(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5235561号
(P5235561)

(45)発行日　平成25年7月10日(2013.7.10)　(24)登録日　平成25年4月5日(2013.4.5)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 31/24	(2006.01)	B01J	31/24	Z
C08C 19/08	(2006.01)	C08C	19/08	
C08G 61/00	(2006.01)	C08G	61/00	
B01J 31/22	(2006.01)	B01J	31/22	Z

請求項の数 5　外国語出願　(全 55 頁)

(21)出願番号　特願2008-212061 (P2008-212061)
(22)出願日　平成20年8月20日 (2008.8.20)
(65)公開番号　特開2009-106929 (P2009-106929A)
(43)公開日　平成21年5月21日 (2009.5.21)
審査請求日　平成23年6月13日 (2011.6.13)
(31)優先権主張番号　102007039526.6
(32)優先日　平成19年8月21日 (2007.8.21)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　505422707
ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベーハー
ドイツ・５１３６９・レーフェルクーゼン（番地なし）
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100108453
弁理士　村山　靖彦
(74)代理人　100110364
弁理士　実広　信哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒系およびメタセシス反応のためのその使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
周期律表の６または８族遷移金属に基づく錯体触媒であって前記金属にカルベン様の方式で結合された少なくとも１個の配位子を有するメタセシス触媒と、アルカリ土類金属塩化物とを含む触媒系。
【請求項２】
前記アルカリ土類金属塩化物が、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムである、請求項１に記載の触媒系。
【請求項３】
メタセシス反応における、請求項１または２に記載の触媒系の使用。
【請求項４】
前記メタセシス反応が、閉環メタセシス（ＲＣＭ）、交叉メタセシス（ＣＭ）または開環メタセシス（ＲＯＭＰ）からなる群から選択される、請求項３に記載の触媒系の使用。
【請求項５】
ニトリルゴムの分子量を低下させるための方法であって、少なくとも１種の共役ジエン、少なくとも１種のα，β－不飽和ニトリルの繰り返し単位を含むコポリマーまたはターポリマーをニトリルゴムとして使用し、前記ニトリルゴムを共オレフィンの非存在下または存在下に請求項１または２に記載の触媒系と接触させ、
前記コポリマーまたはターポリマーが、１種または複数のさらなる共重性モノマーの繰り返し単位を含むまたは含まない、

方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、メタセシス反応、特にニトリルゴムのメタセシスのための触媒系およびその使用に関する。

【背景技術】

【０００２】

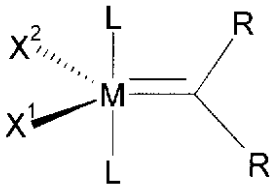
メタセシス反応は広く各種の化学合成、たとえば、閉環メタセシス（ＲＣＭ）、交叉メタセシス（ＣＭ）、開環メタセシス（ＲＯＭ）、開環メタセシス重合（ＲＯＭＰ）、環式ジエンメタセシス重合（ＡＤＭＥＴ）、自己メタセシス、アルケンとアルキンとの反応（エンイン反応）、アルキンの重合、およびカルボニルのオレフィン化などの形態で使用されている（（特許文献１）、および（非特許文献１））。メタセシス反応は、たとえば、オレフィンの合成のため、ノルボルネン誘導体の開環重合のため、不飽和ポリマーの解重合のため、およびテレケリックポリマーの合成のために採用されている。

【０００３】

メタセシス触媒は、特に、（特許文献２）および（特許文献１）からも公知である。それらは基本的には次の構造を有している：

【０００４】

【化１】



［式中、Ｍはオスミウムまたはルテニウムであり、基Ｒは同一であっても異なっていてもよい有機基であって広く各種の構造をとることが可能であり、X^1およびX^2はアニオン性配位子であり、そして配位子Ｌは、電荷を持たない電子供与体である］。

文献において、そのようなメタセシス触媒との関連において「アニオン性配位子」という用語は常に、金属中心から個々に見たときに、閉じた電子殻に対して負の電荷を有している配位子を指している。

【０００５】

近年になって、メタセシス反応は、ニトリルゴムの分解の面での重要性が増してきた。

【０００６】

本発明の目的においては、ニトリルゴム（略して「ＮＢＲ」と呼ぶ）は、少なくとも１種のα，β－不飽和ニトリル、少なくとも１種の共役ジエン、および適切であるならば１種または複数のさらなる共重合性モノマーのコポリマーまたはターポリマーであるニトリルゴムである。

【０００７】

水素化ニトリルゴム（略して「ＨＮＢＲ」と呼ぶ）は、ニトリルゴムを水素化することにより得られる。したがって、ＨＮＢＲ中の共重合ジエン単位のＣ＝Ｃ二重結合が、完全に、または部分的に水素化される。共重合したジエン単位の水素化度は通常５０～１００％の範囲である。

【０００８】

水素化ニトリルゴムは特殊ゴムであって、極めて良好な耐熱性、優れた耐オゾン性および耐薬品性、ならびに優れた耐油性を有する。

【０００９】

上述のＨＮＢＲの物理的および化学的性質が、極めて良好な機械的性質、特に高い耐摩耗性と組み合わさっている。この理由から、ＨＮＢＲは各種広い分野において広汎な用途を有している。ＨＮＢＲは、たとえば、自動車分野におけるシーリング材、ホース、ベルトおよび緩衝要素、さらには原油生産分野における油井シール材およびバルブシール材、ならびに、飛行機産業、電子産業、機械構築および造船における多くの部品に使用されている。

【００１０】

通常市場で商品として入手可能なＨＮＢＲは、５５～１２０の範囲のムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１００℃）を有しているが、これは、約２０００００～７０００００の範囲の数平均分子量M_n（測定方法：ポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ））に相当する。測定される多分散性指数ＰＤＩ（$PDI = M_w / M_n$、ここで、M_wは重量平均分子量、そしてM_nは数平均分子量である）は、分子量分布の幅に関する情報を与えるが、多くの場合３以上である。残存二重結合含量は通常１～１８％の範囲である（ＩＲ分光光度法により測定）。

【００１１】

ＨＮＢＲの加工性は、そのムーニー粘度が比較的に高いために、厳しい限界が存在する。多くの用途において、分子量がより低い、したがってムーニー粘度がより低いＨＮＢＲが望ましいであろう。それによって、加工性が顕著に改良されるであろう。

【００１２】

過去においても、分解によってＨＮＢＲの鎖長を短くするための試みが多数行われてきた。たとえば、熱機械的処理（混練）によって分子量を低下させることができる（（特許文献３））。しかしながら、この熱機械的分解は、部分酸化によって分子の中にヒドロキシル、ケト、カルボン酸およびカルボン酸エステル基などの官能基が導入され、その上、ポリマーの微細構造が実質的に変化してしまうという難点を有している。

【００１３】

長い間、５５未満の範囲のムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１００℃）またはM_n＜約２００００ｇ／モルの数平均分子量に相当する低モル質量を有するＨＮＢＲを、既存の製造方法によって製造することは不可能であったが、その理由は、第一には、ＮＢＲの水素化においてムーニー粘度の段階的上昇が起こり、第二には、水素化に使用されるＮＢＲ供給原料の質量を意のままに低下させることができないからであるが、そうしないと、ゴムの粘着性が強すぎて、使用される工業プラントでの作業がもはや不可能となるためである。既存の工業プラントにおいて、困難なく作業をすることが可能なＮＢＲ供給原料の最低のムーニー粘度は、約３０ムーニー単位（ＭＬ１＋４、１００℃）である。そのようなＮＢＲ供給原料を使用して得られる水素化ニトリルゴムのムーニー粘度は、約５５ムーニー単位（ＭＬ１＋４、１００℃）である。ムーニー粘度は、ＡＳＴＭ規格Ｄ１６４６に準拠して測定する。

【００１４】

より最近の従来技術においては、分解による水素化の前のニトリルゴムの分子量を、３０ムーニー単位未満のムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１００℃）、またはM_n＜７００００ｇ／モルの数平均分子量とすることによって、この問題を解決している。分子量の低下は、メタセシスによって実施されるが、その場合、低分子量１－オレフィンが通常添加される。ニトリルゴムのメタセシスについては、たとえば、（特許文献４）、（特許文献５）、および（特許文献６）に記載がある。メタセシス反応を、水素化反応と同一の溶媒の中で実施するのが好都合であるが、それは、分解反応が完了した後で次の水素化にかける前に、分解されたニトリルゴムを溶媒から単離する必要がないからである。メタセシス分解反応は、極性基、特にニトリル基に耐性があるメタセシス触媒を使用して、触媒反応させる。

【００１５】

（特許文献４）および（特許文献５）には、オレフィンメタセシスにより、ニトリルゴム出発ポリマーを分解し、次いで水素化することによって、低ムーニー粘度を有するＨＮ

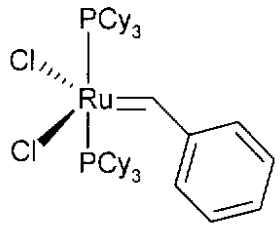
ＢＲを得ることを含む方法が記載されている。この場合、ニトリルゴムを、第一の工程において、共オレフィン、およびオスミウム、ルテニウム、モリブデンまたはタングステンをベースとする特殊な錯体触媒の存在下に反応させ、第二の工程において水素化をしている。この方法においては、３００００～２５００００の範囲の重量平均分子量（M_w）、３～５０の範囲のムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１００℃）、そして２．５未満の多分散性指数ＰＤＩを有する水素化ニトリルゴムを得ることが可能である。

【００１６】

ニトリルゴムのメタセシスは、たとえば、次式の触媒であるビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリドを使用して実施することができる。

【００１７】

【化２】



グラブス（I）触媒

【００１８】

メタセシスおよび水素化の結果として、そのニトリルゴムは、従来技術によってこれまで製造することが可能であった水素化ニトリルゴムよりも、分子量が低く、分子量分布が狭い。

【００１９】

しかしながら、そのメタセシスを実施させるために使用されるグラブス（Ｉ）触媒の量が多い。（特許文献６）における試験では、それらは、使用されるニトリルゴムを基準にして、３０７ｐｐｍおよび６１ｐｐｍのＲｕである。必要とされる反応時間も長く、分解の後の分子量はまだ比較的高い（（特許文献６）の実施例３を参照、M_w＝１８００００ｇ／モル、M_n＝７１０００ｇ／モル）。

【００２０】

（特許文献７）には、二峰性（バイモーダル）または多峰性（マルチモーダル）の分子量分布を有する低分子量ＨＮＢＲゴムをベースとしたブレンド物およびそれらのゴムの加硫物が記載されている。それらの実施例によれば、メタセシスを実施するために０．５ｐｈｒのグラブス（Ｉ）触媒が使用されている。これは、使用したニトリルゴムを基準にして６１４ｐｐｍのルテニウムという多い量に相当する。

【００２１】

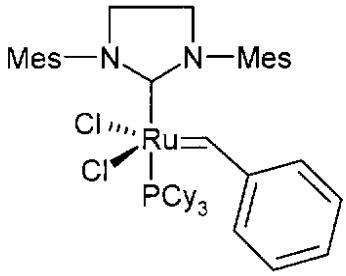
さらに、当業者によって「グラブス（ＩＩ）触媒」と呼ばれている一群の触媒が、（特許文献８）から公知である。

【００２２】

このタイプの「グラブス（ＩＩ）触媒」、たとえば下記の触媒の１，３－ビス（２，４，６－トリメチルフェニル）－２－イミダゾリデニリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）（フェニルメチレン）ルテニウムジクロリドが、ＮＢＲのメタセシスのために使用されているが（（特許文献９））、これは、共オレフィンを使用しなくてもうまくいく。

【００２３】

【化３】



グラブス（II）触媒

【００２４】

それに続けての水素化（これは、同一の溶媒中で実施するのが好ましい）の後では、その水素化ニトリルゴムは、グラブス（Ｉ）タイプの触媒を使用した場合よりも、分子量が低く、分子量分布（ＰＤＩ）が狭い。分子量および分子量分布に関しては、グラブス（ＩＩ）タイプの触媒を使用したメタセシス分解の方が、グラブス（Ｉ）タイプの触媒を使用した場合よりも、効率的に進行する。しかしながら、この高効率のメタセシス分解に必要なルテニウムの量は、依然として、比較的高い。グラブス（ＩＩ）触媒を使用してメタセシスを実施した場合でも、依然として長い反応時間が必要である。

【００２５】

ニトリルゴムをメタセシス分解させるための上述の方法のすべてにおいて、比較的大量の触媒を使用することが必要であり、メタセシスによって所望の低分子量ニトリルゴムを製造しようとすると、長い反応時間が必要である。

【００２６】

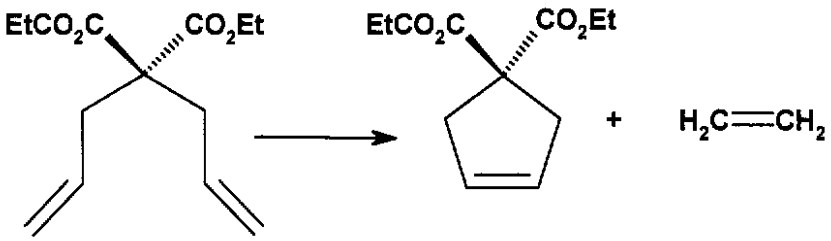
その他のタイプのメタセシス反応においても、使用される触媒の活性は、極めて重要である。

【００２７】

（非特許文献２）には、下記

【００２８】

【化４】



のジアリルマロン酸ジエチルの閉環メタセシスにおいて、グラブス（Ｉ）タイプの触媒の活性を、ＣｕＣｌおよびＣｕＣｌ$_2$を添加することによって向上させることが可能であるとの記載がある。この活性の向上は、ホスファン配位子が銅イオンによって除かれて銅－ホスファン錯体が形成され、その配位座を明け渡すことによる解離平衡のシフトによって説明することができる。

【００２９】

しかしながら、上述の閉環メタセシスにおける銅塩によってもたらされる活性の向上は、他のタイプのメタセシス反応に意のままに利用することはできない。本発明者らによる研究では、意外にも、銅塩を添加すると、ニトリルゴムのメタセシス分解におけるメタセシス反応の初期の加速には効果があるものの、メタセシスの効率が顕著に悪化することが

観察されるということが判った。最終的に得られる分解されたニトリルゴムの分子量は、同一の触媒の存在下に銅塩無しでメタセシス反応を実施した場合よりも実質的に高い。

【００３０】

まだ未公開の独国特許出願においては、実際のメタセシス触媒に加えて１種または複数の塩を使用するメタセシスのための触媒系が記載されている。このようにメタセシス触媒に１種または複数の塩を組み合わせることによって、触媒の活性が向上する。各種のリストから選択することができる多くの意味合いは、いずれの場合においても、それらの塩のアニオンおよびカチオンの場合でもあり得る。この独国特許出願の実施例においては、臭化リチウムを使用すると、ゴムたとえばニトリルゴムのメタセシス分解とジアリルマロン酸ジエチルの閉環メタセシスのいずれに対しても、特に有利であることが見出されている。そこで使用されている触媒は、グラブス（ＩＩ）触媒、ホベイダ触媒、ブッフマイザーヌイケン触媒、およびグレラ触媒である。

【００３１】

臭化物イオンが腐食促進性を有しているために、臭化リチウム、さらには臭化セシウムを使用することは、無条件に、すべてのメタセシス反応において推奨できない。低分子量水素化ニトリルゴムを製造する場合において、たとえば、さらなる安全な態様が役目を果たすが、その理由は、ニトリルゴムのメタセシス分解の後に、鋼製の反応器中、過圧下で水素化を実施するからである。ニトリルゴムの残存水分含量からその反応混合物に水が導入されるために、臭化リチウムの存在下に水素化を実施する場合、さらなる手段を講じて、鋼製オートクレーブの「孔食」が起きないようにする必要がある。この理由から、特に低分子量ニトリルゴムの製造において臭化物の添加を採用することは、経済的にも最善の方法とは言えない。

【００３２】

さらに、上述の独国特許出願の実施例からはさらに、塩化リチウムの活性向上効果は、臭化リチウムのそれよりも弱いことも明らかである。

【００３３】

塩によってメタセシス触媒の活性が向上することは、（非特許文献３）においても同様に確認された。塩化スズ、臭化スズ、ヨウ化スズ、塩化鉄（ＩＩ）、臭化鉄（ＩＩ）、塩化鉄（ＩＩＩ）、塩化セリウム（ＩＩＩ）・７H_2O、塩化イッテルビウム（ＩＩＩ）、三塩化アンチモン、二塩化ガリウムおよび三塩化アルミニウムの、１－オクテンの自己メタセシスによる７－テトラデセンおよびエチレンの生成に対する影響が、検討された。グラブス（Ｉ）触媒を使用した場合には、塩化スズまたは臭化スズの添加によって、７－テトラデセンの転化率が顕著に改良されることが観察された（表１）。塩を添加しないと、２５．８％の転化率が得られるが、$SnCl_2$・$2H_2O$を添加すると転化率が６８．５％にまで上がり、臭化スズを添加するとそれが７１．９％にまで上がった。ヨウ化スズを添加すると、転化率が極端に低下して２５．８％から４．１％になった。しかしながら、グラブス（ＩＩ）触媒と組み合わせると、それら３種のスズ塩すべてにおいて、わずかしか改良されず、７６．３％（添加なしの参照考実験）から７８．１％（$SnCl_2$）、７９．５％（$SnBr_2$）、および７７．６％（SnI_2）となった。「フォブキャッツ（Ｐｈｏｂｃａｔｓ）」すなわち［Ｒｕ（ｐｈｏｂＣｙ）$_2$$Cl_2$（＝ＣｈＰｈ）］を使用した場合には、転化率が８７．９％から、$SnCl_2$の添加によっては８０．８％へ、$SnBr_2$の添加によっては８１．６％へ、SnI_2の添加によっては７３．９％へ、と低下した。鉄（ＩＩ）塩をグラブス（Ｉ）触媒と組み合わせて使用すると、臭化鉄（ＩＩ）を用いた時の転化率の上昇が、塩化鉄（ＩＩ）を使用した場合よりも高い。使用する触媒のタイプとは無関係に、転化率が、臭化物を使用したときの方が対応する塩化物を使用した場合よりも常に高いということは、注目に値する。

