

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480022983.3

[43] 公开日 2006年9月20日

[11] 公开号 CN 1835799A

[22] 申请日 2004.7.14

[21] 申请号 200480022983.3

[30] 优先权

[32] 2003.8.11 [33] DE [31] 10337119.2

[86] 国际申请 PCT/EP2004/007775 2004.7.14

[87] 国际公布 WO2005/016522 德 2005.2.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.10

[71] 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 K·克勒 K·魏格尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 隗永良

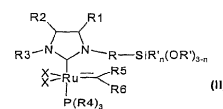
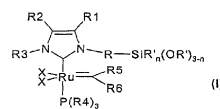
权利要求书 16 页 说明书 32 页

[54] 发明名称

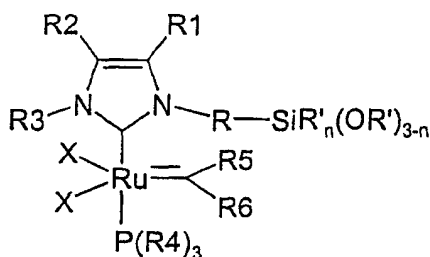
具有 N-杂环碳烯配体的可固定钌催化剂

[57] 摘要

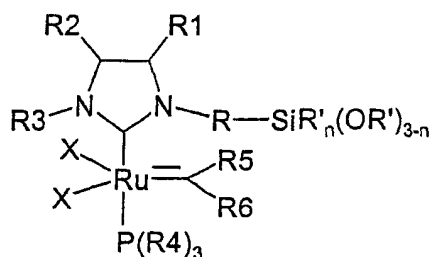
本发明涉及具有通式(I)和(II)的 N-杂环碳烯配体的可固定钌催化剂,它们在 NHC 配体的两个氮原子之一上包含携带 $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 的基团。本发明还涉及这些催化剂作为 C-C 偶联反应、特别是烯炔易位用均相催化剂的用途。本发明进一步涉及这些化合物作为原料以制备具有 N-杂环碳烯配体的类似固定钌催化剂的用途。



1、通式(I)和(II)化合物



(I)



(II)

其中

- R** 是具有总计不超过 30 个碳原子的 A、Ar、A-Ar、A-Ar-A、Het、AHet 或 AHetA，其中
- A** 是直链、支链或饱和的 C₁-C₂₀ 烷基、具有总计 4-30 个碳原子的环烷基或者经由一个或两个烷基键合的环烷基，其中烷基和环烷基中的一个 CH₂ 或 CH 基团可以被 N、NH、NA、O 和/或 S 代替，H 原子可以被 OA、NA₂ 和/或 PA₂ 代替，
- Ar** 是具有总计不超过 20 个碳原子的单-或多-取代或者未取代的苯基、萘基、蒽基或菲基，其中取代基可以是 A、Hal、OA、NA₂、PA₂、COOA、COA、CN、CONHA、NO₂、=NH 或=O，
- Het** 是具有 1-4 个 N、O 和/或 S 原子的单环或二环、饱和或不饱和或者芳族杂环基团，它可以是未取代的或者被 Hal 和/或 A、OA、COOA、COA、CN、CONHA、NA₂、PA₂、NO₂、=NH 或=O 单-、二-或三-取代，其中
- Hal** 是 F、Cl、Br 或 I，
- R'** 独立于在分子中的位置为具有 1-12 个碳原子的 A 或 Ar，
- R3** 是具有 6-18 个碳原子的 A、Ar、AAr、AArA、Het、AHet 或 AHetA，其中不与 Ar 或 Het 键合的基团 A 是未取代的或者被一个或多个基团 Z 取代的烷基或环烷基，Ar 是未取代的或者被基团 Z 单-或多-取代的芳族烃基，Het 是可以被基团 Z 单-或多-取代的饱和、不饱和或

- 者芳族杂环基团，
- R1 和 R2 彼此独立地是 H、Z、Hal 或者具有 1-18 个碳原子的 A、Ar、AAr、Het 或 AHet，其中不与 Ar 或 Het 键合的基团 A 是未取代的或者被一个或多个基团 Z 取代的烷基或环烷基，Ar 是未取代的或者被基团 Z 单-或多-取代的芳族烃基，
- R4 是具有 1-30 个碳原子的 A、Ar 或 AAr，
- R5 和 R6 彼此独立地是 H、A 或 Ar，其中 A 或 Ar 中的 H 原子可以被具有不超过 30 个碳原子的烯基或炔基代替，其中
- Hal 是 F、Cl、Br 或 I，
- Z 独立于在 R1、R2 和 R3 中的位置为含有 N、P、O 或 S 原子的官能团，或者 A 或 Ar，
- X 是彼此相同或不同并且各自与 Ru 形成配体键的阴离子配体，以及
- n 是 0、1 或 2。
- 2、根据权利要求 1 的通式(I)和(II)化合物，其中
- R 是具有总计不超过 20 个碳原子的 A、Ar、A-Ar、A-Ar-A、Het、AHet 或 AHetA，
- R' 独立于在分子中的位置为直链、支链、饱和、单-或多-不饱和的 C₁-C₇ 烷基，
- R3 是具有 1-18 个碳原子的 A、Ar、AAr、AArA、Het、AHet 或 AHetA，其中不与 Ar 或 Het 键合的基团 A 是未取代的或者被一个或多个基团 Z 取代的烷基或环烷基，Ar 是未取代的或者被基团 Z 单-或多-取代的芳族烃基，Het 是可以被基团 Z 单-或多-取代的饱和、不饱和或者芳族杂环基团，
- R1 和 R2 彼此独立地是 H、Hal 或者直链、支链、饱和、单-或多-不饱和的 C₁-C₇ 烷基，
- R4 是具有至多 10 个碳原子的 A 或 Ar，
- R5 和 R6 彼此独立地是 H，具有至多 30 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、烯基或炔基，
- Hal 是 Cl 或 Br，

X 是 Br⁻、Cl⁻、I⁻或 F⁻、氰酸根(CN⁻)、硫氰酸根(SCN⁻)、醇盐阴离子、芳基氧化物、烷基、芳基或羧基，

Z 是 A，

n 是 0，以及

A、Ar 和 Het 如权利要求 1 所定义。

3、根据权利要求 1 的通式(I)和(II)化合物，其中

R 是具有总计不超过 20 个碳原子的 A、Ar、A-Ar 或 A-Ar-A，其中

A 是直链或支链的饱和 C₁-C₁₂ 烷基、具有 3-10 个碳原子的环烷基或者经由一个或两个烷基键合的 C₄-C₂₀ 环烷基，

Ar 是单-或多-取代或者未取代的苯基，其中取代基可以具有 A 的含义，R 具有总计不超过 20 个碳原子，

R' 独立于在分子中的位置为直链或支链的饱和 C₁-C₇ 烷基，

R₃ 是 A，其含义为具有 1-18 个碳原子的直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和或者环状饱和、单-或多-不饱和的烃基，或者具有 6-18 个碳原子的未取代的或者被 Z=A 取代的芳族烃基，

R₁ 和 R₂ 彼此独立地是 H、Cl、Br 或者直链、支链、饱和、单-或多-不饱和的 C₁-C₇ 烷基，

R₄ 是 C₁-C₆ 烷基、C₅-C₈ 环烷基或 C₆-C₁₀ 芳基，

R₅ 和 R₆ 是 C₁-C₆ 烷基、C₅-C₈ 环烷基或 C₆-C₁₀ 芳基，

X 是 Cl 或 Br，

Z 是 A，

n 是 0，以及

A 和 Ar 如权利要求 1 所定义。

4、根据权利要求 1 的通式(I)和(II)化合物，其中

R 是 C₁-C₁₂ 亚烷基、C₃-C₁₀ 亚环烷基或 C₄-C₂₀ 亚环烷基、C₆-C₁₀ 亚芳基或 C₇-C₂₀ 烷基亚芳基，后者经由一个或两个烷基键合，

R' 是甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，戊基，1-、2-或 3-甲基丁基(-C₅H₁₀-)，1,1-、1,2-或 2,2-二甲基丙基(-C₅H₁₀-)，1-乙基丙基(-C₅H₁₀-)，己基(-C₆H₁₂-)，1-、2-、3-或 4-甲

- 基戊基(-C₆H₁₂-), 1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-或 3,3-二甲基丁基(-C₆H₁₂-), 1-或 2-乙基丁基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-1-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-2-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1,1,2-或 1,2,2-三甲基丙基(-C₆H₁₂-), 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基, 十二烷基, 乙烯基, 丙烯基, 1,2-丙二烯基, 丁烯基, 丁二烯基, 戊烯基, 1,2-、1,4-或 1,3-戊二烯基, 2,3-二甲基-2-丁烯基, 己烯基, 1,5-己二烯基, 2-甲基-1,3-丁二烯基, 2,3-二甲基-1,3-丁二烯基, 异戊烯基, 环丙烯基, 环丁烯基, 环戊烯基, 环戊二烯基, 甲基环戊二烯基, 乙炔基, 1,2-丙炔基, 2-丁炔基, 1,3-丁二炔基, 戊炔基或者己炔基,
- R3** 是苯基、甲苯基、2,6-二甲基苯基、茈基、2,6-二异丙基苯基、2,4,6-三异丙基苯基或环己基,
- R1** 和 **R2** 是 SO₃H、F、Cl、羟基、链烷酰基或环烷酰基,
- R4** 是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 戊基, 1-、2-或 3-甲基丁基(-C₅H₁₀-), 1,1-、1,2-或 2,2-二甲基丙基(-C₅H₁₀-), 1-乙基丙基(-C₅H₁₀-), 己基(-C₆H₁₂-), 1-、2-、3-或 4-甲基戊基(-C₆H₁₂-), 1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-或 3,3-二甲基丁基(-C₆H₁₂-), 1-或 2-乙基丁基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-1-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-2-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1,1,2-或 1,2,2-三甲基丙基(-C₆H₁₂-), 环戊基, 环己基, 甲基环戊基, 环庚基, 甲基环己基, 环辛基, 苯基, 邻-、间-或对-甲苯基, 邻-、间-或对-乙基苯基, 邻-、间-或对-丙基苯基, 邻-、间-或对-异丙基苯基, 邻-、间-或对-叔丁基苯基或者萘基,
- R5** 和 **R6** 是甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 戊基, 1-、2-或 3-甲基丁基(-C₅H₁₀-), 1,1-、1,2-或 2,2-二甲基丙基(-C₅H₁₀-), 1-乙基丙基(-C₅H₁₀-), 己基(-C₆H₁₂-), 1-、2-、3-或 4-甲基戊基(-C₆H₁₂-), 1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-或 3,3-二甲基丁基(-C₆H₁₂-), 1-或 2-乙基丁基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-1-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-2-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1,1,2-或 1,2,2-三甲基丙基(-C₆H₁₂-), 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 环丙烯基, 环丁烯基, 环戊烯基, 环己烯

基, 环戊二烯基, 甲基环戊二烯基, 苯基, 邻-、间-或对-甲苯基, 邻-、间-或对-乙基苯基, 邻-、间-或对-丙基苯基, 邻-、间-或对-异丙基苯基, 邻-、间-或对-叔丁基苯基, 萘基, 乙烯基, 丙烯基, 丁烯基, 戊烯基, 己烯基, 乙炔基, 丙炔基, 丁炔基, 戊炔基或者己炔基,

其中 X、Z 和 n 可以具有权利要求 1 所给出的含义。

5、根据权利要求 1 的通式(I)和(II)化合物, 其中

- R 是亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{CH}_2-$,
- R' 是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基,
- R3 是苯基、甲苯基、2,6-二甲基苯基、萘基、2,6-二异丙基苯基、2,4,6-三异丙基苯基或环己基,
- R1 和 R2 彼此独立地是 H、甲氧基、乙氧基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一烷酰基、十二烷酰基、十三烷酰基、十四烷酰基、十五烷酰基、十六烷酰基、十七烷酰基或十八烷酰基,
- R4 是环己基、环戊基、异丙基或苯基,
- R5 和 R6 是 H、甲基、苯基、乙烯基、 $-\text{C}=\text{CMe}_2$ 或 $-\text{C}=\text{CPh}_2$,
- X 是 Cl 或 Br,
- Z 是 A, 以及
- n 是 0.

