(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 18 日(18.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/129602 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 17/275 (2006.01) *C07C 41/30* (2006.01)
C07C 17/32 (2006.01) *C07C 43/17* (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 22/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053853

(22) 国際出願日: 2016 年 2 月 9 日(09.02.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-023408 2015 年 2 月 9 日(09.02.2015) JP

(71) 出願人: 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: ▲高▼平　祐介(TAKAHIRA Yusuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 臼田　司(USUDA Tsukasa); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号　旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

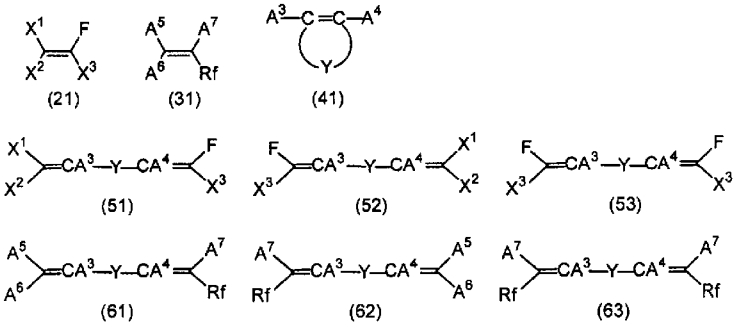
(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号　虎ノ門イーストビルディング１０階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING FLUORINE-CONTAINING DIENE

(54) 発明の名称 : 含フッ素ジエンの製造方法



(57) **Abstract**: The present invention provides a method for easily and efficiently manufacturing a fluorine-containing diene compound from a fluorine-containing olefin that can be easily obtained industrially, the method enabling the fluorine atoms to be introduced in the proximity of a carbon-carbon double bond. The present invention pertains to a method for manufacturing at least one type of fluorine-containing diene compound selected from the group consisting of compounds represented by formulas (51)-(53), or for manufacturing at least one type of compound selected from the group consisting of fluorine-containing diene compounds represented by formulas (61)-(63), by reacting an olefin compound represented by formula (21) or an olefin compound represented by formula (31) with a cyclo olefin compound represented by formula (41) in the presence of a metal-carbene complex compound (10) exhibiting olefin metathesis activity.

(57) 要約: 本発明は、工業的に容易に入手可能な含フッ素オレフィンから、簡便かつ効率的に炭素－炭素二重結合の近傍にフッ素原子が導入された含フッ素ジエン化合物を製造する方法を提供する。本発明は、オレフィンメタセシス反応活性を有する金属－カルベン錯体化合物（１０）の存在下、下記式（２１）で表されるオレフィン化合物又は下記式（３１）で表されるオレフィン化合物と、下記式（４１）で表されるシクロオレフィン化合物とを反応させることにより、下記式（５１）～（５３）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の含フッ素ジエン化合物又は下記式（６１）～（６３）で表される含フッ素ジエン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を製造する方法に関する。

WO 2016/129602 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 含フッ素ジエンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、環状オレフィン開環クロスメタセシスにより含フッ素ジエンを製造する新規な方法に関する。

背景技術

[0002] 金属触媒による二重結合組み換え反応であるオレフィンメタセシス反応（以下、単に、「オレフィンメタセシス」ということもある。）は多彩な置換基を有するオレフィンの製造方法として広く利用されている。しかし、電子求引性置換基を有する電子不足オレフィンは反応性が低いため、オレフィンメタセシスに利用することは容易ではない。

例えば非特許文献１では、種々の置換基を有するオレフィンの反応性が調べられており、電子不足オレフィンの反応性が低いと記載されている。実際、フッ素原子や塩素原子等、ハロゲン原子を有するオレフィンも電子不足オレフィンであるため、オレフィンメタセシスに用いた報告はほとんどない。例えば、非特許文献２において、ルテニウム錯体とフッ化ビニリデン（すなわち、１，１－ジフルオロエチレン）のオレフィンメタセシスが検討されたが、期待した生成物すなわちエチレン及びテトラフルオロエチレンは全く得られなかったと述べられている。非特許文献３にはルテニウム錯体を用いたシクロオクテンとフッ化ビニルとの環状オレフィン開環クロスメタセシスが記載されているが、テトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレンは用いられていない。

このように、ハロゲン原子を有するオレフィンをオレフィンメタセシスに利用することは実用的ではない。中でも、テトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレンは、工業的に入手容易で事業化の観点から有用な化合物であるが、極めて電子不足なオレフィンであるだけでなく、その取扱いの難しさ等のため、オレフィンメタセシスに利用した報告はこれまでなかった。

一方で、オレフィン中の水素原子の一部又は全てがフッ素原子で置換された化合物、すなわち含フッ素オレフィンには、産業上有用な化合物が知られている。そのため、環状オレフィン開環クロスメタセシスによって、工業的に入手容易なテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素オレフィンと、シクロオレフィンとから含フッ素ジエンが簡便かつ効率的に製造できれば、既存手法と比較して極めて有用な合成手法となり得る。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Ｃｈａｔｔｅｒｊｅｅ，Ａ．Ｋ．ｅｔ　ａｌ．，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，２００３，１２５，１１３６０－１１３７０．

非特許文献2：Ｔｒｎｋａ，Ｔ．ｅｔ　ａｌ．，Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，２００１，４０，３４４１－３４４４．

非特許文献3：Ｍａｃｎａｕｇｈｔａｎ，Ｍ．Ｌ．　ｅｔ．ａｌ．，Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，２００９，２８，９，２８８０－２８８７

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] そこで本発明では、オレフィンメタセシスによって、環状オレフィン化合物とテトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレン等の工業的に容易に入手可能な含フッ素オレフィンから、簡便かつ効率的に炭素－炭素二重結合の近傍にフッ素原子が導入された含フッ素ジエン化合物を製造する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

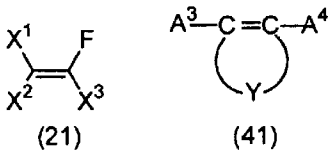
[0005] 本発明者らは、鋭意研鑽を積んだ結果、金属－炭素二重結合を有する金属錯体とテトラフルオロエチレン等の含フッ素オレフィンが温和な条件下でオレフィンメタセシスを起こし、ジフルオロメチリデン金属錯体を与えることを見出した。そして得られたジフルオロメチリデン金属錯体を有機基で置換された環状オレフィンと反応させると炭素－炭素二重結合の近傍にフッ素原

子が導入された含フッ素ジエン化合物が得られることを見出した。また特にこれらの反応が触媒的に反応することを見出した。

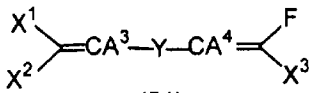
[0006] 〔１〕

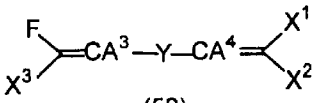
オレフィンメタセシス反応活性を有する金属－カルベン錯体化合物（１０）の存在下、下記式（２１）で表されるオレフィン化合物と下記式（４１）で表されるシクロオレフィン化合物を反応させることにより、下記式（５１）で表される含フッ素ジエン化合物、下記式（５２）で表される含フッ素ジエン化合物、及び下記式（５３）で表される含フッ素ジエン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の含フッ素ジエン化合物を製造する方法。

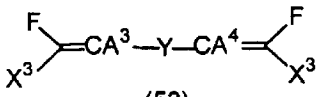
[0007] [化1]


(21)

(41)


(51)


(52)


(53)

[0008] ただし、式中の記号は以下の意味を表す。

Ｙは、炭素数１～３０のアルキレン基、炭素数３～３０のシクロアルキレン基、炭素数５～３０のアリーレン基、ヘテロ原子を有する炭素数１～３０のアルキレン基、ヘテロ原子を有する炭素数２～３０のシクロアルキレン基、またはヘテロ原子を有する炭素数４～３０のアリーレン基である。

A^3及びA^4はそれぞれ独立して、下記基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｉｉｉ）、及び基（ｉｖ）からなる群から選ばれる基である。A^3及びA^4は互いに結合して環を形成してもよい。

X^1、X^2及びX^3はそれぞれ独立して、下記基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ

）、及び基（ｖｉ）からなる群から選ばれる基である。X^1とX^2は互いに結合して環を形成してもよい。ただし、前記X^1、X^2及びX^3のいずれか二つが水素原子である場合、他の一つは基（ｉｉ）、基（ｖ）、及び基（ｖｉ）からなる群から選ばれる基である。

基（ｉ）：水素原子。

基（ｉｉ）：ハロゲン原子。

基（ｉｉｉ）：炭素数１～２０の一価炭化水素基。

基（ｉｖ）：ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～２０の一価炭化水素基。

基（ｖ）：炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数５～２０のアリール基、炭素数５～２０のアリールオキシ基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基、炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基、及び炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基からなる群から選ばれる基。

基（ｖｉ）：さらに、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む前記基（ｖ）。

〔２〕

金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属が、ルテニウム、モリブデンまたはタングステンである、〔１〕に記載の製造方法。

〔３〕

前記金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属がルテニウムである〔１〕または〔２〕に記載の製造方法。

〔４〕

前記金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属がモリブデンまたはタングステンであり、かつ、前記金属－カルベン錯体化合物が配位子［Ｌ］として、イミド配位子、および、酸素原子が二座配位した配位子を有する〔

１〕または〔２〕に記載の製造方法。

〔５〕

前記式（２１）で表わされるオレフィン化合物が、X^1が基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であり、X^2が基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であり、X^3が基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であるオレフィン化合物である、〔１〕～〔４〕のいずれか１に記載の製造方法。

ここで、基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）および基（ｖｉ）は、〔１〕のそれらと同義である。

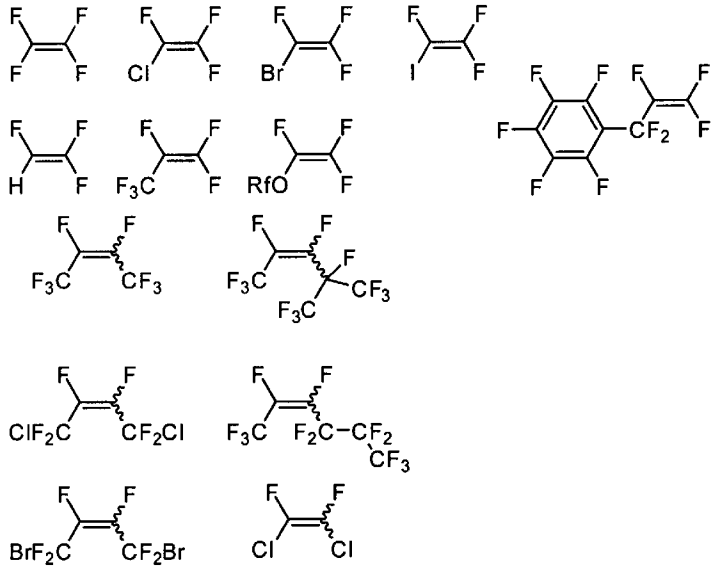
〔６〕

前記式（２１）で表わされるオレフィン化合物が、１，１－ジフルオロオレフィンである〔１〕～〔５〕のいずれか１に記載の製造方法。

〔７〕

前記式（２１）で表されるオレフィン化合物が、下記式で表わされるオレフィン化合物から選ばれる少なくとも一種のオレフィン化合物である、〔１〕～〔６〕のいずれか１に記載の製造方法。

[0009] [化2]



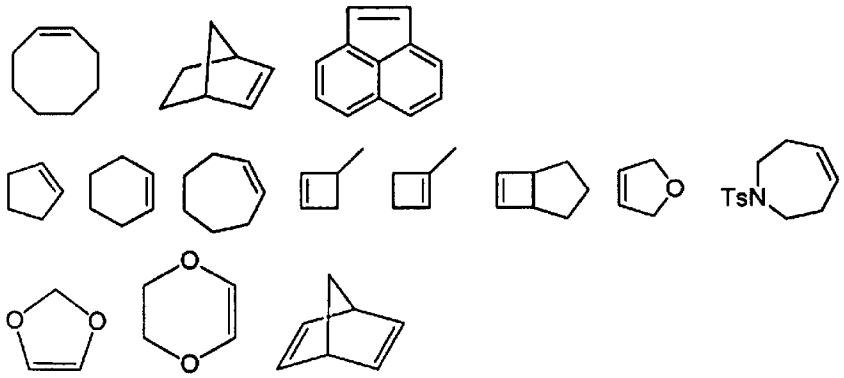
[0010] 上記式において、Ｒｆは、炭素数１～２０の（ペル）フルオロアルキル基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～２０の

（ペル）フルオロアルキル基、または、炭素数５～２０の（ペル）フルオロアリール基である。

〔８〕

前記式（４１）で表されるシクロオレフィン化合物が、下記式で表わされるシクロオレフィン化合物から選ばれる少なくとも一種のシクロオレフィン化合物である、〔１〕～〔７〕のいずれか１に記載の製造方法。

[0011] [化3]



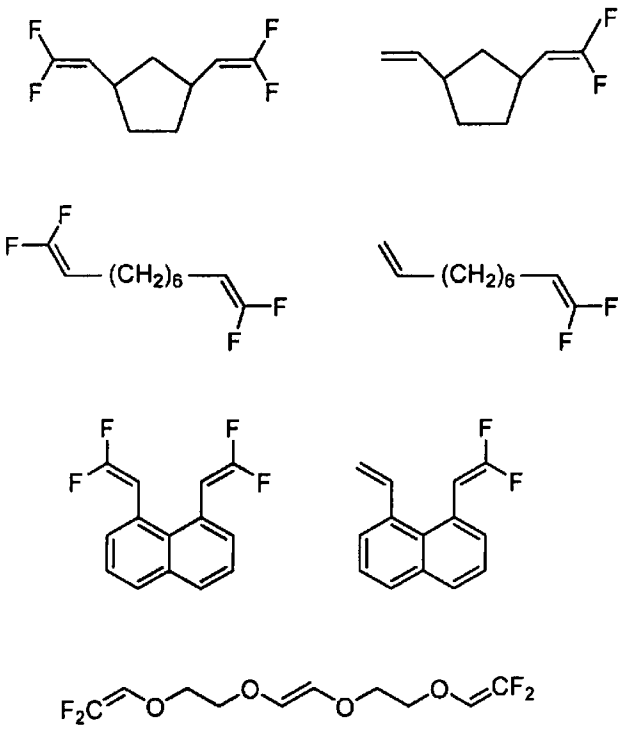
[0012] 上記式において、Ｔｓはｐ－トルエンスルホニル基である。

〔９〕

前記式（５１）で表される含フッ素ジエン化合物、前記式（５２）で表される含フッ素ジエン化合物、または前記式（５３）で表される含フッ素ジエン化合物が、下記式で表わされる含フッ素ジエン化合物から選ばれる少なくとも１種の含フッ素ジエン化合物である、〔１〕～〔８〕のいずれか１に記載の製造方法。

[0013]

[化4]

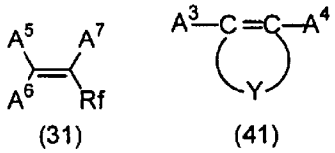


[0014] 〔１０〕

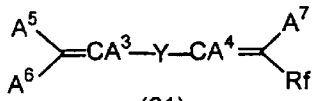
オレフィンメタセシス反応活性を有する金属－カルベン錯体化合物（１０）の存在下、下記式（３１）で表されるオレフィン化合物と下記式（４１）で表されるシクロオレフィン化合物を反応させることにより、下記式（６１）で表される含フッ素ジエン化合物、下記式（６２）で表される含フッ素ジエン化合物、及び下記式（６３）で表される含フッ素ジエン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を製造する製造方法。

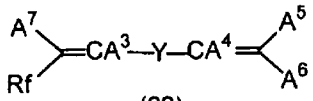
[0015]

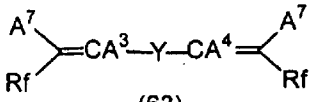
[化5]


(31)

(41)


(61)


(62)


(63)

[0016] ただし、式中の記号は以下の意味を表す。

Ｙは、炭素数１～３０のアルキレン基、炭素数３～３０のシクロアルキレン基、炭素数５～３０のアリーレン基、ヘテロ原子を有する炭素数１～３０のアルキレン基、ヘテロ原子を有する炭素数２～３０のシクロアルキレン基、またはヘテロ原子を有する炭素数４～３０のアリーレン基である。

