



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101024200 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 08

(21) 申请号 200710003182. 8

(22) 申请日 2007. 02. 25

(30) 优先权数据  
102006008520. 5 2006. 02. 22 DE

(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 维尔纳·奥布雷赫特  
尤利娅·玛丽亚·米勒  
奥斯卡·努肯

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240  
代理人 章社泉 李丙林

(51) Int. Cl.  
*B01J 31/22* (2006. 01)  
*C08F 8/00* (2006. 01)  
*C08F 20/44* (2006. 01)  
*C08J 11/10* (2006. 01)  
*C08L 9/02* (2006. 01)

(56) 对比文件  
WO 02/100905 A1, 2002. 12. 19, 说明书第  
1-19 页.  
WO 02/100941 A1, 2002. 12. 19, 说明书第  
1-15 页.  
WO 02/083742 A2, 2002. 10. 24, 说明书第  
25-27, 30, 40-41 页, 实施例 5.

EP 0298386 A2, 1989. 01. 11, 说明书第 1-12  
页.  
WO 03/002613 A1, 2003. 01. 09, 说明书第  
1-15 页.  
Kenny S. Roberts, Nicole S. Sampson.  
Increased Polymer Length of Oligopeptide-S  
ubstituted Polynorbornenes with LiCl. *J. Org.  
Chem.* 68 5. 2003, 68(5), 2020-2023.  
Melanie S. Sanford, et al.. Mechanism  
and Activity of Ruthenium Olefin  
Metathesis Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 123  
27. 2001, 123(27), 6543-6554.  
Eric L. Dias, et al.. Well-Defined  
Ruthenium Olefin Metathesis  
Catalysts: Mechanism and Activity. *J. Am.  
Chem. Soc.* 119 17. 1997, 119(17), 3887-3897.

审查员 李亨

权利要求书7页 说明书39页

(54) 发明名称  
催化剂体系和它们在复分解反应中的用途

(57) 摘要  
提供了用于复分解反应, 特别是用于丁腈橡  
胶的复分解的新颖催化剂体系。

1. 一种用于丁腈橡胶的复分解的方法,使用包含一个复分解催化剂和具有通式 (I) 的一种或多种盐的催化剂体系



其中

K 是除了铜之外的一个阳离子,和

A 是一个阴离子,

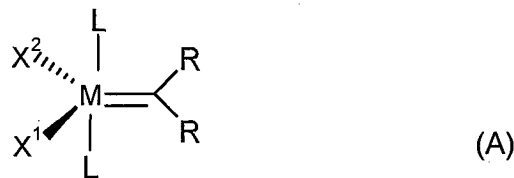
其中

n 是 1, 和

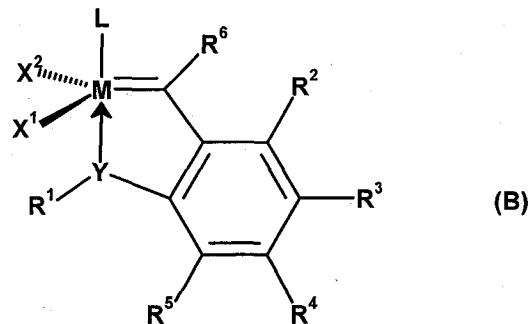
z 是 1 或 2,

其中通式 (I) 中的一个或几个阳离子 K 是锂、钠、钾、铷、铯、四烷基铵、四芳基铵、四烷基膦鎓或四芳基膦鎓,其中烷基是  $C_1-C_{30}$ -烷基,芳基是  $C_6-C_{24}$ -芳基,并且其中通式 (I) 中的一个或几个阴离子是卤化物、硫氰酸盐、硫酸盐、硝酸盐或亚硝酸盐,

其中所述复分解催化剂选自自由具有通式结构 (A) 和通式结构 (B) 组成的组:



其中 M 是钕或钐,各基团 R 是相同或不同的并且每个是一个  $C_1-C_{30}$ -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,  $C_2-C_{20}$ -烷氧基羰基,  $C_1-C_{30}$ -烷氨基,  $C_1-C_{30}$ -硫代烷基,  $C_6-C_{24}$ -硫代芳基,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰,或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰,  $X^1$  和  $X^2$  是相同或不同的,并且是两个配体, L 代表相同或不同的配体;以及



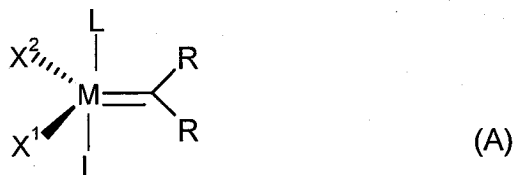
其中 M 是钐或钕, Y 是氧 (O), 硫 (S), 一个  $N-R^1$  基团或一个  $P-R^1$  基团,  $X^1$  和  $X^2$  是相同或不同的,并且是阴离子配体,  $R^1$  是一个  $C_1-C_{30}$ -烷基,  $C_3-C_{20}$ -环烷基,  $C_2-C_{20}$ -链烯基,  $C_2-C_{20}$ -炔基,  $C_6-C_{24}$ -芳基,  $C_1-C_{20}$ -烷氧基,  $C_2-C_{20}$ -链烯氧基,  $C_2-C_{20}$ -炔氧基,  $C_6-C_{24}$ -芳氧基,  $C_2-C_{20}$ -烷氧基羰基,  $C_1-C_{20}$ -烷氨基,  $C_1-C_{20}$ -硫代烷基,  $C_6-C_{24}$ -硫代芳基,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰,或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰基团,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  和  $R^5$  是相同或不同的,并且每个是氢,氯,溴,硝基,  $CF_3$  或一个  $C_1-C_{30}$ -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,  $C_1-C_{20}$ -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,  $C_1-C_{20}$ -烷氨基,  $C_1-C_{20}$ -硫代烷基,  $C_6-C_{24}$ -硫代芳基,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰基团,其中每个可以任选地被一个或多个  $C_1-C_{30}$ -烷基,  $C_1-C_{20}$ -烷氧基, 卤素,  $C_6-C_{24}$ -芳基或杂芳基取代,  $R^6$

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, L 代表相同或不同的配体。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中通式 (I) 的催化剂中的一个或几个阳离子 K 是二癸基二甲胺、四丁基铵、四丁磷鎓、四苯磷鎓。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中通式 (I) 的催化剂中的一个或几个阴离子是氟化物、氯化物、溴化物或碘化物。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中具有通式 (A) 的化合物,



其中

M 是钨或钼,

各基团 R 是相同或不同的并且每个是一个  $C_1-C_{30}$ -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,  $C_2-C_{20}$ -烷氧基羰基,  $C_1-C_{30}$ -烷氨基,  $C_1-C_{30}$ -硫代烷基,  $C_6-C_{24}$ -硫代芳基,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰, 或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰,

$X^1$  和  $X^2$  是相同或不同的并且是阴离子配体, 和

L 代表相同或不同的不带电的电子供体,

被用作催化剂。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中  $X^1$  和  $X^2$  是相同或不同的并且每个是氢、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、 $C_1-C_{20}$ -烷基磺酸盐、 $C_6-C_{24}$ -芳基磺酸盐、 $C_1-C_{20}$ -烷基硫醇、 $C_6-C_{24}$ -芳基硫醇、 $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰基团。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中  $X^1$  和  $X^2$  是相同或不同的并且每个是卤素, 苯甲酸盐,  $C_1-C_5$ -羧酸盐,  $C_1-C_5$ -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  $C_1-C_5$ -烷基磺酸盐。

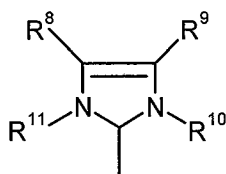
7. 根据权利要求 6 的方法, 其中  $X^1$  和  $X^2$  是相同或不同的并且每个是氟、氯、溴或碘。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中  $X^1$  和  $X^2$  是相同并且每个是卤素,  $CF_3COO$ ,  $CH_3COO$ ,  $CFH_2COO$ ,  $(CH_3)_3CO$ ,  $(CF_3)_2(CH_3)CO$ ,  $(CF_3)(CH_3)_2CO$ ,  $PhO$  (苯氧基),  $MeO$  (甲氧基),  $EtO$  (乙氧基), 对甲苯磺酸酯 ( $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$ ), 甲磺酸酯或  $CF_3SO_3$  (三氟甲磺酸酯)。

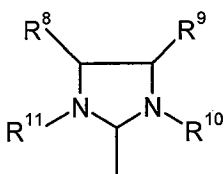
9. 根据权利要求 8 的方法, 其中  $X^1$  和  $X^2$  是相同并且每个是氯。

10. 根据权利要求 4-9 之一的方法, 其中该两个配体 L, 彼此独立, 是一个膦、磺化的膦、磷酸酯、次亚膦酸酯、亚膦酸酯、肼化氢、锑化氢、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰、吡啶、硫醚或咪唑烷 (“Im”) 配体。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中该咪唑烷基 (Im) 具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构,



(IIa)

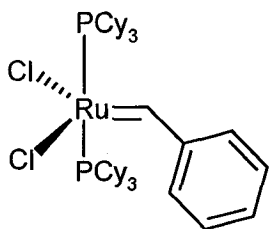


(IIb)

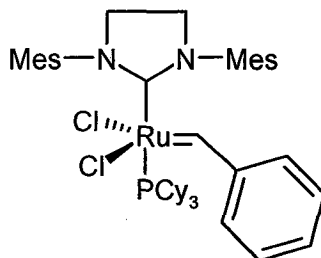
其中

$R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$  是相同或不同的并且每一个是氢, 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,  $C_2-C_{20}$ - 烷氧基羰基,  $C_1-C_{20}$ - 硫代烷基,  $C_6-C_{20}$ - 硫代芳基,  $C_1-C_{20}$ - 烷基硫酰,  $C_1-C_{20}$ - 烷基磺酸酯,  $C_6-C_{20}$ - 芳基磺酸酯或  $C_1-C_{20}$ - 烷基亚磺酰。

12. 根据权利要求 1-3 之一的方法, 其中该催化剂具有结构 (III) 或 (IV), 其中每种情况下 Cy 是环己基,



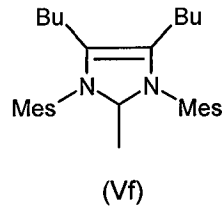
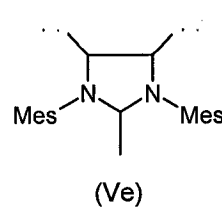
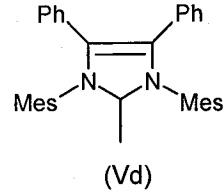
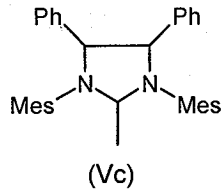
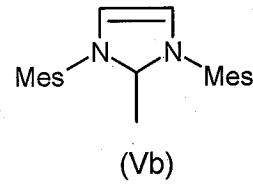
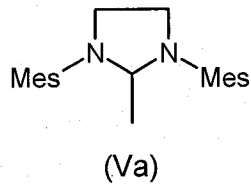
(III)



(IV)

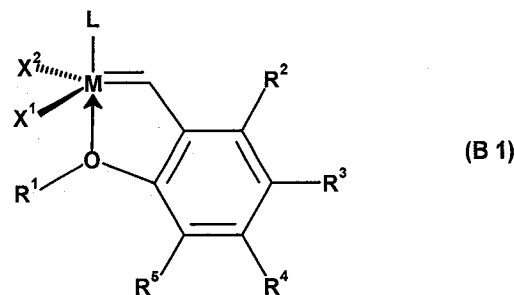
13. 根据权利要求 1 的方法, 其中 L 是一个  $P(R^7)_3$  基团, 其中彼此独立的各基团  $R^7$  每一个是  $C_1-C_6$ - 烷基,  $C_3-C_8$ - 环烷基或  $C_6-C_{24}$ - 芳基或另外是一个取代的或未取代的咪唑烷基 (“Im”), 该咪唑烷基具有在权利要求 11 中提及的该通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中 L 是一个  $P(R^7)_3$  基团, 其中彼此独立的各基团  $R^7$  每一个是  $C_1-C_6$ - 烷基,  $C_3-C_8$ - 环烷基或芳基或另外是一个取代的或未取代的咪唑烷基 (“Im”), 它具有结构 (Va-f) 中的某一结构, 其中每种情况下 Mes 是一个 2,4,6- 三甲基苯基,



15. 根据权利要求 13 的方法,其中该通式 (B) 中的  $X^1$  和  $X^2$  是卤素,  $CF_3COO$ ,  $CH_3COO$ ,  $CFH_2COO$ ,  $(CH_3)_3CO$ ,  $(CF_3)_2(CH_3)CO$ ,  $(CF_3)(CH_3)_2CO$ ,  $PhO$  (苯氧基),  $MeO$  (甲氧基),  $EtO$  (乙氧基), 对甲苯磺酸酯 ( $p-CH_3-C_6H_4-SO_3$ ), 甲磺酸酯或  $CF_3SO_3$  (三氟甲磺酸酯)。

16. 根据权利要求 1 至 15 之一的方法,其中使用了该通式 (B1) 的催化剂,



其中

$M$ ,  $L$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  和  $R^5$  具有权利要求 1 中对该通式 (B) 给出的含义。

17. 根据权利要求 16 的方法,其中使用了具有该通式 (B1) 的催化剂,其中  $M$  是钨,

$X^1$  和  $X^2$  均为卤素,

$R^1$  是直链或支链  $C_1-C_{12}$ -烷基,

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  具有权利要求 1 中对该通式 (B) 所给出的含义,和

$L$  具有权利要求 1 中对该通式 (B) 所给出的含义。

18. 根据权利要求 17 的方法,其中  $X^1$  和  $X^2$  均为氯。

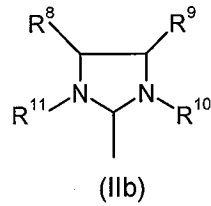
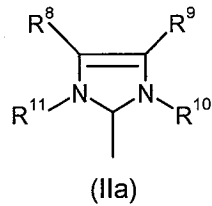
19. 根据权利要求 16 的方法,其中使用了具有该通式 (B1) 的催化剂,其中  $M$  是钨,

$X^1$  和  $X^2$  均为氯,

$R^1$  是一个异丙基,

$R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  均为氢,和

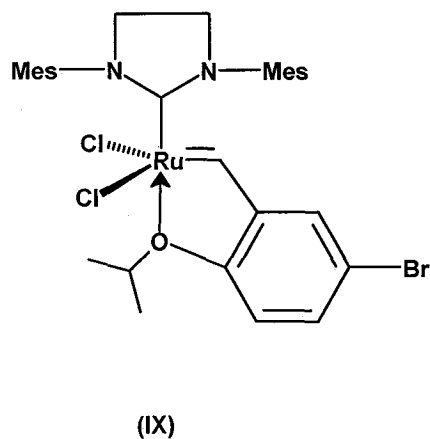
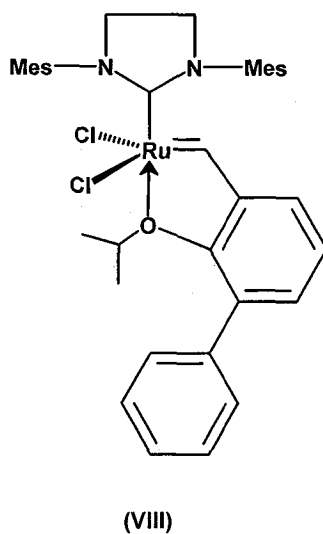
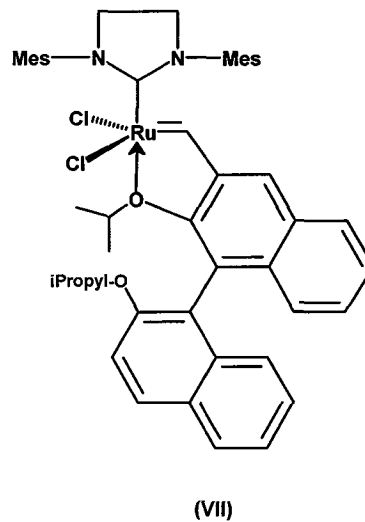
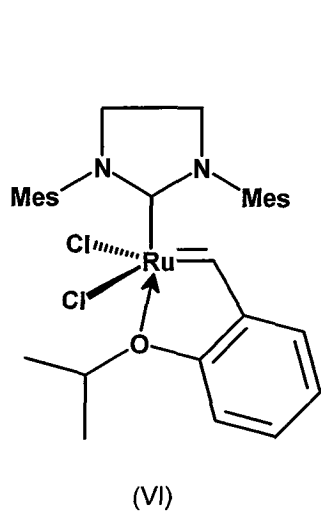
$L$  是具有该通式 (IIa) 或 (IIb) 的一个取代的或未取代的咪唑烷基,

