 和 X^2 是相同的或不同的并且各自是卤素, 特别是氟、氯、溴或碘,

苯甲酸酯, C_1-C_5 -羧酸酯, C_1-C_5 -烷基, 苯氧基, C_1-C_5 -烷氧基, C_1-C_5 -烷基硫醇, C_6-C_{24} -芳基硫醇, C_6-C_{24} -芳基或 C_1-C_5 -烷基磺酸酯。

[0103] 在一个特别优选的实施方式中, X^1 和 X^2 是相同的, 并且各自为卤素 (特别是氯)、 CF_3COO 、 CH_3COO 、 CFH_2COO 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、 PhO (苯氧基)、 MeO (甲氧基)、 EtO (乙氧基)、甲苯磺酸酯 ($p-CH_3-C_6H_4-SO_3$)、甲磺酸酯 (2,4,6-三甲基苯基) 或 CF_3SO_3 (三氟甲磺酸酯)。

[0104] 在通式 (A) 中, L 代表相同的或不同的配体, 并且优选不带电荷的电子供体。

[0105] 这两个配体 L 可以例如, 彼此独立, 各自是一种膦, 磺化的膦, 磷酸酯, 次亚膦酸酯, 亚膦酸酯, 胂, 铈化氢, 醚, 胺, 酰胺, 亚砷, 羧基, 亚硝酰基, 吡啶, 硫醚或咪唑烷 (“Im”) 的配体。

[0106] 优选两个配体 L 彼此独立地为一个 C_6-C_{24} -芳基膦、 C_1-C_{10} -烷基膦或 C_3-C_{20} -环烷基膦的配体, 一个磺化的 C_6-C_{24} -芳基膦或磺化的 C_1-C_{10} -烷基膦的配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基次亚膦酸酯或 C_1-C_{10} -烷基次亚膦酸酯的配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基亚膦酸酯或 C_1-C_{10} -烷基亚膦酸酯的配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基亚磷酸酯或 C_1-C_{10} -烷基亚磷酸酯的配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基胂或 C_1-C_{10} -烷基胂的配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基胺或 C_1-C_{10} -烷基胺的配体, 一个吡啶配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基亚砷或 C_1-C_{10} -烷基亚砷的配体, 一个 C_6-C_{24} -芳基醚或 C_1-C_{10} -烷基醚的配体或一个 C_6-C_{24} -芳基酰胺或 C_1-C_{10} -烷基酰胺的配体, 它们均可以被一个苯基取代, 而苯基进而又可以任选地被卤素、 C_1-C_5 -烷基或 C_1-C_5 -烷氧基的基团取代。

[0107] 术语“膦”包括例如 PPh_3 、 $P(p-甲基)_3$ 、 $P(o-甲基)_3$ 、 $P(苯基)_3$ 、 $P(CH_3)_3$ 、 $P(CF_3)_3$ 、 $P(p-FC_6H_4)_3$ 、 $P(p-CF_3C_6H_4)_3$ 、 $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(异丙基)_3$ 、 $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$ 、 $P(环戊基)_3$ 、 $P(环己基)_3$ 、 $P(新戊基)_3$ 以及 $P(新苯基)_3$ 。

[0108] 术语“次亚膦酸酯”包括例如二苯基次亚膦酸苯酯、二环己基次亚膦酸环己酯、二异丙基次亚膦酸异丙基酯以及二苯基次亚膦酸甲酯。

[0109] 术语“亚磷酸酯”包括例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸三环己酯、亚磷酸三叔丁酯、亚磷酸三异丙酯以及亚磷酸甲基二苯酯。

[0110] 术语“铈化氢”包括例如三苯基铈化氢、三环己基铈化氢以及三甲基铈。

[0111] 术语“磺酸酯”包括例如三氟甲磺酸酯、甲苯磺酸酯以及甲磺酸酯。

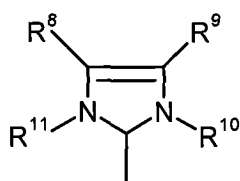
[0112] 术语“亚砷”包括例如 $(CH_3)_2S(=O)$ 以及 $(C_6H_5)_2SO$ 。

[0113] 术语“硫醚”包括例如 CH_3SCH_3 、 $C_6H_5SCH_3$ 、 $CH_3OCH_2CH_2SCH_3$ 以及四氢噻吩。

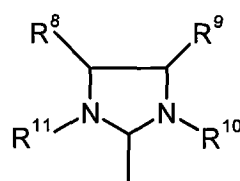
[0114] 为了本专利申请的目的, 术语“吡啶”作为对于所有含氮配体的一个集合性术语使用, 例如像在 WO-A-03/011455 中所提及的。实例是: 吡啶、甲基吡啶 (α -、 β - 以及 γ -甲基吡啶)、二甲基吡啶 (2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 和 3,5-二甲基吡啶)、三甲基吡啶 (2,4,6-三甲基吡啶)、三氟甲基吡啶、苯基吡啶、4-(二甲氨基)吡啶、氯吡啶、溴吡啶、硝基吡啶、喹啉、嘧啶、吡咯、咪唑和苯基咪唑。

[0115] 如果一个或两个配体 L 是咪唑烷基团 (Im), 则它通常具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构,

[0116]



(IIa)



(IIb)

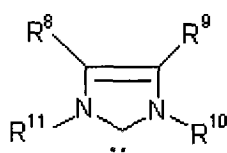
[0117] 其中

[0118] R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 是相同或不同的，并且各自为氢、直链或支链 C_1 - C_{30} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -链烯基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_1 - C_{20} -羧酸酯、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_2 - C_{20} -链烯氧基、 C_2 - C_{20} -炔氧基、 C_6 - C_{20} -芳氧基、 C_2 - C_{20} -烷氧羰基、 C_1 - C_{20} -烷硫基、 C_6 - C_{20} -芳硫基、 C_1 - C_{20} -烷基磺酰基、 C_1 - C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6 - C_{20} -芳基磺酸酯或 C_1 - C_{20} -烷基亚磺酰基。

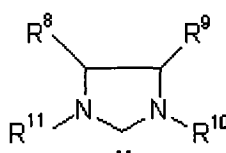
[0119] 基团 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 中的一个或多个可任选地相互独立地被一个或多个取代基取代，优选直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基、 C_3 - C_8 -环烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基或 C_6 - C_{24} -芳基，其中，这些上述取代基可以进而被一个或多个基团取代，这些基团优先选自卤素（特别是氯或溴）、 C_1 - C_5 -烷基、 C_1 - C_5 -烷氧基和苯基所组成的组。

[0120] 纯粹为了清楚的目的，应该补充说明，在本专利申请中在通式 (IIa) 和 (IIb) 中示出的咪唑烷基团的结构等同于对这种咪唑烷基团 (Im) 的结构 (IIa') 和 (IIb')，这些结构还经常在文献中查到并且它们强调了咪唑烷基团的卡宾特性。这类似地适用于以下示出的相关的优选结构 (IIIa)-(IIIf)。

[0121]



(IIa')



(IIb')

[0122] 在具有通式 (A) 的催化剂的优选实施方案中， R^8 和 R^9 相互独立地为氢、 C_6 - C_{24} -芳基，特别优选苯基、直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基，特别优选丙基或丁基，或与它们所结合的碳原子一起形成环烷基或芳基基团，其中，所有上述基团任选地进而又可以被一个或多个另外的选自直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基、 C_6 - C_{24} -芳基所组成的组的基团，以及选自羟基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素所组成的组的官能团取代。

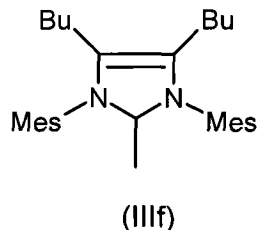
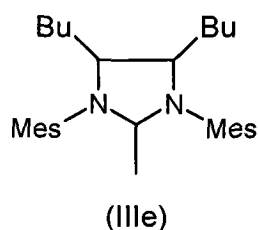
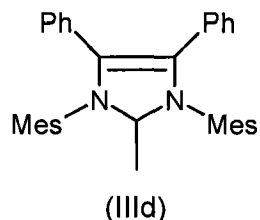
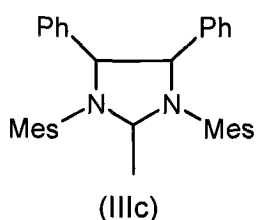
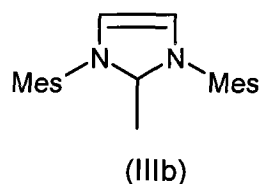
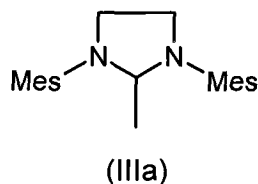
[0123] 在具有通式 (A) 的催化剂的优选实施方案中，基团 R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的，并且各自为直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基，特别优选异丙基或新戊基、 C_3 - C_{10} -环烷基，特别是金刚烷基、 C_6 - C_{24} -芳基，特别优选苯基、 C_1 - C_{10} -烷基磺酸酯，特别优选甲烷磺酸酯、 C_6 - C_{10} -芳基磺酸酯，特别优选对甲苯磺酸酯。

[0124] 作为 R^{10} 和 R^{11} 含义的上述基团可以可选地被选自直链或支链 C_1 - C_5 -烷基、特别是甲基、 C_1 - C_5 -烷氧基，芳基组成的组的一种或多种其他基团，以及一种官能团取代，该官能团选自羟基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素所组成的组。

[0125] 特别地,基团 R^{10} 和 R^{11} 可以是相同或不同的并且各自为异丙基、新戊基、金刚烷基、三甲苯基或 2,6-二异丙基苯基。

[0126] 特别优选的咪唑烷基团 (Im) 具有以下结构 (IIIa) 至 (IIIf), 其中, Ph 在每种情况下是一个苯基基团, Bu 是一个丁基基团并且 Mes 在每种情况下为 2,4,6-三甲基苯基, 或可替代地, 在所有情况下 Mes 为 2,6-二异丙基苯基。

[0127]



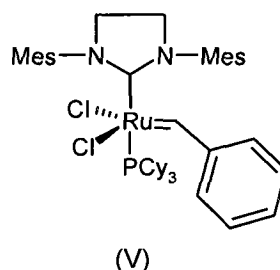
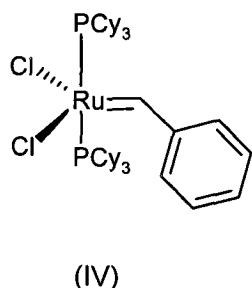
[0128] 例如由 WO-A96/04289 和 WO-A-97/06185 原则上已知具有化学式 (A) 的催化剂的不同代表例。

[0129] 作为优选的 Im 基团的一个替代方案, 通式 (A) 中的一个或两个配体 L 还优选是相同或不同的三烷基膦配体, 其中, 烷基基团中的至少一个为仲烷基基团或环烷基基团, 优选异丙基、异丁基、仲丁基、新戊基、环戊基或环己基。

[0130] 特别优选通式 (A) 中的一个或两个配体 L 是三烷基膦配体, 其中, 烷基基团中的至少一个为仲烷基基团或环烷基基团, 优选异丙基、异丁基、仲丁基、新戊基、环戊基或环己基。

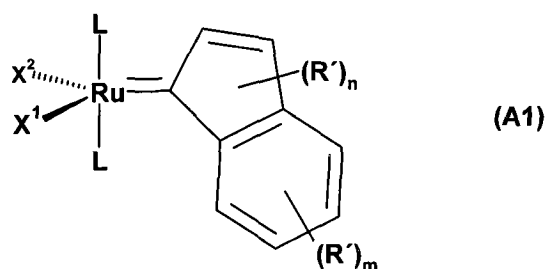
[0131] 给予特别优选的是包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物连同以下两种催化剂之一的催化剂体系, 这两种催化剂属于通式 (A) 并具有结构 (IV) (格鲁布斯 (I) 催化剂) 和 (V) (格鲁布斯 (II) 催化剂), 其中 Cy 是环己基, 并且 Mes 是均三甲苯基。

[0132]



[0133] 在另一个实施方案中,在本发明的方法中使用了包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物连同具有通式 (A1) 的催化剂的一种催化剂体系,

[0134]



[0135] 其中

[0136] X^1 、 X^2 以及 L 可以具有与通式 (A) 中相同的通用的、优选的以及特别优选的含义,

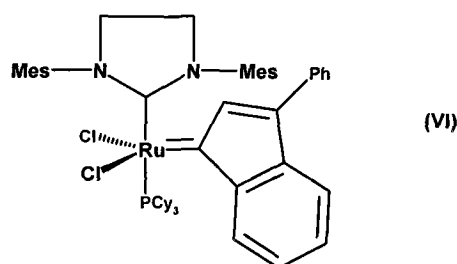
[0137] n 为 0、1 或 2,

[0138] m 为 0、1、2、3 或 4, 以及

[0139] 这些基团 R' 是相同或不同的并且各自是一个烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基、或烷基亚磺酰基的基团,这些基团均可以任选被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基的基团取代。

[0140] 作为属于通式 (A1) 的优选催化剂,可以使用例如以下化学式 (VI) 的催化剂,其中, Mes 在每种情况下为 2,4,6-三甲基苯基,并且 Ph 为苯基。

[0141]

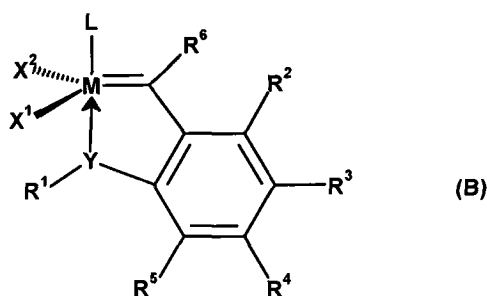


[0142] 这种在文献中还被称作“Nolan 催化剂”例如从 WO-A-2004/112951 中是已知的。

[0143] 特别优选的催化剂体系包括具有化学式 (IV)、(V) 或 (VI) 的一种催化剂连同具有通式 (Z) 的一种化合物,其中 BF_mX_n 部分是 BF_3 、 BF_2Cl 、 $BFCl_2$ 、 BF_2Br 、 $BFBr_2$ 、 $BF_2(OC_2H_5)$ 、 $BF(OC_2H_5)_2$ 、 $BF_2(CH_3)$ 以及 $BF(CH_3)_2$, D 是选自下组,其构成为:水、二乙基醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸并且 $v = 1, 2, 3, 4$ 或 5, 特别优选 1、2 或 3。

[0144] 此外适合的催化剂体系是包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物连同一种具有通式 (B) 的催化剂的体系,

[0145]



[0146] 其中

[0147] M 是钨或钼,

[0148] X^1 和 X^2 是相同或不同的配体, 优选阴离子配体, Y 是氧 (O)、硫 (S)、N- R^1 基团或 P- R^1 基团, 其中 R^1 是如下提到的定义,

[0149] R^1 是一个烷基, 环烷基, 链烯基, 炔基, 芳基, 烷氧基, 链烯氧基, 炔氧基, 芳氧基, 烷氧基羰基, 烷氨基, 硫烷基, 硫代芳基, 烷基磺酰基或烷基亚磺酰基的基团, 它们均可以任选地被一个或多个烷基, 卤素, 烷氧基, 芳基或杂芳基取代,

[0150] R^2 、 R^3 、 R^4 、以及 R^5 是相同或不同的并且各自是氢或一个有机或无机的基团,

[0151] R^6 是氢或一个烷基、链烯基、炔基或芳基的基团, 以及

[0152] L 是具有与对于化学式 (A) 所提及的相同含义的配体。

[0153] 这些催化剂体系优选包括具有通式 (B) 的一种催化剂连同具有通式 (Z) 的一种化合物, 其中 BF_vX_n 部分是 BF_3 、 BF_2Cl 、 $BFCl_2$ 、 BF_2Br 、 $BFBr_2$ 、 $BF_2(OEt)$ 、 $BF(OEt)_2$ 、 $BF_2(Me)$ 或 $BF(Me)_2$, D 是选自下组, 其构成为: 水、二乙基醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸并且 $v = 1, 2, 3, 4$ 或 5 , 特别优选 $1, 2$ 或 3 。

[0154] 通式 (B) 的催化剂原则上是已知的。这类化合物的代表是由 Hoveyda 等人在 US 2002/0107138 A1 中和 Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4592 中描述的催化剂, 以及由 Grela 在 WO-A-2004/035596, Eur. J. Org. Chem 2003, 963-966 和 Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4038、以及在 J. Org. Chem. 2004, 69, 6894-96 和 Chem. Eur. J 2004, 10, 777-784 中描述的催化剂。这些催化剂是可商购的或可以按照所提及的参考文献中所描述的进行制备。