Ｒｆは、炭素数１～２０の（ペル）フルオロアルキル基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～２０の（ペル）フルオロアルキル基、または、炭素数５～２０の（ペル）フルオロアリール基である。

A^3及びA^4はそれぞれ独立して、下記基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｉｉｉ）、及び基（ｉｖ）からなる群から選ばれる基である。A^5～A^7はそれぞれ独立して、下記基（ｉ）、基（ｉｉａ）、基（ｉｉｉ）、及び基（ｉｖ）からなる群から選ばれる基である。A^1及びA^2は互いに結合して環を形成してもよい。A^3及びA^4は互いに結合して環を形成してもよい。A^5及びA^6は互いに結合して環を形成してもよい。A^7及びＲｆは互いに結合して環を形成してもよい。

基（ｉ）：水素原子。

基（ｉｉ）：ハロゲン原子。

基（ｉｉａ）：塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子。

基（ｉｉｉ）：炭素数１～２０の一価炭化水素基。

基（ｉｖ）：ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～２０の一価炭化水素基。

基（ｖ）：炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数５～２０のアリール基、炭素数５～２０のアリールオキシ基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基、炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基、及び炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基からなる群から選ばれる基。

基（ｖｉ）：さらに、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む前記基（ｖ）。

〔１１〕

金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属が、ルテニウム、モリブデンまたはタングステンである、〔１０〕に記載の製造方法。

〔１２〕

前記金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属がルテニウムである〔１０〕または〔１１〕に記載の製造方法。

〔１３〕

前記金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属がモリブデンまたはタングステンであり、かつ、前記金属－カルベン錯体化合物が配位子［Ｌ］として、イミド配位子、および、酸素原子が二座配位した配位子を有する〔１０〕または〔１１〕に記載の製造方法。

〔１４〕

前記式（２１）で表わされるオレフィン化合物が、X^1が基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であり、X^2が基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であり、X^3が基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（

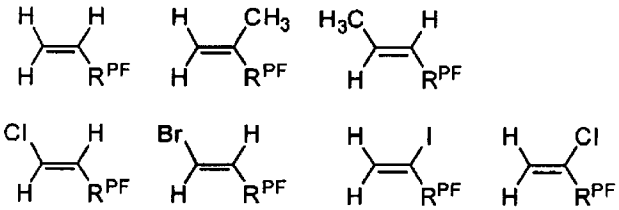
ｖｉ）であるオレフィン化合物である、〔１０〕～〔１３〕のいずれか１に記載の製造方法。

ここで、基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）および基（ｖｉ）は、〔1〕のそれらと同義である。

〔１５〕

前記式（３１）で表されるオレフィン化合物が、下記式で表わされるオレフィン化合物から選ばれる少なくとも一種のオレフィン化合物である、〔１０〕～〔１４〕のいずれか１に記載の製造方法。

[0017] [化6]

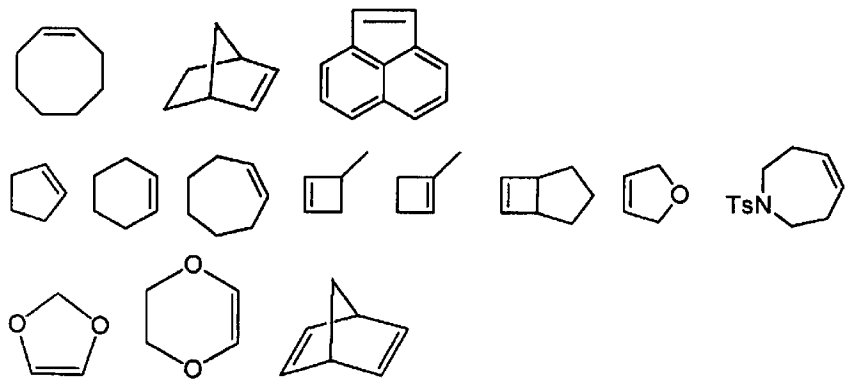


[0018] 上記式においてR^{PF}は炭素数１～１２のペルフルオロアルキル基または炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２のペルフルオロアルキル基である。

〔１６〕

前記式（４１）で表されるシクロオレフィン化合物が、下記式で表わされるシクロオレフィン化合物から選ばれる少なくとも一種のシクロオレフィン化合物である、〔１０〕～〔１５〕のいずれか１に記載の製造方法。

[0019] [化7]

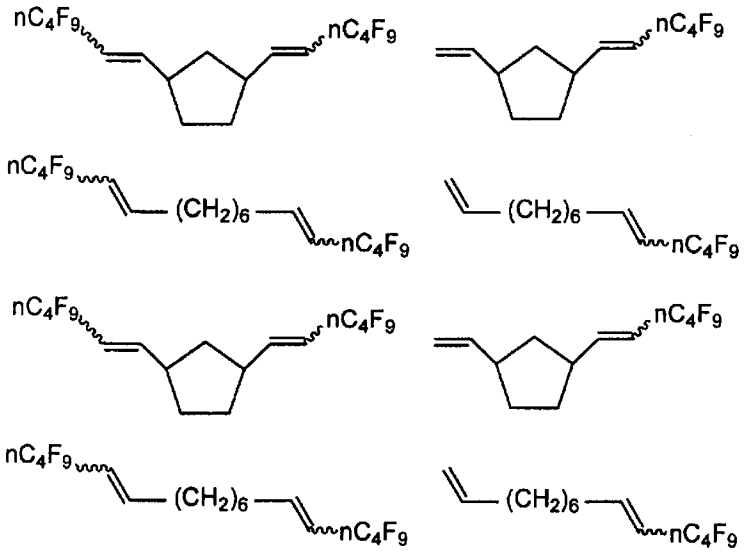


[0020] 上記式において、Ｔｓはｐ－トルエンスルホニル基である。

〔１７〕

前記式（６１）で表される含フッ素ジエン化合物、前記式（６２）で表される含フッ素ジエン化合物、または前記式（６３）で表される含フッ素ジエン化合物が、下記式で表わされる含フッ素ジエン化合物から選ばれる少なくとも一種の含フッ素ジエン化合物である、〔１０〕～〔１６〕のいずれか１に記載の製造方法。

[0021] [化8]



発明の効果

[0022] 本発明に係る含フッ素ジエン化合物の製造方法によれば、オレフィンメタセシスによってテトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレン等の工業的に入手容易なから簡便かつ効率的に炭素－炭素二重結合の近傍にフッ素原子が導入された含フッ素ジエン化合物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。また、本発明は金属触媒による環状オレフィン開環クロスメタセシスに関するものであり、従来技術と共通する一般的特徴につい

ては記載を省略することがある。

なお本明細書において、「式（Ｘ）で表される化合物」のことを、単に「化合物（Ｘ）」と称する場合がある。

また、「オレフィンメタセシス反応活性を有する金属－カルベン錯体化合物（１０）」とは、オレフィンメタセシス反応を触媒として進行させることができる化合物である。例えば、いわゆる「Ｇｒｕｂｂｓ触媒」と呼ばれる錯体化合物が挙げられる。金属としては、ルテニウム、モリブデン、または、タングステンが例示できる。

「炭素－炭素二重結合の近傍にフッ素原子が導入された」とは、炭素－炭素二重結合を構成する炭素原子に直接結合するフッ素原子が導入された場合、および、炭素－炭素二重結合を構成する炭素原子に直接結合する官能基としてＲｆが導入された場合の両方を意味する。

「ペルハロゲン化アルキル基」とは、アルキル基の水素原子が全てハロゲン原子で置換された基を意味する。ペルハロゲン化アルコキシ基とは、アルコキシ基の水素原子が全てハロゲン原子で置換された基を意味する。「ペルハロゲン化アルコキシ基」及び「ペルハロゲン化アリール基」についても同様である。

「（ペル）ハロゲン化アルキル基」とは、ハロゲン化アルキル基とペルハロゲン化アルキル基とを合わせた総称で用いる。すなわち該基は１個以上のハロゲン原子を有するアルキル基である。「（ペル）ハロゲン化アルコキシ基」、「（ペル）ハロゲン化アリール基」、及び「（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基」についても同様である。

「アリール基」とは、芳香族化合物において芳香環を形成する炭素原子の内いずれか１つの炭素原子に結合した１つの水素原子を取り去った残基に相当する一価の基を意味し、炭素環化合物から誘導されるアリール基と、ヘテロ環化合物から誘導されるヘテロアリール基とを合わせた総称で用いる。

炭化水素基の炭素数とは、ある炭化水素基全体に含まれる炭素原子の総数を意味し、該基が置換基を有さない場合は炭化水素基骨格を形成する炭素原

子の数を、該基が置換基を有する場合は炭化水素基骨格を形成する炭素原子の数に置換基中の炭素原子の数を加えた総数を表す。

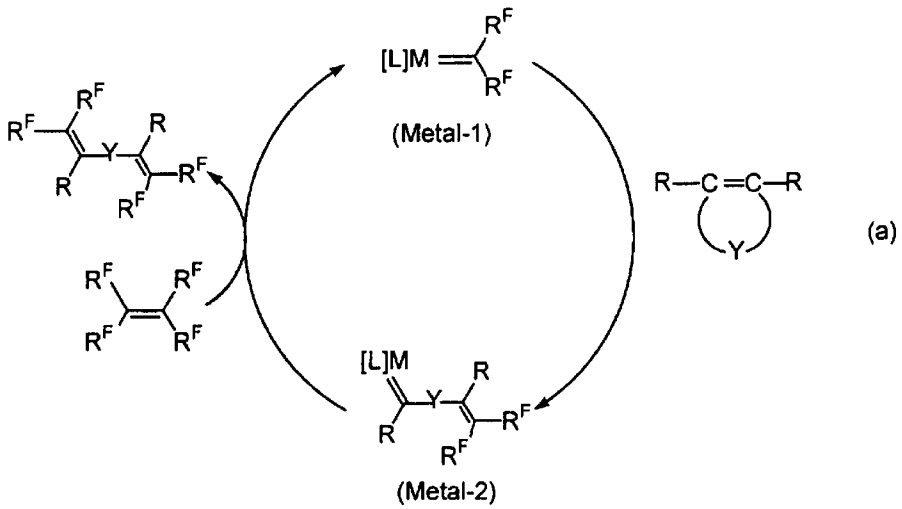
なお化学式中の波線はＥ／Ｚの異性体のうち、いずれか一方または両方の混合物であることを意味する。

ヘテロ原子とは、炭素原子と水素原子以外の原子を意味し、好ましくは、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、及びハロゲン原子からなる群から選ばれる１種以上の原子であり、より好ましくは、酸素原子または窒素原子である。

[0024] ＜反応機構＞

本発明は環状オレフィン開環クロスメタセシスによる含フッ素ジエン化合物の製造方法に関するものであり、例えば下記スキーム（ａ）に表すように、中間体（Ｍｅｔａｌ－１）及び中間体（Ｍｅｔａｌ－２）を反応機構の一部として含むことを特徴とする。

[0025] [化9]



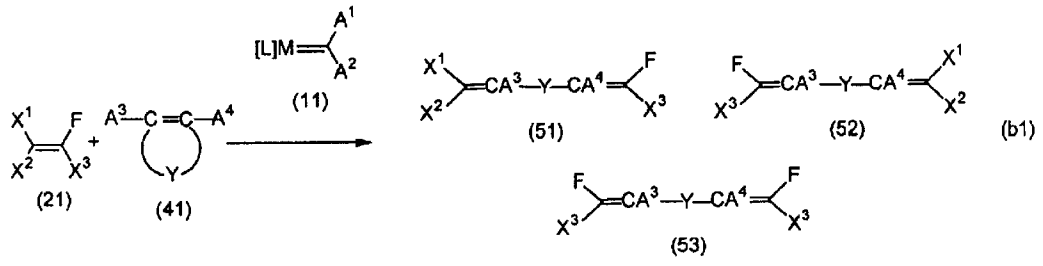
[0026] 上記スキーム（ａ）において、［Ｌ］は配位子であり、Ｍはルテニウム、モリブデン又はタングステンであり、Ｙはヘテロ原子を有してもよい環状または鎖状のアルキレン基であり、複数のＲはそれぞれ独立して有機基であり、複数のＲ^{F}はそれぞれ独立してフッ素原子または基中に少なくとも一つのフッ素原子を有する有機基である。

[0027] また環状オレフィン開環クロスメタセシスは反応が可逆である。すなわちスキーム（ａ）において逆向きの反応（逆向きの方向の矢印で表わされる反応）が存在する。しかしこの点についての詳細は説明を省略する。また生成するジエンについては幾何異性体が存在する可能性がある。しかしこの点の詳細については、個々の反応に強く依存するので、説明を省略する。

[0028] 本発明の一態様は、下記スキーム（ｂ１）に表すように、化合物（１１）の存在下、化合物（２１）と化合物（４１）を反応させることにより、化合物（５１）、化合物（５２）及び化合物（５３）の少なくともいずれか一つを製造することを特徴とする。

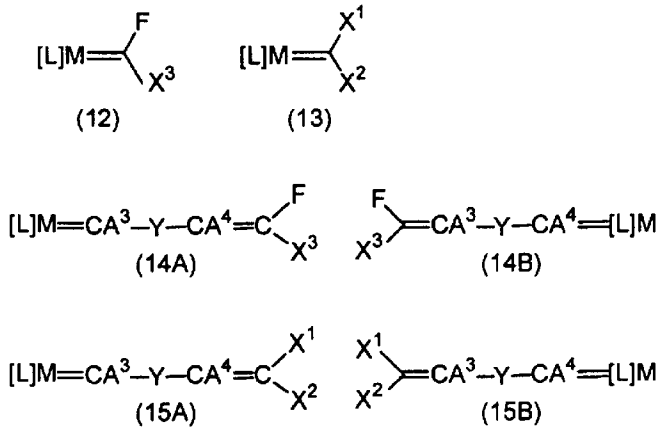
なお、下記スキームにおいて、化合物（１１）は、化合物（１０）の代表例として記載する。特定の金属－カルベン錯体化合物（１０）としては、ルテニウム－カルベン錯体、モリブデン－カルベン錯体、又はタングステン－カルベン錯体（以下、「金属－カルベン錯体」とも総称する。）が例示できる。金属－カルベン錯体としては、後述する化合物（１２）、化合物（１３）、化合物（１４Ａ）、化合物（１４Ｂ）、化合物（１５Ａ）または化合物（１５Ｂ）であってもよく、以下金属－カルベン錯体については同様である。

[0029] [化10]



[0030]

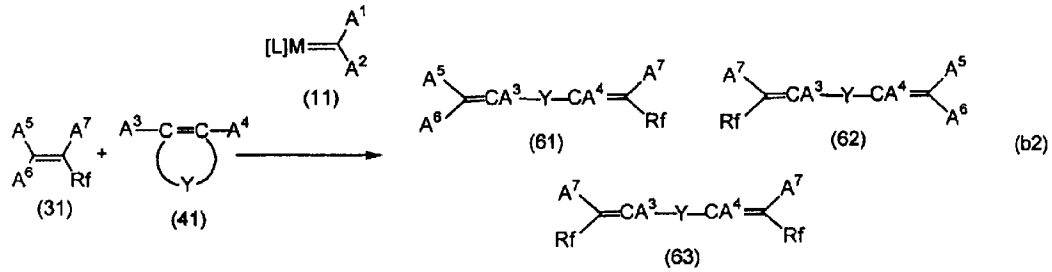
[化11]



[0031] 本発明の他の一態様は、下記スキーム（ｂ２）に表すように、化合物（１１）の存在下、化合物（３１）と化合物（４１）を反応させることにより、化合物（６１）、化合物（６２）及び化合物（６３）の少なくともいずれか一つを製造することを特徴とする。