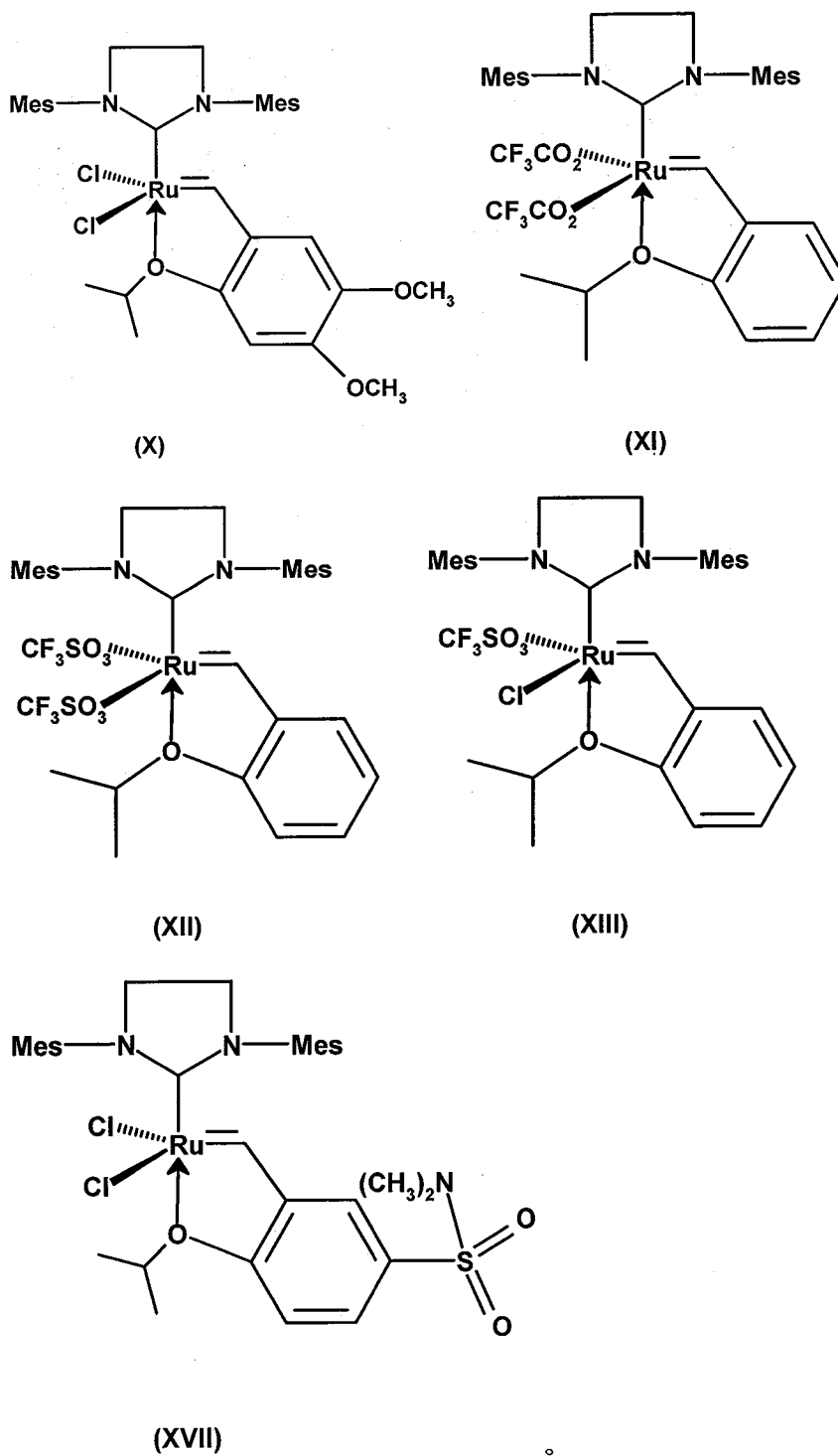


其中

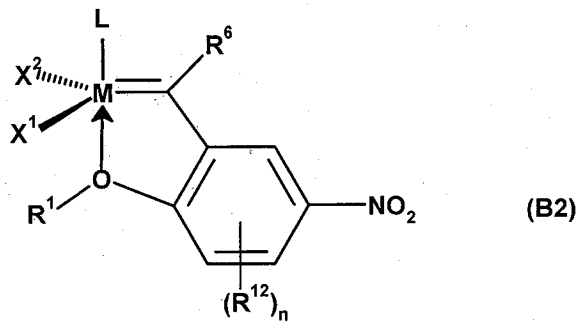
$R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$  是相同或不同的并且每一个是氢, 直链或支链  $C_1-C_{30}$ -烷基,  $C_3-C_{20}$ -环烷基,  $C_2-C_{20}$ -链烯基,  $C_2-C_{20}$ -炔基,  $C_6-C_{24}$ -芳基,  $C_1-C_{20}$ -羧酸酯,  $C_1-C_{20}$ -烷氧基,  $C_2-C_{20}$ -链烯氧基,  $C_2-C_{20}$ -炔氧基,  $C_6-C_{20}$ -芳氧基,  $C_2-C_{20}$ -烷氧基羰基,  $C_1-C_{20}$ -硫代烷基,  $C_6-C_{20}$ -硫代芳基,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰,  $C_1-C_{20}$ -烷基磺酸酯,  $C_6-C_{20}$ -芳基磺酸酯或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰。

20. 根据权利要求 16 的方法, 其中具有下列结构 (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII) 或 (XVII) 的一个催化剂, 其中的 Mes 在每种情况下是一个 2, 4, 6-三甲基苯基, 被用作具有该通式 (B1) 的催化剂





21. 根据权利要求 1 的方法,其中使用了具有该通式 (B2) 的一种催化剂,



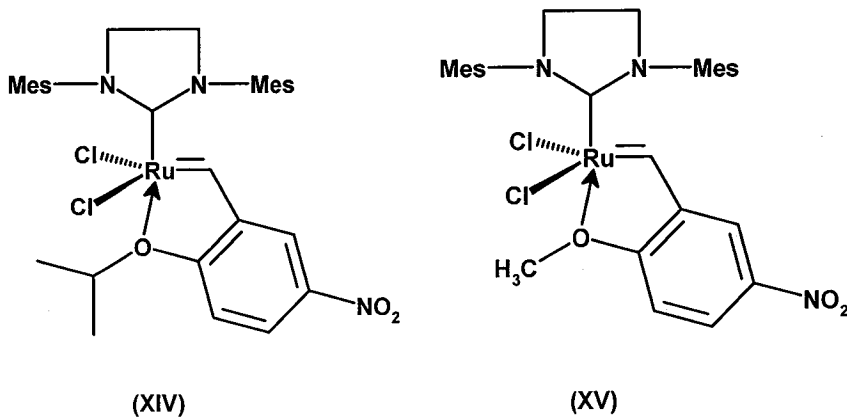
其中

M, L, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> 和 R<sup>6</sup> 具有权利要求 1 中对通式 (B) 所给出的含义,

各基团 R<sup>12</sup> 是相同或不同的并且具有权利要求 1 中对该通式 (B) 的基团 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 所给出的含义,但除了氢,和

n 是 0, 1, 2 或 3。

22. 根据权利要求 21 的方法,其中使用了具有该结构 (XIV) 或 (XV) 的催化剂,其中每种情况下 Mes 是 2, 4, 6- 三甲基苯基,



23. 根据权利要求 1-22 之一的方法,其中该复分解催化剂和具有该通式 (I) 的一种或多种盐的使用是按照盐的重量:复分解催化剂的重量之比为 0.01 : 1 至 10000 : 1。

24. 根据权利要求 23 的方法,其中该复分解催化剂和具有该通式 (I) 的一种或多种盐的使用是按照盐的重量:复分解催化剂的重量之比为 0.1 : 1 至 1000 : 1。

25. 根据权利要求 24 的方法,其中该复分解催化剂和具有该通式 (I) 的一种或多种盐的使用是按照盐的重量:复分解催化剂的重量之比为 0.5 : 1 至 500 : 1。

26. 根据权利要求 23 的方法,其中具有通式 (I) 的该一种或多种盐是加在一种溶剂之中或没有溶剂时加入该催化剂之中或该催化剂的一个溶液之中。

27. 根据权利要求 23 或 26 的方法,其中基于所用丁腈橡胶,该方法的该催化剂的量是 1 至 1000ppm 的金属 M。

28. 根据权利要求 27 的方法,其中基于所用丁腈橡胶,该方法的该催化剂的量是 2 至 500ppm。

29. 根据权利要求 28 的方法,其中基于所用丁腈橡胶,该方法的该催化剂的量是 5 至 250ppm。

## 催化剂体系和它们在复分解反应中的用途

[0001] 发明领域

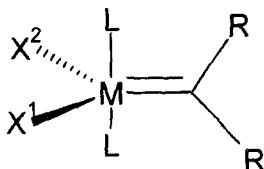
[0002] 本发明涉及新颖催化剂体系以及它们在催化复分解反应的用途，特别是用于丁腈橡胶的复分解。

### 背景技术

[0003] 复分解反应被广泛地用于化学合成，例如闭环复分解 (RCM)、交叉复分解 (CM) 或开环复分解 (ROMP) 等形式。复分解反应被用于例如烯烃的合成，用于不饱和聚合物的解聚合作用以及用于遥爪聚合物的合成。

[0004] 复分解催化剂尤其是在 W0-A-96/04289 和 W0-A-97/06185 中已知。它们具有以下基本结构：

[0005]



[0006] 其中 M 是锆或钨，各基团 R 是具有很宽范围结构变化的相同或不同的有机基团， $X^1$  和  $X^2$  是阴离子配体，L 是不带电荷的电子供体。常用术语“阴离子配体”在有关这种复分解催化剂的文献中被用于描述那些配体，当与金属中心分别看待时它们总是由一个封闭的电子壳层而使其带有负电荷。

[0007] 近来复分解反应对于丁腈橡胶降解也已经变得日益重要。

[0008] 丁腈橡胶，亦简称为“NBR”，是指至少一个  $\alpha$ ， $\beta$ - 不饱和腈，至少一个共轭二烯和，如果合适的话，一个或多个其他可共聚单体的共聚物或三聚物的橡胶。

[0009] 氢化的丁腈橡胶，亦简称为“HNBR”，是通过丁腈橡胶的氢化作用生产的。因此，共聚的二烯单元的 C = C 双键在 HNBR 中已经被全部或部分氢化了。共聚二烯单元的氢化程度通常在 50-100% 范围内。

[0010] 氢化丁腈橡胶是一种特性橡胶，它具有非常好的热耐受性、对臭氧和化学品的优秀的耐受性并且还有优良的油耐受性。

[0011] HNBR 的上述物理和化学特性与非常好的机械特性相结合，特别是高抗磨损性。因此，HNBR 已经在许多应用中找到广泛的用途。例如，HNBR 在汽车行业被用于密封、软管、皮带和夹紧器件，还有在采油领域用于定子，油井密封和阀门密封，并且还在飞机工业、电子工业、机械工程和造船业用于许多部件。

[0012] 市售的 HNBR 等级通常具有在 55 至 105 范围内的一个穆尼粘度 (Mooney viscosity) (100°C 时 ML 1+4)，它对应着重量平均分子量  $M_w$  (测定方法：凝胶渗透色谱法 (GPC) 对照聚苯乙烯等价物) 在大约 200000 至 500000 的范围内。多分散性指数 PDI ( $PDI = M_w/M_n$ ，其中  $M_w$  是重量平均分子量， $M_n$  是数量平均分子量) 给出了关于分子量分布宽度的信息，此处测量的该指数通常是 3 或以上。残余双键含量一般是在 1-18% 的范围内 (通过

红外 (IR) 光谱学测定)。

[0013] HNBR 的可加工性由于相对高的穆尼粘度受到严重限制。对于许多应用,都希望具有一种较低分子量并因此较低穆尼粘度的 HNBR 等级。这将决定性地改善可加工性。

[0014] 过去已经做过许多尝试通过降解来缩短 HNBR 的链长。例如,可通过热机械处理(塑炼)来减小分子量,例如在一个轧制机或在一个螺旋装置内 (EP-A-0 419 952)。但是,该热机械降解的缺点是如羟基、酮基、羧基和酯基等官能团作为部分氧化的结果被结合到分子中,另外聚合体的微观结构被实质地改变。

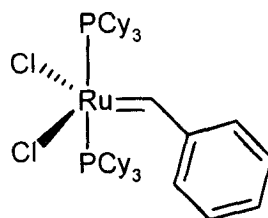
[0015] 与低于 55 的范围内的一个穆尼粘度 (100°C 时 ML 1+4) 或一个数量平均分子量大约为  $M_n < 200000 \text{g/mol}$  相对应的、具有低摩尔质量的 HNBR 的制备很长时间以来用已确定的生产方法是不可能的,因为首先穆尼粘度的很陡的增长发生在 NBR 的氢化作用中,其次用于氢化作用的 NBR 原料的摩尔质量不能随意减少,因为否则的话由于该产品太粘而不能在已有的工厂中进行加工。能够在已经建立的工厂没有困难地处理的 NBR 原料的最低穆尼粘度大约是 30 穆尼单位 (100°C 时 ML 1+4)。使用这样的 NBR 原料所获得的氢化丁腈橡胶的穆尼粘度是 55 穆尼单位等级 (100°C 时 ML 1+4)。该穆尼粘度是按照 ASTM 标准 D 1646 确定的。

[0016] 在比较近期的先有技术中,是在氢化前通过降解将丁腈橡胶的分子量减少到小于 30 穆尼单位的一个穆尼粘度 (100°C 时 ML 1+4) 或数量平均分子量  $M_n < 70000 \text{g/mol}$  来解决这个问题。该分子量的减少是通过复分解来实现的,其中通常加入低分子量的 1- 烯烃。例如,在 WO-A-02/100905 和 WO-A-02/100941 中描述了丁腈橡胶的复分解。该复分解反应有利地在与氢化反应(在原处)一样的溶剂中进行,因此降解的丁腈橡胶在降解反应完成之后在进行随后的氢化作用之前不必从溶剂中分离。对极性基团,特别是对腈基团,具有耐受性的复分解催化剂被用于催化该复分解降解反应。