[0155] 在具有通式 (B) 的催化剂中, L 是一个配体, 其通常具有一个电子供体功能, 并且能够具有与通式 (A) 中的 L 同样的通用的、优选和特别优选的含义。

[0156] 此外, 在通式 (B) 中的 L 优选为一个 $P(R^7)_3$ 基团, 其中这些基团 R^7 各自彼此独立地为 C_1-C_6 -烷基、 C_3-C_8 -环烷基或芳基、或者另外是取代的或未取代的咪唑烷基团 (“Im”)。

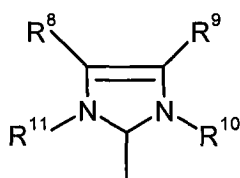
[0157] C_1-C_6 -烷基是, 例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基或正己基。

[0158] C_3-C_8 -环烷基包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。

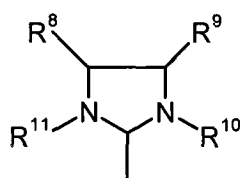
[0159] 芳基是具有 6 至 24 个骨架碳原子的芳香族基团。作为优选的具有 6 至 10 个骨架碳原子的单环、双环或三环的碳环芳香族基团, 可以提及例如苯基、联苯、萘基、菲基和蒽基。

[0160] 咪唑烷基团 (Im) 通常具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构,

[0161]



(IIa)



(IIb)

[0162] 其中

[0163] R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 是相同或不同的,并且各自为氢、直链或支链 C_1 - C_{30} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -链烯基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_1 - C_{20} -羧酸酯、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_2 - C_{20} -链烯氧基、 C_2 - C_{20} -炔氧基、 C_6 - C_{20} -芳氧基、 C_2 - C_{20} -烷氧羰基、 C_1 - C_{20} -烷硫基、 C_6 - C_{20} -芳硫基、 C_1 - C_{20} -烷基磺酰基、 C_1 - C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6 - C_{20} -芳基磺酸酯或 C_1 - C_{20} -烷基亚磺酰基。

[0164] 基团 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 中的一种或多种可以任选并且彼此独立地被一种或多种取代基,优选直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基、 C_3 - C_8 -环烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基或 C_6 - C_{24} -芳基取代,其中这些上述取代基进而又可以被一种或多种基团取代,这些基团优先选自下组,其构成为:卤素,尤其是氯或溴、 C_1 - C_5 -烷基、 C_1 - C_5 -烷氧基以及苯基。

[0165] 在根据本发明所使用的催化剂体系的一种优选的实施方案中,使用了具有通式 (Z) 的至少一种化合物连同具有通式 (B) 的催化剂,其中 R^8 和 R^9 各自彼此独立地是氢、 C_6 - C_{24} -芳基,尤其优选苯基,直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基,特别优选丙基或丁基,或与它们结合的碳原子一起形成一个环烷基或芳基基团,其中所有上述基团可以进而任选地被一个或多个选自直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基、 C_6 - C_{24} -芳基所组成的组的另外的基团以及选自羟基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯以及卤素所组成的组的一个官能团取代。

[0166] 在根据本发明的催化剂体系的其他优选实施方案中,使用了至少一种具有通式 (Z) 的化合物连同具有通式 (B) 的催化剂,其中,基团 R^{10} 和 R^{11} 是相同或不同的并且各自为直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基,特别优选异丙基或新戊基、 C_3 - C_{10} -环烷基,优选金刚烷基、 C_6 - C_{24} -芳基,特别优选苯基、 C_1 - C_{10} -烷基磺酸酯,特别优选甲烷磺酸酯、或 C_6 - C_{10} -芳基磺酸酯,特别优选对甲苯磺酸酯。

[0167] 作为 R^{10} 和 R^{11} 含义的上述基团可以任选地被一个或多个另外的选自直链或支链 C_1 - C_5 -烷基,特别是甲基、 C_1 - C_5 -烷氧基、芳基所组成的组的基团,以及选自羟基、硫醇、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧酸、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素所组成的组的官能团取代。

[0168] 特别地,基团 R^{10} 和 R^{11} 可以相同或不同的并且各自为异丙基、新戊基、金刚烷基或三甲苯基。

[0169] 特别优选的咪唑烷基团 (Im) 具有上面提及的结构 (IIIa-III f),其中 Mes 在每种情况下为 2,4,6-三甲基苯基。

[0170] 在通式 (B) 的催化剂中, X^1 和 X^2 是相同或不同的并且可以各自为,例如,氢、卤素、拟卤素、直链或支链 C_1 - C_{30} -烷基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_6 - C_{24} -芳氧基、 C_3 - C_{20} -烷基二酮酯、 C_6 - C_{24} -芳基二酮酯、 C_1 - C_{20} -羧酸酯、 C_1 - C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6 - C_{24} -芳基磺酸酯、 C_1 - C_{20} -烷基硫醇、 C_6 - C_{24} -芳基硫醇、 C_1 - C_{20} -烷基磺酰基或 C_1 - C_{20} -烷基亚磺酰基。

[0171] 上述的基团 X^1 和 X^2 还可以被一个或多个其它基团取代,例如被卤素,优选氟,

C₁-C₁₀- 烷基, C₁-C₁₀- 烷氧基或 C₆-C₂₄- 芳基基团, 其中后面的基团还可以任选地被选自下组的一个或多个取代基取代: 卤素, 优选氟, C₁-C₅- 烷基, C₁-C₅- 烷氧基和苯基。

[0172] 在一个优选的实施方案中, X¹ 和 X² 是相同的或不同的并且各自是卤素, 特别是氟、氯、溴或碘, 苯甲酸酯, C₁-C₅- 羧酸酯, C₁-C₅- 烷基, 苯氧基, C₁-C₅- 烷氧基, C₁-C₅- 烷基硫醇, C₆-C₂₄- 芳基硫醇, C₆-C₂₄- 芳基或 C₁-C₅- 烷基磺酸酯。

[0173] 在一个特别优选的实施方式中, X¹ 和 X² 是相同的, 并且各自为卤素 (特别是氯)、CF₃COO、CH₃COO、CFH₂COO、(CH₃)₃CO、(CF₃)₂(CH₃)CO、(CF₃)(CH₃)₂CO、PhO (苯氧基)、MeO (甲氧基)、EtO (乙氧基)、甲苯磺酸酯 (p-CH₃-C₆H₄-SO₃)、甲磺酸酯 (2,4,6-三甲基苯基) 或 CF₃SO₃ (三氟甲磺酸酯)。

[0174] 在通式 (B) 内, 基团 R¹ 是一个烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷氨基、硫烷基、硫代芳基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基, 其中它们均可以任选地被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基的基团取代。

[0175] 基团 R¹ 通常为 C₁-C₃₀- 烷基、C₃-C₂₀- 环烷基、C₂-C₂₀- 链烯基、C₂-C₂₀- 炔基、C₆-C₂₄- 芳基、C₁-C₂₀- 烷氧基、C₂-C₂₀- 链烯氧基、C₂-C₂₀- 炔氧基、C₆-C₂₄- 芳氧基、C₂-C₂₀- 烷氧基羰基、C₁-C₂₀- 烷氨基、C₁-C₂₀- 烷硫基、C₆-C₂₄- 芳硫基、C₁-C₂₀- 烷基磺酰基或 C₁-C₂₀- 烷基亚磺酰基基团, 它们均可以任选地被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代。

[0176] R¹ 优选地是一个 C₃-C₂₀- 环烷基, 一个 C₆-C₂₄- 芳基或一个直链或支链 C₁-C₃₀- 烷基, 其中后者还可以任选地被一个或多个双或三键或者一个或多个杂原子, 优选氧或氮所阻断。R¹ 特别优选为直链或支链 C₁-C₁₂- 烷基基团。

[0177] C₃-C₂₀- 环烷基基团是, 例如, 环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基。

[0178] C₁-C₁₂- 烷基可以是, 例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基或正十二烷基。特别地, R¹ 是甲基或异丙基。

[0179] C₆-C₂₄- 芳基是一个具有 6 至 24 个骨架碳原子的芳香基团。作为优选的具有 6 至 10 个骨架碳原子的单环、双环或三环的碳环芳香族基团, 可以提及例如苯基、联苯、萘基、菲基和蒽基。

[0180] 在通式 (B) 中, 基团 R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 是相同或不同的, 并且可以各自为氢, 或一个有机或无机的基团。

[0181] 在一个有用的实施方案中, R²、R³、R⁴、R⁵ 是相同的或不同的并且各自是氢、卤素、硝基、CF₃、烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧基羰基、烷氨基、硫烷基、硫代芳基、烷基磺酰基或烷基亚磺酰基基团, 其中它们均可以任选地被一个或多个烷基、烷氧基、卤素、芳基或杂芳基的基团取代。

[0182] R²、R³、R⁴、R⁵ 通常是相同或不同的, 并且各自为氢、卤素 (优选氯或溴)、硝基、CF₃、C₁-C₃₀- 烷基、C₃-C₂₀- 环烷基、C₂-C₂₀- 链烯基、C₂-C₂₀- 炔基、C₆-C₂₄- 芳基、C₁-C₂₀- 烷氧基、C₂-C₂₀- 链烯氧基、C₂-C₂₀- 炔氧基、C₆-C₂₄- 芳氧基、C₂-C₂₀- 烷氧基羰基、C₁-C₂₀- 烷基氨基、C₁-C₂₀- 烷硫基、C₆-C₂₄- 芳硫基、C₁-C₂₀- 烷基磺酰基或 C₁-C₂₀- 烷基亚磺酰基, 其在它们均可以任选地被一种或多种 C₁-C₃₀- 烷基、C₁-C₂₀- 烷氧基、卤素、C₆-C₂₄- 芳基或杂芳基基团取代。

[0183] 在一个特别有用的实施方案中, R²、R³、R⁴、R⁵ 是相同或不同的, 并且各自为硝基、直链或支链 C₁-C₃₀- 烷基、C₅-C₂₀- 环烷基、直链或支链 C₁-C₂₀- 烷氧基或 C₆-C₂₄- 芳基的基团, 优

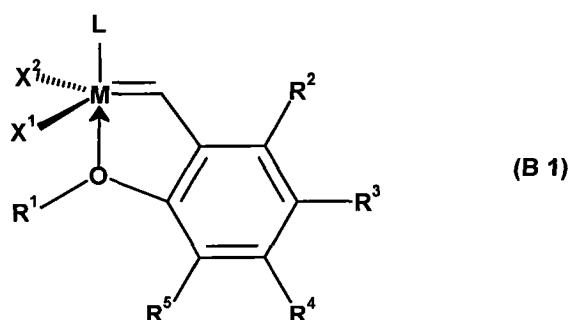
选苯基或萘基。 C_1-C_{30} -烷基基团和 C_1-C_{20} -烷氧基的基团可以任选地被一个或多个双键或三键或者一个或多个杂原子（优选氧或氮）所阻断。

[0184] 另外,两个或多个基团 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 可以通过脂肪族或芳香族的结构来桥接。例如, R^3 和 R^4 与化学式(B)的苯环中的碳原子(它们进行结合的碳原子)一起可形成一个稠合的苯环,这样形成一个萘环结构。

[0185] 在通式(B)中,基团 R^6 为氢或一个烷基、链烯基、炔基或芳基的基团。 R^6 优选地是氢或一个 C_1-C_{30} -烷基、 C_2-C_{20} -链烯基、 C_2-C_{20} -炔基或 C_6-C_{24} -芳基。 R^6 特别优选为氢。

[0186] 此外适合的催化剂体系是包括至少一种具有通式(Z)的化合物连同一种具有通式(B)的催化剂的那些体系,

[0187]



[0188] 其中

[0189] M 、 L 、 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 以及 R^5 可有对通式(B)给出的通用的、优选和特别优选的含义。

[0190] 这些催化剂体系优选包括具有通式(B1)的一种催化剂连同具有通式(Z)的一种化合物,其中 BF_nX_n 部分是 BF_3 、 BF_2Cl 、 $BFCl_2$ 、 BF_2Br 、 $BFBr_2$ 、 $BF_2(OC_2H_5)$ 、 $BF(OC_2H_5)_2$ 、 $BF_2(CH_3)$ 以及 $BF(CH_3)_2$,D是选自下组,其构成为:水、二乙基醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸并且 $v = 1, 2, 3, 4$ 或 5 ,特别优选 $1, 2$ 或 3 。

[0191] 通式(B1)的催化剂,由例如US 2002/0107138 A1(Hoveyda et al.)原则上已知,并且可通过其中所指明的制备方法而获得。

[0192] 特别优选的是包括通式(B1)的催化剂的催化剂体系,其中

[0193] M 是钨,

[0194] X^1 和 X^2 二者均为卤素,特别地二者均为氯,

[0195] R^1 是一个直链或支链的 C_1-C_{12} 烷基基团,

[0196] R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 具有对通式(B)给出的通用和优选的含义,以及

[0197] L 具有对通式(B)给出的通用和优选的含义。

[0198] 尤其优选的催化剂体系包括具有通式(B1)的催化剂,其中

[0199] M 是钨,

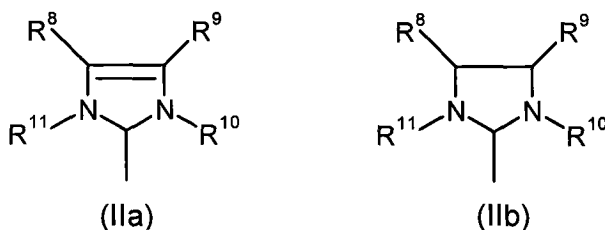
[0200] X^1 和 X^2 二者均为氯,

[0201] R^1 是一个异丙基基团,

[0202] R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 都是氢,以及

[0203] L 是取代的或未取代的具有化学式(IIa)或(IIb)的一个咪唑烷基团,

[0204]

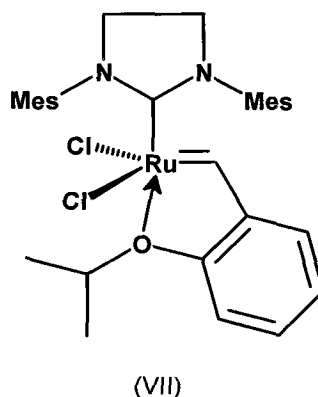


[0205] 其中

[0206] R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 是相同或不同的,并且各自为氢、直链或支链 C_1 - C_{30} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -链烯基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_1 - C_{20} -羧酸酯、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_2 - C_{20} -链烯氧基、 C_2 - C_{20} -炔氧基、 C_6 - C_{24} -芳氧基、 C_2 - C_{20} -烷氧羰基、 C_1 - C_{20} -烷硫基、 C_6 - C_{24} -芳硫基、 C_1 - C_{20} -烷基磺酰基、 C_1 - C_{20} -烷基磺酸酯、 C_6 - C_{24} -芳基磺酸酯或 C_1 - C_{20} -芳基亚磺酰基,其中上述基团在每种情况下可以被一个或多个取代基,优选直链或支链 C_1 - C_{10} -烷基、 C_3 - C_8 -环烷基、 C_1 - C_{10} -烷氧基或 C_6 - C_{24} -芳基取代,而这些上述取代基进而又可以被一个或多个基团取代,优先选自卤素(特别是氯或溴)、 C_1 - C_5 -烷基、 C_1 - C_5 -烷氧基和苯基所组成的组的基团。

[0207] 非常特别优选的催化剂体系包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及属于通用结构式 (B1) 并具有化学式 (VII) 的催化剂,其中, Mes 在每种情况下为 2,4,6-三甲基苯基。

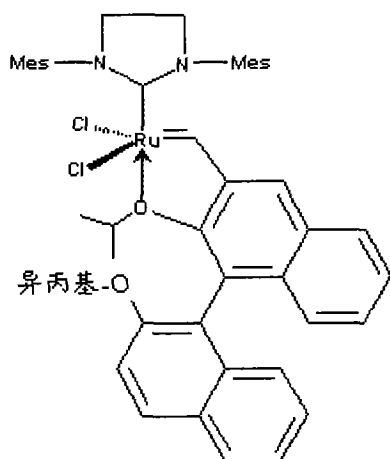
[0208]



