

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5564208号  
(P5564208)

(45) 発行日 平成26年7月30日 (2014. 7. 30)

(24) 登録日 平成26年6月20日 (2014. 6. 20)

(51) Int. Cl.  
C08C 19/08 (2006.01)F I  
C08C 19/08

請求項の数 3 外国語出願 (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2009-161158 (P2009-161158)  
 (22) 出願日 平成21年7月7日 (2009. 7. 7)  
 (65) 公開番号 特開2010-18801 (P2010-18801A)  
 (43) 公開日 平成22年1月28日 (2010. 1. 28)  
 審査請求日 平成24年5月2日 (2012. 5. 2)  
 (31) 優先権主張番号 08159917.7  
 (32) 優先日 平成20年7月8日 (2008. 7. 8)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 505422707  
 ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベ  
 ーハー  
 ドイツ・50569・ケルン・ケネディブ  
 ラッツ・1  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

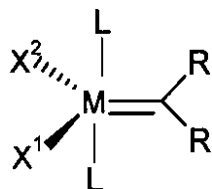
(54) 【発明の名称】 触媒系およびメタセシス反応のためのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニトリルゴムを触媒系と接触させて反応させる、ニトリルゴムの分子量を低下させるための方法であって、前記触媒系が、一般式 (A) のメタセシス触媒、

【化 1】



(A)

〔式中、

Mが、オスミウムまたはルテニウムであり、

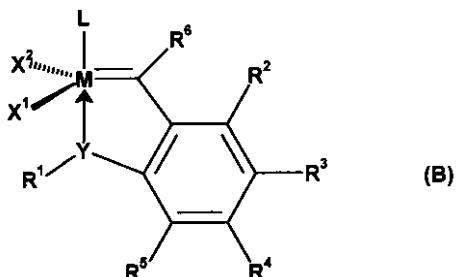
X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> が同一であっても異なってもよく、2 個の配位子であり、

L が、同一であるかまたは異なった配位子を表し、

前記 R 基が同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、カルボキシレート、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニルであるが、ここで、それらの基がすべて、1 種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、

アリールもしくはヘテロアリール基によって置換されていてもよいし、あるいはそれに代わる方法として、二つの R 基が、それらが結合されている共通の C 原子を含んで橋かけされて環状基（本質的に脂肪族または芳香族であってよい）を形成してもよいし、置換されていてもよく、1 個または複数のヘテロ原子を含むこともできる」、  
または一般式（B）のメタセシス触媒、

【化 2】



10

[ 式中、

M が、ルテニウムまたはオスミウムであり、

Y が、酸素（O）、硫黄（S）、N - R<sup>1</sup> 基または P - R<sup>1</sup> 基であり、

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> が、同一であっても異なってもよい配位子であり、

R<sup>1</sup> が、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスフィニル基であるが、それらはすべて、1 種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって、置換されていてもよく、

20

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> が同一であっても異なってもよく、それぞれ水素または有機もしくは無機基であり、

R<sup>6</sup> が、水素またはアルキル、アルケニル、アルキニルもしくはアリール基であり、そして

L が、式（A）中の配位子 L と同じ意味合いを有する配位子である ]、

およびさらに少なくとも 1 種の一般式（Z）の化合物を含むことを特徴とする、方法。



30

[ 式中、

B F<sub>m</sub> X<sub>n</sub> が、B F<sub>3</sub>、B F<sub>2</sub> C l、B F C l<sub>2</sub>、B F<sub>2</sub> B r、B F B r<sub>2</sub>、B F<sub>2</sub> (O C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)、B F (O C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、B F<sub>2</sub> (C H<sub>3</sub>) または B F (C H<sub>3</sub>)<sub>2</sub> であり、

D が、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、T H F、n - プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸またはトルエンルホン酸であり、

v が、1、2 または 3 である ]

【請求項 2】

前記一般式（A）の化合物を触媒として使用する、請求項 1 に記載の方法。

[ 式中、

40

M が、オスミウムまたはルテニウムであり、

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> が同一であっても異なってもよく、2 個の配位子であり、

L が、同一であるかまたは異なった配位子を表し、

前記 R 基が同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> - シクロアルキル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルケニル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキニル、C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリール、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - カルボキシレート、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルコキシ、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルケニルオキシ、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキニルオキシ、C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリールオキシ、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルコキシカルボニル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキルアミノ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキルチオ、C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリールチオ、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキルスルホニル、または C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキルスフィニルであるが、ここで、それ

