

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-530706

(P2007-530706A)

(43) 公表日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 7 F 15/00 (2006.01)	C O 7 F 15/00	C S P A 4 G 1 6 9
B O 1 J 31/22 (2006.01)	B O 1 J 31/22	Z 4 H O 5 O
B O 1 J 31/24 (2006.01)	B O 1 J 31/24	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁)

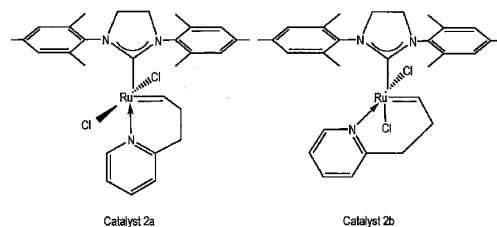
(21) 出願番号	特願2007-506479 (P2007-506479)	(71) 出願人	504315831
(86) (22) 出願日	平成17年3月29日 (2005. 3. 29)		カリフォルニア インスティテュート オブ テクノロジー
(85) 翻訳文提出日	平成18年9月28日 (2006. 9. 28)		アメリカ合衆国 カリフォルニア 91125, パサデナ, イースト カリフォルニア ブールバード 1200, エムエス 201-85
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/010548	(71) 出願人	507021366
(87) 国際公開番号	W02005/094345		マテリア, インコーポレイテッド
(87) 国際公開日	平成17年10月13日 (2005.10.13)		アメリカ合衆国 カリフォルニア 91107, パサデナ, ノース サン ガブリエル ブールバード 60
(31) 優先権主張番号	60/557, 742	(74) 代理人	100078282
(32) 優先日	平成16年3月29日 (2004. 3. 29)		弁理士 山本 秀策
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/604, 158		
(32) 優先日	平成16年8月23日 (2004. 8. 23)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-複素環カルベンリガンドを含有する高活性潜伏オレフィン複分解触媒

(57) 【要約】

本発明は、オレフィン複分解触媒として有用な新規有機金属錯体を提供する。本発明により提供されるこれらの錯体は、N-複素環カルベンリガンドおよびキレート化カルベンリガンドを有し、第8族遷移金属中心と会合している。この錯体の分子構造は、相当な潜伏期間を与えるように、変えることができる。この錯体は、アクリル系オレフィンの閉環複分解および環状オレフィンの開環複分解重合を触媒する際に、特に有用である。また、驚くべきことに、これらの錯体の簡単な異性化によって、これらの触媒のいくつかの開始は、相当に変えることができ、また、異なる異性体の割合を制御することにより、その反応性は、広範囲に調整できることが発見された。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

環状構造内に N - 複素環カルベンリガンドおよびアルキリデン基を含有させた第 8 族遷移金属を含む有機金属錯体であって、該錯体は、少なくとも 2 分間の潜伏期間で、オレフィン複分解反応を触媒できる、有機金属錯体。

【請求項 2】

少なくとも 5 分間の潜伏期間でオレフィン複分解反応を触媒できる、請求項 1 に記載の有機金属錯体。

【請求項 3】

前記オレフィン複分解反応が、閉環複分解である、請求項 1 に記載の有機金属錯体。

10

【請求項 4】

前記オレフィン複分解反応が、開環複分解重合である、請求項 1 に記載の有機金属錯体。

【請求項 5】

前記オレフィン複分解反応が、閉環複分解である、請求項 2 に記載の有機金属錯体。

【請求項 6】

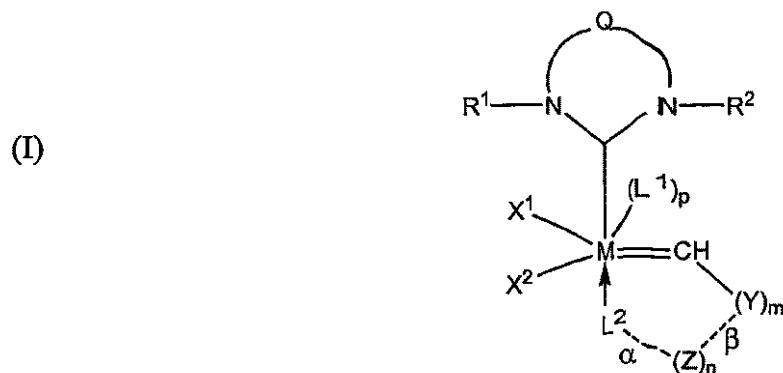
前記オレフィン複分解反応が、開環複分解重合である、請求項 2 に記載の有機金属錯体。

【請求項 7】

式 (I) の構造：

【化 1】

20



30

を有する錯体およびそれらの異性体であって、

ここで：

および は、単結合または不飽和結合を表わすが、但し、 および は、両方共に不飽和結合ではあり得ず；

M は、第 8 族遷移金属であり；

R^1 および R^2 は、別個に、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビル、および官能基から選択され；

Q は、有機ジラジカルであり；

X^1 および X^2 は、アニオン性リガンドであり、そして同一または異なり得；

L^1 は、中性電子供与リガンドであり、そして p は、0 または 1 であり；

40

が単結合であるとき、 L^2 は、 NR^7R^8 、 PR^7R^8 、 $N=CR^7R^8$ 、および $R^7C=NR^8$ から選択され、ここで、 R^7 および R^8 は、別個に、置換および/またはヘテロ原子含有 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、および $C_5 \sim C_{24}$ アリールから選択されるか、または R^7 および R^8 は、一緒になって、複素環を形成でき；

が不飽和結合であるとき、 L^2 は、 NR^7 および PR^7 から選択され、ここで、 R^7 は、先に定義したとおりであるか、または L^2 および Z は、芳香環内の隣接原子を表わし；

Y および Z は、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^9-$ 、および -

50

PR^9 - から別個に選択される結合であり、ここで、 R^9 は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、およびヘテロ原子含有置換ヒドロカルビルから選択され、さらに、ここで、 Y および Z は、芳香環内の隣接原子を表わし得；

m は、0 または 1 であり；そして

n は、0 または 1 である、

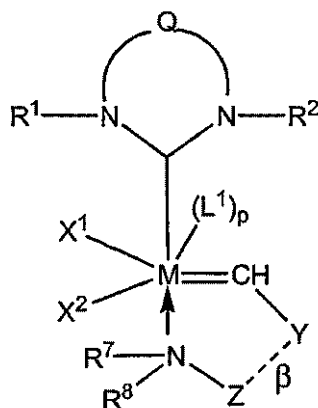
錯体およびそれらの異性体。

【請求項 8】

式 (II) の構造：

【化 2】

(II)



10

20

を有する錯体およびそれらの異性体であって、

ここで：

Q は、単結合または不飽和結合を表わし；

M は、第 8 族遷移金属であり；

R^1 および R^2 は、別個に、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビル、および官能基から選択され；

Q は、有機ジラジカルであり；

X^1 および X^2 は、アニオン性リガンドであり、そして同一または異なり得；

L^1 は、中性電子供与リガンドであり、そして p は、0 または 1 であり；

30

R^7 および R^8 は、別個に、置換および / またはヘテロ原子含有 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、および $C_5 \sim C_{24}$ アリールから選択されるか、または R^7 および R^8 は、一緒になって、複素環を形成でき；

Y および Z は、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^9-$ 、および PR^9 - から別個に選択される結合であり、ここで、 R^9 は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、およびヘテロ原子含有置換ヒドロカルビルから選択され、さらに、ここで、 Y および Z は、芳香環内の隣接原子を表わし得る、

錯体およびそれらの異性体。

【請求項 9】

40

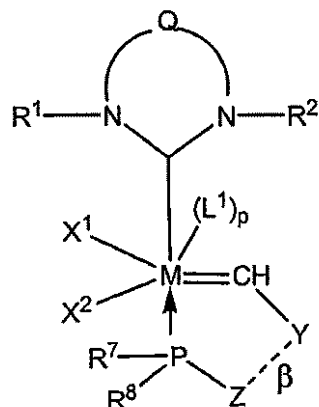
R^7 および R^8 が、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは $C_5 \sim C_{12}$ アリールであり、そして Y が、置換または非置換メチレンまたはエチレン結合である、請求項 8 に記載の錯体。

【請求項 10】

式 (III) の構造：

【化 3】

(III)



10

を有する錯体およびそれらの異性体であって、

ここで：

は、単結合または不飽和結合を表わし；

M は、第 8 族遷移金属であり；

R¹ および R² は、別個に、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビル、および官能基から選択され；

Q は、有機ジラジカルであり；

20

X¹ および X² は、アニオン性リガンドであり、そして同一または異なり得；

L¹ は、中性電子供与リガンドであり、そして p は、0 または 1 であり；

R⁷ および R⁸ は、別個に、置換および / またはヘテロ原子含有 C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、C₂ ~ C₂₀ アルキニル、および C₅ ~ C₂₄ アリールから選択されるか、または R⁷ および R⁸ は、一緒になって、複素環を形成でき；

Y および Z は、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビレン、-O-、-S-、-NR⁹-、および -PR⁹- から別個に選択される結合であり、ここで、R⁹ は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、およびヘテロ原子含有置換ヒドロカルビルから選択され、さらに、ここで、Y および Z は、芳香環内の隣接原子を表わし得る、

30

錯体およびそれらの異性体。

【請求項 11】

R⁷ および R⁸ が、C₁ ~ C₁₂ アルキルまたは C₅ ~ C₁₂ アリールであり、そして Y が、置換または非置換メチレンまたはエチレン結合である、請求項 10 に記載の錯体。

【請求項 12】

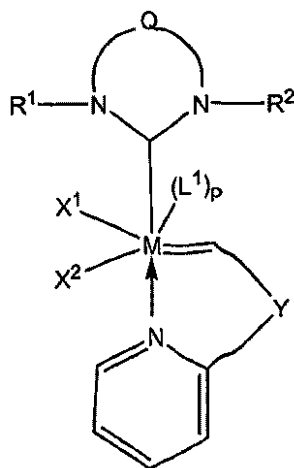
R⁷ および R⁸ が、フェニルであり、そして Y が、エチレンである、請求項 11 に記載の錯体。

【請求項 13】

式 (IV) の構造：

【化 4】

(IV)



10

を有する錯体およびそれらの異性体であって、
ここで：

M は、第 8 族遷移金属であり；

R¹ および R² は、別個に、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビル、および官能基から選択され；

Q は、有機ジラジカルであり；

20

X¹ および X² は、アニオン性リガンドであり、そして同一または異なり得；

L¹ は、中性電子供与リガンドであり、そして p は、0 または 1 であり；

Y は、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビレン、- O -、- S -、- NR⁹ -、および - PR⁹ - から選択される結合であり、ここで、R⁹ は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、およびヘテロ原子含有置換ヒドロカルビルから選択される、

錯体およびそれらの異性体。

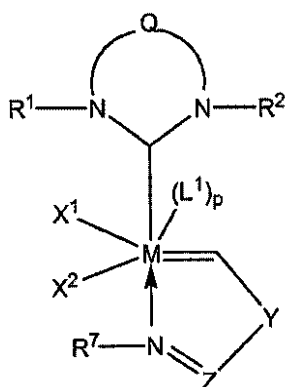
【請求項 14】

式 (V) の構造：

30

【化 5】

(V)



40

を有する錯体およびそれらの異性体であって、
ここで：

M は、第 8 族遷移金属であり；

R¹ および R² は、別個に、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビル、および官能基から選択され；

Q は、有機ジラジカルであり；

X¹ および X² は、アニオン性リガンドであり、そして同一または異なり得；

L¹ は、中性電子供与リガンドであり、そして p は、0 または 1 であり；

50

R^7 は、置換および/またはヘテロ原子含有 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、および $C_5 \sim C_{24}$ アリールから選択され；

Y および Z は、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^9-$ 、および $-PR^9-$ から別個に選択される結合であり、ここで、 R^9 は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、およびヘテロ原子含有置換ヒドロカルビルから選択される、

錯体およびそれらの異性体。

【請求項 15】

オレフィン複分解反応を触媒する方法であって、オレフィン複分解を可能にするように選択された反応条件下で、オレフィン性反応物を、請求項 1、7、8、9、10、11、12、13 または 14 のいずれか 1 項に記載の前記触媒錯体と接触させる工程を包含する、方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、オレフィン複分解触媒に関し、さらに特定すると、潜伏オレフィン複分解触媒として有用な新規な第 8 族遷移金属錯体に関する。本発明は、触媒作用、有機合成および有機金属化学の分野で有用性がある。

【背景技術】

20

【0002】

（発明の背景）

オレフィン複分解触媒作用は、強力な技術であり、これは、最近では、炭素 - 炭素結合を形成する汎用方法として、極めて注目されており、そして有機合成および高分子化学において、多数の用途がある（非特許文献 1）。オレフィン複分解反応の系統には、閉環複分解（RCM）、交差複分解（CM）、開環複分解重合（ROMP）、および非環式ジエン複分解重合（ADMET）が挙げられる。オレフィン複分解の成功は、いくつかの明確な遷移金属錯体（例えば、Schrock モリブデン触媒ならびに Grubbs ルテニウムおよびオスミウム触媒の開発に由来している（例えば、非特許文献 2；非特許文献 3；非特許文献 4；非特許文献 5；非特許文献 6 を参照のこと）。これらの錯体の発見に続いて、オレフィン複分解研究のかなりの部分は、それらの活性、選択性および/または安定性を高めるために、ルテニウムおよびオスミウムカルベン触媒を調整することに集中している。最も一般的な方策は、モノ - デンテート（mono-dentate）リガンドを他のモノ - デンテートリガンドで置き換えて新しい有用な特性を有する触媒錯体を提供することが関与している。

30

【0003】

初期の画期的なルテニウム触媒には、一般式 $(PR_3)_2(X)_2M = CHR'$ の一次ビスホスフィン錯体があり、ここで、M は、ルテニウム（Ru）またはオスミウム（Os）であり、X は、ハロゲン（例えば、Cl、Br または I）を表わし、R は、アルキル、シクロアルキルまたはアリール基（例えば、ブチル、シクロヘキシルまたはフェニル）であり、そして R' は、アルキル、アルケニルまたはアリール基（例えば、メチル、 $CH = C(CH_3)_2$ 、フェニルなど）を表わす（非特許文献 7；非特許文献 8；非特許文献 9 を参照のこと）。これらの種類の触媒の例は、Grubbs らの特許文献 1、特許文献 2 および特許文献 3 で記載されている。このような錯体は、相当な数のオレフィン複分解変換を触媒できるものの、これらのビスホスフィン錯体は、ある種の条件下にて、望ましい活性よりも低い活性を示し得、寿命が限られ得る。

40

【0004】

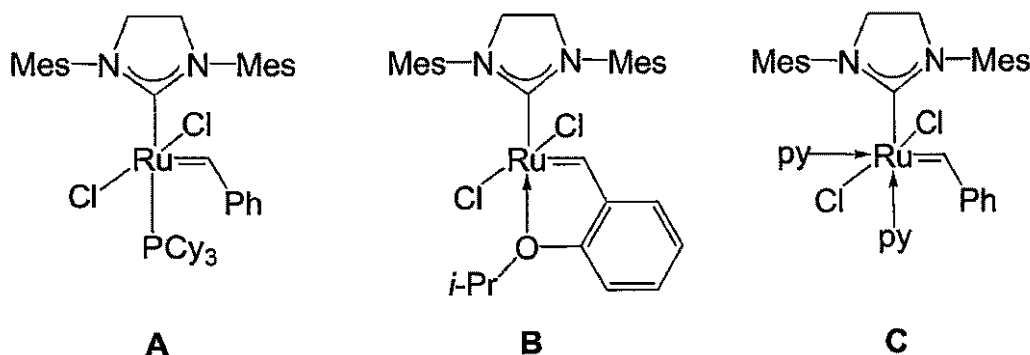
この分野においてさらに開発がなされたことで、これらのホスフィンリガンドを高張った N - 複素環カルベン（NHC）リガンドで置き換えて（非特許文献 10）一般式 $(L)(PR_3)(X)_2Ru = CHR'$ の錯体を得ることにより、活性および安定性が大きく

50

高まり、ここで、Lは、NHCリガンド（例えば、1,3-ジメシチルイミダゾール-2-イリデン（IMes）および1,3-ジメシチル-4,5-ジヒドロイミダゾール-2-イリデン（sIMes）を表わし、Xは、ハロゲン（例えば、Cl、BrまたはI）を表わし、Rは、アルキル、シクロアルキルまたはアリール基（例えば、ブチル、シクロヘキシルまたはフェニル）を表わし、そしてR'は、アルキル、アルケニルまたはアリール基（例えば、メチル、 $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、フェニルなど）を表わす。代表的な構造には、錯体A（同書）、錯体B（非特許文献11）、および錯体C（非特許文献12；非特許文献13）が挙げられる：

【0005】

【化6】



先のビスホスフィン錯体とは異なり、種々のイミダゾリリジン（imidazolinylidene）触媒は、触媒複分解によって、三置換および四置換オレフィンを効率的に形成させる。これらの種類の触媒の例は、特許文献4および特許文献5で記載されている。活性ルテニウム錯体のいくつかの合成および反応性のさらなる例は、非特許文献14；非特許文献15；非特許文献16；非特許文献17；非特許文献18で報告されている。さらに嵩張ったイミダゾリリジンリガンド（例えば、1,3-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-4,5-ジヒドロイミダゾール-2-イリデン（非特許文献19）または電子欠乏ホスフィンリガンド（例えば、フッ化アリールホスフィン（非特許文献20））を使用することにより、これらの触媒をさらに調整すると、なお一層高い活性が得られた。