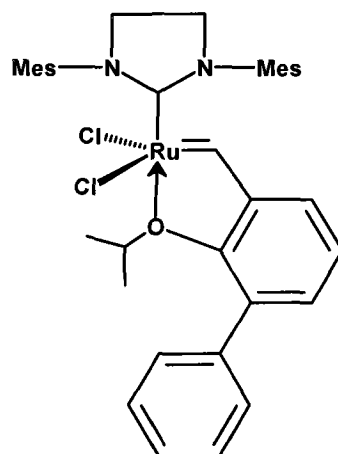
[0209] 这种催化剂 (VII) 在文献中还称作“Hoveyda 催化剂”。

[0210] 另外的合适的催化剂体系是那些包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物连同属于通用结构式 (B1) 并具有以下的化学式 (VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII)、(XIV) 以及 (XV) 之一的催化剂的催化剂体系,其中, Mes 在每种情况下为 2,4,6-三甲基苯基。

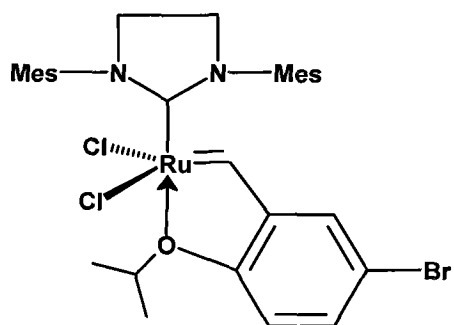
[0211]



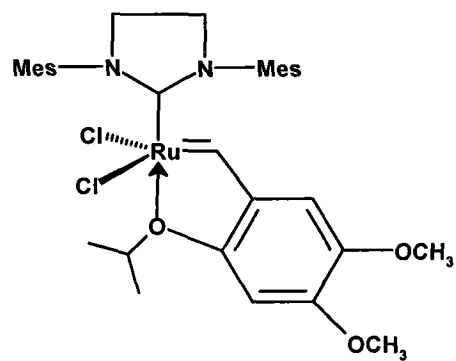
(VIII)



(IX)

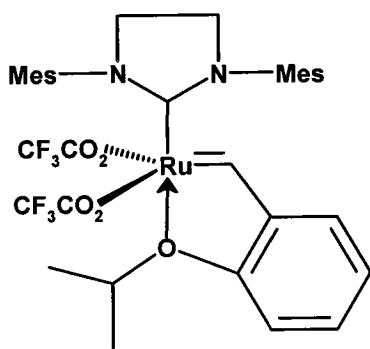


(X)

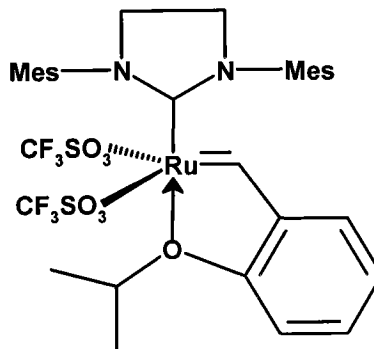


(XI)

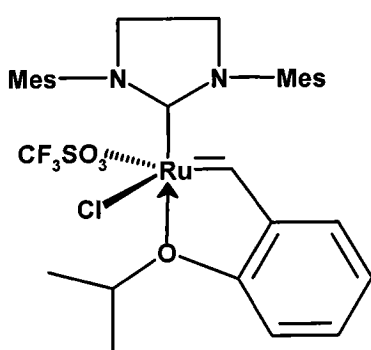
[0212]



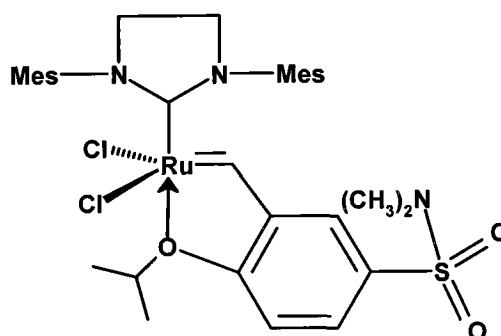
(XII)



(XIII)



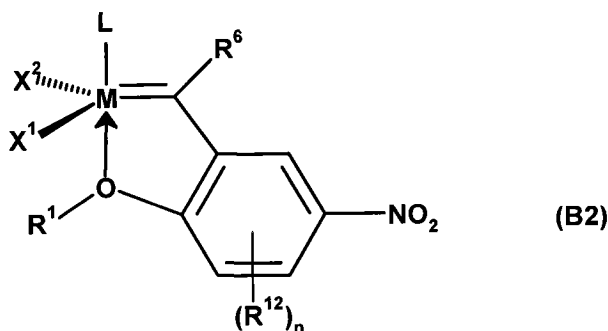
(XIV)



(XV)

[0213] 可以使用的根据本发明的另一种催化剂体系包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及具有通式 (B2) 的一种催化剂,

[0214]



(B2)

[0215] 其中

[0216] M、L、X¹、X²、R¹ 和 R⁶ 具有对通式 (B) 给出的通用和优选的含义,

[0217] 这些基团 R¹² 是相同的或不同的并且具有在通式 (B) 中, 除了氢之外, 对基团 R²、R³、R⁴ 和 R⁵ 给出的通用和优选的含义, 以及

[0218] n 是 0、1、2 或 3。

[0219] 这些催化剂体系优选包括具有通式 (B2) 的一种催化剂连同具有通式 (Z) 的一种化合物, 其中 BF_mX_n 部分是 BF₃、BF₂Cl、BFCl₂、BF₂Br、BFBr₂、BF₂(OC₂H₅)、BF(OC₂H₅)₂、BF₂(CH₃) 以及 BF(CH₃)₂, D 是选自下组, 其构成为: 水、二乙基醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸并且 v = 1、2、3、4 或 5, 特别优选 1、2

或 3。

[0220] 通式 (B2) 的催化剂,例如,由 WO-A-2004/035596 (Grela) 原则上是已知的,并且可通过其中所指出的制备方法而获得。

[0221] 特别优选的是使用包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及具有通式 (B2) 的催化剂的催化剂体系,其中

[0222] M 是钌,

[0223] X^1 和 X^2 二者均为卤素,特别地二者均为氯,

[0224] R^1 是一个直链或支链的 C_1 - C_{12} 烷基基团,

[0225] R^{12} 具有对于通式 (B2) 所给出的含义,

[0226] n 为 0、1、2 或 3,

[0227] R^6 是氢,以及

[0228] L 具有对于通式 (B) 所给出的含义。

[0229] 尤其优选的是使用包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及通式具有 (B2) 的催化剂的催化剂体系,其中

[0230] M 是钌,

[0231] X^1 和 X^2 二者均为氯,

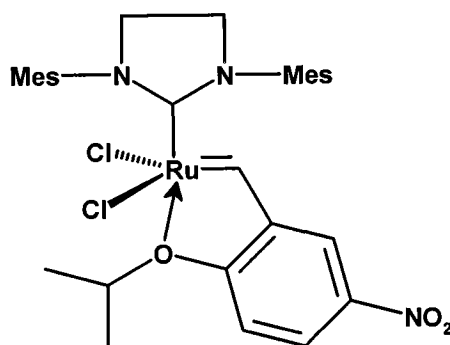
[0232] R^1 是一个异丙基基团,

[0233] n 是 0,以及

[0234] L 为具有化学式 (IIa) 或 (IIb) 的取代的或未取代的咪唑烷基团,其中, R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 是相同或不同的,并且具有对于通式 (B1) 的尤其优选的催化剂所给出的含义。

[0235] 一个特别合适的催化剂体系是包括具有以下结构 (XVI) 的一种催化剂连同具有通式 (Z) 的一种化合物的一个体系,其中 BF_3X_n 部分是 BF_3 、 BF_2Cl 、 $BFCl_2$ 、 BF_2Br 、 $BFBr_2$ 、 $BF_2(OC_2H_5)$ 、 $BF(OC_2H_5)_2$ 、 $BF_2(CH_3)$ 以及 $BF(CH_3)_2$, D 是选自下组,其构成为:水、二乙基醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸并且 $v = 1, 2, 3, 4$ 或 5, 特别优选 1、2 或 3。

[0236]

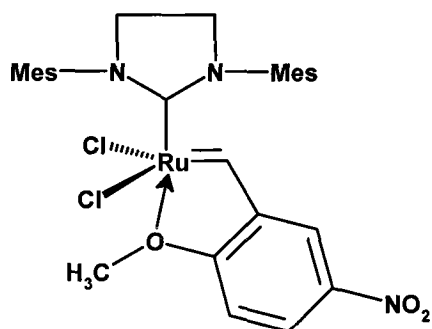


(XVI)

[0237] 催化剂 (XVI) 在文献中还称作“Grela 催化剂”。

[0238] 另一种合适的催化剂体系包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及属于通式 (B2) 并具有以下结构 (XVII) 的催化剂,其中, Mes 在每种情况下为 2,4,6-三甲基苯基。

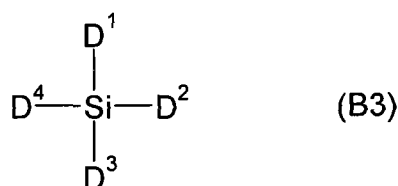
[0239]



(XVII)

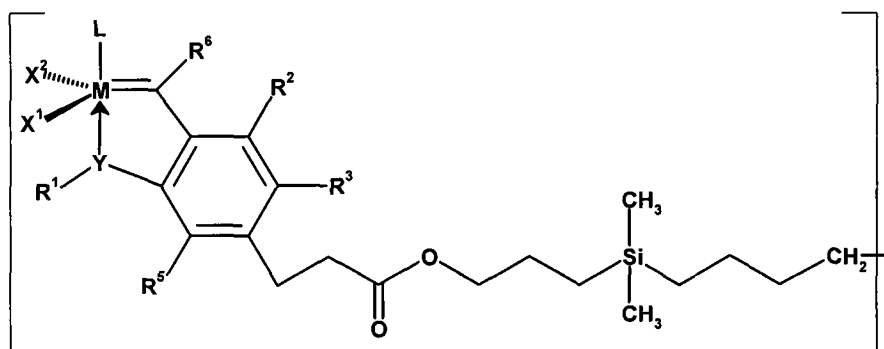
[0240] 一个替代的实施方案涉及包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及具有通式 (B3) 的一种树枝状催化剂的催化剂体系，

[0241]



[0242] 其中， D^1 、 D^2 、 D^3 和 D^4 各自具有以下示出的通式 (XVIII) 的结构，它通过右边示出的亚甲基基团与化学式 (B3) 中的硅进行结合，

[0243]



(XVIII)

[0244] 其中

[0245] M 、 L 、 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 可以具有对于通式 (B) 所给出的通用的和优选的含义。

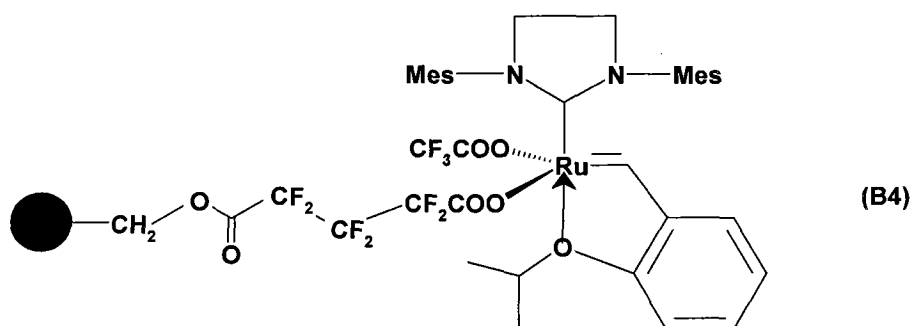
[0246] 这些催化剂体系优选包括具有通式 (B3) 的一种催化剂连同具有通式 (Z) 的一种化合物，其中 BF_mX_n 部分是 BF_3 、 BF_2Cl 、 $BFCl_2$ 、 BF_2Br 、 $BFBr_2$ 、 $BF_2(OC_2H_5)$ 、 $BF(OC_2H_5)_2$ 、 $BF_2(CH_3)$ 以及 $BF(CH_3)_2$ ， D 是选自下组，其构成为：水、二乙基醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸并且 $v = 1, 2, 3, 4$ 或 5 ，特别优选 $1, 2$ 或 3 。

[0247] 具有通式 (B3) 的催化剂由 US 2002/0107138 A1 已知并且可以根据其中所给出的信息进行制备。

[0248] 一个可替代的实施方案涉及包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及具有化学

式 (B4) 的催化剂的催化剂体系的用途,

[0249]



[0250] 其中符号●表示一个载体。

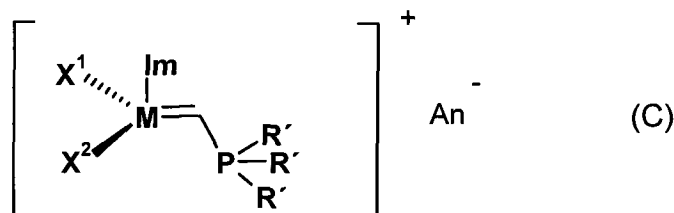
[0251] 该载体优选为聚(苯乙烯二乙烯基苯)共聚物(PS-DVB)。

[0252] 通式 (B4) 的催化剂由 Chem. Eur. J. 2004 10, 777-784 原则上已知, 并且可以通过其中所描述的制备方法而获得。

[0253] 所有上述 (B) 型催化剂可以按原样用于 NBR 复分解的反应混合物或者可应用于并固定在一个固体载体上。作为固体的相或载体合适的是这样的材料: 首先, 它们对复分解的反应混合物是惰性的, 并且其次, 不会损害催化剂的活性。有可能使用, 例如, 金属类、玻璃、聚合物类、陶瓷、有机聚合物球或无机溶胶-凝胶类、炭黑、硅石、硅酸盐类、碳酸钙以及硫酸钡来固定催化剂。

[0254] 另一种实施方案涉及包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及具有通式 (C) 的催化剂的催化剂体系,

[0255]



[0256] 其中

[0257] M 是钨或钼,

[0258] X¹ 和 X² 是相同或不同的并且是阴离子配体,

[0259] 这些基团 R' 是相同或不同的并且是有机基团,

[0260] Im 是一个取代的或未取代的咪唑烷基团, 以及

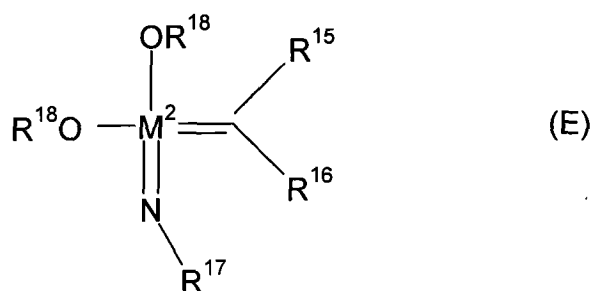
[0261] An 是一个阴离子。

[0262] 这些催化剂体系优选包括具有通式 (C) 的一种催化剂连同具有通式 (Z) 的一种化合物, 其中 BF_vX_n 部分是 BF₃、BF₂Cl、BFCl₂、BF₂Br、BFBr₂、BF₂(OC₂H₅)、BF(OC₂H₅)₂、BF₂(CH₃) 以及 BF(CH₃)₂, D 是选自下组, 其构成为: 水、二乙基醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸并且 v = 1、2、3、4 或 5, 特别优选 1、2 或 3。

[0263] 具有通式 (C) 的催化剂基本上是已知的 (参见, 例如, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6161-6165)。

[0264] 通式 (C) 中的 X¹ 和 X² 可以具有与化学式 (A) 和 (B) 中相同的通用的、优选的以及

[0280]



[0281] 其中

[0282] M^2 为钼或钨,

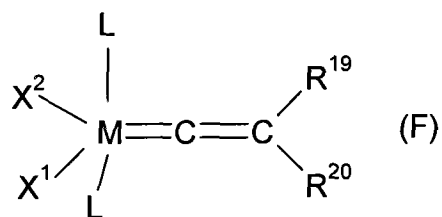
[0283] R^{15} 和 R^{16} 是相同的或不同的并且各自是氢, C_1 - C_{20} -烷基, C_2 - C_{20} -链烯基, C_2 - C_{20} -炔基, C_6 - C_{24} -芳基, C_1 - C_{20} -羧酸酯, C_1 - C_{20} -烷氧基, C_2 - C_{20} -链烯氧基, C_2 - C_{20} -炔氧基, C_6 - C_{24} -芳氧基, C_2 - C_{20} -烷氧基羰基, C_1 - C_{20} -硫烷基, C_1 - C_{20} -烷基磺酰基或 C_1 - C_{20} -烷基亚磺酰基,