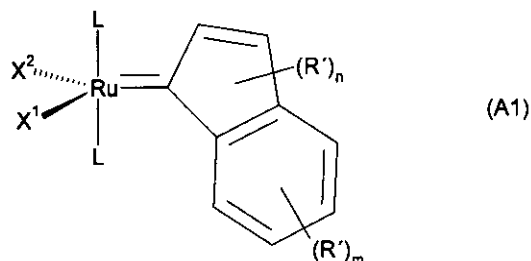
50

らの基がすべて、1種または複数のアルキル、フッ素または塩素、アルコキシ、アリールもしくはヘテロアリール基によって置換されていてもよいし、あるいはそれに代わる方法として、二つのR基が、それらが結合されている共通のC原子を含んで橋かけされて環状基（本質的に脂肪族または芳香族であってよい）を形成してもよいし、置換されていてもよく、1個または複数のヘテロ原子を含むこともできる]

【請求項3】

一般式(A1)の触媒が使用される、請求項1に記載の方法。

【化3】



10

[式中、

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> および L が、一般式(A)におけるのと、同じ一般的意味合いを有していてもよく、

n が、0、1 または 2 であり、

20

m が、0、1、2、3 または 4 であり、そして

R' 基が同一であっても異なってもよく、それぞれ、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル基であるが、それらはすべて、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリール基によって置換されていてもよい]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、触媒系、メタセシス反応の触媒作用のためのそれらの使用、および特に、それらの触媒系を使用してメタセシスによりニトリルゴムの分子量を低下させるための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

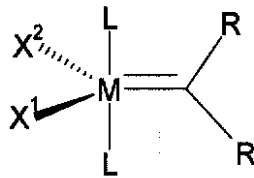
メタセシス反応は広く各種の化学合成、たとえば、閉環メタセシス(RCM)、交叉メタセシス(CM)、開環メタセシス(ROM)、開環メタセシス重合(ROMP)、環式ジエンメタセシス重合(ADMET)、自己メタセシス、アルケンとアルキンとの反応(エンイン反応)、アルキンの重合、およびカルボニルのオレフィン化などにおいて使用されている(特許文献1)および(非特許文献1)。メタセシス反応は、たとえば、オレフィンの合成のため、ノルボルネン誘導体の開環重合のため、不飽和ポリマーの解重合のため、およびテレケリックポリマーの合成のために採用されている。

40

【0003】

メタセシス触媒は、とりわけ、(特許文献2)および(特許文献1)からも公知である。それらは、下記の基本構造を有している：

## 【化 1】



〔式中、Mがオスミウムまたはルテニウムであり、R基が広い範囲の構造を有する同一であっても異なってもよい有機基であり、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>がアニオン性配位子であり、そしてLが、それぞれの場合において、電荷を持たない電子供与体である〕慣用される「

10

## 【0004】

メタセシス反応は、近年になって、ニトリルゴムの分解の面においてもその重要性が増してきた。

## 【0005】

「ニトリルゴム」という用語は、略して「NBR」とも呼ばれ、少なくとも1種の、  
- 不飽和ニトリル、少なくとも1種の共役ジエン、および必要に応じて、1種または複

20

## 【0006】

水和ニトリルゴム（略して「HNBR」とも呼ばれる）は、ニトリルゴムを水和させることにより得られる。したがって、共重合ジエン単位のC=C二重結合が、HNBR中で全面的または部分的に水和される。共重合ジエン単位の水和度は通常50～100%の範囲である。水和ニトリルゴムは特殊ゴムであって、極めて良好な耐熱性、優れた耐オゾン性および耐薬品性、さらには優れた耐油性を有する。

## 【0007】

上述のHNBRの物理的および化学的性質が、極めて良好な機械的性質、特に高い耐摩耗性と組み合わさっている。この理由から、HNBRは、広く各種の用途において幅広く

30

## 【0008】

市場で入手可能なほとんどのHNBRグレードは、55～120の範囲のムーニー粘度（ML1+4、100）を有しているが、これは、約200，000～700，000の範囲の数平均分子量M<sub>n</sub>（測定方法：ポリスチレン標準に対するゲル浸透クロマトグラフィー（GPC））に相当する。多分散性指数PDI（PDI=M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>、ここで、M<sub>w</sub>は重量平均分子量、そしてM<sub>n</sub>は数平均分子量である）は、分子量分布の幅を示すが、

