

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
B01J 31/28



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97121263.5

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1106881C

[22] 申请日 1997.10.31 [21] 申请号 97121263.5

[30] 优先权

[32] 1996.11.1 [33] CH [31] 2707/1996

[71] 专利权人 希巴特殊化学控股公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 P·A·万德沙夫 R·科利

A·哈夫纳 A·胡尔巴克

[56] 参考文献

CN1198752A 1998.11.11 C08F4/80

US5312940A 1994.05.17 C07F15/00

审查员 晏 杰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 4 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 催化剂的制备方法

[57] 摘要

制备金属卡宾的方法，其中，在碱和仲或叔醇存在下，金属盐首先同叔磷或亚磷酸酯或二叔二磷或二亚磷酸酯反应，然后在酸存在下同炔烃，和如果需要，同烯烃反应。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 制备通式 (I) 化合物的方法



式中,

Me 是钨或钼;

X⁰¹ 和 X⁰² 相互无关, 各为卤素;

T¹ 和 T² 相互无关, 各为叔膦或亚磷酸酯, 或 T¹ 和 T² 一起为二叔二膦或二亚磷酸酯; 以及

T³ 是氢、C₁-C₂₀ 烷基、C₃-C₈ 环烷基、具有一或两个选自氧、硫和氮的杂原子的 C₃-C₇ 杂环烷基、C₆-C₁₄ 芳基、或具有 1-3 个选自氧、硫和氮的杂原子的 C₄-C₁₅ 杂芳基, 其中, 烷基、环烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基是未取代的或由 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、C₁-C₄ 烷氧基、C₆-C₁₀ 芳基、C₆-C₁₀ 芳氧基、-NO₂ 或由卤素取代的;

在此方法中, 通式 (II) 的金属盐



在通式 (II) 中,

Me、X⁰¹ 和 X⁰² 的定义如上,

L¹、L²、L³ 和 L⁴ 相互无关, 各为中性配位体, 以及 n 是 0 或 1;

在碱和仲或叔醇的存在下, 通式 (II) 的化合物先同叔膦或亚磷酸酯或二叔二膦或二亚磷酸酯反应, 然后在酸的存在下同通式 (III) 的炔烃反应:



式中, T³ 定义如上。

2.按照权利要求 1 的方法, 其中, Me 是钨。

3.按照权利要求 1 的方法, 其中, X^{01} 和 X^{02} 是 Cl。

4.按照权利要求 1 的方法, 其中, 叔膦、或亚磷酸酯和二叔二膦或二亚磷酸酯相当于通式 IV、IVa、IVb 或 IVc,



式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相互无关, 各为 C_1-C_{20} 烷基、 C_4-C_{12} 环烷基、 C_2-C_{11} 杂环烷基、 C_6-C_{16} 芳基、 C_2-C_{15} 杂芳基或 C_7-C_{16} 芳烷基, 其中烷基、环烷基、杂环烷基芳基、杂芳基和芳烷基是未取代的或由选自 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 烷氧基、 C_1-C_6 卤代烷基、 C_6-C_{16} 芳基、 $-NO_2$ 、 SO_3 、铵和卤素的取代基取代的; R^1 和 R^2 一起是未取代的或由 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 $-NO_2$ 或由 C_1-C_6 烷氧基取代的四-或五-亚甲基, 或是未取代的或由 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基、 $-NO_2$ 或由 C_1-C_6 烷氧基取代并同一或两个 1, 2-亚苯基稠合的四-或五亚甲基, R^3 的定义如上; 以及

Z 是直链或-支链的未取代的或 C_1-C_4 烷氧基取代的 C_2-C_{12} 亚烷基; 未取代的或 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基取代的具有 4-8 个碳原子的 1, 2-或 1, 3-环亚烷基; 未取代的或 C_1-C_4 烷基-或 C_1-C_4 烷氧基取代的具有 5 或 6 节环和一个氧或氮的杂原子的 1, 2-或 1, 3-杂环亚烷基, 未取代的或 C_1-C_4 烷基-或 C_1-C_4 烷氧基取代的 1, 2-亚苯基; 1-亚甲基-苯-2-基; 1, 2-二亚甲基苯或未取代的或 C_1-C_4 烷基-或 C_1-C_4 烷氧基取代的 2, 2'-亚联苯基。

5.按照权利要求 1 的方法, 其中, T^1 和 T^2 相当于通式 IV 的叔膦, 通式中 R^1 、 R^2 和 R^3 相互无关, 各为 C_1-C_{20} 烷基、 C_4-C_{12} 环烷基或

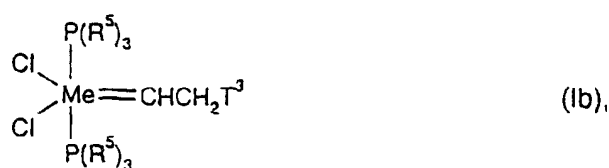
$C_6 - C_{16}$ 芳基, 其中烷基、环烷基和芳基是未取代的或由选自 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 烷氧基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、 $C_6 - C_{16}$ 芳基、 $-NO_2$ 、 SO_3^- 铵和卤素的取代基的取代的。

6.按照权利要求 5 的方法, 其中 T^1 和 T^2 是

$(C_6H_5)(iso-C_3H_7)_2P$, $(C_6H_5)_2(C_6H_{11})P$, $(C_6H_5)_3P$, $(C_6H_5CH_2)_3P$, $(C_5H_9)_3P$, $(2,3-di-tert-C_4H_9-C_6H_3)_3P$, $(2,6-di-tert-C_4H_9-C_6H_3)_3P$, $(3-CH_3-6-tert-C_4H_9-C_6H_3)_3P$, $(C_6H_{11})_3P$, $(2-CH_3-6-tert-C_4H_9-C_6H_3)_3P$, $(4-tert-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(3-tert-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(2-tert-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(4-iso-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(CH_3)_3P$, $(C_2H_5)_3P$, $(n-C_3H_7)_3P$, $(iso-C_3H_7)_3P$, $(n-C_4H_9)_3P$, $(3-iso-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(2-iso-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(4-n-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(3-n-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(sec-C_4H_9)_3P$, $(2-CH_3-C_6H_4)_3P$, $(3-CH_3-C_6H_4)_3P$, $(4-CH_3-C_6H_4)_3P$, $(2,4-di-CH_3-C_6H_3)_3P$, $(2,6-di-CH_3-C_6H_3)_3P$, $(2-C_2H_5-C_6H_4)_3P$, $(3-C_2H_5-C_6H_4)_3P$, $(4-C_2H_5-C_6H_4)_3P$, $(2-n-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(3-n-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(4-n-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(2-iso-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(3-iso-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(4-iso-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(C_6H_5)(C_6H_{11})_2P$, $(2-n-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(C_6H_5)(sec-C_4H_9)_2P$, $(C_6H_{11})[C(C_2H_4)_2N(CH_3)_3Cl]P$, $(C_6H_{11})_2[CH_2CH_2N(CH_3)_3Cl]P$, $(C_6H_{11})_2[CH_2CH_2SO_3Na]P$ 或 $(2,4-di-tert-C_4H_9-C_6H_3)_3P$ 。