6、根据权利要求 1 的通式(I)和(II)化合物, 其中

- R 是甲基、乙基、丙基、丁基或 2,4-二甲基,
- R' 是乙基或甲基,
- R3 是甲基、异丙基、叔丁基、萘基、苯基、环己基、2,4-(二-异丙基)苯基或 2,4-二甲基苯基,
- R1 和 R2 是 H,
- R4 是环己基或苯基,
- R5 和 R6 是苯基、环己基或 $-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$,

X 是 Cl 或 Br, 以及
n 是 0.

- 7、{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苯基)亚咪唑-2-

基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苄基)亚咪唑-2-

基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-

基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- 基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

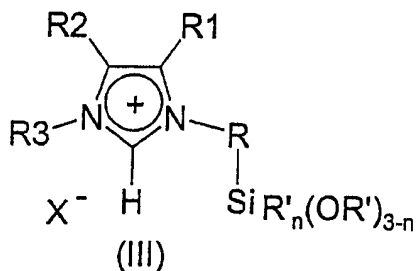
{1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

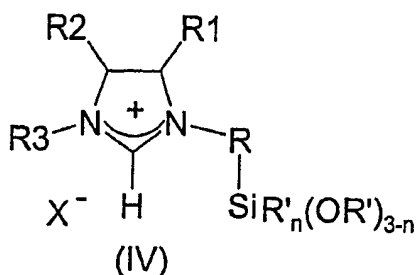
{1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh。

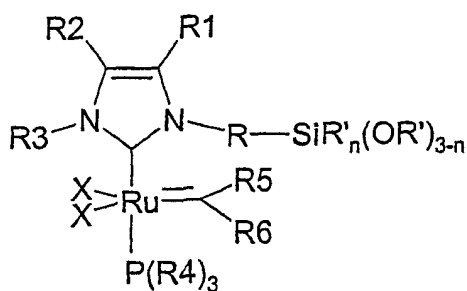
8、一种制备通式(I)和(II)化合物的方法，其特征在于使通式(III)的烷氧基甲硅烷基-官能化的咪唑啉盐



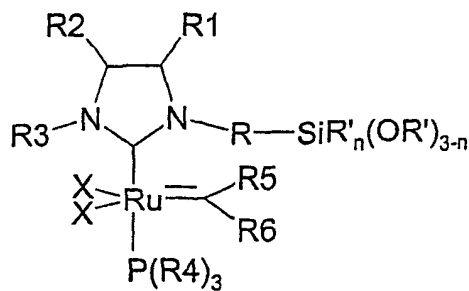
或者使通式(IV)的烷氧基甲硅烷基-官能化的 4,5-二氢咪唑啉盐



其中 R、R'、R1、R2 和 R3 可以具有在前权利要求所给出的含义，X⁻可以是选自 F⁻、Cl⁻、Br⁻ 和 I⁻ 的阴离子，
分别直接转化为通式(I)或(II)化合物



(I)



(II)

所述转化在通式(X)化合物的存在下

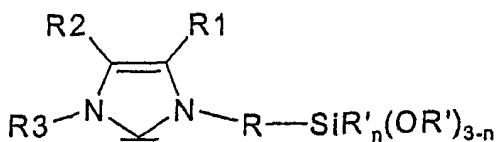


其中 R4、R5、R6 和 X 如权利要求 1 所定义，

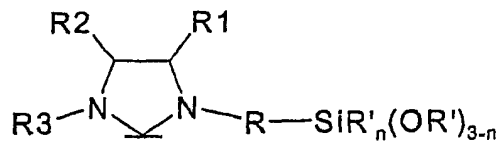
在无水的、惰性的、非质子有机溶剂中使通式(III)或(IV)化合物与选自金属醇盐(MOR)、金属氢化物(MH)、金属氨基化物(MNH₂)和/或氨的能够脱质子的碱反应，

或者

特征在于使通式(III)或(IV)化合物必要的话在在先提纯之后在无水的、惰性的、非质子有机溶剂中与选自金属醇盐(MOR)、金属氢化物(MH)、金属氨基化物(MNH₂)和/或氨的碱反应，分别得到通式(V)或(VI)碳烯



(V)



(VI)

随后在无水的、惰性的、非质子有机溶剂中在保护气氛下与通式(X)化合物反应



分别得到通式(I)或(II)化合物。

9、根据权利要求 8 的方法，其特征在于通式(III)或(IV)化合物、所用碱和通式(X)钌化合物以 1:1:1 至 1:1.5:1.5 的化学计量比使用，其中所用碱与钌化合物的比例是彼此独立的。

10、根据权利要求 8 的方法，其特征在于使用 KO^tBu 或 KH 作为碱。

11、根据权利要求 8-10 的方法，其特征在于所用溶剂是烃或醚。

12、根据权利要求 8-10 的方法，其特征在于对于在碱的存在下通式(III)

或(IV)化合物与通式(X)钌化合物的反应,使用选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯和四氢呋喃或者它们的混合物的溶剂。

13、根据权利要求 8-12 的方法,其特征在于通式(III)或(IV)化合物与通式(X)钌化合物的反应于 -78°C 至 $+150^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行30分钟至2天,其中所用保护气体是氮气或氩气。

14、根据权利要求 8 的方法,其特征在于通式(V)或(VI)化合物与通式(X)钌化合物的反应在选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯和四氢呋喃中的溶剂中进行。

15、根据权利要求 8 的方法,其特征在于通式(V)或(VI)碳烯与通式(X)钌化合物的反应以 1:1 至 1:1.5 的化学计量比进行。

16、根据权利要求 8、14 和 15 中一项或多项的方法,其特征在于反应于 -78°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行30分钟至2天。

17、通式(I)和(II)化合物作为有机和有机金属合成用催化剂的用途。

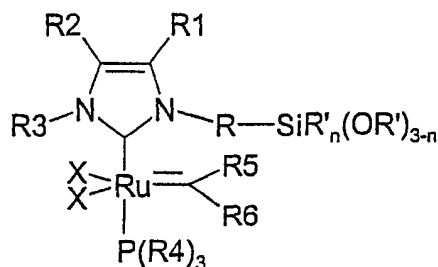
18、通式(I)和(II)化合物作为原料以制备有机和有机金属合成用固定催化剂的用途。

19、通式(I)和(II)化合物作为 C-C 偶联反应、氢化作用、异构化作用、甲硅烷基化作用和醛化作用用催化剂的用途。

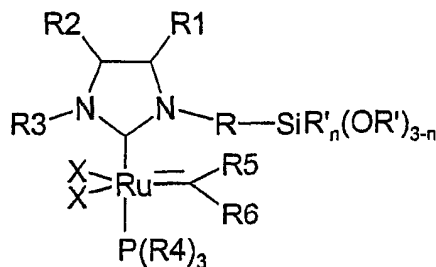
20、通式(I)和(II)化合物作为烯烃易位反应用催化剂的用途,所述易位反应例如为交叉易位(CM)、闭环易位(RCM)、开环易位聚合(ROMP)、无环二烯易位聚合(ADMET)和烯-炔易位。

具有 N-杂环碳烯配体的可固定钌催化剂

本发明涉及含有通式(I)和(II)的 N-杂环碳烯配体的可固定钌催化剂，



(I)



(II)

它们在 NHC 配体的两个氮原子之一上含有携带 $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 的基团，还涉及所述催化剂作为 C-C 偶联反应、特别是烯烃易位用均相催化剂的用途。本发明此外涉及这些化合物作为原料以制备含有 N-杂环碳烯配体的类似的固定钌催化剂的用途。

1、在先技术和发明目的

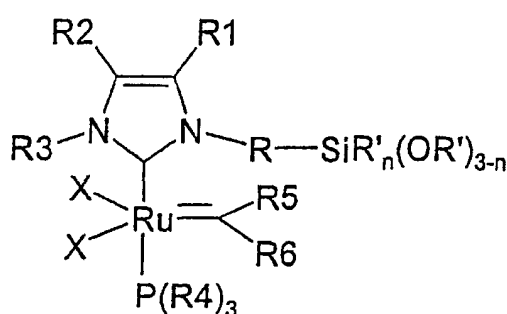
含有 N-杂环碳烯配体的钌催化剂实例例如描述在 WO 00/15339、WO 00/71554、WO 99/51344、EP 0721953 中，以及例如 Chem. Eur. J.(欧洲化学杂志)2001, 7, 3236; J. Am. Chem. Soc.(美国化学会志)1999, 121, 2674; Organic Letters(有机通讯)1999 1(6), 953 和 J. Organomet. Chem.(有机金属化学杂志)2000, 606, 49 中。在所述化合物中，两个氮原子上的取代基由不能将钌催化剂固定在载体上的纯烷基组成；它们用作均相催化剂。由于从反应产物中分离均相催化剂是昂贵且复杂的工艺，在催化过程中采用固定在载体上的均相催化剂是重大的优点。这些固定催化剂借助过滤即可非常简单地从反应产物中分离出来。这一点受到极大关注，特别是当催化剂非常昂贵时，因而该催化剂可以再循环并重新用在下一催化过程中，或者当催化过程的反应产物必须不被存在于配位化合物中的过渡金属所污染时。这特别适用于药用产品。Angew. Chem.(应用化学)2000, 112, 4062 描述了在有机载体如聚苯乙烯上固定含有 N-杂环配体的钌催化剂。不过，有