40

## 【0009】

上述のような比較的高いムーニー粘度を有するHNBRグレードは加工性に限界がある。多くの用途では、低い分子量、したがって低いムーニー粘度を有するHNBRグレードを有することが望ましいが、その理由は、それによって加工性が顕著に改良されるからである。

## 【0010】

50

過去においても、分解によってHNB Rの鎖長を短くするための試みが多数実施されてきた。たとえばロールミルまたはさらにスクリー装置などを使用しての熱機械的処理（混練）によって、分子量を低下させることが可能である（（特許文献3））。しかしながら、この熱機械的分解には欠点があって、部分酸化の結果として、たとえばヒドロキシル、ケト、カルボン酸およびエステル基のような官能基がその分子内に生成し、また、それに加えて、そのポリマーの微細構造が実質的に変化してしまう。

#### 【0011】

ムーニー粘度（ML1+4、100）が55未満の範囲、あるいは数平均分子量 $M_n$ が<200,000g/molに相当するような、低モル質量を有するHNB Rを調製することは、これまでに確立された製造プロセスによっては、長い間不可能なままであったが、その理由は、第一には、NB Rの水和の際にムーニー粘度の段階的な上昇が起こること、そして第二には、水和のために使用されるNB R原料のモル質量を意のままに下げることができない（その理由は、そうしないと、利用可能な工業プラントにおける加工が、過度の粘着性のために不可能となってしまうからである）からである。既存の工業プラントにおいて、困難なく加工作業をすることが可能なNB R供給原料の最低のムーニー粘度は、約30ムーニー単位（ML1+4、100）である。そのようなNB R供給原料から得られる水和ニトリルゴムのムーニー粘度は、55ムーニー単位（ML1+4、100）のオーダーである。ムーニー粘度は、ASTM標準D1646に従って測定する。

#### 【0012】

より最近の従来技術においては、水和の前に、分解によるニトリルゴムの分子量を、30ムーニー単位未満のムーニー粘度（ML1+4、100）、または<70,000g/molの数平均分子量 $M_n$ とすることによって、この問題を解決している。分子量の低下は、メタセシスによって実施されるが、その場合、低分子量1-オレフィンが通常添加される。ニトリルゴムのメタセシスについては、たとえば、（特許文献4）、（特許文献5）、および（特許文献6）に記載がある。メタセシス反応を、水和反応と同一の溶媒の中で実施するのが好都合であるが、それは、分解反応が完了した後で次の水和にかける前に、分解されたニトリルゴムを溶媒から単離する必要がないからである。メタセシス分解反応は、メタセシス触媒を使用して触媒反応させられるが、その触媒は、極性基、特にニトリル基に耐性がある。

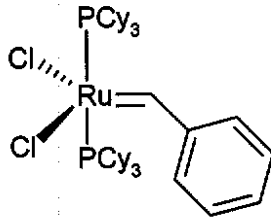
#### 【0013】

（特許文献4）および（特許文献5）には、オレフィンメタセシスにより、ニトリルゴム出発ポリマーを分解させ、次いで水和させることによって、低ムーニー粘度を有するHNB Rを得ることを含むプロセスが記載されている。この場合、第一の工程において、共オレフィンならびにオスミウム、ルテニウム、モリブデンまたはタングステンをベースとする特定の錯体触媒の存在下に、ニトリルゴムを反応させ、第二の工程において水和させる。この方法においては、30,000~250,000の範囲の重量平均分子量（ $M_w$ ）、3~50の範囲のムーニー粘度（ML1+4、100）、そして2.5未満の多分散性指数PDIを有する水和ニトリルゴムを得ることが可能である。

#### 【0014】

ニトリルゴムのメタセシスのためには、たとえば次に示す、触媒のビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリドを使用することが可能である。

## 【化 2】



グラブス (I) 触媒

10

## 【0015】

メタセシスおよび水和の後では、そのニトリルゴムは、これまでの従来技術に従って調製されてきた水和ニトリルゴムよりも低い分子量と狭い分子量分布とを有している。

## 【0016】

しかしながら、そのメタセシスを実施させるために使用されるグラブス (I) 触媒の量が多い。(特許文献 6) における実験では、それらは、使用されるニトリルゴムを基準にして、307 ppm および 61 ppm の Ru である。必要とされる反応時間も長く、分解の後の分子量は常にまだ比較的に高い((特許文献 6) の実施例 3 を参照、 $M_w = 180,000 \text{ g/mol}$ 、 $M_n = 71,000 \text{ g/mol}$ )。