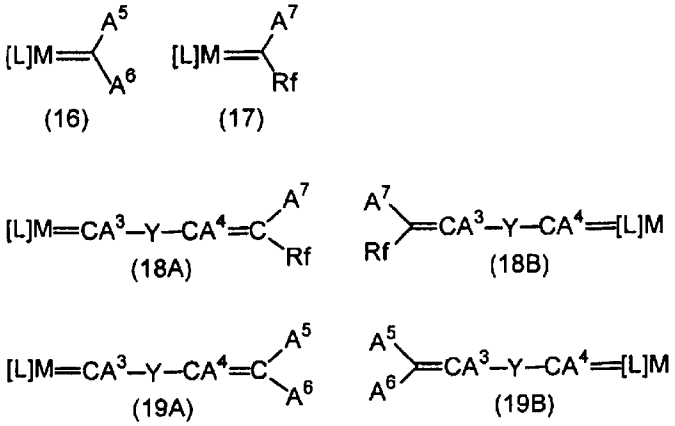
なお、上記スキームにおいて、化合物（１１）は、化合物（１０）の代表例として記載する。金属－カルベン錯体としては、後述する化合物（１６）、化合物（１７）、化合物（１８Ａ）、化合物（１８Ｂ）、化合物（１９Ａ）または化合物（１９Ｂ）であってもよく、以下金属－カルベン錯体については同様である。

[0032] [化12]



[0033]

[化13]



[0034] 本明細書において、式中の記号は以下の意味を表す。

［Ｌ］は配位子である。

Ｍはルテニウム、モリブデン又はタングステンである。

Ｙは、炭素数１～３０のアルキレン基、炭素数３～３０のシクロアルキレン基、炭素数５～３０のアリーレン基、ヘテロ原子を有する炭素数１～３０のアルキレン基、ヘテロ原子を有する炭素数２～３０のシクロアルキレン基、またはヘテロ原子を有する炭素数４～３０のアリーレン基である。

Ｒｆは、炭素数１～２０の（ペル）フルオロアルキル基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～２０の（ペル）フルオロアルキル基、または、炭素数５～２０の（ペル）フルオロアリール基である。

Ａ^{1}～Ａ^{4}はそれぞれ独立して、下記基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｉｉｉ）、及び基（ｉｖ）からなる群から選ばれる基である。Ａ^{5}～Ａ^{7}はそれぞれ独立して、下記基（ｉ）、基（ｉｉａ）、基（ｉｉｉ）、及び基（ｉｖ）からなる群から選ばれる基である。Ａ^{1}及びＡ^{2}は互いに結合して環を形成してもよい。Ａ^{3}及びＡ^{4}は互いに結合して環を形成してもよい。Ａ^{5}及びＡ^{6}は互いに結合して環を形成してもよい。Ａ^{7}及びＲｆは互いに結合して環を形成してもよい。ただし、Ａ^{1}及びＡ^{2}の一方がハロゲン原子である場合、他方は基（ｉ）、基（ｉｉｉ）、及び基（ｉｖ）からなる群から選ばれる基である。

Ｘ^{1}、Ｘ^{2}及びＸ^{3}はそれぞれ独立して、下記基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ

）及び基（ｖｉ）からなる群から選ばれる基である。X^1とX^2は互いに結合して環を形成してもよい。ただし、前記X^1、X^2及びX^3のいずれか二つが水素原子である場合、他の一つは基（ｉｉ）、基（ｖ）、及び基（ｖｉ）からなる群から選ばれる基である。

ただし基（ｉ）～基（ｖｉ）は、それぞれ下記を意味する。

基（ｉ）：水素原子。

基（ｉｉ）：ハロゲン原子。

基（ｉｉａ）：塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子。

基（ｉｉｉ）：炭素数１～２０の一価炭化水素基。

基（ｉｖ）：ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～２０の一価炭化水素基。

基（ｖ）：炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数５～２０のアリール基、炭素数５～２０のアリールオキシ基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基、炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基、及び炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基からなる群から選ばれる基。

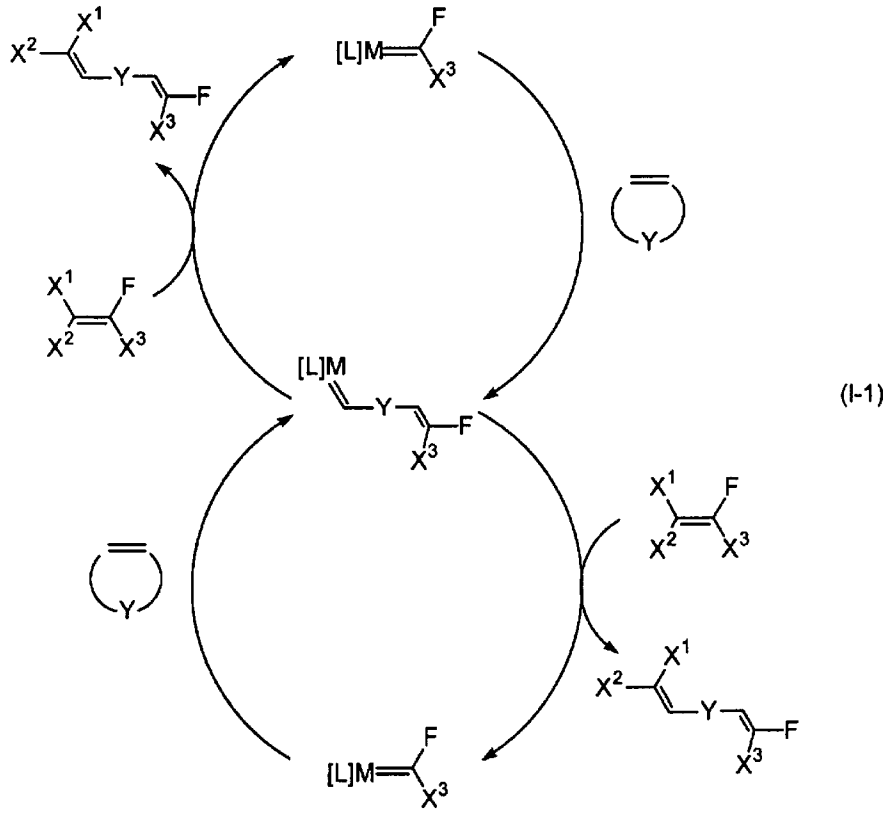
基（ｖｉ）：さらに、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む前記基（ｖ）。

ただし、前記基（ｖｉ）は、前記基（ｖ）である場合を除く。

[0035] 本発明の環状オレフィン開環クロスメタセシスは一連のサイクル反応として表すことができる。このサイクル反応は、例えば下記スキーム（Ｉ－１）及びスキーム（Ｉ－２）のように表わすことができる。下記スキーム（Ｉ－１）及びスキーム（Ｉ－２）においては、上下２種類のサイクルが存在しうる。この２種類のサイクルは、系中に供給されるオレフィン化合物の組み合わせにより、片方のみのサイクルが回ることもあれば、競争的に２種類のサイクルが両方とも回ることもある。また下記スキーム（Ｉ－１）及びスキー

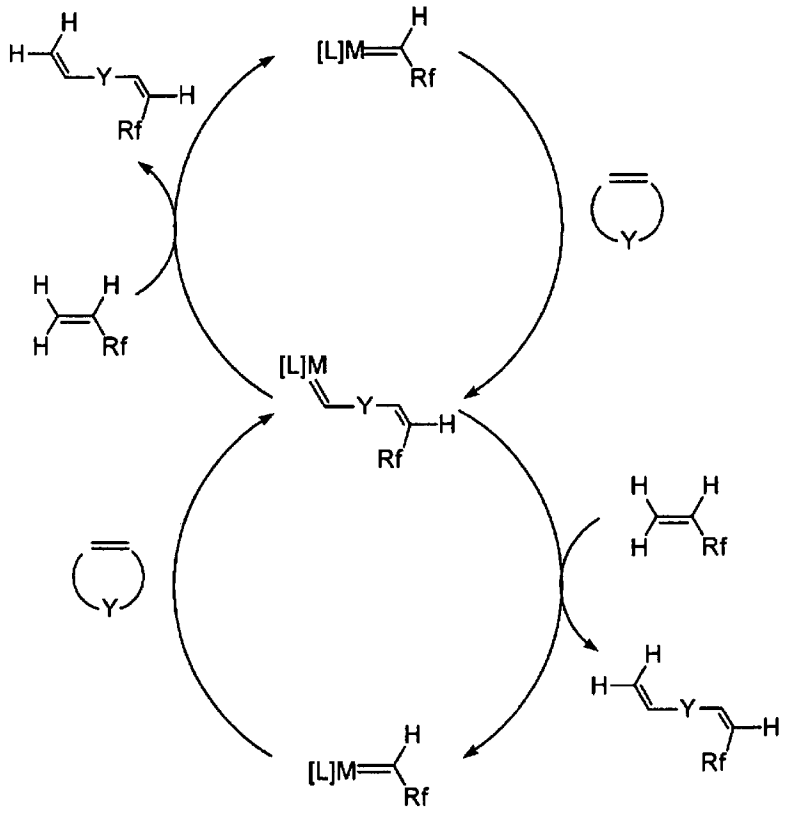
ム（Ｉ－２）において、環状オレフィンの環ひずみエネルギー（Ｓｔｒａｉｎ　ｅｎｅｒｇｙ）が大きいと、より反応が進行しやすいと考えられる。

[0036] [化14]



[0037]

[化15]



(I-2)

[0038] 本発明においては、化合物（１１）、化合物（１２）、化合物（１３）、化合物（１４）、及び化合物（１５）からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属－カルベン錯体化合物の存在下に反応を行う。

金属－カルベン錯体化合物としては、入手容易性及び反応効率の観点から反応開始時には化合物（１１）が好ましい。

[0039] ＜オレフィンメタセシス反応活性を有する金属－カルベン錯体化合物（１０）＞

オレフィンメタセシス反応活性を有する金属－カルベン錯体化合物（１０）は本発明に係る製造方法において触媒としての役割を果たすが、試薬として投入するもの及び反応中で生成するもの（触媒活性種）の両方を意味する。ここで、化合物（１０）は反応条件下、配位子のいくつかが解離することで触媒活性を示すようになるものと、配位子の解離なしで触媒活性を示すものが知られているが、本発明ではいずれでもよく限定されない。また一般に

、環状オレフィン開環クロスメタセシスは触媒へのオレフィンの配位と解離を繰り返しながら進行するため、反応中、触媒上にオレフィン以外の配位子がいくつ配位しているかは必ずしも明確でない。したがって本明細書中、［Ｌ］は配位子の数や種類を特定するものではない。

[0040] 以下具体的な化合物（１１）について説明する。

化合物（１１）におけるA^1及びA^2はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の一価炭化水素基、または、さらに、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～２０の一価炭化水素基である。A^1及びA^2は、互いに結合して環を形成してもよい。ただし化合物（１１）としては、A^1及びA^2の両方がハロゲン原子である場合は除く。

ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子が入手容易性の点から好ましい。

炭素数１～２０の一価炭化水素基としては炭素数１～２０のアルキル基、炭素数５～２０のアリール基が好ましく、直鎖状又は分岐状でもよい。また、水素原子がひとつ取れた二価の基として、環を形成していてもよい。

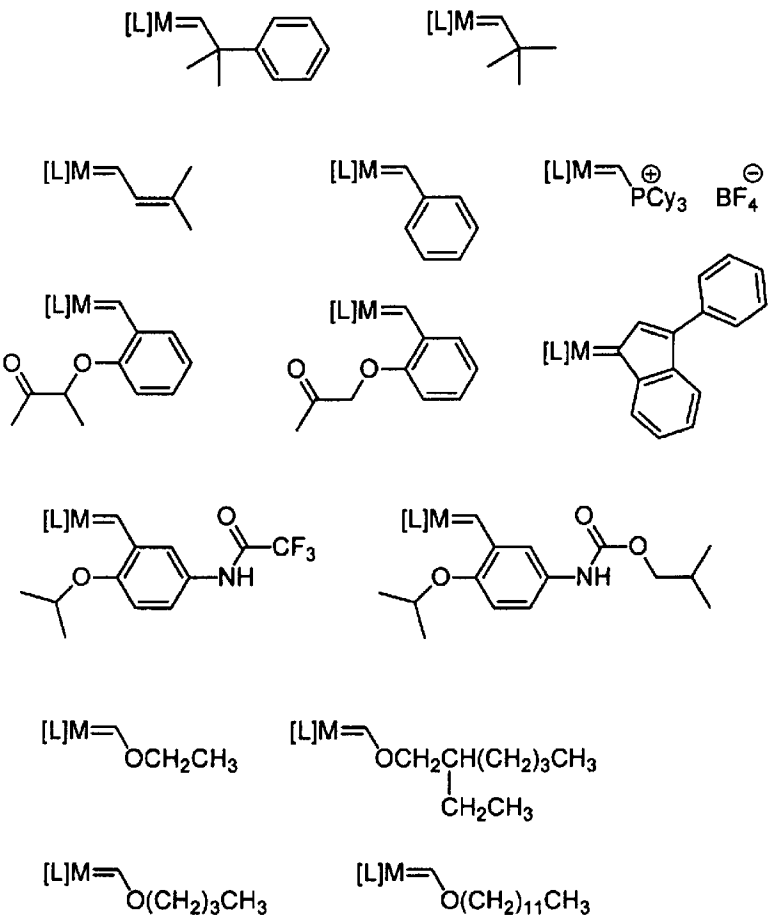
ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～２０の一価炭化水素基としては、好ましくは、当該原子を含む炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、当該原子を含む炭素数５～２０のアリール基、炭素数５～２０のアリールオキシ基が例示できる。該一価炭化水素基は、直鎖状又は分岐状でもよい。また、水素原子がひとつ取れた二価の基として、環を形成していてもよい。これらの好ましい基は少なくとも一部の炭素原子にハロゲン原子が結合していてもよい。すなわち例えば（ペル）フルオロアルキル基、（ペル）フルオロアルコキシ基であってもよい。またこれらの好ましい基は、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。またこれらの好ましい基は、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以

上含む置換基を有していてもよい。該置換基としては、ヒドロキシル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、アミド基（カルボニルアミノ基）、カルバメート基（オキシカルボニルアミノ基）、ニトロ基、カルボキシル基、エステル基（アシルオキシ基またはアルコキシカルボニル基）、チオエーテル基、及びシリル基等が例示できる。これらの基は更にアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。例えばアミノ基（－NH_2）はモノアルキルアミノ基（－ＮＨＲ）、モノアリールアミノ基（－ＮＨＡｒ）、ジアルキルアミノ基（－NR_2）、またはジアリールアミノ基（－NAr_2）であってもよい。ただしＲは炭素数１～１２のアルキル基または炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２のアルキル基であり、Ａｒは炭素数５～１２のアリール基である。

これらのA^1及びA^2の組み合わせを有する化合物（１１）としては、入手容易性の点で、下記式に示すものが好ましく例示できる。なお、下記式中、Ｃｙとはシクロヘキシル基を意味する。

[0041]

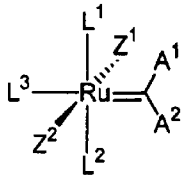
[化16]



[0042] 本発明においては、金属カルベン錯体化合物の金属がルテニウムであることが好ましい。

具体的には、化合物（１１）においてＭがルテニウムの場合、下記式（１１－Ａ）で表すことができる。式（１１）における配位子［Ｌ］は式（１１－Ａ）においてＬ[1]、Ｌ[2]、Ｌ[3]、Ｚ[1]及びＺ[2]で表される。Ｌ[1]、Ｌ[2]、Ｌ[3]、Ｚ[1]及びＺ[2]の位置に限定はなく、式（１１－Ａ）において互いに入れ替わっていてもよい。すなわち例えばＺ[1]及びＺ[2]はトランス位にあっても、シス位にあってもよい。

[0043] [化17]



(11-A)

[0044] 式（１１－Ａ）中、Ｌ[1]、Ｌ[2]及びＬ[3]はそれぞれ独立して、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子（中性の電子供与性配位子）である。具体的には、カルボニル基、アミン類、イミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、スルホキシド類、スルホン類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類、ヘテロ原子含有カルベン化合物等が挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類、ピリジン類、ヘテロ原子含有カルベン化合物が好ましく、トリアルキルホスフィンやＮ－ヘテロ環状カルベン化合物がより好ましい。

ただし前記配位子の組み合わせによっては、立体的要因及び／又は電子的要因により、すべての配位子が中心金属に配位できず、結果としていくつかの配位座が空になる場合もある。例えば、Ｌ[1]、Ｌ[2]及びＬ[3]としては下記組合せが挙げられる。