7.按照权利要求 1 的方法, 其中, T^3 是氢、 $C_1 - C_9$ 烷基、环戊基、环己基、苯基、苄基或萘基, 这些基团是未取代的或由 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、苯基、F 或由 Cl 取代的。

8.按照权利要求 1 的方法, 其中, 通式 I 的化合物是通式 Ib 的化合物;



式中,

Me 是 Ru 或 Os, R^5 是 α -支链的 $C_3 - C_8$ 烷基或未取代的或由 $C_1 - C_4$

烷基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、卤素或由 $-NO_2$ 取代的 $C_5 - C_8$ 环烷基、或未取代的或由 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、卤素或由 $-NO_2$ 取代的 $C_6 - C_{10}$ 芳基, 以及 T^3 是氢、 $C_1 - C_6$ 烷基, 或未取代的或由 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、卤素或由 $-NO_2$ 取代的 $C_5 - C_8$ 环烷基, 或未取代的或由 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、卤素或由 $-NO_2$ 取代的 $C_6 - C_{10}$ 烷基。

9.按照权利要求 1 的方法, 其中通式 I 的化合物是

$Cl_2[P(C_5H_9)_3]_2Me=CH-CH_3$, $Cl_2[P(C_6H_{11})_3]_2Me=CHCH_3$,
 $Cl_2[P(C_5H_9)_3]_2Me=CH-n-C_4H_9$, $Cl_2[P(C_6H_{11})_3]_2Me=CH-n-C_4H_9$, 或
 $BrCl[P(iso-C_3H_7)_3]_2Me=CH-CH_2C_6H_5$, 其中 Me 是 Os 或 Ru。

催化剂的制备方法

本发明涉及钌和铑卡宾催化剂的制备方法。

近来已取得重要进展的应变环烯烃的热复分解聚合反应，需要主要是过渡金属化合物的催化剂。但是，最初，通常使用的是由催化剂和辅助催化剂组成的系统（例如，参看 U.S 4060 468 和 WO 93/13171），一元成分催化剂也是知道的〔Thoi, H.H., Ivin, K.J., Rooney, J.J., J.Mol.Catal.15:245-270(1982)〕。更近发现，具有键合于金属原子的 $=CR^*R^{**}$ 基团的钌和铑化合物，所谓的“金属卡宾”对此用途是特别重要的〔WO 93/20111; Kanaoka, S., Grubbs, R.H., Macromolecules 28:4707-4713(1995); Fraser, C., Hillmyer, M., Gutierrez, E., Grubbs, R.H., Polym.Prepr.36:237-238(1995); Schwab, p., France, M.B., Ziller, J.W., Grubbs, R.H., Angew.Chem.107:2179-2181(1995)〕。

这种类型的化合物也适用于催化二烯的闭环反应（WO 96/04289）。

Schwab 等人〔Schwab, P., Grubbs, R.H., Ziller, J.W.J. Am.Chem. Soc.118:100-110(1996); Schwab, P., France, M.B., Ziller, J.W., Grubbs, R.H., Angew.Chem.Int.Ed.Engl.34:2039-2041(1995)〕讨论了用重氮烷烃合成钌卡宾。在 WO 96/04289 中公开了用环丙烯合成乙烯基-钌卡宾。重氮烷烃和环丙烯都是热不稳定的，在市场上难以购得。因此，需要在刚刚合成前用复杂方法先制备它们。而且，重氮烷烃一般是有毒的，并且由于易爆炸所以难以处理。

Grunwald 等人〔Grunwald, C., Gevert, O., Wolf, J., Gonzalez-Herrero, P., Werner, H., Organometallics 15:1960-1962(1996)〕讨论了用炔烃、100 % 过量的膦和氢压制备钌卡宾催化剂。

令人惊奇地现已发现，用易得到的 Ru 或 Os 盐和炔烃，如果需要，还有烯烃可以极成功地合成钌和铑卡宾。在本发明方法中，使用氢是不

必要的。本方法可在正常压力下和水的存在下进行。此外，不用热不稳定的环丙烯或重氮烷烃化合物。只使用市场易得到的廉价试剂。与 Grunwald 等人〔Grunwald,C.,Gevert,O.,Wolf,J.,Gonzalez Herrero, P.,Werner,H., *Organometallics* 15:1969-1962(1996)〕叙述的方法相比，本反应容易进行，所用的膦/Ru 低，但产率高。

由本发明方法制得的化合物非常适于用作环烯烃聚合和二烯闭环反应的催化剂。

本发明首先涉及制备通式：



化合物的方法，式中，

Me 是钨或钼；

X⁰¹ 和 X⁰² 相互无关，各为卤素；

T¹ 和 T² 相互无关，各为叔膦或亚磷酸酯，或 T¹ 和 T² 一起为二叔二膦或二亚磷酸酯；以及

T³ 是氢，C₁ - C₂₀ 烷基，C₃ - C₈ 环烷基，具有选自氧、硫和氮的一个或两个杂原子的 C₃ - C₇ 杂环烷基、C₆ - C₁₄ 芳基，或具有 1 - 3 个选自氧、硫和氮的杂原子的 C₄ - C₁₅ 杂芳基，其中，烷基、环烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基是由 C₁ - C₄ 烷基、C₁ - C₄ 卤代烷基、C₁ - C₄ 烷氧基、C₆ - C₁₀ 芳基、C₆ - C₁₀ 芳氧基、-NO₂ 或由卤素取代或未取代的；

其中，下列通式的金属盐：



式中

Me、 X^{01} 和 X^{02} 的定义如上,

L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^4 相互无关, 各为中性配位体, 以及n是0或1;

在碱和仲或叔醇存在下此金属盐首先用同叔膦或亚磷酸酯或二叔二膦或二亚磷酸酯反应, 然后在酸的存在下同通式为



的炔烃反应, 上式中 T^3 的定义如上述。

本发明还涉及制备下面通式化合物的方法,



在上面通式中,

Me是钨或钼;

X^{01} 和 X^{02} 相互无关, 各为卤素;

T^1 和 T^2 相互无关, 各为叔膦或亚磷酸酯, 或 T^1 和 T^2 一起是二叔二膦或二亚磷酸酯; 以及

T^3 是氢、 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_3 - C_8$ 环烷基、具有一个或两个选自氧、硫和氮的杂原子的 $C_3 - C_7$ 杂环烷基、 $C_6 - C_{14}$ 芳基或具有1-3个选自氧、硫和氮的杂原子的 $C_4 - C_{15}$ 杂芳基, 其中, 烷基、环烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基是未取代的或由 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $C_6 - C_{10}$ 芳基、 $C_6 - C_{10}$ 芳氧基、 $-NO_2$ 或由卤素取代的;