## 【0017】

20

(特許文献 7) には、バイモーダルまたはマルチモーダルな分子量分布を有する低分子量 HNB R ゴムをベースとしてブレンド物およびそれらのゴムの加硫物が記載されている。それらの実施例においては、0.5 phr のグラブス I 触媒を使用してメタセシスが実施されている。これは、使用したニトリルゴムを基準にして 614 ppm のルテニウムという量に相当する。

## 【0018】

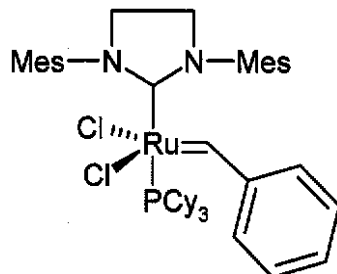
さらに、(特許文献 8) には、当業者に「グラブス (II) 触媒」と呼ばれている、一群の触媒が開示されている。

## 【0019】

そのような「グラブス (II) 触媒」、たとえば下記の 1,3-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-イミダゾリデニリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)(フェニルメチレン)ルテニウムジクロリド触媒を、NB R のメタセシスのために使用すると((特許文献 9))、これは共オレフィンを使用しなくても、満足のいくレベルで実施することが可能である。

30

## 【化 3】



グラブス (II) 触媒

40

## 【0020】

それに続けての水和(これは、同一の溶媒中で実施するのが好ましい)の後では、その水和ニトリルゴムは、グラブス (I) タイプの触媒を使用した場合よりも、分子量が低く、分子量分布(PDI)が狭い。したがって、グラブス (II) タイプの触媒を使用するメタセシス分解は、グラブス (I) タイプの触媒を使用した場合よりも、その分子量およ

50

び分子量分布に関しては、より効率的に進行する。しかしながら、この高効率のメタセシス分解に必要なルテニウムの量は、依然として、比較的に高い。それに加えて、グラブス（ⅠⅠ）触媒を使用するメタセシスを実施するには、依然として長い反応時間を必要とする。

【 0 0 2 1 】

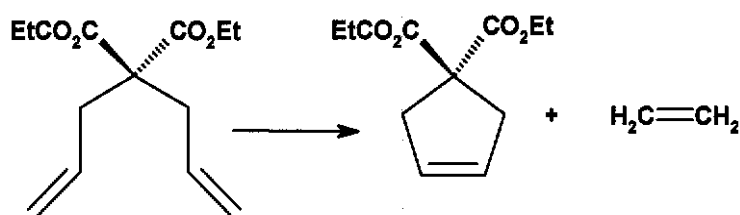
ニトリルゴムをメタセシス分解させるための上述のプロセスのすべてにおいて、比較的大量の触媒を使用することが必要であり、メタセシスの手段によって所望の低分子量ニトリルゴムを調製するためには、長い反応時間が必要である。

【 0 0 2 2 】

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

【 0 0 2 3 】

（非特許文献 2）には、下記のジアリルマロン酸ジエチルの閉環メタセシスにおいて、  
【化 4】



グラブス（Ⅰ）タイプの触媒の活性を、CuCl および CuCl<sub>2</sub> を添加することによって向上させることが可能であるとの記載がある。この活性の向上は、解離平衡におけるシフトによって説明され、そのシフトの結果として、解離されたホスファン配位子が銅イオンと反応して、銅 - ホスファン錯体を形成する。

【 0 0 2 4 】

しかしながら、上述の閉環メタセシスにおける銅塩によってもたらされるこの活性の向上は、他のタイプのメタセシス反応に意のままに利用することはできない。本願発明者ら自身による検討から、以下のことが判った：銅塩を添加することによって、ニトリルゴムのメタセシス分解がまず加速されるものの、意外なことには、それに続けてのメタセシスの効率が顕著に悪化することが観察される：最終的に得られる分解後のニトリルゴムの分子量が、同一の触媒下ではあるが銅塩を存在させずにそのメタセシス反応を実施した場合に比較して、実質的に高い。