机载体材料与非常稳健的无机载体材料相比具有很多缺点,例如依赖于所用介质的相当可观的溶胀或皱缩,这可能以不可预见的方式降低催化剂活性。Buchmeiser 等人, *Angew. Chem.* 2000, 112, 4062; *Designed Monomers and Polymers*(设计单体与聚合物)2002, 5(2,3), 325 和 *Adv. Synth. Catal.*(高等合成催化)2002, 344, 712 已经描述过在无机氧化物上固定这些催化剂。固定方法非常复杂,借助有机共聚物从无机氧化物中分离催化剂,也就是说它最终被固定在有机载体(C)上。Hoveyda 等人, *Angew. Chem.* 2001, 113, 4381 报道了在具有较小连接基团的氧化物材料上固定含有 N-杂环碳烯配体的钌催化剂。不过,催化剂在这里是经由亚苄基配体固着的。不过,在催化易位反应期间,亚苄基配体与钌中心之间的键断裂,导致催化剂脱离载体并转移至反应溶液。这导致载体上相当可观的催化剂损失(相当可观的催化剂沥滤),结果使得重复利用和充分的转化变得不可能。

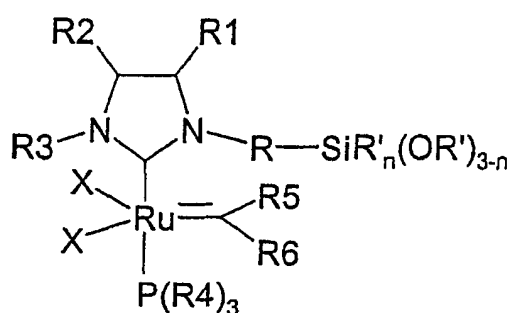
本发明的目的是获得可固定在无机氧化物上的含有 N-杂环碳烯配体的钌催化剂。应当可以以简单的方式制备这些化合物,应当可以将它们共价键合于无机载体上,并且使它们的应用反应中在载体表面上足够大量可得。它们应当紧紧地固着在表面上,并且应当不表现出沥滤。

2、发明的描述

上述目的由通式(I)和(II)化合物得以实现:



(I)



(II)

其中

R 是具有总计不超过 30 个碳原子的 A、Ar、A-Ar、A-Ar-A、Het、AHet 或 AHetA, 其中

A 是直链、支链或饱和的 C₁-C₂₀ 烷基、具有总计 4-30 个碳原子的环烷

- 基或者经由一个或两个烷基键合的环烷基，其中烷基和环烷基中的一个 CH_2 或 CH 基团可以被 N 、 NH 、 NA 、 O 和/或 S 代替， H 原子可以被 OA 、 NA_2 和/或 PA_2 代替，
- Ar** 是具有总计不超过 20 个碳原子的单-或多-取代或者未取代的苯基、萘基、蒽基或菲基，其中取代基可以是 A 、 Hal 、 OA 、 NA_2 、 PA_2 、 COOA 、 COA 、 CN 、 CONHA 、 NO_2 、 $=\text{NH}$ 或 $=\text{O}$ ，
- Het** 是具有 1-4 个 N 、 O 和/或 S 原子的单环或二环、饱和或不饱和或者芳族杂环基团，它可以是未取代的或者被 Hal 和/或 A 、 OA 、 COOA 、 COA 、 CN 、 CONHA 、 NA_2 、 PA_2 、 NO_2 、 $=\text{NH}$ 或 $=\text{O}$ 单-、二-或三-取代，其中
- Hal** 是 F 、 Cl 、 Br 或 I ，
- R'** 独立于在分子中的位置为具有 1-12 个碳原子的 A 或 Ar ，
- R3** 是具有 6-18 个碳原子的 A 、 Ar 、 AAr 、 AArA 、 Het 、 AHet 或 AHetA ，其中不与 Ar 或 Het 键合的基团 A 是未取代的或者被一个或多个基团 Z 取代的烷基或环烷基， Ar 是未取代的或者被基团 Z 单-或多-取代的芳族烃基， Het 是可以被基团 Z 单-或多-取代的饱和、不饱和或者芳族杂环基团，
- R1** 和 **R2** 彼此独立地是 H 、 Z 、 Hal 或者具有 1-18 个碳原子的 A 、 Ar 、 AAr 、 Het 或 AHet ，其中不与 Ar 或 Het 键合的基团 A 是未取代的或者被一个或多个基团 Z 取代的烷基或环烷基， Ar 是未取代的或者被基团 Z 单-或多-取代的芳族烃基，
- R4** 是具有 1-30 个碳原子的 A 、 Ar 或 AAr ，
- R5** 和 **R6** 彼此独立地是 H 、 A 或 Ar ，其中 A 或 Ar 中的 H 原子可以被具有不超过 30 个碳原子的烯基或炔基代替，其中
- Hal** 是 F 、 Cl 、 Br 或 I ，
- Z** 独立于在 **R1**、**R2** 和 **R3** 中的位置为含有 N 、 P 、 O 或 S 原子的官能团，或者 A 或 Ar ，
- X** 是彼此相同或不同并且各自与 Ru 形成配体键的阴离子配体，以及
- n** 是 0、1 或 2。

本发明此外还涉及通式(I)和(II)化合物, 其中 R、R'、R1、R2、R3、R4、R5 和 R6 以及 Z、X 和 n 如权利要求 2 至 6 所定义。

确切而言, 本发明的目的由下列通式(I)和(II)化合物得以实现:

{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

{1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苄基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(甲基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苯基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(异丙基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(叔丁基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(苄基)亚咪唑-2-

基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(茱基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(环己基)亚咪唑-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(茱基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(茱基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(茱基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(茱基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(茱基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
 {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh

- {1-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苄基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(环己基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(甲基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(苯基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(异丙基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-(叔丁基)亚咪唑啉-2-基}[P(Cy)₃]Cl₂Ru=CHPh
- {1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]亚咪唑啉-2-

基} $[P(Cy)_3]Cl_2Ru=CHPh$

{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)苄基]-3-[2,4-(二-异丙基)苯基]咪唑啉-2-

基} $[P(Cy)_3]Cl_2Ru=CHPh$

{1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(苄基)咪唑啉-2-

基} $[P(Cy)_3]Cl_2Ru=CHPh$

{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(苄基)咪唑啉-2-

基} $[P(Cy)_3]Cl_2Ru=CHPh$

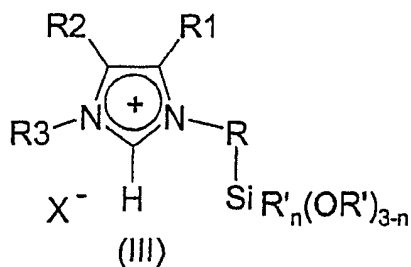
{1-[4-(三甲氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(环己基)咪唑啉-2-

基} $[P(Cy)_3]Cl_2Ru=CHPh$

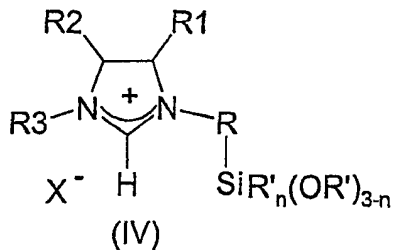
{1-[4-(三乙氧基甲硅烷基)-2,4-(二甲基)苯基]-3-(环己基)咪唑啉-2-基} $[P(Cy)_3]Cl_2Ru=CHPh$ 。

进一步的实例是所有这里提到的含有 PPh_3 基团代替 $P(Cy)_3$ 基团的化合物。其中，进一步的实例继而是含有 2 个 Br 配体代替 2 个 Cl 配体的所有化合物。其中，再进一步的实例继而是含有 $=C(H)C=CMe_2$ 代替 $=CHPh$ 的所有化合物。

确切而言，本发明涉及一种制备通式(I)和(II)化合物的方法，其中使通式(III)的烷氧基甲硅烷基-官能化的咪唑啉盐

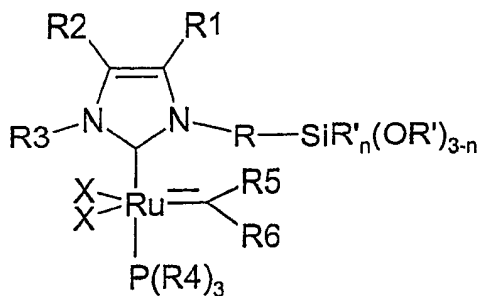


或者使通式(IV)的烷氧基甲硅烷基-官能化的 4,5-二氢咪唑啉盐

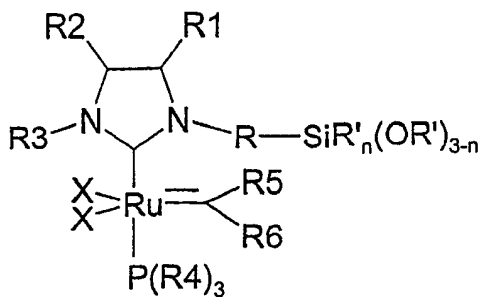


其中 R、R'、R1、R2 和 R3 可以具有在前权利要求所给出的含义，X⁻ 可以是选自 F⁻、Cl⁻、Br⁻ 和 I⁻ 的阴离子，

分别直接转化为通式(I)或(II)化合物



(I)



(II)

所述转化在通式(X)化合物的存在下

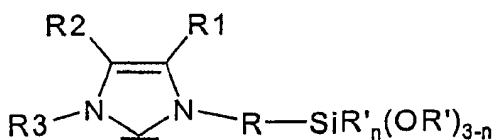


其中 R4、R5、R6 和 X 如上所定义，

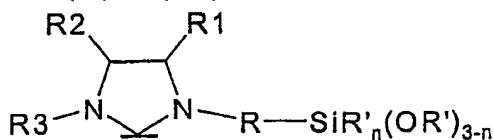
在无水的、惰性的、非质子有机溶剂中使通式(III)或(IV)化合物与选自金属醇盐(MOR)、金属氢化物(MH)、金属氨基化物(MNH₂)和/或氨的能够脱质子的碱反应，

或者

其中使通式(III)或(IV)化合物必要的话在在先提纯之后在无水的、惰性的、非质子有机溶剂中与选自金属醇盐(MOR)、金属氢化物(MH)、金属氨基化物(MNH₂)和/或氨的碱反应，分别得到通式(V)或(VI)的碳烯



(V)



(VI)

随后在无水的、惰性的、非质子有机溶剂中在保护气氛下与通式(X)化合物反应



分别得到通式(I)或(II)化合物。

通式(III)和(IV)化合物、所用碱和通式(X)钌化合物用在这种方法中的化学计量比在 1:1:1 至 1:1.5:1.5 的范围内，其中所用碱与钌化合物的比例是彼此独立的。