【0006】

高い触媒活性をもたらすリガンド置換の他の例には、 $(L)(PR_3)(X)_2M=CHR'$ 錯体のホスフィンリガンドを1個または2個のピリジン型リガンドで置き換えて、一般式 $(L)(L')_n(X)_2M=CHR'$ の化合物を得ることがあり、ここで、 $n=1$ または 2 であり、Lは、イミダゾリリジンリガンドを表わし、L'は、ピリジン（Py）またはピリジンリガンドを表わし、Xは、ハロゲン（例えば、Cl、BrまたはI）を表わし、そしてR'は、アルキル、アルケニルまたはアリール基（例えば、メチル、 $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、フェニルなど）を表わす。これらのピリジン錯体は、開始が極めて速く、リビング開環複分解重合（非特許文献21）だけでなく、アクリロニトリルとのオレフィン交差複分解のような非常に難しいプロセスを触媒する（非特許文献13）。

【0007】

モノ-デンテートリガンド置換のさらに他の例には、ハロゲンリガンドをアリール-オキソリガンドで置き換えることがあり、これは、一例では、活性の高い触媒を生じる： $(L)(L')_n(RO)_2Ru=CHR'$ であって、ここで、 $n=1$ であり、Lは、イミダゾリリジンリガンドを表わし、L'は、ピリジンリガンドを表わし、Rは、フッ化アリール基を表わし、そしてR'は、アルキル、アルケニルまたはアリール基を表わす（非特許文献22）。

【0008】

オレフィン複分解触媒を調整する異なる方策は、金属中心に結合されたリガンドの2個を連結することが関係している。特に重要なものには、Hoveydaなどにより報告されたキレート化カルベン種がある（非特許文献23；非特許文献24；非特許文献25；

10

20

30

40

50

非特許文献 26)。これらの触媒は、非常に安定であり、そして空気中にて、カラムクロマトグラフィーで精製できる。代表的なこのような触媒は、触媒 PR-1 および PR-2 と命名されているが、図 1 で図示されている。触媒 PR-2 は、優れた安定性と高い活性を併せ持ち、そして中程度から優れた収率で、アクリロニトリルと末端オレフィンとの交差複分解を活発に促進する。

【0009】

これらの試みの殆どは、ルテニウムカルベン複分解触媒の活性および開始速度を高めることに集中しているものの、依然として、よりゆっくりと（すなわち、より潜在的に）開始する非常に活性な触媒が必要とされている。これは、複分解重合（これらは、実際、典型的には、触媒/樹脂混合物がゲル化または固化する前に混合し、処理し、そして加工する相当な時間（「作業時間」）を必要とする）を実行するとき、特に有益な特徴であり得る。1成分触媒系（例えば、金属カルベンオレフィン複分解触媒）については、潜伏期間は、一般に、温度変化によって、達成される。この触媒/樹脂混合物は、重合を十分に禁止する十分に低い温度で処理できるか、その触媒は、外界温度で、十分な作業時間を許容するために、熱活性化されるように設計されなければならないか、いずれかである。

10

【0010】

ゆっくりと開始するルテニウムおよびオスミウムビニリデン錯体を使用する熱的活性化潜伏複分解重合触媒系の一例は、特許文献 6 で記載されている。しかしながら、このビニリデンリガンドの置換基の種類を変えることにより、その潜伏性が中程度に制御できるにすぎず、このようなビニリデン錯体は、しばしば、歪みのないオレフィンには、効率的な複分解触媒ではない。キレート化カルベンリガンドを含有する潜伏オレフィン複分解触媒の他の例には、 $(PR_3)_2(Cl)_2Ru=CHR'$ 錯体と 2-(3-ブテニル)ピリジンとを反応させることによる 2-ピリジルエタニルルテニウムカルベン錯体 $(PR_3)(Cl)_2Ru(CH(CH_2)_2-C, N-2-C_5H_4N)$ があり、これは、van der Schaaf により、開発された（非特許文献 27）。これらの種類の触媒もまた、特許文献 7 で記載されている。これらの触媒は、それらのビス-ホスフィン対応物よりもゆっくりと開始するものの、NH₂C 触媒系のような高い活性に欠けている。さらに別の種類の潜伏オレフィン複分解触媒は、van der Schaaf により、特許文献 8 で記載されている。後者の触媒は、ヘキサ配位（hexacoordinate）ルテニウムまたはオスミウム錯体であり、ここで、6 個のリガンドのうちの 2 個は、好ましくは、ピリジンリガンドである。

20

30

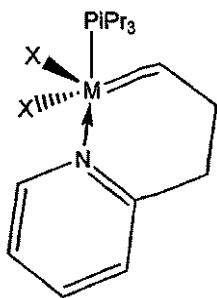
【0011】

NH₂C リガンドを含有する高活性潜伏触媒の新しい例を開発しようとする際に、従来技術の教示は、明確な方向性を提示していない。特許文献 8 は、一般構造 $(PR_3)(X)_2(L)_2M=CHR'$ のヘキサ配位ホスフィン結合錯体を教示しており、ここで、L リガンドは、ピリジンまたは置換ピリジンであるか、または一緒になって、キレート化ビピリジンであり、これらは、潜伏複分解触媒である。特許文献 9 で提示されたデータは、このような触媒の潜伏性を確認しているが、また、対照的に、一般構造 $(NH_2C)(X)_2(L)_2M=CHR'$ の関連したヘキサ配位 NH₂C 結合錯体が潜伏触媒ではなく、実際には、この種の触媒でかつて観察された最も急速に開始する触媒であることを示している（例えば、cf. 非特許文献 21 および非特許文献 13）。特許文献 7 は、一般構造 D のホスフィン結合架橋カルベン錯体が潜伏複分解触媒であるのに対して、一般構造 E の類似の NH₂C 結合錯体がそうではないことを教示している（例えば、非特許文献 28）。これらの知見は、NH₂C リガンドを含む高活性触媒を使って潜伏性を達成することが困難であることを示唆している。

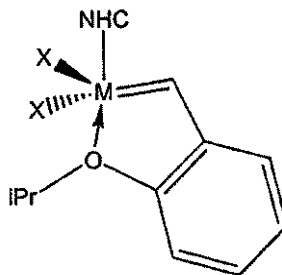
40

【0012】

【化 7】



D



E

10

【特許文献 1】米国特許第 5,312,940 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5,969,170 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 6,111,121 号明細書

【特許文献 4】国際公開第 99/51344 号パンフレット

【特許文献 5】国際公開第 00/71554 号パンフレット

【特許文献 6】米国特許第 6,107,420 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 6,306,987 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 6,077,805 号明細書

20

【特許文献 9】米国特許出願公開第 2002/0177710 号明細書

【非特許文献 1】R. H. Grubbs, 「Handbook of Metathesis」 Vol. 2 および 3; Wiley VCH, Weinheim, 2003 年

【非特許文献 2】Schrock、Tetrahedron (1999 年) 55, p. 8141 - 8153

【非特許文献 3】Schrock、Acc. Chem. Res. (1990 年) 23, p. 158 - 165

【非特許文献 4】Grubbs、Tetrahedron (1998 年) 54, p. 4413 - 4450

【非特許文献 5】Trnka、Acc. Chem. Res. (2001 年) 34, p. 18 - 29

【非特許文献 6】Grubbs, 「Handbook of Metathesis」 Vol. 1; Wiley VCH, Weinheim, 2003 年

【非特許文献 7】Nguyen、J. Am. Chem. Soc. (1992 年) 114, p. 3974 - 3975

【非特許文献 8】Schwab、Angew. Chem., Int. Ed. (1995 年) 34, p. 2039 - 2041

【非特許文献 9】Schwab、J. Am. Chem. Soc. (1996 年) 118, p. 100 - 110

【非特許文献 10】Scholl、Organic Letters (1999 年) 1, p. 953 - 956

【非特許文献 11】Garber、J. Am. Chem. Soc. (2000 年) 122, p. 8168 - 8179

【非特許文献 12】Sanford、Organometallics (2001 年) 20, p. 5314 - 5318

【非特許文献 13】Love、Angew. Chem., Int. Ed. (2002 年) 41, p. 4035 - 4037

【非特許文献 14】Fuerstner、Chem. Eur. J. (2001 年) 7, No. 15, p. 3236 - 3253

【非特許文献 15】Blackwell、J. Am. Chem. Soc. (2000 年) 50

) 122, p. 58 - 71

【非特許文献16】Chatterjee, J. Am. Chem. Soc. (2000年) 122, p. 3783 - 3784

【非特許文献17】Chatterjee, Angew. Chem. Int. Ed. (2000年) 41, p. 3171 - 3174

【非特許文献18】Chatterjee, J. Am. Chem. Soc. (2003年) 125, p. 11360 - 11370

【非特許文献19】Dinger, Adv. Synth. Catal. (2002年) 344, p. 671 - 677

【非特許文献20】Love, J. Am. Chem. Soc. (2003年) 125, p. 10103 - 10109 10

【非特許文献21】Choi, Chem. Int. Ed. (2003年) 42, p. 1743 - 1746

【非特許文献22】Conrad, Organometallics (2003年) 22, p. 3634 - 3636

【非特許文献23】Gaber, J. Am. Chem. Soc. (2000年) 122, p. 8168 - 8179

【非特許文献24】Kingsbury, J. Am. Chem. Soc. (1999年) 121, p. 791 - 799

【非特許文献25】Harrity, J. Am. Chem. Soc. (1997年) 119, p. 1488 - 1489 20

【非特許文献26】Harrity, J. Am. Chem. Soc. (1998年) 120, p. 2343 - 2351

【非特許文献27】van der Schaaf, J. Organometallic Chemistry (2000年) 606, p. 65 - 74

【非特許文献28】Courchay, Macromolecules (2003年) 36, p. 8231 - 8239

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

従って、技術が進歩しているにもかかわらず、NHC系触媒に関連した高い活性を維持しつつ、ゆっくりと開始するオレフィン複分解触媒が引き続いて必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

(発明の要旨)

本発明は、NHCリガンドおよびキレート化カルベンリガンドを含む新規な高活性の潜伏オレフィン複分解触媒に関する。このキレート化カルベンリガンドを慎重に選択することにより、数分間から数時間またはそれ以上の潜伏期間を有する触媒が得られる。また、驚くべきことに、これらの錯体の簡単な異性化によって、これらの触媒のいくつかの開始は、相当に変えることができ、また、異なる異性体の割合を制御することにより、その反応性は、広範囲に調整できることが発見された。これらの触媒は、アクリル系オレフィンのRCMおよび環状オレフィンのROMPで特に有用である。

【0015】

本発明の触媒錯体は、一般に、式(I)の構造を有し、また、およびそれらの異性体を含む：

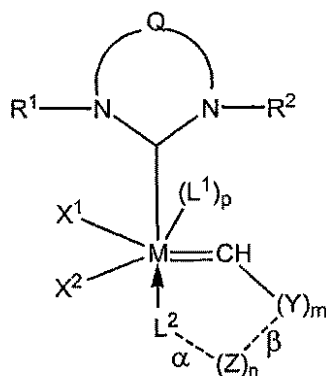
【0016】

30

40

【化 8】

(I)



10

ここで：

点線で示し および として命名した結合は、単結合または不飽和（例えば、二重）結合を表わすが、但し、 および は、両方共に不飽和結合ではあり得ない；

Mは、第8族遷移金属、一般に、ルテニウム（Ru）またはオスミウム（Os）である；

R¹ および R² は、別個に、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビル、および官能基から選択される；

20

Qは、有機ジラジカル、すなわち、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレンまたはヘテロ原子含有置換ヒドロカルビレンリンカーであり、さらに、ここで、Q内の隣接原子上の2個またはそれ以上の置換基は、結合されて、追加環状基を形成し得る；

X¹ および X² は、アニオン性リガンドであり、そして同一または異なり得る；

L¹ は、中性電子供与リガンドであり、そしてpは、0または1である；

が単結合であるとき、L² は、NR⁷ R⁸、PR⁷ R⁸、N = CR⁷ R⁸、および R⁷ C = NR⁸ から選択され、ここで、R⁷ および R⁸ は、別個に、置換および/またはヘテロ原子含有 C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、C₂ ~ C₂₀ アルキニル、および C₅ ~ C₂₄ アリールから選択されるか、または R⁷ および R⁸ は、一緒になっ

30

て、複素環を形成できる；
が不飽和結合（例えば、二重結合）であるとき、L² は、NR⁷ および PR⁷ から選択され、ここで、R⁷ は、先に定義したとおりである；

YおよびZは、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビレン、-O-、-S-、-NR⁹-、および -PR⁹- から別個に選択される連鎖であり、ここで、R⁹ は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、およびヘテロ原子含有置換ヒドロカルビルから選択され、さらに、ここで、YおよびZ、または L² および Zは、芳香環内の隣接原子を表わし得る；

mは、0または1である；そして

40

nは、0または1である。

【0017】

他の実施態様では、反応触媒として前記錯体を使用して、オレフィン複分解反応を実行する方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

（発明の詳細な説明）

特に明記しない限り、本発明は、特定の反応物、反応条件などには限定されず、これらは変えられ得ることが理解できるはずである。また、本明細書中で使用する専門用語は、特定の実施態様を説明する目的のためにのみ提示され、限定する意図はないことが理解で

50

きるはずである。

【0019】

本明細書および添付の請求の範囲で使用する単数形「a」、「an」および「the」は、文脈にて他に明らかに指示がなければ、複数物の指示物を包含する。それゆえ、例えば、「a catalyst」または「a complex」との指示物は、単一の触媒または錯体だけでなく、複数の異なる触媒または錯体の組み合わせまたは混合物を含み、「a substituent」との指示物は、単一の置換基だけでなく、同一であり得るかまたはあり得ない2個またはそれ以上の置換基を含むなどである。

【0020】

以下の本明細書および請求の範囲において、多数の用語は、以下の意味を有する：

10

「式を有する」または「構造を有する」との語句は、限定されるとは解釈されず、「含む」との用語が一般に使用されるのと同じ様式で、使用される。

【0021】

本明細書中で使用する「アルキル」との用語は、典型的には、必ずしもそうではないが、1個～約20個の炭素原子、好ましくは、1個～約12個の炭素原子を含有する直鎖、分枝または環状飽和炭化水素基（例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、オクチル、デシルなどだけでなく、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシルなど））を意味する。一般に、この場合もやはり必ずしもそうではないが、本明細書中のアルキル基は、1個～約12個の炭素原子を含有する。「低級アルキル」との用語は、1個～6個の炭素原子を有するアルキル基を意図し、そして「シクロアルキル」との特定の用語は、典型的には、4個～8個、好ましくは、5個～7個の炭素原子を有する環状アルキル基を意図する。「置換アルキル」との用語は、1個またはそれ以上の置換基で置換されたアルキルを意味し、また、「ヘテロ原子含有アルキル」および「ヘテロアルキル」との用語は、少なくとも1個の炭素原子をヘテロ原子で置き換えたアルキルを意味する。特に明記しない限り、「アルキル」および「低級アルキル」との用語は、それぞれ、直鎖、分枝、環状、非置換、置換および/またはヘテロ原子含有アルキルおよび低級アルキルを含む。

20

【0022】

本明細書中で使用する「アルキレン」との用語は、二官能性の直鎖、分枝または環状アルキル基を意味し、ここで、「アルキル」は、上で定義したとおりである。

30

【0023】

本明細書中で使用する「アルケニル」との用語は、少なくとも1個の二重結合を含む2個～約20個の炭素原子の直鎖、分枝または環状炭化水素基（例えば、エテニル、n-プロペニル、イソプロペニル、n-ブテニル、イソブテニル、オクテニル、デセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、エイコセニル、テトラコセニルなど）を意味する。本明細書中で好ましいアルケニル基は、2個～約12個の炭素原子を含有する。「低級アルケニル」との用語は、2個～6個の炭素原子を有するアルケニル基を意図し、そして「シクロアルケニル」との特定の用語は、典型的には、5個～8個の炭素原子を有する環状アルケニル基を意図する。「置換アルケニル」との用語は、1個またはそれ以上の置換基で置換されたアルケニルを意味し、また、「ヘテロ原子含有アルケニル」および「ヘテロアルケニル」との用語は、少なくとも1個の炭素原子をヘテロ原子で置き換えたアルケニルを意味する。特に明記しない限り、「アルケニル」および「低級アルケニル」との用語は、それぞれ、直鎖、分枝、環状、非置換、置換および/またはヘテロ原子含有アルケニルおよび低級アルケニルを含む。

40

【0024】

本明細書中で使用する「アルケニレン」との用語は、二官能性の直鎖、分枝または環状アルケニル基を意味し、ここで、「アルケニル」は、上で定義したとおりである。

【0025】

本明細書中で使用する「アルキニル」との用語は、少なくとも1個の三重結合を含む2個～約20個の炭素原子の直鎖または分枝炭化水素基（例えば、エチニル、n-プロピニ

50

ルなど)を意味する。本明細書中で好ましいアルキニル基は、2個～約12個の炭素原子を含有する。「低級アルキニル」との用語は、2個～6個の炭素原子を有するアルキニル基を意図する。「置換アルキニル」との用語は、1個またはそれ以上の置換基で置換されたアルキニルを意味する。特に明記しない限り、「アルキニル」および「低級アルキニル」との用語は、それぞれ、直鎖、分枝、非置換、置換および/またはヘテロ原子含有アルキニルおよび低級アルキニルを含む。