其中, 通式为



的化合物同通式为



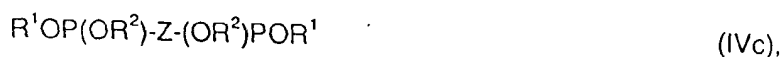
的链烯烃反应，在通式（1）中，

Me、 T^1 、 T^2 、 T^3 、 X^{01} 和 X^{02} 的定义如上，通式（IIIa）中的 T^3 定义如上，通式I和Ia中的Me优选是钨。

本发明的卤素是F、Cl、Br或I。通式I和Ia中 X^{01} 和 X^{02} 优选为F、Cl或Br，特别是Cl或Br，更特别的各为Cl。

叔磷和亚磷酸酯和二叔二磷和二亚磷酸酯优选含3 - 40个，特别是3 - 30个，尤其特别是3 - 24个碳原子。

叔磷或亚磷酸酯和二叔二磷或二亚磷酸酯优选相当于通式：



式中

R^1 、 R^2 和 R^3 相互无关，各为 $C_1 - C_{20}$ 烷基、 $C_4 - C_{12}$ 环烷基、 $C_2 - C_{11}$ 杂环烷基、 $C_6 - C_{16}$ 芳基、 $C_2 - C_{15}$ 杂芳基或 $C_7 - C_{16}$ 芳烷基，其中，烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和芳烷基是未取代的或由选自 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 烷氧基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、 $C_6 - C_{16}$ 芳基、 $-NO_2$ 、 SO_3^- 、铵和卤素取代基取代的； R^1 和 R^2 基一起为未取代的或由 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、 $-NO_2$ 或由 $C_1 - C_6$ 烷氧基取代的四-或五-亚甲基，或为未取代的或由 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、 $-NO_2$ 或由 $C_1 - C_6$ 烷氧基并同一个或两个1，2-亚苯基缩合的四或五亚甲基， R^3 的定义如上；且Z是直链的或带支链的未取代的或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代的 $C_2 - C_{12}$ 亚烷基；未取代的或 $C_1 - C_4$ 烷基-或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代的具有4 - 8个碳原子的1，2-或1，3-环亚烷基；未取代的或 $C_1 - C_4$ 烷基-或 $C_1 - C_4$ 烷氧基-取代的具有5或6节环和一个氧或氮的杂原子的1，2-或1，3-杂环亚烷基，未取代的或 $C_1 - C_4$ 烷基-或 $C_1 - C_4$ 烷氧基取代的1，2-亚苯基；1-亚甲基-苯-2-

基; 1, 2 - 亚甲基苯或未取代的或 C₁-C₄ 烷基 - 或 C₁-C₄ 烷氧基取代的 2, 2' - 亚联苯基。

在 L¹、L²、L³ 和 L⁴ 定义中的中性配位体优选是 C₂ - C₁₂ 链烯烃、C₃ - C₁₂ 环烯烃、C₆ - C₁₄ 芳烃、C₄ - C₁₂ 杂芳烃、醚、膦、亚磷酸酯、腈、异腈、二烷基亚砷、H₂O 或胺。

烷基的实例是甲基、乙基和丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基的异构体。芳基取代的烷基的实例是苄基。烷氧基的实例是甲氧基、乙氧基和丙氧基和丁氧基的异构体。亚烷基的实例是亚甲基、亚乙基和亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基和亚十二烷基的异构体。

链烯烃的实例是乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、戊烯和戊二烯、己二烯、庚二烯、辛二烯、壬二烯、癸二烯和己三烯的异构体和庚三烯、辛三烯、壬三烯和癸三烯的异构体。

环烷基的某些实例是环丁基、环庚基、环辛基以及尤其是环戊基和环己基。取代的环烷基的实例是甲基 -、二甲基 -、三甲基 -、甲氧基 -、二甲氧基 -、三甲氧基 -、三氟甲基 -、双三氟甲基 -、和三个三氟甲基 -、环戊基和环己基。环亚烷基的实例是 1, 2 - 和 1, 3 - 环亚戊基和 1, 2 和 1, 3 - 环亚己基。

环烯烃的实例是环戊烯、环己烯、环庚烯、环辛烯、环十二碳烯、环己二烯、环庚二烯和环辛二烯的异构体和环辛四烯和二环〔2.2.1〕庚 - 2, 5 - 二烯。

杂环烷基的某些实例是四氢呋喃基、吡咯烷基、哌嗪基、和四氢硫代苯基。杂环亚烷基的实例是 1, 2 - 和 1, 3 - 吡咯烷 1, 2 和 1, 3 - 哌啶以及 1, 2 和 1, 3 - 四氢呋喃。

芳基的实例是苯基和萘基。芳氧基的实例是苯氧基和萘氧基。取代的芳基的实例是甲基 -、二甲基 -、三甲基 -、甲氧基 -、二甲氧基 -、三甲氧基 -、三氟甲基 -、双三氟甲基 -、和三个三氟甲基 - 苯基。芳烷基的实例是苄基取代芳烷基的实例是甲基、二甲基、三甲基、甲氧基、二甲氧基、三甲氧基、三氟甲基、双三氟甲基和三个三氟甲基 - 苄基。杂芳基的某些实例是呋喃基、苯硫基、吡咯基、吡啶基和嘧啶基。

芳烃和杂芳烃，例如是苯、枯烯、联苯、萘、蒽、二氢茚、茚、菲、芘、蒽、荧蒽、呋喃、噻吩、吡咯、吡啶和 γ -吡喃。 γ -噻喃、嘧啶、吡嗪、吡啶、苯并呋喃、硫茚、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、噻唑、噻唑、异噻唑、异噻唑、喹啉、异喹啉、吡啶、色烯、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、三嗪、噻蒽或嘌呤。

本发明范围内的腈和异腈是通式 $R^9 - CN$ 或 $R^9 - NC$ 的化合物，式中的 R^9 是 $C_1 - C_{12}$ 烷基、 $C_3 - C_8$ 环烷基、具有一个或两个选自氧、硫和氮的杂原子的 $C_3 - C_7$ 杂环烷基、 $C_6 - C_{14}$ 芳基、或具有 1 - 3 个选自氧、硫和氮的杂原子的 $C_4 - C_{15}$ 杂芳基，其中，烷基、环烷基、杂环烷基、芳基和杂芳基是未取代的或由 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 卤化烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $C_6 - C_{10}$ 芳基、 $C_6 - C_{10}$ 芳氧基、 $-NO_2$ 或由卤素取代的。