关于通式(III)和(IV)化合物分别向通式(I)和(II)的钌化合物的转化，所用碱优选地是叔丁醇钾 KO^tBu 或氢化钾 KH。按照本发明，用于这种反应

的溶剂可以是烃或醚。为此,优选地使用选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯和四氢呋喃或者它们的混合物的溶剂。按照本发明,通式(III)和(IV)化合物与通式(X)钌化合物的反应于 -78°C 至 $+150^{\circ}\text{C}$ 的温度进行30分钟至2天,其中所用保护气体是氮气或氩气。

根据本发明分别从通式(V)和(VI)的碳烯制备通式(I)和(II)的钌化合物的替代方法通常在选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯和四氢呋喃的溶剂中进行,其中所用通式(V)和(VI)的碳烯与通式(X)钌化合物的化学计量比为1:1至1:1.5,并且该反应于 -78°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 进行30分钟至2天。

本发明还涉及通式(I)和(II)化合物作为有机和有机金属合成用催化剂的用途。按照本发明,通式(I)和(II)化合物可以用作原料以制备用于有机和有机金属合成的固定催化剂。确切而言,通式(I)和(II)化合物可以用作C-C偶联反应、氢化作用、异构化作用、甲硅烷基化作用和醛化作用用催化剂或者烯炔易位反应用催化剂,所述烯炔易位反应例如为叉易位(CM)、闭环易位(RCM)、开环易位聚合(ROMP)、无环二烯易位聚合(ADMET)和烯-炔易位。

3、发明详述

根据本发明的通式(I)和(II)化合物是钌化合物,其中钌原子处于2价氧化态,其上键合有作为配体的中性N-杂环碳烯配体、中性膦配体、中性亚烷基配体和两个单电荷阴离子。N-杂环碳烯配体是从咪唑或4,5-二氢咪唑母体结构衍生的1,3-二取代的亚咪唑-2-基和1,3-二取代的亚咪唑啉-2-基。在两种类型配体中,杂环基团两个氮原子之间的碳原子是碳烯碳原子,它借助自由电子对与钌原子配位键合。亚烷基配体也含有与钌中心键合的碳烯碳原子。 $\text{R-SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 基团与NHC配体两个氮原子的至少一个键合,其中 $\text{Si}(\text{OR}')_{3-n}$ 单元可以随后与在表面上具有活性OH基团的金属氧化物反应。

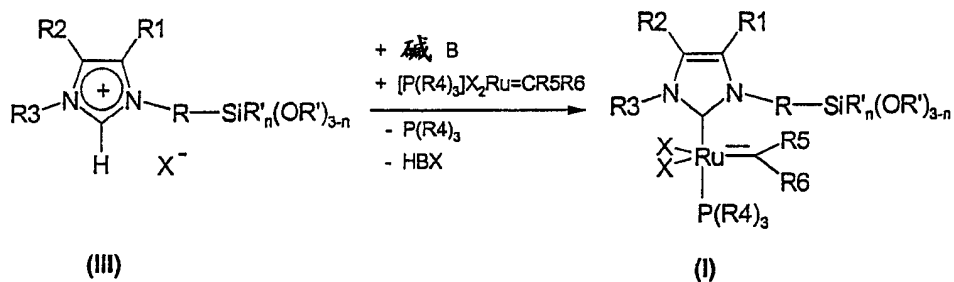
通式(I)和(II)化合物基本上可以借助两种不同的方法制备,以下称之为方法A和方法B。

通式(I)和(II)化合物的制备可以借助方法A进行,该方法在无水、惰

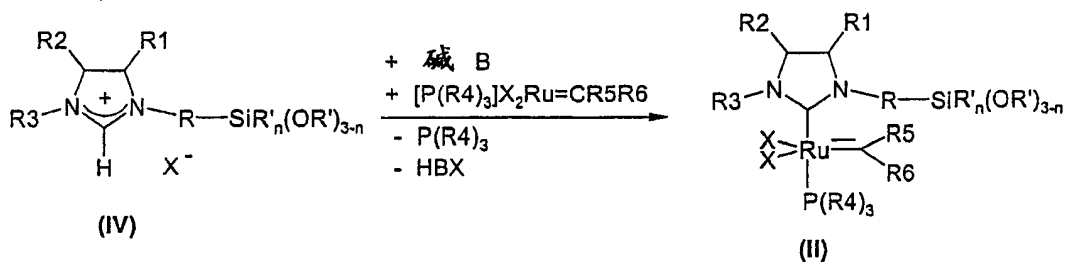
性、非质子有机溶剂中分别使通式(III)和(IV)化合物分别按照反应方程式 1 和 2 与能够分别使(I)和(II)脱质子的碱和 $[P(R_4)_3]_2X_2Ru=CR_5R_6$ 反应, 所述碱例如为金属醇盐 MOR、金属氢化物 MH、金属氨基化物 MNH_2 或氨。分离出副产物后, 可以得到通式(I)和(II)化合物。

方法 A

方程式 1



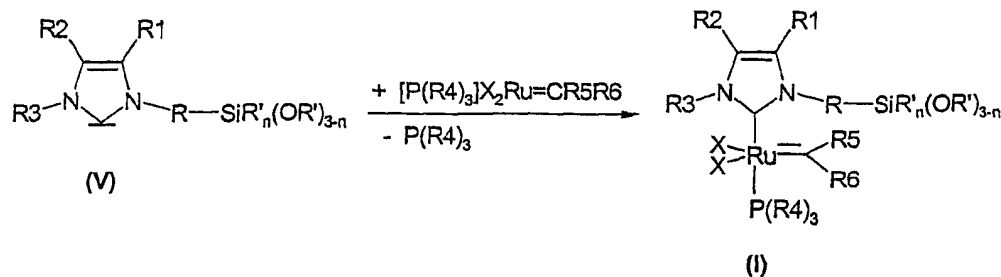
方程式 2



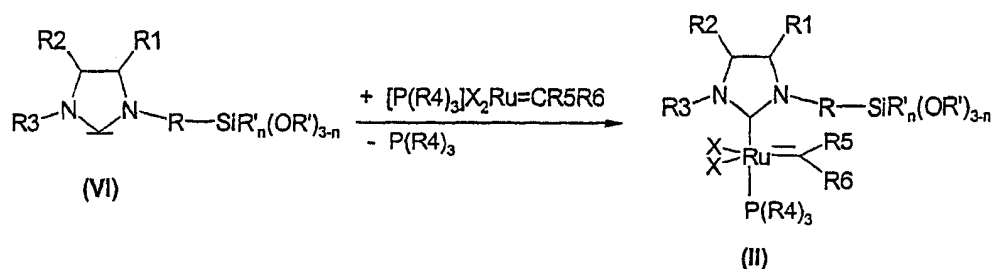
通式(I)和(II)化合物的制备也可以借助方法 B 进行, 该方法在无水的、惰性、非质子有机溶剂中分别使通式(V)和(VI)化合物分别类似于反应方程式 3 和 4 与 $[P(R_4)_3]_2X_2Ru=CR_5R_6$ 反应。分离出副产物后, 可以得到通式(I)和(II)化合物。

方法 B

方程式 3



方程式 4



在方法 B 的情况下，反应也是在保护气氛下进行的。这里，氮气和氩气也是优选的保护气体。为了进行反应，可以将原料溶解或悬浮在无水性、非质子有机溶剂中。

通式(I)和(II)化合物可以用作有机和有机金属合成用催化剂。它们此外充当原料以制备固定催化剂，后者继而可以用在有机和有机金属合成中。确切而言，它们可以用作 C-C 偶联反应、氢化作用和醛化作用用催化剂。

通式(I)和(II)化合物与在先技术相比的优点是：这些化合物可以通过所存在的 $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 基团被共价固定在载体上。它们因而可以在应用反应中非常简单地从反应溶液或反应产物中分离出来。通式(I)和(II)化合物因而可以再循环并重新用作催化反应用催化剂。这节约了所有应用反应中的操作成本，特别是在使用昂贵过渡金属催化剂的催化反应中。由于能够固定的 $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 基团与 N-杂环碳烯配体键合，并且后者比 P(R4)_3 基团更加紧密地与钌原子键合，因此确保了不发生催化剂沥滤的固定钌催化剂首次可得。在催化反应期间，较弱键合的膦配体从催化活性钌中心离解到溶液中，因此催化活性物质在催化期间保持与载体键合，因而不可能发生因沥滤引起的催化剂损失。通式(I)和(II)化合物简单易得，并且收率定量。

$\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 单元中的 R' 是烷基，其中 n 可以是 0、1 或 2，优选 0 或 1，非常优选 0。这种烷基 R' 可以独立于在分子中的位置具有不同的含义，

可以是直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和、环状(A)、芳族(Ar)或烷基芳族(AAr 或 AArA)的, 并且任选单-或多-取代。A 和 Ar 可以具有下文给出的所有含义。

R'优选地是具有 1-12 个碳原子的直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和或者环状饱和、单-或多-不饱和的烷基。R'特别优选地是具有 1-7 个碳原子的直链或支链的饱和烷基, 也就是烷基 A 的小组, 下文对此有更详细的定义。

R'因而可以优选地具有下列含义: 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 戊基, 1-、2-或 3-甲基丁基(-C₅H₁₀-), 1,1-、1,2-或 2,2-二甲基丙基(-C₅H₁₀-), 1-乙基丙基(-C₅H₁₀-), 己基(-C₆H₁₂-), 1-、2-、3-或 4-甲基戊基(-C₆H₁₂-), 1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-或 3,3-二甲基丁基(-C₆H₁₂-), 1-或 2-乙基丁基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-1-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-2-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1,1,2-或 1,2,2-三甲基丙基(-C₆H₁₂-), 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 十一烷基或者十二烷基。

R'非常特别优选地是 C₁-C₄ 烷基, 其选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。

不过在 SiR'_n(OR')_{3-n} 中, R'另外还可以是

链烯基 乙烯基, 丙烯基, 1,2-丙二烯基, 丁烯基, 丁二烯基, 戊烯基, 1,2-、1,4-或 1,3-戊二烯基, 2,3-二甲基-2-丁烯基, 己烯基, 1,5-己二烯基, 2-甲基-1,3-丁二烯基, 2,3-二甲基-1,3-丁二烯基或者异戊烯基,

环烯基 环丙烯基, 环丁烯基, 环戊烯基, 环戊二烯基或者甲基环戊二烯基, 以及

炔基 乙炔基, 1,2-丙炔基, 2-丁炔基, 1,3-丁二炔基, 戊炔基或者己炔基。

SiR'_n(OR')_{3-n} 基团中的烷氧基的数量越大并因此 n 越小, 在固定之后金属氧化物与通式(I)和(II)化合物之间的共价键的数量就可能越大。

SiR'_n(OR')_{3-n} 基团经由烃基 R 与杂环基的氮原子键合。

烃基 R 优选地是具有 1-30 个碳原子的基团。这种烃基可以是直链、不

分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和、环状(A)或芳族(Ar)、杂环或杂芳族(Het)的, 并任选单-或多-取代。