[0017] WO-A-02/100905 和 WO-A-02/100941 描述了包含通过烯烃复分解的丁腈橡胶起始聚合体的降解以及随后的氢化作用来形成具有低穆尼粘度的 HNBR 的一种方法。在此,一种丁腈橡胶第一步在共烯烃和基于钌、钌、钼或钨络合物的一种特定催化剂的存在下进行反应,并且在第二步被氢化。通过这种路径能够获得具有重量平均分子量 ( $M_w$ ) 在 30000 至 250000 范围内,穆尼粘度 (100°C 时 ML 1+4) 在 3 至 50 范围内以及多分散性指数 PDI 小于 2.5 的氢化丁腈橡胶。

[0018] 丁腈橡胶的复分解例如能够使用以下显示的催化剂二(三环己基膦)苯亚甲基二氯化钌 (bis(tricyclohexylphosphine)benzylideneruthenium dichloride) 来进行。

[0019]



[0020] 格鲁布斯 (I) 催化剂

[0021] 在复分解和氢化之后,该丁腈橡胶比按照先有技术迄今能够制备的氢化丁腈橡胶具有更低的分子量和更窄的分子量分布。

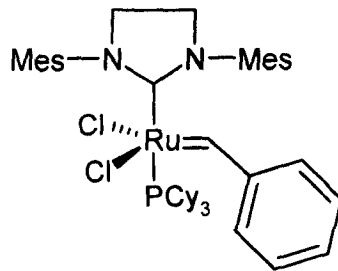
[0022] 但是,进行复分解的格鲁布斯 (I) 催化剂的用量很大。在 WO-A-03/002613 的实验中基于所用丁腈橡胶它们,例如,是 307ppm 和 61ppm 的 Ru。必需的反应时间也很长,并且降解后的分子量仍然相对很高(见 WO-A-03/002613 的实例 3,其中  $M_w = 180000\text{g/mol}$  和  $M_n = 71000\text{g/mol}$ )。

[0023] US 2004/0127647 A1 描述了基于具有一个双峰或多峰分子量分布的低分子量 HNBR 橡胶的混合物和这些橡胶的硫化橡胶。为了进行复分解,根据这些实例使用了 0.5phr 的格鲁布斯 I 催化剂。基于所用的丁腈橡胶这对应于 614ppm 的很大的钌。

[0024] 另外,WO-A-00/71554 披露了在技术领域作为“格鲁布斯 (II) 催化剂”已知的一组催化剂。

[0025] 如果这样一个“格鲁布斯 (II) 催化剂”,例如 1,3-二(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑烷亚基)(三环己基磷)钌(苯亚甲基)二氯化物(1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidenylidene)(tricyclohexylphosphine)ruthenium(phenylmethylene)dichloride) 被用于 NBR 复分解,这也可以在不使用共烯烃情况下成功进行(US-A-2004/0132891)。

[0026]



[0027] 格鲁布斯 (II) 催化剂

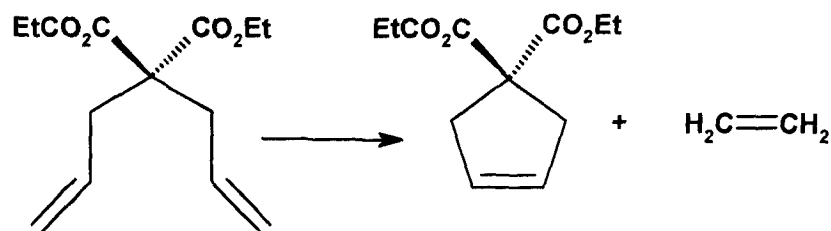
[0028] 在随后优选在原处进行的氢化之后,该氢化的丁腈橡胶比使用格鲁布斯 (I) 型催化剂时具有更低的分子量和更窄的分子量分布 (PDI)。就分子量和分子量分布而言,比之使用格鲁布斯 I 型催化剂,在使用格鲁布斯 II 型催化剂时该复分解的降解因此而进行地更加有效率。但是,对于该有效率的复分解的降解所必需的钌的量仍然相对较高。使用格鲁布斯 II 催化剂进行复分解仍然需要很长的反应时间。

[0029] 在所有上述丁腈橡胶复分解的降解方法中,为了通过复分解的方式生产所需要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长的反应时间。

[0030] 所用催化剂的活性在其它类型的复分解反应中也是至关重要的。

[0031] 在 J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 3887-3897 中,陈述了在二乙基二烯丙基丙二酸酯的闭环复分解中,

[0032]



[0033] 通过添加  $\text{CuCl}$  和  $\text{CuCl}_2$  可以提高格鲁布斯 I 型催化剂的活性。这种活性的提高是通过解离平衡的转移来解释的,该解离平衡的转移是由于与铜离子反应形成铜-磷酸盐



(anilinium)、吡啶、咪唑 (imidazolium)、胍 (guanidinium) 和胍阳离子还有阳离子乙二胺衍生物。

[0050] 在所有上述络合阳离子中的烷基基团可以是相同或不同的并且通常每个是直链或支链  $C_1-C_{30}$ -烷基, 优选  $C_1-C_{20}$ -烷基, 特别优选  $C_1-C_{18}$ -烷基。这些烷基还可以被芳基取代。 $C_1-C_{18}$ -烷基包括例如 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、环己基、环戊基、正己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1,2-二甲丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基和苄基。

[0051] 在所有上述的络合阳离子中的芳基同样可以是相同或不同的并且通常每个是, 一个  $C_6-C_{24}$ -芳基, 优选  $C_6-C_{14}$ -芳基, 特别优选  $C_6-C_{10}$ -芳基。 $C_6-C_{24}$ -芳基的实例是苯基、o-, p-, m- 甲苯基、萘基、菲基、蒽基和芴基。

[0052]  $[R_3S]^+$  型的硫 阳离子带有三个相同或不同的基团, 它们在本质上可以是脂肪族或芳香族的。这些基团可以是具有上述一般、优选和特别优选含义的烷基或芳基。

[0053] 特别优选的络合阳离子是苄基十二烷基二甲基铵 (benzyl dodecyldimethylammonium)、二癸基二甲基铵 (didecyldimethylammonium)、二甲基苯胺、N-烷基-N,N-二-(2-羟烷基)-N-苄铵 (N-alkyl-N,N-bis-(2-hydroxyalkyl)-N-benzylammonium)、N,N,N-三乙基苯甲胺 (N,N,N-triethylbenzylmethanaminium)、O-甲基脲 (O-methyluronium)、S-甲基硫脲 (S-methylthiuronium)、吡啶、四丁胺、四甲脲、四鲸蜡基胺 (tetracetylammmonium)、四丁膦 (tetrabutylphosphonium)、四苯膦 (tetraphenylphosphonium)、二苯胍 (diphenylguanidinium)、二-o-甲苯胍 (di-o-tolylguanidinium)、丁基二苯磺 (butyldiphenylsulphonium)、三丁基磺 (tributylsulphonium)。

[0054] 在通式 (I) 中, A 是一个单、双或三电荷阴离子, 优先选自一组阴离子, 包括卤化物、拟卤化物、络合阴离子、有机酸阴离子、脂肪族或芳香族磺酸酯、脂肪族或芳香族硫酸酯、膦酸酯、磷酸盐、硫代磷酸酯、黄原酸酯、二硫代氨基甲酸酯和非配位阴离子。

[0055] 优选的卤化物是氟化物、氯化物、溴化物、碘化物。

[0056] 优选的拟卤化物是例如三碘化物、叠氮化物、氰化物、硫氰化物、硫氰酸酯和卤间化合物。

[0057] 合适的络合阴离子是例如亚硫酸盐、硫酸盐、二亚硫酸盐、硫代硫酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、过硫碳酸盐 (perthiocarbonate)、亚硝酸盐、硝酸盐、高氯酸盐、四氟硼酸盐、四氟铝酸盐 (tetrafluoroaluminate)、六氟磷酸盐、六氟砷酸盐、六氟锑酸盐和六氯锑酸盐。

[0058] 优选的单、双或三电荷的有机酸阴离子是具有 1 至 20 个碳原子的有机羧酸的单、双或三电荷阴离子。这些有机羧酸可以是饱和的或单不饱和的或多不饱和的。选择的实例是甲酸盐、醋酸盐、丙酸盐、丁酸盐、油酸盐、棕榈酸盐、硬脂酸盐、versatate、丙烯酸酯、丙烯酸酯、巴豆酸酯、苯甲酸盐、萘碳酸盐、草酸盐、水杨酸盐、对苯二酸盐、延胡索酸盐、马来酸盐、亚甲基丁二酸酯和枞酸酯。

[0059] 合适的脂肪族或芳香族磺酸盐是蒽醌-2-磺酸盐、苯磺酸盐、苯-1,3-二磺酸盐、癸基-1-磺酸盐、十六烷-1-磺酸盐、氢醌单磺酸盐 (hydroquinonemonosulphonate)、甲基-4-甲苯磺酸盐、萘-1-磺酸盐、萘-1,5-二磺酸盐、甲苯磺酸酯和甲磺酸酯。

[0060] 合适的脂肪族或芳香族硫酸盐是例如月桂基硫酸盐和烷基苯硫酸盐。

[0061] 合适的膦酸酯、磷酸酯和硫代磷酸酯是乙烯膦酸酯、乙基膦酸酯、丁基膦酸酯、鲸蜡基膦酸酯、二丁基膦酸酯、二辛基膦酸酯、二丁基二硫代膦酸酯和二辛基硫代膦酸酯。

[0062] 合适的脂肪族或芳香族黄原酸盐是乙基黄原酸盐、丁基黄原酸盐、苯基黄原酸盐、苄基黄原酸盐,等。

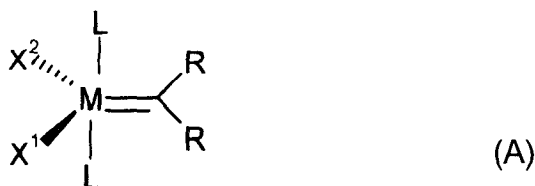
[0063] 合适的脂肪族或芳香族二硫代氨基甲酸盐是二甲基二硫代氨基甲酸酯、二乙基二硫代氨基甲酸酯、二丁基二硫代氨基甲酸酯和二苯基二硫代氨基甲酸酯。

[0064] 非配位阴离子是例如四[五氟苯基]硼酸盐、五[五氟苯基]磷酸盐、四[3,5-三氟甲基]硼酸盐、五[3,5-三氟甲基]磷酸盐和五[五氟苯基]环己二烯基阴离子。

[0065] 为以下定义的目的,对于一个特别催化剂类型所提及的所有的一般或优选或特别优选的基团的定义、参数或解释都能够以任何方式彼此组合,也就是,包括催化剂类型的各自范围和优选范围的组合。

[0066] 在本发明的催化剂体系中合适的催化剂是具有通式 (A) 的化合物

[0067]



[0068] 其中

[0069] M 是钌或钨,

[0070] 各基团 R 是相同或不同的,并且每个是一个烷基,优选 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-烷基,环烷基,优选 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-环烷基,链烯基,优选 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-链烯基,炔基,优选 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-炔基,芳基,优选 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基,羧酸酯,优选 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-羧酸酯,烷氧基,优选 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷氧基,链烯氧基,优选 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-链烯氧基,炔氧基,优选 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-炔氧基,芳氧基,优选 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳氧基,烷氧基羰基,优选 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-烷氧基羰基,烷氨基,优选 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-烷氨基,硫代烷基,优选 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-硫代烷基,硫代芳基,优选 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-硫代芳基,烷基硫酰,优选 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基硫酰,或烷基亚磺酰,优选 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基亚磺酰,其中每一个都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,

[0071] X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 是相同或不同的,并且两个都是配体,优选阴离子配体,和

[0072] L 代表相同或不同的配体,优选不带电的电子供体。

[0073] 在该通式 (A) 的催化剂中,X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 是相同或不同的,并且是两个配体,优选阴离子配体。

[0074] X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 可以是例如氢、卤素、拟卤素、直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-烷基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷氧基、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳氧基、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-烷基二酮酸酯、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基二酮酸酯、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-羧酸酯、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基磺酸酯、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基磺酸酯、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基硫醇、C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-芳基硫醇、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基硫酰或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基亚磺酰。

[0075] 上述基团 X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 还可以被一个或多个其他基团取代,例如卤素,优选氟,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-烷

基,  $C_1-C_{10}$ -烷氧基或  $C_6-C_{24}$ -芳基, 其中这些基团还可以再次被一个或多个取代物所取代, 该取代物选自包含卤素, 优选氟,  $C_1-C_5$ -烷基,  $C_1-C_5$ -烷氧基和苯基的组。

[0076] 在一个优选的实施方案中,  $X^1$  和  $X^2$  是相同或不同的并且每个是卤素, 特别是氟、氯、溴或碘, 苯甲酸盐,  $C_1-C_5$ -羧酸盐,  $C_1-C_5$ -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  $C_1-C_5$ -烷基磺酸盐。

[0077] 在一个特别优选的实施方案中,  $X^1$  和  $X^2$  是相同并且每个是卤素, 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)。

[0078] 在通式 (A) 中, L 代表相同或不同的配体, 优选不带电的电子供体。

[0079] 这两个配体 L, 彼此独立, 可以是例如一个膦、磺化的膦、磷酸酯、次亚膦酸酯 (phosphinite)、亚膦酸酯 (phosphonite)、肼化氢、锑化氢、醚、胺、酰胺、亚砷、羧基、亚硝酰基、吡啶、硫醚或咪唑烷 (“Im”) 配体。

[0080] 这两个配体 L, 彼此独立, 每个优选是一个  $C_6-C_{24}$ -芳基膦,  $C_1-C_5$ -烷基膦或  $C_3-C_{20}$ -环烷基膦配体, 一个磺化的  $C_6-C_{24}$ -芳基膦或  $C_1-C_{10}$ -烷基膦配体, 一个  $C_6-C_{24}$ -芳基次亚膦酸酯 (aryl phosphinite) 或  $C_1-C_{10}$ -烷基次亚膦酸酯 (alkyl phosphinite) 配体, 一个  $C_6-C_{24}$ -芳基亚膦酸酯 (aryl phosphonite) 或  $C_1-C_{10}$ -烷基亚膦酸酯 (alkylphosphonite) 配体, 一个  $C_6-C_{24}$ -芳基亚磷酸酯或  $C_1-C_{10}$ -烷基亚磷酸酯配体, 一个  $C_6-C_{24}$ -芳基肼化氢或  $C_1-C_{10}$ -烷基肼化氢配体, 一个  $C_6-C_{24}$ -芳基胺或  $C_1-C_{10}$ -烷基胺配体, 一个吡啶配体, 一个  $C_6-C_{24}$ -芳基亚砷或  $C_1-C_{10}$ -烷基亚砷配体, 一个  $C_6-C_{24}$ -芳基醚或  $C_1-C_{10}$ -烷基醚配体或一个  $C_6-C_{24}$ -芳基酰胺或  $C_1-C_{10}$ -烷基酰胺配体, 每一个可以被一个苯基取代, 该苯基可以再次被一个卤素、 $C_1-C_5$ -烷基或  $C_1-C_5$ -烷氧基取代。

[0081] 术语膦包括例如  $PPh_3$ ,  $P(p-Tol)_3$ ,  $P(o-Tol)_3$ ,  $PPh(CH_3)_2$ ,  $P(CF_3)_3$ ,  $P(p-FC_6H_4)_3$ ,  $P(p-CF_3C_6H_4)_3$ ,  $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$ ,  $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$ ,  $P(iso-Pr)_3$ ,  $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$ ,  $P$  (环烷基)<sub>3</sub>,  $P$  (环己基)<sub>3</sub>,  $P$  (新戊基)<sub>3</sub> 和  $P$  (新苯基)<sub>3</sub>。