二烷基亚砷的实例是二甲基亚砷、二乙基亚砷、四亚甲基亚砷和五亚甲基亚砷。

醚的实例是二丁基醚、四氢呋喃、二噻烷、乙二醇单甲或二甲醚、乙二醇单乙或二乙醚、二甘醇二乙醚和三甘醇二甲醚。

在本发明的范围内，胺相当于通式 $R^{10}R^{11}R^{12}N$ ，铵相当于通式 $R^{10}R^{11}R^{12}N^+$ ，式中， R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 相互无关，各为氢、 $C_1 - C_{18}$ 烷基，未取代的或 $C_1 - C_4$ 烷基 - 或 $C_1 - C_4$ 烷氧基 - 取代的 $C_5 -$ 或 $C_6 -$ 环烷基，或未取代的或 $C_1 - C_4$ 烷基 - 或 $C_1 - C_4$ 烷氧基 - 取代的 $C_6 - C_{18}$ 芳基或 $C_7 - C_{12}$ 芳烷基；或 R^{10} 和 R^{11} 一起为四亚甲基、五亚甲基，3 - 氧 - 1, 5 - 戊二烯亚戊基或 $-[CH_2]_2NH[CH_2]_2-$ 或 $-[CH_2]_2N(C_1 - C_4 \text{ 烷基}) - [CH_2]_2-$ ，和 R^{12} 独立地具有 R^{10} 的意义。烷基优选含有 1 - 12 个碳原子，尤其含 1 - 6 碳原子。芳基优选含 6 - 12 个碳原子，芳烷基优选含 7 - 9 个碳原子。胺的实例是甲基 -、二甲基 -、三甲基 -、乙基 -、二乙基 -、三乙基 -、甲基 - 乙基 -、二甲基 - 乙基 -、正 - 丙基 -、二 - 正 - 丙基 -、三 - 正 - 丁基 -、环己基 -、苯基 -、和苄基胺，也可是吡咯烷、N - 甲基吡咯烷、哌啶、哌嗪、吗啉和 N - 甲基吗啉。

R^1 、 R^2 和 R^3 优选为相同的基团。而且 R^1 、 R^2 和 R^3 最优选的是空

间要求的, 如环状或带支链的, 尤其是 α , α -二-支链的, 更尤其是 α -支链的烷基。

当 R^1 、 R^2 和 R^3 是取代的时, 则取代基优选是 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、 SO_3^- 或铵。卤素优选是氯; 尤其是氟。优选的取代基的实例是甲基、甲氧基、乙基、乙氧基和三氟甲基, R^1 、 R^2 和 R^3 可以被例如1-3个取代基取代。

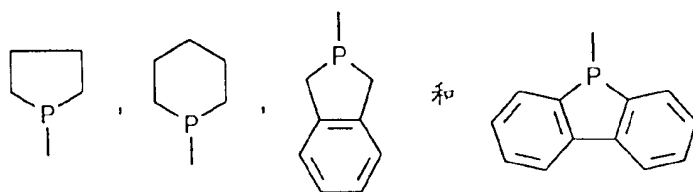
R^1 、 R^2 和 R^3 作为烷基可以是直链的或-支链的, 优选含有1-12个, 特别是1-8个, 更特别是1-6个碳原子。优选的实例是甲基、乙基、正和异-丙基、正-、异-、仲-、叔-丁基、1-、2-或3-戊基和1-、2-、3-或4-己基。特别优选的是空间要求的支链烷基。

当 R^1 、 R^2 和 R^3 是环烷基时, 优选是 C_5 - C_8 环烷基, 尤其是 C_5 -或 C_6 -环烷基。

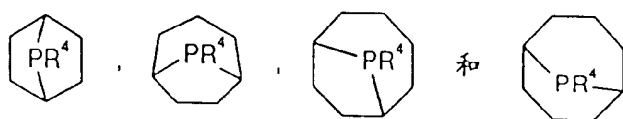
当 R^1 、 R^2 和 R^3 是芳基时, 优选是 C_6 - C_{12} 芳基, 尤其是苯基或萘基。

当 R^1 、 R^2 和 R^3 是芳烷基时, 优选是 C_7 - C_{13} 芳烷基, 在芳烷基中的亚烷基优选是亚甲基。芳烷基尤其是苄基。

未取代的或取代的以及按照情况, 键合于P原子的稠合的四-或五-亚甲基的实例是:



其它的适宜的磷是具有6-8个环碳原子并由 $=PR^4$ 基架桥的环脂, 例如



式中, R^4 是未取代的或由一个或两个 C_1 - C_4 烷基取代基取代的 C_1 - C_6 烷基、环己基、苄基或苯基。

作为直链或支链的亚烷基的已优选是优选具有 2 - 6 个碳原子的 1, 2 - 亚烷基或 1, 3 - 亚烷基, 例亚乙基, 1, 2 - 亚丙基或 1, 2 - 亚丁基。

优选是通式 IV 的叔磷, 式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相互无关, 各为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_4 - C_{12} 环烷基或 C_6 - C_{16} 芳基, 其中, 烷基, 环烷基和芳基是未取代的或由选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_1 - C_6 卤代烷基、 C_6 - C_{16} 芳基、 $-NO_2$ 、 SO_3 、铵和卤素基团取代的。特别优选的通式 IV 叔磷的实例是 $(C_6H_5)_2(iso-$

$C_3H_7)P$, $(C_6H_5)(iso-C_3H_7)_2P$, $(C_6H_5)_2(C_6H_{11})P$, $(C_6H_5)_3P$, $(C_6H_5CH_2)_3P$, $(C_5H_9)_3P$, $(2,3-di-tert-C_4H_9-C_6H_3)_3P$, $(2,6-di-tert-C_4H_9-C_6H_3)_3P$, $(3-CH_3-6-tert-C_4H_9-C_6H_3)_3P$, $(C_6H_{11})_3P$, $(2-CH_3-6-tert-C_4H_9-C_6H_3)_3P$, $(4-tert-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(3-tert-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(2-tert-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(4-iso-tert-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(CH_3)_3P$, $(C_2H_5)_3P$, $(n-C_3H_7)_3P$, $(iso-C_3H_7)_3P$, $(n-C_4H_9)_3P$, $(3-iso-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(2-iso-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(4-n-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(3-n-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(sec-C_4H_9)_3P$, $(2-CH_3-C_6H_4)_3P$, $(3-CH_3-C_6H_4)_3P$, $(4-CH_3-C_6H_4)_3P$, $(2,4-di-CH_3-C_6H_3)_3P$, $(2,6-di-CH_3-C_6H_3)_3P$, $(2-C_2H_5-C_6H_4)_3P$, $(3-C_2H_5-C_6H_4)_3P$, $(4-C_2H_5-C_6H_4)_3P$, $(2-n-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(3-n-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(4-n-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(2-iso-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(3-iso-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(4-iso-C_3H_7-C_6H_4)_3P$, $(C_6H_5)(C_6H_{11})_2P$, $(2-n-C_4H_9-C_6H_4)_3P$, $(C_6H_5)(sec-C_4H_9)_2P$, $(C_6H_{11})[C(C_2H_4)_2(N(CH_3)_3Cl)]P$, $(C_6H_{11})_2[CH_2CH_2N(CH_3)_3Cl]P$, $(C_6H_{11})_2[CH_2CH_2SO_3Na]P$ 和 $(2,4-di-tert-C_4H_9-C_6H_3)_3P$.