【 0 0 2 5 】

（特許文献 10）には、メタセシスのための新規な触媒系が記載されているが、そこでは、実際のメタセシス触媒のみならず 1 種または複数の塩も使用されている。このようにメタセシス触媒に 1 種または複数の塩を組み合わせることによって、触媒の活性の向上、相乗効果が起きる。これらの塩のアニオンとカチオンは、多くの意味合いを持たせることが可能であって、各種のリストから選択できる。（特許文献 10）の実施例においては、臭化リチウムを使用することが、ニトリルゴムのようなゴムのメタセシス分解、さらにはジアリルマロン酸ジエチルの閉環メタセシスの両方において、特に有利であることが見出された。上記の触媒は、特に、酸素含有、窒素含有または硫黄含有置換基を介して、ルテニウム - またはオスミウム - カルベン金属中心に対して配位結合しているものである。たとえば、グラブス（ⅠⅠ）触媒、ホベイダ触媒、ブッフマイザー - ヌイケン触媒、およびグレラ触媒が、使用されている。

【 0 0 2 6 】

まだ未公開の独国特許出願には、メタセシスのための特定の触媒系が記載されており、それには、実際のメタセシス触媒だけではなく、アルカリ土類金属塩化物、好ましくは塩化マグネシウムまたは塩化カルシウムもまた、添加塩として含まれている。

【 0 0 2 7 】

(特許文献 11) には、特定のホスファンを添加した結果として、メタセシス触媒の活性が向上するとの記載がある。

【0028】

塩によってもたらされるメタセシス触媒の活性向上は、同様にして、(非特許文献 3) においても検討されている。塩化スズ、臭化スズ、ヨウ化スズ、塩化鉄(II)、臭化鉄(II)、塩化鉄(III)、塩化セリウム(III)・ $7\text{H}_2\text{O}$ 、塩化イットルビウム(III)、三塩化アンチモン、二塩化ガリウムおよび三塩化アルミニウムの、1-オクテンの自己メタセシスによる 7-テトラデセンおよびエチレンの生成に対する影響が、検討された。グラブス(I)触媒を使用した場合には、塩化スズまたは臭化スズを添加すると、7-テトラデセンへの転化率において顕著な改良が観察された(表 1; 触媒 1)。塩を添加しないと、25.8%の転化率が得られるが、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を添加すると、転化率が 68.5%にまで上がり、臭化スズを添加するとそれが 71.9%にまで上がった。ヨウ化スズを添加した場合には、転化率が、25.8%から 4.1%までと顕著に低下する結果となった。その一方で、グラブス(II)触媒(表 1; 触媒 2)と組み合わせると、それら 3 種のスズ塩すべてにおいて、収率がわずかに改良されず、76.3%(添加なしの参考実験)から 78.1%( $\text{SnCl}_2$ )、79.5%( $\text{SnBr}_2$ )、および 77.6%( $\text{SnI}_2$ )となった。「フォブキャット(phobcat)」 $[\text{Ru}(\text{phobcy})_2\text{Cl}_2 (= \text{ChPh})]$ を使用すると(表 1; 触媒 3)、転化率が 87.9%から、80.8%( $\text{SnCl}_2$  添加)、81.6%( $\text{SnBr}_2$ )、および 73.9%( $\text{SnI}_2$ )にまで低下する。鉄(II)塩をグラブス(I)触媒と組み合わせて使用すると(表 3; 触媒 1)、臭化鉄(II)のときの方が、塩化鉄(II)のときよりも、転化率の上昇が高い。使用する触媒のタイプとは無関係に、転化率が、臭化物を使用したときの方が対応する塩化物を使用した場合よりも常に高いということは、注目に値する。

【0029】

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

【0030】

水和ニトリルゴムの調製の際には、水和の後で溶媒を、通常は水蒸気蒸留によって除去する。触媒系の一部としてスズ塩を使用した場合、それらのスズ塩の量が廃水に入るので、廃水を高コストの精製にかけなければならない。この理由から、ニトリルゴムの調製において触媒の活性を向上させる目的でスズの塩を使用することは、経済的な見地から、推奨できない。

【0031】

鉄塩を使用することは、鉄塩が、水和において使用される貴金属化合物を回収するために通常採用されるある種のイオン交換樹脂の容量を低下させるために、制限を受ける。このことはさらに、プロセス全体の経済性に悪影響を与えることにもなる。

【0032】

(非特許文献 4) には、ルテニウム-カルベン錯体  $\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2\text{Ru}=\text{CH}$  フェニルの存在下に、塩化リチウムを添加して、ノルボルニルオリゴペプチドを開環メタセシス重合(ROMP)させることによって、ポリマーを合成することが記載されている。塩化リチウムを添加するのは、凝集を回避し、成長しているポリマー鎖の溶解性を向上させるという所定の目的をもって、実施されている。触媒に塩を添加することによる活性向上効果については、何の記載もない。