烃基 R 可以是 A、Ar、A-Ar、A-Ar-A、Het、A-Het 或 A-Het 基团, 其中 A、Ar 和 Het 基团中的每一种可以具有下文给出的含义。R 优选是具有不超过 20 个碳原子的 A、Ar、A-Ar 或 A-Ar-A。

A 是直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和或环状烷基 A, 其具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29 或 30 个碳原子, 优选地具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12 个碳原子。

A 优选地是直链或支链的饱和 C₁-C₁₂ 烷基或者具有 3-10 个碳原子的环烷基或者经由一个或两个烷基键合的 C₄-C₂₀ 环烷基。

亚烷基具有对 A 所述相同的含义, 其条件是从该烷基到最接近的键合邻居存在另外的键。

A 例如是亚烷基, 其选自亚甲基(-CH₂-), 亚乙基(-C₂H₄-), 亚丙基(-C₃H₆-), 亚异丙基(-C₃H₆-), 亚丁基(-C₄H₈-), 亚异丁基(-C₄H₈-), 亚仲丁基(-C₄H₈-)和亚叔丁基(-C₄H₈-), 此外还有亚戊基(-C₅H₁₀-), 1-、2-或 3-甲基亚丁基(-C₅H₁₀-), 1,1-、1,2-或 2,2-二甲基亚丙基(-C₅H₁₀-), 1-乙基亚丙基(-C₅H₁₀-), 亚己基(-C₆H₁₂-), 1-、2-、3-或 4-甲基亚戊基(-C₆H₁₂-), 1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-或 3,3-二甲基亚丁基(-C₆H₁₂-), 1-或 2-乙基亚丁基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-1-甲基亚丙基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-2-甲基亚丙基(-C₆H₁₂-), 1,1,2-或 1,2,2-三甲基亚丙基(-C₆H₁₂-), 亚庚基, 亚辛基, 亚壬基, 亚癸基, 亚十一烷基或者亚十二烷基。

A 也可以是具有 3-30 个碳原子的亚环烷基, 优选 C₃-C₉ 亚环烷基。这里环烷基可以是饱和或不饱和的, 并且任选地经由分子中的一个或两个烷基与咪唑氮和 SiR'_n(OR')_{3-n} 基团键合。一个或多个 H 原子也可以被亚环烷基中的其它取代基代替。环烷基优选地是环丙基, 环丁基, 环戊基, 环己基, 甲基环戊基, 环庚基, 甲基环己基, 环辛基, 3-盖基或樟脑-10-基(二环萜), 十氢化萘或者二环庚烷, 其中这些基团可以经由分子中的一个或两个烷基与咪唑氮和 SiR'_n(OR')_{3-n} 基团键合。在这种情况下, 环烷基优选地

是1,2-环丙基, 1,2-或1,3-环丁基, 1,2-或1,3-环戊基或者1,2-、1,3-或1,4-环己基, 此外还有1,2-、1,3-或1,4-环庚基。不过, 所述基团也可以以取代或未取代的方式与第二咪唑氮键合, 如同R3。

A也可以是具有2-20个碳原子的不饱和烯基或炔基, 它们可以与咪唑氮或咪唑碳和 $\text{SiR}'_n(\text{OR}')_{3-n}$ 基团键合。

烯基可以是直链、支链或环状 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 烯基, 优选直链、支链或环状 $\text{C}_2\text{-C}_9$ 烯基, 特别优选直链或支链 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烯基, 后者选自乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基和己烯基。

环烯基可以是直链或支链 $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ 环烯基, 优选 $\text{C}_3\text{-C}_9$ 环烯基, 特别优选 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 环烯基, 后者选自环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、环戊二烯基和甲基环戊二烯基。

炔基可以是直链或支链 $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ 炔基, 优选直链或支链 $\text{C}_2\text{-C}_9$ 炔基, 特别优选直链或支链 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 炔基, 后者选自乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基和己炔基。

如果链烯基、环烯基或炔基是烃基R的一部分, 它当然具有相同的含义, 其条件是从该烯基或者从该炔基到分子中最接近的键合邻居存在另外的键。

Ar是具有6-30个碳原子的单-或多-环芳族烃基, 它可以是单-或多-取代的或未取代的。

Ar优选地是单-或多-取代的苯基或萘基, 其中取代基可以具有A的含义, Ar具有总计不超过20个碳原子。

芳基可以优选地是 $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ 芳基, 优选苯基或萘基。烷基芳基可以是 $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 烷基芳基, 优选甲苯基或萘基。

Ar优选地是取代或未取代的苯基、萘基、蒽基或菲基, 它们各自可以被下列取代基单-、二-或三-取代: A、OA、CO-AOH、COOH、COOA、氟、氯、溴、碘、羟基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、硝基、氰基、甲酰基、乙酰基、丙酰基、三氟甲基、氨基、甲氨基、乙氨基、二甲氨基、二乙氨基、苄氧基、磺酰氨基、甲硫基、甲亚磺酰基、甲磺酰基、甲磺酰氨基、乙磺酰氨基、丙磺酰氨基、丁磺酰氨基、二甲磺

酰氨基、苯磺酰氨基、羧基、甲氧羰基、乙氧羰基或氨基羰基，其中如果 Ar 被 A 取代和/或与 A 键合，它具有不超过 20 个碳原子。

Ar 优选地是未取代或者单-或多-取代的苯基，具体优选苯基，邻-、间-或对-甲苯基，邻-、间-或对-乙基苯基，邻-、间-或对-丙基苯基，邻-、间-或对-异丙基苯基，邻-、间-或对-叔丁基苯基，邻-、间-或对-氟基苯基，邻-、间-或对-甲氧基苯基，邻-、间-或对-乙氧基苯基，邻-、间-或对-氟苯基，邻-、间-或对-溴苯基，邻-、间-或对-氯苯基，邻-、间-或对-甲硫基苯基，邻-、间-或对-甲亚磺酰基苯基，邻-、间-或对-甲磺酰基苯基，邻-、间-或对-氨基苯基，邻-、间-或对-甲氨基苯基，邻-、间-或对-二甲氨基苯基，邻-、间-或对-硝基苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二氟苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二氯苯基，2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二溴苯基，2-氯-3-甲基-、2-氯-4-甲基-、2-氯-5-甲基-、2-氯-6-甲基-、2-甲基-3-氯-、2-甲基-4-氯-、2-甲基-5-氯-、2-甲基-6-氯-、3-氯-4-甲基-、3-氯-5-甲基-或 3-甲基-4-氯苯基，2-溴-3-甲基-、2-溴-4-甲基-、2-溴-5-甲基-、2-溴-6-甲基-、2-甲基-3-溴-、2-甲基-4-溴-、2-甲基-5-溴-、2-甲基-6-溴-、3-溴-4-甲基-、3-溴-5-甲基-或 3-甲基-4-溴苯基，2,4-或 2,5-二硝基苯基，2,5-或 3,4-二甲氧基苯基，2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,6-或 3,4,5-三氯苯基，2,4,6-三叔丁基苯基，2,5-二甲基苯基，4-碘苯基，4-氟-3-氯苯基，4-氟-3,5-二甲基苯基，2-氟-4-溴苯基，2,5-二氟-4-溴苯基，2,4-二氯-5-甲基苯基，3-溴-6-甲氧基苯基，3-氯-6-甲氧基苯基，2-甲氧基-5-甲基苯基，2,4,6-三异丙基苯基，1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基，1,4-苯并二噁烷-6-基，苯并噻二唑-5-基或苯并噻二唑-5-基或者萘基。

亚芳基具有对 Ar 所述相同的含义，其条件是从芳族体系到最接近的键合邻居存在另外的键。

具体而言，被称为 Het 的基团可以具有下列含义：

Het 是具有 1-4 个 N、O 和/或 S 原子的单-或二-环饱和或不饱和或者芳族杂环基团，它可以是未取代的或者被 Hal 和/或 A、OA、CO-AOH、COOH、COOA、COA、OH、CN、CONHA、NO₂、=NH 或=O 单-、二-或三-取代，其中 Hal 是 F、Cl、Br 或 I。

Het 优选地是苯并吡喃-2-酮基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、嘧啶基、哌啶基、1-甲基哌啶基、吲哚基、噻吩基、呋喃基、咪唑基、吡唑基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、三唑基、噻吩基、四唑基、噁二唑基、噻二唑基、噻喃基、哒嗪基、吡嗪基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、2,1,3-苯并噻二唑基、苯并咪唑基、苯并吡唑基、苯并噁唑基、苯并异噁唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并-2,1,3-噁二唑基、喹啉基、异喹啉基或噌啉基，它们各自是未取代的或者被 Hal 和/或 A 单-或二-取代，其中取代基可以是 A、OA、CO-AOH、COOH、COOA、氟、氯、溴或碘。

Het 特别优选地是 2-或 3-呋喃基，2-或 3-噻吩基，1-、2-或 3-吡咯基，1-、2-、4-或 5-咪唑基，1-、3-、4-或 5-吡唑基，2-、4-或 5-噁唑基，3-、4-或 5-异噁唑基，2-、4-或 5-噻唑基，3-、4-或 5-异噻唑基，2-、3-或 4-吡啶基，1-甲基哌啶-4-基或哌啶-4-基或者 2-、4-、5-或 6-嘧啶基，此外优选 1,2,3-三唑-1-、-4-或-5-基，1,2,4-三唑-1-、-3-或-5-基，1-或 5-四唑基，1,2,3-噁二唑-4-或-5-基，1,2,4-噁二唑-3-或-5-基，1,3,4-噻二唑-2-或-5-基，1,2,4-噻二唑-3-或-5-基，1,2,3-噻二唑-4-或-5-基，2-、3-、4-、5-或 6-2H-噻喃基，2-、3-或 4-4H-噻喃基，3-或 4-哒嗪基，吡嗪基，2-、3-、4-、5-、6-或 7-苯并呋喃基，2-、3-、4-、5-、6-或 7-苯并噻吩基，1-、2-、3-、4-、5-、6-或 7-吲哚基，1-、2-、4-或 5-苯并咪唑基，1-、3-、4-、5-、6-或 7-苯并吡唑基，2-、4-、5-、6-或 7-苯并噁唑基，3-、4-、5-、6-或 7-苯并异噁唑基，2-、4-、5-、6-或 7-苯并噻唑基，2-、4-、5-、6-或 7-苯并异噻唑基，4-、5-、6-或 7-苯并-2,1,3-噁二唑基，2-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-喹啉基，1-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-异喹啉基，3-、4-、5-、6-、7-或 8-噌啉基，2-、4-、5-、6-、7-或 8-喹唑啉基，4-或 5-异吲哚基，5-或 6-喹喔啉基，2-、3-、5-、6-、7-或 8-2H-苯并[1,4]噁嗪基，此外优选 1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基，1,4-苯并二噁烷-6-基，2,1,3-苯并噻二唑-4-或-5-基，2,1,3-苯并噁二唑-5-基或者苯并吡喃基。