【0026】

本明細書中で使用する「アルキニレン」との用語は、二官能性のアルキニル基を意味し、ここで、「アルキニル」は、上で定義したとおりである。

【0027】

本明細書中で使用する「アルコキシ」との用語は、単一の末端エーテル結合を介して結合されたアルキル基を意図する；すなわち、「アルコキシ」基とは、-O-アルキルとして表され得、ここで、アルキルは、上で定義したとおりである。「低級アルコキシ」基とは、1個～6個の炭素原子を含むアルコキシ基を意図する。同様に、「アルケニルオキシ」および「低級アルケニルオキシ」とは、それぞれ、単一の末端エーテル結合を介して結合されたアルケニル基および低級アルケニル基を意味し、そして「アルキニルオキシ」および「低級アルキニルオキシ」とは、それぞれ、単一の末端エーテル結合を介して結合されたアルキニル基および低級アルキニル基を意味する。

【0028】

本明細書中で使用する「アリール」との用語は、特に明記しない限り、単一の芳香環または複数の芳香環（これらは、共に縮合されるか、直接的に連結されるか、または（共通基（例えば、メチレン部分またはエチレン部分）と結合されるように）間接的に連結される）を含有する芳香族置換基を意味する。好ましいアリール基は、5個～24個の炭素原子を含有し、特に好ましいアリール基は、5個～14個の炭素原子を含有する。代表的なアリール基は、1個の芳香環または2個の縮合または結合芳香環を含有する（例えば、フェニル、ナフチル、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルアミン、ベンゾフェノンなど）。「置換アリール」とは、1個またはそれ以上の置換基で置換されたアリール部分を意味し、「ヘテロ原子含有アリール」および「ヘテロアリール」との用語は、以下でさらに詳細に記載されるように、少なくとも1個の炭素原子をヘテロ原子で置き換えたアリール置換基を意味する。

【0029】

本明細書中で使用する「アリールオキシ」との用語は、単一の末端エーテル結合を介して結合されるアリール基を意味し、ここで、「アリール」は、上記で規定されるとおりである。「アリールオキシ」基は、-O-アリールとして表され得、ここでアリールは、上で定義したとおりである。好ましいアリールオキシ基は、5個～20個の炭素原子を含有し、特に好ましいアリールオキシ基は、5個～14個の炭素原子を含む。アリールオキシ基の例には、以下が挙げられるが、これらに限定されない：フェノキシ、o-ハロ-フェノキシ、m-ハロ-フェノキシ、p-ハロ-フェノキシ、o-メトキシ-フェノキシ、m-メトキシ-フェノキシ、p-メトキシ-フェノキシ、2,4-ジメトキシ-フェノキシ、3,4,5-トリメトキシ-フェノキシなど。

【0030】

「アルカリール」との用語は、アルキル置換基を有するアリール基を意味し、そして「アラルキル」との用語は、アリール置換基を有するアルキル基を意味し、ここで、「アリール」および「アルキル」は、上で定義したとおりである。好ましいアルカリール基およびアラルキル基は、6個～24個の炭素原子を含有し、特に好ましいアルカリール基およびアラルキル基は、6個～16個の炭素原子を含有する。アルカリール基には、例えば、p-メチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、p-シクロヘキシルフェニル、2,7-ジメチルナフチル、7-シクロオクチルナフチル、3-エチル-シクロペンタ-1,4-ジエンなどが挙げられる。アラルキル基の例には、以下が挙げられるが、これらに限定されない：ベンジル、2-フェニル-エチル、3-フェニル-プロピル、4-フェニル-

10

20

30

40

50

ブチル、5 - フェニル - ペンチル、4 - フェニルシクロヘキシル、4 - ベンジルシクロヘキシル、4 - フェニルシクロヘキシルメチル、4 - ベンジルシクロヘキシルメチルなど。「アルカリールオキシ」および「アラルキルオキシ」との用語は、式 - OR の置換基を意味し、ここで、R は、それぞれ、すぐ上で定義したアルカリールまたはアラルキルである。

【0031】

「アシル」との用語は、式 - (CO) - アルキル、- (CO) - アリールまたは - (CO) - アラルキルを有する置換基を意味し、そして「アシルオキシ」との用語は、式 - O (CO) - アルキル、- O (CO) - アリールまたは - O (CO) - アラルキルを有する置換基を意味し、ここで、「アルキル」、「アリール」および「アラルキル」は、上で定義したとおりである。

10

【0032】

「環式」との用語は、脂環式置換基または芳香族置換基を意味し、置換および/またはヘテロ原子含有であり得るかあり得ず、そして単環式、二環式または多環式であり得る。「脂環式」との用語は、芳香族環式部分に対して、脂肪族環式部分を意味するように、通常の意味で使用され、そして単環式、二環式または多環式であり得る。

【0033】

「ハロ」および「ハロゲン」との用語は、クロロ、ブロモ、フルオロまたはヨード置換基を意味するように、通常の意味で使用される。

【0034】

「ヒドロカルビル」とは、1個～約30個の炭素原子、好ましくは、1個～約24個の炭素原子、最も好ましくは、1個～約12個の炭素原子を含有する一価ヒドロカルビルラジカルを意味し、これには、直鎖種、分枝種、環状種、飽和種または不飽和種（例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基など）が挙げられる。「低級ヒドロカルビル」との用語は、1個～6個の炭素原子、好ましくは、1個～4個の炭素原子を有するヒドロカルビル基を意味し、そして「ヒドロカルビレン」との用語は、1個～約30個の炭素原子、好ましくは、1個～約24個の炭素原子、最も好ましくは、1個～約12個の炭素原子を含有する二価ヒドロカルビル部分を意味し、これには、直鎖種、分枝種、環状種、飽和種または不飽和種などが挙げられる。「低級ヒドロカルビレン」との用語は、1個～6個の炭素原子の炭素原子を有するヒドロカルビレン基を意味する。「置換ヒドロカルビル」との用語は、1個またはそれ以上の置換基で置換されたヒドロカルビルを意味し、また、「ヘテロ原子含有ヒドロカルビル」および「ヘテロヒドロカルビル」との用語は、少なくとも1個の炭素原子をヘテロ原子で置き換えたヒドロカルビルを意味する。同様に、「置換ヒドロカルビレン」とは、1個またはそれ以上の置換基で置換されたヒドロカルビレンを意味し、また、「ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン」および「ヘテロヒドロカルビレン」との用語は、少なくとも1個の炭素原子をヘテロ原子で置き換えたヒドロカルビレンを意味する。特に明記しない限り、「ヒドロカルビル」および「ヒドロカルビレン」との用語は、それぞれ、置換および/またはヘテロ原子含有ヒドロカルビルおよびヒドロカルビレンを含むと解釈される。

20

30

【0035】

「ヘテロ原子含有炭化水素基」におけるような「ヘテロ原子含有」との用語は、1個またはそれ以上の炭素原子を炭素以外の原子（例えば、窒素、酸素、イオウ、リンまたはケイ素）で置き換えた炭化水素分子またはヒドロカルビル分子断片を意味する。同様に、「ヘテロアルキル」との用語は、ヘテロ原子を含有するアルキル置換基を意味し、「複素環」との用語は、ヘテロ原子を含有する環状置換基を意味し、「ヘテロアリール」および「ヘテロ芳香族」との用語は、それぞれ、ヘテロ原子を含有する「アリール」および「芳香族」を意味するなどである。「複素環」基または化合物は、芳香族であり得るかあり得ず、さらに、「複素環」は、「アリール」に関して上記のような単環式、二環式または多環式であり得ることに注目すべきである。

40

【0036】

50

「置換ヒドロカルビル」、「置換アルキル」、「置換アリール」などの「置換」とは、上記定義の一部で暗示されているように、そのヒドロカルビル部分、アルキル部分、アリール部分または他の部分において、炭素原子（または他の原子）に結合した少なくとも1個の水素原子を1個またはそれ以上の非水置換基で置き換えたことを意味する。このような置換基の例には、以下が挙げられるが、これらに限定されない：本明細書中にて「F_n」と呼ぶ官能基、例えば、ヒドロキシル、スルフヒドリル、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、C₅ ~ C₂₄ アリールオキシ、C₆ ~ C₂₄ アラルキルオキシ、C₆ ~ C₂₄ アルカリールオキシ、アシル（C₂ ~ C₂₀ アルキルカルボニル（-CO-アルキル）およびC₆ ~ C₂₄ アリールカルボニル（-CO-アリール）を含めて）、アシルオキシ（-O-アシル、C₂ ~ C₂₀ アルキル-カルボニルオキシ（-O-CO-アルキル）およびC₆ ~ C₂₄ アリールカルボニルオキシ（-O-CO-アリール）を含めて）、C₂ ~ C₂₀ アルコキシ-カルボニル（-（CO）-O-アルキル）、C₆ ~ C₂₄ アリールオキシカルボニル（-（CO）-O-アリール）、ハロカルボニル（-CO）-Xであって、ここで、Xは、ハロである）、C₂ ~ C₂₀ アルキルカルボナト（-O-（CO）-O-アルキル）、C₆ ~ C₂₄ アリールカルボナト（-O-（CO）-O-アリール）、カルボキシ（-COOH）、カルボキシラト（-COO⁻）、カルバモイル（-（CO）-NH₂）、モノ-（C₁ ~ C₂₀ アルキル）-置換カルバモイル（-（CO）-NH（C₁ ~ C₂₀ アルキル））、ジ-（C₁ ~ C₂₀ アルキル）-置換カルバモイル（-（CO）-N（C₁ ~ C₂₀ アルキル）₂）、モノ-（C₅ ~ C₂₄ アリール）-置換カルバモイル（-（CO）-NH-アリール）、ジ-（C₅ ~ C₂₄ アリール）-置換カルバモイル（-（CO）-N（C₅ ~ C₂₄ アリール）₂）、ジ-N-（C₁ ~ C₂₀ アルキル）、N-（C₅ ~ C₂₄ アリール）-置換カルバモイル、チオカルバモイル（-（CS）-NH₂）、モノ-（C₁ ~ C₂₀ アルキル）-置換チオカルバモイル（-（CO）-NH（C₁ ~ C₂₀ アルキル））、ジ-（C₁ ~ C₂₀ アルキル）-置換チオカルバモイル（-（CO）-N（C₁ ~ C₂₀ アルキル）₂）、モノ-（C₅ ~ C₂₄ アリール）-置換チオカルバモイル（-（CO）-NH-アリール）、ジ-（C₅ ~ C₂₄ アリール）-置換チオカルバモイル（-（CO）-N（C₅ ~ C₂₄ アリール）₂）、ジ-N-（C₁ ~ C₂₀ アルキル）、N-（C₅ ~ C₂₄ アリール）-置換チオカルバモイル、カルバミド（-NH-（CO）-NH₂）、シアノ（-C≡N）、シアナト（-O-C≡N）、チオシアナト（-S-C≡N）、イソシアノ（-N=C⁺）、ホルミル（-（CO）-H）、チオホルミル（-（CS）-H）、アミノ（-NH₂）、モノ-（C₁ ~ C₂₀ アルキル）-置換アミノ、ジ-（C₁ ~ C₂₀ アルキル）-置換アミノ、モノ-（C₅ ~ C₂₄ アリール）-置換アミノ、ジ-（C₅ ~ C₂₄ アリール）-置換アミノ、C₂ ~ C₂₀ アルキルアミド（-NH-（CO）-アルキル）、C₆ ~ C₂₄ アリールアミド（-NH-（CO）-アリール）、イミノ（-CR=NHであって、ここで、R = 水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₅ ~ C₂₄ アリール、C₆ ~ C₂₄ アルカリール、C₆ ~ C₂₄ アラルキルなどである）、C₂ ~ C₂₀ アルキルイミノ（-CR=N（アルキル）であって、ここで、R = 水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₅ ~ C₂₄ アリール、C₆ ~ C₂₄ アルカリール、C₆ ~ C₂₄ アラルキルなどである）、アリールイミノ（-CR=N（アリール）であって、ここで、R = 水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₅ ~ C₂₄ アリール、C₆ ~ C₂₄ アルカリール、C₆ ~ C₂₄ アラルキルなどである）、ニトロ（-NO₂）、ニトロソ（-NO）、スルホ（-SO₂-OH）、スルホナト（-SO₂-O⁻）、C₁ ~ C₂₀ アルキルスルファニル（-S-アルキル；これはまた、「アルキルチオ」とも称する）、C₅ ~ C₂₄ アリールスルファニル（-S-アリール；これはまた、「アリールチオ」とも称する）、C₁ ~ C₂₀ アルキルジチオ（-S-S-アルキル）、C₅ ~ C₂₄ アリールジチオ（-S-S-アリール）、C₁ ~ C₂₀ アルキルスルフィニル（-（SO）-アルキル）、C₅ ~ C₂₄ アリールスルフィニル（-（SO）-アリール）、C₁ ~ C₂₀ アルキルスルホニル（-SO₂-アルキル）、C₅ ~ C₂₄ アリールスルホニル（-SO₂-アリール）、ボリル（-BH₂）、ボロノ（-B（OH）₂）、ボロナト（-B（OR）₂）であって、ここで、Rは、ア

ルキルまたは他のヒドロカルビルである)、ホスホノ($-P(O)(OH)_2$)、ホスホナト($-P(O)(O^-)_2$)、ホスフィナト($-P(O)(O^-)$)、ホスホ($-PO_2$)、ホスフィノ($-PH_2$)、シリル($-SiR_3$ であって、ここで、Rは、水素またはヒドロカルビルである)、およびシリルオキシ($-O-$ シリル)、およびヒドロカルビル部分 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル(好ましくは、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、さらに好ましくは、 $C_1 \sim C_6$ アルキル)、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル(好ましくは、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、さらに好ましくは、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル)、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル(好ましくは、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル、さらに好ましくは、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル)、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール(好ましくは、 $C_5 \sim C_{14}$ アリール)、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール(好ましくは、 $C_6 \sim C_{16}$ アルカリール)、および $C_6 \sim C_{24}$ アラルキル(好ましくは、 $C_6 \sim C_{16}$ アラルキル)。

10

【0037】

さらに、前述の官能基は、特定の基が許容される場合、1個以上の追加官能基または1個以上のヒドロカルビル部分(例えば、上記で特に挙げたもの)でさらに置換され得る。同様に、上記のヒドロカルビル部分は、1個以上の官能基または追加ヒドロカルビル部分(例えば、上記で特に挙げたもの)でさらに置換され得る。

【0038】

本明細書中の分子構造において、基の特定の立体配座を表示するための実線および点線の使用は、IUPACの慣例に従う。点線で示される化学結合は、当該の基が、描写された分子の一般的な平面の下にあることを示し、そして実線で示される化学結合は、当該の基が、描写された分子の一般的な平面の上にあることを示す。

20

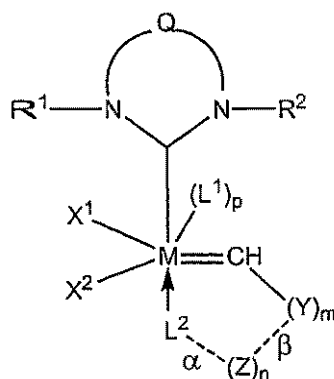
【0039】

次いで、1実施態様では、本発明は、式(I)の構造を有する第8族遷移金属錯体、およびそれらの異性体を提供する：

【0040】

【化9】

(I)



30

ここで：

点線で示し および として命名した結合は、単結合または不飽和(例えば、二重)結合を表わすが、但し、 および は、両方共に不飽和結合ではあり得ない；

40

Mは、第8族遷移金属である；

R^1 および R^2 は、別個に、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビル、および官能基から選択される；

Qは、有機ジラジカル、すなわち、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレンまたはヘテロ原子含有置換ヒドロカルビレンリンカーであり、さらに、ここで、Q内の隣接原子上の2個またはそれ以上の置換基は、結合されて、追加環状基を形成し得る；

X^1 および X^2 は、アニオン性リガンドであり、そして同一または異なり得る；

L^1 は、中性電子供与リガンドであり、そして p は、0 または 1 である；

50

が単結合であるとき、 L^2 は、 NR^7R^8 、 PR^7R^8 、 $N=CR^7R^8$ 、および $R^7C=NR^8$ から選択され、ここで、 R^7 および R^8 は、別個に、置換および/またはヘテロ原子含有 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、および $C_5 \sim C_{24}$ アリールから選択されるか、または R^7 および R^8 は、一緒になって、複素環を形成できる；