亚磷酸酯的例子是 $(CH_3O)_3P$, $(C_2H_5O)_3P$, $(n-C_3H_7O)_3P$, $(iso-C_3H_7O)_3P$, $(n-C_4H_9O)_3P$, $(2,6-di-tert-C_4H_9-C_6H_3O)_3P$, $(2,3-di-tert-C_4H_9-C_6H_3O)_3P$, $(2,4-di-tert-C_4H_9-C_6H_3O)_3P$, $(iso-C_4H_9O)_3P$, $(4-CH_3-C_6H_4O)_3P$, $(tert-C_4H_9O)_3P$, $(C_6H_5O)_3P$, $(2,4-di-CH_3-C_6H_3O)_3P$, $(2,6-di-CH_3-C_6H_3O)_3P$, $(2-C_2H_5-C_6H_4O)_3P$, $(3-CH_3-6-tert-C_4H_9-C_6H_3O)_3P$, $(3-CH_3-6-tert-C_4H_9-C_6H_3O)_3P$, $(3-C_2H_5-C_6H_4O)_3P$, $(2-CH_3-6-tert-C_4H_9-C_6H_3O)_3P$, $(4-C_2H_5-C_6H_4O)_3P$, $(2-n-C_3H_7-C_6H_4O)_3P$, $(3-n-C_3H_7-C_6H_4O)_3P$, $(4-n-C_3H_7-C_6H_4O)_3P$, $(3-n-C_4H_9-C_6H_4O)_3P$, $(2-n-C_4H_9-C_6H_4O)_3P$, $(4-n-C_4H_9-C_6H_4O)_3P$, $(2-iso-C_3H_7-C_6H_4O)_3P$, $(3-iso-C_4H_9-C_6H_4O)_3P$, $(4-iso-C_4H_9-C_6H_4O)_3P$, $(2-CH_3-C_6H_4O)_3P$, $(3-CH_3-C_6H_4O)_3P$, $(3-iso-C_3H_7-C_6H_4O)_3P$, $(4-iso-C_3H_7-C_6H_4O)_3P$, $(2-iso-C_4H_9-C_6H_4O)_3P$, $(2-tert-C_4H_9-C_6H_4O)_3P$, $(3-tert-C_4H_9-C_6H_4O)_3P$ 和 $(4-tert-C_4H_9-C_6H_4O)_3P$.

作为烷基, T^3 优选可含 1 - 12 个碳原子, 尤其含 1 - 8 个碳原子。
 T^3 特别是直链的 $C_1 - C_8$ 烷基。

作为环烷基, T^3 优选可含 5 - 8 个碳原子。环戊基和环己基是特别优选的。

作为杂环烷基, T^3 优选可含 4 或 5 个碳原子并优选含一个选自氧、硫和氮的杂原子。

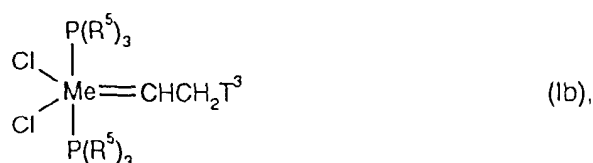
作为芳基, T^3 优选可含 6 - 10 个碳原子。优选的实例是萘基, 特别是苯基和取代的苯基。

作为杂芳基, T^3 优选可含 4 或 5 个碳的子和一或两个选自氧、硫和氮的杂原子。

T^3 的优选的取代基是甲基、乙基、甲氧基、乙氧基、三氯甲基、三氟甲基、苯基、苯氧基、F、Cl、异丙基、叔丁基和 OH。

在一优选的具体实施方案中, T^3 是氢、 $C_1 - C_9$ 烷基、环戊基、环己基、苯基或萘基, 这些基团是未取代的或由 $C_1 - C_4$ 烷基、 $C_1 - C_4$ 烷氧基、 $C_1 - C_4$ 卤代烷基、苯基、F 或 Cl 取代的。例如, T^3 优选是苄基。

通式 I 和 Ia 化合物的优选亚组是由下列通式构成的:



式中,

Me 是 Ru 或 Os, R^5 是 α - 支链的 $C_3 - C_8$ 烷基, 或未取代的或由 $C_1 -$

C₄ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素或由 - NO₂ 取代的 C₅ - C₈ 环烷基，或是未取代的或由 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素或由 - NO₂ 取代的 C₆ - C₁₀ 芳基，以及

T³ 是氢、C₁ - C₆ 烷基或未取代的或由 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、C₁-C₄ 烷氧基、卤素或由 - NO₂ 取代的 C₅ - C₈ 环烷基，或是未取代的或由 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 卤代烷基、C₁-C₄ 烷氧基或由 - NO₂ 取代的 C₆ - C₁₀ 芳基。

通式 I 和 Ia 化合物的某些特殊的优选的实例是 [Me 是 Os 和优选是 Ru]：

Cl₂[P(C₆H₁₁)₂-CH₂CH₂-P(C₆H₁₁)₂]Me=CH-C₆H₅, Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-C₆H₄-CH(CH₃)₂,
 Cl₂[P(iso-C₃H₇)₃]Me=CH-[C₆H₄(tert-C₄H₉)], Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH₂, Cl₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH₂,
 Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-[C₆H₄(tert-C₄H₉)], Cl₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH-CH₃,
 Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CHCH₃, Cl₂[P(C₆H₅)₃]Me=CH-C₆H₅, F₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH-C₆H₅,
 Br₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-C₆H₂-(CH₃)₃, Br₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH-C₆H₅, Cl₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH-C₅H₉,
 Br₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH(C₆H₄-OC₂H₅), Cl₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH-C₆H₅, F₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-C₆H₅,
 Cl₂[P(iso-C₃H₇)₃]Me=CH-[C₆H₄(CH₃)], Cl₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH-C₆H₁₁,
 Cl₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH-C₆H₁₁, Cl₂[P(C₆H₂-(CH₃)₃)₃]Me=CH-C₆H₅, Br₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-C₆H₅,
 Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-C₆H₅, Br₂[P(C₅H₄-(CH₃)₂)₃]Me=CH-C₆H₅,
 Br₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH-iso-C₃H₇, Cl₂[P(iso-C₃H₇)₃]Me=CH-C₆H₅,
 Br₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH(C₆H₄-NO₂), Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-tert-C₄H₉,
 Cl₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH-n-C₄H₉, Cl₂[P(C₆H₄-CH₃)₃]Me=CH-C₆H₅,
 Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-n-C₄H₉, Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-C₁₀H₉, Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH(C₆H₄-Cl),
 Cl₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH(C₆H₄-Br), Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-C₆H₄-OCH₃,
 Cl₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH-C₆H₃-(CH₃)₂, F₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH[C₆H₃-(CH₃)₂],
 Br₂[P(C₅H₉)₃]Me=CH-CH₂C₆H₅, Cl₂[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH(C₆H₄-CH₃),
 Cl₂[P(sec-C₄H₉)₃]Me=CH-C₆H₅, BrCl[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-C₆H₅,
 BrCl[P(iso-C₃H₇)₃]Me=CH-C₆H₅, BrCl[P(C₆H₁₁)₃]Me=CH-CH₂C₆H₅,
 Cl₂[P(C₆H₁₁)₂(C(CH₂CH₂)₂N(CH₃)₃Cl)]₂Me=CH-C₆H₅,
 Cl₂[P(C₆H₁₁)₂(CH₂CH₂SO₃Na)]₂Me=CH-C₆H₅, Cl₂[P(C₆H₁₁)₂(CH₂CH₂N(CH₃)₃Cl)]₂Me=CH-C₆H₅
 和 BrCl[P(iso-C₃H₇)₃]Me=CH-CH₂C₆H₅.