【００３４】

しかしながら、（非特許文献３）に記載されているように、臭化スズまたは臭化鉄（ＩＩ）を使用することは、上述したように臭化物の腐食性のために、ニトリルゴムの調製のための最善の解決策ではない。

【００３５】
水素化ニトリルゴムの調製の際には、水素化の後で溶媒を、通常は水蒸気蒸留によって除去する。触媒系の一部としてスズ塩を使用した場合、それらのスズ塩のある程度の量が廃水に入るので、廃水を精製しなければならず、費用がかかる。この理由から、ニトリルゴムの調製において触媒の活性を向上させる目的でスズの塩を使用することは、経済的に推奨できない。
【００３６】
鉄塩を使用することは、鉄塩が、水素化において使用される貴金属化合物を回収するために通常使用されるある種のイオン交換樹脂の容量を低下させるために、制限を受ける。このことはさらに、プロセス全体の経済性を損なうことにもなる。
【００３７】
さらに、（非特許文献４）には、ルテニウム－カルベン錯体$Cl_2(PCy_3)_2Ru$＝ＣＨフェニルの存在下に、ＬｉＣｌを添加して、ノルボルニルオリゴペプチドを開環メタセシス重合（ＲＯＭＰ）させることによって、ポリマーを合成することが記載されている。ＬｉＣｌを添加するのは、凝集を回避し、成長しているポリマー鎖の溶解性を向上させることが目的である旨、明確に記載されている。触媒の塩を添加することによる活性向上効果については、何の記載もない。
【００３８】
（非特許文献５）にも、ＬｉＣｌを添加して、オリゴペプチド－置換ノルボルネンの開環重合を実施することが開示されている。ここでもまた、非極性の有機溶媒中へのペプチドの溶解性向上添加剤としてのＬｉＣｌの影響が強調されている。この理由から、重合度ＤＰの増加が、ＬｉＣｌの添加によって達成可能となる。
【００３９】
（非特許文献２）には、ＮＨＣ配位子を含むメタセシス触媒、たとえばグラブス（ＩＩ）触媒をＬｉＢｒまたはＮａＩで処理して、グラブス（ＩＩ）触媒の塩化物配位子を臭化物またはヨウ化物で置き換えることが記されている。
【特許文献１】国際公開第９７／０６１８５号パンフレット
【特許文献２】国際公開第９６／０４２８９号パンフレット
【特許文献３】ＥＰ－Ａ－０４１９９５２
【特許文献４】国際公開第０２／１００９０５号パンフレット
【特許文献５】国際公開第０２／１００９４１号パンフレット
【特許文献６】国際公開第０３／００２６１３号パンフレット
【特許文献７】米国特許出願公開第２００４／０１２７６４７Ａ１号明細書
【特許文献８】国際公開第００／７１５５４号パンフレット
【特許文献９】米国特許出願公開第２００４／０１３２８９１号明細書
【非特許文献１】Ｐｌａｔｉｎｕｍ Ｍｅｔａｌｓ Ｒｅｖ.、２００５、４９（３）、１２３～１３７
【非特許文献２】Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．、１９９７、１１９、３８８７～３８９７
【非特許文献３】Ｉｎｏｒｇａｎｉｃａ Ｃｈｉｍｉｃａ Ａｃｔａ、３５９（２００６）、２９１０～２９１７
【非特許文献４】ＣｈｅｍＢｉｏＣｈｅｍ、２００３、４、１２２９～１２３１
【非特許文献５】Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．、２００３、６８、２０２～２０２３
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００４０】
この従来技術の観点からすると、プロセス工学的理由および環境保護の理由から、本発明の目的は、普遍的に各種のタイプのメタセシス反応に使用することが可能であり、また、各種のメタセシス触媒に基づいて、活性を向上させて、触媒量の低減、それによって特に、触媒中に存在する貴金属の量の低減を可能とする、特に好適な触媒系を提供すること

である。特にニトリルゴムのメタセシス分解のための、ニトリルゴムをゲル化させることなく、使用される触媒の活性を向上させ得る可能性を見出すことが、１つの目的である。

【課題を解決するための手段】

【００４１】

意外にも、メタセシス触媒をアルカリ土類金属塩化物と組み合わせて使用すると、メタセシス触媒の活性が顕著に向上することが見出された。そのような触媒系は、従来技術でこれまで公知であり、従来技術において記載されている系に比較して、優れていることが見出された。特に、ニトリルゴムを交叉メタセシスさせて分子量を低下させることにおいては、顕著に狭い分子量分布と低い分子量が得られると同時に、ゲル化がまったく起きないことが見出されている。

【００４２】

したがって、本発明は、周期律表の６または８族の遷移金属に基づく錯体触媒であって、その金属にカルベン様の方式で結合された少なくとも１個の配位子を有するメタセシス触媒と、少なくとも１種のアルカリ土類金属塩化物とを含む触媒系を提供する。

【００４３】

本特許出願および発明の目的においては、以上および以下において述べる基、パラメーター、または説明の一般的な定義または好ましいとする定義はすべて、相互に組み合わせることができる、すなわち各種所望の方法で、それぞれの範囲と好ましい範囲の間で組み合わせることができる。

【００４４】

本特許出願の目的において、各種のタイプのメタセシス触媒に関連して使用される「置換（される、された）」という用語は、指示された基または原子の上の水素原子が、それぞれの場合において指示された基の１つで置換されたことを意味しているが、ただし、指示された原子の原子価が過剰であってはならず、またその置換で安定な化合物が得られなければならない。

【００４５】

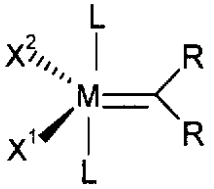
本発明に従って使用されるメタセシス触媒は、周期律表の６または８族の遷移金属に基づく錯体触媒である。それらの錯体触媒は、金属に対してカルベン様の方式で結合された少なくとも１個の配位子を有するという、共通した構造的な特徴を有している。好ましい実施態様においては、錯体触媒が２個のカルベン配位子、すなわちその錯体の中心金属に対して、カルベン様の方式で結合されている２個の配位子を有している。周期律表の６および８族の遷移金属としては、モリブデン、タングステン、オスミウム、およびルテニウムが好ましい。

【００４６】

本発明による好適な触媒系は、たとえば、一般式（Ａ）の触媒を含む系である：

【００４７】

【化５】



(A)

［式中、
Ｍが、オスミウムまたはルテニウムであり、
Ｘ^{1}およびＸ^{2}は同一であっても異なっていてもよいが、２個の配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、
記号Ｌが、同一であっても異なっていてもよい配位子、好ましくは電荷を持たない電子供与体であり、

Ｒ基は同一であっても異なっていてもよいが、それぞれ、水素、アルキル、好ましくはＣ$_{1}$～Ｃ$_{30}$－アルキル、シクロアルキル、好ましくはＣ$_{3}$～Ｃ$_{20}$－シクロアルキル、アルケニル、好ましくはＣ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルケニル、アルキニル、好ましくはＣ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルキニル、アリール、好ましくはＣ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリール、カルボキシレート、好ましくはＣ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－カルボキシレート、アルコキシ、好ましくはＣ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルコキシ、アルケニルオキシ、好ましくはＣ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、好ましくはＣ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルキニルオキシ、アリールオキシ、好ましくはＣ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリールオキシ、アルコキシカルボニル、好ましくはＣ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、好ましくはＣ$_{1}$～Ｃ$_{30}$－アルキルアミノ、アルキルチオ、好ましくはＣ$_{1}$～Ｃ$_{30}$－アルキルチオ、アリールチオ、好ましくはＣ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリールチオ、アルキルスルホニル、好ましくはＣ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル、好ましくはＣ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキルスルフィニルであるが、ここでそれらの基は、それぞれの場合において、場合によっては、１種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールもしくはヘテロアリール基によって置換されているか、あるいはそれに代えて、２個のＲ基が、それらが結合している共通の炭素原子と共に架橋されて、基本的に脂肪族であっても芳香族であってもよく、置換されていてもよく、あるいは１個または複数のヘテロ原子を含んでいてよい環式基を形成していてもよい。

【００４８】

それらの触媒系には、一般式（Ａ）の触媒に加えて、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムが含まれているのが好ましい。

【００４９】

一般式（Ａ）の好適な触媒においては、１つのＲ基が水素であり、もう１つのＲ基が、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキル、Ｃ$_{3}$～Ｃ$_{10}$－シクロアルキル、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルケニル、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルキニル、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリール、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－カルボキシレート、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルコキシ、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルケニルオキシ、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルキニルオキシ、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリールオキシ、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルコキシカルボニル、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$－アルキルアミノ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$－アルキルチオ、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリールチオ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキルスルホニル、またはＣ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキルスルフィニルであるが、ここで、それらの基は、それぞれの場合において、１種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。

【００５０】

一般式（Ａ）の触媒において、Ｘ^{1}およびＸ^{2}は同一であっても異なっていてもよく、２個の配位子がアニオン性配位子であるのが好ましい。

【００５１】

Ｘ^{1}およびＸ^{2}は、たとえば、水素、ハロゲン、擬ハロゲン、直鎖状または分岐状のＣ$_{1}$～Ｃ$_{30}$－アルキル、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリール、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルコキシ、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリールオキシ、Ｃ$_{3}$～Ｃ$_{20}$－アルキルジケトネート、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリールジケトネート、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－カルボキシレート、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキルスルホネート、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリールスルホネート、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキルチオール、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリールチオール、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキルスルホニル、またはＣ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキルスルフィニル基とすることができる。

【００５２】

上述の基Ｘ^{1}およびＸ^{2}は、１種または複数のさらなる基、たとえばハロゲン、好ましくはフッ素、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{10}$－アルキル、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{10}$－アルコキシまたはＣ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリールによって置換されていてもよく、それらの基がさらにもう一度、ハロゲン、好ましくはフッ素、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{5}$－アルキル、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{5}$－アルコキシおよびフェニルからなる群から選択される１種または複数の置換基によって置換されていてもよい。

【００５３】

好ましい実施態様においては、Ｘ^{1}およびＸ^{2}は同一であっても異なっていてもよく、

それぞれが、ハロゲン特に、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素、ベンゾエート、C_1～C_5－カルボキシレート、C_1～C_5－アルキル、フェノキシ、C_1～C_5－アルコキシ、C_1～C_5－アルキルチオール、C_6～C_{24}－アリールチオール、C_6～C_{24}－アリールまたはC_1～C_5－アルキルスルホネートである。特に好ましい実施態様においては、X^1およびX^2が同一であって、それぞれハロゲン特に、塩素、CF_3COO、CH_3COO、CFH_2COO、$(CH_3)_3CO$、$(CF_3)_2(CH_3)CO$、$(CF_3)(CH_3)_2CO$、PhO（フェノキシ）、MeO（メトキシ）、EtO（エトキシ）、トシレート（p－CH_3－C_6H_4－SO_3）、メシレート（２，４，６－トリメチルフェニル）またはCF_3SO_3（トリフルオロメタンスルホネート）である。

【００５４】

一般式（Ａ）において、記号Ｌは、同一であっても異なっていてもよい配位子を表し、好ましくは電荷を持たない電子供与体である。

【００５５】

２個の配位子Ｌは、たとえば、互いに独立して、ホスフィン、スルホネート化ホスフィン、ホスフェート、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ピリジン、チオエーテルまたはイミダゾリジン（「Ｉｍ」）配位子とすることができる。

【００５６】

それら２個の配位子Ｌが、互いに独立して、C_6～C_{24}－アリールホスフィン、C_1～C_{10}－アルキルホスフィンもしくはC_3～C_{20}－シクロアルキルホスフィン配位子、スルホネート化C_6～C_{24}－アリールホスフィンもしくはスルホネート化C_1～C_{10}－アルキルホスフィン配位子、C_6～C_{24}－アリールホスフィナイトもしくはC_1～C_{10}－アルキルホスフィナイト配位子、C_6～C_{24}－アリールホスホナイトもしくはC_1～C_{10}－アルキルホスホナイト配位子、C_6～C_{24}－アリールホスファイトもしくはC_1～C_{10}－アルキルホスファイト配位子、C_6～C_{24}－アリールアルシンもしくはC_1～C_{10}－アルキルアルシン配位子、C_6～C_{24}－アリールアミンもしくはC_1～C_{10}－アルキルアミン配位子、ピリジン配位子、C_6～C_{24}－アリールスルホキシドもしくはC_1～C_{10}－アルキルスルホキシド配位子、C_6～C_{24}－アリールエーテルもしくはC_1～C_{10}－アルキルエーテル配位子、または、C_6～C_{24}－アリールアミドもしくはC_1～C_{10}アルキルアミド配位子であるのが好ましいが、それらのそれぞれが、フェニル基によって置換されていてもよく、そのフェニル基がさらにハロゲン－、C_1～C_5－アルキルまたはC_1～C_5－アルコキシ基によって置換されていてもよい。

【００５７】

「ホスフィン」という用語には、たとえば、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（イソプロピル）$_3$、P（$CHCH_3(CH_2CH_3)$）$_3$、P（シクロペンチル）$_3$、P（シクロヘキシル）$_3$、P（ネオペンチル）$_3$、およびP（ネオフェニル）$_3$が含まれる。

【００５８】

「ホスフィナイト」という用語には、たとえば、フェニルジフェニルホスフィナイト、シクロヘキシルジシクロヘキシルホスフィナイト、イソプロピルジイソプロピルホスフィナイト、およびメチルジフェニルホスフィナイトが含まれる。

【００５９】

「ホスファイト」という用語には、たとえば、トリフェニルホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリ－ｔｅｒｔ－ブチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、およびメチルジフェニルホスファイトが含まれる。

【００６０】

「スチビン(stibine)」という用語には、たとえば、トリフェニルスチビン、トリシク

ロヘキシルスチビン、およびトリメチルスチビンが含まれる。

【００６１】

「スルホネート」という用語には、たとえば、トリフルオロメタンスルホネート、トシレート、およびメシレートが含まれる。

【００６２】

「スルホキシド」という用語には、たとえば、$CH_3S(=O)CH_3$および$(C_6H_5)_2SO$が含まれる。

【００６３】

「チオエーテル」という用語には、たとえば、CH_3SCH_3、$C_6H_5SCH_3$、$CH_3OCH_2CH_2SCH_3$、およびテトラヒドロチオフェンが含まれる。

【００６４】

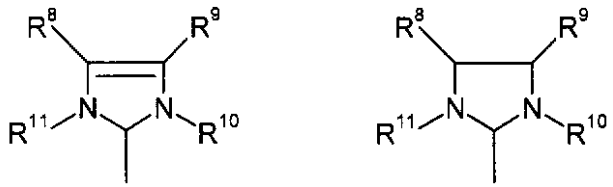
本出願の目的においては、「ピリジン」という用語は、たとえば、グラブスによって国際公開第０３／０１１４５５号パンフレットに記載されているようなすべての窒素含有配位子の総称として使用されている。例としては以下のものが挙げられる：ピリジン、ピコリン（α－、β－、およびγ－ピコリン）、ルチジン（２，３－、２，４－、２，５－、２，６－、３，４－、および３，５－ルチジン）、コリジン（２，４，６－トリメチルピリジン）、トリフルオロメチルピリジン、フェニルピリジン、４－（ジメチルアミノ）ピリジン、クロロピリジン、ブロモピリジン、ニトロピリジン、キノリン、ピリミジン、ピロール、イミダゾール、およびフェニルイミダゾール。

【００６５】

配位子Ｌの一方または両方がイミダゾリジン基（Ｉｍ）である場合、これは通常、下記一般式（ＩＩａ）または（ＩＩｂ）に相当する構造を有している。

【００６６】

【化６】



(IIa)　　(IIb)

［式中、
R^8、R^9、R^{10}、R^{11}は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、水素、直鎖状または分岐状のC_1～C_{30}－アルキル、C_3～C_{20}－シクロアルキル、C_2～C_{20}－アルケニル、C_2～C_{20}－アルキニル、C_6～C_{24}－アリール、C_1～C_{20}－カルボキシレート、C_1～C_{20}－アルコキシ、C_2～C_{20}－アルケニルオキシ、C_2～C_{20}－アルキニルオキシ、C_6～C_{20}－アリールオキシ、C_2～C_{20}－アルコキシカルボニル、C_1～C_{20}－アルキルチオ、C_6～C_{20}－アリールチオ、C_1～C_{20}－アルキルスルホニル、C_1～C_{20}－アルキルスルホネート、C_6～C_{20}－アリールスルホネート、またはC_1～C_{20}－アルキルスルフィニルである］

【００６７】

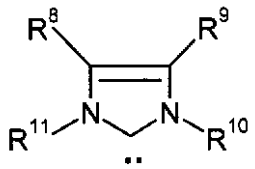
適切であるならば、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}基の１個または複数を、１種または複数の置換基、好ましくは直鎖状または分岐状のC_1～C_{10}－アルキル、C_3～C_8－シクロアルキル、C_1～C_{10}－アルコキシまたはC_6～C_{24}－アリールによって置換することもできるが、ここで上述の置換基がさらに、１種または複数の基、好ましくはハロゲン特に塩素もしくは臭素、C_1～C_5－アルキル、C_1～C_5－アルコキシ、およびフェニルからなる群から選択される基によって、置換されていてもよい。

【００６８】

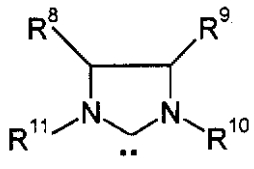
単に簡明にするためだけであるが、本特許出願における一般式（ＩＩａ）および（ＩＩｂ）として表されたイミダゾリジン基の構造は、（ＩＩａ’）および（ＩＩｂ’）の構造とは等価のものであるが、これはこのイミダゾリジン基（Ｉｍ）に関する文献においてしばしば見出されるものであって、イミダゾリジン基のカルベン的な性質を強調しているものである、ということを付け加えておく。これは、以下に示される、関連する好ましい構造（ＩＩＩａ）～（ＩＩＩｆ）にも同様に当てはまる。