Ｌ[1]：ヘテロ原子含有カルベン化合物、Ｌ[2]：ホスフィン類、Ｌ[3]：なし（空配位）。

Ｌ[1]：ヘテロ原子含有カルベン化合物、Ｌ[2]：ピリジン類、Ｌ[3]：ピリジン類

[0045] 式（１１－Ａ）中、Ｚ[1]及びＺ[2]はそれぞれ独立して、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子（アニオン性配位子）である。具体的には、ハロゲン原子、水素原子、置換ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、炭素数が１～２０のアルキル基、炭素数が５～２０のアリール基、炭素数が１～２０の置換アルコキシ基、炭素数が５～２０の置換アリールオキシ基、炭素数が１～２０の置換カルボキシレート基、炭素数が６～２０の置換アリールカルボキシレート基、炭素数が１～２０の置換アルキルチオレート基、炭素数炭素数が６～２０の置換アリールチオレート基及びナイトレート基等が挙げられる。中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

[0046] 式（１１－Ａ）中、Ａ[1]及びＡ[2]は式（１１）におけるＡ[1]及びＡ[2]とそれぞれ同様である。

また、L^1、L^2、L^3、Z^1、Z^2、A^1及びA^2のうち２～６個で互いに結合し、多座配位子を形成してもよい。

[0047] 上記触媒は一般的に「ルテニウム－カルベン錯体」と称されるものであり、例えばＶｏｕｇｉｏｕｋａｌａｋｉｓ，Ｇ．Ｃ．ｅｔ　ａｌ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，２０１０，１１０，１７４６－１７８７．に記載されているルテニウム－カルベン錯体を利用することができる。また、例えばＡｌｄｒｉｃｈ社やＵｍｉｃｏｒｅ社から市販されているルテニウム－カルベン錯体を利用することができる。

[0048] ルテニウム－カルベン錯体の具体例としては、ビス（トリフェニルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド、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、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）－３－メチル－２－ブテニリデンルテニウムジクロリド、（１，３－ジイソプロピルイミダゾール－２－イリデン）（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、（１，３－ジシクロヘキシルイミダゾール－２－イリデン）（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、（１，３－ジメシチルイミダゾール－２－イリデン）（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、（１，３－ジメシチル－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン）（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、［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］（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、［１，３－ビス（２－メチルフェニル）－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン］（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、［１，３－ジシクロヘキシル－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン］（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、ビス（トリシクロヘキシルホスフィン）エトキシメチリデンルテニウムジクロリド、（１，３－ジメシチル－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン）（トリシクロヘキシルホ

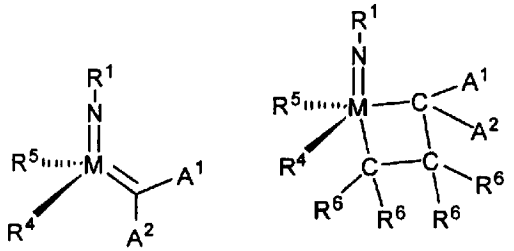
スフィン）エトキシメチリデンルテニウムジクロリド、（１，３－ジメシチル－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン）［ビス（３－ブロモピリジン）］ベンジリデンルテニウムジクロリド、（１，３－ジメシチル－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン）（２－イソプロポキシフェニルメチリデン）ルテニウムジクロリド、（１，３－ジメシチル－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン）［（トリシクロヘキシルホスホラニル）メチリデン］ジクロロルテニウムテトラフルオロボラート、ＵｍｉｃｏｒｅＭ２、ＵｍｉｃｏｒｅＭ５１、ＵｍｉｃｏｒｅＭ５２、ＵｍｉｃｏｒｅＭ７１ＳＩＭｅｓ、ＵｍｉｃｏｒｅＭ７１ＳＩＰｒ、ＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＭｅｓ、ＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒ、等が挙げられ、（１，３－ジメシチル－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン）（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、（１，３－ジメシチル－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン）（２－イソプロポキシフェニルメチリデン）ルテニウムジクロリド、（１，３－ジメシチル－４，５－ジヒドロイミダゾール－２－イリデン）［（トリシクロヘキシルホスホラニル）メチリデン］ジクロロルテニウムテトラフルオロボラート、ＵｍｉｃｏｒｅＭ２、ＵｍｉｃｏｒｅＭ５１、ＵｍｉｃｏｒｅＭ５２、ＵｍｉｃｏｒｅＭ７１ＳＩＭｅｓ、ＵｍｉｃｏｒｅＭ７１ＳＩＰｒ、ＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＭｅｓ、ＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒが特に好ましい。なお上記錯体のうち、「Ｕｍｉｃｏｒｅ」で始まる名称は、Ｕｍｉｃｏｒｅ社の製品の商品名である。

なお、上記ルテニウム－カルベン錯体は、単独で用いてもよいし、２種類以上併用してもよい。さらに必要に応じてシリカゲルやアルミナ、ポリマー等の担体に担持して用いてもよい。

[0049] 化合物（１１）においてＭがモリブデン又はタングステンの場合、下記式（１１－Ｂ）または式（１１－Ｃ）で表すことができる。また化合物（１１）としては、これらにさらに配位性溶媒（テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル等）が配位していてもよい。

金属触媒の金属がモリブデンまたはタングステンである場合、金属触媒の配位子［Ｌ］としては、イミド配位子（Ｒ[1]－Ｎ＝Ｍ）を有することが好ましい。ただし、Ｒ[1]としては、アルキル基、アリール基等が例示できる。またさらに金属触媒の配位子［Ｌ］としては酸素原子が二座配位した配位子を有することが好ましい。ただし酸素原子が二座配位した配位子とは、酸素原子を２個以上有する配位子において該酸素原子のうちの２個で配位している配位子である場合、および、酸素原子を有する単座配位子が２個配位している場合（この場合に単座配位子は同一であっても異なっていてもよい）の双方の場合を含む。

[0050] [化18]



[0051] 式（１１）における配位子［Ｌ］は式（１１－Ｂ）において＝ＮＲ[1]、－Ｒ[4]、－Ｒ[5]で表される。＝ＮＲ[1]、－Ｒ[4]、－Ｒ[5]の位置に限定はなく、式（１１－Ｂ）において互いに入れ替わっていてもよい。Ｍは、モリブデンまたはタングステンであり、Ｒ[1]としては、アルキル基、アリール基等が例示できる。Ｒ[4]、Ｒ[5]としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、スルホネート基、アミノ基（アルキルアミノ基、η[1]－ピロリド、η[5]－ピロリド等）等が例示できる。Ｒ[4]とＲ[5]は連結して二座配位子となっていてもよい。

[0052] また式（１１－Ｃ）は、式（１１－Ｂ）で表わされる化合物の金属－炭素二重結合部分に、オレフィン（$C_2(R^6)_4$）が環化付加（［２＋２］ｃｙｃｌｏａｄｄｉｔｉｏｎ）して、メタラシクロブタン環を形成した化合物である。ただし４個のＲ[6]は互いに同じでも異なっていてもよい一価の基であり、水素原子、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、

アミノ基等が例示できる。式（１１－Ｃ）で表わされる化合物は、式（１１－Ｂ）で表わされる化合物と等価と考える。

[0053] 式（１１－Ｂ）及び式（１１－Ｃ）中、A^1及びA^2は式（１１）におけるA^1及びA^2とそれぞれ同様である。

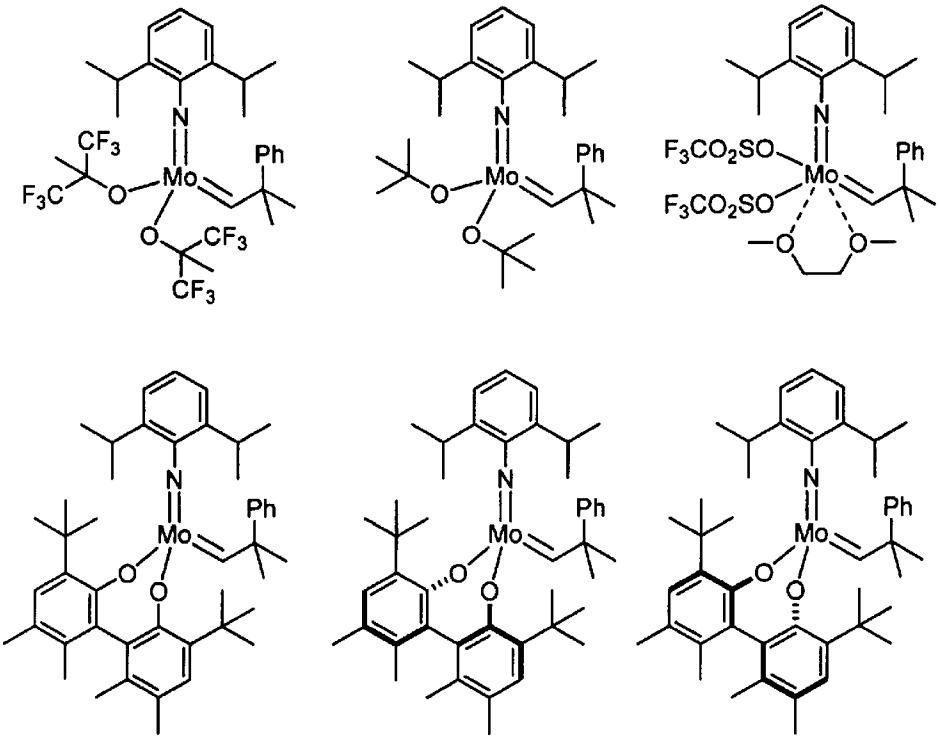
[0054] 上記触媒は一般的に「モリブデン－カルベン錯体」「タングステン－カルベン錯体」と称されるものであり、例えばＧｒｅｌａ，Ｋ．（Ｅｄ） Ｏｌｅｆｉｎ Ｍｅｔａｔｈｅｓｉｓ：Ｔｈｅｏｒｙ ａｎｄ Ｐｒａｃｔｉｃｅ，Ｗｉｌｅｙ，２０１４．に記載されているモリブデン－カルベン錯体又はタングステン－カルベン錯体を利用することができる。また、例えばＡｌｄｒｉｃｈ社やＳｔｒｅｍ社、Ｘｉｍｏ社から市販されているモリブデン－カルベン錯体又はタングステン－カルベン錯体を利用することができる。

なお、上記モリブデン－カルベン錯体又はタングステン－カルベン錯体は、単独で用いてもよいし、２種類以上併用してもよい。さらに必要に応じてシリカゲルやアルミナ、ポリマー等の担体に担持して用いてもよい。

[0055] 化合物（１１－Ｂ）の具体例を下記に示す。なお、Ｍｅとはメチル基を、ｉ－Ｐｒとはイソプロピル基を、ｔ－Ｂｕとはターシャリーブチル基を、Ｐｈとはフェニル基を、それぞれ意味する。

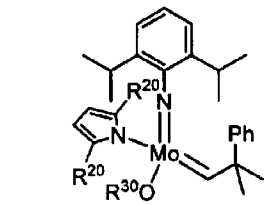
[0056]

[化19]

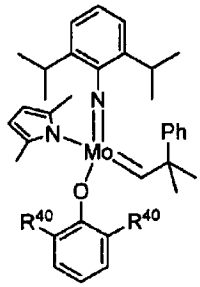


[0057]

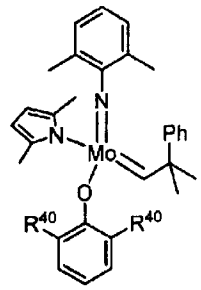
[化20]



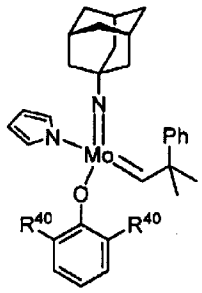
R^{20} = H, R^{30} = *t*-Bu, *i*-Pr, 2,6-*i*-PrC_6H_3, $CH(CF_3)_2$, $C(Me)(CF_3)_2$;
R^{20} = Me, R^{30} = $C(Me)(CF_3)_2$



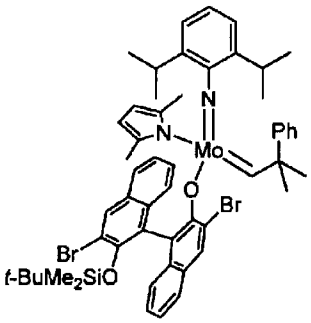
R^{40} = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$, 2,4,6-*i*-$Pr_3C_6H_2$

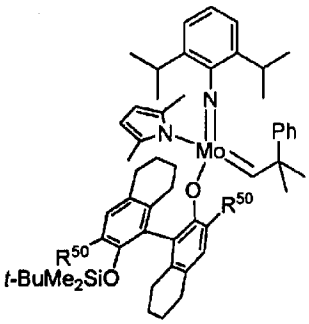


R^{40} = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$, 2,4,6-*i*-$Pr_3C_6H_2$

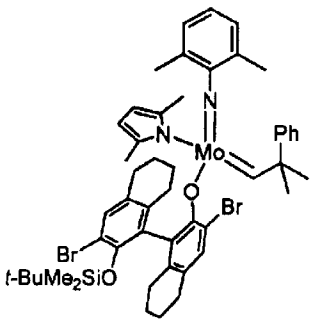


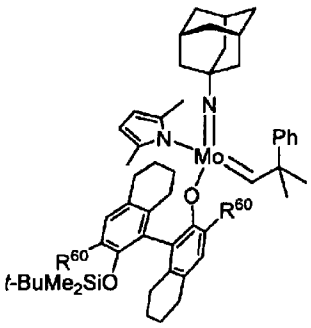
R^{40} = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$, 2,4,6-*i*-$Pr_3C_6H_2$





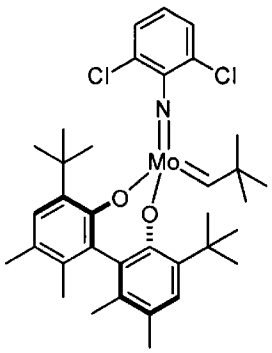
R^{50}= Br, Cl

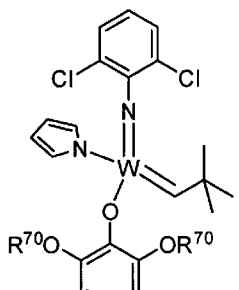




R^{60}= Br, Cl, I, F

[0058] [化21]

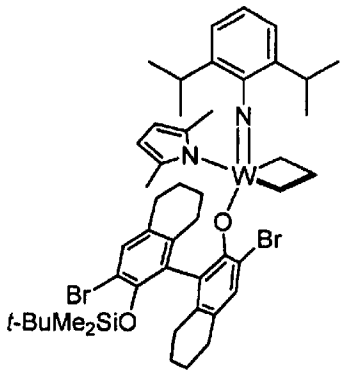




R^{70} = 2,4,6-*i*-$Pr_3C_6H_2$

[0059] 化合物（１１－Ｃ）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

[0060] [化22]



[0061] ＜化合物（１２）～（１５）＞

化合物（１２）～（１５）は、上記化合物（１１）と同様に本発明に係る製造方法において触媒としての役割を果たすが、試薬として投入するもの及び反応中で生成するもの（触媒活性種）の両方を意味する。

[0062] ＜化合物（２１）＞

化合物（２１）はオレフィンメタセシスの反応基質である。

すなわち化合物（２１）におけるX^1～X^3はそれぞれ独立して、水素原子；ハロゲン原子；炭素数１～１２のアルキル基；酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～１２のアルキル基；炭素数１～１２のアルコキシ基；さらに、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～１２のアルコキシ基；炭素数５～２０のアリール基；酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数５～２０のアリール基；炭素数５～２０のアリールオキシ基；さらに、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数５～２０のアリールオキシ基；炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基；酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基；炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基；さらに、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からな

る群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基；炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基；酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基；炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基；又は、さらに、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基である。これらは、水素原子又はハロゲン原子がひとつ取れた二価の基として、互いに結合して環を形成していてもよい。ただしX^1～X^3の全てが水素原子である化合物（フッ化ビニル）は化合物（２１）としては含まれない。

上記基のうち炭素原子を有する基は、後述するように炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。

[0063] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子又は塩素原子が入手容易性の点から好ましい。

[0064] 炭素数１～１２のアルキル基としては、炭素数１～８の当該基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、またはプロピル基が入手容易性の点から好ましい。アルキル基鎖は直鎖状又は分岐状でもよい。また、水素原子がひとつ取れた二価の基として、環を形成していてもよい。

[0065] 炭素数１～１２のアルコキシ基としては、炭素数１～８の当該基が好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、またはプロポキシ基が入手容易性の点から好ましい。アルコキシ基鎖は直鎖状又は分岐状でもよい。また、水素原子がひとつ取れた二価の基として、環を形成していてもよい。