【0033】

オリゴペプチド-置換されたノルボルネンの開環重合を実施する方法もまた、(非特許文献 5) から公知であり、そこでは塩化リチウムが使用されている。ここでもまた、非極性の有機溶媒中へのペプチドの溶解性向上添加剤としての塩化リチウムの影響が強調されている。この理由から、重合度「DP」の増加が、塩化リチウムの添加によって達成可能

10

20

30

40

50



となる。

【0034】

(非特許文献6)には、NH<sub>4</sub>C配位子を含むメタセシス触媒たとえばグラブス(I)触媒にLiBrまたはNaIを添加すると、そのクロリド配位子がブロミドまたはヨウダイドによって置換されると述べられている。さらに、その触媒活性は、ハライド配位子のタイプに依存して、I < Br < Clの順に向上することも示されている。

【0035】

(非特許文献7)においては、1,3-ジエンの閉環メタセシスにおけるグラブス(I)触媒の活性を、テトライソプロポキシシタネートを添加することにより向上させることが可能で、それによって収率における改良を達成することができると述べられている。4-ペンテン酸エステル、9-デセン酸エステルの環化においては、LiBrを添加した場合よりもテトライソプロポキシシタネートを添加した場合の方が、マクロライドの収率が高くなる。他のタイプのメタセシス反応や他のメタセシス触媒に対してこの効果をどの程度適用することが可能であるかについては、何の指摘もない。

【0036】

(非特許文献8)においては、[1,3-ビス(2,6-ジメチルフェニル)-4,5-ジヒドロイミダゾル-2-イリデン](C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub>Ru=CHPhを使用した、アクリロニトリルのそれ自体との、および他の官能性オレフィンとの交叉メタセシス(CM)が検討されている。テトライソプロポキシシタネートを添加することによって、それぞれの反応生成物の収率が改良される。この公刊物は、ピリジン配位子を有する特定の触媒を使用したときのみに、テトライソプロポキシシタネートの活性向上効果が起きるという印象を与える。ピリジンを含まない触媒を使用したときや、他のタイプのメタセシス反応におけるテトライソプロポキシシタネートの影響については何の示唆もない。

【0037】

(非特許文献9)からは、アリルカルバメートとアクリル酸メチルとの交叉メタセシスにおいては、触媒としてホベイダ触媒を用いた場合、テトライソプロポキシシタネートを添加すると、その生成物収率に悪影響が与えることが知られている。そのために、テトライソプロポキシシタネートを添加すると、生成物収率が28%から0%にまで低下する。ジメチルアルミニウムクロリドを添加した場合もまた、収率は28%から20%へとやはり低下する。

【0038】

(非特許文献9)にも、特定のホウ酸誘導体を使用すると、低分子量オレフィンの交叉メタセシスにおける生成物収率が改良されると述べられている。クロロカテコールボラン(ArO<sub>2</sub>BCl)、ジクロロフェニルボラン(PhBCl<sub>2</sub>)およびクロロジシクロヘキシルボラン(Cy<sub>2</sub>BCl)が使用されている。ホウ酸誘導体に依存して、その収率の改良の程度が大幅に異なる。収率における適切な改良を得るためには、1当量のオレフィンに対して、10~20モル%のホウ酸誘導体を必要とする。

【0039】

(非特許文献10)においては、グラブスI触媒を使用したときの、ジアリルマロン酸ジエチルの閉環メタセシスにおける収率は、三塩化ホウ素および三塩化アルミニウムの添加によっても悪影響を受けないと述べられている(表2)。N-トシル-1-(1-フェニルビニル)-2,4-ジヒドロ-2H-ピロール(エンインメタセシスの中間反応生成物としての)を経由して4-アシル-7-フェニル-ヘキサヒドロイソインドールを形成させるための、N-アリル-N-3-フェニルプロプ-2-インイル-p-トルエンシルフェンアミドの直列エンインメタセシス/ディールス-アルダー反応においてもまた、ワットソン反応において最初にグラブス(I)触媒と共にBCl<sub>3</sub>を添加するかどうか、あるいは順次の手順に従って、ディールス-アルダー反応の第二の工程においてのみそれを添加するかどうかによって、その収率が影響を受けることはない。それらの実験から、グラブス(I)触媒の活性が、三塩化ホウ素または三塩化アルミニウムを添加することによって低下させられることはないことが判る。しかしながら、三塩化ホウ素または三塩化ア