【００６９】

【化７】



(IIa′)



(IIb′)

【００７０】

一般式（Ａ）の触媒の好ましい実施態様においては、R^8およびR^9はそれぞれ、互いに独立して、水素、C_6～C_{24}－アリール、特に好ましくはフェニル、直鎖状または分岐状のC_1～C_{10}－アルキル、特に好ましくはプロピルもしくはブチルであるか、それらが結合されている炭素原子と共に、シクロアルキルもしくはアリール基を形成するが、ここで、上述の基はすべて、直鎖状または分岐状のC_1～C_{10}－アルキル、C_1～C_{10}－アルコキシ、C_6～C_{24}－アリール、ならびに、ヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンからなる群から選択される官能基からなる群から選択される１種または複数のさらなる基によってさらに置換されていてもよい。

【００７１】

一般式（Ａ）の触媒の好ましい実施態様においては、R^{10}およびR^{11}基は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、直鎖状または分岐状のC_1～C_{10}－アルキル、特に好ましくはｉ－プロピルもしくはネオペンチル、C_3～C_{10}－シクロアルキル、好ましくはアダマンチル、C_6～C_{24}－アリール、特に好ましくはフェニル、C_1～C_{10}－アルキルスルホネート、特に好ましくはメタンスルホネート、C_6～C_{10}－アリールスルホネート、特に好ましくはｐ－トルエンスルホネートである。

【００７２】

R^{10}およびR^{11}の意味合いとしての上述の基は、直鎖状または分岐状のC_1～C_5－アルキル、特にメチル、C_1～C_5－アルコキシ、アリールからなる群から選択される１種または複数のさらなる基、ならびに、ヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンからなる群から選択される官能基によって置換されていてもよい。

【００７３】

特に、R^{10}およびR^{11}基は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、ｉ－プロピル、ネオペンチル、アダマンチル、メシチルまたは２，６－ジイソプロピルフェニルである。

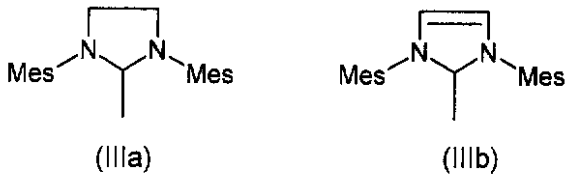
【００７４】

特に好適なイミダゾリジン基（Ｉｍ）は、以下の（ＩＩＩａ）～（ＩＩＩｆ）の構造を有するが、ここでＭｅｓは、それぞれの場合において２，４，６－トリメチルフェニルで

あるか、またはそれに代えて、すべての場合において２，６－ジイソプロピルフェニルである。

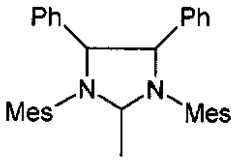
【００７５】

【化８】

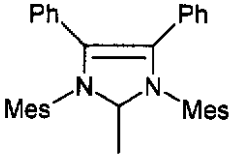


(IIIa)

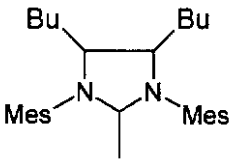
(IIIb)



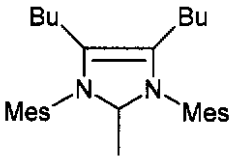
(IIIc)



(IIId)



(IIIe)



(IIIf)

【００７６】

式（Ａ）の触媒の各種代表的なものが、たとえば、国際公開第９６／０４２８９号パンフレットおよび国際公開第９７／０６１８５号パンフレットからも公知である。

【００７７】

それらの好適なＩｍ基に代わるものとして、一般式（Ａ）の中の配位子Ｌの一方または両方が、この場合も好ましくは同一であっても異なっていてもよいが、トリアルキルホスフィン配位子であって、その中のアルキル基の少なくとも１個が、第二級アルキル基またはシクロアルキル基、好ましくはイソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ネオペンチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルである。

【００７８】

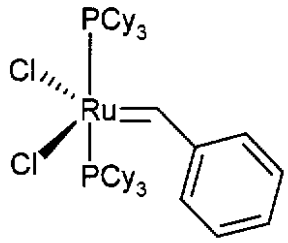
一般式（Ａ）の中の配位子Ｌの一方または両方が、その中のアルキル基の少なくとも１個が、第二級アルキル基またはシクロアルキル基、好ましくはイソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ネオペンチル、シクロペンチルまたはシクロヘキシルであるトリアルキルホスフィン配位子であれば、特に好ましい。

【００７９】

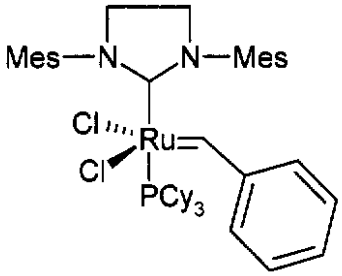
下記の２種の触媒の１つを含む触媒系が特に好ましいが、これらは一般式（Ａ）に分類され、構造（ＩＶ）（グラブス（Ｉ）触媒）および（Ｖ）（グラブス（ＩＩ）触媒）の構造を有するが、ここでＣｙはシクロヘキシルである。

【００８０】

【化９】

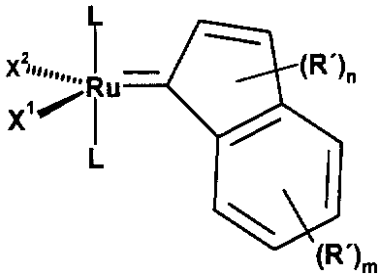


(IV)



(V)

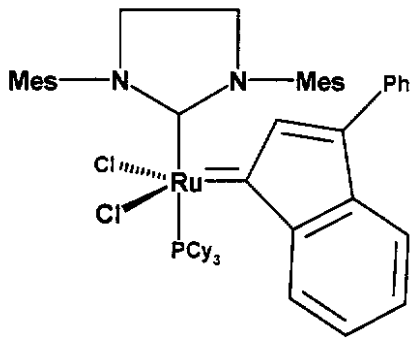
【００８１】
さらなる実施態様においては、一般式（Ａ１）の触媒が使用される。
【００８２】
【化１０】



(A1)

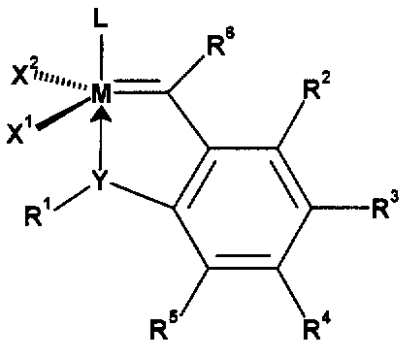
［式中、
X^1、X^2およびＬは、一般式（Ａ）におけるものとして一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いと同じ意味合いを有していてよく、
ｎが、０、１または２であり、
ｍが、０、１、２、３または４であり、そして
基Ｒ’は同一であっても異なっていてもよいが、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニルまたはアルキルスルフィニル基であって、それらは、それぞれの場合において１種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。
【００８３】
一般式（Ａ１）で表される好適な触媒としては、たとえば下記の式（ＶＩ）の触媒を使用することが可能であるが、ここでＭｅｓは、それぞれの場合において、２，４，６－トリメチルフェニルであり、Ｐｈはフェニルである。
【００８４】

【化１１】



(VI)

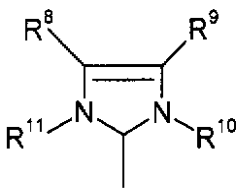
【００８５】
文献においては「ノラン触媒」とも呼ばれている、この触媒は、たとえば国際公開第２００４／１１２９５１号パンフレットからも公知である。
【００８６】
本発明による特に好ましい触媒系には、式（ＩＶ）、（Ｖ）または（ＶＩ）の触媒に加えて、特に、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムが含まれる。
【００８７】
本発明によるさらなる好適な触媒系はまた、一般式（Ｂ）の触媒を含む系である。
【００８８】
【化１２】



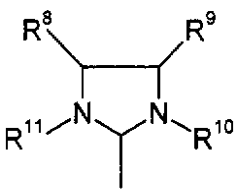
(B)

［式中、
Ｍが、ルテニウムまたはオスミウムであり、
Ｘ^{1}およびＸ^{2}は同一であっても異なっていてもよい配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、
Ｙが、酸素（Ｏ）、硫黄（Ｓ）、Ｎ－Ｒ^{1}基もしくはＰ－Ｒ^{1}基（ここで、Ｒ^{1}は以下に定義されるものである）であり、
Ｒ^{1}が、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル基であるが、それらは、それぞれの場合において、１種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって、場合によっては置換されていてもよく、
Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}およびＲ^{5}は同一であっても異なっていてもよいが、それぞれ水素または有機もしくは無機基であり、
Ｒ^{6}が、水素、またはアルキル、アルケニル、アルキニルもしくはアリール基であり、そして
Ｌが、式（Ａ）におけるのと同じ意味合いを有する配位子である］

【００８９】
それらの触媒系には、一般式（Ｂ）の触媒に加えて、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムが含まれているのが好ましい。
【００９０】
一般式（Ｂ）の触媒は、基本的には公知である。このタイプの化合物の代表的なものは、ホベイダ（Ｈｏｖｅｙｄａ）らによって、米国特許出願公開第２００２／０１０７１３８Ａ１号明細書、およびＡｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．、２００３、４２、４５９２中に記載されている触媒、およびグレラ（Ｇｒｅｌａ）によって、国際公開第２００４／０３５５９６号パンフレット、Ｅｕｒ．Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．、２００３、９６３～９６６、およびＡｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．、２００２、４１、４０３８、さらには、Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．、２００４、６９、６８９４～９６およびＣｈｅｍ．Ｅｕｒ．Ｊ．、２００４、１０、７７７～７８４中に記載されている触媒である。それらの触媒は市販され入手可能であり、または引用した参考文献の記載に従って調製することもできる。
【００９１】
一般式（Ｂ）の触媒においては、Ｌは、電子供与体機能を通常有する配位子であって、一般式（Ａ）におけるＬの場合の一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いと同じ意味合いを有していることができる。
【００９２】
さらに、一般式（Ｂ）におけるＬが、Ｐ（Ｒ^{7}）$_{3}$基であるのが好ましいが、ここで基Ｒ^{7}はそれぞれ、互いに独立して、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{6}$－アルキル、Ｃ$_{3}$～Ｃ$_{8}$－シクロアルキルもしくはアリール、そうでなければ置換または非置換のイミダゾリジン基（「Ｉｍ」）である。
【００９３】
Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{6}$－アルキルは、たとえば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、１－メチルブチル、２－メチルブチル、３－メチルブチル、ネオペンチル、１－エチルプロピル、およびｎ－ヘキシルである。
【００９４】
Ｃ$_{3}$～Ｃ$_{8}$－シクロアルキルには、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、およびシクロオクチルが包含される。
【００９５】
アリールは、６～２４個の骨格炭素原子を有する芳香族基である。６～１０個の骨格炭素原子を有する好適な単環式、２環式または３環式炭素環芳香族基としては、たとえば、フェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントレニル、またはアントラセニルをあげることができる。
【００９６】
イミダゾリジン基（Ｉｍ）は通常、下記一般式（ＩＩａ）または（ＩＩｂ）の構造を有している。
【００９７】
【化１３】



(IIa)



(IIb)

［式中、
R^8、R^9、R^{10}、R^{11}は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、水素、直鎖状または分岐状のC_1～C_{30}－アルキル、C_3～C_{20}－シクロアルキル、C_2～C_{20}－アルケニル、C_2～C_{20}－アルキニル、C_6～C_{24}－アリール、C_1～C_{20}－カルボキシレート、C_1～C_{20}－アルコキシ、C_2～C_{20}－アルケニルオキシ、C_2～C_{20}－アルキニルオキシ、C_6～C_{20}－アリールオキシ、C_2～C_{20}－アルコキシカルボニル、C_1～C_{20}－アルキルチオ、C_6～C_{20}－アリールチオ、C_1～C_{20}－アルキルスルホニル、C_1～C_{20}－アルキルスルホネート、C_6～C_{20}－アリールスルホネート、またはC_1～C_{20}－アルキルスルフィニルである］

【００９８】

適切であるならば、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}基の１個または複数を、１種または複数の置換基、好ましくは直鎖状または分岐状のC_1～C_{10}－アルキル、C_3～C_8－シクロアルキル、C_1～C_{10}－アルコキシまたはC_6～C_{24}－アリールによって置換することもできるが、ここで上述の置換基がさらに、１種または複数の基、好ましくはハロゲン特に塩素もしくは臭素、C_1～C_5－アルキル、C_1～C_5－アルコキシ、およびフェニルからなる群から選択される基によって、置換されていてもよい。

【００９９】

本発明による触媒系の好ましい実施態様においては、R^8およびR^9がそれぞれ、互いに独立して、水素、C_6～C_{24}－アリール、特に好ましくはフェニル、直鎖状または分岐状のC_1～C_{10}－アルキル、特に好ましくはプロピルもしくはブチルであるか、それらが結合している炭素原子と共に、シクロアルキルまたはアリール基を形成している一般式（Ｂ）の触媒を使用するが、ここで、上述の基はすべて、直鎖状または分岐状のC_1～C_{10}－アルキル、C_1～C_{10}－アルコキシ、C_6～C_{24}－アリール、ならびに、ヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンからなる群から選択される官能基からなる群から選択される１種または複数のさらなる基によってさらに置換されていてもよい。

【０１００】

本発明による触媒系のさらなる好ましい実施態様においては、R^{10}およびR^{11}基が同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、直鎖状または分岐状のC_1～C_{10}－アルキル、特に好ましくはｉ－プロピルもしくはネオペンチル、C_3～C_{10}－シクロアルキル、好ましくはアダマンチル、C_6～C_{24}－アリール、特に好ましくはフェニル、C_1～C_{10}－アルキルスルホネート、特に好ましくはメタンスルホネート、またはC_6～C_{10}－アリールスルホネート、特に好ましくはｐ－トルエンスルホネートである、一般式（Ｂ）の触媒を使用する。

【０１０１】

R^{10}およびR^{11}の意味合いとしての上述の基は、直鎖状または分岐状のC_1～C_5－アルキル、特にメチル、C_1～C_5－アルコキシ、アリールからなる群から選択される１種または複数のさらなる基、ならびに、ヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンからなる群から選択される官能基によって置換されていてもよい。

【０１０２】

特に、R^{10}およびR^{11}基は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、ｉ－プロピル、ネオペンチル、アダマンチル、またはメシチルである。

【０１０３】

特に好適なイミダゾリジン基（Ｉｍ）は、先に述べた構造（ＩＩＩａ～ＩＩＩｆ）を有するが、ここでＭｅｓは、それぞれの場合において、２，４，６－トリメチルフェニルで

ある。

【０１０４】

一般式（Ｂ）の触媒においては、X^1およびX^2は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、たとえば、水素、ハロゲン、擬ハロゲン、直鎖状または分岐状のC_1～C_{30}－アルキル、C_6～C_{24}－アリール、C_1～C_{20}－アルコキシ、C_6～C_{24}－アリールオキシ、C_3～C_{20}－アルキルジケトネート、C_6～C_{24}－アリールジケトネート、C_1～C_{20}－カルボキシレート、C_1～C_{20}－アルキルスルホネート、C_6～C_{24}－アリールスルホネート、C_1～C_{20}－アルキルチオール、C_6～C_{24}－アリールチオール、C_1～C_{20}－アルキルスルホニル、またはC_1～C_{20}－アルキルスルフィニルであってよい。

【０１０５】

上述の基X^1およびX^2は、１種または複数のさらなる基、たとえばハロゲン、好ましくはフッ素、C_1～C_{10}－アルキル、C_1～C_{10}－アルコキシまたはC_6～C_{24}－アリールによって置換されていてもよく、これらの基がさらに、ハロゲン、好ましくはフッ素、C_1～C_5－アルキル、C_1～C_5－アルコキシおよびフェニルからなる群から選択される１種または複数の置換基によって置換されていてもよい。

【０１０６】

好ましい実施態様においては、X^1およびX^2は同一であっても異なっていてもよく、それぞれが、ハロゲン特に、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素、ベンゾエート、C_1～C_5－カルボキシレート、C_1～C_5－アルキル、フェノキシ、C_1～C_5－アルコキシ、C_1～C_5－アルキルチオール、C_6～C_{24}－アリールチオール、C_6～C_{24}－アリールまたはC_1～C_5－アルキルスルホネートである。

【０１０７】

特に好ましい実施態様においては、X^1およびX^2が同一であって、それぞれハロゲン特に、塩素、CF_3COO、CH_3COO、CFH_2COO、$(CH_3)_3CO$、$(CF_3)_2(CH_3)CO$、$(CF_3)(CH_3)_2CO$、PhO（フェノキシ）、MeO（メトキシ）、EtO（エトキシ）、トシレート（p－CH_3－C_6H_4－SO_3）、メシレート（２，４，６－トリメチルフェニル）またはCF_3SO_3（トリフルオロメタンスルホネート）である。

【０１０８】

一般式（Ｂ）においては、R^1基が、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル基であるが、それらは、それぞれの場合において、１種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって、場合によっては置換されていてもよい。

【０１０９】

R^1基は通常、C_1～C_{30}－アルキル、C_3～C_{20}－シクロアルキル、C_2～C_{20}－アルケニル、C_2～C_{20}－アルキニル、C_6～C_{24}－アリール、C_1～C_{20}－アルコキシ、C_2～C_{20}－アルケニルオキシ、C_2～C_{20}－アルキニルオキシ、C_6～C_{24}－アリールオキシ、C_2～C_{20}－アルコキシカルボニル、C_1～C_{20}－アルキルアミノ、C_1～C_{20}－アルキルチオ、C_6～C_{24}－アリールチオ、C_1～C_{20}－アルキルスルホニルまたはC_1～C_{20}－アルキルスルフィニル基であるが、それらは、それぞれの場合において、場合によっては１種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。