L^1 、 L^2 、 L^3 和 L^4 优选选自 H_2O 、 $C_2 - C_{12}$ 链烯烃、 $C_3 - C_{12}$ 环烯烃、二甲基亚砜、叔膦和叔胺。特别优选的是 H_2O 和环烯烃，如降冰片二烯和环辛二烯。

在本发明范围内，任何碱（质子受体）和任何酸（质子给体）都是适宜的。优选的碱是碱性高于水的碱。实例是叔胺、金属氢氧化物、金属醇化物和金属的酚盐。优选的碱是三乙胺、1, 8-重氮二环〔5.4.0〕十一碳-7-烯、 KOH 、 $NaOH$ 、 KO -叔丁基和 NaO -甲基、特别是三乙胺和1, 8-重氮二环〔5.4.0〕十一碳-7-烯。

优选的酸是氢卤酸。实例是选自由 HF 、 HCl 、 HBr 和 HI 组成的类组，特别优选的是 HCl 和 HBr 。

伯醇和叔醇有利地是通式为 $HC(R^6)(R^7)OH$ 或 $R^6C(R^7)(R^8)OH$ ，式中， R^6 、 R^7 和 R^8 相互无关，各为 $C_1 - C_{20}$ 芳基，或未取代的或由 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、 $-NO_2$ 或由 $C_1 - C_6$ 烷氧基取代的 $C_4 - C_{12}$ 环烷基、或为未取代的或由 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、 $-NO_2$ 或由 $C_1 - C_6$ 烷氧基取代的 $C_6 - C_{16}$ 烷基，或为未取代的或由 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、 $-NO_2$ 或由 $C_1 - C_6$ 烷氧基取代的 $C_7 - C_{16}$ 芳烷基；或者 R^6 和 R^7 一起为未取代的或由 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、 $-NO_2$ 或由 $C_1 - C_6$ 烷氧基取代的四-或五-亚甲基，或为未取代的或由 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、 $-NO_2$ 或由 $C_1 - C_6$ 烷氧基取代并与一个或两个1, 2-亚苯基缩合的四或五亚甲基， R^8 定义如上述。

R^6 、 R^7 和 R^8 相互无关，优选各为 $C_1 - C_{20}$ 烷基或为未取代的或由 $C_1 - C_6$ 烷基、 $C_1 - C_6$ 卤代烷基、 $-NO_2$ 或由 $C_1 - C_6$ 烷氧基取代的 $C_4 - C_{12}$ 环烷基。 R^6 、 R^7 和 R^8 相互无关，特别各为 $C_1 - C_{10}$ 烷基或 $C_4 - C_{12}$ 环烷基。甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和仲-丁基是特别优选的。

本发明的方法通过将金属盐、碱和膦或亚磷酸酯悬浮在仲或叔醇中进行是有利的。通过将温度加热至 $0^\circ C - 150^\circ C$ ，优选为 60

℃ - 100 ℃，尤其为 80 ℃ - 90 ℃，悬浮液转变成溶液。温度的选择尤其取决于所用醇的沸点。

将酸和炔烃加到溶液中，加入的顺序是无关紧要的。但已发现，先加酸，然后加炔烃是有益的。这步的有利的反应温度为 - 150 ℃ - 150 ℃，优选为 - 100 ℃ - 60 ℃，尤其是 - 80 ℃ - 室温。

本发明的方法特别是通过下列步骤进行：

- (a) 将金属盐、碱和膦或亚磷酸酯悬浮在仲醇或叔醇中，
- (b) 将悬浮液加热到所用醇的沸点的温度，
- (c) 将酸和炔烃加到所得到的溶液中，以及

(d) 使反应混合物在温度 - 150 ℃ - 150 ℃ 进行反应。通式 I 化合物的反应在温度 0 ℃ - 100 ℃，优选为室温 - 50 ℃ 下进行是有利的。

所有反应步骤通常在常压下进行。但已经发现，特别对于通式 I 化合物的制备，在惰性气体，优选为氮气或氩气下进行反应各步是有利的。

膦或亚磷酸酯、碱、酸或炔烃与金属盐的质量比通常为 2 : 1 - 100 : 1，2 : 1 的比值是优选的。

烯烃与通式 I 化合物的质量比通常为 1 : 1 - 100 : 1，1 : 1 - 10 : 1 是优选的，5 : 1 是特别优选的。

所得到的通式 I 和 Ia 化合物用已知的方法处理，如在 WO 96/04289, Schwab 等人 [Schwab, P., Grubbs, R.H., Ziller, J.W., J. Am. Chem. Soc. 118:100-110(1996)] 和 Grünwald 等人 [Grünwald, C., Gevert, O., Wolf, J., Gonzalez-Herrero, P., Werner, H., Organometallics 15:1960-1962(1996)] 讨论的方法。

用本发明方法制备的催化剂可以聚合的环状烯烃是已知的并在，例如 WO 96/24629 (FM/6 - 20336/A) 中讨论过。它们优选是单环的或例如具有 2 - 4 个环的多环的稠合的和/或桥接的和/或连结的环系统，在一个或多个环上是未取代的或取代的，并可含杂原子，例如 O，S，N 或 Si 原子，以及/或者可含稠合的芳族或杂芳族环，例如 O - 亚苯基、O - 亚萘基、O - 亚吡啶在或 O - 亚

嘧啶基。环烯烃优选是降水片烯或降水片烯衍生物，降水片二烯、二环戊二烯、环戊烯、环庚烯、环辛烯、环辛二烯或环十二碳烯。

用本发明制备的催化剂可以闭环的二烯曾经讨论过，例如 Miller 等人 [Miller, S.J., Blackwell, H.E., Grubbs, R.H., J. Am. Chem. Soc. 118:9606-9614 (1996)] 或 Grubbs 等人 [Grubbs, R. H., Miller, S.J., Fu, G.C., Acc. Chem. Res. 28:446-452 (1995)]。

下列的实施例详细地说明本发明。

实施例 1: $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{异}-\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\text{Ru} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ 的制备

(a) 将 RuCl_2 (顺式, 顺式-1, 5-环辛二烯) (220 毫克; 0.78 毫摩尔), 0.22 毫升 (1.56 毫摩尔) 的三乙胺和 0.3 毫升的三异丙基膦在 25 毫升异丙醇中的褐色悬浮液在 80 °C 搅拌 15 小时。所得到的清亮的红色溶液冷却到 -78 °C。加入 0.17 毫升的苯基乙炔 (1.56 毫摩尔) 后, 将此溶液在十分钟内加温至 -50 °C。将所得到的暗褐色溶液冷至 -78 °C。加入 3 毫升的 HCl 在二乙醚 (3 毫摩尔) 中的 1M 溶液后, 在 15 分钟内使温度升至 0 °C。将得到的带褐色的红色悬浮液真空浓缩成带褐色的红色半固体残余物。将此残余物同 8 毫升甲醇搅拌、离心和倾析。得到的细残留物用 4 毫升甲醇搅拌、离心和倾析。经真空干燥, 得到 95 毫克紫色粉状的目标化合物 (纯度: 50%)。