[0066] 炭素数５～２０のアリール基としては、炭素数５～１２の当該基が好ましく、具体的にはフェニル基が入手容易性の点から好ましい。

[0067] 炭素数５～２０のアリールオキシ基としては、炭素数５～１２の当該基が好ましく、特に炭素数５～１２のアリールオキシ基が好ましい。具体的にはフェニルオキシ基が入手容易性の点から好ましい。

[0068] 炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基としては、炭素数１～８

の当該基が好ましく、特に炭素数１～８の（ペル）フルオロアルキル基が好ましい。具体的にはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、またはヘプタフルオロプロピル基が入手容易性の点から好ましい。アルキル基鎖は直鎖状又は分岐状でもよい。また、水素原子又はハロゲン原子がひとつ取れた二価の基として、環を形成していてもよい。

[0069] 炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基としては、炭素数１～８の当該基が好ましく、特に炭素数１～８の（ペル）フルオロアルコキシ基が好ましい。具体的にはトリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロプロポキシ基、ペルフルオロ（メトキシメトキシ）基、またはペルフルオロ（プロポキシプロポキシ）基が好ましく、特にトリフルオロメトキシ基またはペルフルオロ（プロポキシプロポキシ）基が入手容易性の点から好ましい。アルコキシ基鎖は直鎖状又は分岐状でもよい。また、水素原子又はハロゲン原子がひとつ取れた二価の基として、環を形成していてもよい。

[0070] 炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基としては、炭素数５～１２の当該基が好ましく、特に炭素数５～１２の（ペル）フルオロアリール基が好ましい。具体的にはモノフルオロフェニル基、又はペンタフルオロフェニル基が好ましく、特にペンタフルオロフェニル基が入手容易性の点から好ましい。

[0071] 炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基としては、炭素数５～１２の当該基が好ましく、特に炭素数５～１２の（ペル）フルオロアリールオキシ基が好ましい。具体的にはモノフルオロフェニルオキシ基またはペンタフルオロフェニルオキシ基が好ましく、特にペンタフルオロフェニルオキシ基が入手容易性の点から好ましい。

[0072] 前記アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、（ペル）ハロゲン化アルキル基、（ペル）ハロゲン化アルコキシ基、（ペル）ハロゲン化アリール基、または（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ば

れる原子を１以上含む置換基を有していてもよい。該置換基としては、ニトリル基、カルボキシル基、エステル基（アシルオキシ基またはアルコキシカルボニル基）、が例示できる。なお該置換基を有する場合であっても、アルキル基、アルコキシ基、（ペル）ハロゲン化アルキル基及び（ペル）ハロゲン化アルコキシ基全体の炭素数は１～１２であり、アリール基、アリールオキシ基、（ペル）ハロゲン化アリール基及び（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基全体の炭素数は５～２０である。

[0073] また前記アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、（ペル）ハロゲン化アルキル基、（ペル）ハロゲン化アルコキシ基、（ペル）ハロゲン化アリール基、または（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基は、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。すなわち、基（ｖｉ）としては、酸素原子を１以上含む基（ｖ）が好ましく、酸素原子はエーテル性酸素原子であることがより好ましい。つまり基（ｖｉ）としては下記基（ｖｉｉ）であることが好ましい。

基（ｖｉｉ）：炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する基（ｖ）。

[0074] X^1～X^3の組合せとして好ましくは、X^1が基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であり；X^2が基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であり；X^3が基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）である組み合わせである。

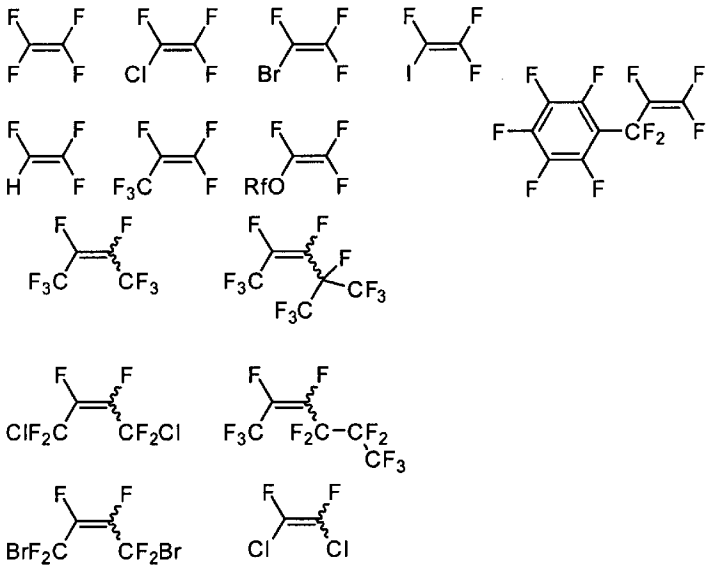
より好ましくはX^1が水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基、炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基、炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基、又は炭素原子と炭素

原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基；X^2が水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数５～２０のアリール基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数５～２０のアリール基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基、炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基、炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基、又は炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基；X^3が塩素原子、フッ素原子、炭素数１～１２のペルハロゲン化アルキル基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２のペルハロゲン化アルキル基、炭素数１～１２のペルハロゲン化アルコキシ基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２のペルハロゲン化アルコキシ基、炭素数５～２０のペルハロゲン化アリール基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数５～２０のペルハロゲン化アリール基、炭素数５～２０のペルハロゲン化アリールオキシ基、又は炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数５～２０のペルハロゲン化アリールオキシ基の組み合わせである。

化合物（２１）としては、１，１－ジフルオロオレフィン又は１，２－ジフルオロオレフィンが好ましく、１，１－ジフルオロオレフィン又は炭素数３以上の１，２－ジフルオロオレフィンがより好ましく、特にX^3がフッ素原子である化合物、すなわち１，１－ジフルオロオレフィンが好ましい。

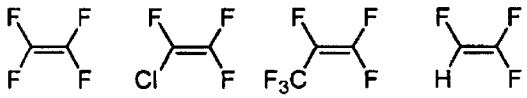
[0075] 化合物（２１）として好ましくは、具体的には下記に示す化合物である。

[0076] [化23]



[0077] 化合物（２１）としてより好ましくは、具体的には下記に示す化合物である。

[0078] [化24]



[0079] ＜化合物（３１）＞

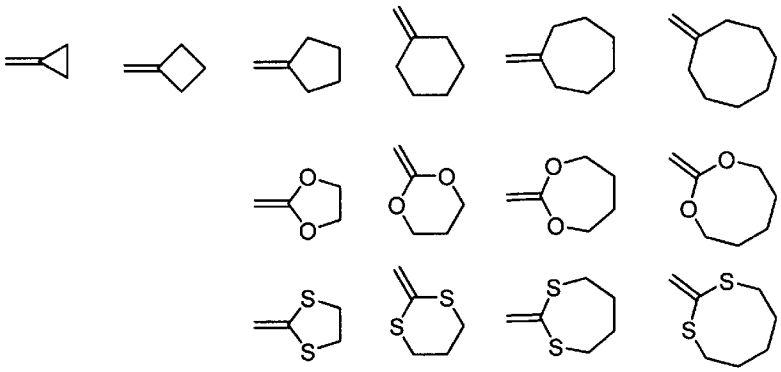
化合物（３１）はオレフィンメタセシスの反応基質である。

A^5～A^7はそれぞれ独立して、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数１～２０の一価炭化水素基、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～２０の一価炭化水素基である。

A^5及びA^6は互いに結合して環を形成してもよい。A^7及びＲｆは互いに結合して環を形成してもよい。環としては、炭素原子のみからなる、または、炭素原子とヘテロ原子とからなる環が好ましい。環の大きさは３員環～１０員環が例示できる。環の部分構造としては、下式の構造が例示できる。

[0080]

[化25]



[0081] ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子が入手容易性の点から好ましい。

[0082] 炭素数１～２０の一価炭化水素基としては炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数５～２０のアリール基、または炭素数５～２０のアリールオキシ基が好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、（２－エチル）ヘキシルオキシ基、またはドデシルオキシ基が入手容易性の点から好ましい。また、炭化水素基骨格としては直鎖状又は分岐状でもよい。また、水素原子がひとつ取れた二価の基として、環を形成していてもよい。

[0083] ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～２０の一価炭化水素基としては、好ましくは、当該原子を含む炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、当該原子を含む炭素数５～２０のアリール基、炭素数５～２０のアリールオキシ基が例示できる。これらの好ましい基は少なくとも一部の炭素原子にハロゲン原子が結合していてもよい。すなわち例えば（ペル）フルオロアルキル基、（ペル）フルオロアルコキシ基であってもよい。またこれらの好ましい基は、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。またこれらの好ましい基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、またはケイ素原子を有する置換基を有していてもよい。該置換基としては、アミノ基、ニトリル基、カルボキシル基、

エステル基（アシルオキシ基またはアルコキシカルボニル基）、チオアルキル基、及びシリル基が例示できる。

[0084] 化合物（３１）におけるＲｆとしては、炭素数１～８のペルフルオロアルキル基または炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～８のペルフルオロアルキル基が好ましく、特に炭素数１～８のペルフルオロアルキル基が好ましい。具体的にはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、またはヘプタフルオロプロピル基が入手容易性の点から好ましい。アルキル基鎖は直鎖状又は分岐状でもよい。また、水素原子又はハロゲン原子がひとつ取れた二価の基として、環を形成していてもよい。

[0085] 中でも、A^5～A^7はそれぞれ独立して、水素原子、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、（２－エチル）ヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、アセチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ペルフルオロブチル基、ペルフルオロヘキシル基、ペルフルオロオクチル基であることが入手容易性の点から好ましい。なお化合物（３１）のうち、ビニル位にヘテロ原子を有する化合物（オレフィンの炭素原子の隣に炭素原子または水素原子以外の原子が存在する化合物）は反応中に生じる中間体を安定化する効果があり、オレフィンメタセシスが進行しやすいと考えられる。このため化合物（３１）としては、ビニル位にヘテロ原子を有する化合物が好ましい。前記オレフィンの炭素原子の隣に存在することが好ましいヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、ハロゲン原子、リン原子又はケイ素原子が好ましく、酸素原子、窒素原子、又はハロゲン原子がより好ましく、酸素原子又は窒素原子が特に好ましい。

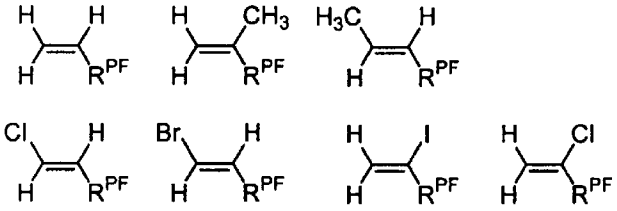
[0086] 化合物（３１）としては、末端及び内部オレフィンのどちらも利用することができる。二重結合上の置換基の数に特に限定はないが、エチレン、一置換オレフィン、１，２－二置換オレフィンが高い反応性を有する点で好ましい。また二重結合上の幾何異性も特に限定はない。

[0087] A^5～A^7の組合せとして好ましくは、A^5が基（ｉ）、基（ｉｉａ）、基（

ｉｉｉ）、基（ｉｖ）であり、A^6が基（ｉ）、基（ｉｉｉ）、基（ｉｖ）であり、A^7が基（ｉ）、基（ｉｉａ）、基（ｉｉｉ）、基（ｉｖ）である組み合わせである。

[0088] 化合物（３１）の具体例としては、より好ましくは、下記に示す化合物が挙げられる。

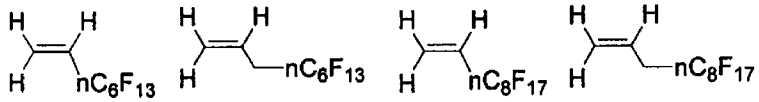
[0089] [化26]



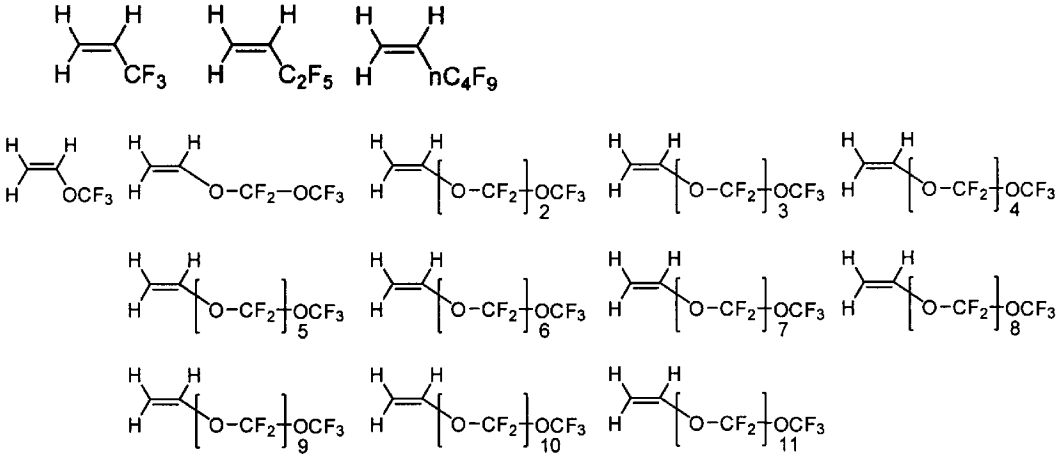
[0090] 上記式における－R^{PF}は炭素数１～１２のペルフルオロアルキル基または炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２のペルフルオロアルキル基である。

これらのうち化合物（３１）として、特に好ましい具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。

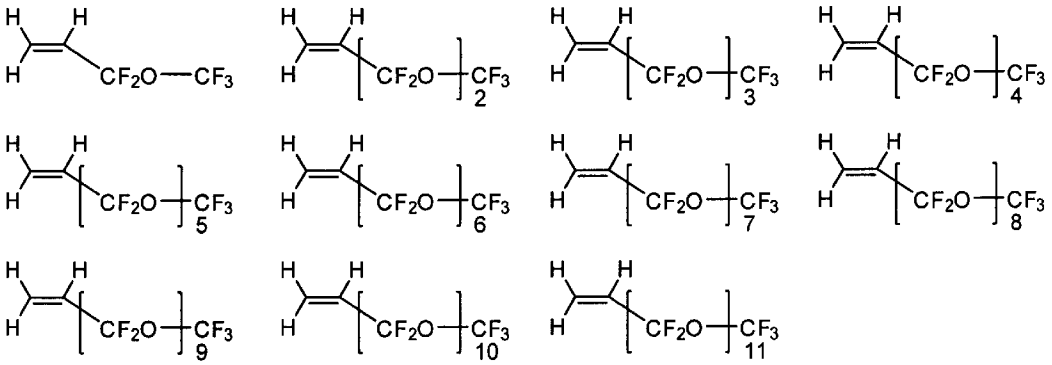
[0091] [化27]



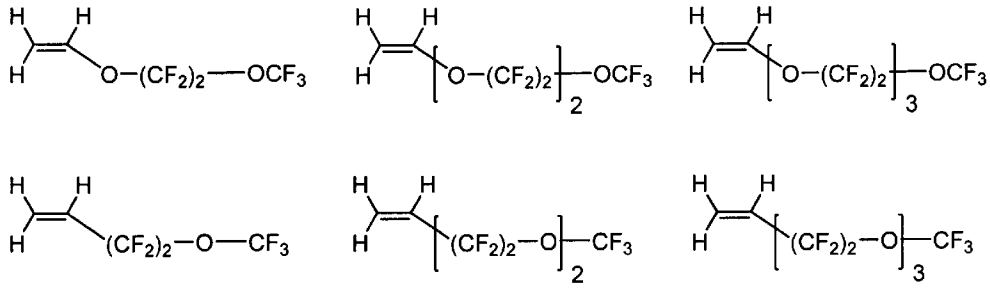
[0092] [化28]



[0093] [化29]



[0094] [化30]