【０１１０】

R^1は、C_3～C_{20}－シクロアルキル基、C_6～C_{24}－アリール基、または直鎖状または分岐状のC_1～C_{30}－アルキル基であるのが好ましいが、これは、適切であるならば、１個もしくは複数の二重結合もしくは三重結合、または１個もしくは複数のヘテロ原子、好ましくは酸素もしくは窒素によって中断されていてもよい。R^1が、直鎖状また

は分岐状のＣ１～Ｃ１２－アルキル基であれば特に好ましい。

【０１１１】

Ｃ３～Ｃ２０－シクロアルキル基には、たとえば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、およびシクロオクチルが包含される。

【０１１２】

Ｃ１～Ｃ１２－アルキル基は、たとえば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、１－メチルブチル、２－メチルブチル、３－メチルブチル、ネオペンチル、１－エチルプロピル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－デシル、またはｎ－ドデシルであってよい。特には、Ｒ[1]がメチルまたはイソプロピルである。

【０１１３】

Ｃ６～Ｃ２４－アリール基は、６～２４個の骨格炭素原子を有する芳香族基である。６～１０個の骨格炭素原子を有する好適な単環式、２環式または３環式炭素環芳香族基としては、たとえば、フェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントレニル、またはアントラセニルをあげることができる。

【０１１４】

一般式（Ｂ）において、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]およびＲ[5]基は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ水素または有機もしくは無機基とすることができる。

【０１１５】

適切な実施態様においては、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]が同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、水素、ハロゲン、ニトロ、ＣＦ３、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニルまたはアルキルスルフィニルであるが、それらはそれぞれの場合において、場合によっては、１種または複数のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリールまたはヘテロアリール基により置換されていてもよい。

【０１１６】

Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]は通常同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、水素、ハロゲン、好ましくは塩素もしくは臭素、ニトロ、ＣＦ３、Ｃ１～Ｃ３０－アルキル、Ｃ３～Ｃ２０－シクロアルキル、Ｃ２～Ｃ２０－アルケニル、Ｃ２～Ｃ２０－アルキニル、Ｃ６～Ｃ２４－アリール、Ｃ１～Ｃ２０－アルコキシ、Ｃ２～Ｃ２０－アルケニルオキシ、Ｃ２～Ｃ２０－アルキニルオキシ、Ｃ６～Ｃ２４－アリールオキシ、Ｃ２～Ｃ２０－アルコキシカルボニル、Ｃ１～Ｃ２０－アルキルアミノ、Ｃ１～Ｃ２０－アルキルチオ、Ｃ６～Ｃ２４－アリールチオ、Ｃ１～Ｃ２０－アルキルスルホニルまたはＣ１～Ｃ２０－アルキルスルフィニルであるが、それらは、それぞれの場合において、場合によっては、１種または複数のＣ１～Ｃ３０－アルキル、Ｃ１～Ｃ２０－アルコキシ、ハロゲン、Ｃ６～Ｃ２４－アリール、またはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。

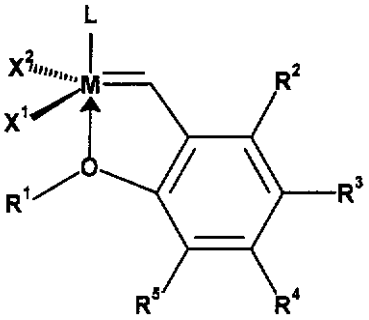
【０１１７】

特に有用な実施態様においては、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]が同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、ニトロ、直鎖状または分岐状のＣ１～Ｃ３０－アルキル、Ｃ５－Ｃ２０－シクロアルキル、直鎖状または分岐状のＣ１～Ｃ２０－アルコキシまたはＣ６～Ｃ２４－アリール基、好ましくはフェニルもしくはナフチルである。それらのＣ１～Ｃ３０－アルキル基およびＣ１～Ｃ２０－アルコキシ基は、場合によっては、１個もしくは複数の二重結合もしくは三重結合、または１個もしくは複数のヘテロ原子、好ましくは酸素もしくは窒素によって中断されていてもよい。

【０１１８】

さらに、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]またはＲ[5]基の２種以上が、脂肪族または芳香族を介して架橋されていてもよい。たとえば、Ｒ[3]とＲ[4]とが、式（Ｂ）のフェニル環の中でそれらが結合されている炭素原子と共に縮合フェニル環を形成すると、全体としてナフチル構造が生じる。

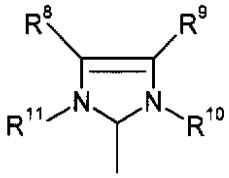
【０１１９】
一般式（Ｂ）においては、Ｒ^{6}基は、水素または、アルキル、アルケニル、アルキニルもしくはアリール基である。Ｒ^{6}が、水素、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$－アルキル基、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルケニル基、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルキニル基、またはＣ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリール基であるのが好ましい。Ｒ^{6}が水素であれば特に好ましい。
【０１２０】
さらなる好適な触媒系は、下記一般式（Ｂ１）の触媒を含むものである。
【０１２１】
【化１４】



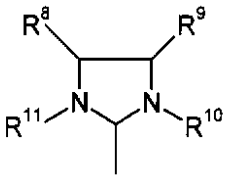
(B 1)

［式中、
Ｍ、Ｌ、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、およびＲ^{5}は、一般式（Ｂ）において述べた一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いと同じ意味合いを有することができる］
【０１２２】
それらの触媒系には、一般式（Ｂ１）の触媒に加えて、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムが含まれているのが好ましい。
【０１２３】
一般式（Ｂ１）の触媒は基本的には、たとえば米国特許出願公開第２００２／０１０７１３８Ａ１号明細書（ホベイダ（Ｈｏｖｅｙｄａ）ら）からも公知であり、そこに記載された調製法により得ることができる。
【０１２４】
以下のような一般式（Ｂ１）の触媒を含む触媒系が特に好ましい：
Ｍが、ルテニウムであり、
Ｘ^{1}およびＸ^{2}が、共にハロゲン、特に共に塩素であり、
Ｒ^{1}が、直鎖状または分岐状のＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$－アルキル基であり、
Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}が、一般式（Ｂ）において述べた一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有しており、そして
Ｌが、一般式（Ｂ）において述べた一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有している。
【０１２５】
以下のような一般式（Ｂ１）の触媒を含む触媒系が特に好ましい：
Ｍが、ルテニウムであり、
Ｘ^{1}およびＸ^{2}が、共に塩素であり、
Ｒ^{1}が、イソプロピル基であり、
Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}が、すべて水素であり、そして
Ｌが、式（ＩＩａ）または（ＩＩｂ）の置換または非置換イミダゾリジン基である。
【０１２６】

【化１５】



(IIa)



(IIb)

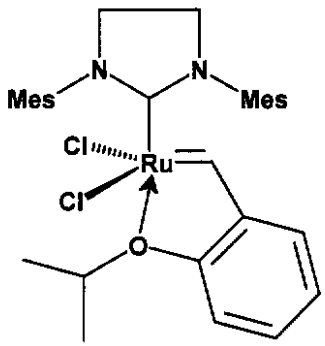
［式中、
R^8、R^9、R^{10}、R^{11}は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、水素、直鎖状または分岐状のC_1～C_{30}－アルキル、C_3～C_{20}－シクロアルキル、C_2～C_{20}－アルケニル、C_2～C_{20}－アルキニル、C_6～C_{24}－アリール、C_1～C_{20}－カルボキシレート、C_1～C_{20}－アルコキシ、C_2～C_{20}－アルケニルオキシ、C_2～C_{20}－アルキニルオキシ、C_6～C_{24}－アリールオキシ、C_2～C_{20}－アルコキシカルボニル、C_1～C_{20}－アルキルチオ、C_6～C_{24}－アリールチオ、C_1～C_{20}－アルキルスルホニル、C_1～C_{20}－アルキルスルホネート、C_6～C_{24}－アリールスルホネート、またはC_1～C_{20}－アルキルスルフィニルであるが、ここで、上述の基は、それぞれの場合において、１種または複数の置換基、好ましくは直鎖状または分岐状のC_1～C_{10}－アルキル、C_3～C_8シクロアルキル、C_1～C_{10}－アルコキシまたはC_6～C_{24}－アリールによって置換されていてもよく、それら上述の置換基がさらに、１種または複数の基、好ましくはハロゲン、特に塩素もしくは臭素、C_1～C_5－アルキル、C_1～C_5－アルコキシ、およびフェニルからなる群から選択される基によって置換されていてもよい］

【０１２７】

塩化カルシウムまたは塩化マグネシウム、および一般構造式（Ｂ１）に属し、式（ＶＩＩ）を有する触媒を含む触媒系が極めて特に好ましく、ここでＭｅｓは、それぞれの場合において、２，４，６－トリメチルフェニルである。

【０１２８】

【化１６】



(VII)

【０１２９】

この触媒（ＶＩＩ）は、文献においては「ホベイダ触媒」とも呼ばれている。

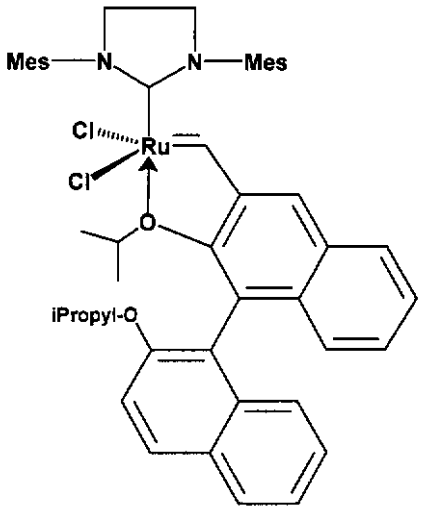
【０１３０】

さらに好適な触媒系は、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウム、および一般構造式（Ｂ１）に属し、式（ＶＩＩＩ）、（ＩＸ）、（Ｘ）、（ＸＩ）、（ＸＩＩ）、（ＸＩＩＩ）、（ＸＩＶ）および（ＸＶ）の１つを有する触媒を含むものであり、ここでＭｅｓは、

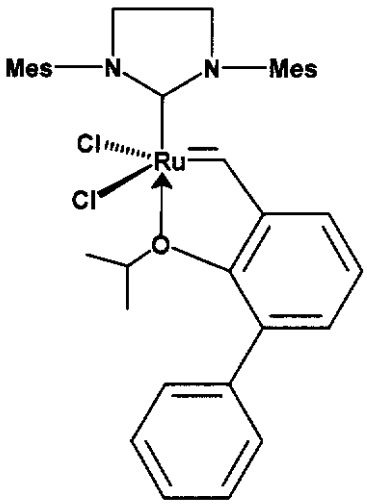
それぞれの場合において、２，４，６－トリメチルフェニルである。

【０１３１】

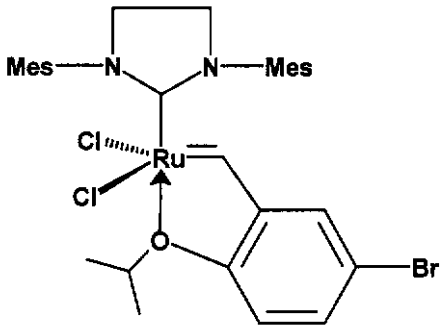
【化１７Ａ】



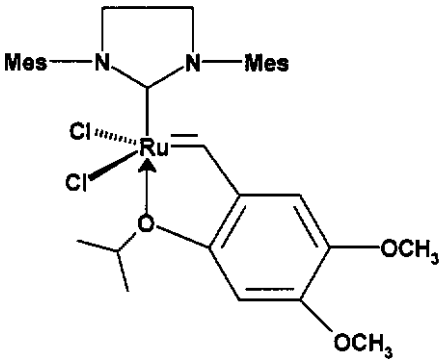
(VIII)



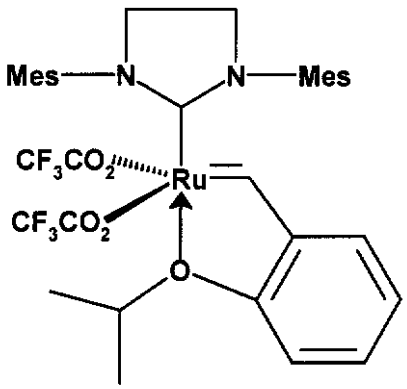
(IX)



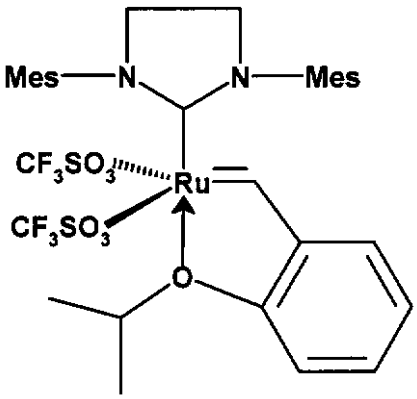
(X)



(XI)

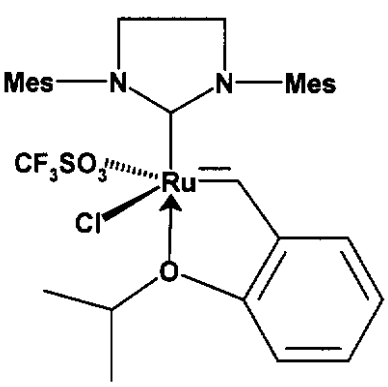


(XII)

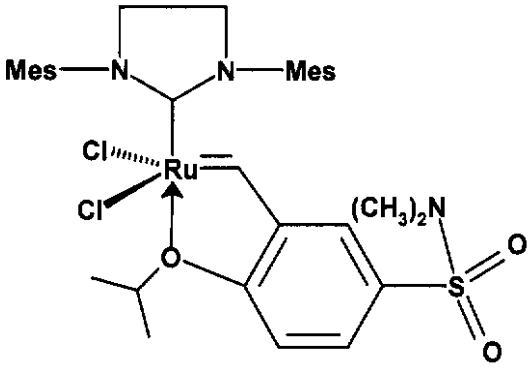


(XIII)

【化１７Ｂ】



(XIV)



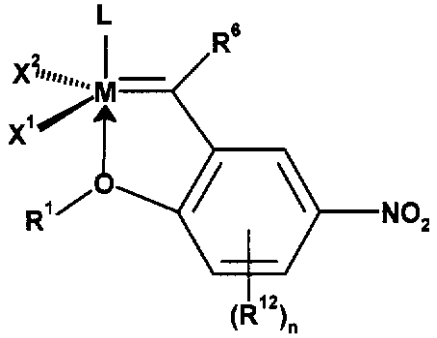
(XV)

【０１３２】

本発明によるさらなる触媒系は、下記一般式（Ｂ２）の触媒を含む。

【０１３３】

【化１８】



(B2)

［式中、
Ｍ、Ｌ、Ｘ^{1}、Ｘ^{2}、Ｒ^{1}、およびＲ^{6}が、式（Ｂ）において述べた一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有し、
Ｒ^{12}基は同一であっても異なっていてもよいが、式（Ｂ）の基Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、およびＲ^{5}において述べた一般的な意味合いおよび好ましい意味合い（水素を除く）を有し、そして
ｎが、０、１、２または３である］

【０１３４】

それらの触媒系には、一般式（Ｂ２）の触媒に加えて、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムが含まれているのが好ましい。

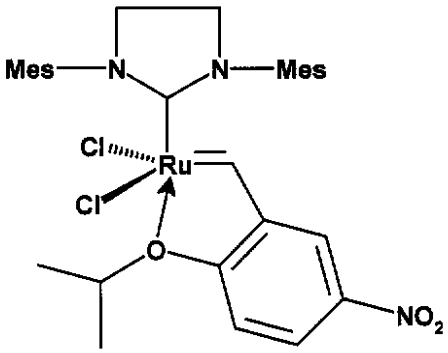
【０１３５】

一般式（Ｂ２）の触媒は基本的には、たとえば、国際公開第２００４／０３５５９６号パンフレット（グレラ（Ｇｒｅｌａ））からも公知であり、そこに記載された調製法により得ることができる。

【０１３６】

以下のような一般式（Ｂ２）の触媒を含む触媒系が特に好ましい：
Ｍが、ルテニウムであり、
Ｘ^{1}およびＸ^{2}が、共にハロゲン、特に共に塩素であり、
Ｒ^{1}が、直鎖状または分岐状のＣ$_{1}$～Ｃ$_{12}$－アルキル基であり、

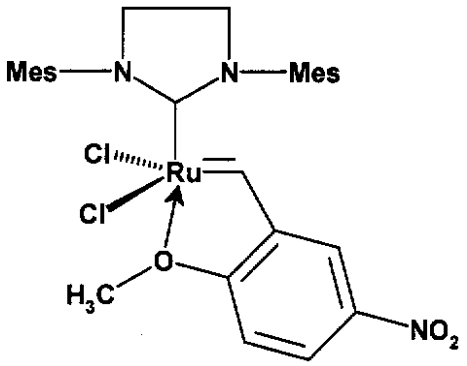
R^{12}が、一般式（Ｂ２）において述べた一般的な意味合いを有し、
ｎが、０、１、２または３であり、
R^{6}が、水素であり、そして
Ｌが、一般式（Ｂ）において述べた一般的な意味合いを有している。
【０１３７】
以下のような一般式（Ｂ２）の触媒を含む触媒系が極めて特に好ましい：
Ｍが、ルテニウムであり、
X^{1}およびX^{2}が、共に塩素であり、
R^{1}が、イソプロピル基であり、
ｎが、０であり、そして
Ｌが、式（ＩＩａ）または（ＩＩｂ）の置換または非置換イミダゾリジン基であり、ここで、R^{8}、R^{9}、R^{10}、R^{11}は同一であっても異なっていてもよく、一般式（Ｂ１）の触媒におけるＬの一般的意味合いおよび好ましい意味合いを有していてよい。
【０１３８】
特に有用な触媒系は、塩化カルシウムおよび塩化マグネシウム、ならびに一般式（Ｂ２）に属し、構造（ＸＶＩ）を有する触媒も含む。
【０１３９】
【化１９】



(XVI)