杂环基也可以是部分或完全氢化的，并具有下列含义：

Het 是 2,3-二氢-2-、-3-、-4-或-5-呋喃基，2,5-二氢-2-、-3-、-4-或-5-呋喃基，四氢-2-或-3-呋喃基，1,3-二氧杂环戊烷-4-基，四氢-2-或-3-噻吩基，

2,3-二氢-1-、-2-、-3-、-4-或-5-吡咯基, 2,5-二氢-1-、-2-、-3-、-4-或-5-吡咯基, 1-、2-或3-吡咯烷基, 四氢-1-、-2-或-4-咪唑基, 2,3-二氢-1-、-2-、-3-、-4-或-5-吡唑基, 四氢-1-、-3-或-4-吡唑基, 1,4-二氢-1-、-2-、-3-或-4-吡啶基, 1,2,3,4-四氢-1-、-2-、-3-、-4-、-5-或-6-吡啶基, 1-、2-、3-或4-哌啶基, 2-、3-或4-吗啉基, 四氢-2-、-3-或-4-吡喃基, 1,4-二噁烷基, 1,3-二噁烷-2-、-4-或-5-基, 六氢-1-、-3-或-4-哒嗪基, 六氢-1-、-2-、-4-或-5-嘧啶基, 1-、2-或3-哌嗪基, 1,2,3,4-四氢-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7-或-8-喹啉基, 1,2,3,4-四氢-1-、-2-、-3-、-4-、-5-、-6-、-7-或-8-异喹啉基或者2-、3-、5-、6-、7-或8-3,4-二氢-2H-苯并[1,4]噁嗪基, 此外优选2,3-亚甲二氧基苯基, 3,4-亚甲二氧基苯基, 2,3-亚乙二氧基苯基, 3,4-亚乙二氧基苯基, 3,4-(二氟亚甲二氧基)苯基, 2,3-二氢苯并呋喃-5-或-6-基, 2,3-(2-氧代亚甲二氧基)苯基或者3,4-二氢-2H-1,5-苯并二氧杂萘-6-或-7-基, 此外优选2,3-二氢苯并呋喃基或者2,3-二氢-2-氧代呋喃基。

亚杂环烷基或亚杂环芳基具有与对 Het 所述相同的含义, 其条件是从杂环体系到最近的键合邻居存在另外的键。

亚杂环烷基优选地是1,2-、2,3-或1,3-吡咯烷基, 1,2-、2,4-、4,5-或1,5-咪唑烷基, 1,2-、2,3-或1,3-吡唑烷基, 2,3-、3,4-、4,5-或2,5-噁唑烷基, 1,2-、2,3-、3,4-或1,4-异噁唑烷基, 2,3-、3,4-、4,5-或2,5-噻唑烷基, 2,3-、3,4-、4,5-或2,5-异噻唑烷基, 1,2-、2,3-、3,4-或1,4-哌啶基或者1,4-或1,2-哌嗪基, 此外优选1,2,3-四氢三唑-1,2-或-1,4-基, 1,2,4-四氢三唑-1,2-或-3,5-基, 1,2-或2,5-四氢四唑基, 1,2,3-四氢噁二唑-2,3-、-3,4-、-4,5-或-1,5-基, 1,2,4-四氢噁二唑-2,3-、-3,4-或-4,5-基, 1,3,4-四氢噻二唑-2,3-、-3,4-、-4,5-或-1,5-基, 1,2,4-四氢噻二唑-2,3-、-3,4-、-4,5-或-1,5-基, 1,2,3-噻二唑-2,3-、-3,4-、-4,5-或-1,5-基, 2,3-或3,4-吗啉基或者2,3-、3,4-或2,4-硫代吗啉基。

烃基 R 非常特别优选地是具有不超过 20 个碳原子的基团, 并且具有选自下列化合物基团的含义, 包括 C₁-C₁₂ 亚烷基、C₃-C₁₀ 亚环烷基或 C₄-C₂₀ 亚环烷基、C₆-C₁₄ 亚芳基或者 C₇-C₂₀ 烷基亚芳基, 后者经由一个或两个烷基键合。其中特别优选 C₁-C₄ 亚烷基链, 其选自亚甲基、亚乙基、亚丙基和亚丁基; C₆-C₈ 亚芳基链, 其选自 -C₆H₄- 和 -C₆H₂Me₂-; 或者 C₇-C₉ 烷基

芳基链，其选自 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_2\text{CH}_2-$ 。

R3 是这样一种烃基，它可以具有 A、Ar、AAr、AArA、Het、AHet 或 AHetA 的所有含义，其中 H 原子可以被官能团 Z 代替。这种烃基可以是直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和、环状(A)或芳族(Ar)、杂环或杂芳族(Het)的，并且任选单-或多-取代。烃基 R3 尤其是这样一种基团，它对通式(I)和(II)化合物的碳烯官能表现出稳定化作用。R3 中的 H 原子可以被如下所定义的官能团 Z 代替。R3 优选地是脂族、芳族或杂芳族烃基，更准确为如上所述的脂族基团 A、选自上文所列举基团的芳族烃基 Ar 或如上所定义的杂环取代基 Het。R3 非常优选地是具有 1-18 个碳原子的脂族(即直链、不分支(线性)、分支、饱和、单-或多-不饱和的)、环脂族或芳族烃基。从这组化合物中，基团苯基、甲苯基、2,6-二甲基苯基、萘基、2,6-二异丙基苯基、2,4,6-三异丙基苯基或环己基已经证实是特别适合的，导致所制备的化合物具有特别有利的性能。

R1 和 R2 彼此独立地可以是 H 或者可以具有如上所示 Hal、A、Ar 和 AAr 的所有含义，其中 A 和 Ar 中的 H 原子可以被官能团 Z 代替，Hal 可以是 F、Cl、Br 或 I。R1 和 R2 特别优选地具有 R3 的含义，或者是 H、Cl 或 Br。R1 和 R2 特别优选地彼此独立地是 H、Cl、Br，直链、支链、饱和或者单-或多-不饱和的 $\text{C}_1\text{-C}_7$ 烷基，其中该烷基中的一个或多个 H 可以被 Z 代替。

正如已经描述的，所有烃基 R、R1、R2 和 R3、特别是 R3 中的 H 原子可以被官能团 Z 代替，并且携带 N、P、O 或 S 原子。它们可以是具有一个或多个醇、醛、羧基、胺、酰胺、酰亚胺、磷、醚或硫醚官能团的基团，也就是说它们尤其可以是具有下列含义的基团：OA、NHA、NAA'、PAA'、CN、 NO_2 、SA、SOA、 SO_2A 或 SO_2Ar ，其中 A、A' 和 A'' 彼此独立地可以具有根据所给定义的 A 的含义。它们可以是具有一个或多个醇(OA)、醛、羧基、胺、酰胺、酰亚胺、磷、醚或硫醚官能团的基团。一组 Z 优选地具有 OA、NHA、NAA' 或 PAA' 的含义。

R1 和 R2 因此例如也可以是 SO_3H 、F、Cl 或者羟基、链烷酰基或环

烷酰基。R1、R2 和 R3 可以是甲氧基、乙氧基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一烷酰基、十二烷酰基、十三烷酰基、十四烷酰基、十五烷酰基、十六烷酰基、十七烷酰基或十八烷酰基。

R1、R2 和 R3 也可以是酰基。R1、R2 和 R3 可以优选地是具有 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 个碳原子的酰基，例如可以是甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、三氟乙酰基、苯甲酰基或萘甲酰基。R1、R2 和 R3 此外可以是氨基、甲氨基、二甲氨基、甲硫基、甲亚磺酰基、甲磺酰基或苯磺酰基。

另外，烷基、亚烷基、环烷基、亚环烷基、链烷酰基和环烷酰基中的基团 R1、R2 和 R3 中的一个、两个或三个亚甲基各自可以被 N、O 和/或 S 代替。

R1、R2 和 R3 中的烃基因而可以具有 A、Ar 或 AAr 的含义，可以是如上所定义的烷基、烯基、芳基、烷基芳基或炔基，其中一个或多个 H 原子可以被上述官能团 Z 代替。

R4 可以彼此独立地为如上所定义的 A、Ar 或 AAr，特别可以是具有至多 10 个碳原子的烷基、环烷基或芳基。R4 优选地是 C₁-C₆ 烷基、C₅-C₈ 环烷基或 C₆-C₁₀ 芳基，并且可以优选地具有下列含义：甲基，乙基，丙基，异丙基，丁基，异丁基，仲丁基，叔丁基，戊基，1-、2-或 3-甲基丁基(-C₅H₁₀-)，1,1-、1,2-或 2,2-二甲基丙基(-C₅H₁₀-)，1-乙基丙基(-C₅H₁₀-)，己基(-C₆H₁₂-)，1-、2-、3-或 4-甲基戊基(-C₆H₁₂-)，1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-或 3,3-二甲基丁基(-C₆H₁₂-)，1-或 2-乙基丁基(-C₆H₁₂-)，1-乙基-1-甲基丙基(-C₆H₁₂-)，1-乙基-2-甲基丙基(-C₆H₁₂-)，1,1,2-或 1,2,2-三甲基丙基(-C₆H₁₂-)，环戊基，环己基，甲基环戊基，环庚基，甲基环己基，环辛基，苯基，邻-、间-或对-甲苯基，邻-、间-或对-乙基苯基，邻-、间-或对-丙基苯基，邻-、间-或对-异丙基苯基，邻-、间-或对-叔丁基苯基或者萘基。R4 非常优选地是环己基、环戊基、异丙基或苯基。

R5 和 R6 彼此独立地可以是 H、A 或 Ar，其中 A 或 Ar 中的 H 原子可以被具有不超过 30 个碳原子的烯基或炔基取代。R5 和 R6 因此可以彼