[0082] 次亚膦酸酯包括例如三苯基次亚膦酸酯、三环己基次亚膦酸酯、三异丙基次亚膦酸酯和甲基二苯基次亚膦酸酯。

[0083] 亚膦酸酯包括例如三苯基亚膦酸酯、三环己基亚膦酸酯、三叔丁基亚膦酸酯、三异丙基亚膦酸酯和甲基二苯基亚膦酸酯。

[0084] 锑化氢包括例如三苯基锑化氢、三环己基锑化氢和三甲基锑化氢。

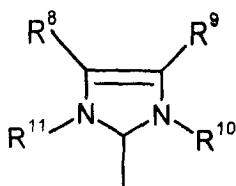
[0085] 磺酸盐包括例如三氟甲磺酸盐, 甲苯磺酸盐和甲磺酸盐。

[0086] 亚砷包括例如  $CH_3S(=O)CH_3$  和  $(C_6H_5)_2SO$ 。

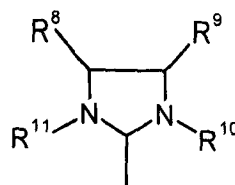
[0087] 硫醚包括例如  $CH_3SCH_3$ ,  $C_6H_5SCH_3$ ,  $CH_3OCH_2CH_2SCH_3$  和四氢噻吩。

[0088] 咪唑烷基 (Im) 通常具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构,

[0089]



(IIa)



(IIb)

[0090] 其中

[0091]  $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$  是相同或不同的并且每一个是氢, 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,  $C_2-C_{20}$ -烷氧基羰基,  $C_1-C_{20}$ -硫代烷基,  $C_6-C_{20}$ -硫代芳基,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰,  $C_1-C_{20}$ -烷基磺酸酯,  $C_6-C_{20}$ -芳基磺酸酯或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰。

[0092] 如果需要, 一个或多个  $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$  基团, 彼此独立, 可以被一个或多个取代物取代, 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, 这些上述的取代物可以再次被一个或多个基团取代, 优先选自包括卤素, 特别是氯或溴,  $C_1-C_5$ -烷基,  $C_1-C_5$ -烷氧基和苯基的组。

[0093] 在具有通式 (A) 的该新颖催化剂的一个优选实施方案中,  $R^8$  和  $R^9$  彼此独立, 每个是氢,  $C_6-C_{24}$ -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, 或包括它们结合的碳原子一起形成一个环烷基或芳基, 其中所有上述基团可以再次被一个或多个选自包括直链或支链  $C_1-C_{10}$ -烷基、 $C_1-C_{10}$ -烷氧基、 $C_6-C_{24}$ -芳基和官能团的组的其它基团取代, 这些官能团是选自包括羟基、硫醇基、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧基、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳化二亚胺、烷氧羰基 (carboalkoxy)、氨基甲酸酯和卤素的组。

[0094] 在具有通式 (B) 的新颖催化剂的一个优选实施方案中, 基团  $R^{10}$  和  $R^{11}$  是相同或不同的并且每一个是直链或支链  $C_1-C_{10}$ -烷基, 特别优选 *i*-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, 特别优选甲磺酸酯,  $C_6-C_{10}$ -芳基磺酸酯, 特别优选 *p*-甲苯磺酸酯。

[0095] 上述类型的基团  $R^{10}$  和  $R^{11}$  可以任选地被一个或多个其他基团取代, 该基团选自包含直链或支链  $C_1-C_5$ -烷基, 特别是甲基,  $C_1-C_5$ -烷氧基, 芳基和官能团的组, 这些官能团是选自包含羟基、硫醇基、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧基、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳化二亚胺、烷氧羰基、氨基甲酸酯和卤素的组。

[0096] 尤其是, 该基团  $R^{10}$  和  $R^{11}$  可以是相同或不同的并且每个是 *i*-丙基、新戊基、金刚烷基或均三甲苯基。

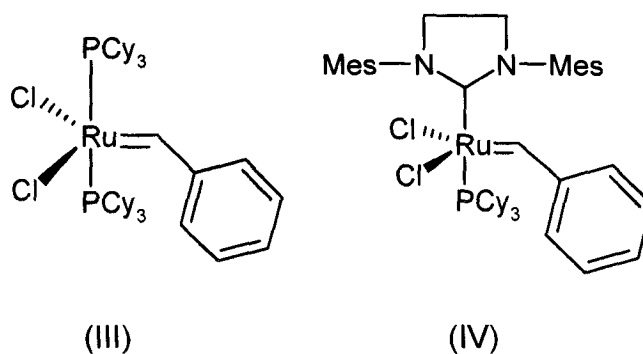
[0097] 具有通式 (A) 的催化剂的许多代表产品原则上已知, 例如在 WO-A-96/04289 和 WO-A-97/06185 之中。

[0098] 通式 (A) 中的两个配体 L 特别优选相同或不同的三羟基膦配体, 其中至少一个烷基是二级烷基或环烷基, 优选异丙基、异丁基、仲丁基、新戊基、环戊基或环己基。

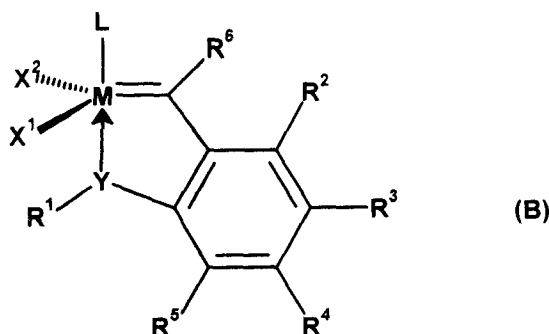
[0099] 通式 (A) 中的一个配体 L 特别优选三羟基膦配体, 其中至少一个烷基是二级烷基或环烷基, 优选异丙基、异丁基、仲丁基、新戊基、环戊基或环己基。

[0100] 本发明的催化剂体系所优选并且来自通式 (A) 的两个催化剂具有结构 (III) (格魯布斯 (I) 催化剂) 和 (IV) (格魯布斯 (II) 催化剂), 其中 Cy 是环己基。

[0101]



[0102] 在本发明的催化剂体系中其他合适的复分解催化剂是具有通式 (B) 的催化剂，  
[0103]



[0104] 其中

[0105] M 是钌或钨，

[0106] Y 是氧 (O)，硫 (S)，一个 N-R<sup>1</sup> 基团或一个 P-R<sup>1</sup> 基团，其中 R<sup>1</sup> 定义如下，

[0107] X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 是相同或不同的配体，

[0108] R<sup>1</sup> 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、硫代烷基、硫代芳基、烷基硫酰或烷基亚磺酰，其中每一个都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，

[0109] R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 和 R<sup>5</sup> 是相同或不同的并且每个是氢，有机或无机基团，

[0110] R<sup>6</sup> 是氢或一个烷基、链烯基、炔基或芳基，和

[0111] L 是一个配体，具有对通式 (A) 所给出的同样含义。

[0112] 通式 (B) 的催化剂原则上是已知的。这类化合物的代表是 Hoveyda 等人在 US 2002/0107138 A1 和 Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4592 中描述的催化剂，以及 Grela 在 WO-A-2004/035596, Eur. J. Org. Chem. 2003, 963-966 和 Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4038 和 J. Org. Chem. 2004, 69, 6894-96 和 Chem. Eur. J. 2004, 10, 777-784 中描述的催化剂。这些催化剂可以商购得或者能够按所引用参考中的描述来制备。

[0113] 在该通式 (B) 的催化剂中，L 是一个配体，它通常具有电子供体功能并且具有与通式 (A) 中的 L 的同样的一般、优选和特别优选的含义。

[0114] 另外，该通式 (B) 中的 L 优选是一个 P(R<sup>7</sup>)<sub>3</sub> 基团，其中各基团 R<sup>7</sup> 彼此独立，每一个是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- 烷基，C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>- 环烷基或芳基或否则是一个取代的或未取代的咪唑烷基 (“Im”)。

[0115] C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- 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。

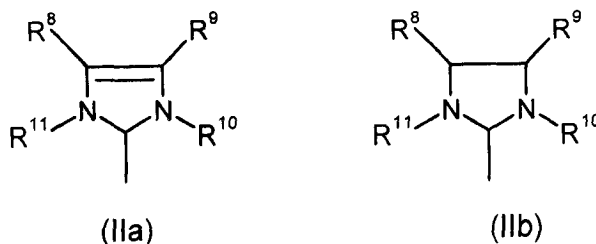
[0116] C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>- 环烷基包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。

[0117] 芳基包括具有 6 至 24 个骨架碳原子的一个芳基。优选的具有 6 至 10 个骨架碳原

子的单环、双环或三环碳环芳基例如是苯基、联苯基、萘基、菲基和蒽基。

[0118] 该咪唑烷基 (Im) 通常具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的结构,

[0119]



[0120] 其中

[0121]  $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$  是相同或不同的并且每个是氢, 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,  $C_2-C_{20}$ -烷氧基羰基,  $C_1-C_{20}$ -硫代烷基,  $C_6-C_{24}$ -硫代芳基,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰,  $C_1-C_{20}$ -烷基磺酸酯,  $C_6-C_{24}$ -芳基磺酸酯或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰。

[0122] 一个或多个彼此独立的  $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$  基团可以任选被一个或多个取代物取代, 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, 其中上述的这些取代物可以再次被一个或多个基团取代, 优先选自包含卤素, 特别是氯或溴,  $C_1-C_5$ -烷基,  $C_1-C_5$ -烷氧基和苯基的组。

[0123] 在具有通式 (B) 的该新颖催化剂的一个优选的实施方案中, 彼此独立的  $R^8$  和  $R^9$  每个是氢,  $C_6-C_{24}$ -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, 或包括它们结合的碳原子一起形成一个环烷基或芳基, 其中上述所有基团可以再次被一个或多个选自包括直链或支链  $C_1-C_{10}$ -烷基、 $C_1-C_{10}$ -烷氧基、 $C_6-C_{24}$ -芳基和官能团的组的其它基团取代, 这些官能团是选自一组基团包括: 羟基、硫醇基、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧基、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳化二亚胺、烷氧羰基 (carboalkoxy)、氨基甲酸酯和卤素。

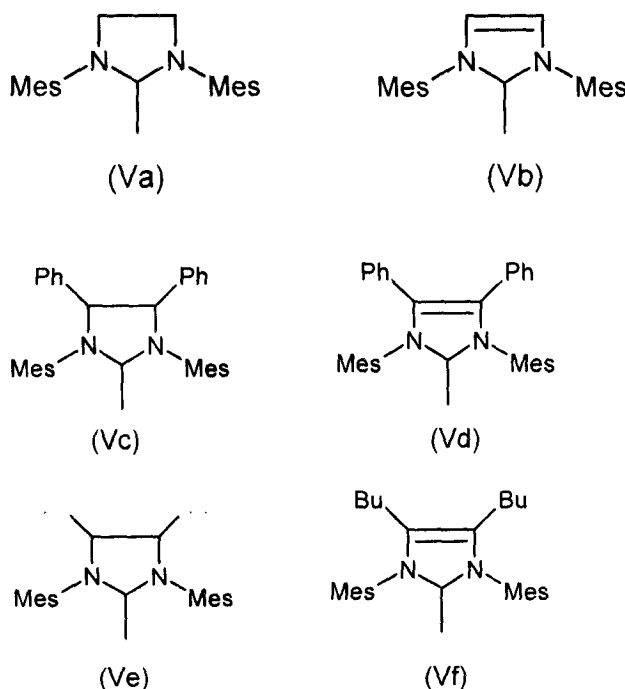
[0124] 在该通式 (B) 的新颖催化剂的一个优选的实施方案中, 基团  $R^{10}$  和  $R^{11}$  是相同或不同的并且每一个是直链或支链  $C_1-C_{10}$ -烷基, 特别优选 *i*-丙基或新戊基,  $C_3-C_{10}$ -环烷基, 优选金刚烷基,  $C_6-C_{24}$ -芳基, 特别优选苯基,  $C_1-C_{10}$ -烷基磺酸酯, 特别优选甲磺酸酯,  $C_6-C_{10}$ -芳基磺酸酯, 特别优选 *p*-甲苯磺酸酯。

[0125] 该上述类型的这些基团  $R^{10}$  和  $R^{11}$  可以任选地被一个或多个其他基团取代, 这些基团选自包含直链或支链  $C_1-C_5$ -烷基, 特别是甲基,  $C_1-C_5$ -烷氧基, 芳基和官能团的组, 这些官能团选自一组包括羟基、硫醇基、硫醚、酮、醛、酯、醚、胺、亚胺、酰胺、硝基、羧基、二硫化物、碳酸酯、异氰酸酯、碳化二亚胺、碳氧羰基、氨基甲酸酯和卤素。

[0126] 尤其是, 该基团  $R^{10}$  和  $R^{11}$  可以是相同或不同的并且每个是 *i*-丙基、新戊基、金刚烷基或均三甲苯基。

[0127] 特别优选的咪唑烷基 (Im) 具有下列结构 (Va-f), 其中 Mes 在每种情况下是一个 2,4,6-三甲基苯基基团。

[0128]



[0129] 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,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰。

[0130] 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, 其中后几个基团还可以任选地再次被一个或多个取代物所取代, 该取代物选自包含卤素, 优选氟,  $C_1-C_5$ -烷基,  $C_1-C_5$ -烷氧基和苯基的组。

[0131] 在一个优选的实施方式中,  $X^1$  和  $X^2$  是相同或不同的并且每个是卤素, 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。

[0132] 在一个特别优选的实施方式中,  $X^1$  和  $X^2$  是相同的并且每个是卤素, 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)。

[0133] 在该通式 (B) 中, 该基团  $R^1$  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、硫代烷基、硫代芳基、烷基硫酰或烷基亚磺酰基团, 其中每一个都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。

[0134] 该基团  $R^1$  通常是一个  $C_1-C_{30}$ -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、 $C_1-C_{20}$ -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、 $C_1-C_{20}$ -烷氨基、 $C_1-C_{20}$ -硫代烷基、 $C_6-C_{24}$ -硫代芳基、 $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰, 其中每一个都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。

[0135]  $R^1$  优选的是一个  $C_3-C_{20}$ -环烷基, 一个  $C_6-C_{24}$ -芳基或一个直链或支链  $C_1-C_{30}$ -烷基, 后者能够任选地被一个或多个双或三键或一个或多个杂原子, 优选氧或氮所阻断。  $R^1$  特别优选是一个直链或支链  $C_1-C_{12}$ -烷基。

[0136]  $C_3-C_{20}$ -环烷基包含例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。

[0137]  $C_1-C_{12}$ -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。特别是,  $R^1$  是甲基或异丙基。

[0138]  $C_6-C_{24}$ -芳基是具有 6 至 24 个骨架碳原子的一个芳基。作为优选的具有 6 至 10 个骨架碳原子的单环、双环或三环碳环芳基, 通过举例可提及的是苯基、联苯基、萘基、菲基或蒽基。

[0139] 在该通式 (B) 中, 各基团  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  和  $R^5$  是相同或不同的并且可以是氢, 有机或无机基团。