[0095] ＜化合物（４１）＞

化合物（４１）におけるＹは、炭素数１～３０のアルキレン基、炭素数３～３０のシクロアルキレン基、炭素数５～３０のアリーレン基、ヘテロ原子を有する炭素数１～３０のアルキレン基、ヘテロ原子を有する炭素数２～３０のシクロアルキレン基、またはヘテロ原子を有する炭素数４～３０のアリーレン基である。Ｙとして好ましくは、炭素数１～３０の（ペル）ハロゲン化アルキレン基、または炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～３０の（ペル）ハロゲン化アルキレン基である。前記アルキル基鎖は直鎖状又は分岐状でもよい。また、水素原子又はハロゲン原子がひとつ取れた二価の基として、環を形成していてもよい。

炭素数１～３０のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基が挙げられ、入手容易性の点からの点からプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基

が好ましい。また、炭化水素基骨格としては直鎖状、分岐状、又は環状でもよい。

炭素数３～３０のシクロアルキレン基としては、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

炭素数５～３０のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

ヘテロ原子を有する炭素数１～３０のアルキレン基としては、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含むアルキレン基が挙げられ、入手容易性の点からの点から酸素、窒素原子、硫黄原子を１以上含むアルキレン基が好ましい。

ヘテロ原子を有する炭素数３～３０のシクロアルキレン基としては、オキソレン基（オキソラン環を有する２価の基）、ジオキソレン基（ジオキソラン環を有する２価の基）等が挙げられる。

ヘテロ原子を有する炭素数５～３０のアリーレン基としては、ピラゾレン基（ピラゾール環を有する２価の基）等が挙げられる。

[0096] 化合物（４１）におけるA^3及びA^4は前記定義と同様である。すなわちA^3及びA^4はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の一価炭化水素基、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～２０の一価炭化水素基である。

[0097] ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子が入手容易性の点から好ましい。

[0098] 炭素数１～２０の一価炭化水素基としては炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数５～２０のアリール基、または炭素数５～２０のアリールオキシ基が好ましく、特にメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、（２－エチル）ヘキシルオキ

シ基、またはドデシルオキシ基が入手容易性の点から好ましい。また、炭化水素基骨格としては直鎖状、分岐状、又は環状でもよい。

[0099] ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～２０の一価炭化水素基としては、好ましくは、当該原子を含む炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、当該原子を含む炭素数５～２０のアリール基、炭素数５～２０のアリールオキシ基が例示できる。これらの好ましい基は少なくとも一部の炭素原子にハロゲン原子が結合していてもよい。すなわち例えば（ペル）フルオロアルキル基、（ペル）フルオロアルコキシ基であってもよい。またこれらの好ましい基は、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有していてもよい。またこれらの好ましい基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、またはケイ素原子を有する置換基を有していてもよい。該置換基としては、アミノ基、ニトリル基、カルボキシル基、エステル基（アシルオキシ基またはアルコキシカルボニル基）、チオアルキル基、及びシリル基が例示できる。

[0100] 中でも、A^3及びA^4はそれぞれ独立して、基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｉｉｉ）、基（ｉｖ）が好ましく、基（ｉ）、基（ｉｉ）が特に好ましい。

[0101] なお化合物（４１）において、ビニル位にヘテロ原子を有する化合物（シクロオレフィンの炭素－炭素結合を形成する炭素原子の隣に炭素原子または水素原子以外の原子が存在する化合物）は反応中に生じる中間体を安定化する効果があり、開環クロスメタセシス重合が進行しやすいと考えられる。このため化合物（４１）としては、ビニル位にヘテロ原子を有する化合物が好ましい。前記シクロオレフィンの炭素－炭素二重結合を形成する炭素原子の隣に存在することが好ましいヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、ハロゲン原子、リン原子又はケイ素原子が好ましく、酸素原子、窒素原子、又はハロゲン原子がより好ましく、酸素原子又は窒素原子が特に好ましい。

[0102] 化合物（４１）における二重結合上の置換基の数に特に限定はないが、無

置換オレフィン、一置換オレフィンが高い反応性を有する点で好ましい。また二重結合上の幾何異性も特に限定はないが、環ひずみ（ｒｉｎｇ　ｓｔｒａｉｎ）がより大きい幾何異性体が高い反応性を有する点で好ましい。

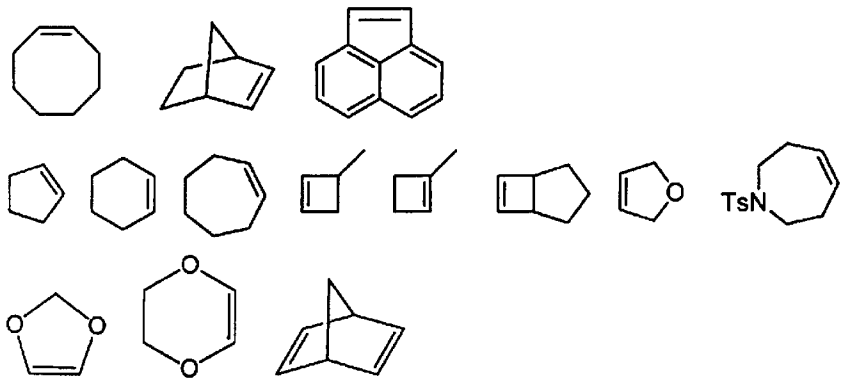
[0103] さらに、化合物（４１）は、３員環～９員環の化合物であることが高い反応性を有する点から好ましく、３員環～５員環の化合物がより好ましい。環を形成する炭素原子のうち、炭素－炭素二重結合を形成する炭素以外の炭素原子がヘテロ原子に置換されていてもよい。また、環の中に複数の不飽和結合を有していてもよい。

具体的には、シクロオクテン、ノルボルネン等が、環の好ましい基本骨格として挙げられる。これら基本骨格が、上述した置換基を有していてもよい。

また環状オレフィン（４１）の環ひずみエネルギー（Ｒｉｎｇ　ｓｔｒａｉｎ　ｅｎｅｒｇｙ）が大きいと、より反応が進行しやすいと考えられる。

[0104] 化合物（４１）として好ましくは、具体的には下記に示す化合物である。なお、Ｔｓとはｐ－トルエンスルホニル基である。

[0105] [化31]



[0106] 化合物（４１）としてより好ましくは、具体的には下記に示す化合物である。

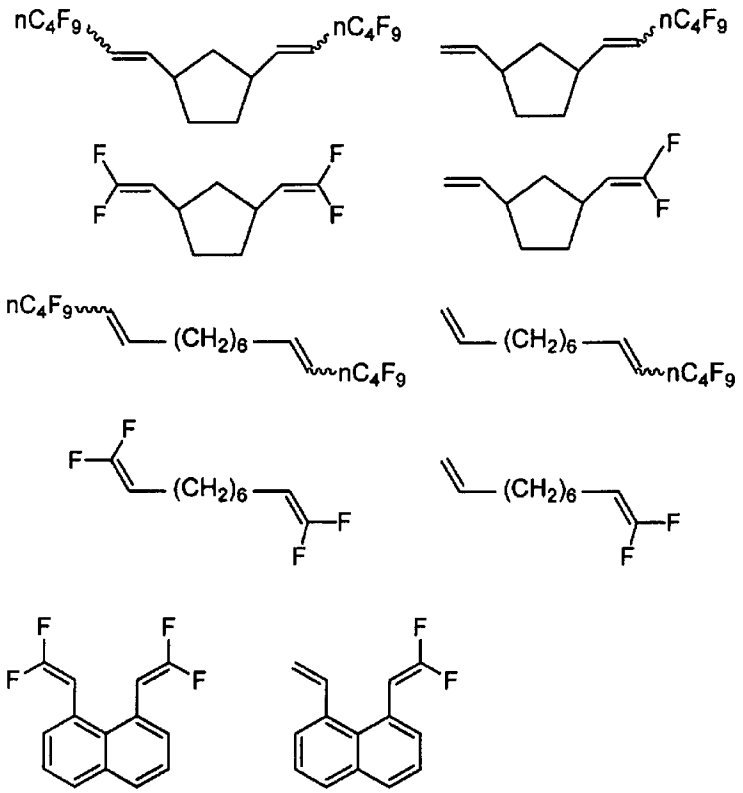
[0107] [化32]



[0108] ＜化合物（５１）～（５３）、化合物（６１）～（６３）＞

本発明の環状オレフィン開環クロスメタセシスにより得られる、含フッ素ジエン化合物（５１）～化合物（５３）及び含フッ素ジエン化合物（６１）～（６３）の具体例としては、下記化合物が挙げられる。

[0109] [化33]



[0110] ＜製造方法＞

本発明は環状オレフィン開環クロスメタセシスによる含フッ素ジエン化合物の製造方法に関するものであり、典型的には、異なる２種類のオレフィンと金属－カルベン錯体を接触させることによって環状オレフィン開環クロスメタセシスを行い、原料とは異なるジエン化合物を得るものである。

[0111] 原料となるオレフィンのうち、二重結合を構成する炭素原子の一方に２個フッ素原子が結合しているオレフィンではないオレフィン（上述の化合物（４１））としては、末端及び内部オレフィンのどちらも利用することができる。二重結合上の置換基の数に特に限定はないが、エチレン、一置換オレフィン、１，２－二置換オレフィンが高い反応性を有する点で好ましい。また

二重結合上の幾何異性も特に限定はない。目的物収率向上の点で、原料となるオレフィンは脱気及び脱水されたものを用いることが好ましい。脱気操作について、特に制限はないが、凍結脱気等を行うことがある。脱水操作について、特に制限はないが、通常モレキュラーシーブ等と接触させる。原料となるオレフィンについて、前記脱気及び脱水操作は通常、金属－カルベン錯体と接触させる前に行う。

また原料となるオレフィンは微量の不純物（例えば過酸化物等）を含むことがあるので、目的物収率向上の点で精製してもよい。精製方法については特に制限はない。例えば文献（Ａｒｍａｒｅｇｏ，Ｗ．Ｌ．Ｆ．ｅｔ　ａｌ．，Ｐｕｒｉｆｉｃａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ（Ｓｉｘｔｈ　Ｅｄｉｔｉｏｎ），２００９，Ｅｌｓｅｖｉｅｒ）記載の方法に従って行うことができる。

原料となる含フッ素オレフィンのうち、二重結合を構成する炭素原子にフッ素原子または含フッ素基が結合しているオレフィン（上述の化合物（２１）及び化合物（３１））としては、末端オレフィンを用いる。

目的物収率向上の点で、原料となる含フッ素オレフィンは脱気及び脱水されたものを用いることが好ましい。脱気操作について、特に制限はないが、凍結脱気等を行うことがある。脱水操作について、特に制限はないが、通常モレキュラーシーブ等と接触させる。原料となる含フッ素オレフィンについて、前記脱気及び脱水操作は通常、金属－カルベン錯体と接触させる前に行う。

また原料となる含フッ素オレフィンは微量の不純物（例えばフッ化水素等）を含むことがあるので、目的物収率向上の点で精製してもよい。精製方法については特に制限はない。例えば文献（Ａｒｍａｒｅｇｏ，Ｗ．Ｌ．Ｆ．ｅｔ　ａｌ．，Ｐｕｒｉｆｉｃａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ（Ｓｉｘｔｈ　Ｅｄｉｔｉｏｎ），２００９，Ｅｌｓｅｖｉｅｒ）記載の方法に従って行うことができる。

[0112] 原料となるオレフィン（以下、前記のオレフィンを総称していう）は、反

応容器にあらかじめ混合してから投入しても、別々に投入しても構わない。第一のオレフィンを金属－カルベン錯体と接触させて得られた混合物に、第二のオレフィンを接触させる場合もある。

原料となる両オレフィンのモル比に特に限定はないが、通常基準となるオレフィン１モルに対して、もう一方のオレフィンを０．０１～１００モル程度用い、好ましくは０．１～１０モル程度用いる。

[0113] 金属－カルベン錯体（上記化合物（１１）、化合物（１２）、化合物（１３）、化合物（１６）及び化合物（１７）、化合物（１４Ａ）、化合物（１４Ｂ）、化合物（１５Ａ）、化合物（１５Ｂ）、化合物（１８Ａ）、化合物（１８Ｂ）、化合物（１９Ａ）または化合物（１９Ｂ））は試薬として投入しても、系内で発生させてもよい。

試薬として投入する場合、市販の金属－カルベン錯体をそのまま用いてもよく、あるいは市販試薬から公知の方法で合成した市販されていない金属－カルベン錯体を用いてもよい。

系内で発生させる場合、公知の方法で前駆体となる金属錯体から調製した金属－カルベン錯体を本発明に用いることができる。

[0114] 用いる金属－カルベン錯体の量としては、特に制限はないが、原料となるオレフィンの内、基準となるオレフィン１モルに対して、通常０．０００１～１モル程度用い、好ましくは０．００１～０．２モル程度用いる。

[0115] 用いる金属－カルベン錯体は、通常固体のまま反応容器に投入するが、溶媒に溶解又は懸濁させて投入してもよい。この時用いる溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない範囲で特に制限はなく、有機溶媒、含フッ素有機溶媒、イオン液体、水等を単独又は混合して用いることができる。なお、これらの溶媒分子中、一部又はすべての水素原子が重水素原子で置換されていてもよい。

また化合物（２１）または化合物（３１）が液体である場合（加熱して液化する場合も含む）は、溶媒を用いないことが好ましい。この場合化合物（２１）又は化合物（３１）に金属－カルベン錯体化合物が溶解することが好

ましい。

[0116] 有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、ｏ－，ｍ－，ｐ－キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、グライム、ジグライム等のエーテル系溶媒等を使用することができる。含フッ素有機溶媒としては、例えば、ヘキサフルオロベンゼン、ｍ－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ｐ－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、α，α，α－トリフルオロメチルベンゼン、ジクロロペンタフルオロプロパン等を使用することができる。イオン液体としては、例えば、各種ピリジニウム塩、各種イミダゾリウム塩等を用いることができる。上記溶媒の中でも、金属－カルベン錯体の溶解性等の点で、ベンゼン、トルエン、ｏ－，ｍ－，ｐ－キシレン、メシチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ヘキサフルオロベンゼン、ｍ－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ｐ－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、α，α，α－トリフルオロメチルベンゼン等、及びこれらの混合物が好ましい。

なお、目的物収率向上の点で、前記溶媒は脱気及び脱水されたものを用いることが好ましい。脱気操作について、特に制限はないが、凍結脱気等を行うことがある。脱水操作について、特に制限はないが、通常モレキュラーシーブ等と接触させる。前記脱気及び脱水操作は通常金属－カルベン錯体と接触させる前に行う。

[0117] オレフィンと金属－カルベン錯体を接触させる雰囲気としては、特に限定はないが、触媒の長寿命化の点で、不活性気体雰囲気下が好ましく、中でも窒素又はアルゴン雰囲気下が好ましい。ただし、例えばテトラフルオロエチレン等、反応条件において気体となるオレフィンを原料として用いる場合、これらの気体雰囲気下で行うことができる。

オレフィンと金属－カルベン錯体を接触させる相としては、特に制限はないが、反応速度の点で、通常は液相が用いられる。原料となるオレフィンが反応条件下で気体の場合、液相で実施するのが難しいため、気－液二相で実施することもできる。なお、液相で実施する場合には溶媒を用いることができる。このとき用いる溶媒としては、上記、金属－カルベン錯体の溶解又は懸濁に用いた溶媒と同様のものを利用することができる。なお、原料となるオレフィンのうち少なくとも一方が反応条件下で液体の場合、無溶媒で実施できることがある。

[0118] オレフィンと金属－カルベン錯体を接触させる容器としては、反応に悪影響を与えない範囲で特に制限はなく、例えば金属製容器又はガラス製容器等を用いることができる。なお、本発明にかかる環状オレフィン開環クロスメタセシスは反応条件下、気体状態のオレフィンを扱うことがあるので、気密が可能な耐圧容器が好ましい。

[0119] オレフィンと金属－カルベン錯体を接触させる温度としては、特に制限はないが、通常－１００～２００℃の範囲で実施することができ、反応速度の点で、０～１５０℃が好ましい。なお、低温では反応が開始せず、高温では錯体の速やかな分解が生じることがあるので適宜温度の下限と上限を設定する必要がある。通常、用いる溶媒の沸点以下の温度で実施される。

オレフィンと金属－カルベン錯体を接触させる時間としては、特に制限はないが、通常１分～４８時間の範囲で実施される。

オレフィンと金属－カルベン錯体を接触させる圧力としては、特に制限はないが、加圧下でも、常圧下でもよいし、減圧下でもよい。通常０．００１～１０ＭＰａ程度、好ましくは０．０１～１ＭＰａ程度である。