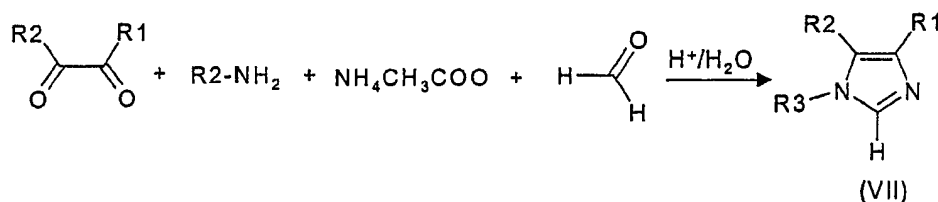
此独立地是 H, 具有至多 30 个碳原子的烷基、环烷基、芳基、烯基或炔基。R5 和 R6 优选地是 H、C₁-C₁₀ 烷基、C₆-C₁₀ 芳基、C₂-C₁₀ 烯基或 C₂-C₈ 炔基。R5 和 R6 因而可以优选地具有下列含义: 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 戊基, 1-、2-或 3-甲基丁基(-C₅H₁₀-), 1,1-、1,2-或 2,2-二甲基丙基(-C₅H₁₀-), 1-乙基丙基(-C₅H₁₀-), 己基(-C₆H₁₂-), 1-、2-、3-或 4-甲基戊基(-C₆H₁₂-), 1,1-、1,2-、1,3-、2,2-、2,3-或 3,3-二甲基丁基(-C₆H₁₂-), 1-或 2-乙基丁基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-1-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1-乙基-2-甲基丙基(-C₆H₁₂-), 1,1,2-或 1,2,2-三甲基丙基(-C₆H₁₂-), 庚基, 辛基, 壬基, 癸基, 环丙烯基, 环丁烯基, 环戊烯基, 环己烯基, 环戊二烯基和甲基环戊二烯基, 苯基, 邻-、间-或对-甲苯基, 邻-、间-或对-乙基苯基, 邻-、间-或对-丙基苯基, 邻-、间-或对-异丙基苯基, 邻-、间-或对-叔丁基苯基, 萘基, 乙烯基, 丙烯基, 丁烯基, 戊烯基或己烯基, 乙炔基, 丙炔基, 丁炔基, 戊炔基或己炔基。R5 和 R6 非常优选地是 H、甲基、苯基或者 C₂-C₈ 烯基, 例如乙烯基、-C=CMe₂ 或 -C=CPh₂。

X 在每种情况下是一价阴离子, 为了平衡电荷, 它作为配体与带两个正电荷的钕中心原子键合。依赖于阴离子 X 的电负性, 该键可以是由阴离子的自由电子形成的配位键, 或者是离子键。

存在于化合物(I)和(II)中的两个阴离子 X 可以彼此独立地是卤离子(Hal), 其选自 Br⁻, Cl⁻, I⁻和 F⁻, 拟卤离子, 例如氰酸根(CN⁻)和硫氰酸根(SCN⁻), 醇盐阴离子, 芳基氧化物, 烷基, 芳基, 羧基等等。X 优选地是卤离子, 非常优选 Cl 或 Br 离子。

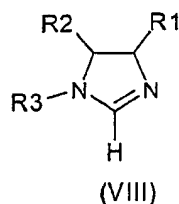
作为制备通式(I)化合物的原料所需的取代咪唑的咪唑母体结构可以以类似于专利说明书 US-A-6,177,575 所述合成方法根据下列通用反应方程式制备:

方程式 5

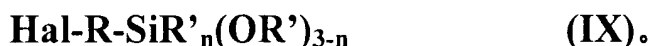


通式(II)化合物的母体结构(VIII)(取代的 4,5-二氢咪唑)可以借助

Tetrahedron Lett.(四面体快报)1980, 21, 885; Chem. Ber.(化学学报)1965, 98, 1342 和 DE-A-11 89 998 所述方法合成。

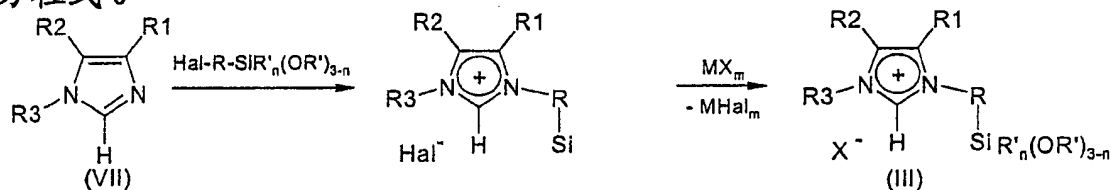


在咪唑环第二氮原子上被甲硅烷基取代的通式(III)与(IV)化合物的制备可以简单的方式通过在保护气氛下使通式(VII)的取代咪唑或通式(VIII)的取代的 4,5-二氢咪唑与通式(IX)的含有氯、溴或碘的烷氧基硅烷反应且无需加入另外的溶剂来进行

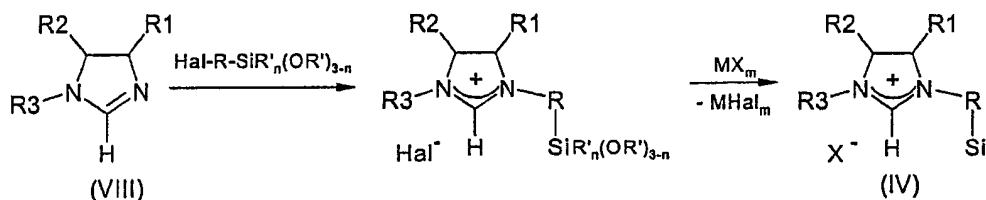


不过, 所述反应也可以在惰性、非质子有机溶剂中进行。

方程式 6



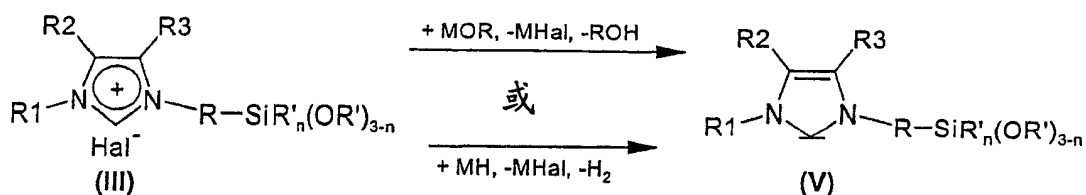
方程式 7



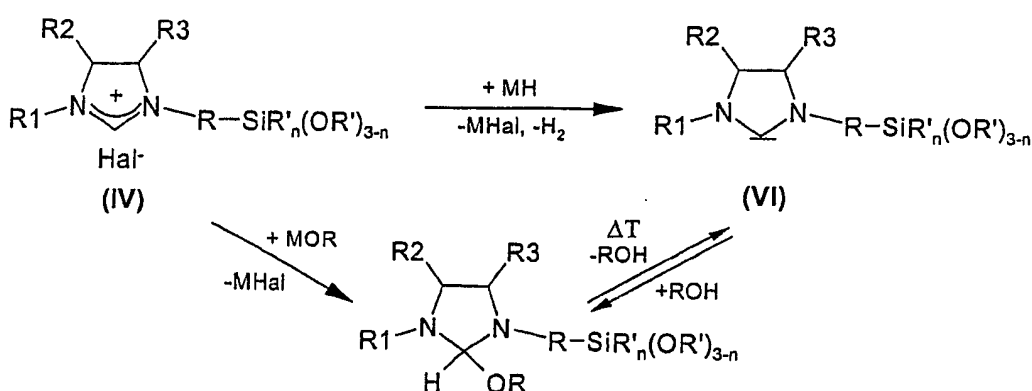
依赖于所用通式(VII)或(VIII)咪唑的反应性, 反应在短时间内发生或者需要数天, 同时维持反应温度。反应温度在 20°C 至 +200°C、优选 20°C 至 100°C、非常优选 60°C 至 100°C 的范围内。在反应完成后, 所生成的产物(III)和(IV)可以借助已知方法分离为稳定的纯物质形式, 并进一步借助方法 A 转化为通式(I)和(II)化合物。

通式(V)和(VI)化合物通过在水、惰性、非质子有机溶剂中在保护气氛下使烷氧基甲硅烷基-官能化的咪唑鎓盐(III)或烷氧基甲硅烷基-官能化的 4,5-二氢咪唑鎓盐(IV)与适合的碱反应来制备(反应方程式 8 和 9)。

方程式 8



方程式 9



需要的话,上述反应可以在制备咪唑鎓盐(III)或4,5-二氢咪唑鎓盐(IV)之后直接进行,无需在先提纯。适合于这种反应的碱是通式MOR的金属醇盐或者选自金属氢化物MH、金属氨基化物MNH₂和氨的碱,其中溶剂是无水、惰性、非质子有机溶剂。优选使用NH₃/NaH或金属氢化物MH或金属醇盐MOR作为碱。叔丁醇钾(KO^tBu)和氢化钾(KH)已经证实非常特别适合于各种反应。

关于反应,可以将所有反应剂一起引入到反应容器中。各组分的加入顺序可以根据需要选择。可以将通式(III)和(IV)起始化合物预先溶解或悬浮在适合的溶剂中,例如醚中。所用保护气氛可以是氮气或氩气。所述反应可以在-78°C至+100°C、优选-40°C至+60°C的温度下进行1分钟至6小时的反应时间。所生成的通式(V)和(VI)产物可以合适的话在除去固体副产物和挥发性成分之后以简单方式借助萃取和结晶分离为纯的形式,或者借助方法B直接转化为通式(I)或(II)化合物。

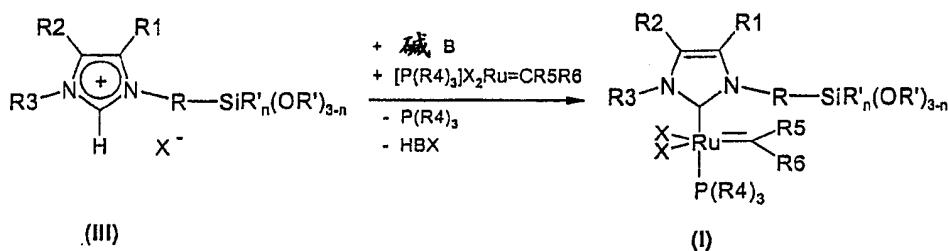
通式(I)和(II)化合物可以首先通过在水、惰性、非质子有机溶剂中在通式(X)钌化合物的存在下



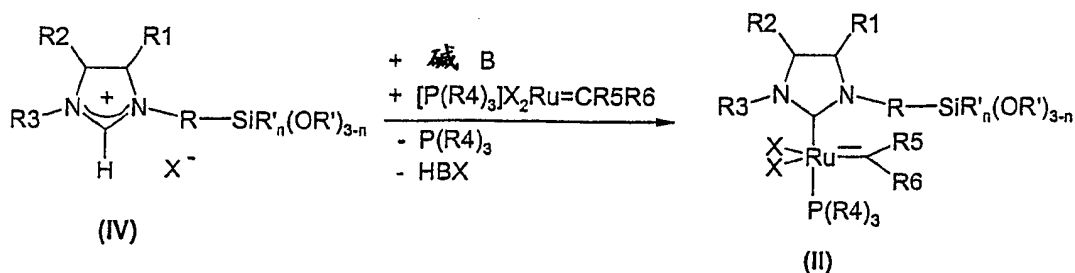
使通式(III)和(IV)化合物分别与能够分别使(III)和(IV)脱质子的碱反应而制备,所述碱例如为金属醇盐 MOR、金属氢化物 MH、金属氨基化物 MNH_2 或氨(方法 A)。

方法 A

方程式 1



方程式 2



所用碱优选地是叔丁醇钾(KO^tBu)或氢化钾(KH)。各组分的加入顺序可以根据需要选择。可以将起始化合物预先溶解或悬浮在适合的惰性溶剂中。所用溶剂优选地是纯的烃和环状醚。在纯的烃中,优选使用戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯或甲苯,非常优选庚烷或甲苯。在环状醚中,优选使用四氢呋喃。