【０１４０】
触媒（ＸＶＩ）は、文献においては「グレラ触媒」とも呼ばれている。
【０１４１】
さらなる好適な触媒系は、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウム、および一般式（Ｂ２）に属し、構造（ＸＶＩＩ）を有する触媒を含むが、ここでＭｅｓは、それぞれの場合において、２，４，６－トリメチルフェニルである。
【０１４２】

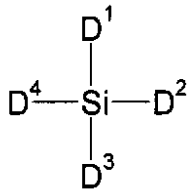
【化２０】



(XVII)

【０１４３】
別な実施態様は、樹枝状の構造を有する一般式（Ｂ３）の触媒を含む触媒系を提供する。

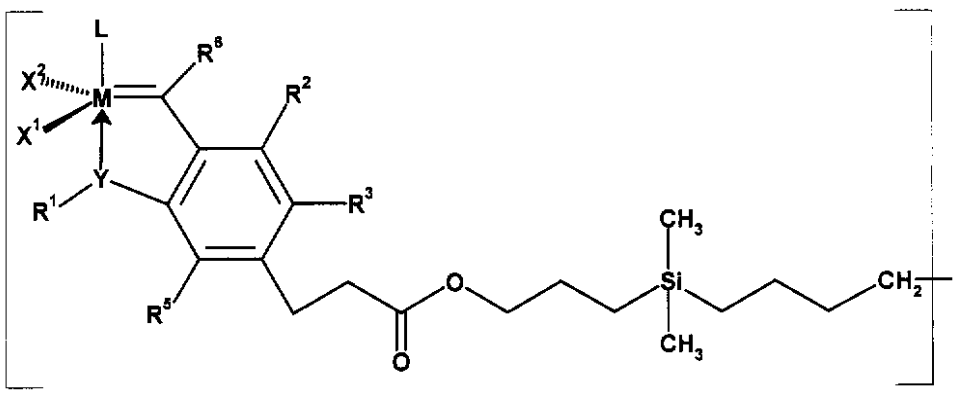
【０１４４】
【化２１】



(B3)

［式中、D^1、D^2、D^3、およびD^4はそれぞれ、下記の一般式（ＸＶＩＩＩ）の構造を有しており、これが、メチレン基を介して式（Ｂ３）のケイ素に対して直角に結合されている。

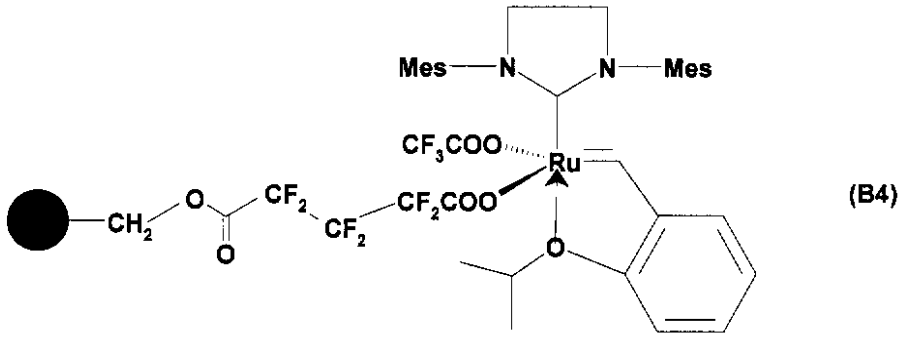
【０１４５】
【化２２】



(XVIII)

（式中、
Ｍ、Ｌ、X^1、X^2、R^1、R^2、R^3、R^5、およびR^6は、一般式（Ｂ）において述べた一般的意味合いおよび好ましい意味合いと同じ意味合いを有することができる）］

【０１４６】
それらの触媒系には、一般式（Ｂ３）の触媒に加えて、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムが含まれているのが好ましい。
【０１４７】
一般式（Ｂ３）の触媒は米国特許出願公開第２００２／０１０７１３８Ａ１号明細書からも公知であり、それの記載に従って調製することができる。
【０１４８】
さらに別な実施態様は、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウム、および下記式（Ｂ４）の触媒を含む触媒系を提供する。
【０１４９】
【化２３】



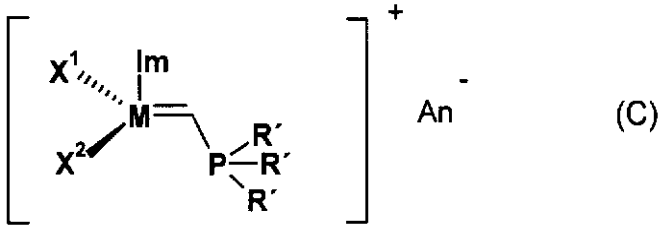
(B4)

［式中、記号：
【化２４】



は担体を表している］
【０１５０】
担体は、好ましくはポリ（スチレン－ジビニルベンゼン）コポリマー（ＰＳ－ＤＶＢ）である。
【０１５１】
式（Ｂ４）の触媒は基本的には、Ｃｈｅｍ．Ｅｕｒ．Ｊ．，２００４，１０，７７７～７８４から公知であり、そこに記載されている調製法により得ることができる。
【０１５２】
上述のタイプ（Ｂ）の触媒はすべて、ＮＢＲメタセシスの反応混合物中でそのまま使用することもでき、あるいは固体担体の上に適用して固定させることもできる。適切な固体相または担体は、第一にはメタセシスの反応混合物に対して不活性であり、第二には触媒の活性に悪影響を及ぼすことがない物質である。触媒を固定するためには、たとえば、金属、ガラス、ポリマー、セラミック、有機ポリマー球状体または無機ゾルーゲル、カーボンブラック、ケイ酸塩、炭酸カルシウム、および硫酸バリウムを使用することができる。
【０１５３】
さらなる実施態様は、一般式（Ｃ）の触媒を含む触媒系を提供する。
【０１５４】

【化２５】



(C)

［式中、
Ｍが、ルテニウムまたはオスミウムであり、
Ｘ^{1}およびＸ^{2}は同一であっても異なっていてもよいが、アニオン性配位子であり、
Ｒ’基は同一であっても異なっていてもよいが、有機基であり、
Ｉｍが、置換または非置換のイミダゾリジン基であり、そして
Ａｎが、アニオンである。］

【０１５５】

それらの触媒系には、一般式（Ｃ）の触媒に加えて、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムが含まれているのが好ましい。

【０１５６】

一般式（Ｃ）の触媒は基本的には公知である（たとえば、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，２００４，４３，６１６１～６１６５参照）。

【０１５７】

一般式（Ｃ）におけるＸ^{1}およびＸ^{2}は、式（Ａ）および（Ｂ）の場合と同じ一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いと同じ意味合いを有していてよい。

【０１５８】

イミダゾリジン基（Ｉｍ）は通常、式（Ａ）および（Ｂ）の触媒について上述した、一般式（ＩＩａ）または（ＩＩｂ）の構造を有していて、そこで記載されたすべての構造が好ましいが、特に式（ＩＩＩａ）～（ＩＩＩｆ）のものが好ましい。

【０１５９】

一般式（Ｃ）におけるＲ’基は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、直鎖状または分岐状のＣ$_{1}$～Ｃ$_{30}$－アルキル、Ｃ$_{5}$－Ｃ$_{30}$－シクロアルキル、またはアリール基であるが、ここで、そのＣ$_{1}$～Ｃ$_{30}$－アルキル基は、１個もしくは複数の二重結合もしくは三重結合または１個または複数のヘテロ原子、好ましくは酸素もしくは窒素によって中断されていてもよい。

【０１６０】

アリールは、６～２４個の骨格炭素原子を有する芳香族基である。６～１０個の骨格炭素原子を有する好適な単環式、２環式または３環式炭素環芳香族基としては、たとえば、フェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントレニル、またはアントラセニルをあげることができる。

【０１６１】

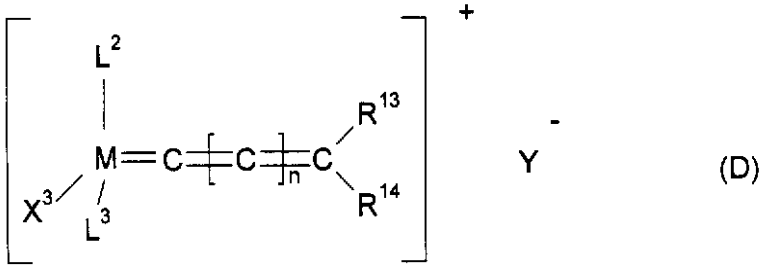
一般式（Ｃ）におけるＲ’基が同一であって、それぞれフェニル、シクロヘキシル、シクロペンチル、イソプロピル、ｏ－トリル、ｏ－キシリル、またはメシチルであるのが好ましい。

【０１６２】

さらなる別な実施態様は、下記一般式（Ｄ）の触媒を含む触媒系を提供する。

【０１６３】

【化２６】



(D)

［式中、
Ｍが、ルテニウムまたはオスミウムであり、
Ｒ^{13}およびＲ^{14}がそれぞれ、互いに独立して、水素、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキル、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルケニル、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルキニル、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリール、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－カルボキシレート、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルコキシ、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルケニルオキシ、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルキニルオキシ、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{24}$－アリールオキシ、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルコキシカルボニル、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキルチオ、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキルスルホニル、またはＣ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキルスルフィニルであり、
Ｘ^{3}が、アニオン性配位子であり、
Ｌ^{2}が、単環式であっても多環式であってもよい、電荷を有さないｐ－結合された配位子であり、
Ｌ^{3}が、ホスフィン、スルホネート化ホスフィン、フッ素化ホスフィン、３個までのアミノアルキル、アンモニオアルキル、アルコキシアルキル、アルコキシカルボニルアルキル、ヒドロカルボニルアルキル、ヒドロキシアルキルもしくはケトアルキル基を有する官能化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスフィンアミン、アルシン、スチビン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、チオエーテル、およびピリジンからなる群から選択される配位子であり、
Ｙ$^{-}$が、非配位アニオンであり、そして
ｎが、０、１、２、３、４または５である］

【０１６４】

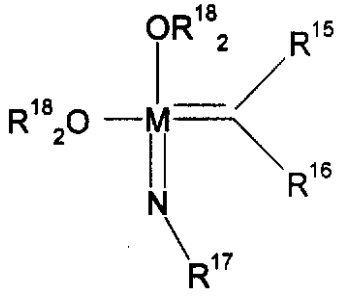
それらの触媒系には、一般式（Ｄ）の触媒に加えて、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムが含まれているのが好ましい。

【０１６５】

さらなる実施態様は、下記一般式（Ｅ）の触媒を含む触媒系を提供する。

【０１６６】

【化２７】



(E)

［式中、
Ｍ^{2}が、モリブデンまたはタングステンであり、
Ｒ^{15}およびＲ^{16}は同一であっても異なっていてもよいが、それぞれ、水素、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$－アルキル、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルケニル、Ｃ$_{2}$～Ｃ$_{20}$－アルキニル、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{24}$

－アリール、Ｃ１～Ｃ２０－カルボキシレート、Ｃ１～Ｃ２０－アルコキシ、Ｃ２～Ｃ２０－アルケニルオキシ、Ｃ２～Ｃ２０－アルキニルオキシ、Ｃ６～Ｃ２４－アリールオキシ、Ｃ２～Ｃ２０－アルコキシカルボニル、Ｃ１～Ｃ２０－アルキルチオ、Ｃ１～Ｃ２０－アルキルスルホニル、またはＣ１～Ｃ２０－アルキルスルフィニルであり、
Ｒ１７およびＲ１８は同一であっても異なっていてもよいが、それぞれ、置換もしくはハロゲン置換されたＣ１～Ｃ２０－アルキル、Ｃ６～Ｃ２４－アリール、Ｃ６～Ｃ３０－アラルキル基、またはそれらのシリコーン含有類似体である］

【０１６７】

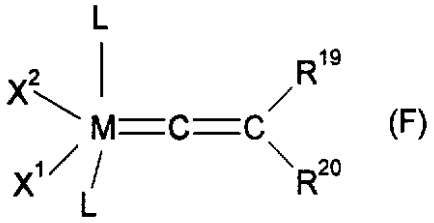
それらの触媒系には、一般式（Ｅ）の触媒に加えて、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムが含まれているのが好ましい。

【０１６８】

さらに別な実施態様は、下記一般式（Ｆ）の触媒を含む触媒系を提供する。

【０１６９】

【化２８】



［式中、
Ｍが、ルテニウムまたはオスミウムであり、
Ｘ１およびＸ２は同一であっても異なっていてもよいが、一般式（Ａ）および（Ｂ）に記載のＸ１およびＸ２の意味合いのすべてを有していてよいアニオン性配位子であり、
記号Ｌは、同一であっても異なっていてもよい配位子であって、一般式（Ａ）および（Ｂ）に記載のＬの一般的な意味合いおよび好ましい意味合いのすべてを有していてよく、
Ｒ１９およびＲ２０は同一であっても異なっていてもよいが、それぞれ水素または置換もしくは非置換のアルキルである］

【０１７０】

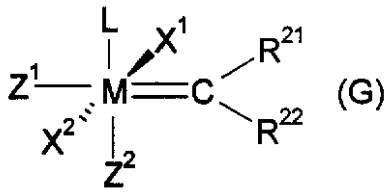
それらの触媒系には、一般式（Ｆ）の触媒に加えて、塩化カルシウムまたは塩化マグネシウムが含まれているのが好ましい。

【０１７１】

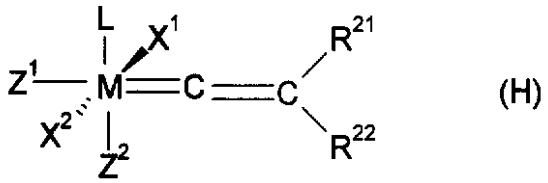
さらに別な実施態様は、一般式（Ｇ）、（Ｈ）、（Ｋ）の触媒を含む、本発明による触媒系を提供する。

【０１７２】

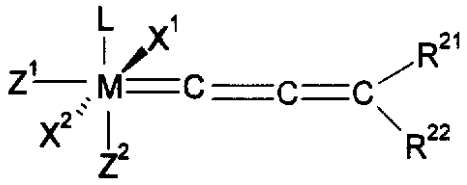
【化２９】



(G)



(H)



(K)

［式中、
Ｍが、オスミウムまたはルテニウムであり、
Ｘ^{1}およびＸ^{2}は同一であっても異なっていてもよいが、２個の配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、
Ｌが、配位子、好ましくは電荷を持たない電子供与体であり、
Ｚ^{1}およびＺ^{2}は同一であっても異なっていてもよいが、電荷を持たない電子供与体であり、
Ｒ^{21}およびＲ^{22}が、それぞれ、互いに独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、カルボキシレート、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニルであるが、それらは、それぞれの場合において、アルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリール、もしくはヘテロアリールから選択される１種または複数の基によって置換される］

【０１７３】

一般式（Ｇ）、（Ｈ）および（Ｋ）の触媒は基本的には、たとえば、国際公開第２００３／０１１４５５Ａ１号パンフレット、国際公開第２００３／０８７１６７Ａ２号パンフレット、Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，２００１，２０，５３１４、およびＡｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，２００２，４１，４０３８、からも公知である。それらの触媒は市販されており、あるいは、上述の参考文献に記載の調製方法によって合成することもできる。

【０１７４】

Ｚ^{1}およびＺ^{2}

本発明において使用可能な触媒系においては、Ｚ^{1}およびＺ^{2}が同一であっても異なっていてもよく且つ電荷を持たない電子供与体である、一般式（Ｇ）、（Ｈ）および（Ｋ）の触媒が使用される。それらの配位子は典型的には、弱く配位結合されている。それらの配位子は通常、場合によっては置換された複素環式基である。それらは、１～４個、好ましくは１～３個、特に好ましくは１個もしくは２個のヘテロ原子を有する５員もしくは６員の単環式基であるか、または、このタイプの２員、３員、４員もしくは５員、６員の単環式基から構成された２環式もしくは多環式構造であってよいが、ここで上述の基はすべて、それぞれの場合において、場合によっては、１種または複数のアルキル、好ましくはＣ$_{1}$～Ｃ$_{10}$－アルキル、シクロアルキル、好ましくはＣ$_{3}$～Ｃ$_{8}$－シクロアルキル、ア

ルコキシ、好ましくはC_1～C_{10}－アルコキシ、ハロゲン、好ましくは塩素もしくは臭素、アリール、好ましくはC_6～C_{24}－アリール、またはヘテロアリール、好ましくはC_5－C_{23}－ヘテロアリール基によって置換されていてもよく、それらはさらに、それぞれ、１種または複数の基、好ましくはハロゲン、特に塩素もしくは臭素、C_1～C_5－アルキル、C_1～C_5－アルコキシ、およびフェニルからなる群から選択される基によって置換されていてもよい。

【０１７５】

Z^1およびZ^2の例には、窒素含有複素環、たとえば、ピリジン、ピリダジン、ビピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピラゾリジン、ピロリジン、ピペラジン、インダゾール、キノリン、プリン、アクリジン、ビスイミダゾール、ピコリルイミン、イミダゾリジン、およびピロールが包含される。

【０１７６】

Z^1およびZ^2が互いに架橋されて、環式構造を形成していてもよい。この場合、Z^1およびZ^2は単一の二座配位子を形成する。

【０１７７】

L

一般式（Ｇ）、（Ｈ）および（Ｋ）の触媒において、Ｌは、一般式（Ａ）および（Ｂ）におけるＬと同じ一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いを有することができる。