[0140] 在一个优选的实施方案中,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  是相同或不同的并且每个是氢, 卤素, 硝基,  $CF_3$  或一个烷基, 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, 硫代烷基, 硫代芳基, 烷基硫酰或烷基亚磺酰基团, 其中每个可以任选地被一个或多个烷基、烷氧基、卤素、芳基或杂芳基取代。

[0141]  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  通常是相同或不同的并且每个是氢, 卤素, 优选氯或溴, 硝基,  $CF_3$  或一个  $C_1-C_{30}$ -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,  $C_1-C_{20}$ -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,  $C_1-C_{20}$ -烷氨基,  $C_1-C_{20}$ -硫代烷基,  $C_6-C_{24}$ -硫代芳基,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰基团, 其中每个可以任选地被一个或多个  $C_1-C_{30}$ -烷基,  $C_1-C_{20}$ -烷氧基, 卤素,  $C_6-C_{24}$ -芳基或杂芳基取代。

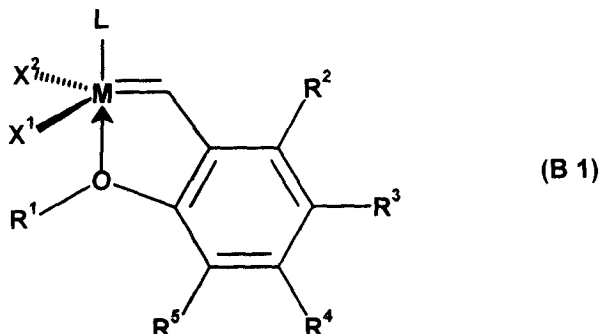
[0142] 在一个特别有用的实施方案中,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  是相同或不同的并且每个是硝基, 一个直链或支链  $C_1-C_{30}$ -烷基,  $C_5-C_{20}$ -环烷基, 直链或支链  $C_1-C_{20}$ -烷氧基或一个  $C_6-C_{24}$ -芳基, 优选苯基或萘基。  $C_1-C_{30}$ -烷基和  $C_1-C_{20}$ -烷氧基可以任选地被一个或多个双或三键或一个或多个杂原子, 优选氧或氮阻断。

[0143] 另外, 两个或多个该基团  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  或  $R^5$  还能通过脂肪族或芳香族结构桥接。例如, 通过包括通式 (B) 的苯环中与它们结合的碳原子,  $R^3$  和  $R^4$  能够形成融合的苯环因此整体上形成一个萘基结构。

[0144] 在该通式 (B) 中,  $R^6$  是氢或一个烷基、链烯基、炔基或芳基。  $R^6$  优选是氢或一个  $C_1-C_{30}$ -烷基,  $C_2-C_{20}$ -链烯基,  $C_2-C_{20}$ -炔基或  $C_6-C_{24}$ -芳基。  $R^6$  特别优选是氢。

[0145] 对于本发明催化剂体系特别合适的催化剂是具有通式 (B1) 的催化剂

[0146]



[0147] 其中

[0148]  $M$ ,  $L$ ,  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  和  $R^5$  可以具有对该通式 (B) 所给出的一般、优选和特别优选的含义。

[0149] 这些催化剂原则上已知, 例如 US 2002/0107138 A1 (Hoveyda 等人), 并且能够通

过那里表明的制备方法来获得。

[0150] 特别优选的具有通式 (B1) 的催化剂, 其中

[0151] M 是钌,

[0152]  $X^1$  和  $X^2$  均为卤素, 特别是均为氯,

[0153]  $R^1$  是直链或支链  $C_1-C_{12}$ -烷基,

[0154]  $R^2, R^3, R^4, R^5$  具有对通式 (B) 所给出的一般和优选的含义, 和

[0155] L 具有对通式 (B) 所给出的一般和优选的含义。

[0156] 非常特别优选的是具有通式 (B1) 的催化剂, 其中

[0157] M 是钌,

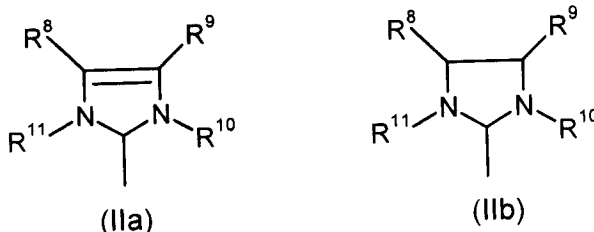
[0158]  $X^1$  和  $X^2$  均为氯,

[0159]  $R^1$  是一个异丙基,

[0160]  $R^2, R^3, R^4, R^5$  均为氢, 和

[0161] L 是具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的取代的或未取代的咪唑烷基团,

[0162]

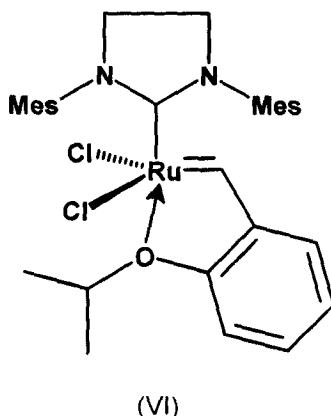


[0163] 其中

[0164]  $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$  是相同或不同的并且每一个是氢, 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,  $C_2-C_{20}$ -烷氧基羰基,  $C_1-C_{20}$ -硫代烷基,  $C_6-C_{20}$ -硫代芳基,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰,  $C_1-C_{20}$ -烷基磺酸酯,  $C_6-C_{20}$ -芳基磺酸酯或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰。

[0165] 来自通用结构式 (B1) 的作为本发明的催化剂体系的催化剂, 特别优选那些具有通式 (VI) 的, 其中每种情况下 Mes 是一个 2,4,6-三甲基苯基。

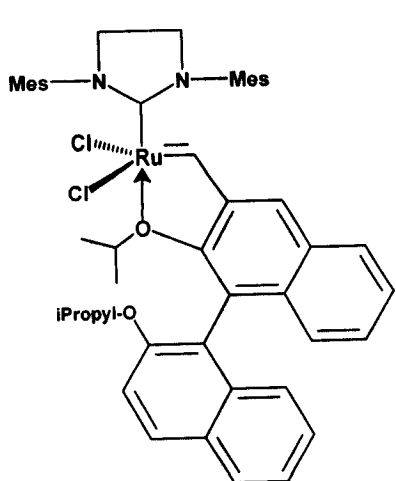
[0166]



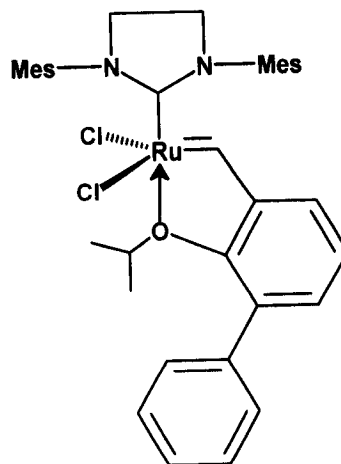
[0167] 该催化剂在文献中也被称作“Hoveyda 催化剂”。

[0168] 来自通用结构式 (B1) 的其它合适的催化剂具有下列通式 (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII) 和 (XVII), 其中每种情况下 Mes 是一个 2,4,6-三甲基苯基。

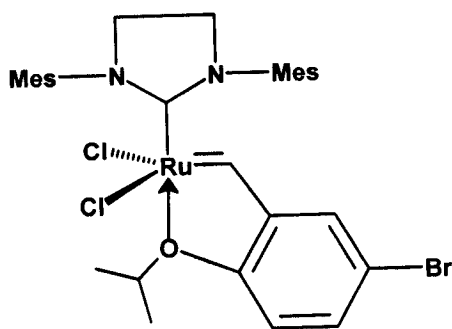
[0169]



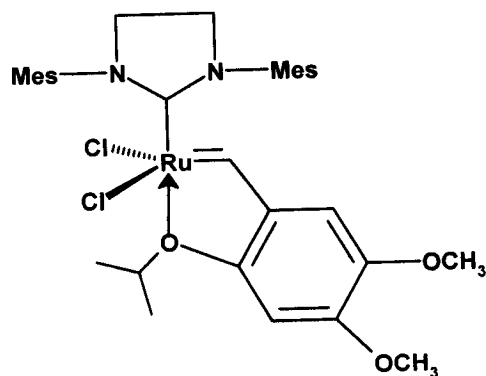
(VII)



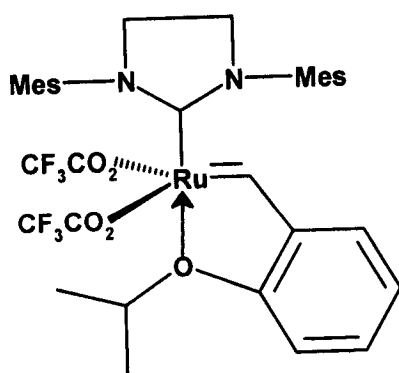
(VIII)



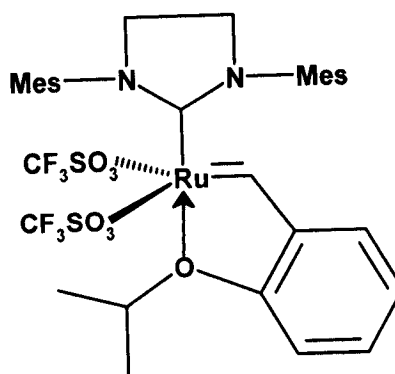
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

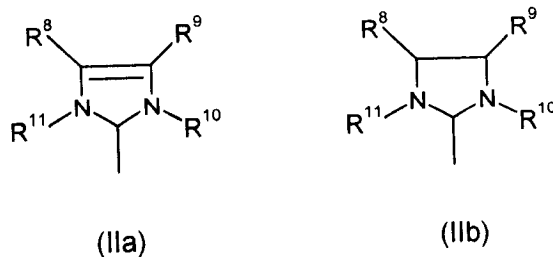
[0170]



[0190] n 是 0, 和

[0191] L 是具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的取代的或未取代的咪唑烷基团,

[0192]

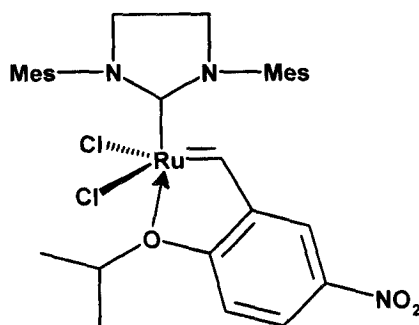


[0193] 其中

[0194]  $R^8, R^9, R^{10}, R^{11}$  是相同或不同的并且每一个是氢, 直链或支链、环状或非环状的  $C_1-C_{30}$ -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,  $C_2-C_{20}$ -烷氧基羰基,  $C_1-C_{20}$ -硫代烷基,  $C_6-C_{20}$ -硫代芳基,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰,  $C_1-C_{20}$ -烷基磺酸酯,  $C_6-C_{20}$ -芳基磺酸酯或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰。

[0195] 来自该通式 (B2) 的一个特别合适的催化剂具有结构 (XIV)

[0196]

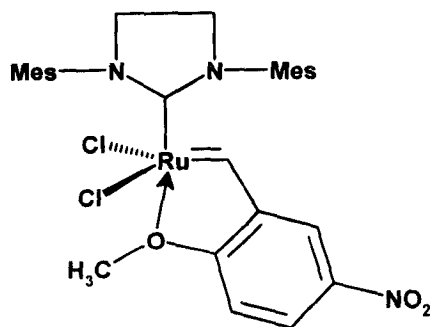


(XIV)

[0197] 并且在文献中称之为“Grela 催化剂”。

[0198] 来自该通式 (B2) 的另一个合适的催化剂具有结构 (XV), 其中每种情况下 Mes 是一个 2,4,6-三甲基苯基基团。

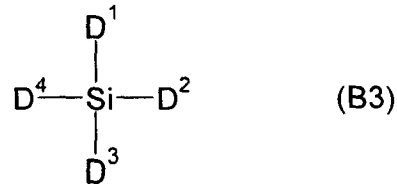
[0199]



(XV)

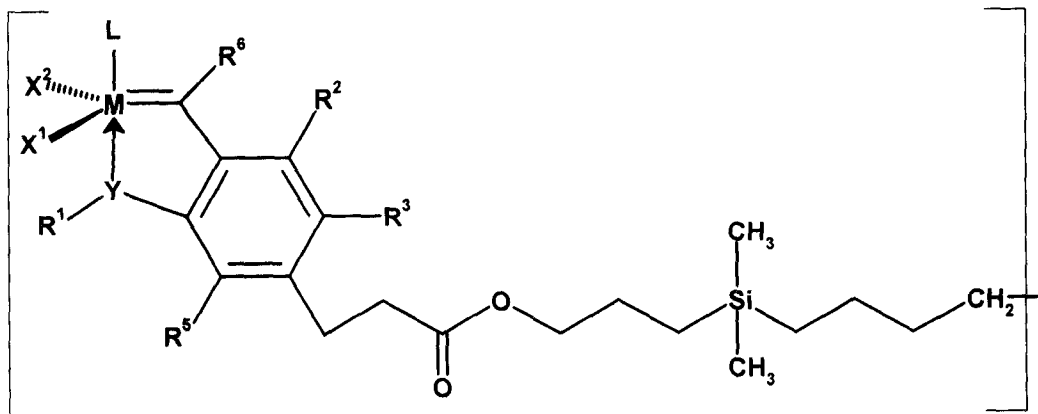
[0200] 在一个替代实施方案中, 也可能使用树枝状的具有通式 (B3) 的树枝状催化剂,

[0201]



[0202] 其中  $\text{D}^1, \text{D}^2, \text{D}^3$  和  $\text{D}^4$  每个具有以下通式 (XVI) 的结构, 它通过亚甲基与通式 (B3) 上的硅相结合,

[0203]



(XVI)

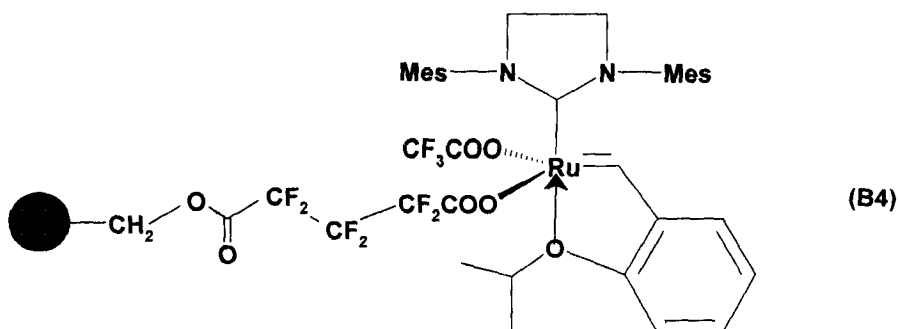
[0204] 其中

[0205]  $\text{M}, \text{L}, \text{X}^1, \text{X}^2, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  具有对通式 (B) 所给出的含义并且可具有上述优选的含义。

[0206] 具有通式 (B3) 的这类催化剂在 US 2002/0107138 A1 已知并且能够根据那里给出的信息制备。

[0207] 在另一个替代实施方案中, 可能使用具有通式 (B4) 的一种催化剂,

[0208]



(B4)

[0209] 其中符号

[0210] ●

[0211] 代表一个载体。

[0212] 该载体优选是一个聚(苯乙烯-二乙烯基苯)共聚物 (PS-DVB)。

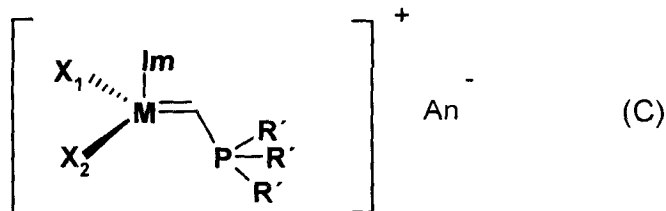
[0213] 这些具有通式 (B4) 的催化剂原则上在 Chem. Eur. J. 2004 10, 777-784 已知并且能够用那里描述的制备方法来获得。