[0284] R^{17} 和 R^{18} 是相同的或不同的并且各自是一个取代的或卤素取代的 C_1 - C_{20} -烷基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_6 - C_{30} -芳烷基的基团或它们的一个含硅酮的类似物。

[0285] 这些催化剂体系优选包括具有通式 (E) 的一种催化剂连同具有通式 (Z) 的一种化合物, 其中 BF_mX_n 部分是 BF_3 、 BF_2Cl 、 BFCl_2 、 BF_2Br 、 BFBr_2 、 $\text{BF}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{BF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{BF}_2(\text{CH}_3)$ 以及 $\text{BF}(\text{CH}_3)_2$, D 是选自下组, 其构成为: 水、二乙基醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸并且 $v = 1, 2, 3, 4$ 或 5 , 特别优选 $1, 2$ 或 3 。

[0286] 另一个可替代的实施方案涉及包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及具有化学式 (F) 的催化剂的催化剂体系的用途,

[0287]



[0288] 其中

[0289] M 是钨或钼,

[0290] X^1 和 X^2 是相同的或不同的并且是阴离子配体, 这些配体可以具有对通式 (A) 和 (B) 所给出的 X^1 和 X^2 的所有含义,

[0291] L 表示相同或不同的配体, 这些配体可具有对于通式 (A) 和 (B) 中所给出的 L 的所有含义,

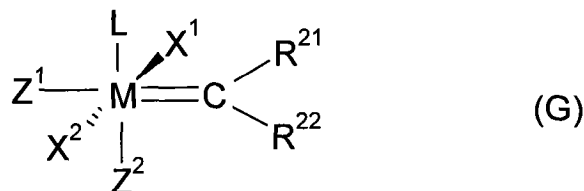
[0292] R^{19} 和 R^{20} 是相同或不同的并且各自是氢或者取代的或未取代的烷基。

[0293] 这些催化剂体系优选包括具有通式 (F) 的一种催化剂连同具有通式 (Z) 的一种化合物, 其中 BF_mX_n 部分是 BF_3 、 BF_2Cl 、 BFCl_2 、 BF_2Br 、 BFBr_2 、 $\text{BF}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{BF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{BF}_2(\text{CH}_3)$ 以及 $\text{BF}(\text{CH}_3)_2$, D 是选自下组, 其构成为: 水、二乙基醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙

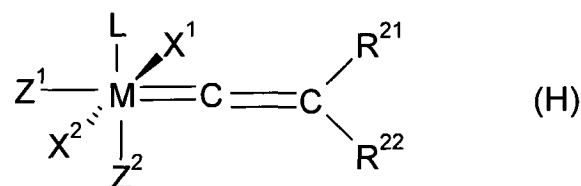
酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸并且 $v = 1, 2, 3, 4$ 或 5 , 特别优选 $1, 2$ 或 3 。

[0294] 另一种替代的实施方案提供了根据本发明的一种催化剂体系的用途, 该体系包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及具有通式 (G)、(H)、或 (K) 的催化剂,

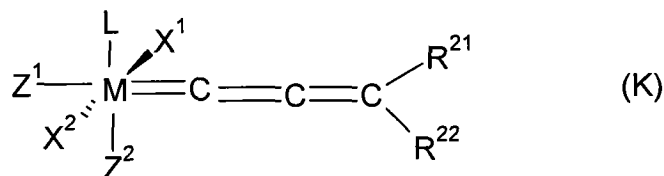
[0295]



[0296]



[0297]



[0298] 其中

[0299] M 是钨或钼,

[0300] X^1 和 X^2 是相同或不同的, 并且是两个配体, 优选阴离子配体,

[0301] L 是一个配体, 优选一个不带电的电子供体,

[0302] Z^1 和 Z^2 是相同或不同的并且是不带电荷的电子供体,

[0303] R^{21} 和 R^{22} 各自彼此独立地为氢、烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、羧酸酯、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷氨基、烷硫基、烷基磺酰基、或烷基亚磺酰基, 它们中的每一个可以被一个或多个选自烷基、卤素、烷氧基、芳基以及杂芳基的基团取代。

[0304] 通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂, 例如由 WO 2003/011455 A1、WO 2003/087167 A2、Organometallics 2001, 20, 5314 和 Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4038 原则上是已知的。这些催化剂是可商购的或着可以通过在上述文献中所指明的制备方法来合成。

[0305] Z^1 和 Z^2

[0306] 在根据本发明可使用的催化剂体系中, 使用通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂, 其中 Z^1 和 Z^2 是相同或不同的并且为不带电的电子供体。这些配体通常为弱配位。它们典型地是可任选取代的杂环基团。它们可以是具有 1 个至 4 个, 优选 1 个至 3 个, 以及特别优选 1 个或 2 个杂原子的五元或六元单环基团, 或由 2 个、3 个、4 个或 5 个这种的五元或六元单环基团构成的双环或多环结构, 其中所有上述基团可以任选地被一个或多个烷基, 优选 C_1 - C_{10} - 烷基, 环烷基, 优选 C_3 - C_8 - 环烷基, 烷氧基, 优选 C_1 - C_{10} - 烷氧基, 卤素, 优选氯或溴, 芳基, 优选 C_6 - C_{24} - 芳基, 或杂芳基, 优选 C_5 - C_{23} - 杂芳基取代, 这些基团可以进而被一个或多个基团, 优先选自卤素 (特别是氯或溴)、 C_1 - C_5 - 烷基、 C_1 - C_5 - 烷氧基和苯基所组成的组的基团取代。

[0307] Z^1 和 Z^2 的实例包括含氮杂环, 诸如吡啶类、哒嗪类、二吡啶类、嘧啶类、吡嗪类、吡唑烷类、吡咯烷类、哌嗪类、吲唑类、喹啉类、嘌呤类、吡啶甲基亚胺类、咪唑烷类和吡咯类。

[0308] Z^1 和 Z^2 还可以相互桥接, 以形成一个环状结构。在这种情况下, Z^1 和 Z^2 形成单个二齿配体。

[0309] L

[0310] 在通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂中, L 可具有与在通式 (A) 和 (B) 中的 L 相同的通用的、优选的以及特别优选的含义。

[0311] R^{21} 和 R^{22}

[0312] 在通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂中, R^{21} 和 R^{22} 是相同或不同的, 并且各自为烷基、优选 C_1 - C_{30} -烷基、特别优选 C_1 - C_{20} -烷基, 环烷基, 优选 C_3 - C_{20} -环烷基, 特别优选 C_3 - C_8 -环烷基, 链烯基, 优选 C_2 - C_{20} -链烯基, 特别优选 C_2 - C_{16} -链烯基, 炔基, 优选 C_2 - C_{20} -炔基, 特别优选 C_2 - C_{16} -炔基, 芳基, 优选 C_6 - C_{24} -芳基, 羧酸酯, 优选 C_1 - C_{20} -羧酸酯, 烷氧基, 优选 C_1 - C_{20} -烷氧基, 链烯氧基, 优选 C_2 - C_{20} -链烯氧基, 炔氧基, 优选 C_2 - C_{20} -炔氧基, 芳氧基, 优选 C_6 - C_{24} -芳氧基, 烷氧羰基, 优选 C_2 - C_{20} -烷氧羰基, 烷氨基, 优选 C_1 - C_{30} -烷氨基, 烷硫基, 优选 C_1 - C_{30} -烷硫基, 芳硫基, 优选 C_6 - C_{24} -芳硫基, 烷基磺酰基, 优选 C_1 - C_{20} -烷基磺酰基、或烷基亚磺酰基, 优选 C_1 - C_{20} -烷基亚磺酰基, 其中上述取代基可以被一种或多种烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基基团取代。

[0313] X^1 和 X^2

[0314] 在通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂中, X^1 和 X^2 是相同或不同的, 并且可以具有如上对于通式 (A) 中的 X^1 和 X^2 给出的相同的通用的、优选的以及特别优选的含义。

[0315] 优选使用具有通式 (G)、(H) 和 (K) 的催化剂, 其中

[0316] M 是钨,

[0317] X^1 和 X^2 二者均为卤素, 特别是氯,

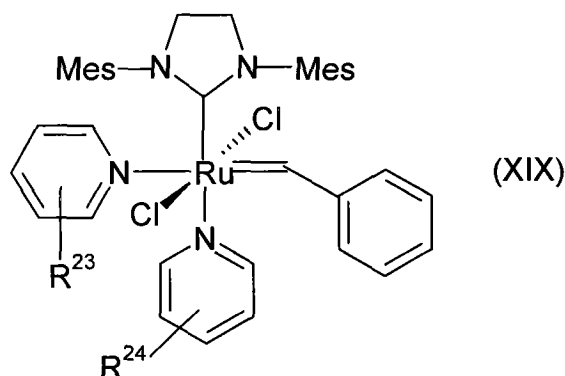
[0318] R^1 和 R^2 是相同或不同的, 并且为具有从 1 至 4 个, 优选从 1 至 3 个以及特别优选 1 个或 2 个杂原子的五元或六元单环基团, 或由 2 个、3 个、4 个或 5 个这种五元或六元单环基团构成的双环或多环结构, 其中所有上述基团可以被一个或多个烷基、优选 C_1 - C_{10} -烷基, 环烷基、优选 C_3 - C_8 -环烷基, 烷氧基、优选 C_1 - C_{10} -烷氧基, 卤素、优选氯或溴, 芳基、优选 C_6 - C_{24} -芳基, 或杂芳基、优选 C_5 - C_{23} -杂芳基基团取代,

[0319] R^{21} 和 R^{22} 是相同或不同的, 并且各自为 C_1 - C_{30} -烷基、 C_3 - C_{20} -环烷基、 C_2 - C_{20} -链烯基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_6 - C_{24} -芳基、 C_1 - C_{20} -羧酸酯、 C_1 - C_{20} -烷氧基、 C_2 - C_{20} -链烯氧基、 C_2 - C_{20} -炔氧基、 C_6 - C_{24} -芳氧基、 C_2 - C_{20} -烷氧羰基、 C_1 - C_{30} -烷氨基、 C_1 - C_{30} -烷硫基、 C_6 - C_{24} -芳硫基、 C_1 - C_{20} -烷基磺酰基、 C_1 - C_{20} -烷基亚磺酰基, 以及

[0320] L 具有上述通式 (IIa) 和 (IIb)、特别是化学式 (IIIa) 至 (IIIf) 之一的结构。

[0321] 属于通式 (G) 的特别优选的催化剂具有结构 (XIX),

[0322]



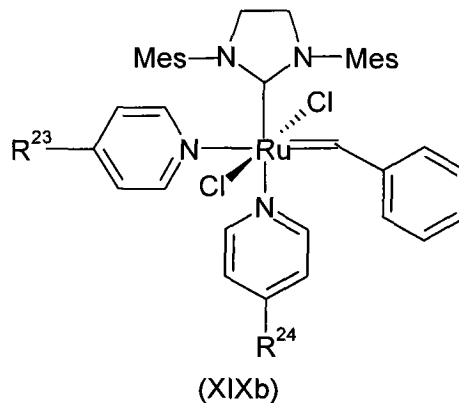
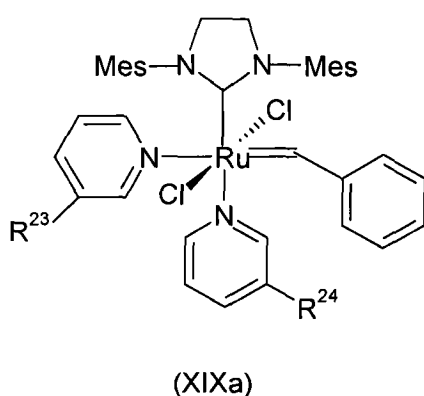
[0323] 其中

[0324] R^{23} 和 R^{24} 是相同或不同的, 并且各自为卤素、直链或支链 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -杂烷基、 C_1-C_{10} -卤代烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{24} -芳基, 优选苯基、甲酰、硝基、一个氮杂环, 优选吡啶、哌啶或吡嗪、羧基、烷基羰基、卤代羰基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、脲基、硫醛基、氨基、二烷基氨基、三烷基甲硅烷基或三烷氧基甲硅烷基。

[0325] 上述基团 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -杂烷基、 C_1-C_{10} -卤代烷基、 C_1-C_{10} -烷氧基、 C_6-C_{24} -芳基, 优选苯基、甲酰、硝基、含氮杂环, 优选吡啶、哌啶或吡嗪、羧基、烷基羰基、卤代羰基、氨基甲酰基、硫代氨基甲酰基、脲基、硫代甲酰基、氨基、三烷基甲硅烷基和三烷氧基甲硅烷基各自可以进而被一个或多个卤素, 优选氟、氯或溴、 C_1-C_5 -烷基、 C_1-C_5 -烷氧基或苯基的基团取代。

[0326] 化学式 (XIX) 的催化剂的特别优选的实施方式具有结构 (XIX a) 或 (XIX b), 其中, R^{23} 和 R^{24} 具有与对化学式 (XIX) 所给出的相同的含义。

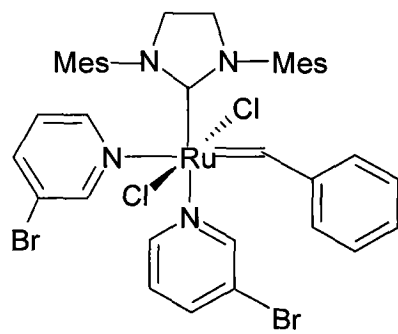
[0327]



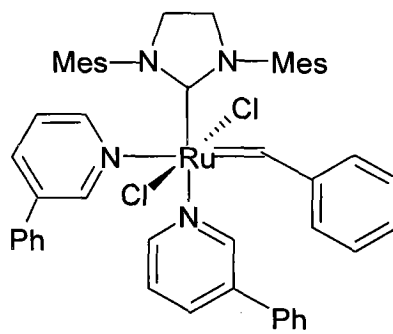
[0328] 当 R^{23} 和 R^{24} 各自为氢时, 在文献中这种化合物被称作“格鲁布斯 III 催化剂”。

[0329] 属于通式 (G)、(H) 和 (K) 的其他的合适的催化剂具有以下结构式 (XX)-(XXXI), 其中 Mes 在每种情况下均为 2,4,6-三甲基苯基。

[0330]

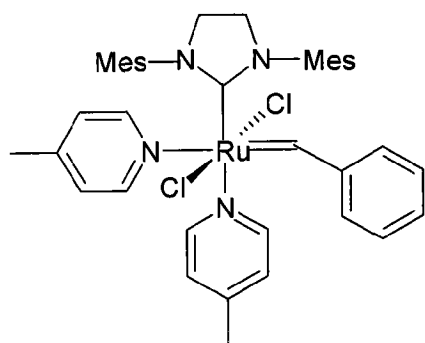


(XX)

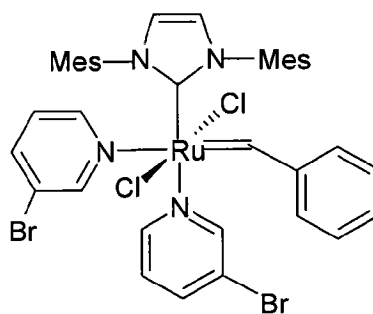


(XXI)

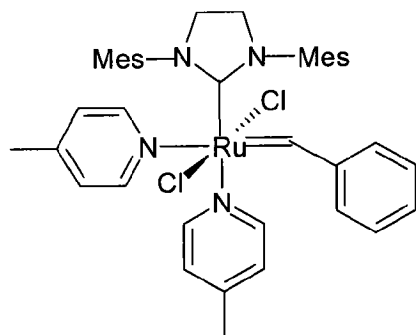
[0331]



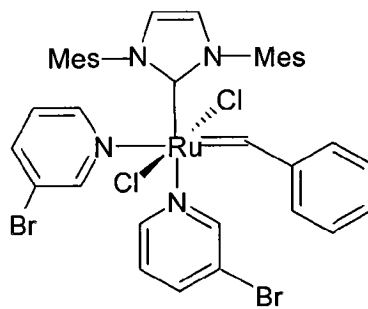
(XXII)