10

20

30

40

50

ルミニウムを添加することによって触媒活性が改良されるということが証明されている訳ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0040】

【特許文献1】国際公開第A97/06185号パンフレット

【特許文献2】国際公開第96/04289号パンフレット

【特許文献3】欧州特許出願公開第A-0419952号明細書

【特許文献4】国際公開第02/100905号パンフレット

【特許文献5】国際公開第02/100941号パンフレット

10

【特許文献6】国際公開第03/002613号パンフレット

【特許文献7】米国特許出願公開第2004/0127647A1号明細書

【特許文献8】国際公開第00/71554号パンフレット

【特許文献9】米国特許出願公開第A-2004/0132891号明細書

【特許文献10】欧州特許出願公開第A-1825913号明細書

【特許文献11】欧州特許出願公開第A-1894946号明細書

【非特許文献】

【0041】

【非特許文献1】Platinum Metals Rev., 2005、49(3)、123~137

20

【非特許文献2】J. Am. Chem. Soc., 1997、119、3887~3897

【非特許文献3】Inorganica Chimica Acta、359(2006)2910~2917

【非特許文献4】ChemBioChem、2003、4、1229~1231

【非特許文献5】J. Org. Chem., 2003、68、2020~2023

【非特許文献6】J. Am. Chem. Soc., 1997、119、3887~3897

【非特許文献7】J. Am. Chem. Soc., 1997、119、9130~9136

30

【非特許文献8】Org. Biomol. Chem., 2005、3、4139~4142

【非特許文献9】Synlett、2005、No. 4、670~672

【非特許文献10】Synthesis、2000、No. 12、1766~1773

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0042】

低分子量子化学の分野およびたとえばニトリルゴムのようなポリマーの分野のいずれにおいても、メタセシス反応はますます人気を得てきているので、既存の従来技術があるにも関わらず、特にメタセシスによってニトリルゴムの分子量を低下させるための、メタセシス反応のための改良された触媒系に対する要望が引き続き存在している。このことは、とりわけ、利用可能な従来技術を基準にすると、一つのメタセシス反応の結果を、他の反応に対して容易には適用できないという事実の観点からもあてはまる。

40

【課題を解決するための手段】

【0043】

この背景技術に照らし合わせて、本発明の目的は、各種のタイプのメタセシス反応において普遍的に使用することが可能であって、ベースとして使用される広く各種のメタセシス触媒において活性の増大を導き、その結果、触媒の量、従って特にその中に存在している貴金属の量を低下させることを可能とする、新規な触媒系を提供することである。特にニトリルゴムのメタセシス分解では、ニトリルゴムのゲル化を起こさせることなく、使用

50

される触媒の活性を向上させることを可能とする方法を見出すべきである。

【0044】

意外なことには、メタセシス触媒をフッ素含有ホウ素化合物と組み合わせて使用すると、メタセシス触媒の活性が顕著に向上することが見出された。特に、メタセシス触媒をフッ素含有ホウ素化合物と組み合わせた系として使用すると、メタセシスによるニトリルゴムの分子量の低下を顕著に改良することが可能であるということが見出された。この組合せにすることによって、メタセシス反応、特にNBRのメタセシスの反応速度が上昇し、顕著に狭い分子量分布と低い分子量が、ゲル化を起こさせることなく、得られる。それと同時に、フッ素含有ホウ素化合物を添加することによって、メタセシス触媒の量を減らすことも可能である。

10

【0045】

したがって、本発明は、ニトリルゴムをメタセシス分解させるためのプロセスを提供し、そこではニトリルゴムを触媒系の存在下にメタセシス反応にかけるが、その触媒系には、周期律表の遷移属6または8の金属をベースとする錯体触媒であって、その金属に対してカルベン様の方式で結合された少なくとも1種の配位子を有するメタセシス触媒と、さらに一般式(Z)の少なくとも1種の化合物とが含まれる。



[式中、

mが、1、2または3であり、

nが、0、1または2であると同時に、

m + n = 3であり、そして

vが、1、2、3、4または5であり、

Xが、塩素、臭素、ヨウ素、-ORまたは-NR<sub>2</sub>基であるが、ここでR基はそれぞれ、互いに独立して、1~33個の炭素原子を有し、場合によっては1~15個のさらなるヘテロ原子を有していてもよい直鎖状、分岐状、脂肪族、環状、複素環状または芳香族基であり、そして