[0120] オレフィンと金属－カルベン錯体を接触させる際に、反応に悪影響を及ぼさない範囲で無機塩や有機化合物、金属錯体等を共存させてもよい。また、反応に悪影響を及ぼさない範囲で、オレフィンと金属－カルベン錯体の混合物を攪拌してもよい。このとき、攪拌の方法としては、メカニカルスターラーやマグネティックスターラー等を用いることができる。

[0121] オレフィンと金属－カルベン錯体を接触させた後、目的物は通常複数のオレフィンの混合物として得られるため、公知の方法で単離してもよい。単離方法としては、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィー、リサイクル分取ＨＰＬＣ等が挙げられ、必要に応じてこれらを単独又は複数組み合わせて用いることができる。

[0122] 本反応で得られた目的物は通常の有機化合物と同様の公知の方法で同定することができる。例えば、^{1}Ｈ－、^{19}Ｆ－、^{13}Ｃ－ＮＭＲやＧＣ－ＭＳ等が挙げられ、必要に応じてこれらを単独又は複数組み合わせて用いることができる。

実施例

[0123] 以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

＜市販試薬＞

本実施例において、触媒は、特に記載しない場合においては、市販品をそのまま反応に用いた。溶媒（ｍ－キシレン－ｄ１０、ベンゼン－ｄ６）及び内部標準物質（ｐ－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン）は、市販品をあらかじめ凍結脱気したあと、モレキュラーシーブ４Ａで乾燥してから反応に用いた。

＜評価方法＞

本実施例において、合成した化合物の構造は日本電子株式会社製の核磁気共鳴装置（ＪＮＭ－ＡＬ３００）により^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{19}Ｆ－ＮＭＲ測定を行うことで同定した。また、分子量は株式会社島津製作所製のガスクロマトグラフ質量分析計（ＧＣＭＳ－ＱＰ２０１０Ｕｌｔｒａ）を用いて、電子イオン化法（ＥＩ）により求めた。

[0124] ＜実施例１＞

ＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒ触媒による２－ノルボルネンとnC_4F_9－ＣＨ＝CH_2の開環クロスメタセシス

窒素雰囲気下、ＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒ触媒（１０ｍｏｌ％、０．

０１ｍｍｏｌ）、ｎＣ$_4$Ｆ$_9$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$（１０ｍｍｏｌ、０．１７ｍＬ）及びＣ$_6$Ｄ$_6$（０．６ｍＬ）ＮＭＲ測定管の中に量り入れた。最後に２－ノルボルネン（０．１ｍｍｏｌ、９．４ｍｇ）を加えてＮＭＲ管を６０℃で加熱し、その温度で１時間反応させた。反応終了後、ＮＭＲ及びＧＣ－ＭＳを測定して生成物Ａ（Ｅ／Ｚ－Ｅ／Ｚ混合物）、生成物、Ｂ（Ｅ／Ｚ混合物）の生成を確認した。

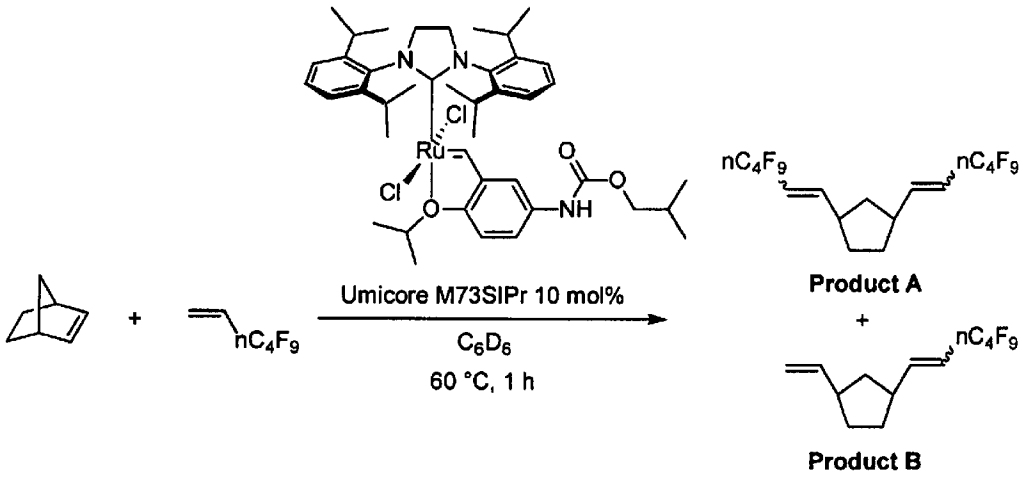
これら一連の反応を以下に示す。

生成物ＡのＧＣ－ＭＳ（ＥＩ）：M^+＝５５８．

生成物ＢのＧＣ－ＭＳ（ＥＩ）：M^+＝３４０．

生成物ＺのＧＣ－ＭＳ（ＥＩ）：M^+＝６５２．

[0125] [化34]



[0126] ＜実施例２＞

ＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒ触媒によるｃｉｓ－シクロオクテンとｎＣ$_4$Ｆ$_9$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$の開環クロスメタセシス

窒素雰囲気下、ＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒ触媒（１０ｍｏｌ％、０．０１ｍｍｏｌ）、ｎＣ$_4$Ｆ$_9$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$（１０ｍｍｏｌ、０．１７ｍＬ）及びＣ$_6$Ｄ$_6$（０．６ｍＬ）ＮＭＲ測定管の中に量り入れた。最後にｃｉｓ－シクロオクテン（０．１ｍｍｏｌ、１１．０ｍｇ）を加えてＮＭＲ管を６０℃で加熱し、その温度で１時間反応させた。反応終了後、ＮＭＲ及びＧＣ－ＭＳを測定して生成物Ｃ（Ｅ／Ｚ－Ｅ／Ｚ混合物）及びＤ（Ｅ／Ｚ混合物）の

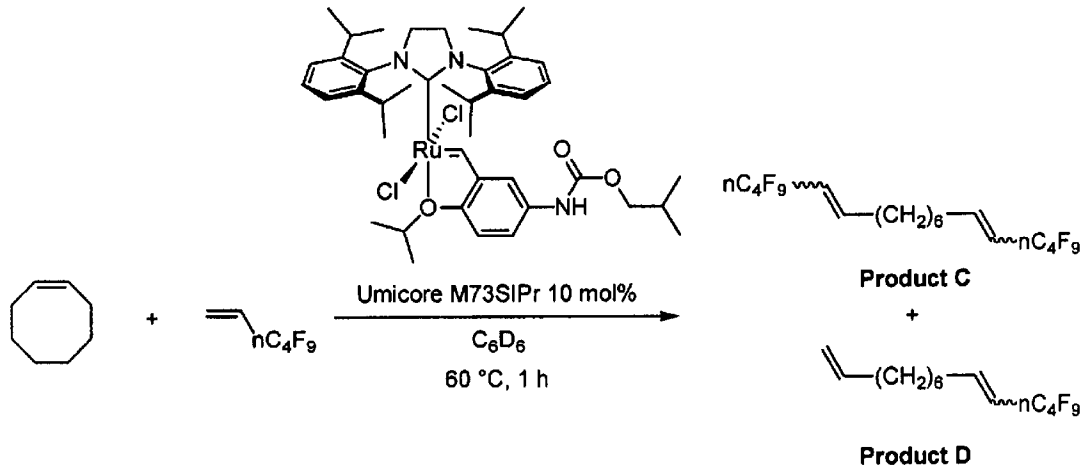
生成を確認した。

これら一連の反応を以下に示す。

生成物ＣのＧＣ－ＭＳ（ＥＩ）：M^+＝５７４．

生成物ＤのＧＣ－ＭＳ（ＥＩ）：M^+＝３５６．

[0127] [化35]



[0128] ＜実施例３＞

ＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒ触媒による１，４－ジオキセンとテトラフルオロエチレンの開環クロスメタセシス

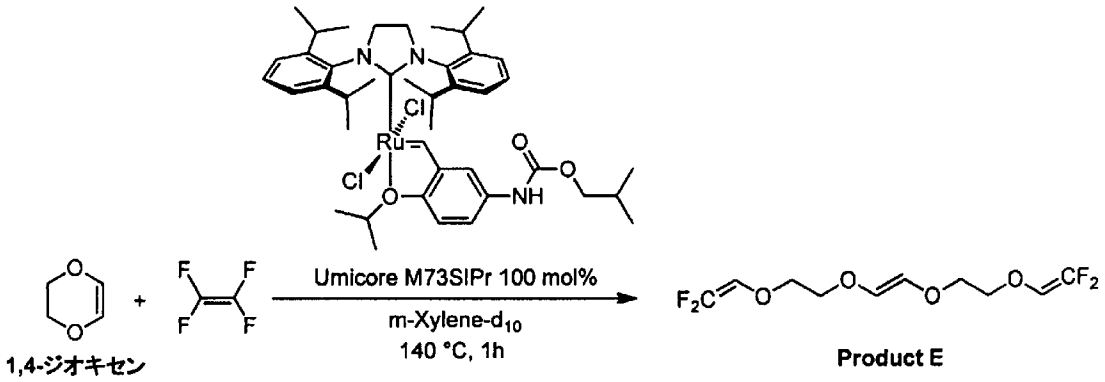
窒素雰囲気下、ＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒ触媒（１００ｍｏｌ％、０．０４ｍｍｏｌ）、１，４－ジオキセン（０．０４ｍｍｏｌ、３．５ｍｇ）及びｍ－キシレン－ｄ１０（０．６ｍＬ）をＮＭＲ測定管の中に量り入れて氷冷した。最後に氷冷下でテトラフルオロエチレン（０．１２ｍｍｏｌ、ガスとして２．７ｍＬ）を加えてＮＭＲ管を１４０℃で１時間反応させた。反応終了後、ＮＭＲ及びＧＣ－ＭＳを測定して１，４－ジオキセンの開環メタセシス重合とテトラフルオロエチレンとの環状オレフィン開環クロスメタセシスが並行し生成する生成物Ｅの生成を確認した。

これら一連の反応を以下に示す。

生成物ＥのＧＣ－ＭＳ（ＥＩ）：［Ｍ－Ｆ］$^+$＝２５３．

[0129]

[化36]



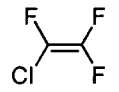
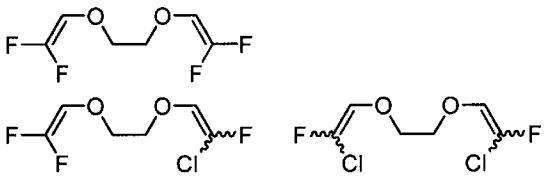
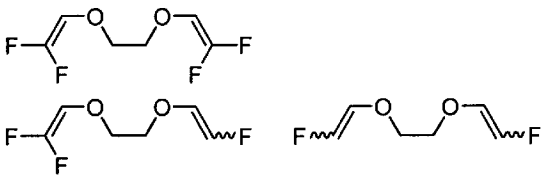
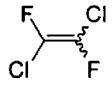
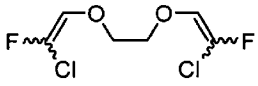
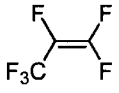
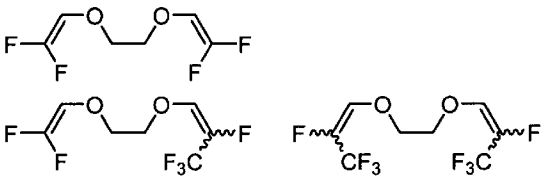
[0130] ＜実施例４～７＞

ＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒ触媒による１，４－ジオキセンとオレフィン化合物（２１）の開環クロスメタセシス

実施例３のテトラフルオロエチレンを、下表に示す化合物（２１）にそれぞれ変更して反応を実施する。生成物として表１中に示す含フッ素化合物が生成する。

[0131] [表1]

表１

実施例	化合物（２１）	含フッ素化合物
4		
5		
6		
7		

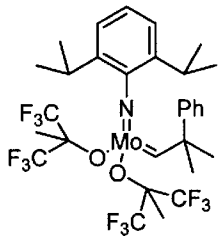
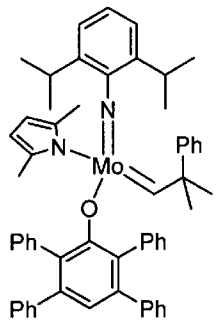
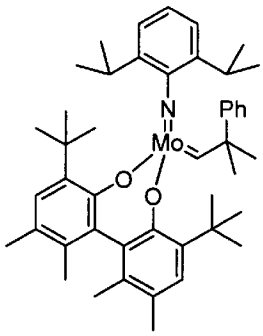
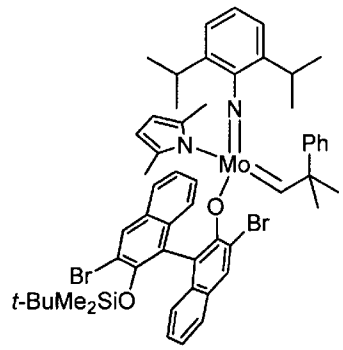
[0132] ＜実施例８～１１＞

モリブデン触媒による１，４－ジオキセンとオレフィン化合物（２１）の開環クロスメタセシス

実施例３のＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒを下式で示される公知のモリブデン触媒Ｄ～Ｇに変更して、同様に反応を行い、実施例３と同じ反応生成物を得る。

[0133] [表2]

表２

実施例	触媒	構造	実施例	触媒	構造
8	D		１０	F	
9	E		１１	G	

[0134] ＜実施例１２＞

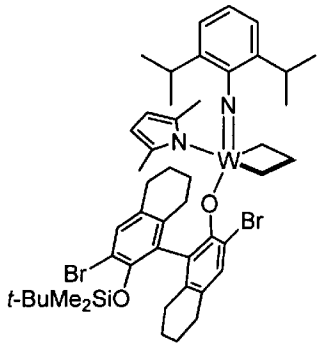
タングステン触媒による１，４－ジオキセンとオレフィン化合物（２１）の開環クロスメタセシス

実施例３のＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒを下式で示される公知のタングステン触媒Ｈに変更して、同様に反応を行い、実施例３と同じ反応生成物を得る。

[0135]

[表3]

表３

実施例	触媒	構造
１２	H	

[0136] ＜実施例１３～１６＞

モリブデン触媒による２－ノルボルネンとｎＣ$_4$Ｆ$_9$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$の開環クロスメタセシス

実施例１のＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒを前述のモリブデン触媒Ｄ～Ｇに変更して、同様に反応を行い、実施例１と同じ反応生成物を得る。

[0137] ＜実施例１７＞

タングステン触媒によるｃｉｓ－シクロオクテンとｎＣ$_4$Ｆ$_9$－ＣＨ＝ＣＨ$_2$の開環クロスメタセシス

実施例２のＵｍｉｃｏｒｅＭ７３ＳＩＰｒを前述のタングステン触媒Ｈに変更して、同様に反応を行い、実施例２と同じ反応生成物を得る。

[0138] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお、本出願は、２０１５年２月９日付けで出願された日本特許出願（特願２０１５－０２３４０８）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

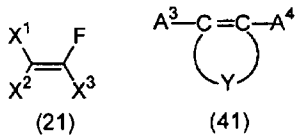
[0139] 本発明によれば、オレフィンメタセシスによってテトラフルオロエチレン等の工業的に入手容易な含フッ素オレフィンから簡便かつ効率的に含フッ素

ジエン化合物を製造することができる。

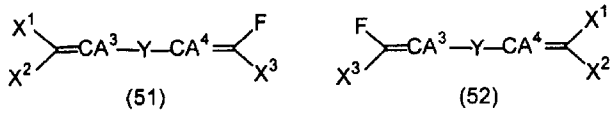
請求の範囲

[請求項1] オレフィンメタセシス反応活性を有する金属－カルベン錯体化合物（１０）の存在下、下記式（２１）で表されるオレフィン化合物と下記式（４１）で表されるシクロオレフィン化合物を反応させることにより、下記式（５１）で表される含フッ素ジエン化合物、下記式（５２）で表される含フッ素ジエン化合物、及び下記式（５３）で表される含フッ素ジエン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の含フッ素ジエン化合物を製造する方法。

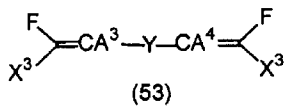
[化1]



(21) (41)



(51) (52)



(53)