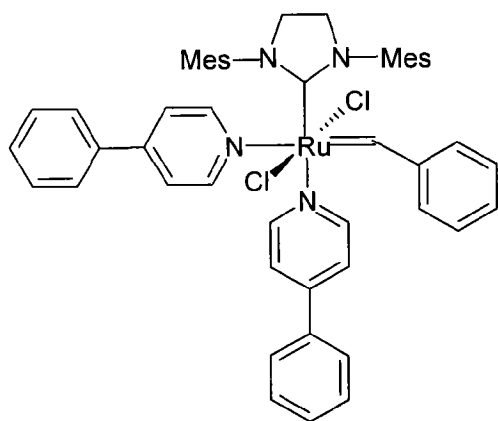
(XXIII)



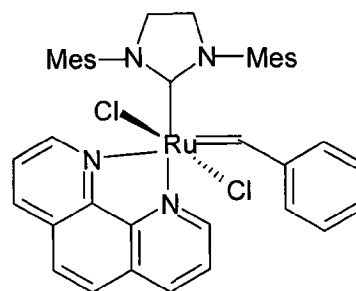
(XXIV)



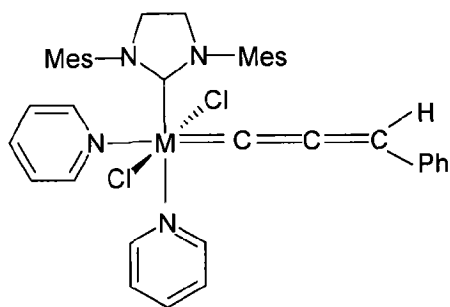
(XXV)



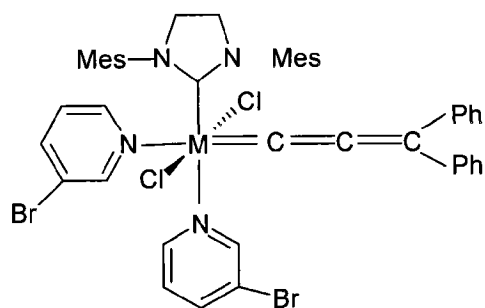
(XXVI)



(XXVII)

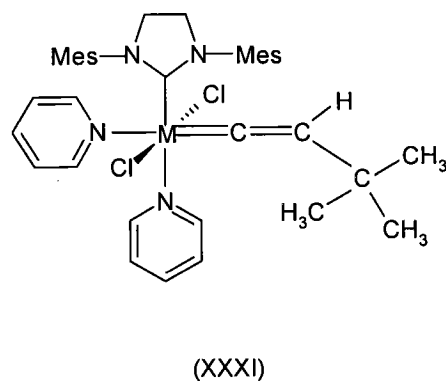
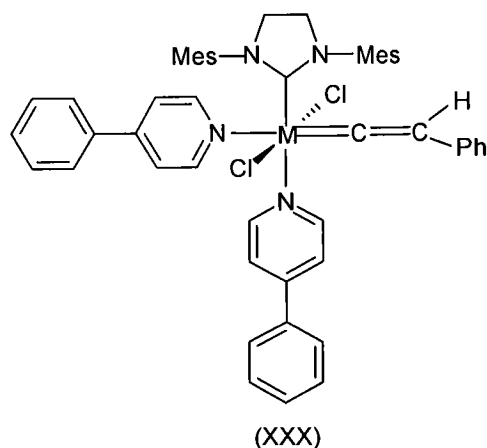


(XXVIII)



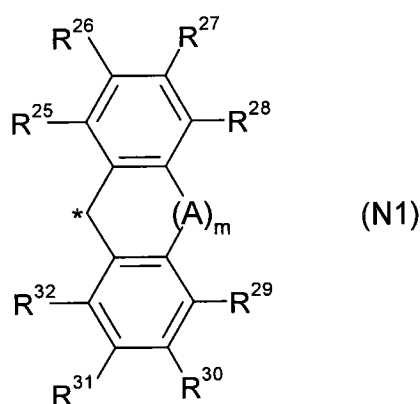
(XXIX)

[0332]



[0333] 另一个替代的实施方案涉及根据本发明催化剂体系的用途,该催化剂体系包括至少一种具有通式 (Z) 的化合物以及具有通用结构式 (N1) 的催化剂 (N),

[0334]



[0335] 其中由“*”所表示的碳原子通过一个或多个双键与基本的催化剂框架结合,

[0336] 以及

[0337] R^{25} - R^{32} 是相同或不同的,并且各自是氢、卤素、羟基、醛、酮基、硫醇、 CF_3 、硝基、亚硝基、氰基、氰硫基、异氰酸根、碳二亚胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、氨基、酰氨基、亚氨基、甲硅烷基、磺酸根 ($-SO_3^-$)、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^-$ 或 OPo_3^- 或烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、羧酸酯、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基、烷基亚磺酰基、二烷基氨基、烷基甲硅烷基、或烷氧基甲硅烷基,其中这些基团均可以任选地被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基的基团取代,或作为替代方案,来自于由 R^{25} - R^{32} 所构成的组的两个直接相邻的基团包括与它们所结合的环境碳进行桥接,以形成一个环状基团、优选一个芳香族体系,或者作为替代方案, R^8 可任选地桥接至钌-或钌-卡宾络合催化剂的另一配体上,

[0338] m 是 0 或 1,以及

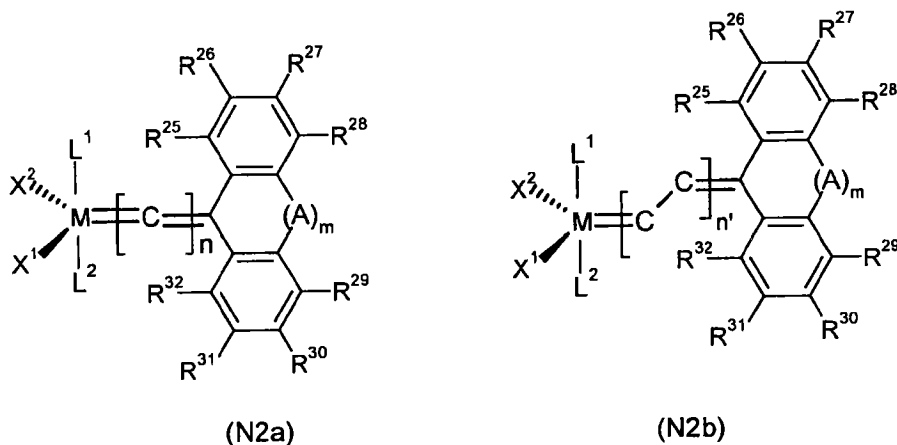
[0339] A 为氧、硫、 $C(R^{33}R^{34})$ 、 $N-R^{35}$ 、 $-C(R^{36})=C(R^{37})-$ 、 $-C(R^{36})(R^{38})-C(R^{37})(R^{39})-$,其中这些 R^{33} - R^{39} 是相同或不同的并且各自具有与基团 R^{25} - R^{32} 相同的含义。

[0340] 在催化剂体系中根据本发明有待使用的催化剂具有通式 (N1) 的结构要素,其中由“*”表示的碳原子通过一个或多个双键结合至该基本催化剂骨架上。如果由“*”表示的碳原子通过两个或多个双键结合至该基本催化剂骨架,则这些双键可以是累积的或共轭的。

[0341] 这类催化剂 (N) 已经描述于未公布的德国专利申请号 DE102007039695, 特此通过对催化剂 (N) 的定义及其制备的引用而将其结合在此, 但这仅在可适用的司法管辖权所允许的范围之内。

[0342] 具有通式 (N1) 的结构要素的催化剂 (N) 包括, 例如具有以下通式 (N2a) 和 (N2b) 的催化剂,

[0343]



[0344] 其中

[0345] M 是钨或钼,

[0346] X¹ 和 X² 是相同或不同的, 并且是两个配体, 优选阴离子配体,

[0347] L¹ 和 L² 是相同或不同的配体, 优选不带电的电子供体, 其中作为替代方案 L² 还可以桥接至基团 R⁸,

[0348] n 是 0、1、2 或 3, 优选 0、1 或 2,

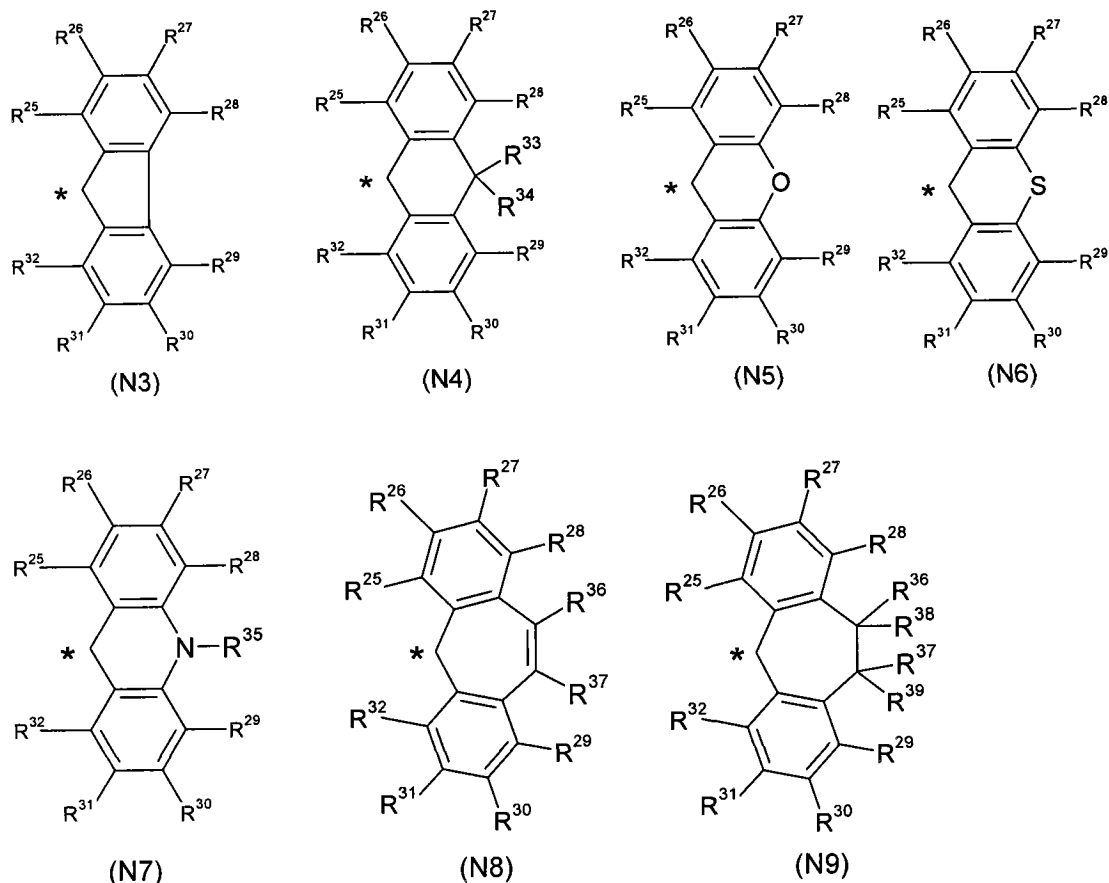
[0349] n' 为 1 或 2, 优选为 1, 以及

[0350] R²⁵-R³²、m 和 A 具有与通式 (N1) 中相同的含义。

[0351] 在具有通式 (N2a) 的催化剂中, 具有通式 (N1) 的结构要素通过一个双键 (n = 0) 或通过 2 个、3 个或 4 个累积的双键 (在 n = 1、2 或 3 的情况下) 连接至络合催化剂的中心金属。在根据本发明的具有通式 (N2b) 的催化剂中, 具有通式 (N1) 的结构要素通过共轭双键连接至络合催化剂的金属。在两种情况下, 在该络合催化剂的中心金属的方向上的一个双键位于由 “*” 所表示的碳原子上。

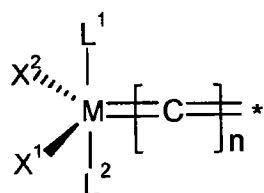
[0352] 因此, 具有通式 (N10a) 和 (N10b) 的催化剂包括一些催化剂, 其中以下通用结构要素 (N3)-(N9)

[0353]

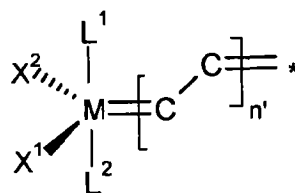


[0354] 借助由“*”表示的碳原子通过一个或多个双键连接至具有通式 (N10a) 或 (N10b) 的基本催化剂骨架

[0355]



(N10a)



(N10b)

[0356] 其中, X^1 和 X^2 、 L^1 和 L^2 、 n 、 n' 以及 R^{25} – R^{39} 具有对于通式 (N2a) 和 (N2b) 所给出的含义。

[0357] 根据本发明的钨 – 或钼 – 卡宾催化剂典型的是五配位的。

[0358] 在具有通式 (N1) 的结构要素中,

[0359] R^{15} – R^{32} 是相同或不同的, 并且各自是氢、卤素、羟基、醛、酮基、硫醇、 CF_3 、硝基、亚硝基、氰基、氰硫基、异氰酸根、碳二亚胺、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、氨基、酰胺基、亚氨基、甲硅烷基、磺酸根 ($-SO_3^-$)、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^-$ 或 OPo_3^- 或烷基, 优选 C_1 – C_{20} –烷基, 特别是 C_1 – C_6 –烷基, 环烷基, 优选 C_3 – C_{20} –环烷基, 特别是 C_3 – C_8 –环烷基、链烯基, 优选 C_2 – C_{20} –链烯基、炔基, 优选 C_2 – C_{20} –炔基、芳基, 优选 C_6 – C_{24} –芳基, 特别是苯基、羧酸酯, 优选 C_1 – C_{20} –羧酸根酯、烷氧基, 优选 C_1 – C_{20} –烷氧基、链烯氧基, 优选 C_2 – C_{20} –链烯氧基、炔氧基, 优选 C_2 – C_{20} –炔氧基、芳氧基, 优选 C_6 – C_{24} –芳氧基、烷氧基羰基, 优选 C_2 – C_{20} –烷氧基羰基

基、烷基氨基, 优选 C_1-C_{30} -烷基氨基、烷硫基, 优选 C_1-C_{30} -烷硫基、芳硫基, 优选 C_6-C_{24} -芳硫基、烷基磺酰基, 优选 C_1-C_{20} -烷基磺酰基、烷基亚磺酰基, 优选 C_1-C_{20} -烷基亚磺酰基、二烷基氨基, 优选二 (C_1-C_{20} -烷基) 氨基、烷基甲硅烷基, 优选 C_1-C_{20} -烷基甲硅烷基, 或烷氧基甲硅烷基, 优选 C_1-C_{20} -烷氧基甲硅烷基的基团, 其中这些基团可以全部任选被一个或多个烷基、卤素、烷氧基-、芳基-或杂芳基的基团取代, 或可替代地来自 $R^{25}-R^{32}$ 的组中两个直接相邻的基团与包括它们结合的环碳还可以与包括与它们结合的碳原子桥接, 以形成一个环状基团, 优选一个芳香族体系, 或可替代地 R^8 可以任选桥接于钌-或钌-卡宾配位催化剂的另一配体上,

[0360] m 是 0 或 1, 以及

[0361] A 为氧、硫、 $C(R^{33})(R^{34})$ 、 $N-R^{35}$ 、 $-C(R^{36})=C(R^{37})-$ 或 $-C(R^{36})(R^{38})-C(R^{37})(R^{39})-$, 其中 $R^{33}-R^{39}$ 是相同或不同的并且各自可具有与基团 R^1-R^8 相同的优选含义。

[0362] 在具有通式 (N1) 的结构要素中的 C_1-C_6 -烷基是, 例如, 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基或正己基。在具有通式 (N1) 的结构要素中的 C_3-C_8 -环烷基是, 例如, 环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基。

[0363] 在具有通式 (N1) 的结构要素中的 C_6-C_{24} -芳基是具有 6 个至 24 个骨架碳原子的一个芳香族基团。作为优选的具有 6 至 10 个骨架碳原子的单环、双环或三环的碳环芳香族基团, 可以提及例如苯基、联苯、萘基、菲基和蒽基。

[0364] 在具有通式 (N1) 的结构要素中的基团 X^1 和 X^2 可以具有对于通式 (A) 中的催化剂所给出的相同的通用的、优选的以及特别优选的含义。

[0365] 在通式 (N2a) 和 (N2b) 中以及类似地在通式 (N10a) 和 (N10b) 中, 基团 L^1 和 L^2 是相同或不同的配体, 优选为不带电的电子供体, 并且可以具有对于通式 (A) 中的催化剂所给出的相同的通用的、优选的以及特别优选的含义。