が不飽和結合（例えば、二重結合）であるとき、 L^2 は、 NR^7 および PR^7 から選択され、ここで、 R^7 は、先に定義したとおりである；

Y および Z は、ヒドロカルビレン、置換ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^9-$ 、および $-PR^9-$ から別個に選択される連鎖であり、ここで、 R^9 は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、およびヘテロ原子含有置換ヒドロカルビルから選択され、さらに、ここで、Y および Z、または L^2 および Z は、芳香環内の隣接原子を表わし得る；

m は、0 または 1 である；そして

n は、0 または 1 である。

【0041】

さらに特定すると：

M として指定される金属は、第 8 族遷移金属、好ましくは、ルテニウムまたはオスミウムである。特に好ましい実施態様では、M は、ルテニウムである。

【0042】

R^1 および R^2 は、別個に、水素、ヒドロカルビル（例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）、置換ヒドロカルビル（例えば、置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル（例えば、ヘテロ原子含有 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビル（例えば、ヘテロ原子含有置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）、および官能基から選択される。 R^1 および R^2 は、芳香族であるとき、典型的には、典型的には、必ずしもそうではないが、1 個または 2 個の芳香環から構成され、これらは、置換または非置換であり得、例えば、 R^1 および R^2 は、フェニル、置換フェニル、ビフェニル、置換ビフェニルなどであり得る。好ましい 1 実施態様では、 R^1 および R^2 は、同じであり、それぞれ、非置換フェニル、または 3 個までの置換基で置換されたフェニルであり、これらの置換基は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、置換 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、置換 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_5 \sim C_{24}$ ヘテロアリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール、およびハロゲン化物から選択される。好ましくは、存在している任意の置換基は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{14}$ アリール、置換 $C_5 \sim C_{14}$ アリール、またはハロゲン化物である。さらに好ましくは、 R^1 および R^2 は、メシチルである。

【0043】

他の好ましい 1 実施態様では、 R^1 および R^2 は、別個に、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ 置換アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ 官能化アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ 官能化アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ 官能化アルキニル、または $C_5 \sim C_{24}$ 官能化置換アリールから選択され、ここで、その官能基（「Fn」）は、別個に、1 個またはそれ以上の以下のものであり得る：

$C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールオキシ、ハロ、カルボキシ（ $-COOH$ ）、アシル（ $C_2 \sim C_{20}$ アルキルカルボニル（ $-CO-$ アルキル）および $C_6 \sim C_{24}$

10

20

30

40

50

C_4 アリールカルボニル (- CO - アリール) を含めて)、ホルミル (- (CO) - H)、
 ニトロ (- NO₂)、シアノ (- C N)、イソシアノ (- N⁺ C⁻)、ヒドロキシ
 、アシルオキシ (- O - アシル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキルカルボニルオキシ (- O - CO -
 アルキル) および $C_6 \sim C_{24}$ アリールカルボニルオキシ (- O - CO - アリール) を含
 めて)、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル (- (CO) - O - アルキル)、 $C_6 \sim C_{24}$
 C_4 アリールオキシカルボニル (- (CO) - O - アリール)、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ置
 換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ置換 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_5 \sim C_{24}$
 C_4 アリールオキシ置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールオキシ置換 $C_5 \sim$
 C_{24} アリール、アミノ (- NH₂)、イミノ (- CR = NH であって、ここで、R = 水
 素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール、 $C_6 \sim$
 C_{24} アラルキルなどである)、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキルアミド (- NH - (CO) - アル
 キル)、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールアミド (- NH - (CO) - アリール)、 $C_1 \sim C_{20}$ アル
 キルスルファニル (- S - アルキル ; これはまた、「アルキルチオ」とも称する)、 $C_5 \sim C_{24}$
 アリールスルファニル (- S - アリール ; これはまた、「アリールチオ」とも
 称する)、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルジチオ (- S - S - アルキル)、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール
 ジチオ (- S - S - アリール)、カルバモイル (- (CO) - NH₂) ; $C_2 \sim C_{20}$ アル
 キルカルバモイル、(- (CO) - NH - アルキル)、 $C_6 \sim C_{20}$ アリールカルバモ
 イル (- (CO) - NH - アリール)、シリル (- SiR₃ であって、ここで、R は、水
 素またはヒドロカルビルである)、シリルオキシ (- O - シリル)、ホスフィノ (- PH
 2)、ホスホナト (- P (O) (O⁻)₂)、ボリル (- BH₂)、ボロノ (- B (OH
)₂)、またはボロナト (- B (OR)₂ であって、ここで、R は、アルキルまたは他の
 ヒドロカルビルである)。

10

20

30

40

50

【0044】

Q は、典型的には、ヒドロカルビレン (例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン、 $C_2 \sim C_{20}$
 C_0 アルケニレン、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニレン、 $C_5 \sim C_{24}$ アリーレン、 $C_6 \sim C_{24}$ アル
 カリーレン、または $C_6 \sim C_{24}$ アラルキレン)、置換ヒドロカルビレン (例えば、置
 換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニレン、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニレン、 $C_5 \sim C_{24}$
 アリーレン、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリーレン、または $C_6 \sim C_{24}$ アラルキレン)、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン (例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキレン、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアルケニレン、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアルキニレン、 $C_5 \sim C_{24}$ ヘテロアリ
 ーレン、ヘテロ原子含有 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキレン、またはヘテロ原子含有 $C_6 \sim C_{24}$
 アルカリーレン)、およびヘテロ原子含有置換ヒドロカルビレン (例えば、置換 $C_1 \sim C_{20}$
 C_0 ヘテロアルキレン、置換 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアルケニレン、置換 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロ
 アルキニレン、置換 $C_5 \sim C_{24}$ ヘテロアリーレン、ヘテロ原子含有置換 $C_6 \sim C_{24}$ ア
 ラルキレン、またはヘテロ原子含有置換 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリーレン) から選択され、こ
 こで、本明細書中の他の箇所で述べたように、Q 内の隣接原子上の 2 個またはそれ以上の
 置換基は、また、結合されて、追加環状基を形成し得、これは、同様に、置換され得、2
 個 ~ 5 個の環状基を有する縮合多環式構造を提供する。Q は、しばしば、再度、必ずしも
 そうではないが、2 原子連鎖または 3 原子連鎖である。

【0045】

さらに好ましい実施態様では、Q は、構造 - CR³R⁴ - CR⁵R⁶ - または - CR³
 = CR⁵ -、好ましくは、- R³R⁴ - CR⁵R⁶ - を有する 2 原子連鎖であり、ここで
 、R³、R⁴、R⁵ および R⁶ は、別個に、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル
 、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビル、および官能基か
 ら選択される。ここでの官能基の例には、カルボキシル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{24}$
 アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アルコキシ
 カルボニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アシルオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルチオ、 $C_5 \sim C_{24}$ アリ
 ールチオ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホニル、および $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニル
 が挙げられ、これらは、必要に応じて、1 個またはそれ以上の部分で置換されており、こ
 の部分は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{14}$ アリール、ヒ

ドロキシル、スルフヒドリル、ホルミル、およびハロゲン化物から選択される。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、好ましくは、別個に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロアルキル、置換 $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロアルキル、フェニル、および置換フェニルから選択される。あるいは、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のいずれか 2 個は、一緒に連結されて、置換または非置換の飽和または不飽和環構造（例えば、 $C_4 \sim C_{12}$ 脂環式基または C_5 または C_6 アリール基）を形成し得、これは、それ自体、例えば、結合または縮合脂環式基または芳香族基、または他の置換基で置換され得る。

【0046】

X^1 および X^2 は、アニオン性リガンドであり、そして同一または異なり得るか、または共に連結されて、環状基（典型的には、必ずしもそうではないが、5員～8員環）を形成し得る。好ましい実施態様では、 X^1 および X^2 は、それぞれ別個に、水素、ハロゲン化物、または以下の基の 1 つである： $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ アルコキシカルボニル、 $C_6 \sim C_{24}$ アリールオキシカルボニル、 $C_2 \sim C_{24}$ アシル、 $C_2 \sim C_{24}$ アシルオキシ、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルホナト、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールスルホナト、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルファニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールスルファニル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルスルフィニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールスルフィニル、カルボキシル、カルボキシレート、またはトリフレート。必要に応じて、 X^1 および X^2 は、1 個またはそれ以上の部分で置換され得、もし、 X^1 および / または X^2 の置換基が可能なら、ここでこれらの置換基は、典型的には、必ずしもそうではないが、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、およびハロゲン化物から選択され、これらは、ハロゲン化物を除いて、順に、ハロゲン化物、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシおよびフェニルから選択される 1 個またはそれ以上の基でさらに置換され得る。さらに好ましい実施態様では、 X^1 および X^2 は、ハロゲン化物、ベンゾエート、 $C_2 \sim C_6$ アシル、 $C_2 \sim C_6$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、フェノキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルファニル、アリール、または $C_1 \sim C_6$ アルキルスルホニルである。さらにより好ましい実施態様では、 X^1 および X^2 は、それぞれ、ハロゲン化物、 CF_3CO_2 、 CH_3CO_2 、 CFH_2CO_2 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、 PhO 、 MeO 、 EtO 、トシレート、メシレート、またはトリフルオロメタン - スルホネートである。最も好ましい実施態様では、 X^1 および X^2 は、それぞれ、塩化物である。

【0047】

L^1 は、中性電子供与リガンドであり、これは、金属中心に対して配位されている。 L^1 は、複素環であり得、この場合、それは、一般に、以下から選択される：

窒素含有複素環、例えば、ピリジン、ピピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ビピリダミン、ピラジン、1, 3, 5 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン、1, 2, 3 - トリアジン、ピロール、2H - ピロール、3H - ピロール、ピラゾール、2H - イミダゾール、1, 2, 3 - トリアゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、インドール、3H - インドール、1H - イソインドール、シクロペンタ(ピ)ピリジン、インダゾール、キノリン、ビスキノリン、イソキノリン、ビスイソキノリン、シンノリン、キナゾリン、ナフチリジン、ペペリジン、ペペラジン、ピロリジン、ピラゾリジン、キヌクリジン、イミダゾリジン、ピロリルイミン、プリン、ベンゾイミダゾール、ビスイミダゾール、フェナジン、アクリジン、およびカルバゾール；

酸素含有複素環、例えば、2H - ピラン、4H - ピラン、2 - ピロン、4 - ピロン、1, 2 - ジオキシシ、1, 3 - ジオキシシ、オキセピン、フラン、2H - 1 - ベンゾピラン、クマリン、クマロン、クロメン、クロマン - 4 - オン、イソクロメン - 1 - オン、イソクロメン - 3 - オン、キサンテン、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、およびジベンゾフラン；および

混合複素環、例えば、イソオキサゾール、オキサゾール、チアゾール、イソチアゾール

、 1, 2, 3 - オキサジアゾール、 1, 2, 4 - オキサジアゾール、 1, 3, 4 - オキサジアゾール、 1, 2, 3, 4 - オキサトリアゾール、 1, 2, 3, 5 - オキサトリアゾール、 3H - 1, 2, 3 - ジオキサゾール、 3H - 1, 2 - オキサチオール、 1, 3 - オキサチオール、 4H - 1, 2 - オキサジン、 2H - 1, 3 - オキサジン、 1, 4 - オキサジン、 1, 2, 5 - オキサチアジン、 o - イソキサジン、 フェノキサジン、 フェノチアジン、 ピラノ[3, 4 - b]ピロール、 インドキサジン、 ベンゾオキサゾール、 アントラニル、 およびモルホリン。

【0048】

L^1 はまた、アミン、イミン、ホスフィン、エーテルまたはチオエーテルであり得る。

【0049】

好ましくは、 L^1 は、ピリジン、アミン、ホスフィン、イミン、エーテル、チオエーテル、フランおよびピランから選択される。

10

【0050】

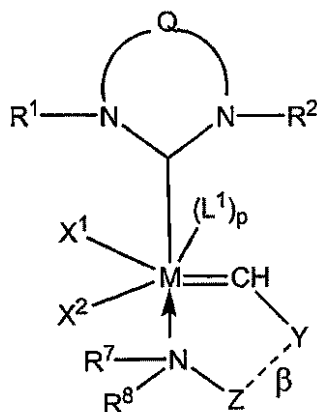
が単結合であるとき、 L^2 は、 NR^7R^8 、 PR^7R^8 、 $N=CR^7R^8$ 、および $R^7C=NR^8$ から選択され、この場合、 R^7 および R^8 は、別個に、置換および/またはヘテロ原子含有 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリールから選択されるか、または R^7 および R^8 は、一緒になって、環状基（例えば、ピペリジル（置換ピペリジル）を含めて）を形成できる。 L^1 、 L^2 、 R^7 または R^8 上に存在する任意の官能基は、一般に、上述のFn基から選択される。好ましいこのような触媒の例には、 L^2 が NR^7R^8 であるものがあり、これは、式(II)を有する：

20

【0051】

【化10】

(II)



30

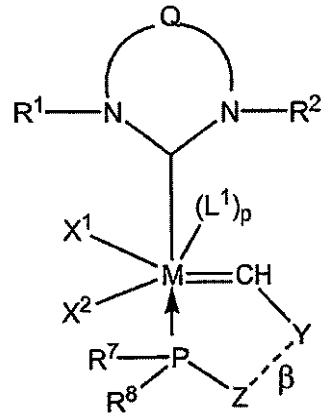
ここで、Q、 R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 、 X^1 、 X^2 、 L^1 、Y、Z、およびpは、は、上で定義したとおりである。この実施態様において好ましい R^7 および R^8 置換基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは $C_5 \sim C_{12}$ アリール（例えば、メチル、イソプロピル、t - ブチル、シクロヘキシルおよびフェニル）であり、そして好ましいY基は、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ およびそれらの置換類似物である。 L^2 が PR^7R^8 である他の好ましい触媒は、式(III)の構造を有する：

40

【0052】

【化 1 1】

(III)

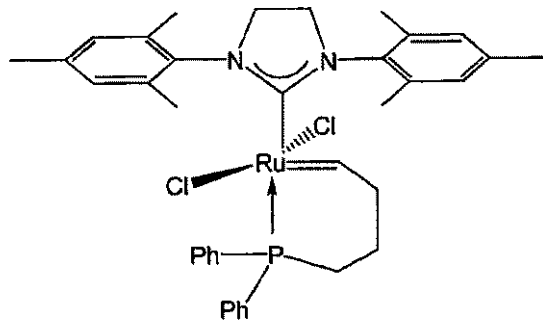


10

ここで、 Q 、 R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 、 X^1 、 X^2 、 Y 、 Z 、 L^1 、および p は、上で定義したとおりであり、好ましい R^7 および R^8 置換基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは $C_5 \sim C_{12}$ アリール（例えば、フェニル）であり、そして好ましい Y 基は、式 (II) の錯体について述べたとおりである。式 (II) および (III) に含まれる特に好ましい触媒錯体には、以下が挙げられるが、これらに限定されない：

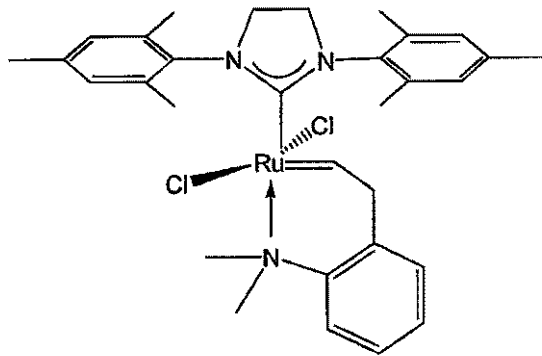
【0053】

【化 1 2】



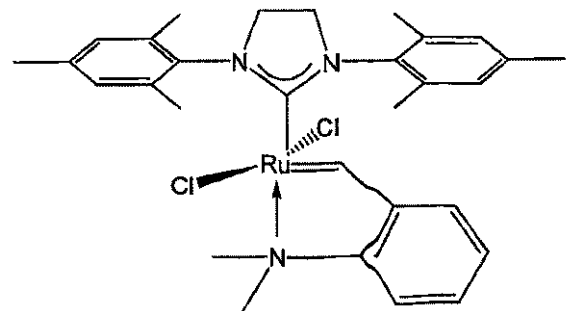
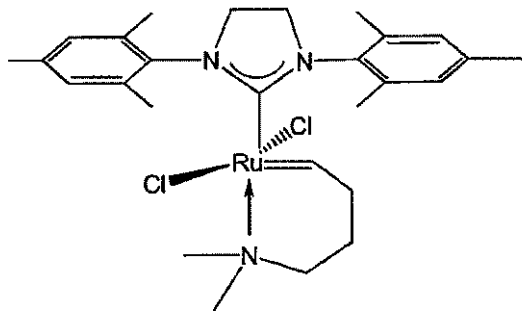
(化合物 6; 実施例 6 を参照のこと)

10



(化合物 12; 実施例 14 を参照のこと)

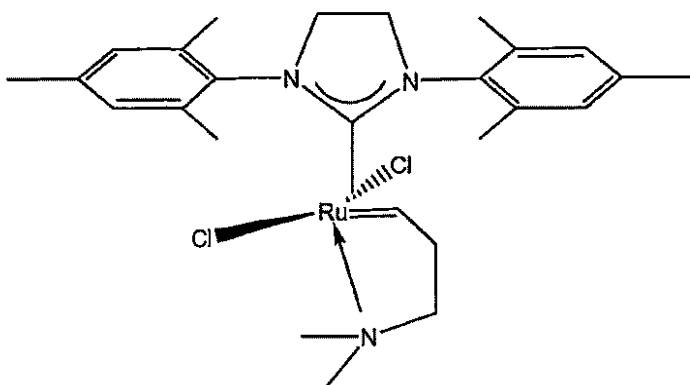
20



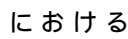
30

【 0 0 5 4】

【化 1 3】



40

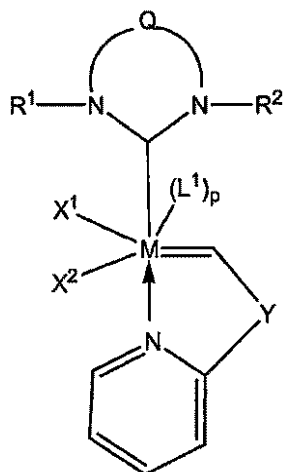
L² および Z は、不飽和結合を介して連結でき、すなわち、 における結合を示す点線 50