ただし、式中の記号は以下の意味を表す。

Ｙは、炭素数１～３０のアルキレン基、炭素数３～３０のシクロアルキレン基、炭素数５～３０のアリーレン基、ヘテロ原子を有する炭素数１～３０のアルキレン基、ヘテロ原子を有する炭素数２～３０のシクロアルキレン基、またはヘテロ原子を有する炭素数４～３０のアリーレン基である。

A^3及びA^4はそれぞれ独立して、下記基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｉｉｉ）、及び基（ｉｖ）からなる群から選ばれる基である。A^3及びA^4は互いに結合して環を形成してもよい。

X^1、X^2及びX^3はそれぞれ独立して、下記基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）、及び基（ｖｉ）からなる群から選ばれる基である。X^1

とX^2は互いに結合して環を形成してもよい。ただし、前記X^1、X^2及びX^3のいずれか二つが水素原子である場合、他の一つは基（ｉｉ）、基（ｖ）、及び基（ｖｉ）からなる群から選ばれる基である。

基（ｉ）：水素原子。

基（ｉｉ）：ハロゲン原子。

基（ｉｉｉ）：炭素数１～２０の一価炭化水素基。

基（ｉｖ）：ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～２０の一価炭化水素基。

基（ｖ）：炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数５～２０のアリール基、炭素数５～２０のアリールオキシ基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基、炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基、及び炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基からなる群から選ばれる基。

基（ｖｉ）：さらに、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む前記基（ｖ）。

[請求項2] 金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属が、ルテニウム、モリブデンまたはタングステンである、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属がルテニウムである請求項１または２に記載の製造方法。

[請求項4] 前記金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属がモリブデンまたはタングステンであり、かつ、前記金属－カルベン錯体化合物が配位子［Ｌ］として、イミド配位子、および、酸素原子が二座配位した配位子を有する請求項１または２に記載の製造方法。

[請求項5] 前記式（２１）で表わされるオレフィン化合物が、X^1が基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であり、X^2が基（ｉ）

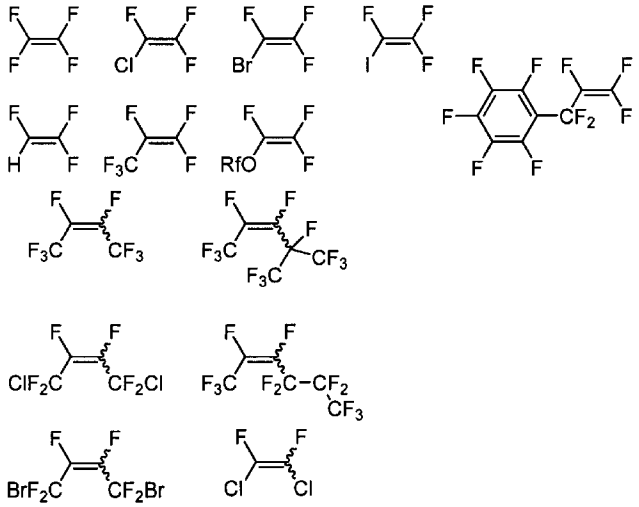
、基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であり、X^3が基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であるオレフィン化合物である、請求項１～４のいずれか１項に記載の製造方法。

ここで、基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）および基（ｖｉ）は、請求項１のそれらと同義である。

[請求項6] 前記式（２１）で表わされるオレフィン化合物が、１，１－ジフルオロオレフィンである請求項１～５のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項7] 前記式（２１）で表されるオレフィン化合物が、下記式で表わされるオレフィン化合物から選ばれる少なくとも一種のオレフィン化合物である、請求項１～６のいずれか１項に記載の製造方法。

[化2]

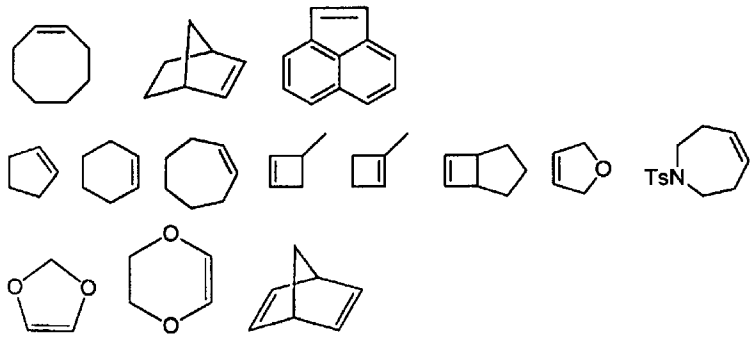


上記式において、Ｒｆは、炭素数１～２０の（ペル）フルオロアルキル基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～２０の（ペル）フルオロアルキル基、または、炭素数５～２０の（ペル）フルオロアリール基である。

[請求項8] 前記式（４１）で表されるシクロオレフィン化合物が、下記式で表わされるシクロオレフィン化合物から選ばれる少なくとも一種のシクロオレフィン化合物である、請求項１～７のいずれか１項に記載の製

造方法。

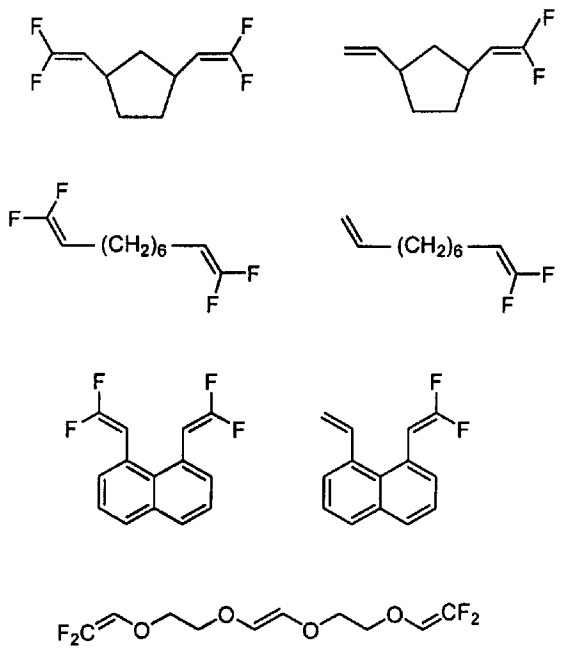
[化3]



上記式において、Ｔｓはｐ－トルエンスルホニル基である。

[請求項9] 前記式（５１）で表される含フッ素ジエン化合物、前記式（５２）で表される含フッ素ジエン化合物、または前記式（５３）で表される含フッ素ジエン化合物が、下記式で表わされる含フッ素ジエン化合物から選ばれる少なくとも１種の含フッ素ジエン化合物である、請求項１～８のいずれか１項に記載の製造方法。

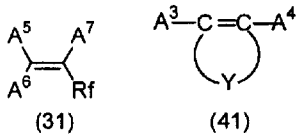
[化4]

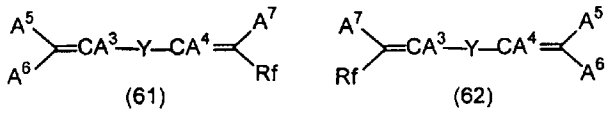


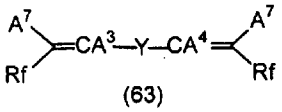
[請求項10] オレフィンメタセシス反応活性を有する金属－カルベン錯体化合物（１０）の存在下、下記式（３１）で表されるオレフィン化合物と下

記式（４１）で表されるシクロオレフィン化合物を反応させることにより、下記式（６１）で表される含フッ素ジエン化合物、下記式（６２）で表される含フッ素ジエン化合物、及び下記式（６３）で表される含フッ素ジエン化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を製造する製造方法。

[化5]







ただし、式中の記号は以下の意味を表す。

Ｙは、炭素数１～３０のアルキレン基、炭素数３～３０のシクロアルキレン基、炭素数５～３０のアリーレン基、ヘテロ原子を有する炭素数１～３０のアルキレン基、ヘテロ原子を有する炭素数２～３０のシクロアルキレン基、またはヘテロ原子を有する炭素数４～３０のアリーレン基である。

Ｒｆは、炭素数１～２０の（ペル）フルオロアルキル基、炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～２０の（ペル）フルオロアルキル基、または、炭素数５～２０の（ペル）フルオロアリール基である。

A^3及びA^4はそれぞれ独立して、下記基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｉｉｉ）、及び基（ｉｖ）からなる群から選ばれる基である。A^5～A^7はそれぞれ独立して、下記基（ｉ）、基（ｉｉａ）、基（ｉｉｉ）、及び基（ｉｖ）からなる群から選ばれる基である。A^1及びA^2

^{2}は互いに結合して環を形成してもよい。Ａ^{3}及びＡ^{4}は互いに結合して環を形成してもよい。Ａ^{5}及びＡ^{6}は互いに結合して環を形成してもよい。Ａ^{7}及びＲｆは互いに結合して環を形成してもよい。

基（ｉ）：水素原子。

基（ｉｉ）：ハロゲン原子。

基（ｉｉａ）：塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子。

基（ｉｉｉ）：炭素数１～２０の一価炭化水素基。

基（ｉｖ）：ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む炭素数１～２０の一価炭化水素基。

基（ｖ）：炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、炭素数５～２０のアリール基、炭素数５～２０のアリールオキシ基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルキル基、炭素数１～１２の（ペル）ハロゲン化アルコキシ基、炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリール基、及び炭素数５～２０の（ペル）ハロゲン化アリールオキシ基からなる群から選ばれる基。

基（ｖｉ）：さらに、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子、及びケイ素原子からなる群から選ばれる原子を１以上含む前記基（ｖ）。

[請求項11] 金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属が、ルテニウム、モリブデンまたはタングステンである、請求項１０に記載の製造方法。

[請求項12] 前記金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属がルテニウムである請求項１０または１１に記載の製造方法。

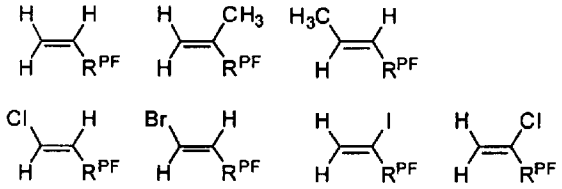
[請求項13] 前記金属－カルベン錯体化合物（１０）における金属がモリブデンまたはタングステンであり、かつ、前記金属－カルベン錯体化合物が配位子［Ｌ］として、イミド配位子、および、酸素原子が二座配位した配位子を有する請求項１０または１１に記載の製造方法。

[請求項14] 前記式（２１）で表わされるオレフィン化合物が、X^1が基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であり、X^2が基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であり、X^3が基（ｉｉ）、基（ｖ）、または基（ｖｉ）であるオレフィン化合物である、請求項１０～１３のいずれか１項に記載の製造方法。

ここで、基（ｉ）、基（ｉｉ）、基（ｖ）および基（ｖｉ）は、請求項１のそれらと同義である。

[請求項15] 前記式（３１）で表されるオレフィン化合物が、下記式で表わされるオレフィン化合物から選ばれる少なくとも一種のオレフィン化合物である、請求項１０～１４のいずれか１項に記載の製造方法。

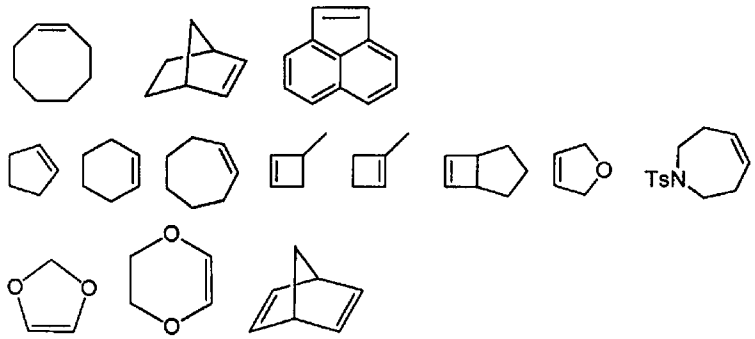
[化6]



上記式においてR^{PF}は炭素数１～１２のペルフルオロアルキル基または炭素原子と炭素原子の間にエーテル性酸素原子を有する炭素数１～１２のペルフルオロアルキル基である。

[請求項16] 前記式（４１）で表されるシクロオレフィン化合物が、下記式で表わされるシクロオレフィン化合物から選ばれる少なくとも一種のシクロオレフィン化合物である、請求項１０～１５のいずれか１項に記載の製造方法。

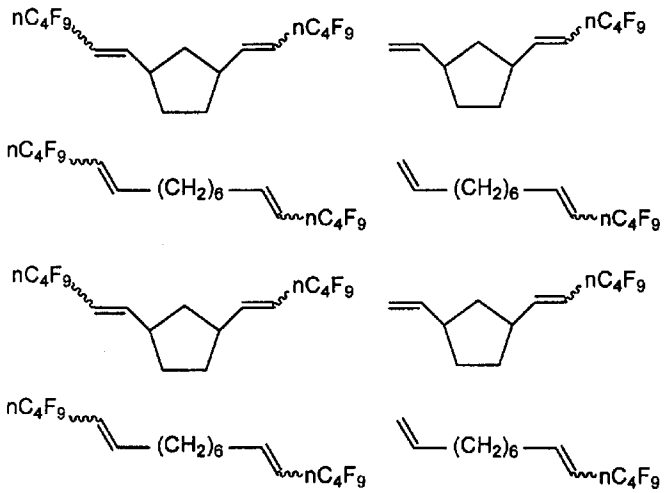
[化7]



上記式において、Ｔｓはｐ－トルエンスルホニル基である。

[請求項17] 前記式（６１）で表される含フッ素ジエン化合物、前記式（６２）で表される含フッ素ジエン化合物、または前記式（６３）で表される含フッ素ジエン化合物が、下記式で表わされる含フッ素ジエン化合物から選ばれる少なくとも一種の含フッ素ジエン化合物である、請求項１０～１６のいずれか１項に記載の製造方法。

[化8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/053853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C17/275(2006.01)i, *C07C17/32*(2006.01)i, *C07C21/18*(2006.01)i, *C07C22/00*(2006.01)i, *C07C41/30*(2006.01)i, *C07C43/17*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

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)
C07C17/00, C07C21/00, C07C22/00, C07C41/00, C07C43/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MACNAUGHTAN, Marisa L. et al., Cross-metathesis of vinyl halides. scope and limitations of ruthenium-based catalysts, Organometallics, 2009, 28(9), p.2880-2887, table 1, 2, table 2, 1, 2, page 2885, right column, reaction formula	1-17
X	JP 2004-533424 A (California Institute of Technology), 04 November 2004 (04.11.2004), claims 1, 26, 29; tables 1 to 3; fig. 1, 2 & US 2002/0198426 A1 & WO 2002/079127 A1 claims 1, 26, 29; tables 1 to 3; fig. 1 to 2 & EP 1379485 A1	1-17
A	JP 2008-50304 A (Tosoh Corp.), 06 March 2008 (06.03.2008), (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 but 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 April 2016 (20.04.16)	10 May 2016 (10.05.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/053853

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-24626 A (Tosoh Corp.), 07 February 2008 (07.02.2008), (Family: none)	1-17
A	JP 2008-24627 A (Tosoh Corp.), 07 February 2008 (07.02.2008), (Family: none)	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５３８５３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C17/275(2006.01)i, C07C17/32(2006.01)i, C07C21/18(2006.01)i, C07C22/00(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i, C07C43/17(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C17/00, C07C21/00, C07C22/00, C07C41/00, C07C43/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	MACNAUGHTAN, Marisa L. et al., Cross-metathesis of vinyl halides. scope and limitations of ruthenium-based catalysts, Organometallics, 2009, 28(9), p.2880-2887, 表１の２、表２の１，２、第２８８５頁の右欄の反応式	1-17
X	JP 2004-533424 A (カリフォルニア　インスティチュート　オブ　テクノロジー) 2004.11.04, 請求項１，２６，２９、表１－３、図１，２ & US 2002/0198426 A1 & WO 2002/079127 A1, claim 1, 26, 29, table 1-3, figure 1-2 & EP 1379485 A1	1-17

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２０．０４．２０１６	１０．０５．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　８３１８
前田　憲彦
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-50304 A (東ソー株式会社) 2008.03.06, (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2008-24626 A (東ソー株式会社) 2008.02.07, (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2008-24627 A (東ソー株式会社) 2008.02.07, (ファミリーなし)	1-17