【０１７８】

R^{21}およびR^{22}

一般式（Ｇ）、（Ｈ）および（Ｋ）の触媒において、R^{21}およびR^{22}は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、アルキル、好ましくはC_1～C_{30}－アルキル、特に好ましくはC_1～C_{20}－アルキル、シクロアルキル、好ましくはC_3～C_{20}－シクロアルキル、特に好ましくはC_3～C_8－シクロアルキル、アルケニル、好ましくはC_2～C_{20}－アルケニル、特に好ましくはC_2～C_{16}－アルケニル、アルキニル、好ましくはC_2～C_{20}－アルキニル、特に好ましくはC_2～C_{16}－アルキニル、アリール、好ましくはC_6～C_{24}－アリール、カルボキシレート、好ましくはC_1～C_{20}－カルボキシレート、アルコキシ、好ましくはC_1～C_{20}－アルコキシ、アルケニルオキシ、好ましくはC_2～C_{20}－アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、好ましくはC_2～C_{20}－アルキニルオキシ、アリールオキシ、好ましくはC_6～C_{24}－アリールオキシ、アルコキシカルボニル、好ましくはC_2～C_{20}－アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、好ましくはC_1～C_{30}－アルキルアミノ、アルキルチオ、好ましくはC_1～C_{30}－アルキルチオ、アリールチオ、好ましくはC_6～C_{24}－アリールチオ、アルキルスルホニル、好ましくはC_1～C_{20}－アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル、好ましくはC_1～C_{20}－アルキルスルフィニルであるが、ここで上述の置換基は、１種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。

【０１７９】

X^1およびX^2

一般式（Ｇ）、（Ｈ）および（Ｋ）の触媒において、X^1およびX^2は同一であっても異なっていてもよく、先に一般式（Ａ）においてX^1およびX^2として示したものの一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いと同じ意味合いを有することができる。

【０１８０】

下記の一般式（Ｇ）、（Ｈ）および（Ｋ）の触媒を使用するのが好ましい：

Mが、ルテニウムであり、

X^1およびX^2が、共にハロゲン、特に塩素であり、

R^1およびR^2は同一であっても異なっていてもよく、１～４個、好ましくは１～３個、特に好ましくは１個もしくは２個のヘテロ原子を有する５員もしくは６員の単環式基であ

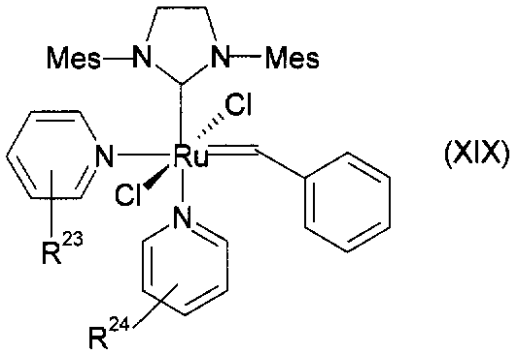
るか、または、このタイプの２員、３員、４員もしくは５員、６員の単環式基から構成された２環式もしくは多環式構造であってよく、ここで、上述の基のすべてが、それぞれの場合において、１種または複数のアルキル、好ましくはC_1～C_{10}－アルキル、シクロアルキル、好ましくはC_3～C_8－シクロアルキル、アルコキシ、好ましくはC_1～C_{10}－アルコキシ、ハロゲン、好ましくは塩素もしくは臭素、アリール、好ましくはC_6～C_{24}－アリール、またはヘテロアリール、好ましくはC_5－C_{23}－ヘテロアリール基によって置換されていてもよく、
R^{21}およびR^{22}は同一であっても異なっていてもよく、それぞれC_1～C_{30}－アルキル、C_3～C_{20}－シクロアルキル、C_2～C_{20}－アルケニル、C_2～C_{20}－アルキニル、C_6～C_{24}－アリール、C_1～C_{20}－カルボキシレート、C_1～C_{20}－アルコキシ、C_2～C_{20}－アルケニルオキシ、C_2～C_{20}－アルキニルオキシ、C_6～C_{24}－アリールオキシ、C_2～C_{20}－アルコキシカルボニル、C_1～C_{30}－アルキルアミノ、C_1～C_{30}－アルキルチオ、C_6～C_{24}－アリールチオ、C_1～C_{20}－アルキルスルホニル、C_1～C_{20}－アルキルスルフィニルであり、そして
Ｌは、上述の一般式（ＩＩａ）または（ＩＩｂ）、特に式（ＩＩＩａ）～（ＩＩＩｆ）の１つの構造を有している。

【０１８１】

一般式（Ｇ）に属する特に好ましい触媒は下記構造（ＸＩＸ）を有している。

【０１８２】

【化３０】



(XIX)

［式中、
R^{23}およびR^{24}は同一であっても異なっていてもよく、それぞれ、ハロゲン、直鎖状または分岐状のC_1～C_{20}－アルキル、C_1～C_{20}－ヘテロアルキル、C_1～C_{10}－ハロアルキル、C_1～C_{10}－アルコキシ、C_6～C_{24}－アリール、好ましくはフェニル、ホルミル、ニトロ、窒素複素環、好ましくはピリジン、ピペリジンもしくはピラジン、カルボキシ、アルキルカルボニル、ハロカルボニル、カルバモイル、チオカルバモイル、カルバミド、チオホルミル、アミノ、ジアルキルアミノ、トリアルキルシリル、またはトリアルコキシシリルである］

【０１８３】

上述の基の、C_1～C_{20}－アルキル、C_1～C_{20}－ヘテロアルキル、C_1～C_{10}－ハロアルキル、C_1～C_{10}－アルコキシ、C_6～C_{24}－アリール、好ましくはフェニル、ホルミル、ニトロ、窒素複素環、好ましくはピリジン、ピペリジンもしくはピラジン、カルボキシ、アルキルカルボニル、ハロカルボニル、カルバモイル、チオカルバモイル、カルバミド、チオホルミル、アミノ、トリアルキルシリル、およびトリアルコキシシリルは、それぞれ、１種または複数のハロゲン、好ましくはフッ素、塩素もしくは臭素、C_1～C_5－アルキル、C_1～C_5－アルコキシまたはフェニル基によってさらに置換されていてもよい。

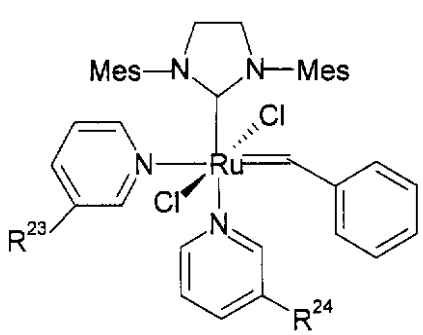
【０１８４】

式（ＸＩＸ）の触媒の特に好ましい実施態様は、構造（ＸＩＸａ）または（ＸＩＸｂ）

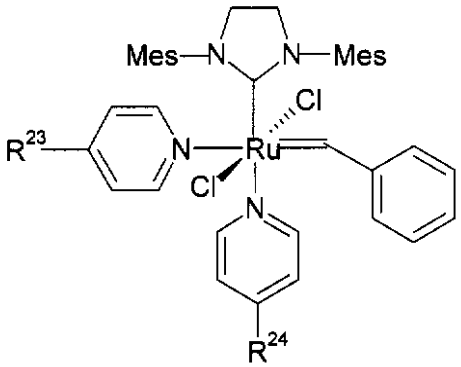
を有するが、ここでＲ２３およびＲ２４は、式（ＸＩＸ）において示したものと同じ意味合いを有する。

【０１８５】

【化３１】



(XIXa)



(XIXb)

【０１８６】

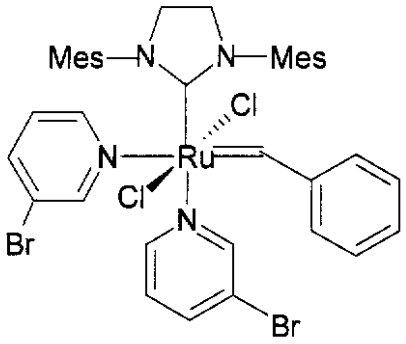
Ｒ２３およびＲ２４がそれぞれ水素である場合には、その触媒は、文献において「グラブスＩＩ触媒」とも呼ばれている。

【０１８７】

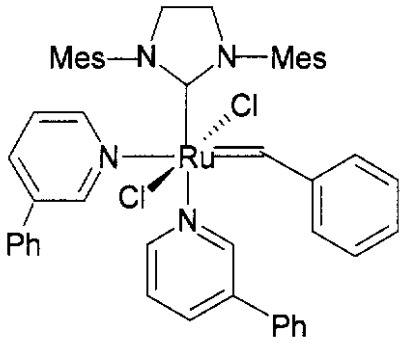
一般式（Ｇ）、（Ｈ）および（Ｋ）に属するさらに好適な触媒は、以下の構造式（ＸＸ）～（ＸＸＩ）を有し、ここでＭｅｓは、それぞれの場合において、２，４，６－トリメチルフェニルである。

【０１８８】

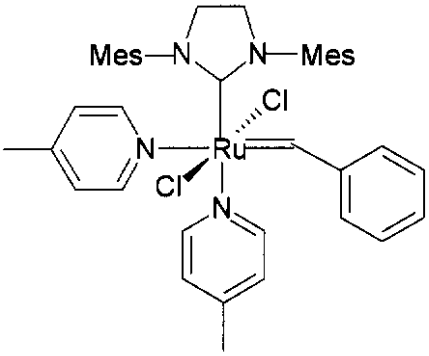
【化３２Ａ】



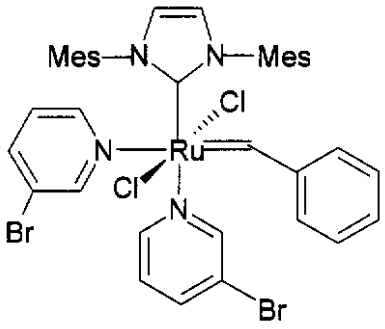
(XX)



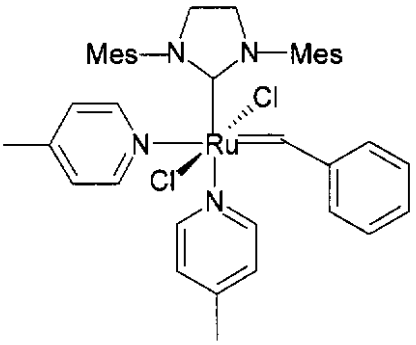
(XXI)



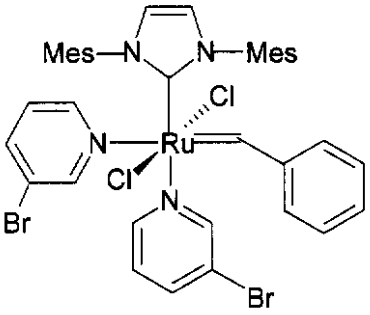
(XXII)



(XXIII)

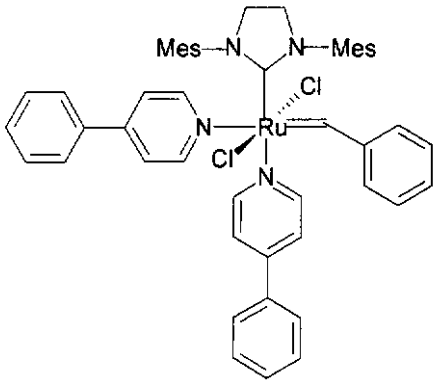


(XXIV)

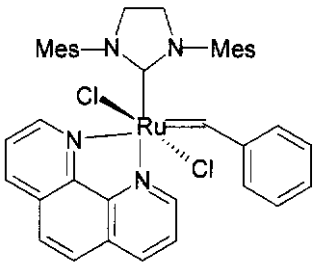


(XXV)

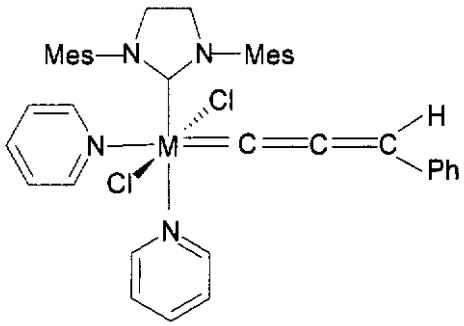
【化３２Ｂ】



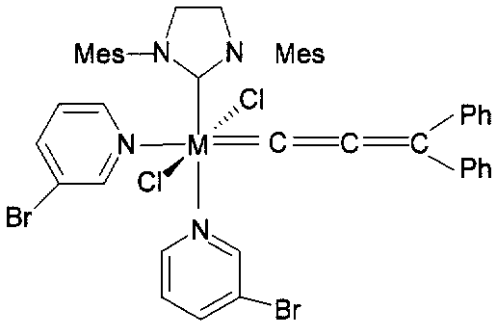
(XXVI)



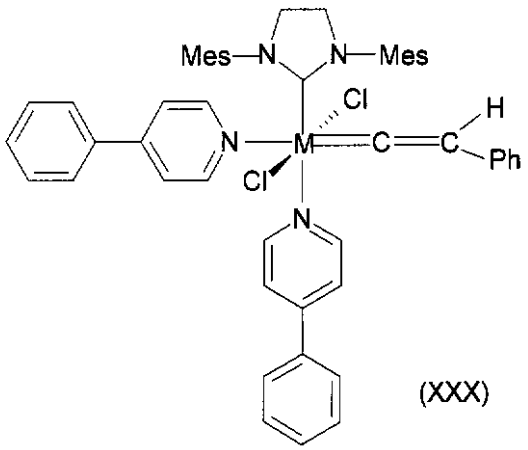
(XXVII)



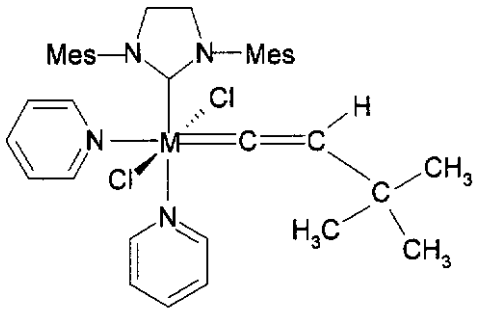
(XXVIII)



(XXIX)



(XXX)



(XXXI)

【０１８９】

本発明はさらに、メタセシス反応における本発明による触媒系の使用を提供する。

【０１９０】

それらのメタセシス反応は、たとえば、閉環メタセシス（ＲＣＭ）、交叉メタセシス（ＣＭ）、または開環メタセシス（ＲＯＭＰ）であってよい。

【０１９１】

本発明による触媒系においては、メタセシス触媒とアルカリ土類金属塩化物とを、アルカリ土類金属塩化物：メタセシス触媒の重量比で、０．０１：１～１００００：１、好ましくは０．１：１～１０００：１、特に好ましくは０．５：１～５００：１で使用する。

【０１９２】

アルカリ土類金属塩化物を、分散媒体中または分散媒体なしで、メタセシス触媒または

その溶液に添加して、本発明による触媒系を得ることができる。

【０１９３】

アルカリ土類金属塩化物を触媒またはその溶液に添加する場合の分散媒体としては、公知のすべての溶媒を使用することが可能である。アルカリ土類金属塩化物の添加の効果を上げるためには、アルカリ土類金属塩化物がその分散媒体中に可溶性である必要はない。好適な分散媒体としては、アセトン、ベンゼン、クロロベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサン、ジクロロメタン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、およびトルエンなどが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。その分散媒体がメタセシス触媒に対して不活性であるのが好ましい。

【０１９４】

本発明による触媒系は、ニトリルゴムのメタセシスのために好適に使用される。次いで、本発明による使用は、ニトリルゴムを本発明による触媒系に接触させることによってニトリルゴムの分子量を低下させるための方法である。この反応は交叉メタセシスである。

【０１９５】

本発明による触媒系をニトリルゴムのメタセシスのために使用する場合、アルカリ土類金属塩化物が使用される量は、分解されるゴムを基準にして、０．０００１ｐｈｒ～５０ｐｈｒ、好ましくは０．００１ｐｈｒ～３５ｐｈｒの範囲である（ｐｈｒ＝ゴム１００重量部あたりの重量部）。

【０１９６】

ＮＢＲのメタセシスにおいて使用する場合、アルカリ土類金属塩化物を、分散剤中、または分散剤無しでメタセシス触媒の溶液に添加することができる。それに代わる方法として、アルカリ土類金属塩化物を、分解させる対象のニトリルゴムの溶液に直接添加し、次いでそれに対してメタセシス触媒を添加して、その反応混合物の中に本発明による触媒系全体を存在させるようにすることも可能である。

【０１９７】

使用されるニトリルゴムを基準にしたメタセシス触媒の量は、その特定の触媒の性質と触媒活性に依存する。使用される触媒の量は通常、使用されるニトリルゴムを基準にして貴金属が、１～１０００ｐｐｍ、好ましくは２～５００ｐｐｍ、特には５～２５０ｐｐｍである。

【０１９８】

ＮＢＲのメタセシスは、共オレフィンの非存在下または存在下に実施することができる。これは好ましくは、直鎖状または分岐状のC_2～C_{16}－オレフィンである。好適なオレフィンは、たとえば、エチレン、プロピレン、イソブテン、スチレン、１－ヘキセン、および１－オクテンである。１－ヘキセンまたは１－オクテンを使用するのが好ましい。共オレフィンが液状である場合（たとえば１－ヘキセンの場合）、共オレフィンの量が、使用されるＮＢＲを基準にして０．２～２０重量％の範囲であるのが好ましい。共オレフィンがガス状である場合、たとえばエチレンの場合には、共オレフィンの量を選択して、室温で反応容器の中で、１×１０^{5}Ｐａ～１×１０^{7}Ｐａの範囲の圧力、好ましくは$５．２\times１０^{5}$Ｐａ～４×１０^{6}Ｐａの範囲の圧力が得られるようにするのが好ましい。

【０１９９】

メタセシス反応は、使用される触媒を失活させることなく、さらには何か別なことでその反応に悪影響を与えることがない、適切な溶媒の中で実施することができる。好適な溶媒としては、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、およびシクロヘキサンなどが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。特に好適な溶媒はクロロベンゼンである。場合によっては、共オレフィンそのものが溶媒として機能することができる、たとえば１－ヘキセンの場合には、さらなる追加の溶媒を加えずにすますこともできる。

【０２００】

メタセシスの反応混合物中で使用されるニトリルゴムの濃度には厳しい制約はないが、

ただし当然のことながら、反応混合物の粘度が過度に高く、それに伴って混合の問題が起きて反応に悪影響が出るようなことがあってはならないということには注意されたい。反応混合物中のＮＢＲの濃度は、全反応混合物を基準にして、好ましくは１～２５重量％の範囲、特に好ましくは５～２０重量％の範囲である。