はまた、二重結合、または芳香環内の隣接原子を連結する結合を表わし得る。 L^2 および Z が不飽和結合を介して連結されるとき、 L^2 は、 NR^7 および PR^7 から選択され、好ましくは、 NR^7 (ここで、 R^7 は、先に定義したとおりであるかこみである。が不飽和結合を表わすとき、その錯体は、イミンリガンド(すなわち、 $-Z=NR^7$ 部分を含む)を含有し得るか、またはピリジン環(ここで、 N および Z は、ピリジル基内の隣接原子である)を含有し得る。この錯体がピリジン環またはイミン部分を含有する好ましいこのような触媒の例は、それぞれ、構造式(IV)および(V)により、包含される:

【0055】

【化14】

(IV)



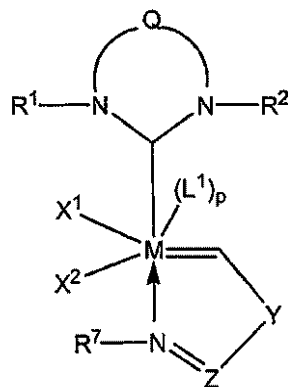
10

20

【0056】

【化15】

(V)



30

40

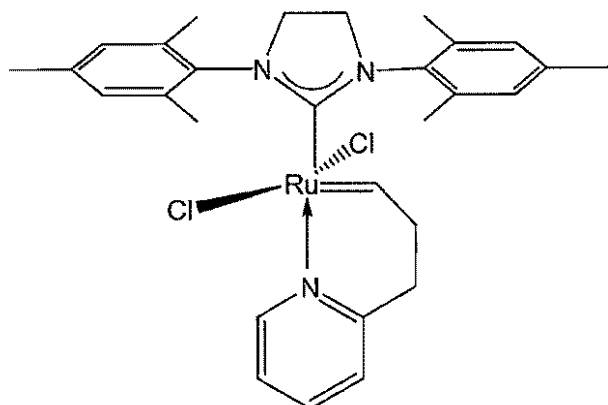
式(IV)および(V)では、 Q 、 R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 、 X^1 、 X^2 、 Y 、 Z 、 L^1 、および p は、上で定義したとおりであり、好ましい R^7 置換基は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたは $C_5 \sim C_{12}$ アリール(例えば、メチル、イソプロピル、 t -ブチル、シクロヘキシルおよびフェニル)であり、そして好ましい Y 基は、置換または非置換メチレンまたはエチレン連鎖である。

【0057】

式(IV)および(V)に含まれる特に好ましい触媒錯体には、以下が挙げられるが、これらに限定されない:

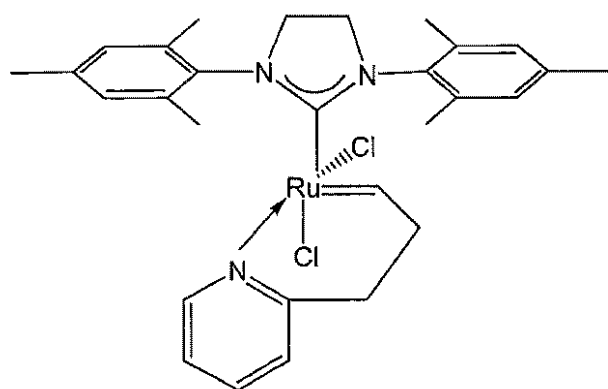
【0058】

【化 1 6】



(化合物 2a; 実施例 1 および 2 を参照のこと)

10

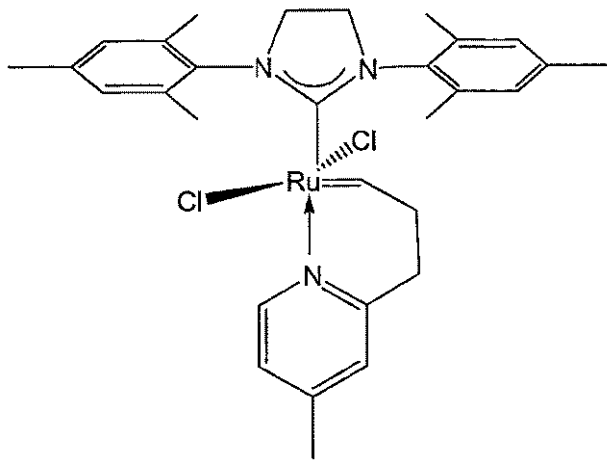


(化合物 2b; 実施例 7 を参照のこと)

20

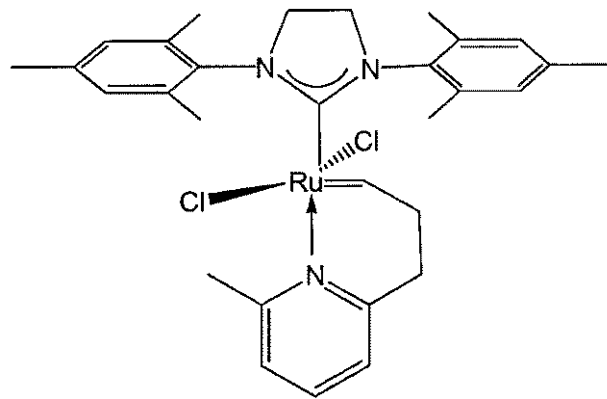
【 0 0 5 9 】

【化 1 7】



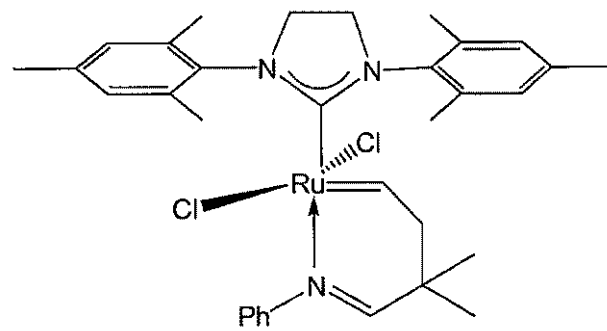
(化合物 4 ; 実施例 5 を参照のこと)

10



(化合物 5 ; 実施例 5 を参照のこと)

20



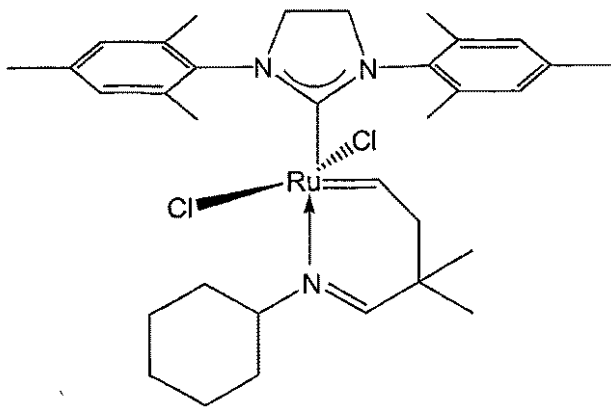
(化合物 7 ; 実施例 9 を参照のこと)

30

40

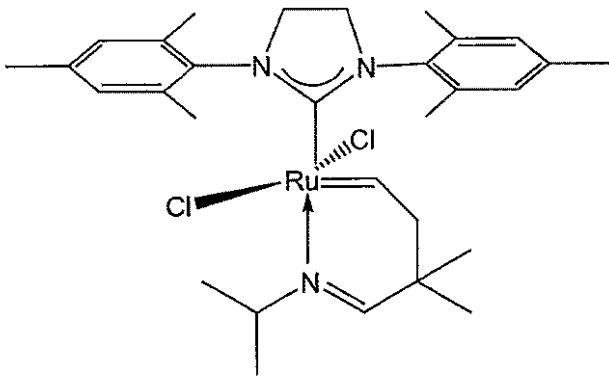
【 0 0 6 0 】

【化 1 8】



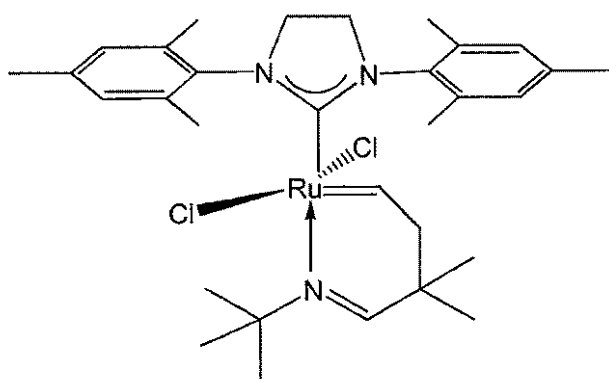
(化合物 8 ; 実施例10を参照のこと)

10



(化合物 9 ; 実施例11を参照のこと)

20



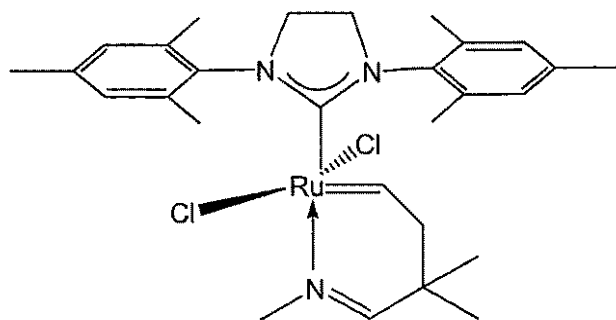
(化合物10 ; 実施例12を参照のこと)

30

40

【 0 0 6 1】

【化 19】



(化合物 11; 実施例 13 を参照のこと)

10

Y および Z は、連鎖であり、これらは、別個に、ヒドロカルビレン（例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニレン、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニレン、 $C_5 \sim C_{24}$ アリーレン、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリーレン、または $C_6 \sim C_{24}$ アラルキレン）、置換ヒドロカルビレン（例えば、置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキレン、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニレン、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニレン、 $C_5 \sim C_{24}$ アリーレン、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリーレン、または $C_6 \sim C_{24}$ アラルキレン）、ヘテロ原子含有ヒドロカルビレン（例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキレン、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアルケニレン、 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアルキニレン、 $C_5 \sim C_{24}$ ヘテロアリーレン、ヘテロ原子含有 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキレン、またはヘテロ原子含有 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリーレン）、ヘテロ原子含有置換ヒドロカルビレン（例えば、置換 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロアルキレン、置換 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアルケニレン、置換 $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアルキニレン、置換 $C_5 \sim C_{24}$ ヘテロアリーレン、ヘテロ原子含有置換 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキレン、またはヘテロ原子含有置換 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリーレン）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^9-$ 、および $-PR^9-$ から選択され、ここで、 R^3 は、水素、ヒドロカルビル（例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）、置換ヒドロカルビル（例えば、置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）、ヘテロ原子含有ヒドロカルビル（例えば、ヘテロ原子含有 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）、およびヘテロ原子含有置換ヒドロカルビル（例えば、ヘテロ原子含有置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{24}$ アリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アルカリール、 $C_6 \sim C_{24}$ アラルキルなど）から選択される。Z、Y および R^9 上に存在している任意の官能基は、一般に、上記 F n 部分から選択される。

20

30

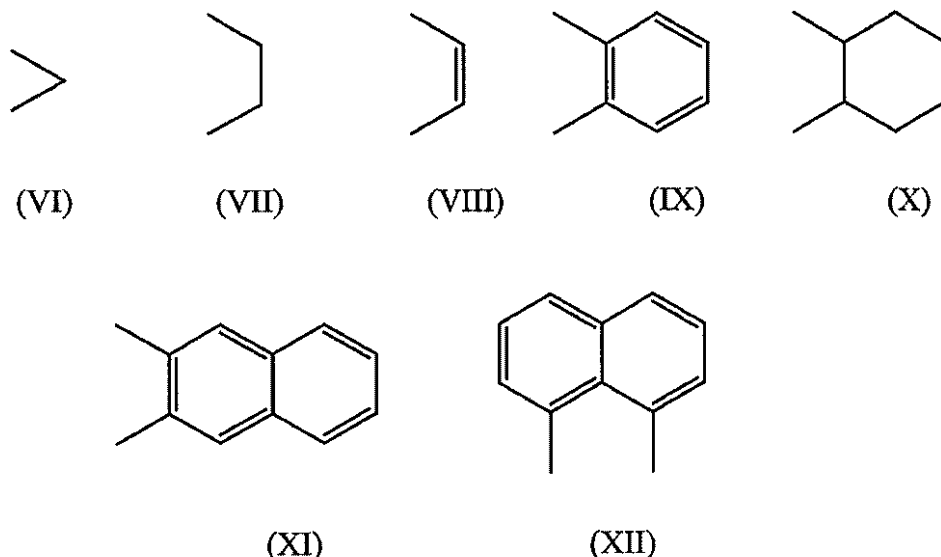
【0062】

Y および / または Z として供することができる有機ジラジカルには、例として、以下の基が挙げられる：メチレン（VI）、エチレン（VII）、ビニレン（VIII）、フェニレン（IX）、シクロヘキシレン（X）、およびナフチレン（XI）および（XII）。

40

【0063】

【化 2 0】



10

これらの有機ジラジカルはまた、連鎖 Q として供され得る。

【0064】

本発明の特に好ましい 1 実施態様では、M は、ルテニウムであり、Q は、エチレン (I I) であり、 X^1 および X^2 は、塩化物であり、そして p は、0 である。さらに好ましい実施態様では、 R^1 および R^2 は、メシチル (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) である。本発明のさらにより好ましい実施態様では、n は、0 である。

20

【0065】

本発明の代表的な触媒には、2 a および 2 b があり、それらの分子構造は、上で、および図 2 で提供されており、ここで、M は、ルテニウムであり、 L^2 は、置換または非置換ピリジルであり、 R^1 および R^2 は、メシチル (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) であり、Q は、エチレン (I I) であり、 X^1 および X^2 は、塩化物であり、Y は、エチレン (I I) であり、m は、1 であり、そして n および p は、0 である。これらの新規触媒は、ジクロロメタン中にて、40 で、 $RuCl_2(sImes)(PCy_3)(CHPh)$ (触媒 1) と 2 - (3 - ブテニル) ピリジンとを反応させることにより、調製できる (実施例 1 を参照)。驚くべきことに、触媒 2 a は、反応時間に依存して、純粋な形状で、または異性体 2 a および 2 b の混合物として、いずれかで得ることができることが発見された。この発見は、極めて驚くべきことである。何故なら、公知のルテニウムカルベンオレフィン複分解触媒は、典型的には、2 a のような立体配座、すなわち、 C_5 対称四角錐体形状 (symmetric square pyramidal geometry) を有し、この場合、その先端位置は、カルベンリガンドにより占められ、そして赤道位置は、2 つのトランスアニオン性リガンドおよび 2 つのトランス中性電子供与性リガンドにより占められている。2 b の場合、その錯体は、 C_1 対称であり、そして 2 つの赤道親水性アニオン性リガンドおよび 2 つの赤道中性電子供与性リガンドを含む。2 a および 2 b について、X 線構造を得た (図 3 および 4 における ORTEP ダイアグラムを参照)。触媒 2 a はまた、ジクロロメタン中にて、室温で、30 分間にわたって、 $(sImes)(py)_2(Cl)_2Ru=CHPh$ (錯体 3) と 1.5 当量の 2 - (3 - ブテニル) - ピリジンとの反応により、調製できる (実施例 2)。それに加えて、この方法は、図 7 で示すように、錯体 $(sImes)(Cl)_2Ru(CH(CH_2)_2-C, N-2-(4-Me)-C_5H_3N)$ および $Ru(CH(CH_2)_2-C, N-2-(6-Me)-C_5H_3N)$ の合成に受け入れられる。

30

40

【0066】

本発明の触媒は、本明細書中の実施例で記述された手順またはそれらのバリエーション (これらは、当業者に明らかである) を使用して合成され得、そしてオレフィン複分解反

50

応を触媒する際に使用され得る。

【0067】

本発明の他の実施態様は、本発明の触媒（2aおよび2bを含めて）をオレフィンの複分解に使用する方法である。驚くべきことに、両方の異性体は、（例えば、RCMおよびROMPにおいて）、オレフィン複分解活性の差が大きい。これらの活性の差により、従来技術の方策（例えば、添加剤の利用、またはリガンドの交換が関与する複雑で時間のかかる触媒設計）に代えて、その錯体の簡単な異性化により、この触媒の調整が可能となる。これらの触媒は、固体支持体に結合され得る；触媒作用の分野で理解されるように、適当な固体支持体は、合成物質、半合成物質または天然に存在する物質であり得、これらは、有機または無機（例えば、重合体、セラミックまたは金属）であり得る。この支持体への結合は、一般に、必ずしもそうではないが、共有結合性であり、その共有結合は、直接的または間接的であり得、もし、間接的であるなら、典型的には、支持体表面の官能基と、触媒錯体上のリガンドまたは置換基との間である。それらの反応は、Grubbs系統の複分解触媒で触媒されるオレフィン複分解反応で通常使用される条件下にて、実行される。例えば、Grubbsらの米国特許第5,312,940号、第5,342,909号、第5,831,108号、第5,969,170号、第6,111,121号および第6,211,391号を参照のこと。