(b) 将 RuCl_2 (顺式, 顺式-1, 5-环辛二烯) (110 毫克; 0.39 毫摩尔), 0.11 毫升 (0.78 毫摩尔) 的三乙胺和 0.15 毫升的三异丙基膦在 13 毫升异丙醇的褐色悬浮液在 80 °C 下搅拌 15 小时。所得到的清亮的红色溶液冷至 -78 °C。加入 0.8 毫升的 HCl 在二乙醚中的 1M 溶液后, 继续搅拌 5 分钟。在所得到的黄色悬浮液中加入 0.07 毫升的 1-苯基乙炔 (0.4 毫摩尔) 后使温度在 30 分钟内升至室温。在真空下将得到的褐色溶液浓缩。获得褐红色的残渣。NMR 表明, 所得到的产品几乎是纯的, 仅含痕量副产品。

实施例 2: $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{异}-\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\text{Ru} = \text{CH} - \text{C}_5\text{H}_{11}$ 的制备
在氮气下放入 440 毫克 Cl_2Ru (环辛二烯)、600 微升的三异

丙基膦、440 微升的三乙胺和 50 毫升的异丙醇。将此褐色悬浮液加热到 80 °C。在 80 °C 15 小时后，悬浮液变成清亮的红色溶液。移出 25 毫升（0.785 毫摩尔）的此溶液并冷至 - 78 °C。加入 1.6 毫升的 HCl 在二乙醚中的 1M（2 当量）的溶液，并在 - 78 °C 搅拌 3 分钟。然后加入 180 微升的 1 - 己炔，将溶液加温到 - 10 °C，得到褐紫色悬浮液，然后将此悬浮液真空浓缩到其体积的一半。再将悬浮液冷至 - 25 °C，残余物经离心和干燥后得到暗紫色粉状的标题化合物（310 毫克/69 %）。

实施例 3： $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{异-C}_3\text{H}_7)_3]_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 的制备

（a）将 RuCl_2 （顺式，顺式-1, 5-环辛二烯）（110 毫克，0.39 毫摩尔）、0.11 毫升（0.78 毫摩尔）的三乙胺和 0.15 毫升的三异丙基膦在 13 毫升异丙醇中的褐色悬浮液在 80 °C 下搅拌 15 小时。得到的红色清亮溶液冷至 - 78 °C。加入 0.8 毫升的 HCl 在二乙醚中的 1M 溶液后，进行搅拌 5 分钟。在得到的黄色悬浮液中加入 0.06 毫升的 1 - 辛炔（0.8 毫摩尔）后，在 15 分钟内将温度升至室温。真空浓缩得到的褐色溶液，得到褐红色的残余物。将残余物同 2 × 4 毫升甲醇一起搅拌，离心和倾析。真空干燥紫色粉状产物（产量：25 毫克；10 %）。

（b）将 RuCl_2 （顺式，顺式-1, 5-环辛二烯）（440 毫克；1.56 毫摩尔），0.44 毫升（3.15 毫摩尔）的三乙胺和 0.6 毫升的三异丙基膦在 50 毫升异丙醇中的褐色悬浮液于 85 °C 下搅拌 6 小时。得到的红色清亮的溶液冷至 - 78 °C。加入 3.2 毫升的 HCl 在二乙醚中的 1M 溶液后，进行搅拌 5 分钟，在得到的黄色悬浮液中加入 0.23 毫升的 1 - 辛炔（1.6 毫摩尔）后，将温度升至 - 20 °C。将得到的褐色悬浮液在 - 20 ~ - 30 °C 下搅拌 30 分钟。在 - 5 °C 和高真空下浓缩，得到红褐色残余物。用 25 毫升己烷提取残余物，浓缩后得到褐紫色的半固体的残余物。将残余物与温度 - 70 °C 的 20 毫升的甲醇一起搅拌，离心和倾析，在真空下干燥暗紫色细粉末。纯产物的产量是 270 毫克（28 %）。

实施例 4： $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{异-C}_3\text{H}_7)_3]_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 的制备

将 RuCl_2 (顺式, 顺式-1, 5-环辛二烯) (110 毫克; 0.39 毫摩尔), 0.11 毫升的三乙胺和 0.15 毫升的三异丙基膦在 12.5 毫升的异丙醇的褐色悬浮液在 85°C 下搅拌 3.5 小时。得到的红色清亮溶液冷至 -78°C 。加入 0.8 毫升的 HCl 在二乙醚中的 1M 溶液后, 搅拌 5 分钟。所得到的黄色悬浮液在 30 分钟内加温到 10°C 。通入乙炔 (每秒 2 个气泡), 得到褐红色悬浮液, 在真空下浓缩悬浮液。得到的褐红色残余物同 4 毫升的甲醇搅拌, 离心和倾析。真空干燥紫色细粉末。纯产物的产量是 105 毫克 (51%)。

实施例 5: $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{异}-\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 的制备

在氮气下放入 440 毫克的 Cl_2Ru (环辛二烯)、600 微升的三异丙基膦、440 微升的三乙胺和 50 毫升的异丙醇。将此褐色悬浮液加热到 85°C 。在 85°C 经 3.5 小时后, 悬浮液变成红色溶液。将此溶液移出 25 毫升 (0.785 毫摩尔) 并在氮气下冷至 -78°C 。加入 1.58 毫升的 HCl 在二乙醚中的 1M 溶液, 搅拌 5 分钟, 得到黄色悬浮液。然后通入乙炔气 (每秒 2 个气泡) 30 分钟, 得到紫色沉淀。加入 1.5 毫升 (15 当量) 的烯丙基苯后, 将此悬浮液加温到室温。在室温下搅拌 1 小时后, 浓缩反应混合物, 每次用 8 毫升的甲醇将残余物洗三次。残余物经真空干燥后, 得到紫色粉状标题化合物 (300 毫克/64%)。

实施例 6: $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{异}-\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 的制备

(a) 将 RuCl_2 (顺式, 顺式-1, 5-环辛二烯) (440 毫克; 1.57 毫摩尔), 0.44 毫升的三乙胺和 0.6 毫升的三异丙基膦在 50 毫升异丙醇中的褐色悬浮液在 85°C 下搅拌 3.5 小时, 将得到的红色清亮溶液冷至 -78°C , 加入 3.2 毫升 HCl 在二乙醚中的 1M 溶液后, 搅拌 5 分钟, 在得到的黄色悬浮液中加入 0.48 毫升的 1-己炔。将搅拌的混合物升温到 -10°C , 并搅拌 45 分钟。在得到的褐色溶液中加入 3.7 毫升的苯乙烯 (31 毫摩尔)。在室温下搅拌 30 分钟, 然后再在 40°C 搅拌 10 分钟, 产生褐色溶液。在高真空下浓缩后, 残余物同 2×6 毫升的甲醇搅拌, 离心和倾析。在高