[0214] 所有上述 (B) 型催化剂或者能够被用作 NBR 复分解的反应混合物中或者能够被施

加于并且固定在一个固体载体上。作为固相或载体,有可能使用的物质首先对复分解反应混合物无活性,其次不能损害催化剂的活性。例如有可能使用金属、玻璃、聚合物、陶瓷、有机聚合体球或无机溶胶来固定催化剂。

[0215] 本发明的该催化剂体系也能够使用具有通式 (C) 的催化剂来制备,

[0216]



[0217] 其中

[0218] M 是钨或钼,

[0219] X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 可以是相同或不同的并且是阴离子配体,

[0220] 各基团 R' 是相同或不同的并且是有机基团,

[0221] Im 是一个取代的或未取代的咪唑烷基,和

[0222] An 是一个阴离子。

[0223] 这些催化剂原则上已知(参见,例如,Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6161-6165)。

[0224] 该通式 (C) 中的 X<sup>1</sup> 和 X<sup>2</sup> 可以像在通式 (B) 中一样具有的一般、优选和特别优选的含义。

[0225] 该咪唑烷基 (Im) 通常具有通式 (IIa) 或 (IIb) 的一种结构,这已经在具有通式 (A) 和 (B) 的催化剂类型中提及并且可以具有那里作为优选的,特别是具有通式 (Va)-(Vf) 的那些所有提及的结构。

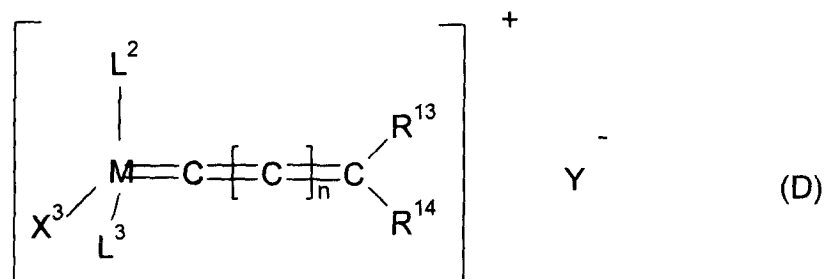
[0226] 在该通式 (C) 中的基团 R' 是相同的或不同的并且每个是直链或支链 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-烷基, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-环烷基或芳基,其中 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-烷基能够任选地被一个或多个双或三键或一个或多个杂原子,优选氧或氮所阻断。

[0227] 芳基包含具有 6 至 24 个骨架碳原子的一个芳香基团。作为优选的具有 6 至 10 个骨架碳原子的单环、双环或三环碳环芳香基团,通过实例的方式可提及苯基、联苯基、萘基、菲基和蒽基。

[0228] 该通式 (C) 中的基团 R' 优选是相同的并且每个是苯基、环己基、环戊基、异丙基、o- 甲苯基、o- 二甲苯基或均三甲苯基。

[0229] 用于本发明的催化剂体系的其它合适的催化剂是具有通式 (D) 的催化剂,

[0230]



[0231] 其中

[0232] M 是钨或钼,

[0233]  $R^{13}$  和  $R^{14}$  彼此独立, 每个是氢,  $C_1-C_{20}$ -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,  $C_1-C_{20}$ -硫代烷基,  $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰,

[0234]  $X^3$  是一个阴离子配体,

[0235]  $L^2$  是一个不带电的  $\pi$ -键合的配体, 不管它是否是单环或多环,

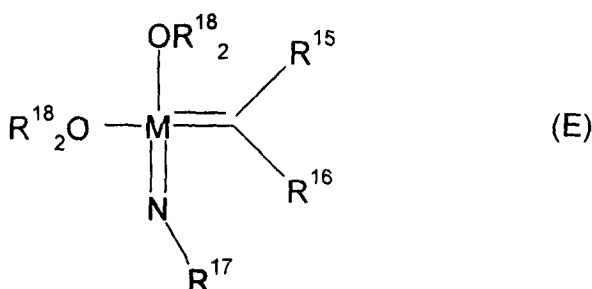
[0236]  $L^3$  是来自膦, 磺化的膦, 氟化的膦, 具有高达三个氨基烷基的功能化的膦, 氨烷基, 烷氧基烷基, 烷氧基羰基烷基, 羟烷基, 羟烷基或酮烷基, 亚磷酸酯, 次亚膦酸酯, 亚膦酸酯, 膦胺, 胂化氢, 锑化氢, 醚, 胺, 酰胺, 亚胺, 亚砷, 硫醚和吡啶的组的一个配体,

[0237]  $Y^-$  是一个非配位阴离子, 和

[0238]  $n$  是 0, 1, 2, 3, 4 或 5。

[0239] 用于本发明的催化剂体系的其它合适的催化剂是具有通式 (E) 的催化剂

[0240]



[0241] 其中

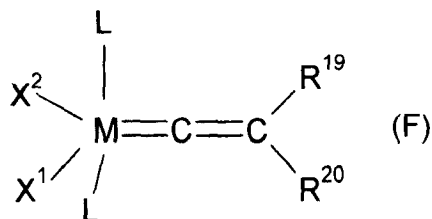
[0242]  $M^2$  是钼或钨,

[0243]  $R^{15}$  和  $R^{16}$  是相同或不同的并且每个是氢、 $C_1-C_{20}$ -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、 $C_1-C_{20}$ -硫代烷基、 $C_1-C_{20}$ -烷基硫酰或  $C_1-C_{20}$ -烷基亚磺酰,

[0244]  $R^{17}$  和  $R^{18}$  是相同或不同的并且每个是一个取代的或卤素取代的  $C_1-C_{20}$ -烷基、 $C_6-C_{24}$ -芳基、 $C_6-C_{30}$ -芳烷基或它的一个含硅酮的类似物。

[0245] 用于本发明的催化剂体系的其它合适的催化剂是具有通式 (F) 的催化剂,

[0246]



[0247] 其中

[0248]  $M$  是钨或钼,

[0249]  $X^1$  和  $X^2$  是相同或不同的并且是阴离子配体, 它们具有通式 (A) 和 (B) 中的  $X^1$  和  $X^2$  的所有含义,

[0250]  $L$  是相同或不同的配体, 它们具有通式 (A) 和 (B) 中的  $L$  的所有一般和优选的含义,

[0251]  $R^{19}$  和  $R^{20}$  是相同或不同的并且每个是氢或取代的或未取代的烷基。

- [0252] 因此本发明的催化剂体系包含该复分解催化剂和具有通式 (I) 的一种或多种盐。
- [0253] 本发明进一步提供了本发明的催化剂体系在复分解反应中的用途。
- [0254] 复分解反应可以是闭环复分解 (RCM), 交叉复分解 (CM) 或开环复分解 (ROMP)。
- [0255] 本发明的催化剂体系优选地被用于丁腈橡胶的复分解。这是一个交叉复分解。
- [0256] 在本发明的催化剂体系中, 该复分解催化剂和具有通式 (I) 的一种或多种盐的使用是按照盐的重量: 复分解催化剂的重量之比为 0.01 : 1 至 10000 : 1, 优选 0.1 : 1 至 1000 : 1, 特别优选 0.5 : 1 至 500 : 1。
- [0257] 为了获得本发明的催化剂体系, 具有通式 (I) 的一种或几种盐可以在溶剂或没有溶剂时被加入到复分解催化剂或其溶液中。
- [0258] 作为具有通式 (I) 的一种或几种盐被加入到催化剂或其溶液中的溶剂或分散剂, 可能使用所有已知的溶剂。为了使加入的盐有效, 盐没有绝对必要在溶剂中具有高溶解性。优选的溶剂包括但不限于丙酮、苯酚、氯苯、氯仿、环己烷、二氯甲烷、二烷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基砷、二甲基亚砷、甲基乙基酮、四氢呋喃、四氢吡喃和甲苯。该溶剂优选对复分解催化剂惰性的。
- [0259] 如果本发明的催化剂体系被用于丁腈橡胶的复分解, 基于将被降解的橡胶, 使用的具有通式 (I) 的一种或几种盐的量是 0.0001phr 至 50phr, 优选 0.001phr 至 35phr (phr = 每按重量 100 份橡胶的按重量的份数)。
- [0260] 为了用于 NBR 复分解, 具有通式 (I) 的一种或几种盐也是在溶剂中或没有溶剂被加入到该复分解催化剂的溶液中。对其作为一个替代方案, 也可能将具有通式 (I) 的一种或几种盐直接加入到将被降解的丁腈橡胶中, 其中也加入该复分解催化剂, 因此按照本发明的整个催化剂存在于反应混合物中。
- [0261] 基于所用丁腈橡胶, 该复分解催化剂的量取决于特定催化剂的性质和催化活性。基于所用丁腈橡胶, 所用催化剂的量通常是 1 至 1000ppm 的贵金属, 特别是 5 至 250ppm。
- [0262] 该 NBR 复分解可以在共烯烃存在或不存在时进行。这优选是一个直链或支链  $C_2-C_{16}$ - 烯烃。合适的共烯烃是例如乙烯、丙烯、异丁烯、苯乙烯、1-己烯或 1-辛烯。优选使用 1-己烯或 1-辛烯。如果共烯烃是液体 (例如 1-己烯), 共烯烃的量优选基于所用丁腈橡胶的按重量在 0.2-20% 的范围内。如果共烯烃是气体, 例如乙烯, 共烯烃的量需要选择以使室温下反应器的压力建立在  $1 \times 10^5 Pa - 1 \times 10^7 Pa$  范围内, 优选  $5.2 \times 10^5 Pa$  至  $4 \times 10^6 Pa$  范围内。
- [0263] 该复分解反应能够在一个合适的溶剂中进行, 该溶剂不使所用的催化剂失活并且不以任何方式不利地影响该反应。优选的溶剂包括但不限于二氯甲烷、苯酚、甲苯、甲基乙基甲酮、丙酮、四氢呋喃、四氢吡喃、二烷和环己烷。特别优选的溶剂是氯苯。在一些情况下, 当共烯烃本身能够作为溶剂, 例如 1-己烯, 额外加入一种溶剂也可省略。
- [0264] 在复分解的反应混合物中所用丁腈橡胶的浓度不是很关键, 但是自然地注意要保证反应不能被反应混合物的过高粘度和与此相关联的混合问题而受不利影响。反应混合物中 NBR 的浓度优选基于全部反应混合物的按重量 1-20% 的范围内, 特别优选按重量 5-15% 的范围内。
- [0265] 复分解降解通常在  $10^\circ C$  至  $150^\circ C$  温度范围内进行, 优选在  $20^\circ C$  至  $100^\circ C$  范围内。
- [0266] 反应时间取决于许多因素, 例如 NBR 的类型, 催化剂的类型, 所用催化剂的浓度以

及反应温度。在正常条件下反应典型地是在三个小时内完成。复分解的进展能够通过标准分析方法监测,例如通过 GPC 测量或通过粘度确定。

[0267] 作为丁腈橡胶 (“NBR”),在复分解反应中可能使用包含至少一个共轭二烯、至少一个  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和腈和,如果需要的话,一个或多个其他可共聚的单体的重复单元的共聚物或三聚物。

[0268] 共轭二烯可以是任何类型的。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。非常特别优选 1,3- 丁二烯和异戊二烯或它们的混合物。特别优选 1,3- 丁二烯。

[0269] 作为  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和腈,有可能使用任何已知的  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和腈,优选 ( $C_3$ - $C_5$ )  $\alpha$ ,  $\beta$ - 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。

[0270] 因此一个特别优选的丁腈橡胶是丙烯腈和 1,3- 丁二烯的共聚物。

[0271] 除了共轭二烯和  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和腈,有可能使用本领域熟练人士已知的一种或多种其它可共聚的单体,例如  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和一元羧酸或二元羧酸,它们的酯或酰胺。作为  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和一元羧酸或二元羧酸,优选富马酸、马来酸、丙烯酸和甲基丙烯酸。作为  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和羧酸的酯,优选使用它们的烷基酯和烷氧基烷基酯。特别优选的  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和羧酸的烷基酯是丙烯酸甲酯、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 2- 乙基己酯和丙烯酸辛酯。特别优选的  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和羧酸的烷氧基烷基酯是 (甲基) 丙烯酸甲氧乙酯、(甲基) 丙烯酸乙氧乙酯和 (甲基) 丙烯酸甲氧乙酯。还可能使用例如上述的那些烷基酯和例如上述形式的那些烷氧基烷基酯的混合物。

[0272] 在所使用的 NBR 聚合物中,共轭二烯和  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和腈的比例能够在很宽的范围内变化。基于全部聚合物,该共轭二烯的比例或总合通常按重量在 40-90% 的范围内,优选按重量 55-75% 的范围内。基于全部聚合物,该  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和腈的比例或总合通常按重量 10-60% 的范围内,优选按重量 15-40% 的范围内。每种情况下单体的比例加起来为按重量 100%。基于全部的聚合物,另外的单体能够以按重量 0-40% 的数量出现,优选按重量 0.1-40%,特别优选按重量 1-30%。在这种情况下,对应的共轭二烯或二烯和 / 或  $\alpha$ ,  $\beta$ - 不饱和腈或腈的比例被另外的单体比例替代,每种情况下所有单体的比例加起来为按重量 100%。

[0273] 通过聚合上述单体制备丁腈橡胶对于本领域熟练人士是足够了解的并且在聚合物文献中全面地进行了描述。

[0274] 能用于本发明目的的丁腈橡胶也可商购,例如 Lanxess Deutschland GmbH 公司的商品名为 **Perbunan<sup>®</sup>**和 **Krynac<sup>®</sup>**的产品范围中的产品。

[0275] 用于复分解的丁腈橡胶具有在 30-70 范围内的穆尼粘度 (100°C 时 ML 1+4), 优选 30-50。这对应着重量平均分子量  $M_w$  在 200000-500000 范围内, 优选 200000-400000 范围内。所用的丁腈橡胶还具有多分散性  $PDI = M_w/M_n$ , 其中  $M_w$  是重量平均分子量和  $M_n$  是数量平均分子量, 在 2.0-6.0 范围内, 优选 2.0-4.0 范围内。

[0276] 穆尼粘度的确定按照 ASTM 标准 D 1646 进行。

[0277] 按照本发明通过复分解方法获得的丁腈橡胶具有在 5-30 范围内的穆尼粘度 (100°C 时 ML 1+4), 优选 5-20。这对应着重量平均分子量  $M_w$  在 10000-200000 范围内, 优选 10000-150000 范围内。所获得的丁腈橡胶还具有多分散性  $PDI = M_w/M_n$ , 其中  $M_n$  是数量平

均分子量,在 1.5-4.0 范围内,优选 1.7-3 范围内。

[0278] 在本发明的催化剂体系存在下的复分解降解可以随后对所获得的降解的丁腈橡胶进行氢化。这可以用本领域熟练人士已知的方式进行。

[0279] 有可能使用同种的或异种的氢化催化剂进行氢化作用。还可能在原处进行氢化作用,也就是在先前进行复分解的降解的同样的反应器内并且不需要分离降解的丁腈橡胶。氢化催化剂被简单地加入反应器内。