【０２０１】

メタセシス分解は、通常１０℃～１５０℃の範囲の温度、好ましくは２０～１００℃の範囲の温度で実施する。

【０２０２】

その反応時間はいくつかの因子に依存するが、そのような因子としてはたとえば、ＮＢＲのタイプ、触媒のタイプ、採用される触媒濃度、反応温度などが挙げられる。通常の条件下では、その反応は典型的には５時間以内に完了する。メタセシス反応の進行状況は、標準的な分析方法、たとえばＧＰＣ測定や粘度測定によってモニターすることができる。

【０２０３】

ニトリルゴム（「ＮＢＲ」）としては、少なくとも１種の共役ジエン、少なくとも１種のα，β－不飽和ニトリル、および適切であるならばメタセシス反応における１種または複数のさらなる共重合性モノマーの繰り返し単位を有するコポリマーまたはターポリマーを使用することができる。

【０２０４】

共役ジエンは各種のタイプのものであってよい。（C_4～C_6）の共役ジエンを使用するのが好ましい。１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチルブタジエン、ピペリレン、またはそれらの混合物が特に好ましい。特には、１，３－ブタジエンもしくはイソプレンまたはそれらの混合物を使用するのが好ましい。１，３－ブタジエンが極めて特に好ましい。

【０２０５】

α，β－不飽和ニトリルとしては、各種公知のα，β－不飽和ニトリルを使用することができるが、（C_3～C_5）のα，β－不飽和ニトリル、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルまたはそれらの混合物が好ましい。特に好ましいのは、アクリロニトリルである。

【０２０６】

したがって、特に好ましいニトリルゴムは、アクリロニトリルと１，３－ブタジエンとのコポリマーである。

【０２０７】

共役ジエンおよびα，β－不飽和ニトリルに加えて、当業者に公知の１種または複数のさらなる共重合性モノマー、たとえば、α，β－不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸、それらのエステルまたはアミドを使用することもできる。α，β－不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、およびメタクリル酸が好ましい。α，β－不飽和カルボン酸のエステルとしては、それらのアルキルエステルおよびアルコキシアルキルエステルが好ましい。特に好ましいα，β－不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、およびアクリル酸オクチルである。特に好ましいα，β－不飽和カルボン酸のアルコキシアルキルエステルは、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、および（メタ）アクリル酸メトキシエチルである。アルキルエステルたとえば上に挙げたものと、アルコキシアルキルエステルたとえば上に挙げた形態のものとの混合物を使用することも可能である。

【０２０８】

使用されるＮＢＲポリマーの中での共役ジエンとα，β－不飽和ニトリルとの比率は、広い範囲で変化させることができる。共役ジエン、または共役ジエンを合計したものの比率は、全ポリマーを基準にして、通常は４０～９０重量％の範囲、好ましくは６０～８５重量％の範囲である。α，β－不飽和ニトリル、またはα，β－不飽和ニトリルを合計し

たものの比率は、全ポリマーを基準にして、通常は１０～６０重量％、好ましくは１５～４０重量％である。モノマーの比率は、それぞれの場合において、合計して１００重量％とする。追加のモノマーは、全ポリマーを基準にして、０～４０重量％、好ましくは０．１～４０重量％、特に好ましくは１～３０重量％の量で存在させることができる。この場合、共役ジエンもしくはジエンおよび／またはα，β－不飽和ニトリルもしくはニトリルの相当する比率を、追加のモノマーの比率で置き換えるが、それぞれの場合において、全部のモノマーの比率を合計して１００重量％とする。

【０２０９】

上述のモノマーを重合させてニトリルゴムを調製することは、当業者には周知のことであって、文献に包括的に記載されている。

【０２１０】

本発明の目的のために使用することが可能なニトリルゴムは、たとえばランクセス・ドイチュラント・ＧｍｂＨ（Ｌａｎｘｅｓｓ　Ｄｅｕｔｓｃｈｌａｎｄ　ＧｍｂＨ）のペルブナン（Ｐｅｒｂｕｎａｎ）（登録商標）およびクリナック（Ｋｒｙｎａｃ）（登録商標）製品グレードからの製品として、市場で入手することも可能である。

【０２１１】

メタセシスのために使用されるニトリルゴムは、３０～７０、好ましくは３０～５０の範囲のムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１００℃）を有している。これは、１５００００～５０００００の範囲、好ましくは１８００００～４０００００の範囲の重量平均分子量M_wに相当する。さらに、使用されるニトリルゴムは、２．０～６．０の範囲、好ましくは２．０～４．０の範囲の、多分散性ＰＤＩ＝M_w／M_n（ここでM_wは重量平均分子量、M_nは数平均分子量である）を有している。

【０２１２】

ムーニー粘度の測定は、ＡＳＴＭ標準Ｄ１６４６に従って実施する。

【０２１３】

本発明のメタセシス法により得られるニトリルゴムは、５～３０の範囲、好ましくは５～２０の範囲のムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１００℃）を有している。これは、１０００００～１０００００の範囲、好ましくは１００００～８００００の範囲の重量平均分子量M_wに相当する。さらに、得られたニトリルゴムは、１．４～４．０の範囲、好ましくは１．５～３．０の範囲の多分散性ＰＤＩ＝M_w／M_n（ここでM_nは数平均分子量である）を有している。

【０２１４】

本発明による触媒系の存在下におけるメタセシス分解の後に、そうして得られた分解されたニトリルゴムを水素化させることができる。これは、当業者公知の方法で実施することができる。

【０２１５】

水素化は、均一系または不均一系の水素化触媒を使用して実施することができる。水素化をインサイチュ（in situ）で、すなわちその前にメタセシス分解を実施したのと同一の反応混合物中で、分解されたニトリルゴムを単離することを必要とせずに、実施することも可能である。水素化触媒を、反応容器の中に単純に導入する。

【０２１６】

使用される触媒は通常は、ロジウム、ルテニウムまたはチタンをベースとするものであるが、白金、イリジウム、パラジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、コバルト、または銅を金属としてか、または好ましくは金属化合物の形態として使用することも可能である（たとえば、米国特許第３，７００，６３７号明細書、ＤＥ－Ａ－２５　３９　１３２、ＥＰ－Ａ－０　１３４　０２３、ＤＥ－ＯＳ－３５　４１　６８９、ＤＥ－Ａ－３５　４０　９１８、ＥＰ－Ａ－０　２９８　３８６、ＤＥ－Ａ－３５　２９　２５２、ＤＥ－Ａ－３４　３３　３９２、米国特許第４，４６４，５１５号明細書、および米国特許第４，５０３，１９６号明細書を参照されたい）。

【０２１７】

均一相における水素化のために好適な触媒および溶媒は、以下において記載され、ＤＥ－Ａ－２５　３９　１３２およびＥＰ－Ａ－０　４７１　２５０からも公知である。

【０２１８】

たとえば選択的水素化は、ロジウムまたはルテニウム含有触媒の存在下で実施することができる。たとえば、次の一般式の触媒を使用することも可能である。

$$(R^1{}_m B)_l M X_n$$

［式中、Ｍがルテニウムまたはロジウムであり、基$Ｒ^1$は同一であっても異なっていてもよいが、それぞれ$Ｃ_1$～$Ｃ_8$－アルキル基、$Ｃ_4$～$Ｃ_8$－シクロアルキル基、$Ｃ_6$～$Ｃ_{15}$－アリール基または$Ｃ_7$－$Ｃ_{15}$－アラルキル基であり、Ｂが、リン、ヒ素、硫黄またはスルホキシド基Ｓ＝Ｏであり、Ｘが、水素もしくはアニオン、好ましくはハロゲン、特に好ましくは塩素もしくは臭素であり、ｌが２、３または４であり、ｍが２または３であり、そしてｎが１、２または３、好ましくは１または３である］好適な触媒は、トリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム（Ｉ）クロリド、トリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム（ＩＩＩ）クロリド、およびトリス（ジメチルスルホキシド）ロジウム（ＩＩＩ）クロリド、さらには式$(Ｃ_6Ｈ_5)_3Ｐ)_4ＲｈＨ$のテトラキス（トリフェニルホスフィン）ロジウム水素化物および、そのトリフェニルホスフィンの全部または一部をトリシクロヘキシルホスフィンで置換したそれに対応する化合物である。触媒の使用量は少量でよい。その量を、ポリマーの重量を基準にして、０．０１～１重量％の範囲、好ましくは０．０３～０．５重量％の範囲、特に好ましくは０．１～０．３重量％の範囲とするのが好適である。

【０２１９】

通常は、その触媒を助触媒と共に使用するのが有用であるが、その助触媒は、式$Ｒ^1{}_m Ｂ$の配位子であり、ここで$Ｒ^1$、ｍおよびＢは上で触媒について定義されたものである。ｍが３であり、Ｂがリンであるものが好ましく、基$Ｒ^1$は同一であっても異なっていてもよい。その助触媒が、トリアルキル、トリシクロアルキル、トリアリール、トリアラルキル、ジアリールモノアルキル、ジアリールモノシクロアルキル、ジアルキルモノアリール、ジアルキルモノシクロアルキル、ジシクロアルキルモノアリール、またはジシクロアルキルモノアリール基を有しているのが好ましい。

【０２２０】

助触媒の例は、たとえば米国特許第４，６３１，３１５号明細書に見出すことができる。好適な助触媒はトリフェニルホスフィンである。助触媒は、水素化されるニトリルゴムの重量を基準にして、０．１～５重量％の範囲、好ましくは０．３～４重量％の範囲の量で使用するのが好ましい。さらに、ロジウム含有触媒の助触媒に対する重量比は、好ましくは１：３～１：５５の範囲、特に好ましくは１：５～１：４５の範囲である。水素化されるニトリルゴムの１００重量部を基準にして、０．１～３３重量部の助触媒、好ましくは０．５～２０重量部、特に好ましくは１～５重量部、特には２重量部を超えるが５重量部未満の助触媒を使用するのが適切である。

【０２２１】

この水素化を実施する実用的な手順は、米国特許第６，６８３，１３６号明細書からも当業者には周知のことである。水素化されるニトリルゴムを通常は、溶媒たとえばトルエンまたはモノクロロベンゼンの中で、水素を用いて、１００～１５０℃の範囲の温度と５０～１５０バール圧力で２～１０時間かけて処理する。

【０２２２】

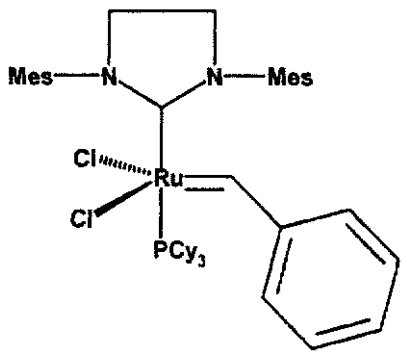
本発明の目的においては、水素化で、出発ニトリルゴムの中に存在する二重結合の、少なくとも５０％、好ましくは７０～１００％、特に好ましくは８０～１００％を反応させる。また、ＨＮＢＲにおける残存二重結合含量が０～８％であるのが特に好ましい。

【０２２３】

不均一系触媒を使用する場合には、通常それらは、たとえば、カーボン、シリカ、炭酸カルシウムまたは硫酸バリウムの上に担持されたパラジウムをベースとする担持触媒である。

【０２２４】
水素化が完了すると、ＡＳＴＭ標準Ｄ１６４６に準拠して測定して、１０～５０、好ましくは１０～３０の範囲のムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１００℃）を有する水素化ニトリルゴムが得られる。これは、２０００～４０００００ｇ／モルの範囲、好ましくは２００００～２０００００ｇ／モルの範囲の重量平均分子量M_wに相当する。さらに、そのようにして得られた水素化ニトリルゴムは、１～５の範囲、好ましくは１．５～３の範囲の多分散性ＰＤＩ＝M_w／M_n（ここでM_wは重量平均分子量、M_nは数平均分子量である）を有している。
【０２２５】
意外にも、アルカリ土類金属塩化物を添加すると、ニトリルゴムのメタセシスにおいて銅塩を使用した場合に観察されるようなマイナスの効果が生じることはない。それと同時に、アルカリ土類金属塩化物によって、アルカリ金属塩特にＬｉＣｌ、ＬｉＢｒおよびＬｉＩを組み合わせた場合よりも、分子量分布は狭いままで、分子量の低下がより大きくなる。
【０２２６】
しかしながら、本発明による触媒系は、ニトリルゴムのメタセシス分解だけではなく、汎用的に他のメタセシス反応においても満足のいくレベルで使用することができる。閉環メタセシスプロセスにおいては、本発明による触媒系を、適切な非環式出発物質たとえば、ジアリルマロン酸ジエチルと接触させる。
【０２２７】
メタセシス触媒およびアルカリ土類金属塩化物を含む本発明による触媒系を使用することによって、触媒だけを（すなわちアルカリ土類金属塩化物無しで）使用した場合の同様なメタセシス反応に比較して、相応の反応時間で、実際のメタセシス触媒の量、したがって貴金属の量を顕著に低くすることが可能となる。相応の貴金属含量で使用した場合には、アルカリ土類金属塩化物を添加することによって、その反応時間が実質的に短縮される。ニトリルゴムを分解させるためにこの触媒系を使用すると、顕著に低い分子量M_wおよびM_nを有する分解されたニトリルゴムが得られる。
［実施例］
【０２２８】
以下の触媒を使用した：
【０２２９】
グラブスＩＩ触媒（M_W：８４８．３３ｇ／モル）
【０２３０】
【化３３】

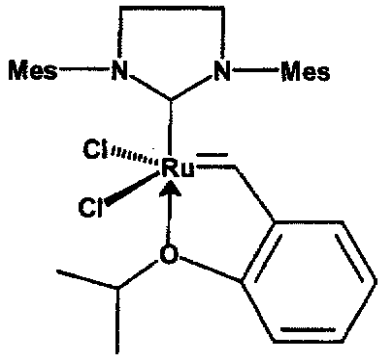
「グラブス II 触媒」（MW: 848.33 g/mol）



このグラブスＩＩ触媒は、マテリア（Ｍａｔｅｒｉａ）社（カリフォルニア州パサデナ（Ｐａｓａｄｅｎａ／Ｃａｌｉｆｏｒｎｉａ））から入手した。
【０２３１】

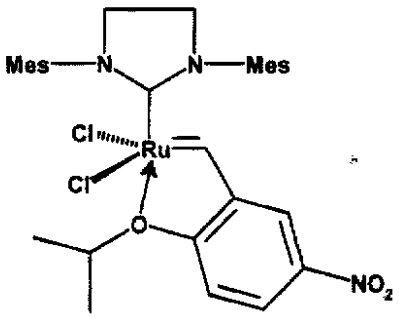
ホベイダ触媒（M_W：６２６．１４ｇ／モル）
【０２３２】
【化３４】

「ホベイダ触媒」(MW: 626.14 g/mol)



このホベイダ触媒は、アルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ）から製品番号５６９７５５として入手した。
【０２３３】
グレラ触媒（ＭＷ：６１７．１３ｇ／モル）
【０２３４】
【化３５】

「グレラ触媒」(MW: 617.13 g/mol)



このグレラ触媒は、Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．、２００４、６９、６８９４～６８９６に記載の方法に従って調製した。
【０２３５】
ニトリルゴム（「ＮＢＲ」）をメタセシス分解するための一般的方法
以下の一連の実験１～５において記載される分解反応は、ランクセス・ドイチュラント・ＧｍｂＨ（Ｌａｎｘｅｓｓ　Ｄｅｕｔｓｃｈｌａｎｄ　ＧｍｂＨ）製のニトリルゴムのペルブナン（Ｐｅｒｂｕｎａｎ）（登録商標）ＮＴ３４３５を使用して実施した。このニトリルゴムは、以下の特性値を有していた：
アクリロニトリル含量：３４重量％
ムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１００℃）：３１ムーニー単位
残存水分含量：１．２重量％
M_w：１８６，８３２ｇ／モル
M_n：６００００ｇ／モル
ＰＤＩ（M_w／M_n）：３．１
【０２３６】

メタセシス分解は、それぞれの場合において、２９３．３ｇの、さらなる精製なしのクロロベンゼン（以後、「ＭＣＢ」と略す、アクロス・オーガニックス（Ａｃｒｏｓ Ｏｒｇａｎｉｃｓ）製）を用いて実施した。その中に、室温で１０時間かけて４０ｇのＮＢＲを溶解させた。それぞれの場合において、０．８ｇ（２ｐｈｒ）の１－ヘキセンをそのＮＢＲ含有溶液に加え、その混合物を３０分間撹拌して均質化させた。

【０２３７】

室温で、下記の表１に示した出発物質の量を使用して、メタセシス反応を実施した。それらの触媒は、それぞれの場合において、アルゴン下室温で２０ｇのＭＣＢ中に溶解させた。使用した触媒を表２にまとめた。触媒溶液を調製した後直ちに、それらの触媒溶液をＭＣＢ中のＮＢＲ溶液に添加した。以下の表３に示した反応時間の後に、それぞれの場合において、その反応溶液から約５ｍＬを抜き出してから、直ちに約０．２ｍＬのエチルビニルエーテルと混合して反応を停止させ、次いで５ｍＬのＤＭＡｃ（Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド）（アルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ）製）を用いて希釈した。２ｍＬの溶液を、それぞれの場合において、ＧＰＣボトルに導入し、ＤＭＡｃを用いて希釈して３ｍＬとした。ＧＰＣ分析を実施する前に、それぞれの場合において、それらの溶液を、テフロン（登録商標）（Ｔｅｆｌｏｎ）製の０．２μｍシリンジフィルター（クロマフィル・ＰＴＦＥ（Ｃｈｒｏｍａｆｉｌ ＰＴＦＥ）０．２μｍ；マチェリー－ナゲル（Ｍａｃｈｅｒｙ－Ｎａｇｅｌ）製）によって濾過した。次いで、ウォーターズ（Ｗａｔｅｒｓ）の装置（モデル５１０）を使用して、ＧＰＣ分析を実施した。ポリマー・ラボラトリーズ（Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ）製の４本のカラムを組み合わせて使用して分析を行った：１）ピーエルゲル（ＰＬｇｅｌ）５μｍミックスドＣ（Ｍｉｘｅｄ Ｃ）、３００×７．５ｍｍ、２）ピーエルゲル（ＰＬｇｅｌ）５μｍミックスドＣ（Ｍｉｘｅｄ Ｃ）、３００×７．５ｍｍ、３）ピーエルゲル（ＰＬｇｅｌ）３μｍミックスドＥ（Ｍｉｘｅｄ Ｅ）、３００×７．５ｍｍ、および４）ピーエルゲル（ＰＬｇｅｌ）３μｍミックスドＥ（Ｍｉｘｅｄ Ｅ）、３００×７．５ｍｍ。