真空下将紫色细粉末干燥。纯产物的产量是 390 毫克 (43 %)。

(b) 将 RuCl_2 (顺式, 顺式 - 1, 5 - 环辛二烯) (220 毫克; 0.78 毫摩尔), 0.22 毫升的三乙胺和 0.3 毫升的三异丙基膦在 25 毫升异丙醇中的褐色悬浮液在 95 °C 下搅拌 3.5 小时。得到的红色清亮溶液冷至 - 78 °C。在加入 1.6 毫升的 HCl 在二乙醚中的 1M 溶液, 搅拌 5 分钟。在得到的黄色悬浮液中加入 0.35 毫升的苯基乙炔。将搅拌的混合物升温到 - 10 °C 并搅拌 1 小时。在得到的紫色悬浮液中加入 2 毫升的苯乙烯 (17 毫摩尔)。在室温下搅拌 1.5 小时, 得到暗紫色的混合物, 然后在高真空下浓缩此混合物。将残余物用 5 毫升甲醇搅拌, 离心, 倾析, 同 2 毫升的甲醇搅拌。离心和倾析。在高真空下干燥紫色细粉末。纯产物产量是 370 毫克 (81 %)。

实施例 7: $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{异}-\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{叔}-\text{C}_4\text{H}_9$ 的制备

将 RuCl_2 (顺式, 顺式 - 1, 5 - 环辛二烯) (220 毫克; 0.78 毫摩尔), 0.22 毫升三乙胺和 0.3 毫升的三异丙基膦在 25 毫升异丙醇中的褐色悬浮液在 95 °C 下搅拌 3.5 小时。得到的红色清亮溶液冷至 - 78 °C。在加入 1.6 毫升的 HCl 在二乙醚中的 1M 溶液后, 进行搅拌 5 分钟。在得到的黄色悬浮液中加入 0.24 毫升的 1 - 己炔。在搅拌下将搅动的混合物在 15 分钟内升温到 - 15 °C, 再在 30 分钟内升温到 0 °C。在得到的红褐色悬浮液中加入 1.45 毫升的 4 - 叔丁基苯乙烯 (7.85 毫摩尔)。在室温下搅拌 20 分钟, 得到暗紫色溶液。在高真空下浓缩此溶液。所得到的由纯产物和 4 - 叔丁基苯乙烯组成的暗紫色液体混合物可以直接用于, 例如 DCPD 的无溶剂聚合。

实施例 8: $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{异}-\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ 的制备

将 RuCl_2 (顺式, 顺式 - 1, 5 - 环辛二烯) (110 毫克; 0.39 毫摩尔), 0.11 毫升三乙胺和 0.15 毫升三 - 异丙基膦在 12.5 毫升异丙醇中的褐色悬浮液在 85 °C 下搅拌 3.5 小时。得到的红色

清亮溶液被冷至 -78°C 。在加入 0.8 毫升的 HCl 在二乙醚中的 1M 溶液后，进行搅拌 10 分钟。在得到的黄色悬浮中加入 0.1 毫升的 1-己炔（0.63 毫摩尔）。在搅拌下将搅动的混合物于 30 分钟内升温到 -10°C ，于 15 分钟内升温到 0°C 。在得到的紫色悬浮液中加入 0.42 毫升的 4-甲基苯乙烯。在室温下搅拌 30 分钟得到的紫色溶液在高真空下浓缩。得到的紫色残余物每次用 15 毫升的乙烷提取三次。经浓缩后，产生紫色半固体残余物。残余物同温度 0°C 的 10 毫升甲醇搅拌、离心和倾析。在高真空下干燥紫色细粉末。纯产物的产量是 105 毫克（56 %）。

实施例 9： $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 的制备

将 RuCl_2 （顺式，顺式-1, 5-环辛二烯）（440 毫克；1.57 毫摩尔），0.47 毫升的 1, 8-重氮二环〔5.4.0〕十一碳-7-烯（3.14 毫摩尔）和 8 毫升的 20 % 的三-环己基膦在甲苯的溶液在 25 毫升异丙醇中的褐色悬浮液在 85°C 下搅拌 2 小时。所得到的红色清亮溶液冷至 0°C 在得到的橙色悬浮液中加入 6.3 毫升的 HCl 在二乙醚中的 1M 溶液后，进行搅拌 10 分钟。在所得到的橙色悬浮液中加入 0.48 毫升的 1-己炔。将搅动的混合物升温到室温并搅拌 45 分钟。在加入 3.6 毫升的苯乙烯（31 毫摩尔）后，进行搅拌 2.5 小时。浓缩所得到的紫色溶液。残余物再次溶解在 25 毫升的异丙醇，加入 4 毫升的苯乙烯，并进行搅拌 1 小时。在高真空下浓缩后，残余物同 3×8 毫升的丙酮搅拌，离心和倾析。在高真空下干燥紫色细粉末。纯产物的产量是 450 毫克（35 %）。

实施例 10： $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{异}-\text{C}_3\text{H}_7)_3]_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 的制备

将 RuCl_2 （顺式，顺式-1, 5-环辛二烯）（5.25 克；18.7 毫摩尔），5.25 毫升（37.4 毫摩尔）三乙胺和 7.5 毫升的三异丙基膦在 250 毫升的异丙醇中的褐色悬浮液在 80°C 搅拌 3.5 小时。红色清亮溶液冷至 -70°C 。在加入 37.5 毫升的 HCl 在二乙醚中的 1M 溶液后，进行搅拌 15 分钟。在此黄色悬浮液中加入 3.75 毫升的 1-戊炔。将此搅动混合物升温到 -10°C 并搅拌 1.5 小时。在得到的紫色悬浮液中加入 21.5 毫升的苯乙烯（187 毫摩尔）。在室温

下搅拌 1 小时，得到暗紫色搅动混合物，在真空下浓缩此混合物。残余物同 30 毫升的甲醇一起搅拌、离心和倾析，同 5 毫升甲醇一起搅拌、离心和倾析，再次同 5 毫升甲醇一起搅拌、离心和倾析。真空下干燥紫色细粉末。纯产物的产量是 7.7 克（71 %）。

实施例 11: $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{Ru} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ 的制备

将 RuCl_2 （顺式，顺式 - 1, 5 - 环辛二烯）（1.32 克；4.7 毫摩尔）1.42 毫升的 1, 8 - 重氮二环〔5.4.0〕十一碳 - 7 - 烯（9.4 毫摩尔）和 15 毫升的 20 % 三环己基膦甲苯溶液在 50 毫升的异丙醇中的褐色悬浮液在 80 °C 下搅拌 1 小时。此红色清亮溶液冷至 0 °C。加入 50 毫升的四氢呋喃，得到清亮的溶液。在加入 1.9 毫升的 1 - 戊炔后，进行搅拌 10 分钟。在此清亮的溶液中加入 9.4 毫升的 HCl 在二乙醚的 1M 溶液。将此混合物升温到室温并搅拌 1.5 小时。在此紫色悬浮液中加入 5.4 毫升的苯乙烯（47 毫摩尔）。在室温搅拌 1 小时得到暗紫色的搅动混合物。在真空下浓缩此混合物。用 30 毫升的己烷/ CH_2Cl_2 （9: 1）提取残余物，倾析，在真空下浓缩。残余物同 15 毫升丙酮一起搅拌，离心和倾析。在高真空下干燥紫色细粉末，纯产物的产量是 1.9 克（49 %）。