[0280] 所用的催化剂通常是基于铑、钌或钛,但是也可能使用铂、铱、钨、钼、钨、钴或铜的或者金属或者金属化合物的形式 (cf., 例如 US-A-3,700,637, DE-A-25 39 132, EP-A-0 134 023, DE-A-35 41 689, 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)。

[0281] 在均相下对于氢化作用合适的催化剂和溶剂在以下进行描述并且从 DE-A-25 39 132 和 EP-A-0 471 250 也已知。

[0282] 选择性氢化作用能够例如在含铑-或钌催化剂存在下进行。例如可能使用具有以下通式的催化剂

[0283]  $(R^1_m B)_1 MX_n$ ,

[0284] 其中 M 是钌或铑,该基团  $R^1$  是相同或不同的并且每个是一个  $C_1-C_8$ -烷基,一个  $C_4-C_8$ -环烷基,一个  $C_6-C_{15}$ -芳基或一个  $C_7-C_{15}$ -芳烷基。B 是磷、砷、硫或一个亚砷基团  $S = 0$ , X 是氢或一个阴离子,优选卤素并且特别优选氯或溴,1 是 2,3 或 4, m 是 2 或 3 以及 n 是 1,2 或 3, 优选 1 或 3。优选的催化剂是三(三苯基膦)铑(I)氯化物 (tris(triphenylphosphine)rhodium(I)chloride), 三(三苯基膦)铑(III)氯化物 (tris(triphenylphosphine)rhodium(III)chloride) 和三(二甲基亚砷)铑(III)氯化物 (tris(dimethyl sulphoxide)rhodium(III) chloride) 还有具有通式  $(C_6H_5)_3P)_4RhH$  的四(三苯基膦)铑氢化物 (tetrakis(triphenylphosphine)rhodium hydride) 以及相应的化合物,其中三苯基膦已经完全或部分被三环己基膦所取代。该催化剂能以很少的量使用。基于聚合物的重量,合适的量是按重量在 0.01-1% 范围,优选按重量 0.03-0.5% 范围,特别优选按重量 0.1-0.3% 范围。

[0285] 通常该催化剂与具有通式  $R^1_m B$  的配体的助催化剂一起使用是适当的,通式中  $R^1$ , m 和 B 具有对该催化剂上面给出的含义。优选 m 是 3, B 是磷以及基团  $R^1$  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-单芳基的基团。

[0286] 助催化剂的实例在例如 US-A-4,631,315 中找到。一个优选的助催化剂是三苯基膦。基于将要氢化的丁腈橡胶的重量,该助催化剂优选使用的量按重量在 0.3-5% 范围内,优选按重量 0.5-4% 范围内。另外,含铑的催化剂与助催化剂的重量之比优选在 1 : 3 至 1 : 55 范围,更加优选 1 : 5 至 1 : 45 范围。基于将要氢化的丁腈橡胶按重量 100 份,对于按重量每 100 份将要氢化的丁腈橡胶适合使用按重量 0.1 至 33 份的助催化剂,优选按重量 0.5 至 20 份,并且更加特别优选按重量 1 至 5 份,特别是按重量大于 2 份但是小于 5 份的助催化剂。

[0287] 这种氢化的实际实施在 US-A-6,683,136 中对于本领域熟练人士已经足够了解。

通常把将要氢化的丁腈橡胶放入例如甲苯或一氯苯的溶剂中与氢在 100 至 150°C 温度范围内, 并且压力在 50 至 150bar 之间处理 2 至 10 个小时。

[0288] 为了本发明的目的, 氢化是存在于起始丁腈橡胶内的双键反应达到至少 50% 的程度, 优选 70-100%, 特别优选 80-100%。

[0289] 当使用异种催化剂时, 这些通常是基于钯的在载体上的催化剂, 例如载于碳、二氧化硅、碳酸钙或硫酸钡上。

[0290] 该氢化完成后, 所获得的氢化丁腈橡胶具有按照 ASTM 标准 D 1646 测得的一个在 10 至 50 范围内的穆尼粘度 (100°C 时 ML 1+4), 优选 10 至 30 范围内。这对应着重量平均分子量  $M_w$  在 2000-400000g/mol 范围内, 优选在 20000-200000 范围内。所获得的氢化丁腈橡胶还具有多分散性  $PDI = M_w/M_n$ , 其中  $M_w$  是重量平均分子量以及  $M_n$  是数量平均分子量, 在 1-5 范围内, 优选 1.5-3 范围内。

[0291] 在丁腈橡胶的复分解中使用铜盐所观察到的负面作用令人惊讶地在使用具有通式 (I) 的盐时没有发生。

[0292] 但是, 本发明的催化剂体系不仅成功地用于丁腈橡胶的复分解的降解还能够普遍地用于其它复分解反应中, 例如用于闭环复分解如二乙基二烯丙基丙二酸酯的闭环。

[0293] 作为使用包含催化剂和具有通式 (I) 的一种或多种盐的新颖催化剂体系的结果, 该复分解催化剂的量及因此贵金属的量, 与仅使用催化剂也就是没有盐的类似复分解反应相比, 在可比的反应时间内可以显著减少。当使用可比的贵金属含量时, 反应时间通过添加盐被实质性地缩短。当该催化剂体系用于丁腈橡胶的降解时, 可以获得具有明显较低分子量  $M_w$  和  $M_n$  的降解的丁腈橡胶。

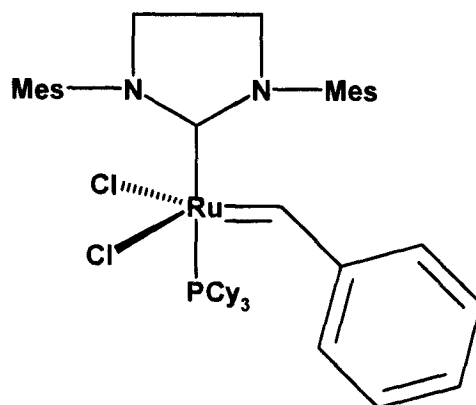
[0294] 实例

[0295] 以下实验显示当催化剂与添加的盐联合使用时, 该催化剂的活性能够提高。

[0296] 以下催化剂被用于该目的:

[0297] “格鲁布斯 II 催化剂”

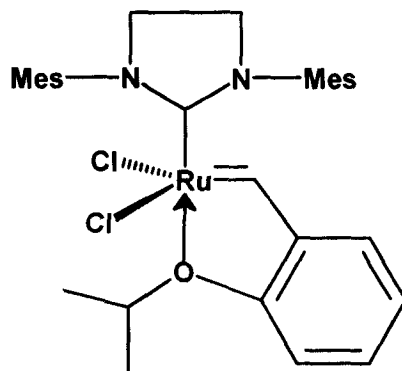
[0298]



[0299] 该格鲁布斯 II 催化剂从 Materia (帕萨迪纳 / 加利福尼亚) (Pasadena/California) 获得。

[0300] “Hoveyda 催化剂”

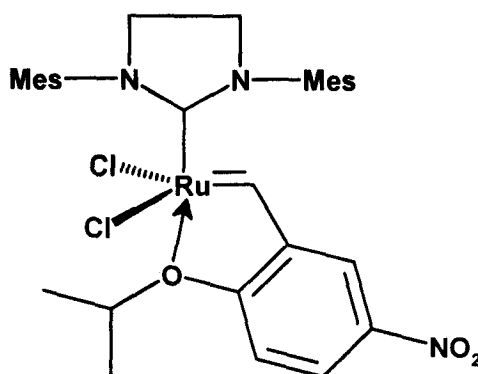
[0301]



[0302] 该 Hoveyda 催化剂从 Aldrich 以产品编号为 569755 获得。

[0303] “Grela 催化剂”

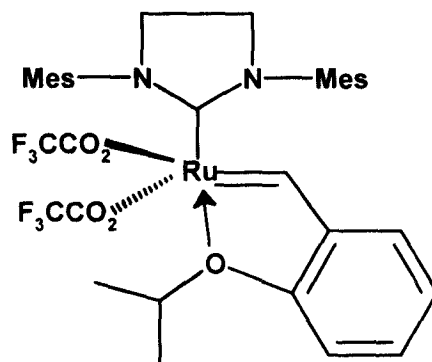
[0304]



[0305] 该 Grela 催化剂用 J. Org. Chem. 2004, 69, 6894-6896 中发表的方法制备。

[0306] “Buchmeiser Nuyken 催化剂”

[0307]



[0308] 该 Buchmeiser Nuyken 催化剂是用 Chemistry European Journal 2004, 10(3), 777-785 中描述的方法制准。

[0309] 丁腈橡胶 (“NBR”) 的复分解降解的通用方法

[0310] 以下在实验 1 至 6 中描述的降解反应使用了 Lanxess Deutschland GmbH 的丁腈橡胶 **Perbunan**<sup>®</sup> NT3435 来进行。该丁腈橡胶具有下列性能特征：

[0311] 丙烯腈含量：按重量 35%

[0312] 穆尼粘度 (ML 1+4@100°C)：34 穆尼单位

[0313] 残余水分含量：按重量 1.8%

[0314]  $M_w$ ：240000g/mol

[0315]  $M_n$ :100000g/mol

[0316] PDI ( $M_w/M_n$ ):2.4

[0317] 每种情况下使用 293.3g 的氯苯（以下称为“MCB”/来自 Aldrich）进行复分解降解，该氯苯已经被蒸馏并且在使用前在室温下用氩气通过它使其惰性化。40g 的 NBR 在室温下在其中溶解 10 个小时。每种情况下 0.8g (2phr) 的 1-己烯被加入含 NBR 的溶液中，并且该混合物被搅拌 30 分钟使之均匀。

[0318] 该复分解反应在室温下使用以下表 1 中指明的起始材料的量来进行。每种情况下含 Ru 的催化剂在室温下在氩气中被溶解在 20g 的 MCB 中。在催化剂溶液制备后立即向在 MCB 中的 NBR 溶液中添加该催化剂溶液。在以下表 2 中指明的反应时间之后，每种情况下从反应溶液中取出大约 5ml 立即与大约 0.2ml 乙烯基乙基醚混合来终止反应，随后用 5ml DMAc (Aldrich 的 N,N-乙酰二甲胺) 稀释。每种情况下 2ml 的溶液被放进 GPC 瓶中，用 DMAc 稀释至 3ml。在进行 GPC 分析前，每种情况下该溶液使用 Teflon 制成的 0.2  $\mu$ m 注射器式滤器 (Machery-Nagel 的 Chromafil PTFE 0.2  $\mu$ m) 进行过滤。随后使用 Waters 仪器 (Mod. 510) 进行 GPC 分析。该分析使用聚合物实验室 (Polymer Laboratories) 的 4 柱组合进行：1) PLgel 5  $\mu$ m Mixed-C, 300 $\times$ 7.5mm, 2) PLgel 5  $\mu$ m Mixed-C, 300 $\times$ 7.5mm, 3) PLgel 3  $\mu$ m Mixed-E, 300 $\times$ 7.5mm, 和 4) PLgel 3  $\mu$ m Mixed-E, 300 $\times$ 7.5mm。

[0319] GPC 柱的校准使用聚合物标准服务公司 (Polymer Standards Services) 的线形聚甲基丙烯酸甲酯进行。使用了 Waters 的 RI 检测器 (Waters 410) 作为检测器。该分析使用 DMAc 作为洗脱液在流速为 0.5ml/min 下进行。GPC 曲线使用 Millenium 的软件进行评价。

[0320] 用 GPC 分析方法确定了原始 NBR 橡胶（降解前）和降解的丁腈橡胶的以下特性：

[0321]  $M_w$  [kg/mol] : 重量平均摩尔质量

[0322]  $M_n$  [kg/mol] : 数量平均摩尔质量

[0323] PDI : 摩尔质量分布宽度 ( $M_w/M_n$ )

[0324] 表 1 :

[0325]

实验	催化剂	盐		溶剂
		类型	量[phr]	
1.01	格鲁布斯 (II)	-	-	-
1.02	格鲁布斯 (II)	LiBr	0.023	DMAC
1.03	格鲁布斯 (II)	LiBr	0.00475	DMAC
1.04	格鲁布斯 (II)	LiBr	0.5	-
1.05	格鲁布斯 (II)	LiBr	5.08	-
1.06	格鲁布斯 (II)	CsBr	12.45	-
1.07	格鲁布斯 (II)	LiCl	2.55	-
1.08	格鲁布斯 (II)	[Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	16.25	-
1.09	格鲁布斯 (II)	[Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	18.85	-
1.10	格鲁布斯 (II)	[Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> J <sup>-</sup>	21.60	-
1.11.	格鲁布斯 (II)	[Bu <sub>4</sub> P] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	17.23	-
1.12.	格鲁布斯 (II)	[Bu <sub>4</sub> P] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	19.85	-
1.13	格鲁布斯 (II)	[Ph <sub>4</sub> P] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	24.53	-
1.14	格鲁布斯 (II)	[Oc <sub>4</sub> P] <sup>+</sup> Br <sup>-</sup>	32.98	-
1.15	格鲁布斯 (II)	[Bu <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> SCN <sup>-</sup>	17.58	-
1.16	格鲁布斯 (II)	[Oc <sub>4</sub> N] <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	2.93	-
1.17	格鲁布斯 (II)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.30	
1.18	格鲁布斯 (II)	LiNO <sub>3</sub>	4.03	-
1.19	格鲁布斯 (II)	NaNO <sub>2</sub>	4.03	

[0326]

2.01	Hoveyda	-	-	-
2.02	Hoveyda	LiBr	5.08	-
3.01	Buchmeiser-Nuyken	-	-	-
3.02	Buchmeiser-Nuyken	LiBr	5.08	-
4.01	Grela	-	-	-
4.02	Grela	LiBr	5.08	-
5.01	Hoveyda	-		
5.02	Hoveyda	CuCl	2.32	
6.01	Grela	-	-	-
6.02	Grela	CuCl	2.32	-

[0327] 1.00. 当使用格鲁布斯 II 时添加盐

[0328] 1.01. 比较实验: 格鲁布斯 II 催化剂未添加盐

[0329]

格鲁布斯 II 催化剂 (MW: 848.33 g/mol)			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	-	-	-	-	23

[0330]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	185	165	77	60	53
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	84	78	38	35	29
<b>PDI</b>	2.4	2.13	2.11	2.03	1.71	1.82

[0331] 1.02. 格鲁布斯 II 催化剂及 0.023phr 的溶于二甲乙酰胺中的溴化锂

[0332]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	LiBr	0.023	DMAc	5.0	23

[0333]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	140	78	42	23	22
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	66	40	24	13	14
<b>PDI</b>	2.4	2.12	1.95	1.75	1.76	1.58

[0334] 1.03. 格鲁布斯 II 催化剂及 0.00475phr 的溶于二甲乙酰胺的溴化锂

[0335]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	LiBr	0.00475	DMAc	0.58	23

[0336]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	138	105	-	52	47
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	69	56	-	31	28
<b>PDI</b>	2.4	2.0	1.88	-	1.68	1.7

[0337] 1.04. 格鲁布斯 II 催化剂及 0.5phr 的溴化锂

[0338]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	LiBr	0.5	-	-	23

[0339]

分析数据	反应时间 [min.]					
	0	30	60	185	425	1300
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	-	61	40	27	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	-	34	25	16	-
<b>PDI</b>	2.4	-	1.7	1.6	1.7	-

[0340] 1.05. 格鲁布斯 II 催化剂及 5.08phr 的溴化锂

[0341]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	LiBr	5.08	-	-	23

[0342]