10

【0068】

実施例の結果により示されているように、本明細書中の塩基性触媒構造に対して種々の変更を加えると、望ましいように潜伏期間を長くしたり短くしたりできる。

20

【実施例】

【0069】

（実施例1）

（触媒2aの合成：方法A）

250mL丸底シュリンク（Schlenk）フラスコ（これには、攪拌棒を備え付けた）に、錯体1、（sImes）（PCy₃）（Cl）₂Ru=CHPh、（10.0g；11.8mmol）を充填した。このフラスコに蓋をし、15分間にわたってアルゴンを散布し、そしてカニューレを経由して、無水CH₂Cl₂（118mL）を充填した。次いで、注射器を経由して、2-（3-ブテニル）ピリジン（2.4g、17.7mmol）を加え、その反応混合物を、5～6時間にわたって、40℃まで加熱した。この反応混合物を乾燥状態まで濃縮し、その残渣を、脱気した冷メタノールで倍散した。フリットにて固形物を集め、そして冷メタノール（2×25mL）で洗浄して、乾燥時に淡緑色固形物として、触媒2a、（sImes）（Cl）₂Ru（CH（CH₂）₂-C、N-2-C₅H₄N）-C₅（5.6g；9.4mmol）を得た。収率：80%。

30

【0070】

（実施例2）

（触媒2aの合成：方法B）

グローブボックスにて、バイアルに、2-（3-ブテニル）ピリジン（24mg、0.18mmol）およびCH₂Cl₂（2mL）を充填した。次いで、固形物として、錯体3、（sImes）（py）₂（Cl）₂Ru=CHPh、（86mg；0.12mmol）を加え、その反応物を、室温で、30分間攪拌した。真空下にて揮発性物質を除去し、その残渣をヘキサンで倍散した。固形物を集め、ヘキサン（2×1mL）で洗浄し、そして真空乾燥して、乾燥時に淡緑色固形物として、触媒2a、（sImes）（Cl）₂Ru（CH（CH₂）₂-C、N-2-C₅H₄N）-C₅、（60mg；0.10mmol）を得た。収率：85%。

40

【0071】

【化 2 1】

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 18.46 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 1 H, Ru=CH), 7.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 1 H, Py), 7.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1 H, Py), 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1 H, Py), 7.07 (s, 4 H, Mes), 6.99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H, Py), 4.09 (s, 4 H, sIMes), 3.55 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Py}$), 2.50 (s, 12 H, Mes- CH_3), 2.41 (s, 6 H, Mes- CH_3), 1.70 (m, 2 H, Ru=CH- CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ 339.18 (Ru=CHCH $_2$), 216.52 (Ru-C(N) $_2$), 162.64, 158.34, 149.54, 138.96, 138.83, 136.96, 129.60, 124.51, 121.82, 54.45, 51.92, 34.30, 21.32, 19.58.

10

(実施例 3)

(触媒 2 a の触媒 2 b への変換)

グローブボックスにて、触媒 2 a の 0.1 M CD_2Cl_2 溶液を調製し、そして NMR チューブに移し、これに蓋を付け、そしてグローブボックスから取り出した。この NMR チューブを、油浴中にて、40℃で放置し、その反応を ^1H NMR 分光法でモニターした。混合物中の 2 b と 2 a との比率は、24 時間後、30 / 70 ; 48 時間後、60 / 40 ; 72 時間後、70 / 30 ; そして 96 時間後、78 / 22 であった。

【 0 0 7 2 】

(実施例 4)

(触媒 2 b の触媒 2 a への変換)

グローブボックスにて、触媒 2 b の 0.1 M CD_2Cl_2 溶液を調製し、そして NMR チューブに移し、これに蓋を付け、そしてグローブボックスから取り出した。この NMR チューブを、油浴中にて、40℃で放置し、その反応を ^1H NMR 分光法でモニターした。混合物中の 2 b と 2 a との比率は、24 時間後、83 / 17 であった。 ^1H NMR 分光法により、また、2 b の異性化がある程度の触媒分解を伴うことが明らかとなり、このことにより、この反応混合物を 24 時間を超えて分析することが困難となった。

20

【 0 0 7 3 】

(実施例 5)

(触媒 4 の合成)

グローブボックスにて、フラスコに、2 - (3 - ブテニル) - 4 - メチルピリジン (40 mg ; 0.27 mmol) および CH_2Cl_2 (5 mL) を充填した。次いで、固形物として、錯体 3、(sIMes) (py) $_2$ (Cl) $_2$ Ru = CHPh、(114 mg ; 0.16 mmol) を加え、その反応物を、室温で、30 分間攪拌した。真空下にて揮発性物質を除去し、その残渣を C_6H_6 (1 mL) に再溶解し、そしてペンタン (10 mL) で沈殿させた。固形物を集め、ペンタン (3 x 5 mL) で洗浄し、そして真空乾燥して、乾燥時に淡褐色固形物として、触媒 4、(sIMes) (Cl) $_2$ Ru (CH (CH $_2$)) $_2$ - C、N - 2 - (4 - Me) - C $_5$ H $_3$ N) - C $_s$ (80 mg ; 0.13 mmol) を得た。収率 : 84 %。

30

【 0 0 7 4 】

【化 2 2】

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 18.44 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, 1 H, Ru=CH), 7.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 1 H, Py), 7.02 (s, 4 H, Mes), 6.95 (s, 1 H, Py), 6.80 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, 1 H, Py), 4.06 (s, 4 H, sIMes), 3.46 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Py}$), 2.45 (s, 12 H, Mes- CH_3), 2.37 (s, 6 H, Mes- CH_3), 2.27 (s, 3 H, Py- CH_3), 1.66 (m, 2 H, Ru=CH- CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ 339.16 (Ru=CHCH $_2$), 216.91 (Ru-C(N) $_2$), 161.97, 148.96, 148.87, 138.99, 138.83, 129.63, 125.43, 122.98, 54.62, 51.95, 34.13, 21.35, 21.01, 19.64.

40

(実施例 6)

50

(触媒 5 の合成)

グローブボックスにて、フラスコに、2 - (3 - ブテニル) - 6 - メチルピリジン (50 mg、0.34 mmol) および CH_2Cl_2 (5 mL) を充填した。次いで、固形物として、錯体 3、(sImes)(py)₂(Cl)₂Ru=CHPh、(98 mg; 0.14 mmol) を加え、その反応物を、室温で、30 分間攪拌した。真空下にて揮発性物質を除去し、その残渣を C_6H_6 (1 mL) に再溶解し、そしてペンタン (10 mL) で沈殿させた。固形物を集め、ペンタン (3 × 5 mL) で洗浄し、そして真空乾燥して、乾燥時に淡褐色固形物として、触媒 5、(sImes)(Cl)₂Ru(CH(CH₂)₂-C、N-2-(6-Me)-C₅H₃N)-C_s (57 mg; 0.094 mmol) を得た。収率：69%。

10

【0075】

【化23】

¹H

NMR (CD₂Cl₂): δ 18.33 (t, ³J_{HH} = 3.6 Hz, 1 H, Ru=CH), 7.34 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, Py), 7.03 (s, 4 H, Mes), 6.97 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, Py), 6.75 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1 H, Py), 4.05 (m, 4 H, sImes), 2.91 (m, 4 H, Ru=CH-CH₂-CH₂-Py), 2.61 (br s, 6 H, Mes-CH₃), 2.37 (s, 6 H, Mes-CH₃), 2.31 (br s, 6 H, Mes-CH₃), 2.01 (s, 3 H, Py-CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ 343.54 (Ru=CHCH₂), 218.21 (Ru-C(N)₂), 160.62, 160.55, 140.45, 139.29, 138.73, 137.88, 136.65, 129.79, 128.82, 123.03, 122.13, 52.04, 51.24, 34.66, 32.20, 22.86, 21.76, 21.34, 20.37, 18.51.

20

触媒 2 a、4 および 5 に対する ¹H NMR スペクトルは、C_s 対称の錯体と一致しており、この場合、そのメチル環のパラメチル基、同じ環のオルトメチル基および sImes リガンドのエチレン架橋の各々に対する共鳴は、一重項として現れることに注目すべきである [記述した ¹H NMR の一重項は、Ru-C 結合の周りの sImes リガンドの C_s 対称および自由回転に一致している (NMR の時間 - 規模に基づいて)]。18 ppm 近くのアルキリデンプロトンの共鳴は、メチレンプロトンのカップリングが原因で、三重項として現れる (³J_{HH} = 2.7 ~ 3.6 Hz)。

30

【0076】

(実施例 7)

(触媒 2 b の合成)

220 mL 丸底シュリンク (Schlenk) フラスコ (これには、攪拌棒を備え付けた) に、錯体 1、(sImes)(PCy₃)(Cl)₂Ru=CHPh、(5.0 g; 5.9 mmol) を充填した。このフラスコに蓋をし、15 分間にわたってアルゴンを散布し、そしてカニユーレを経由して、無水 CH_2Cl_2 (60 mL) を充填した。次いで、注射器を経由して、2 - (3 - ブテニル) ピリジン (1.2 g、8.9 mmol) を加え、その反応混合物を、3 ~ 4 日間にわたって、40 °C まで加熱した。この反応混合物を乾燥状態まで濃縮し、その残渣を、脱気した冷メタノール (15 mL) で倍散した。フリットにて固形物を集め、そしてメタノール (2 × 10 mL) で洗浄して、乾燥時に橙色から褐色の固形物として、触媒 2 b、(sImes)(Cl)₂Ru(CH(CH₂)₂-C、N-2-C₅H₄N)-C₁、(1.3 g; 2.2 mmol) を得た。収率：37%。

40

【0077】

【化 2 4】

 ^1H NMR

(CD_2Cl_2): δ 19.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, 1 H, Ru=CH), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1 H, Py), 7.49 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1 H, Py), 7.25 (s, 1 H, Mes), 7.06 (s, 1 H, Mes), 7.03 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1 H, Py), 6.90 (s, 1 H, Mes), 6.88 (s, 1 H, Mes), 6.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1 H, Py), 4.15 (m, 2 H, sIMes), 3.90 (m, 2 H, sIMes), 3.00 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Py}$), 2.88 (s, 3 H, Mes- CH_3), 2.69 (s, 3 H, Mes- CH_3), 2.40 (s, 3 H, Mes- CH_3), 2.34 (s, 3 H, Mes- CH_3), 1.96 (s, 3 H, Mes- CH_3), 1.78 (m, 1 H, Ru=CH- CH_2), 1.45 (s, 3 H, Mes- CH_3), 1.21 (m, 1 H, Ru=CH- CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ 319.04 (Ru=CHCH $_2$), 218.94 (Ru-C(N) $_2$), 161.71, 154.02, 139.51, 138.94, 138.32, 137.90, 135.57, 134.97, 132.96, 130.26, 129.53, 129.34, 129.16, 128.65, 122.94, 120.00, 50.54, 49.23, 34.87, 20.52, 20.27, 19.25, 18.92, 18.39, 17.56.

10

触媒 2 b は、 C_1 対称のルテニウムカルベンとして現れ、 ^1H NMR スペクトルにおいて、メシチル環上の 6 個の不等価 (nonequivalent) メチル基、sIMes リガンドのエチレン架橋上の 4 個の不等価プロトンおよびピリジルリガンドのエチレン架橋上の 4 個の不等価プロトンを示す。2 b のカルベン共鳴はまた、三重項として現れる (19.14 ppm; $^3J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz)。単離した純粋な 2 a (これは、 CD_2Cl_2 (0.1 M) に溶解された) は、40 で、96 時間のうちに、2 a : 2 b の 22 : 78 混合物に変換され、また、単離した純粋な 2 b は、同じ条件下にて、類似の混合物を形成する。従って、2 a および 2 b は、平衡状態の異性体であり、この場合、2 b は、熱力学的に好ましい種であり、 $K_{\text{eq}} = 0.28$ であると結論付けられ得る。平衡へのアプローチの動力学を測定する試みは、2 a → 2 b 異性化プロセスと同時に起こる分解プロセスによって、妨げられた。

20

【0078】

触媒 2 a および 2 b について、X 線分析に適当な結晶を得た (2 a および 2 b の ORTEP 表示は、それぞれ、図 9 および図 10 で示す)。両方の錯体は、四角錐体形状を示し、この場合、その塩化物、ピリジンおよび NHC リガンドは、赤道位置を占め、そしてアルキリデンは、軸方向位置を占める。2 a では、その塩化物リガンドは、中性リガンド [$\text{C}(1) - \text{Ru}(1) - \text{N}(3) = 170.21(4)$] と同様に、互いにトランスである [$\text{Cl}(1) - \text{Ru}(1) - \text{Cl}(2) = 164.41(1)$]。この形状は、ルテニウムオレフィン複分解触媒について典型的であり、そして 2 a の ^1H NMR スペクトルと一致している。他方、2 b は、シス塩化物リガンド ($\text{Cl}(1) - \text{Ru}(1) - \text{Cl}(2) = 85.93(2)$) およびシス中性リガンド ($\text{C}(1) - \text{Ru}(1) - \text{N}(3) = 98.04(8)$) を有し、このことは、その分光学的データから推論される C_1 対称を説明する。この種のリガンドの配列は、ルテニウムカルベン錯体について、比較的稀であるが、少数の場合において、観察されている [キレート化ビスホスフィンリガンドおよびシス塩化物を含有するルテニウム錯体が記載されている: 例えば、Hansen ら、(1999) Angew. Chem. Int. Ed. 38, 1273 - 1276; Hansen ら、(1999) Chem. Eur. J. 5, 557 - 566; Vollmand ら、(2001) Organomet. Chem. 617, 288 - 291; Niecezypror ら、(2001) J. Organomet. Chem. 625, 58 - 66; Pruehs ら、(2004) Organometallics 23, 280 - 287; Slugovc ら、(2004) Organometallics, 23, 3622 - 3626 を参照のこと。シス中性リガンドおよびシスアニオン性ペンタフルオロフェノキシドリガンドとの関連した錯体が報告されている: Conrad ら、(2003) Organometallics 22, 3634 - 3636 を参照のこと; シス塩化物を含有する

30

40

50

関連したビニルカルベンルテニウム錯体もまた、報告されている：Trnkaら、(2001) *Organometallics* 20, 3845-3847を参照のこと]。2aにおける2.1355(9)のRu(1)-N(3)距離は、そのNHCリガンドのトランスの影響が原因で、2bにおける2.098(2)の同距離よりも著しく長い。同様に、2bにおけるRu(1)-Cl(2)距離(2.3883(6))は、2aにおける同距離(2.3662(3))よりも長い。

【0079】

(実施例8)

(触媒Ru(C4-PPh₂)(6)の合成)

グローブボックスにて、フラスコに、(4-ペンテニル)ジフェニルホスフィン(49 mg、0.19 mmol)およびCH₂Cl₂(5 mL)を充填した。次いで、固形物として、触媒3、RuCl₂(sIMes)(py)₂(CHPh)、(127 mg; 0.17 mmol)を加え、その反応物を、室温で、30分間攪拌した。真空下にて揮発性物質を除去し、その残渣をペンタン(2×2 mL)で洗浄した。固形物をCH₂Cl₂(5 mL)で再洗浄し、そして12時間にわたって、40℃まで加熱し、その後、真空下にて揮発性物質を除去した。固形物をカラムクロマトグラフィー(5% Et₂O/ペンタン)に次いで、25% Et₂O/ペンタン)で精製し、そして真空乾燥して、乾燥時に淡褐色固形物として、触媒6(59 mg; 0.082 mmol)を得た。収率：47%。

【0080】

【化25】

¹H NMR

(CD₂Cl₂): δ 18.60 (td, ³J_{HH} = 6.3 Hz, ³J_{PH} = 1.8 Hz, 1 H, Ru=CH), 7.30 (m, 2 H, PPh₂), 7.18 (m, 4 H, PPh₂), 6.97 (s, 4 H, Mes), 6.89 (m, 4 H, PPh₂), 4.07 (m, 4 H, sIMes), 2.79 (q, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2 H, Ru=CH-CH₂-CH₂), 2.53 (s, 6 H, Mes-CH₃), 2.39 (s, 6 H, Mes-CH₃), 2.35 (s, 6 H, Mes-CH₃), 2.30 (m, 2 H, CH₂-CH₂-PPh₂), 1.53 (m, 2 H, CH₂-CH₂-CH₂-PPh₂). ³¹P{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ 45.49.