[0366] 优选使用具有通用的结构单元 (N1) 的具有通式 (N2a) 和 (N2b) 的催化剂, 其中

[0367] M 是钌,

[0368] X^1 和 X^2 二者均为卤素,

[0369] n 在通式 (N2a) 中为 0、1 或 2, 或者

[0370] n' 在通式 (N2b) 中为 1

[0371] L^1 和 L^2 是相同的或不同的并且具有对于通式 (N2a) 和 (N2b) 所给出的通用的和优选的含义,

[0372] $R^{25}-R^{32}$ 是相同的或不同的并且具有对于通式 (N2a) 和 (N2b) 所给出的通用的和优选的含义,

[0373] m 是 0 或 1,

[0374] 以及, 当 $m = 1$ 时,

[0375] A 是氧、硫、 $C(C_1-C_{10}-烷基)_2$ 、 $-C(C_1-C_{10}-烷基)_2-C(C_1-C_{10}-烷基)_2-$ 、 $-C(C_1-C_{10}-烷基)=C(C_1-C_{10}-烷基)-$ 或 $-N(C_1-C_{10}-烷基)$ 。

[0376] 非常特别优选的是使用具有通用的结构单元 (N1) 的具有化学式 (N2a) 或 (N2b) 的催化剂, 其中

[0377] M 是钌,

[0378] X^1 和 X^2 二者均为氯,

[0379] n 在通式 (N2a) 中为 0、1 或 2, 或者

[0380] n' 在通式 (N2b) 中为 1

[0381] L^1 为具有化学式 (IIIa) 至 (IIIf) 之一的一个咪唑烷基团,

[0382] L^2 为具有化学式 (XIIa) 至 (XII f) 之一的磺化的膦、磷酸酯、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、肼、锑化氢、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶基团、咪唑烷基团或膦配体, 特别是 PPh_3 、 $P(p\text{-Tol})_3$ 、 $P(o\text{-Tol})_3$ 、 $PPh(CH_3)_2$ 、 $P(CF_3)_3$ 、 $P(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$ 、 $P(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$ 、 $P(C_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_3$ 、 $P(CH_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na})_3$ 、 $P(\text{异丙基})_3$ 、 $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$ 、 $P(\text{环戊基})_3$ 、 $P(\text{环己基})_3$ 、 $P(\text{新戊基})_3$ 和 $P(\text{新苯基})_3$,

[0383] $R^{25}\text{--}R^{32}$ 具有对于通式 (N2a) 和 (N2b) 所给出的通用的或优选的含义,

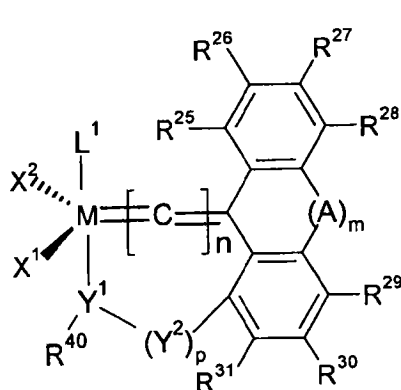
[0384] m 是 0 或 1,

[0385] 以及, 当 $m = 1$ 时,

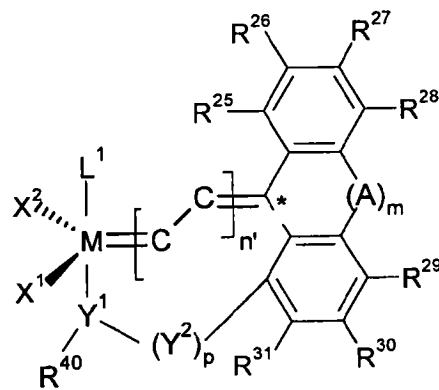
[0386] A 是氧、硫、 $C(C_1\text{--}C_{10}\text{--烷基})_2$ 、 $-C(C_1\text{--}C_{10}\text{--烷基})_2-C(C_1\text{--}C_{10}\text{--烷基})_2-$ 、 $-C(C_1\text{--}C_{10}\text{--烷基})=C(C_1\text{--}C_{10}\text{--烷基})-$ 或 $-N(C_1\text{--}C_{10}\text{--烷基})$ 。

[0387] 如果基团 R^{25} 与具有化学式 N 的催化剂的另一种配体桥接, 这就导致例如在具有通式 (N2a) 和 (N2b) 的催化剂的情况下为具有通式 (N13a) 和 (N13b) 的以下结构

[0388]



(N13a)



(N13b)

[0389] 其中

[0390] Y^1 是氧、硫、一个 $N\text{--}R^{41}$ 基团或 $P\text{--}R^{41}$ 基团, 其中 R^{41} 具有以下含义,

[0391] R^{40} 和 R^{41} 是相同或不同的并且各自是一个烷基、环烷基、链烯基、炔基、芳基、烷氧基、链烯氧基、炔氧基、芳氧基、烷氧羰基、烷氨基、烷硫基、芳硫基、烷基磺酰基、或烷基亚磺酰基的基团, 这些基团均可以任选被一个或多个烷基、卤素、烷氧基、芳基或杂芳基的基团取代,

[0392] p 是 0 或 1, 以及

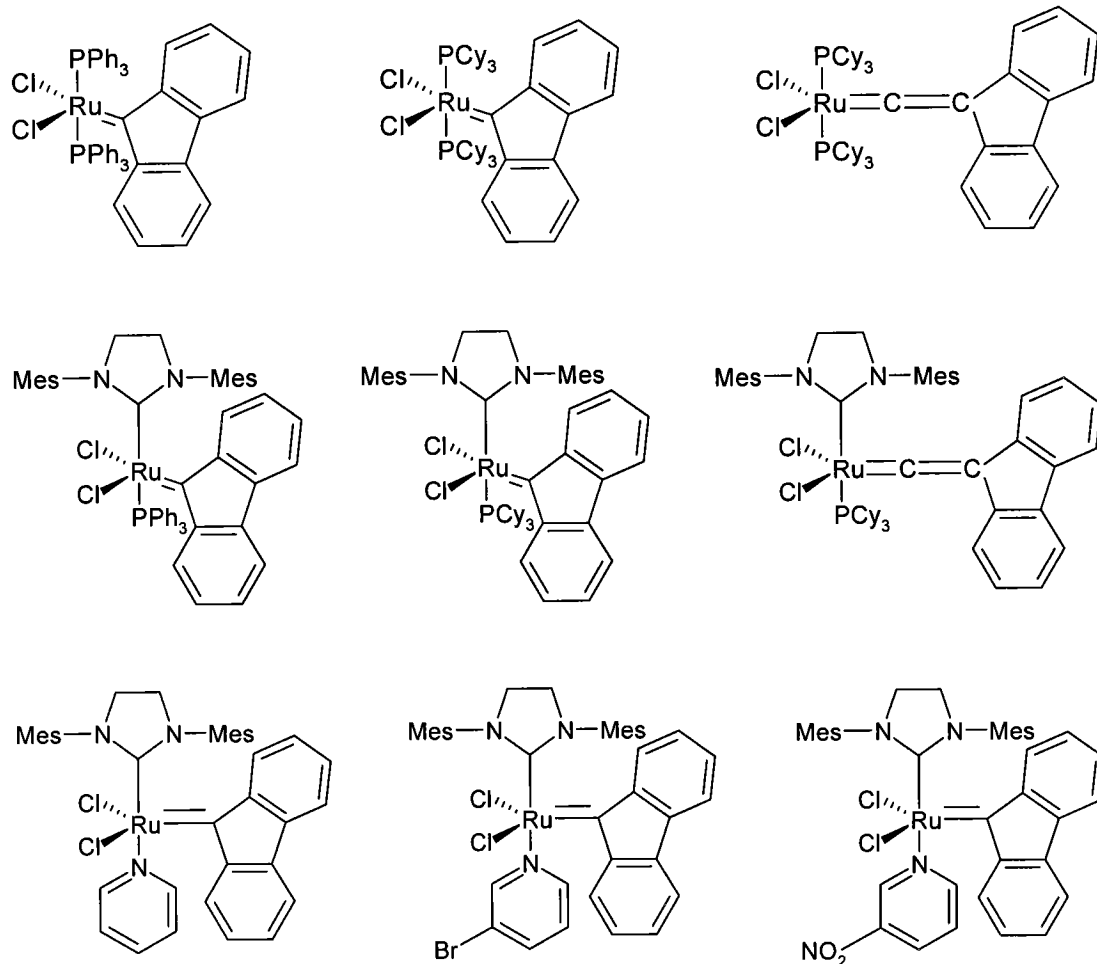
[0393] Y^2 当 $p = 1$ 时, 为 $-(CH_2)_r-$, 其中 $r = 1, 2$ 或 3 , 为 $-C(=O)\text{--}CH_2\text{--}$ 、 $-C(=O)\text{--}$ 、 $-N=CH\text{--}$ 、 $-N(H)\text{--}C(=O)\text{--}$, 或可替代地, 该整体结构单元 “ $-Y^1(R^{40})\text{--}(Y^2)_p\text{--}$ ” 是 $(-N(R^{40})=CH\text{--}CH_2\text{--})$ 、 $(-N(R^{40}, R^{41})=CH\text{--}CH_2\text{--})$, 并且

[0394] 其中 M 、 X^1 、 X^2 、 L^1 、 $R^{25}\text{--}R^{32}$ 、 A 、 m 和 n 具有与在通式 (IIa) 和 (IIb) 中相同的含义。

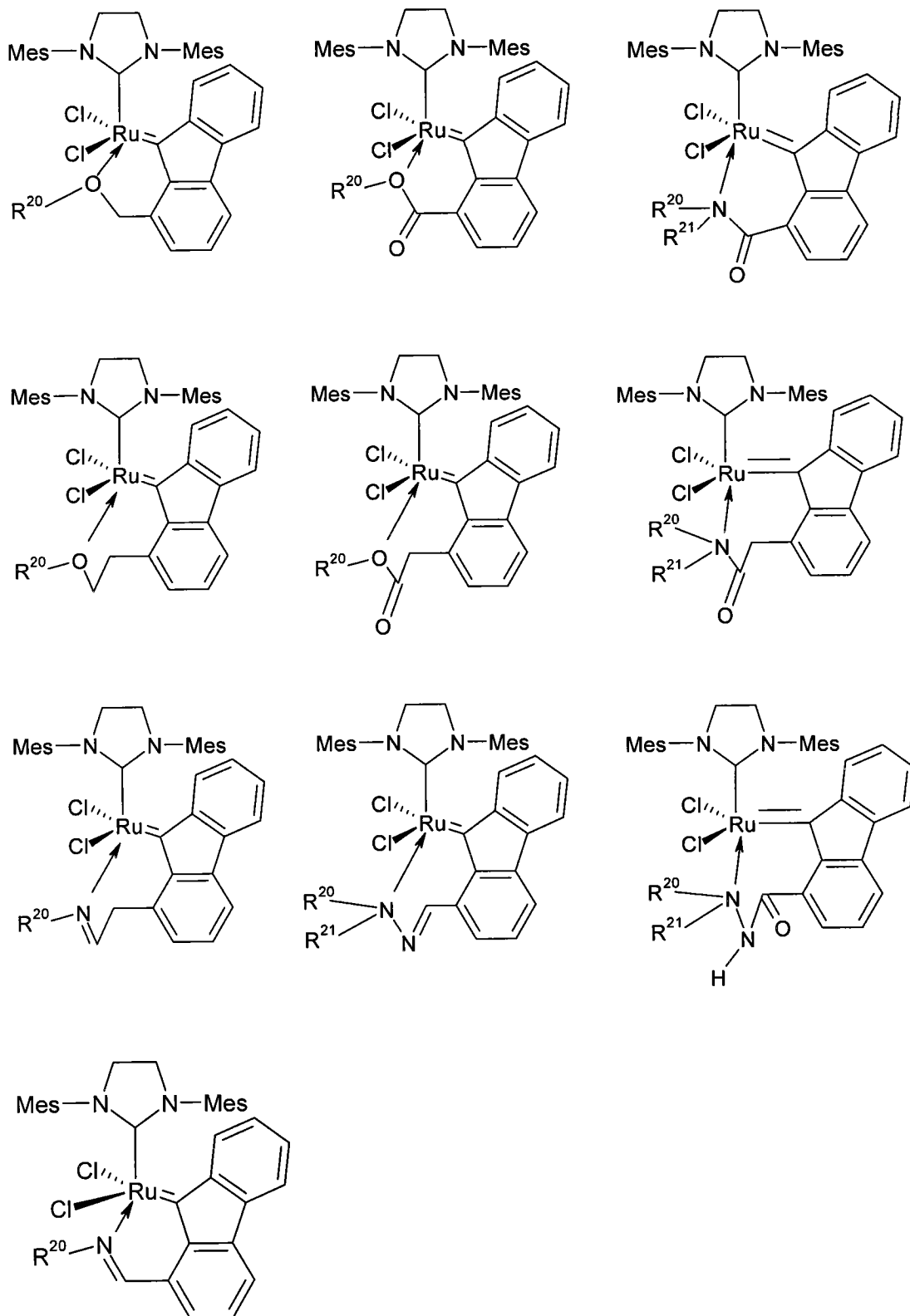
[0395] 优选的催化剂体系包括具有通式 (Z) 的一种化合物, 其中 BF_mX_n 部分是 BF_3 、 BF_2Cl 、

BFCl_2 、 BF_2Br 、 BFBr_2 、 $\text{BF}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{BF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{BF}_2(\text{CH}_3)$ 以及 $\text{BF}(\text{CH}_3)_2$, D 是选自下组, 其构成为: 水、二乙基醚、乙胺、THF、正丙醇、甲酸、乙酸、三氟乙酸、三氯乙酸、硫酸、磷酸、三氟甲磺酸以及甲苯磺酸并且 $v = 1, 2, 3, 4$ 或 5 , 特别优选 $1, 2$ 或 3 ; 连同包括具有以下所示结构之一的通式 (N) 的一种催化剂。

[0396]

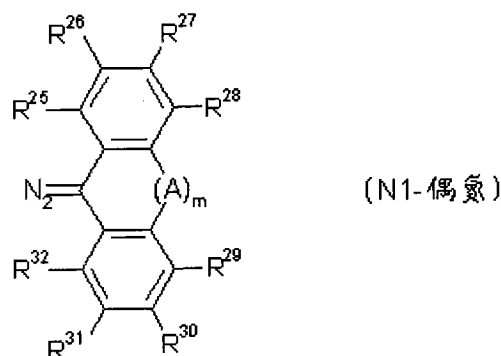


[0397]



[0398] 催化剂 (N) 可以通过使适合的催化剂前体络合物与适合的重氮化合物反应来制备, 这是当该合成是在特定的温度范围内进行并且 同时起始材料的摩尔比处于选定的范围内时。为此目的, 使一种催化剂前体化合物 (例如) 与具有通式 (N1- 偶氮) 的一种化物进行反应

[0399]



[0400] 其中, R^{25} - R^{32} 、 m 和 A 具有对于通式 (N1) 所给出的含义, 该反应是在下述条件下进行:

[0401] (i) 在从 -20°C 至 100°C 的范围内, 优选在从 $+10^{\circ}\text{C}$ 至 $+80^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 特别优选在从 $+30^{\circ}\text{C}$ 至 $+50^{\circ}\text{C}$ 的范围内的温度下, 以及

[0402] (ii) 该催化剂前体化合物与具有通式 (N1-偶氮) 的化合物的摩尔比为 1 : 0.5 至 1 : 5, 优选 1 : 1.5 至 1 : 2.5, 特别优选 1 : 2。

[0403] 取决于这些基团 R^{25} - R^{32} 和 A 的含义, 具有通式 (N1-偶氮) 的化合物是 9-重氮芴或其不同的衍生物。有可能使用 9-重氮芴的不同衍生物。以这种方式, 可以获得广泛种类的亚芴基衍生物。