分析数据	反应时间 [min.]					
	0	30	60	185	425	1300
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	140	66	41	23	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	78	40	24	13	-
<b>PDI</b>	2.4	2.12	1.95	1.71	1.76	-

[0343] 1.06. 格鲁布斯 II 催化剂及 12.45phr 的溴化铯

[0344]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	CsBr	12.45	-	-	23

[0345]

分析数据	反应时间[ <b>min.</b> ]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	144	109	61	52	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	64	55	35	25	-
<b>PDI</b>	2.4	2.25	1.99	1.77	2.06	-

[0346] 1.07. 格鲁布斯 II 催化剂及 2.55phr 的氯化锂

[0347]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[ <b>mg</b> ]	量[ <b>phr</b> ]	Ru[ <b>ppm</b> ]	类型	量[ <b>phr</b> ]	类型	量[ <b>phr</b> ]	[ <b>°C</b> ]
20	0.05	60	LiCl	2.55	-	-	23

[0348]

分析数据	反应时间[ <b>min.</b> ]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	170	111	-	50	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	75	54	-	29	-
<b>PDI</b>	2.4	2.3	2.1	-	1.7	-

[0349] 1.08. 格鲁布斯 II 催化剂及 16.25phr 的氯化四丁基铵

[0350]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[ <b>mg</b> ]	量[ <b>phr</b> ]	Ru[ <b>ppm</b> ]	类型	量[ <b>phr</b> ]	类型	量[ <b>phr</b> ]	[ <b>°C</b> ]
20	0.05	60	Bu <sub>4</sub> NCl	16.25	-	-	23

[0351]

分析数据	反应时间[ <b>min.</b> ]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	-	91	51	38	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	-	51	30	23	-
<b>PDI</b>	2.4	-	1.8	1.7	1.7	-

[0352] 1.09. 格鲁布斯 II 催化剂及 18.85phr 的溴化四丁基铵

[0353]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	Bu <sub>4</sub> NBr	18.85	-	-	23

[0354]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
M <sub>w</sub> [kg/mol]	240	134	78	37	22	-
M <sub>n</sub> [kg/mol]	100	70	45	21	13	-
PDI	2.4	1.91	1.73	1.75	1.75	-

[0355] 1. 10. 格鲁布斯 II 催化剂及 21.6phr 的碘化四丁基铵

[0356]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	Bu <sub>4</sub> NI	21.60	-	-	23

[0357]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
M <sub>w</sub> [kg/mol]	240	-	136	-	-	-
M <sub>n</sub> [kg/mol]	100	-	64	-	-	-
PDI	2.4	-	2.14	-	-	-

[0358] 1. 11. 格鲁布斯 II 催化剂及 17.23phr 的氯化四丁基磷

[0359]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	Bu <sub>4</sub> PCl	17.23	-	-	23

[0360]

分析数据	反应时间[ <b>min.</b> ]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	175	-	-	-	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	83	-	-	-	-
<b>PDI</b>	2.4	2.11	-	-	-	-

[0361] 1. 12. 格鲁布斯 II 催化剂及 19.85phr 的溴化四丁基膦

[0362]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	Bu <sub>4</sub> PBr	19.85	-	-	23

[0363]

分析数据	反应时间[ <b>min.</b> ]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	102	58	34	25	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	48	32	20	14	-
<b>PDI</b>	2.4	2.14	1.84	1.69	1.73	-

[0364] 1. 13. 格鲁布斯 II 催化剂及 24.53phr 的溴化四苯基膦

[0365]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	Ph <sub>4</sub> PBr	24.53	-	-	23

[0366]

分析数据	反应时间[ <b>min.</b> ]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	183	130	-	-	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	84	66	-	-	-
<b>PDI</b>	2.4	2.1	2.0	-	-	-

[0367] 1. 14. 格鲁布斯 II 催化剂及 32.98phr 的溴化四辛基膦

[0368]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	Oc <sub>4</sub> PBr	32.98	-	-	23

[0369]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	170	85	44	30	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	72	49	25	18	-
<b>PDI</b>	2.4	2.37	1.73	1.78	1.65	-

[0370] 1. 15. 格鲁布斯 II 催化剂及 17. 58phr 的硫氰酸四丁基铵

[0371]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	Bu <sub>4</sub> N SCN	17.58	-	-	23

[0372]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	-	159	-	-	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	-	71	-	-	-
<b>PDI</b>	2.4	-	2.25	-	-	-

[0373] 1. 16. 格鲁布斯 II 催化剂及 2. 93phr 的氯化四辛基铵

[0374]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	Oc <sub>4</sub> NCl	2.93	-	-	23

[0375]

分析数据	反应时间[ <b>min.</b> ]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	149	112	57	40	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	69	56	35	22	-
<b>PDI</b>	2.4	2.2	2.0	1.7	1.8	-

[0376] 1.17. 格鲁布斯 II 催化剂及 8.3phr 的硫酸钠

[0377]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.30	-	-	23

[0378]

分析数据	反应时间[ <b>min.</b> ]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	110	78	55	47	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	55	44	30	26	-
<b>PDI</b>	2.4	2.0	1.8	1.8	1.8	-

[0379] 1.18. 格鲁布斯 II 催化剂及 4.03phr 的硝酸锂

[0380]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	LiNO <sub>3</sub>	4.03	-	-	23

[0381]

分析数据	反应时间[ <b>min.</b> ]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	182	106	66	57	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	75	53	37	32	-
<b>PDI</b>	2.4	2.43	2.00	1.78	1.78	-

[0382] 1.19. 格鲁布斯 II 催化剂及 4.03phr 的亚硝酸钠

[0383]

格鲁布斯 II 催化剂			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
20	0.05	60	NaNO <sub>2</sub>	4.03	-	-	23

[0384]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	184	133	-	56	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	77	63	-	32	-
<b>PDI</b>	2.4	2.38	2.11	-	1.75	-

[0385] 在实验 1.02. 至 1.19. 中作为添加盐的结果,比之未添加盐的比较实验(实验 1.01.),该分子量  $M_w$  和  $M_n$  显著减小。因此添加盐改善了格鲁布斯 II 催化剂的效率。另外,在实验 1.02. 至 1.19. 获得的降解的丁腈橡胶中无凝胶。

[0386] 当使用 Hoveyda 催化剂时添加盐

[0387] 2.01. 比较实验 :Hoveyda 催化剂不添加盐

[0388]

Hoveyda 催化剂 (MW: 626.14g/mol)			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
8	0.02	32.3	-	-	-	-	23

[0389]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	85	60	58	55	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	50	32	31	31	-
<b>PDI</b>	2.4	1.7	1.9	1.8	1.7	-

[0390] 2.02. Hoveyda 催化剂及 5.08ppm 的溴化锂

[0391]

Hoveyda 催化剂 (MW: 626.14 g/mol)			添加盐				温度
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
8	0.02	32.3	LiBr	5.08	-	-	23

[0392]

分析数据	反应时间[ <b>min.</b> ]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	60	36	28	25	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	26	20	15	15	-
<b>PDI</b>	2.4	2.3	1.8	1.9	1.7	-

[0393] 作为在实验 2.02. 中添加盐的结果,比之未添加盐的比较实验(实验 2.01.),分子量  $M_w$  和  $M_n$  被显著减小。因此添加盐改善了 Hoveyda 催化剂的效率。另外,在实验 2.02. 获得的降解的丁腈橡胶中无凝胶。

[0394] 3.00. 当使用 Buchmeiser-Nuyken 催化剂时添加盐

[0395] 3.01. 比较实验 :Buchmeiser-Nuyken 催化剂没有添加盐

[0396]

Buchmeiser-Nuyken 催化剂 (MW: 781.14g/mol)			添加盐				温度
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	盐		溶剂		
			类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
36.8	0.0092	119	-	-	-	-	23

[0397]

分析数据	反应时间[ <b>min.</b> ]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	221	219	185	170	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	79	78	62	58	-
<b>PDI</b>	2.4	2.8	2.8	2.9	2.9	-

[0398] 3.02. Buchmeiser-Nuyken 催化剂及 5.08phr 的溴化锂

[0399]

Buchmeiser-Nuyken 催化剂			添加盐				温度
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	盐		溶剂		
			类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
36.8	0.0092	119	LiBr	5.08	-	-	23

[0400]

分析数据	反应时间 [min.]					
	<b>0</b>	<b>30</b>	<b>60</b>	<b>185</b>	<b>425</b>	<b>1300</b>
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	117	43	23	17	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	50	24	14	10	-
<b>PDI</b>	2.4	2.3	1.8	1.6	1.6	-

[0401] 作为在实验 3.02. 中添加盐的结果,比之未添加盐的比较实验(实验 3.01.),分子

量  $M_w$  和  $M_n$  被显著减小。因此添加盐改善了 Buchmeiser-Nuyken 催化剂的效率。另外,在实验 3.02. 获得的降解的丁腈橡胶中无凝胶。

[0402] 4.00. 当使用 Grela 催化剂时添加盐

[0403] 4.01. 比较实验 :Grela 催化剂没有添加盐

[0404]

Grela 催化剂 (MW: 671.13 g/mol)			添加盐				温度 [°C]
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	
15.8	0.0395	23.8	-	-	-	-	23

[0405]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
$M_w$ [kg/mol]	240	37	35	33	31	-
$M_n$ [kg/mol]	100	23	22	22	20	-
PDI	2.4	1.61	1.59	1.50	1.55	-

[0406] 4.02. Grela 催化剂添加 5.08phr 的溴化锂

[0407]

Grela 催化剂 (MW: 671.13 g/mol)			添加盐				温度 [°C]
			盐		溶剂		
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	
15.8	0.0395	23.8	LiBr	5.08	-	-	23

[0408]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
$M_w$ [kg/mol]	240	33	31	29	24	-
$M_n$ [kg/mol]	100	21	20	19	16	-
PDI	2.4	1.57	1.55	1.53	1.50	-

[0409] 作为在实验 4.02. 中添加盐的结果,比之未添加盐的比较实验(实验 4.01.),分子  
量  $M_w$  和  $M_n$  被显著减小。因此添加盐改善了 Grela 催化剂的效率。另外,在实验 4.02. 获得的  
降解的丁腈橡胶中无凝胶。

[0410] 5.0 比较实验 :Hoveyda 催化剂未添加和添加 2.32phr 的 CuCl

[0411] 5.01 Hoveyda 催化剂未添加 CuCl

[0412]

Hoveyda 催化剂 (MW: 626.14 g/mol)			添加盐				温度
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	类型	量[phr]	类型	量[phr]	[°C]
14.7	0.0368	2.37	-	-	-	-	23

[0413]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	42	42	41	39	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	28	24	23	23	-
<b>PDI</b>	2.4	1.5	1.75	1.78	1.69	-

[0414] 5.02 Hoveyda 催化剂添加 2.32phr 的氯化铜 (I)

[0415]

Hoveyda 催化剂 (MW: 626.14 g/mol)			添加盐				温度
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	盐		溶剂		[°C]
			类型	量[phr]	类型	量[phr]	
14.7	0.0368	2.37	CuCl	2.32	-	-	23

[0416]

分析数据	反应时间[min.]					
	0	30	60	185	425	1300
<b>M<sub>w</sub> [kg/mol]</b>	240	104	92	90	93	-
<b>M<sub>n</sub> [kg/mol]</b>	100	58	54	53	54	-
<b>PDI</b>	2.4	1.79	1.70	1.69	1.72	-

[0417] 实验 5.01 和 5.02 的比较显示,作为添加 CuCl 的结果与完全免除添加相比使用 Hoveyda 催化剂的复分解的降解进行得更差。当添加了 CuCl 时,平均分子量 M<sub>w</sub> 还有 M<sub>n</sub> 在相同的反应时间后都是没有添加盐时获得的 M<sub>w</sub> 和 M<sub>n</sub> 的值的两倍。

[0418] 6.0 比较实验 :Grela 催化剂没有和添加 2.32phr 的 CuCl

[0419] 6.01 Grela 催化剂没有添加盐

[0420]

Grela 催化剂 (MW: 671.13 g/mol)			添加盐				温度
量[mg]	量[phr]	Ru[ppm]	盐		溶剂		[°C]
			类型	量[phr]	类型	量[phr]	
15.8	0.0395	2.38	-	-	-	-	23

[0421]

分析数据	反应时间 [min.]					
	0	30	60	185	425	1300
$M_w$ [kg/mol]	240	37	35	33	31	-
$M_n$ [kg/mol]	100	23	22	22	20	-
PDI	2.4	1.61	1.59	1.50	1.55	-

[0422] 6.02 Grela 催化剂添加 2.32phr 的 CuCl

[0423]

Grela 催化剂 (MW: 671.13 g/mol)			添加盐				温度 [°C]
量 [mg]	量 [phr]	Ru [ppm]	盐		溶剂		
			类型	量 [phr]	类型	量 [phr]	
15.8	0.0395	2.38	CuCl	2.32	-	-	23

[0424]

分析数据	反应时间 [min.]					
	0	30	60	185	425	1300
$M_w$ [kg/mol]	240	101	96	94	100	-
$M_n$ [kg/mol]	100	58	53	55	58	-
PDI	2.4	1.74	1.81	1.71	1.72	-

[0425] 实验 7.01 和 7.02 的比较显示,作为添加 CuCl 的结果与完全免除添加相比使用 Grela 催化剂的复分解降解进行得更差。当添加了 CuCl 时,平均分子量  $M_w$  还有  $M_n$  在相同的反应时间后都是没有添加盐时获得的  $M_w$  和  $M_n$  的值的两倍。

[0426] 实例 7 :LiBr 用于二乙基二烯丙基丙二酸酯的闭环复分解

[0427] 二乙基二烯丙基丙二酸酯的闭环复分解在没有 LiBr 进行了一次并在 1mg 的 LiBr 进行了一次 (实例 7.01 和 7.02),并且在没有 CsBr 进行了一次并在 1mg 的 CsBr 进行了一次 (实例 8.01 和 8.02)。

[0428] 为了进行这些实验,每种情况下 10mg 的格鲁布斯 II 催化剂被放进一个 NMR 管内。在根据本发明的实例中,它们在添加了 LiBr (实例 7.02) 或 CsBr (实例 8.02) 来进行,1mg 的 LiBr 或 1mg 的 CsBr 被称重加入 NMR 管中加入格鲁布斯 II 催化剂 (10mg)。随后,在室温下用注射器首先加入 0.3ml 的氯苯然后加入 0.2ml 的  $CDCl_3$ 。该 NMR 管内的内含物被摇动混合。每种情况下 2 分钟之后,用注射器加入 0.15ml 的二乙基二烯丙基丙二酸酯。反应条件通过  $^1H$ -NMR 光谱法在室温下确定。

[0429] 下表清楚地显示了在二乙基二烯丙基丙二酸酯的闭环复分解中添加 LiBr 的加速效果。

[0430]

	没有添加盐 (7.01)	添加了盐 (7.02) 1mg 的 LiBr
时间 [min.]	转变 [%]	转变 [%]
0	0	0
30	21.3	55.4
60	57.7	100

[0431] 实例 8 :CsBr 用于二乙基二烯丙基丙二酸酯的闭环复分解

[0432] 这些实验以类似实例 7 的方式使用 1mg 的 CsBr 代替 1mg 的 LiBr 来进行。

[0433]

	没有添加盐 (8.01)	添加盐 (8.02) 1mg 的 CsBr
时间 [min.]	转变 [%]	转变 [%]
0	0	0
15	13.4	16.5
30	25.3	40.3
60	46.5	68.9
90	71.9	84.7
150	96.2	100