(実施例9)

(触媒Ru(Ph-Im)(7)の合成)

グローブボックスにて、フラスコに、触媒3、RuCl₂(sIMes)(py)₂(CHPh)、(154.7 mg; 0.21 mmol)およびCH₂Cl₂(5 mL)を充填した。次いで、注射器を経由して、(2,2-ジメチル-ペンタ-4-エニリデン)-フェニル-アミン(60 mg、0.32 mmol)を加え、その反応物を、室温で、15分間攪拌した。真空下にて揮発性物質を除去し、その残渣をペンタン(2×2 mL)で洗浄した。固形物をC₆H₆(2 mL)に再溶解し、そしてペンタン(20 mL)で沈殿させた。固形物を集め、ペンタン(3×5 mL)で洗浄し、そして真空乾燥して、乾燥時にオリーブ緑色固形物として、触媒7(115.6 mg; 0.18 mmol)を得た。収率：83%。

【0081】

【化26】

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 18.80 (t, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1 H, Ru=CH), 7.64 (s, 1 H, C(=N)H), 7.2-6.9 (m, 9 H, Ar-H), 4.01 (s, 4 H, sIMes), 3.02 (d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 2 H, Ru=CH-CH₂-CMe₂), 2.5-2.3 (m, 18 H, Mes-CH₃), 1.07 (s, 6 H, CMe₂). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ 345.10 (Ru=CHCH₂), 218.03 (Ru-C(N)₂), 176.96 (Ru-N=C), 149.63, 138.81, 129.82, 129.40, 127.12, 122.48, 64.30, 51.82, 42.69, 26.89, 21.46, 19.28.

10

20

30

40

50

(実施例 10)

(触媒 Ru(Cy-Im)(8) の合成)

グローブボックスにて、フラスコに、触媒 3、RuCl₂(sImes)(py)₂(CHPh)、(191.5 mg; 0.26 mmol) および CH₂Cl₂ (5 mL) を充填した。次いで、注射器を経由して、(2,2-ジメチル-ペンタ-4-エニリデン)-シクロヘキシル-アミン (74 mg、0.38 mmol) を加え、その反応物を、室温で、15 分間攪拌した。真空下にて揮発性物質を除去し、その残渣をペンタン (2 × 2 mL) で洗浄した。固形物を C₆H₆ (2 mL) に再溶解し、そしてペンタン (20 mL) で沈殿させた。固形物を集め、ペンタン (3 × 5 mL) で洗浄し、そして真空乾燥して、乾燥時にオリブ緑色固形物として、触媒 8 (146.1 mg; 0.22 mmol) を得た。収率: 84%。

【0082】

【化 27】

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 18.56 (t, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1 H, Ru=CH), 7.41 (s, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1 H, C(=N)H), 7.00 (br s, 4 H, Mes), 4.00 (br s, 4 H, sImes), 2.96 (d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2 H, Ru=CH-CH₂-CMe₂), 2.7-2.2 (br m, 12 H, Mes-CH₃), 2.34 (s, 6 H, Mes-CH₃), 1.7-0.8 (m, 11 H, Cy), 0.91 (s, 6 H, CMe₂).

(実施例 11)

(触媒 Ru(iPr-Im)(9) の合成)

グローブボックスにて、フラスコに、触媒 3、触媒 3、RuCl₂(sImes)(py)₂(CHPh) (239 mg; 0.33 mmol) および CH₂Cl₂ (5 mL) を充填した。次いで、注射器を経由して、(2,2-ジメチル-ペンタ-4-エニリデン)-イソプロピル-アミン (76 mg、0.38 mmol) を加え、その反応物を、室温で、15 分間攪拌した。真空下にて揮発性物質を除去し、その残渣を C₆H₆ (2 mL) に再溶解し、そしてペンタン (20 mL) で沈殿させた。固形物を集め、ペンタン (3 × 5 mL) で洗浄し、そして真空乾燥して、乾燥時に淡緑色固形物として、触媒 9 (162 mg; 0.26 mmol) を得た。収率: 80%。

【0083】

【化 28】

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 18.58 (t, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1 H, Ru=CH), 7.41 (d, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, C(=N)H), 6.99 (s, 4 H, Mes), 4.02 (br s, 4 H, sImes), 3.32 (sept. d, J_{HH} = 6.6, 1.5 Hz, 1H, NCH(CH₃)₂), 2.96 (d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 2 H, Ru=CH-CH₂-CMe₂), 2.42 (br s, 12 H, Mes-CH₃), 2.34 (s, 6 H, Mes-CH₃), 0.92 (s, 6 H, CMe₂), 0.90 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H, NCH(CH₃)₂). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ 345.17 (Ru=CHCH₂), 219.54 (Ru-C(N)₂) 173.68, 138.91, 129.74, 64.21, 60.78, 51.60, 42.51, 26.96, 22.47, 21.36, 19.36 (br).

(実施例 12)

(触媒 Ru(tBu-Im)(10) の合成)

グローブボックスにて、フラスコに、触媒 3、RuCl₂(sImes)(py)₂(CHPh) (188 mg; 0.26 mmol) および CH₂Cl₂ (5 mL) を充填した。次いで、注射器を経由して、(2,2-ジメチル-ペンタ-4-エニリデン)-第三級ブチル-アミン (56 mg、0.34 mmol) を加え、その反応物を、室温で、15 分間攪拌した。真空下にて揮発性物質を除去し、その残渣を C₆H₆ (2 mL) に再溶解し、そしてペンタン (20 mL) で沈殿させた。固形物を集め、ペンタン (3 × 5 mL) で

洗浄し、そして真空乾燥して、乾燥時に淡緑色固形物として、触媒 10 (91 mg ; 0.14 mmol) を得た。収率 : 56 %。

【0084】

【化29】

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 18.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 1 H, Ru=CH), 7.43 (s, 1 H, C(=N)H), 7.04-6.94 (m, 4 H, Mes), 4.10-3.86 (m, 4 H, sIMes), 3.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 2 H, Ru=CH-CH₂-CMe₂), 2.59 (br s, 6 H, Mes-CH₃), 2.34 (s, 6 H, Mes-CH₃), 2.26 (br s, 6 H, Mes-CH₃), 1.0 (s, 9 H, NCMes), 0.91 (s, 6 H, CMe₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ 345.22 (Ru=CHCH₂), 219.82 (Ru-C(N)₂), 172.97, 139.83, 139.13, 138.55, 137.92, 136.09, 129.83, 129.74, 64.05, 63.66, 51.75, 51.27, 43.02, 25.89, 26.77, 21.37, 20.21, 18.58.

10

(実施例 13)

(触媒 Ru (Me - Im) (11) の合成)

グローブボックスにて、フラスコに、触媒 3、RuCl₂ (sIMes) (py)₂ (CHPh) (143 mg ; 0.20 mmol) および CH₂Cl₂ (5 mL) を充填した。次いで、注射器を経由して、(2, 2 - ジメチル - ペンタ - 4 - エニリデン) - メチル - アミン (30 mg、0.24 mmol) を加え、その反応物を、室温で、30 分間攪拌した。真空下にて揮発性物質を除去し、その残渣を C₆H₆ (2 mL) に再溶解し、そしてペンタン (20 mL) で沈殿させた。固形物を集め、ペンタン (3 × 5 mL) で洗浄し、そして真空乾燥して、乾燥時に緑色 - 褐色固形物として、触媒 11 (93 mg ; 0.16 mmol) を得た。収率 : 84 %。

20

【0085】

【化30】

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 18.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1 H, Ru=CH), 7.42 (m, 1 H, C(=N)H), 7.00 (br s, 4 H, Mes), 4.05 (s, 4 H, sIMes), 2.73 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 3 H, C=NMe), 2.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 2 H, Ru=CH-CH₂-CMe₂), 2.41 (s, 12 H, Mes-CH₃), 2.34 (s, 6 H, Mes-CH₃), 0.93 (s, 6 H, CMe₂). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ 342.54 (Ru=CHCH₂), 218.93 (Ru-C(N)₂), 175.29, 139.04, 138.87, 136.52, 129.61, 64.46, 51.85, 46.76, 41.83, 26.88, 21.37, 19.56.

30

(実施例 14)

(触媒 12 の合成)

グローブボックスにて、フラスコに、触媒 3、RuCl₂ (sIMes) (PCy₃) (CHPh) (5.0 g ; 5.9 mmol) および CH₂Cl₂ (60 mL) を充填した。オルト - (N, N) - ジメチルアミノスチレン (1.7 g ; 11.8 mmol ; 2 当量) (これは、文献手順 (J. Chem. Soc. 1958, 2302 を参照のこと) に従って、調製した) を加え、その反応混合物を、40 °C で、不活性雰囲気下にて、24 時間攪拌した。真空下にて揮発性物質を除去し、その残渣をメタノール (10 mL) で倍散し、そしてフリット付きガラス製漏斗上で固形物を集めた。次いで、この固形物を追加メタノール (2 × 10 mL) およびヘキサン (2 × 10 mL) で洗浄した後、真空乾燥して、緑色固形物として、触媒 12 (2.8 g ; 4.6 mmol) を得た。収率 : 78 %。

40

【0086】

【化 3 1】

¹H NMR (CD₂Cl₂): δ

16.85 (s, 1 H, Ru=CH), 7.58 (t, 1 H, Ar), 7.22 (d, 1 H, Ar), 7.10 (t, 1 H, Ar), 7.08 (s, 4 H, Mes), 6.82 (d, 1 H, Ar), 4.10 (br s, 4 H, CH₂CH₂), 2.50 (s, 6 H, Mes-CH₃), 2.48 (s, 12 H, Mes-CH₃), 2.40 (s, 6 H, NMe₂).

(実施例 15)

(触媒 1、2 a、2 b および 1 2 の活性：マロン酸ジエチルジアリルの RCM)

10

異なる触媒を比較する試験反応として、マロン酸ジエチルジアリルの閉環複分解を使用した。触媒 1、2 a、2 b および 1 2 の比較について：マロン酸ジエチルジアリルの 0.1 M ジクロロメタン溶液に 1 mol % の触媒を加え、その反応を 25 で進行させ、そしてガスクロマトグラフィーでモニターした (図 10)。図 10 で示すように、2 a は、1 よりずっと遅く (使用した条件下にて、100 分後、それぞれ、約 100 % の転化率に対して、20 % 未満の転化率)、2 b は、2 a よりずっと遅く (使用した条件下にて、100 分後、2 % 未満の転化率)、そして 1 2 は、2 b よりずっと遅い。

【0087】

(実施例 16)

(触媒 2 a、4 および 5 の活性：マロン酸ジエチルアリルの RCM)

20

触媒 2 a、4 および 5 の活性を比較する試験反応として、マロン酸ジエチルジアリルの閉環複分解を使用した。ドライボックスにて、テフロン (登録商標) 隔壁のネジ蓋を取り付けた NMR チューブで、2.5 mol % の触媒 (0.0052 mmol) を C₆D₆ (0.65 mL) に溶解した。得られた溶液を、NMR プローブにて、40 °C で、平衡にした。この NMR チューブに、純粋状態で、マロン酸ジエチルジアリル (50 μL、0.207 mmol、0.30 M) を注入し、その反応物を ¹H NMR 分光法でモニターした (図 11)。内部標準として使用した残留プロシオ (protio) 溶媒ピークを使って、出発物質に対する生成物のオレフィン共鳴積分を測定した。図 11 で示すように、2 a および 4 は、RCM において類似の反応性を示すが、5 は、おそらく、そのピリジンリガンド上のオルトメチル基が立体的に混み合っていることが原因で、2 a および 4 よりも速く開始することが判明した。

30

【0088】

(実施例 17)

(触媒 2 a、7 および 8 の活性：マロン酸ジエチルアリルの RCM)

実施例 16 と同様に、触媒 2 a、7 および 8 の活性を比較する試験反応として、マロン酸ジエチルジアリルの閉環複分解を使用した。ドライボックスにて、テフロン (登録商標) 隔壁のネジ蓋を取り付けた NMR チューブで、2.5 mol % の触媒 (0.0052 mmol) を C₆D₆ (0.65 mL) に溶解した。得られた溶液を、NMR プローブにて、40 °C で、平衡にした。この NMR チューブに、純粋状態で、マロン酸ジエチルジアリル (50 μL、0.207 mmol、0.30 M) を注入し、その反応物を ¹H NMR 分光法でモニターした (図 12)。内部標準として使用した残留プロシオ (protio) 溶媒ピークを使って、出発物質に対する生成物のオレフィン共鳴積分を測定した。図 12 で示すように、触媒 7 は、RCM において 2 a よりも速いのに対して、8 は、2 a よりも遅い。次いで、前述の試験反応を再度実行して、触媒 7、8、9、10 および 11 を比較し、その結果を図 13 で示す。

40

【0089】

(実施例 18)

(触媒 6 および 8 の活性：マロン酸ジエチルアリルの RCM)

実施例 16 と同様に、触媒 6 および 8 の活性を比較する試験反応として、マロン酸ジエチルジアリルの閉環複分解を使用した。ドライボックスにて、テフロン (登録商標) 隔壁

50

のネジ蓋を取り付けたNMRチューブで、2.5 mol %の触媒(0.0052 mmol)をC₆D₆(0.65 mL)に溶解した。得られた溶液を、NMRプローブにて、60 °Cで、平衡にした。このNMRチューブに、純粋状態で、マロン酸ジエチルジアリル(50 µL、0.207 mmol、0.30 M)を注入し、その反応物を¹H NMR分光法でモニターした(図14)。内部標準として使用した残留プロシオ(protoio)溶媒ピークを使って、出発物質に対する生成物のオレフィン共鳴積分を測定した。

【0090】

(実施例19)

(触媒2aおよび2bを使用するジシクロペンタジエン(DCPD)のROMP)

30 で、触媒(モノマー/触媒=30,000:1 mole:mole)を加えることにより、3.5%のトリシクロペンタジエンを含有するジシクロペンタジエン(100 g)を重合させた。触媒2aおよび2bで触媒した重合についての重合発熱を測定し、図15で示す。RCMにおいて触媒2bが2aよりも遅いと同じ様式で、2bはまた、2aよりもずっとゆっくりと、DCPDのROMPを開始する。2aを使用するDCPDのROMPは、3分以内に、その発熱に達するに対して、2bにより触媒された同じ重合は、25分より長い時間が必要である。

10

【0091】

理論的な考察で束縛するつもりはないが、2aと2bとの間の反応性の差は、2a中のピリジンリガンドがs-供与性の強いNHCLリガンドに対してトランスであり、従って、2bよりもずっと速く解離して活性14-電子種を生じるという事実が原因であるかも知れない。2aと2bとの間の反応性の差は、純粋に、開始速度の格差が原因であり得、メタロシクロブタン複分解中間体の立体配座に関するいずれの端緒も与えるものではない。言い換えれば、2aが2bよりも速い触媒であるという事実は、14-電子種に近づくオレフィンが必ずNHCLリガンドに対してトランスに結合しなければならないことを暗示するものではない[オレフィン複分解中間体の立体配座に関する論述については、例えば、Trnka, T.M.; Day, M.W.; Grubbs, R.H. *Organometallics* 2001, 20, 3845-3847を参照のこと]。そのピリジン環上の置換は、触媒活性に対して、あまり劇的な影響を与えない。

20

【0092】

DCPDのROMP(僅かな活性の差にそれ程敏感ではない反応)において、3種の錯体2a、4および5は、類似の触媒特性を有することが分かった。さらにROMPを実行して、触媒2a、2bおよび12を比較し、その結果を図16で示す。

30

【0093】

(実施例20)

(触媒2aと2bとの混合物を使用するジシクロペンタジエン(DCPD)のROMP)

30 で、触媒(モノマー/触媒=40,000:1 mole:mole)を加えることにより、3.5%のトリシクロペンタジエンを含有するジシクロペンタジエン(100 g)を重合させた。触媒2aと2bとの種々の割合での混合物で触媒した重合についての重合発熱を測定し、図17で示す。

40

【0094】

図17で示すように、そのゆっくりとした異性化および触媒2aと2bとの間の大きな活性の差から、2aを2a:2b混合物に部分的に異性化することにより、この触媒系を種々の開始速度で調整することが可能となる。実際、DCPDのROMPに対して、様々な2a:2b混合物を使用すると、図17で示すように、発熱までの時間を制御することが可能となった。

【0095】

(実施例21)

(触媒2a、7および8を使用するジシクロペンタジエン(DCPD)のROMP)

30 で、触媒(モノマー/触媒=40,000:1 mole:mole)を加える

50

ことにより、3.5%のトリシクロペンタジエンを含有するジシクロペンタジエン(100g)を重合させた。触媒2a、Ru(Ph-IM)およびRu(Cy-Im)で触媒した重合についての重合発熱を測定し、図18で示す。

【0096】

RCMで述べたように、触媒7は、2aよりも速いのに対して、8は、2aよりも遅い。同じ傾向は、DCPDのROMPにおいて、認められた。これらの結果は、イミンリガンドRu(R-Im)(ここで、Rは、例えば、アルキルまたはアリール基である)を含有する触媒が、そのイミン上のR基の立体特性および電子特性を変えることにより、容易に調整できることを示している。

【図面の簡単な説明】

10

【0097】

【図1】図1は、従来技術の2種の複分解触媒(これらは、Pr-1およびPr-2として、表示されている)の分子構造を提供する。

【図2】図2は、本発明の2種の代表的な触媒錯体(これらは、触媒2aおよび2bとして、表示されている)の分子構造を提供する。

【図3】図3は、触媒2aのX線結晶構造のORTEP図を描写する。

【図4】図4は、触媒2bのX線結晶構造のORTEP図を描写する。

【図5】図5は、本発明の2種の代表的な触媒錯体(これらは、触媒4および5として、表示されている)の分子構造を提供する。

【図6】図6は、本発明の追加の代表的な触媒錯体の分子構造を提供する。

20

【図7】図7は、本発明の代表的な触媒錯体2a、4および5を合成する方法を概略的に描写する。

【図8】図8は、本発明の代表的な触媒錯体2bを合成する方法を概略的に描写する。

【図9】図9は、本発明の追加の代表的な触媒錯体の分子構造を提供する。

【図10】図10は、実施例15記述したように、触媒1、2a、2bおよび12を使用するマロン酸ジエチルジアリルのRCM反応について、時間に対する転化された反応物のパーセントを図示する。