[0404] 这些催化剂前体化合物是还不包含任何具有通用结构要素 (N1) 的配体的钪或钕络合催化剂。

[0405] 在这个反应中, 一个配体离开催化剂前体化合物, 而含有通用结构单元 (N1) 的一个卡宾配体被纳入。

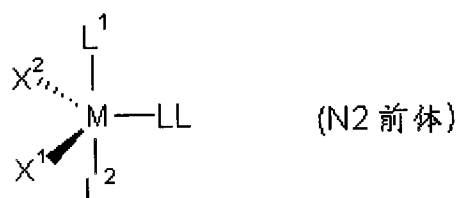
[0406] 该反应可以使用饱和烃、不饱和烃和芳香族烃、醚以及卤化的溶剂进行。优选氯化溶剂, 例如二氯甲烷、1,2-二氯乙烷或氯苯。处于钪或钕前体的形式的催化剂前体化合物通常最初装载于一种优选干燥的溶剂中。溶剂中钪或钕前体的浓度通常在按重量计从 15% 至 25% 的范围内, 优选在按重量计从 50% 至 20% 的范围内。随后可将溶液加热。已经发现, 将该溶液加热到范围从 30°C 到 50°C 的温度是特别有用的。然后加入在一种通常为干燥的、优选不含水的溶剂中的具有通式 (N1-偶氮) 的化合物。溶剂中具有通式 (N1-偶氮) 的化合物的浓度优选在按重量计 5% 至 15% 的范围内, 优选约 10%。为了完成反应, 使该混合物再反应另外 0.5h-1.5h, 它特别优选是在与上述相同的范围内温度, 即从 30°C 到 50°C 。随后将该溶剂去除并且通过萃取将残余物纯化, 例如用正己烷与一种芳香族溶剂的混合物。

[0407] 根据本发明的催化剂通常不能以纯的形式获得而是作为等摩尔 (通过该反应的化学计量法确定) 的与一种反应产物的混合物而获得。该反应产物是具有通式 (N1-偶氮) 的化合物与反应中所使用的催化剂前体化合物的离去配体的反应产物。离去配体优选为膦配体。可除去这种反应产物以获得根据本发明的纯催化剂。然而, 复分解反应不仅可以使使用根据本发明的纯催化剂还可以使用根据本发明的这种催化剂与上述反应产物的混合物进行催化。

[0408] 以上所描述方法在以下进行详细说明:

[0409] 在通式 (N2a) 和 (N2b) 的催化剂的情况下, 使具有通式 (“N2 前体”) 的一种催化剂前体化合物与具有通式 (N1-偶氮) 的一种化合物进行反应

[0410]



[0411] 其中

[0412] M、X¹、X²、L¹ 和 L² 具有如通式 (N2a) 和 (N2b) 中相同的通用的和优选的含义, 并且

[0413] LL 是一个“离去配体”并且可以具有与通式 (N2a) 和 (N2b) 中 L¹ 和 L² 相同的含义, 优选具有对于通式 (N2a) 和 (N2b) 所给出的含义之一的一个膦配体,

[0414] 其温度在从 -20℃ 至 100℃ 的范围内, 优选在从 +10℃ 至 +80℃ 的范围内, 特别优选在从 +30℃ 至 +50℃ 的范围内的温度下, 并且具有通式 (XVII) 的催化剂前体化合物与具有通式 (N1-偶氮) 的化合物的摩尔比为从 1 : 0.5 至 1 : 5, 优选从 1 : 1.5 至 1 : 2.5, 特别优选 1 : 2。制备具有化学式 (N) 的此类催化剂的另外的实例在尚未公开的专利申请 DE 102007039695 中给出。

[0415] 在根据本发明有待使用的催化剂体系中, 复分解催化剂和具有通式 (Z) 的化合物是以例如 [复分解催化剂 : 具有 (Z) 的化合物 = 1 : (0.1-1000), 优选 1 : (0.5-100), 并且特别优选 1 : (1-50) 来使用的。

[0416] 根据本发明的催化剂体系在丁腈橡胶的复分解反应的使用中, 具有通式 (Z) 的化合物可以在一种溶剂或分散介质或不使用溶剂或分散介质被添加至络合催化剂或其溶液中, 以便获得根据本发明的催化剂体系。

具体实施方式

[0417] 作为将具有通式 (Z) 的化合物添加至络合催化剂或其溶液中的溶剂和分散介质, 有可能使用所有已知的溶剂或分散介质。为了使具有通式 (Z) 的化合物的加入有效, 具有通式 (Z) 的化合物在该分散介质中不必是可溶的。优选的溶剂或分散介质包括, 但不限于, 丙酮、苯、氯苯、氯仿、环己烷、二氯甲烷、二乙醚、二噁烷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基砜、二甲基亚砜、甲基乙基酮、四氢呋喃、四氢吡喃和甲苯。优选地, 该溶剂或分散介质对络合催化剂呈惰性。

[0418] 根据本发明, 上述催化剂体系优选是用于丁腈橡胶的复分解。根据本发明它们的用途则是一种通过使丁腈橡胶与本发明的催化剂体系接触而用于减少丁腈橡胶的分子量的方法。这种反应是一种交叉复分解反应。

[0419] 在根据本发明的催化剂体系用于丁腈橡胶的复分解的使用中, 基于待降解的丁腈橡胶, 具有通式 (Z) 的化合物的用量是在从 0.0001phr 至 5phr、优选从 0.001phr 至 2phr (phr = 每 100 份按重量计的橡胶的按重量计的份数) 的范围内。

[0420] 对于在 NBR 的复分解中的使用, 具有通式 (Z) 的化合物也可在一种溶剂或分散介质中或没有溶剂或分散介质时加入络合催化剂的溶液中。作为替代方案, 具有通式 (Z) 的化合物也可以直接加入待降解的丁腈橡胶的溶液中, 络合催化剂随后也加入到该溶液中, 这样根据本发明的整个催化剂体系存在于反应混合物中。

[0421] 基于所使用的丁腈橡胶的络合催化剂的量取决于特定络合催化剂的性质和催化活性。基于所使用的丁腈橡胶, 所使用的络合催化剂的量通常为从 1ppm 至 1000ppm 的贵金

属,优选从 2ppm 至 500ppm,特别是从 5ppm 至 250ppm。

[0422] 可在不存在或存在共烯烃的情况下进行 NBR 复分解。这种共烯烃优选是直链或支链 C_2-C_{16} - 烯烃。适合的共烯烃是,例如,乙烯、丙烯、异丁烯、苯乙烯、1- 己烯以及 1- 辛烯。优选使用 1- 己烯或 1- 辛烯。如果共烯烃为液体(例如在 1- 己烯的情况下),则基于所用的丁腈橡胶,共烯烃的量优选在按重量计 0.2% -20% 的范围内。如果共烯烃为气体,如在例如乙烯的情况下,则选择共烯烃的量使得在室温下在反应容器中建立在 $1 \times 10^5 Pa$ - $1 \times 10^7 Pa$ 范围内的压力,优选在 $5.2 \times 10^5 Pa$ 到 $4 \times 10^6 Pa$ 范围内的压力。

[0423] 复分解反应可以在合适的溶剂中进行,该溶剂不会使所使用的催化剂失活,并且也不会以任何其他的方式对该反应具有不利的影响。优选的溶剂包括,但不限于,二氯甲烷、苯、甲苯、甲基乙基酮、丙酮、四氢呋喃、四氢吡喃、二噁烷、环己烷和氯苯。特别优选的溶剂为氯苯。在某些情况下,当共烯烃本身可以起溶剂的作用时,例如,在 1- 己烯的情况下,还可以免去再加入另外的溶剂。

[0424] 在复分解的反应混合物中所使用的丁腈橡胶的浓度并不是至关重要的,但当然应该确保,反应混合物的过高粘度和与其有关的混合问题不会不利地影响该反应。基于总反应混合物,NBR 在反应混合物中的浓度优选在按重量计从 1% 至 25% 的范围内,特别优选在按重量计从 5% 至 20% 的范围内。

[0425] 复分解降解通常在 $10^\circ C$ 至 $150^\circ C$ 范围内的温度下,优选在 $20^\circ C$ 至 $100^\circ C$ 范围内的温度下进行。

[0426] 反应时间取决于多个因素,例如取决于 NBR 的类型、催化剂的类型、采用的催化剂的浓度以及反应温度。在正常条件下反应典型的是在 5 小时内完成。该复分解反应的过程可以通过标准分析方法进行监测,例如通过 GPC 测量或通过粘度确定。

[0427] 作为丁腈橡胶(“NBR”),在复分解反应中有可能使用含有重复单元的共聚物或三聚物,这些重复单元是由至少一种共轭二烯、至少一种 α , β - 不饱和腈以及如果合适的话一种或多种另外的可共聚的单体形成。

[0428] 共轭二烯可以是任意性质的。优选使用 (C_4-C_6) - 共轭二烯。特别优选 1,3- 丁二烯、异戊二烯、2,3- 二甲基丁二烯、戊间二烯或它们的混合物。特别地,使用 1,3- 丁二烯或异戊二烯或它们的混合物。非常特别优选 1,3- 丁二烯。

[0429] 作为 α , β - 不饱和腈,有可能使用任何已知的 α , β - 不饱和腈,其中优选 (C_3-C_5) - α , β - 不饱和腈,例如丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈或它们的混合物。特别优选丙烯腈。

[0430] 因此,特别优选的丁腈橡胶是丙烯腈和 1,3- 丁二烯的一种共聚物。

[0431] 除了共轭二烯和 α , β - 不饱和腈之外,有可能使用本领域技术人员已知的一种或多种另外的可共聚单体,例如, α , β - 不饱和一元羧酸或二羧酸类、它们的酯类或酰胺类。作为 α , β - 不饱和一元羧酸或二羧酸,给予优选的是富马酸、马来酸、丙烯酸以及甲基丙烯酸。作为 α , β - 不饱和羧酸的酯类,优选使用它们的烷基酯类和烷氧基烷基酯类。 α , β - 不饱和羧酸的特别优选的烷基酯类是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸-2- 乙基己酯、甲基丙烯酸-2- 乙基己酯以及丙烯酸辛酯。 α , β - 不饱和羧酸的特别优选的烷氧基烷基酯类为(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯和(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯。还有可能使用烷基酯类(例如,以上提及的那些)和

烷氧基烷基酯类（例如，按以上提及的那些形式）的混合物。

[0432] 在待使用的 NBR 聚合物中的共轭二烯和 α , β -不饱和腈的比例可以在宽的范围内变化。基于总的聚合物，共轭二烯或共轭二烯的总和的比例通常在按重量计 40% 至 90% 的范围内，优选在按重量计 60% 至 85% 的范围内。基于总的聚合物， α , β -不饱和腈或 α , β -不饱和腈的总和的比例通常为按重量计 10% 至 60%，优选为按重量计 15% 至 40%。单体在每种情况下的比例合计达按重量计 100%。基于总的聚合物，额外的单体能以按重量计 0% 至 40%，优选按重量计 0.1% 至 40%，特别优选按重量计 1% 至 30% 的量存在。在这种情况下，该共轭二烯或多种共轭二烯和 / 或该 α , β -不饱和腈或多种 α , β -不饱和腈的相应比例被额外的单体的比例所替代，其中在每种情况下所有单体的比例合计达按重量计 100%。

[0433] 通过聚合上述单体来制备丁腈橡胶是本领域技术人员充分已知的并且在文献中进行了全面描述。

[0434] 可用于本发明目的的丁腈橡胶也可以是可商购的，例如，来自 Lanxess Deutschland GmbH 的 **Perbunan[®]** 和 **Krynac[®]** 等级的产品范围的产品。

[0435] 用于复分解反应的丁腈橡胶具有范围在从 30 到 70、优选从 30 到 50 内的门尼粘度（在 100℃ 下 ML 1+4）。这对应于范围在 150000-500000 内、优选范围在 180000-400000 内的重均分子量 M_w 。此外，所使用的丁腈橡胶具有一个多分散性 $PDI = M_w/M_n$ ，其中 M_w 是重均分子量并且 M_n 是数均分子量，它在 2.0-6.0 的范围内，并且优选在 2.0-4.0 的范围内。

[0436] 门尼粘度的确定是根据 ASTM 标准 D 1646 进行的。

[0437] 通过本发明的复分解方法获得的丁腈橡胶具有范围在 5-30、优选范围在 5-20 的门尼粘度（在 100℃ 下，ML 1+4）。这对应于 范围在 10000-100,000、优选范围在 10000-80,000 的重均分子量 M_w 。此外，所获得的丁腈橡胶具有一个多分散度 $PDI = M_w/M_n$ ，其中 M_n 是数均分子量，而 M_w 是重均分子量，在 1.4-4.0 的范围内，优选在 1.5-3.0 的范围内。

[0438] 在根据本发明的催化剂体系存在下进行复分解降解之后，对所获得的降解的丁腈橡胶进行氢化。这可按本领域普通技术人员已知的方式进行。

[0439] 可以使用均相或多相的氢化催化剂来进行氢化。还有可能进行原位氢化，即，在相同的反应混合物中进行氢化，在该反应混合物中先前已进行复分解降解并且无需分离降解的丁腈橡胶。将氢化催化剂简单地引入反应容器中。

[0440] 所用催化剂通常是基于铈、钪或钛，但是也有可能使用铂、铈、钼、铌、钒、钨或铜作为金属或优选是以金属化合物的形式（例如见、US-A-3,700,637、DE-A-25 39 132、EP-A--134,023、DE-A-3541 689、DE-A-35 40 918、EP-A-0 298 386、DE-A--35 29 252、DE-A-34 33 392、US-A-4,464,515 和 US-A-4,503,196）。

[0441] 用于在均相中氢化的适宜催化剂和溶剂在下文加以描述并且还可以从 DE-A-25 39 132 和 EP-A-0 471 250 中已知。

[0442] 选择性氢化例如可以在一种含铈或钪的催化剂的存在下实现。可以使用，例如，具有以下通式的催化剂

[0443] $(R^1)_nBP)_1MX_n$,

[0444] 其中，M 为钪或铈，这些基团 R^1 是相同或不同的，并且各自为 C_1 - C_8 -烷基基团、

C₄-C₈- 环烷基基团、C₆-C₁₅- 芳基基团或 C₇-C₁₅- 芳烷基基团。B 是磷、砷、硫或一个亚砷基团 S = O, X 是氢或一个阴离子, 优选卤素并且特别优选氯或溴, l 是 2、3 或 4, m 是 2 或 3 并且 n 是 1、2 或 3, 优选 1 或 3。优选的催化剂为三(三苯基膦)氯化铑(I)、三(三苯基膦)氯化铑(III)、和三(二甲基亚砷)氯化铑(III)、以及还有具有化学式 (C₆H₅)₃P)₄RhH 的四(三苯基膦)氢化铑以及相应的化合物, 其中全部或部分三苯基膦已被三环己基膦替代。该催化剂可以按少量使用。基于聚合物的重量, 在按重量计 0.01% -1% 范围内, 优选在按重量计 0.03% 至 0.5% 范围内, 并且特别优选是在按重量计 0.1% -0.3% 范围内的量是适合的。

[0445] 使用催化剂连同一种助催化剂通常是有用的, 它是具有化学式 R^l_mB 的配体, 其中 R^l、m 以及 B 具有上述针对催化剂所给出的含义。优选 m 是 3, B 是磷以及基团 R^l 可以是相同或不同的。助催化剂优选具有三烷基、三环烷基、三芳基、三芳烷基、二芳基单烷基、二芳基单环烷基、二烷基单芳基、二烷基单环烷基、二环烷基单芳基或二环烷基单芳基基团。

[0446] 助催化剂的实例可在例如 US-A-4, 631, 315 中找到。一种优选的助催化剂是三苯基膦。基于待氢化的丁腈橡胶的重量, 助催化剂优选以在按重量计 0.1% -5% 的范围内, 优选在按重量计 0.3% -4% 的范围的量使用。此外, 含钌催化剂与助催化剂的重量比优选是在从 1 : 3 到 1 : 55 的范围内, 特别优选是在从 1 : 5 到 1 : 45 的范围内。基于按重量计 100 份的有待氢化的丁腈橡胶, 合适的是使用按重量计从 0.1 份到 33 份的助催化剂, 优选是按重量计从 0.5 份到 20 份, 并且非常特别优选是按重量计从 1 份到 5 份, 特别是按重量计多于 2 份并且少于 5 份助催化剂。

[0447] 进行该氢化作用的操作程序对于本领域技术人员从 US-A-6, 683, 136 中是充分已知的。有待氢化的丁腈橡胶通常在范围在 100°C 至 150°C 的温度下以及范围在 50 巴至 150 巴的压力下, 在如甲苯或一氯苯的溶剂中, 用氢气处理 2 小时至 10 小时。