【０２３８】

ＧＰＣカラムの較正は、ポリマー・スタンダーズ・サービシズ（Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｔａｎｄａｒｄｓ Ｓｅｒｖｉｃｅｓ）製の線状ポリ（メタクリル酸メチル）を使用して実施した。検出器としては、ウォーターズ（Ｗａｔｅｒｓ）製のＲＩ検出器（ウォーターズ（Ｗａｔｅｒｓ）４１０）を使用した。分析は、溶出液としてＤＭＡｃを使用し、０．５ｍＬ／分の流量で実施した。そのＧＰＣ曲線を、ミレニアム（Ｍｉｌｌｅｎｉｕｍ）製のソフトウェアを使用して評価した。

【０２３９】

元のＮＢＲゴム（分解前）と分解させたニトリルゴム両方の、下記の特性をＧＰＣ分析によって求めた：

M_w［ｋｇ／モル］：重量平均モル質量

M_n［ｋｇ／モル］：数平均モル質量

ＰＤＩ：モル質量分布の幅（M_w／M_n）

【０２４０】

【表１】

表１：ニトリルゴムのメタセシス分解：実施した実験の概要

実験		触媒	塩添加	
			タイプ	量［ｐｈｒ］
1.01	比較例	グラブス（ＩＩ）	-	-
1.02	比較例	グラブス（ＩＩ）	LiBr	2
1.03	比較例	グラブス（ＩＩ）	LiCl	2
1.04	比較例	グラブス（ＩＩ）	LiI	2
1.05	本発明の実施例	グラブス（ＩＩ）	$CaCl_2$	0.01
1.06	本発明の実施例	グラブス（ＩＩ）	$CaCl_2$	0.05
1.07	本発明の実施例	グラブス（ＩＩ）	$CaCl_2$	0.1
1.09	本発明の実施例	グラブス（ＩＩ）	$CaCl_2$	0.5
1.09	本発明の実施例	グラブス（ＩＩ）	$CaCl_2$	1
1.10	本発明の実施例	グラブス（ＩＩ）	$CaCl_2$	2
1.11	本発明の実施例	グラブス（ＩＩ）	$CaCl_2$	5
1.12	本発明の実施例	グラブス（ＩＩ）	$CaCl_2$	10
2.01	比較例	ホベイダ	-	-
2.02	本発明の実施例	ホベイダ	$CaCl_2$	2
3.01	比較例	グレラ	-	-
3.02	本発明の実施例	グレラ	$CaCl_2$	2
4.01	比較例	グラブス（ＩＩ）	$SnCl_2 * 2\ H_2O$	2
4.02	比較例	グラブス（ＩＩ）	$SnCl_2 * 2\ H_2O$	0.5
4.03	比較例	グラブス（ＩＩ）	$SnCl_2$（無水）	2
4.04	比較例	グラブス（ＩＩ）	$SnCl_2$（無水）	0.5
5.01	比較例	グラブス（ＩＩ）	$FeCl_2$（無水）	2
5.02	比較例	グラブス（ＩＩ）	$FeCl_2$（無水）	0.5

【０２４１】

【表２】

表２：
（「ｐｈｒ」＝「ゴム１００重量部あたりの重量部」、すなわち「ニトリルゴム１００重量部あたりの重量部」）

触媒	モル量ｎ［ミリモル］	量ｍ［ｍｇ］	ｐｈｒ
グラブスＩＩ	0.02357	20	0.05
グラブス　ホベイダ	0.02357	14.77	0.037
グレラ	0.02357	15.8	0.0395

【０２４２】

１．００．グラブスＩＩ触媒を使用したＮＢＲの分解

【０２４３】

【表３】

１．０１　比較実験：グラブスＩＩ触媒（塩添加無し）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量 [ｍｇ]	量 [ｐｈｒ]	Ｒｕ [ｐｐｍ]	タイプ	量 [ｐｈｒ]	[℃]
20	0.05	60	-	-	23

【０２４４】

【表４】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	117 542	99 937	84 396	64 982	53 852
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	48 915	41 769	40 248	33 968	29 314
ＰＤＩ	3.1	2.4	2.4	2.1	1.9	1.8

【０２４５】

【表５】

１．０２　比較実験：グラブスＩＩ触媒（２ｐｈｒのＬｉＢｒ添加）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量 [ｍｇ]	量 [ｐｈｒ]	Ｒｕ [ｐｐｍ]	タイプ	量 [ｐｈｒ]	[℃]
20	0.05	60	LiBr	2	23

【０２４６】

【表６】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	115 683	81 347	77 562	61 392	51 827
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	48 347	38 775	40 796	34 147	28 793
ＰＤＩ	3.1	2.4	2.1	1.9	1.8	1.8

【０２４７】

【表７】

１．０３　比較実験：グラブスＩＩ触媒（２ｐｈｒのＬｉＣｌ添加）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量 [ｍｇ]	量 [ｐｈｒ]	Ｒｕ [ｐｐｍ]	タイプ	量 [ｐｈｒ]	[℃]
20	0.05	60	LiCl	2	23

【０２４８】

【表８】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	121 905	71 885	56 724	31 683	21 337
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	53 249	35 623	31 390	18 615	13 153
ＰＤＩ	3.1	2.3	2.0	1.8	1.7	1.6

【０２４９】

【表９】

１．０４　比較実験：グラブスＩＩ触媒（２ｐｈｒのＬｉＩ添加）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量 [ｍｇ]	量 [ｐｈｒ]	Ｒｕ [ｐｐｍ]	タイプ	量 [ｐｈｒ]	[℃]
20	0.05	60	LiI	2	23

【０２５０】

【表１０】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	152 415	132 923	122 523	84 021	51 827
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	58 620	55 382	53 268	39 571	28 793
ＰＤＩ	3.1	2.6	2.4	2.3	2.1	1.8

【０２５１】

【表１１】

１．０５　本発明の実施例：グラブスＩＩ触媒（０．０１ｐｈｒの$CaCl_2$）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量 [ｍｇ]	量 [ｐｈｒ]	Ｒｕ [ｐｐｍ]	タイプ	量 [ｐｈｒ]	[℃]
20	0.05	60	$CaCl_2$	0.01	23

【０２５２】

【表１２】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	118 048	80 122	70 878	38 924	25 212
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	45 835	36 082	34 950	21 346	15 145
ＰＤＩ	3.1	2.6	2.2	2.0	1.8	1.7

【０２５３】

【表１３】

１．０６　本発明の実施例：グラブスＩＩ触媒（０．０５ｐｈｒの$CaCl_2$）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	Ｒｕ［ｐｐｍ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	60	$CaCl_2$	0.05	23

【０２５４】

【表１４】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	135 432	100 204	84 748	52 755	37 620
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	54 808	42 803	39 701	27 289	21 185
ＰＤＩ	3.1	2.5	2.3	2.1	1.9	1.8

【０２５５】

【表１５】

１．０７　本発明の実施例：グラブスＩＩ触媒（０．１ｐｈｒの$CaCl_2$）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	Ｒｕ［ｐｐｍ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	60	$CaCl_2$	0.1	23

【０２５６】

【表１６】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	106 206	72 551	58 789	33 847	21 642
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	47 089	34 584	31 294	19 307	12 933
ＰＤＩ	3.1	2.3	2.1	1.9	1.8	1.7

【０２５７】
【表１７】

１．０８　本発明の実施例：グラブスＩＩ触媒（０．５ｐｈｒの$CaCl_2$）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	Ｒｕ［ｐｐｍ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	60	$CaCl_2$	0.5	23

【０２５８】
【表１８】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	108 891	74 219	52 432	31 465	19 615
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	45 991	33 998	29 529	18 895	12 184
ＰＤＩ	3.1	2.4	2.2	1.8	1.7	1.6

【０２５９】
【表１９】

１．０９　本発明の実施例：グラブスＩＩ触媒（１ｐｈｒの$CaCl_2$）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	Ｒｕ［ｐｐｍ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	60	$CaCl_2$	1	23

【０２６０】

【表２０】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	117 623	72 736	54 787	31 255	18 030
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	51 933	35 284	27 448	18 296	10 955
ＰＤＩ	3.1	2.3	2.1	2.0	1.7	1.6

【０２６１】
【表２１】

１．１０　本発明の実施例：グラブスＩＩ触媒（２ｐｈｒの$CaCl_2$）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	Ｒｕ［ｐｐｍ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	60	$CaCl_2$	2	23

【０２６２】
【表２２】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	84 409	61 838	44 220	25 228	16 827
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	38 993	31 428	25 218	14 646	10 800
ＰＤＩ	3.1	2.2	2.0	1.8	1.7	1.6

【０２６３】
【表２３】

１．１１　本発明の実施例：グラブスＩＩ触媒（５ｐｈｒの$CaCl_2$）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	Ｒｕ［ｐｐｍ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	60	$CaCl_2$	5	23

【０２６４】

【表２４】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	88 402	59 597	44 464	26 900	17 933
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	37 704	29 340	24 415	15 978	11 324
ＰＤＩ	3.1	2.3	2.0	1.8	1.7	1.6

【０２６５】

【表２５】

１．１２　本発明の実施例：グラブスＩＩ触媒（１０ｐｈｒのＣａＣｌ$_2$）

グラブスＩＩ触媒			塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	Ｒｕ［ｐｐｍ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	60	$CaCl_2$	10	23

【０２６６】

【表２６】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	95 414	64 055	45 408	26 883	15 974
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	41 172	32 139	24 193	17 000	9 806
ＰＤＩ	3.1	2.3	2.0	1.9	1.6	1.6

【０２６７】

２．０．ホベイダ触媒を使用したＮＢＲの分解

【０２６８】

【表２７】

２．０１　比較実験：ホベイダ触媒（塩の添加なし）

ホベイダ触媒			塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	Ｒｕ［ｐｐｍ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
14.77	0.037	60	-	-	23

【０２６９】

【表２８】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	53 835	49 500	48 033	48 402	47 425
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	28 715	27 249	25 651	26 425	25 205
ＰＤＩ	3.1	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8

【０２７０】

【表２９】

２．０２　本発明の実施例：ホベイダ触媒（２ｐｈｒの$CaCl_2$）

ホベイダ触媒				塩	温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	Ｒｕ［ｐｐｍ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
14.77	0.037	60	$CaCl_2$	2	23

【０２７１】

【表３０】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	33 063	22 800	20 092	16 384	13 045
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	19 293	13 771	11 797	10 428	8 226
ＰＤＩ	3.1	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6

【０２７２】

３．００．グレラ触媒を使用したＮＢＲの分解

【０２７３】

【表３１】

３．０１　比較実験：グレラ触媒（塩の添加なし）

グレラ触媒			塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	Ｒｕ［ｐｐｍ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
15.8	0.0395	65	－	－	23

【０２７４】

【表３２】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	48 336	48 742	46 987	46 579	45 662
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	26 657	28 093	27 230	24 504	25 585
ＰＤＩ	3.1	1.8	1.7	1.7	1.9	1.8

【０２７５】
【表３３】

３．０２　本発明の実施例：グレラ触媒（２ｐｈｒの塩化カルシウム）

グレラ触媒			塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	Ｒｕ［ｐｐｍ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
15.8	0.0395	65	$CaCl_2$	2	23

【０２７６】
【表３４】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	24 292	17 800	16 547	14 213	11 316
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	14 574	11 047	10 519	9 390	7 008
ＰＤＩ	3.1	1.7	1.6	1.6	1.5	1.6

【０２７７】
【表３５】

４．０１　比較実験：グラブスＩＩ触媒（２ｐｈｒの塩化スズ（ＩＩ）$*2H_2O$）

グラブスＩＩ触媒		塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	$SnCl_2 * 2\ H_2O$	2	23

【０２７８】
【表３６】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	182 823	103 018	95 448	94 975	89 419
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	46 986	33 650	27 233	30 906	26 491
ＰＤＩ	3.1	3.89	3.06	3.50	3.07	3.37

【０２７９】

【表３７】

４．０２．比較実験：グラブスＩＩ触媒（０．５ｐｈｒの塩化スズ（ＩＩ）＊２H_2O

グラブスＩＩ触媒		塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	$SnCl_2$ ＊ 2 H_2O	0.5	23

【０２８０】
【表３８】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	97 588	99 369	82 183	75 589	75 197
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	27 057	35 402	27 920	31 320	25 228
ＰＤＩ	3.1	3.6	2.8	2.94	2.41	2.98

【０２８１】
【表３９】

４．０３　比較実験：グラブスＩＩ触媒（２ｐｈｒの塩化スズ（ＩＩ）（無水））

グラブスＩＩ触媒		塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	$SnCl_2$	2	23

【０２８２】
【表４０】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	138 602	129 318	132 987	155 772	132 360
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	29 298	28 047	23 814	34 319	28 654
ＰＤＩ	3.1	4.73	4.61	5.58	4.53	4.61

【０２８３】
【表４１】

４．０４　比較実験：グラブスＩＩ触媒（０．５ｐｈｒの塩化スズ（ＩＩ）（無水））

グラブスＩＩ触媒		塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	$SnCl_2$	0.5	23

【０２８４】
【表４２】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	172 740	179 958	165 102	195 872	172 011
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	52 378	64 693	55 153	80 763	61 117
ＰＤＩ	3.1	3.29	2.78	2.99	2.42	2.81

【０２８５】
【表４３】

５．０１　比較実験：グラブスＩＩ触媒（２ｐｈｒの塩化鉄（ＩＩ）（無水））

グラブスＩＩ触媒		塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	$FeCl_2$	2	23

【０２８６】
【表４４】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	164 895	130 683	116 729	99 024	78 434
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	76 853	65 115	61 606	52 624	43 608
ＰＤＩ	3.1	2.14	2.00	1.89	1.88	1.79

【０２８７】
【表４５】

５．０２　比較実験：グラブスＩＩ触媒（０．５ｐｈｒの塩化鉄（ＩＩ）（無水））

グラブスＩＩ触媒		塩		温度
量［ｍｇ］	量［ｐｈｒ］	タイプ	量［ｐｈｒ］	［℃］
20	0.05	$FeCl_2$	2	23

【０２８８】
【表４６】

分析データ	反応時間［分］					
	0	30	60	90	180	420
M_w［ｋｇ／モル］	186 832	161 754	102 060	125 433	104 398	84 933
M_n［ｋｇ／モル］	60 000	69 453	73 226	63 871	57 623	46 604
ＰＤＩ	3.1	2.32	2.01	1.96	1.81	1.82

【０２８９】
６．ジアリルマロン酸ジエチルの閉環メタセシスのためのＣａＣｌ$_2$の使用
グラブスＩＩ触媒（４．０１および４．０２）を使用した、ジアリルマロン酸ジエチルの閉環メタセシスを、ＣａＣｌ$_2$無しで１回、１ｍｇのＣａＣｌ$_2$を用いて１回、実施した。グローブボックス中で、１０ｍｇのグラブスＩＩ触媒（０．０１１８ミリモル）をサンプルビンの中に量り込み、そのビンをセプタムで栓をしてから、グローブボックスから取り出した。その触媒を０．３ｍＬの（重水素化していない）クロロベンゼンの中に溶解させ、ＮＭＲチューブの中に移し込んだ。次いで０．２ｍＬの重水素化クロロホルム（ＣＤＣｌ$_3$）を用いてそのサンプルビンを洗い流し、そのＣＤＣｌ$_3$を同様にしてＮＭＲチューブに移し込んだ。塩化カルシウムを使用する実験においては、約１ｍｇの塩化カルシウムも、ＮＭＲチューブの中に導入した。０．１５１ｍＬ（０．６２５ミリモル）のジアリルマロン酸ジエチル（アルドリッチ（ＡＬＤＲＩＣＨ）製）を添加することにより、反応を開始させた。その反応は室温で進行した。所定の時間間隔で、^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルを記録した。

【０２９０】
Ｈ　ＮＭＲにより、反応転化率を求めた。下記の表には、ジアリルマロン酸ジエチル（ＤＥＤＡＭ）の閉環メタセシスに対するＣａＣｌ$_2$添加の促進効果が明らかに示されている。

【０２９１】
【表４７】

グラブスＩＩ触媒を使用したＤＥＤＡＭの閉環メタセシス：

反応時間［分］	転化率（ＣａＣｌ$_2$無し）	転化率（ＣａＣｌ$_2$有り）
0	0%	0%
5	35.1%	37.9%
15	71.4%	77.3%
30	87.8%	96.4%
60	97.7%	100%
90	100%	100%

フロントページの続き

(72)発明者　ヴェルナー・オブレヒト
ドイツ・Ｄ－４７４４７・モエルス・ベートーベンシュトラーセ・４
(72)発明者　カーステン・ラングフェルト
ドイツ・１０５８７・ベルリン・エオザンダーシュトラーセ・３５
(72)発明者　マルティン・シュナイダー
ドイツ・Ｄ－８０８０４・ミュンヘン・プリンツ－オイゲン－シュトラーセ・４
(72)発明者　オスカー・ヌイケン
ドイツ・Ｄ－８１９２７・ミュンヘン・イグナツ－ギュンター－シュトラーセ・１２

審査官　森坂　英昭

(56)参考文献　特表２００７－５２３９１４（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５１７９６６（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１９０８０７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１４９４６０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ　２１／００ － ３８／７４
Ｃ０８Ｃ　１９／０８
Ｃ０８Ｇ　６１／００