【図11】図11は、実施例16記述したように、触媒2a、4および5を使用するマロン酸ジエチルジアリルのRCM反応について、時間に対する転化された反応物のパーセントを図示する。

30

【図12】図12は、実施例17記述したように、触媒2a、7および8を使用するマロン酸ジエチルジアリルのRCM反応について、時間に対する転化された反応物のパーセントを図示する。

【図13】図13は、実施例17でまた記述したように、触媒7、8、9、10および11を使用するマロン酸ジエチルジアリルのRCM反応について、時間に対する転化された反応物のパーセントを図示する。

【図14】図14は、実施例18記述したように、触媒6および8の活性を評価するために、マロン酸ジエチルジアリルのRCM反応についての発熱を提供する。

【図15】図15は、実施例19で記述したように、触媒2aおよび2bで触媒されたROMP反応についての発熱を提供する。

40

【図16】図16は、実施例19でまた記述したように、触媒2a、2bおよび12で触媒されたROMP反応についての発熱を提供する。

【図17】図17は、実施例20で記述したように、2aと2bとの異なる混合物を使用して触媒されたROMP反応についての発熱を提供する。

【図18】図18は、実施例21で記述したように、触媒2a、7および8で触媒されたROMP反応についての発熱を提供する。

【 図 1 】

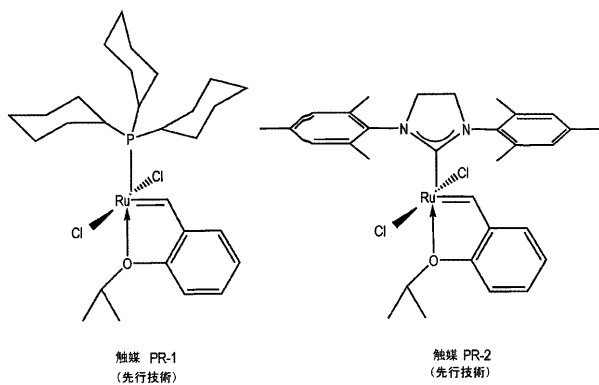


FIG. 1

【 図 3 】

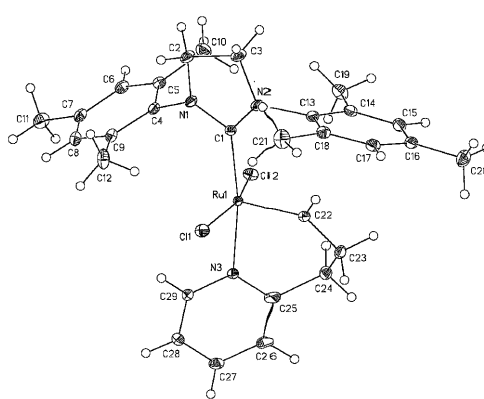


FIG. 3

【 図 2 】

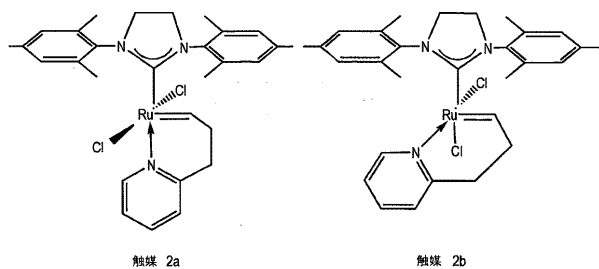


FIG. 2

【 図 4 】

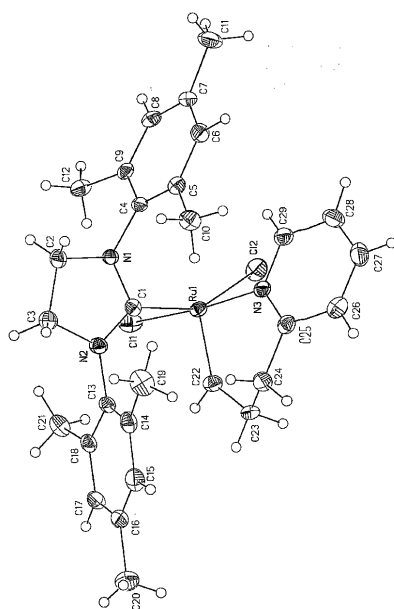


FIG. 4

【 図 5 】

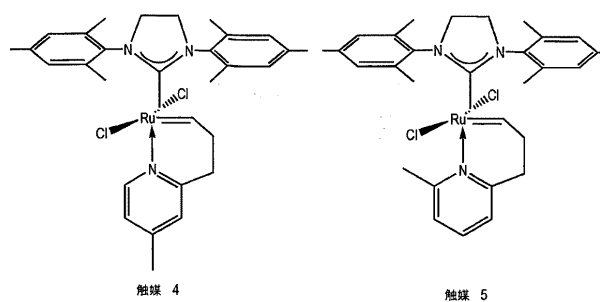


FIG. 5

【 図 6 】

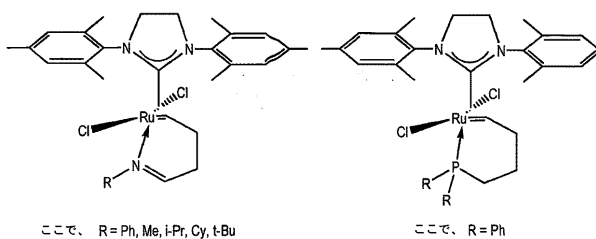


FIG. 6

【 図 7 】

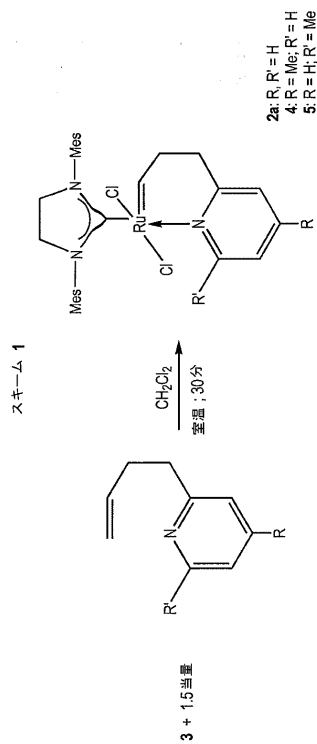


FIG. 7

【 図 9 】

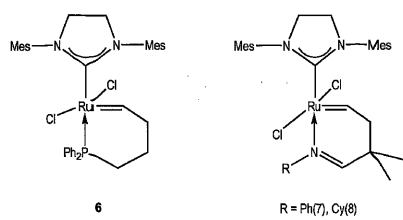


FIG. 9

【 図 8 】

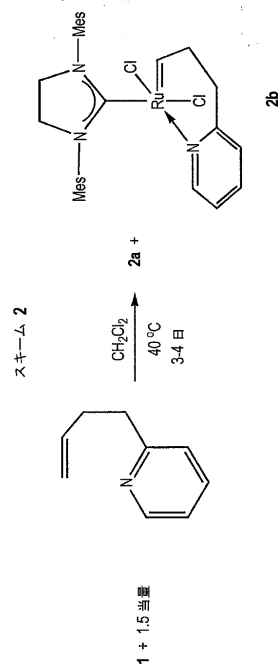


FIG. 8

【 図 10 】

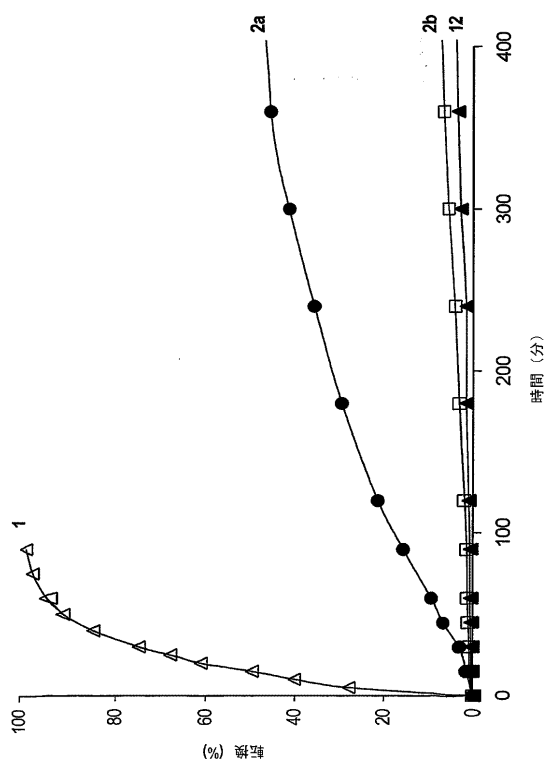


FIG. 10

【図 1 1】

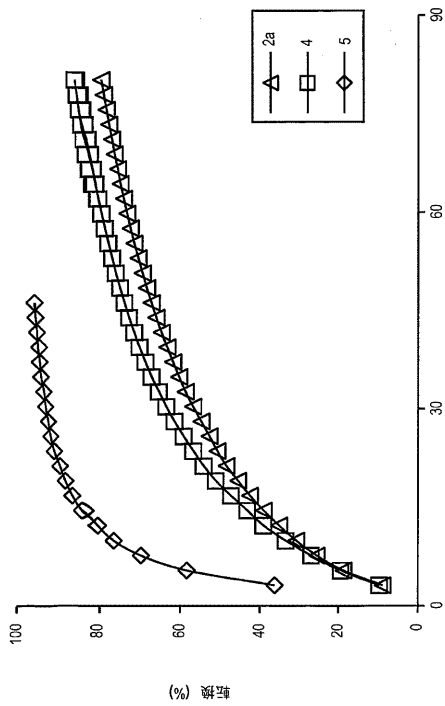


FIG. 11

【図 1 2】

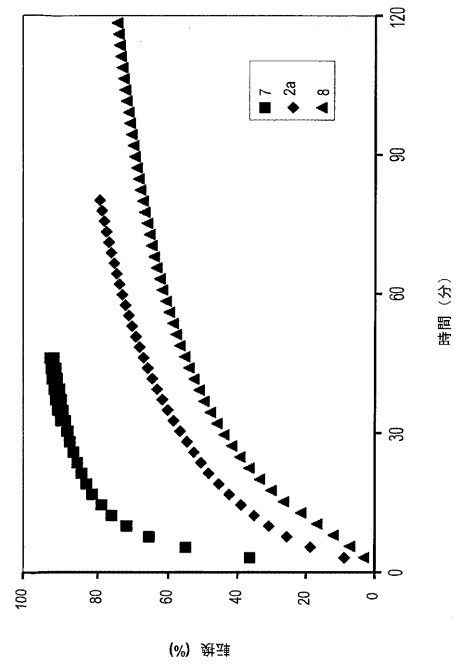


FIG. 12

【図 1 3】

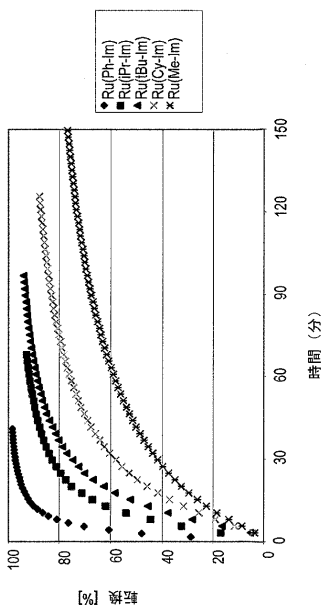


FIG. 13

【図 1 4】

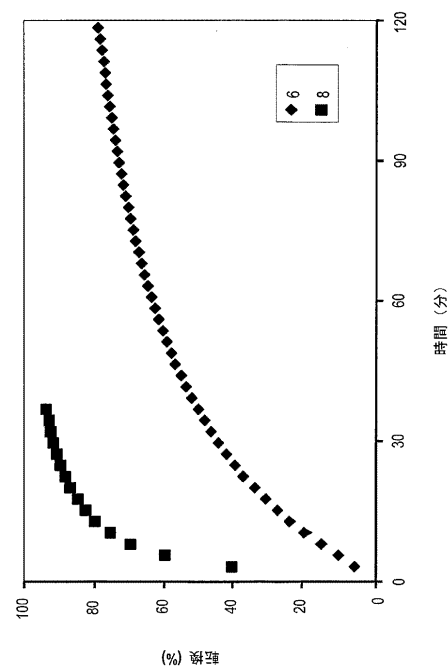


FIG. 14

【図 15】

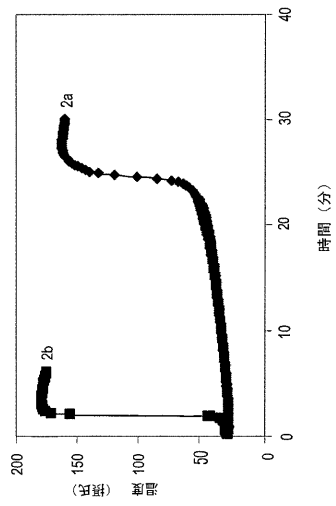


FIG. 15

【図 16】

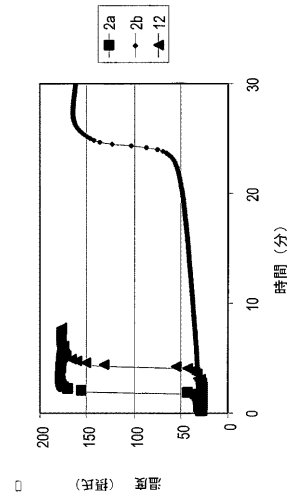


FIG. 16

【図 17】

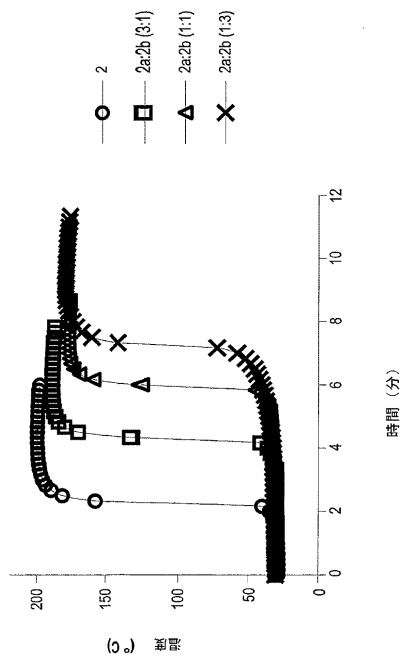


FIG. 17

【図 18】

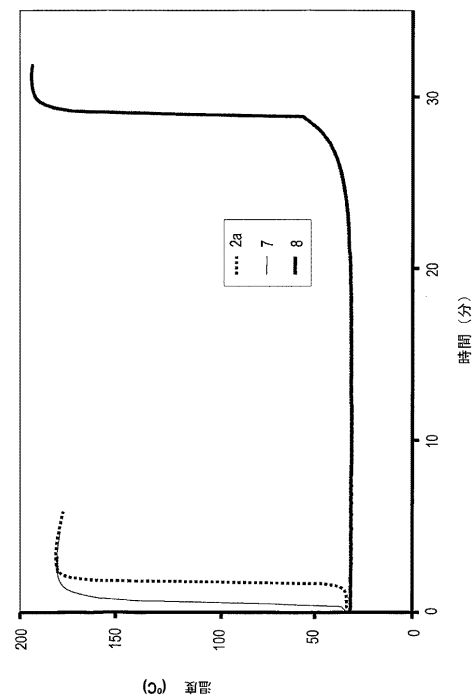


FIG. 18

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US05/10548
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C08F 4/80(2006.01);C07F 15/00(2006.01) USPC: 526/171,172;546/2;548/101 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 526/171, 172; 546/2; 548/101		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	US 6,884,859 A (GRUBBS) 26 April 2005(26.04.2005), see entire document.	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents. "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 February 2006 (16.02.2006)		Date of mailing of the international search report 07 APR 2006
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (571) 273-3201		Authorized officer Mariamne Seifert Telephone No. (571) 272.1600

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100062409

弁理士 安村 高明

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(72)発明者 ウング, セイ

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 0 0 3 1, ロサンゼルス, イーストレイク アベニュー
2 0 4 1

(72)発明者 シュロディー, ヤン

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 1 1 0 1, パサディナ, コードバ ストリート 6 5 0
, アpartment ナンバー 1 7

(72)発明者 トリマー, マーク エス.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 1 0 1 6, モンロビア, リッジサイド ドライブ 8 4
5

(72)発明者 ヘジル, アンドリュー

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 1 1 0 6, パサディナ, サウス カタリナ アベニュー
4 4 2, アpartment ナンバー 3 0 2

(72)発明者 サンダース, ダニエル

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 1 1 0 6, パサディナ, サウス カタリナ アベニュー
4 4 2, アpartment ナンバー 3 0 2

(72)発明者 グラブス, ロバート エイチ.

アメリカ合衆国 カリフォルニア 9 1 0 3 0, サウス パサディナ, スプリング ストリート
1 7 0 0

F ターム(参考) 4G169 AA06 BA27A BA27B BC29A BC70B BE13A BE13B BE26A BE27A BE27B

BE38A BE38B BE46A BE46B CB44

4H050 AA01 AB40