[0448] 为了本发明的目的, 氢化是起始丁腈橡胶中所存在的双键的至少 50%, 优选 70% 到 100%, 特别优选 80% 到 100% 的一个反应。在 HNBR 中从 0 到 8% 的残余双键含量也是特别优选的。

[0449] 当使用多相催化剂时, 这些催化剂通常是基于钯的负载催化, 例如, 它们被支撑在碳、硅石、碳酸钙或硫酸钡上。

[0450] 在氢化完成之后, 获得了具有根据 ASTM 标准 D 1646 测量的在 1-50 范围内的门尼粘度 (ML 1+4, 在 100°C 下) 的氢化丁腈橡胶。这大致对应于在 2000g/mol-400000g/mol 的范围内的重均分子量 M_w。门尼粘度 (ML 1+4 在 100°C 下) 优选是在从 5 到 30 的范围内。这大致对应于范围在约 20000-200000 的重均分子量 M_w。此外, 所获得的氢化丁腈橡胶的多分散性指数 PDI = M_w/M_n, 其中 M_w 为重均分子量并且 M_n 为数均分子量, 在 1 到 5 的范围内, 并且优选在 1.5 到 3 的范围内。

[0451] 然而该催化剂体系不仅能够成功地用于丁腈橡胶的复分解降解而且还可以普遍地用于其他的复分解反应。在用于闭环复分解的方法中, 使本发明的催化剂体系与适合的非环状起始材料, 例如, 二烯丙基丙二酸二乙酯进行接触。

[0452] 使用根据本发明的包括复分解催化剂和具有通式 (Z) 的含氟硼酸化合物的催化剂体系与类似的其中仅使用催化剂 (即不加入具有通式 (Z) 的含氟硼化合物) 的复分解反应相比, 使在可比的反应时间内实际的复分解催化剂的量以及由此贵金属的量显著地减少

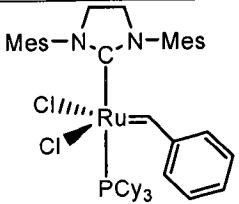
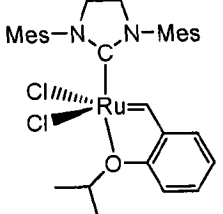
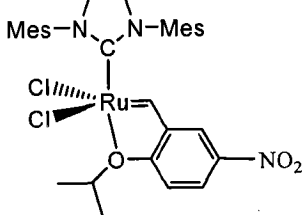
了。当使用可比的贵金属含量时,反应时间通过加入具有通式 (Z) 的含氟硼化合物而被实质性地缩短。当用于降解丁腈橡胶时,可以获得具有显著更低的分子量 M_w 和 M_n 的降解的丁腈橡胶。

[0453] 实例

[0454] 当以下实例是在室温下进行,这个室温为 $22 \pm 2^\circ\text{C}$ 。在以下这些实例中使用表 1 中示出的络合催化剂。

[0455] 表 1:

[0456]

催化剂名称	结构式	分子量 [g/mol]	来源
格鲁布斯 II 催化剂		848.33	Materia / Pasadena; USA
Hoveyda 催化剂		626.14	Aldrich
Grela 催化剂		671.13	如在 J. Org. Chem. 2004, 69, 6894-6896 中所述的进行制备

[0457] 根据本发明的以下实例通过使用在表 2 中示出的具有通式 (Z) 的化合物进行。

[0458] 表 2:

[0459]

添加剂名称	化学式	来源
三氟化硼的二乙醚加合物	$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Acros Organics
三氟化硼的乙胺加合物	$\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$	Aldrich
三氟化硼的四氢呋喃加合物	$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Aldrich
三氟化硼的正丙醇加合物	$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Aldrich
三氟化硼的乙酸加合物	$\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	Aldrich

[0460] [0460] 对丁腈橡胶的复分解降解所进行的实例以所使用的复分解催化剂、具有通式 (Z) 的化合物、以及所使用的络合催化剂:所使用的添加剂的摩尔比的方式在以下表 3 中进行概述。

[0461] 表 3:

[0462]

实验	催化剂	添加剂	催化剂：添加剂的摩尔比
1.0 并非根据本发明	格鲁布斯 II	-	-
1.1 根据本发明：	格鲁布斯 II	BF ₃ *Et ₂ O	1:22
1.2 根据本发明：	格鲁布斯 II	BF ₃ *Et ₂ O	1:5
1.3 根据本发明：	格鲁布斯 II	BF ₃ *Et ₂ O	1:2
1.4 根据本发明：	格鲁布斯 II	BF ₃ *Et ₂ O	1:1
1.5 根据本发明：	格鲁布斯 II	BF ₃ *EtNH ₂	1:22
1.6 根据本发明：	格鲁布斯 II	BF ₃ *THF	1:22
1.7 根据本发明：	格鲁布斯 II	BF ₃ *n-Propanol	1:22
1.8 根据本发明：	格鲁布斯 II	BF ₃ *CH ₃ COOH	1:22
2.0 并非根据本发明	Grela	-	-
2.1 根据本发明：	Grela	BF ₃ *Et ₂ O	1:22

[0463] 所使用的丁腈橡胶：

[0464] 在以下实例中描述的降解反应是使用来自 Lanxess Deutschland GmbH 的丁腈橡胶 **Perbunan[®] 3436 F** 进行的。

[0465] 这种丁腈橡胶具有以下特性：

[0466] 丙烯腈含量：按重量计 34.3%

[0467] 门尼粘度 (ML 1+4 在 100°C 下)：33 门尼单位

[0468] 残留水分含量：按重量计 1.0%

[0469] M_w : 211 kg/mol

[0470] M_n : 82 kg/mol

[0471] PDI (M_w/M_n): 2.6

[0472] 用于丁腈橡胶复分解的程序：

[0473] 在每种情况下，使用 293.3 克的氯苯（在下文中称作“MCB”/Aldrich）来进行复分解降解，其中在使用前，氯苯已被蒸馏并在室温下借助使氩气通过它来使其变成惰性。为了进行降解，将 40g 的 NBR 于室温下在 12 小时期间在搅拌下进行溶解。在每种情况下，将 0.8g (2phr) 的 1-己烯加入含 NBR 的溶液中，并且然后加入在表中指明的硼化合物（溶解在 10g 的已被惰性的 MCB 中），并且通过搅拌 30 分钟使该混合物均匀化。

[0474] 在每种情况下将 Ru 催化剂（格鲁布斯 II 和 Hoveyda 催化剂）在氩气下溶解于 10g 的已经被惰性的 MCB 中，在催化剂溶液制备之后将催化剂的溶液加入在 MCB 中的 NMR 溶液中。

[0475] 在室温下使用下表中指明的起始材料的量来进行复分解反应。

[0476] 在下表中所指明的反应时间以后，在每种情况下，从反应溶液中取约 3ml，并且通过立即加入约 0.2ml 的乙基乙烯基醚而终止反应。从终止的溶液中取出 0.2ml 并且随后用 3ml 的 DMAc (N,N-二甲基乙酰胺（用 0.075M 的 LiBr 进行稳定；来自 Aldrich）) 进行稀释。

[0477] 为了进行 GPC 分析，在每种情况下，借助于 0.2 μm 的特氟纶注射过滤器 (Chromafil PTFE 0.2mm；来自 Machery-Nagel) 对溶液进行过滤。随后使用一个来自 Waters 的仪器 (Mod. 510) 进行 GPC 分析。510)。利用一个前置柱（来自 Polymer

Laboratories 的 PLGuard) 与来自 Polymer Laboratories 的 2 个 Resipore 柱 (300mm×7.5mm, 孔径: 3 μm) 的组合进行该分析。使用来自 Polymer Standards Services 的摩尔质量从 960g/mol 到 6×10^5 g/mol 的直链苯乙烯对柱进行校正。使用来自 Waters (Waters 410 差示折射仪) 的 RI 检测器作为检测器。在 80℃ 下使用 N,N'-二甲基乙酰胺作为洗脱液以 1.0ml/min 的流率进行分析。利用来自 Polymer Laboratories (Cirrus MultiVersion 3.0) 的软件进行 GPC 曲线的评估。

[0478] 系列 1: 在 NBR 的复分解降解中使用格鲁布斯 II 催化剂结合不同的含氟硼化合物

[0479] 实验 1.0: 使用格鲁布斯 II 催化剂而没有添加剂 (并非根据本发明)

[0480]

NBR	格鲁布斯 II 催化剂		1-己烯		添加剂		时间 [分钟]	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	PDI
量 [g]	量 [mg]	基于 NBR [phr]	量 [g]	基于 NBR [phr]	类型	量 [mg]	0 30 60 185	211 139 101 77	82 66 54 45	2.6 2.1 1.9 1.7
40	20	0.05	0.8	2.0	-	-	425	62	37	1.7

[0481] 实验 1.1: 使用格鲁布斯 II 催化剂以格鲁布斯 II/BF₃*Et₂O = 1 : 22 的摩尔比结合 BF₃*Et₂O (根据本发明)

[0482]

NBR	格鲁布斯 II 催化剂		1-己烯		添加剂		时间 [分钟]	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	PDI
量 [g]	量 [mg]	基于 NBR [phr]	量 [g]	基于 NBR [phr]	类型	量 [mg]	0 30 60 185	211 16 10 11	82 7 6 6	2.6 2.3 1.7 1.8
40	20	0.05	0.8	2.0	BF ₃ * Et ₂ O	74	425	10	6	1.7

[0483] 实验 1.2: 使用格鲁布斯 II 催化剂以格鲁布斯 II/BF₃*Et₂O = 1 : 5 的摩尔比结合 BF₃*Et₂O (根据本发明)

[0484]

NBR	格鲁布斯 II 催化剂		1-己烯		添加剂		时间 [分钟]	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	PDI
量 [g]	量 [mg]	基于 NBR [phr]	量 [g]	基于 NBR [phr]	类型	量 [mg]	0 30 60 185	211 115 72 48	82 53 36 26	2.6 2.2 2.0 1.8
40	20	0.05	0.8	2.0	BF ₃ * Et ₂ O	16.7	425	34	18	1.9

[0485] 实验 1.3: 使用格鲁布斯 II 催化剂以格鲁布斯 II/BF₃*Et₂O = 1 : 2 的摩尔比结合 BF₃*Et₂O (根据本发明)

[0486]

NBR	格鲁布斯 II 催化剂		1-己烯		添加剂		时间 [分钟]	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	PDI
量 [g]	量 [mg]	基于 NBR [phr]	量 [g]	基于 NBR [phr]	类型	量 [mg]	0 30 60 185	211 129 92 42	82 63 51 20	2.6 2.0 1.8 2.1
40	20	0.05	0.8	2.0	BF ₃ * Et ₂ O	7	425	35	18	1.9

[0487] 实验 1.4: 使用格鲁布斯 II 催化剂以格鲁布斯 II/BF₃*Et₂O = 1 : 1 的摩尔比结合 BF₃*Et₂O (根据本发明)

[0488]

NBR	格鲁布斯 II 催化剂		1-己烯		添加剂		时间 [分钟]	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	PDI
量 [g]	量 [mg]	基于 NBR [phr]	量 [g]	基于 NBR [phr]	类型	量 [mg]	0 30 60 185	211 136 99 77	82 63 53 37	2.6 2.2 1.9 2.1
40	20	0.05	0.8	2.0	BF ₃ * Et ₂ O	3.4	425	59	30	2.0

[0489] 实验 1.5: 使用格鲁布斯 II 催化剂以格鲁布斯 II/BF₃*EtNH₂ = 1 : 22 的摩尔比结合 BF₃*EtNH₂ (根据本发明)

[0490]

NBR	格鲁布斯 II 催化剂		1-己烯		添加剂		时间 [分钟]	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	PDI
量 [g]	量 [mg]	基于 NBR [phr]	量 [g]	基于 NBR [phr]	类型	量 [mg]	0 30 60 185	211 110 86 71	82 49 41 34	2.6 2.2 2.1 2.1
40	20	0.05	0.8	2.0	BF ₃ * EtNH ₂	59	425	-	-	-

[0491] 实验 1.6: 使用格鲁布斯 II 催化剂以格鲁布斯 II/BF₃*THF = 1 : 22 的摩尔比结合 BF₃*THF (根据本发明)

[0492]

NBR	格鲁布斯 II 催化剂		1-己烯		添加剂		时间 [分钟]	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	PDI
量 [g]	量 [mg]	基于 NBR [phr]	量 [g]	基于 NBR [phr]	类型	量 [mg]	0 30 60 185	211 112 - -	82 54 - -	2.6 2.1 - -
40	20	0.05	0.8	2.0	BF ₃ * THF	73	425	-	-	-

[0493] 实验 1.7: 使用格鲁布斯 II 催化剂以格鲁布斯 II/BF₃*正丙醇 = 1 : 22 的摩尔比

结合 BF_3^* 正丙醇 (根据本发明)

[0494]

NBR	格鲁布斯 II 催化剂		1-己烯		添加剂		时间 [分钟]	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	PDI
量 [g]	量 [mg]	基于 NBR [phr]	量 [g]	基于 NBR [phr]	类型	量 [mg]	0 30 60 185	211 87 64 32	82 44 31 17	2.6 2.0 2.1 1.9
40	20	0.05	0.8	2.0	BF_3^* 正 丙醇	66	425	24	14	1.7

[0495] 实验 1.8 : 使用格鲁布斯 II 催化剂以格鲁布斯 II/ $\text{BF}_3^* \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 22$ 的摩尔比结合 $\text{BF}_3^* \text{CH}_3\text{COOH}$ (根据本发明)

[0496]

NBR	格鲁布斯 II 催化剂		1-己烯		添加剂		时间 [分钟]	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	PDI
量 [g]	量 [mg]	基于 NBR [phr]	量 [g]	基于 NBR [phr]	类型	量 [mg]	0 30 60 185	211 99 - -	82 50 - -	2.6 2.0 - -
40	20	0.05	0.8	2.0	$\text{BF}_3^* \text{C}$ H_3CO OH	98	425	-	-	-

[0497] 在系列 1 中, 示出了当使用格鲁布斯 II 催化剂时, 丁腈橡胶的复分解降解通过加入 $\text{BF}_3^* \text{D}$ 类型的化合物而被加速了; 即同样的反应时间之后, M_w 以及 M_n 显著地比在没有加入添加剂时而进行的对比实验 (实验 1.0) 中的更低。此外, 还示出了根据本发明的效果在不同的格鲁布斯催化剂 II : $\text{BF}_3^* \text{D}$ 的摩尔比下发生。

[0498] 系列 2 : 在 NBR 的复分解降解中使用 Grela 催化剂结合 $\text{BF}_3^* \text{Et}_2\text{O}$

[0499] 实验 2.0 : 使用 Grela 催化剂而没有加入硼化合物 (并非根据本发明)

[0500]

NBR	Grela 催化剂		1-己烯		添加剂		时间 [分钟]	M_w [kg/mol]	M_n [kg/mol]	PDI
量 [g]	量 [mg]	基于 NBR [phr]	量 [g]	基于 NBR [phr]	类型	量 [g]	0 30 60 185 425	211 49 48 48 50	82 34 31 29 29	2.6 1.4 1.6 1.6 1.7
40	15.8	0.04	0.8	2.0	-	-	425	50	29	1.7

[0501] 实验 2.1 : 使用 Grela 催化剂以 Grela 催化剂/ $\text{BF}_3^* \text{Et}_2\text{O} = 1 : 22$ 的摩尔比结合 $\text{BF}_3^* \text{Et}_2\text{O}$ (根据本发明)

[0502]

NBR	Grela 催化剂		1-己烯		添加剂		时间 [分钟]	M _w [kg/mol]	M _n [kg/mol]	PDI
量	量	基于 NBR [phr]	量	基于 NBR [phr]	类型	量	0	211	82	2.6
[g]	[mg]		[g]	[phr]		[g]	30	38	20	1.9
							60	33	17	2.0
							185	33	17	1.9
40	15.8	0.04	0.8	2.0	BF ₃ *Et ₂ O	0.0074	425	31	16	1.9

[0503] 在系列 2 中, 显示出当 Grela 催化剂与 BF₃*D 结合使用时, 丁腈橡胶的复分解降解被加速了; 即同样的反应时间之后, M_w 以及 M_n 显著地比在没有加入添加剂而进行的对比实验 (实验 2.0) 中的更低。