所用保护气氛可以是氮气或氩气。

向反应溶液中加入氯化铜(I)(方程式 1 和 2)作为释放的 $\text{P}(\text{R}4)_3$ 的清除试剂已经证实是有利的,尤其对于增加通式(I)和(II)化合物的收率。

就通式(I)或(II)化合物的制备而言,与通式(III)和(IV)起始化合物相比,所用碱和钌起始化合物一般采用轻微至显著过量。通式(III)和(IV)化合物与所用碱和钌起始化合物的化学计量比因此为 1:1:1 至 1:1.5:1.5,其中所用碱与钌起始化合物彼此的化学计量比是彼此独立的。因此,化合物(III)和(IV)与所用碱的化学计量比可以为 1:1 至 1:1.5,碱与钌起始化合物或者钌

起始化合物与碱之比可以独立地在 1:1.5 之间。所以，通式(III)和(IV)化合物与所用碱和钌起始化合物的化学计量比为 1:1.5:1 或 1:1:1.5 也是适合的原料化学计量比。该化学计量比优选地为 1:1:1 至 1:1.2:1.2。

反应可以在 -78°C 至 $+150^{\circ}\text{C}$ 、优选 -20°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。反应非常优选在 0°C 至 80°C 的温度下进行。

反应持续时间为 30 分钟至 2 天，优选 1 小时至 24 小时，非常优选 1 小时至 12 小时。

当反应完成并且已经在高真空下除去挥发性成分后，用非极性非质子溶剂萃取分离产物，或者也可以通过过滤从产物中分离出副产物。通式(I)和(II)化合物可以被分离为纯的物质形式，或者可以借助结晶或使用 RP 硅胶的色谱法加以提纯。

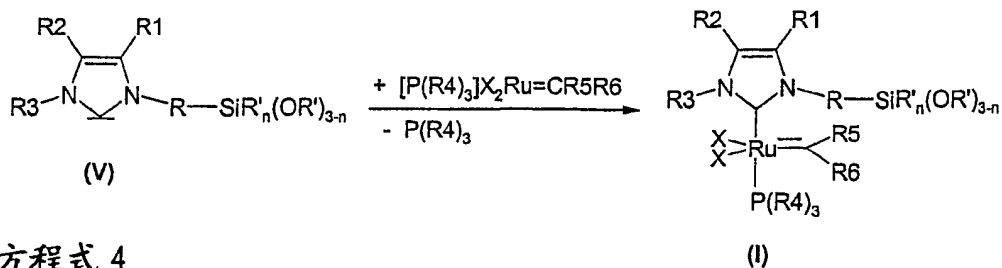
正如上文已经提到的，通式(I)和(II)化合物也可以通过在无水、惰性、非质子有机溶剂中使通式(V)和(VI)化合物分别与通式(X)钌化合物反应而制备



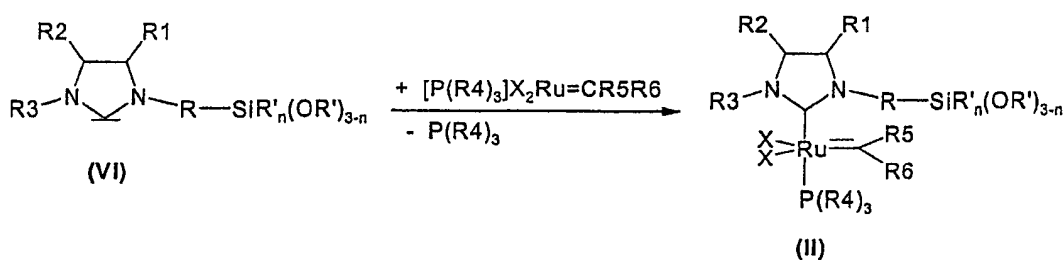
其中 R4、R5、R6 和 X 如上所定义(方法 B)。

方法 B

方程式 3



方程式 4



为了进行方法 B，可以按任意所需顺序加入各组分。可以将起始化合物预先溶解或悬浮在适合的溶剂中。用于该目的的溶剂优选地是纯的烃和

环状醚。在纯的烃中，优选使用戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯或甲苯，非常优选庚烷或甲苯。在环状醚中，优选使用四氢呋喃。

所用保护气氛可以是氮气或氩气。

向反应溶液中加入氯化铜(I)(方程式 1 和 2)作为释放的 $P(R_4)_3$ 的清除试剂已经证实是有利的，尤其对于增加通式(I)和(II)化合物的收率。

就进行反应而言，有利的是关于通式(V)或(VI)化合物采用轻微化学计量过量的钨起始化合物。所用通式(V)或(VI)化合物与钨起始化合物的化学计量比因此可以为 1:1 至 1:1.5，优选 1:1 至 1:1.2。

反应可以在 -78°C 至 $+100^{\circ}\text{C}$ 、优选 -20°C 至 $+80^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。在大多数情况下，在非常优选的 0°C 至 40°C 的温度范围内获得非常好的结果。

一般而言，反应时间为 30 分钟至 2 天，优选 1 小时至 24 小时。反应通常在 1 小时至 12 小时的时间里就已完全。在于高真空下除去挥发性成分后，借助结晶或者使用 RP 硅胶的色谱法处理，得到通式(I)和(II)化合物的纯净形式。

制备方法 A 是优选的，因为这种方法是单釜合成法，它从更稳定的原料开始，并且就地制备对生成(I)和(II)而言所必需的配体(化合物(V)和(VI))。

方法 A 或 B 的反应行为本身并不关键。该反应可以按照简单的方式在这样的设备中进行，在该设备中所有与反应剂接触的部件和装置对所用化学品都是惰性的，并且不表现出腐蚀或沥滤现象。关键的是该设备可以是温控的，提供反应剂与反应产物的安全进料和排料，并且具有使反应溶液充分混合的装置。该设备此外还应当有利于在惰性气氛下工作和安全排出挥发性物质。因此，所述反应也可以在玻璃设备中进行，该设备配有搅拌器、进料器和任选的排料器，如果这种设备还可以提供惰性气体保护气氛，那么它还有回流冷凝器或带有外流器的冷凝冷却器。不过，所述反应也可以在工业设备中进行，该设备适当的话由不锈钢或其它适合的惰性材料制造，并且具有必需的装置供温度控制、原料与产物的进料和排料。所述反应通常以分批方式进行，尤其当反应缓慢发生时。如果需要制备相对大量的所需通式(I)和(II)产物并且如果所要反应的原料是反应性化合物，则可能

合适的是在为连续操作而设计的相应设备中进行反应。

通式(I)和(II)化合物可以用作有机和有机金属合成用催化剂。它们此外充当制备固定的催化剂的原料,后者继而可以用在有机和有机金属合成中。确切而言,它们可以用作 C-C 偶联反应、氢化作用、异构化作用、甲硅烷基化作用和醛化作用用催化剂。本发明化合物特别适合作为 C-C 偶联催化剂如烯烃易位和氢化反应的催化剂。本发明化合物特别有利于烯烃易位反应,例如交叉易位(CM)、闭环易位(RCM)、开环易位聚合(ROMP)、无环二烯易位聚合(ADMET)和烯-炔易位。

4、实施例

为了更好地理解和澄清本发明,下文给出落入本发明保护范围内的实施例。不过,由于所述发明原理的一般有效性,不适合将本申请保护范围仅缩小至这些实施例。

(A)催化剂的制备

{1- 苄基 -3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 的合成

将 104mg (0.24mmol)1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]咪唑鎓氯化物、168mg (0.20mmol)(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh、29mg (0.26mmol)叔丁醇钾和 5ml 甲苯在氩气氛下引入到 Schlenk 管中,并在 25°C 下搅拌过夜。溶液的颜色从粉红变为枣红。在高真空下除去挥发性成分。将枣红色油性残余物溶于庚烷。通过过滤从溶液中分离出所生成的沉淀。在高真空下除去溶剂,得到枣红色物质,收率 63%。³¹P-NMR (甲苯-d₈): δ 34.33; ¹H-NMR (C₆D₆): δ 19.8 (Ru=CH)。

加入基于(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh 而言 1.5 当量的氯化铜(I),能够使得收率增加至 92%。

{1- 苄基 -3-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 的合成

将 104mg (0.24mmol)1-苄基-3-[4-(三甲氧基甲硅烷基)苄基]咪唑鎓氯化物、29mg (0.26mmol)叔丁醇钾和 5ml THF 在氩气氛下引入到 Schlenk 管中,并在 25°C 下搅拌 1 小时。在高真空下除去挥发性成分,将残余物

溶于庚烷。通过过滤从溶液中除去所生成的沉淀，将溶液经由套管转移至在 5ml 甲苯中含有 168mg (0.20mmol)(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh 的第二支 Schlenk 管中。将混合物在 25°C 下搅拌过夜。溶液的颜色从粉红变为橘红。在高真空下除去溶剂，得到橘红色物质，收率 47%。³¹P(甲苯-d₈): δ 36.8; ¹H-NMR (C₆D₆): δ 19.7 (Ru=CH)。

加入基于(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh 而言 1.5 当量的氯化铜(I)，能够使得收率增加至 92%。

(B) 烯烃易位中催化剂的测试

用(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh 的易位

将 58.2mg (0.07mmol)(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh、1.06ml (7.05mmol)1,7-辛二烯和 45ml CH₂Cl₂ 在氩气氛下引入到三颈烧瓶中。将混合物回流，每 30 分钟取样供气相色谱分析。

GC: 1,7-辛二烯:环己烯之比: 1:379 (30min), 1:456 (60min), 1:623 (90min), 1:693 (120min), 1:695 (150min), 1:696 (180min)。

用[1,3-(双苄基)亚咪唑-2-基](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 的易位

将 20mg (0.02mmol)[1,3-(双苄基)亚咪唑-2-基](PCy₃)Cl₂Ru=CHPh、0.35ml (2.35mmol)1,7-辛二烯和 5ml CH₂Cl₂ 在氩气氛下引入到三颈烧瓶中。将混合物回流，每 30 分钟取样供气相色谱分析。

GC: 1,7-辛二烯:环己烯之比: 1:147 (30min), 1:185 (60min), 1:203 (90min), 1:266 (120min), 1:304 (150min), 1:384 (180min)。

用{1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 的易位

在氩气氛下将{1-苄基-3-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]亚咪唑-2-基}(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh 溶于 20ml 庚烷，加入 1.3ml (0.85mmol)1,7-辛二烯和 55ml CH₂Cl₂。将混合物回流，每 30 分钟取样供气相色谱分析。

GC: 1,7-辛二烯:环己烯之比: 1:13 (30min), 1:100 (60min), 1:156 (90min), 1:198 (120min), 1:243 (150min), 1:301 (180min)。