Dが、少なくとも1対の自由電子対を有する化合物であって、Dが好ましくは酸素、硫黄、窒素、リン、ヒ素およびアンチモンからなる群から選択される少なくとも1種のヘテロ原子を含む]

20

【0046】

本発明の一つの好ましい実施態様においては、Xが、塩素、臭素または-ORもしくは-NR<sub>2</sub>基であって、R基がそれぞれ、互いに独立して、直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>-アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキル、特に好ましくはC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>-シクロアルキル、好ましくはC<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>-シクロアルキル、特に好ましくはC<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>-シクロアルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルケニル、好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>-アルケニル、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>-アルキニル、好ましくはC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>-アルキニル、C<sub>6</sub>~C<sub>24</sub>-アリール、好ましくはC<sub>6</sub>~C<sub>14</sub>-アリール、C<sub>4</sub>~C<sub>23</sub>-ヘテロアリール(ここで、それらのヘテロアリール基は、少なくとも1種のヘテロ原子、好ましくは窒素または酸素を有する)であるか、あるいは、それぞれの場合において、一般式(-CHZ<sup>1</sup>-CHZ<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-)<sub>p</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>の基(ここで、pが1~10の整数であり、Z<sup>1</sup>基が同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素またはメチルであるが、隣接した炭素原子上に位置するZ<sup>1</sup>基は異なっているのが好ましく、そしてA<sup>2</sup>が、酸素、硫黄または-NHである)である、一般式(Z)の化合物がその触媒系において使用される。

30

40

【0047】

本発明の一つの特に好ましい実施態様においては、ORおよびNR<sub>2</sub>基の中のR基が、それぞれ、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、オレイル、フェニルまたは立体障害フェニルである、一般式(Z)の化合物がその触媒系において使用される。

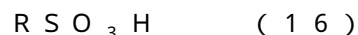
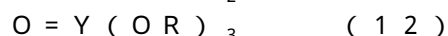
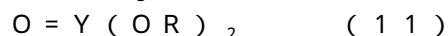
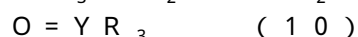
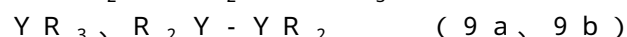
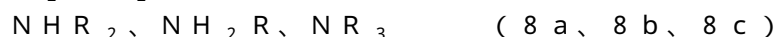
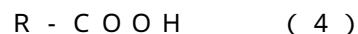
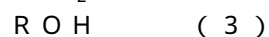
50

## 【 0 0 4 8 】

一般式 ( Z ) において、 $\text{BF}_m\text{X}_n$  部分が、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BF}_2\text{Cl}$ 、 $\text{BFC l}_2$ 、 $\text{BF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BFBr}_2$ 、 $\text{BF}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{BF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{BF}_2(\text{CH}_3)$  および  $\text{BF}(\text{CH}_3)_2$  であるのが好ましい。 $\text{BF}_m\text{X}_n$  が  $\text{BF}_3$  であれば特に好ましい。

## 【 0 0 4 9 】

一般式 ( Z ) の化合物においては、D は、次の一般式 ( 2 ) ~ ( 1 6 ) に意味合いを有することができる：



ここで、Y がリン、ヒ素またはアンチモンであり、R 基が、同一であっても異なっているもよく、それぞれ水素、または 1 ~ 33 個の炭素原子を有する直鎖状、分岐状、脂肪族、環状、複素環状もしくは芳香族基であるが、橋かけされていてもよく、場合によっては、1 ~ 15 個のさらなるヘテロ原子、好ましくは窒素もしくは酸素を有することも可能であるか、または場合によっては置換されていてもよい。R 基がそれぞれ、互いに独立して、水素、直鎖状または分岐状の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$  - アルキル、特に好ましくは直鎖状または分岐状の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  - アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$  - シクロアルキル、特に好ましくは  $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$  - シクロアルキル、直鎖状または分岐状の  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  - アルケニル、特に好ましくは直鎖状または分岐状の  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{14}$  - アルケニル、直鎖状または分岐状の  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  - アルキニル、特に好ましくは直鎖状または分岐状の  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{14}$  - アルキニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$  - アリール、特に好ましくは  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{14}$  - アリールであるのが好ましいが、ここで上述の基はすべて、場合によっては、それぞれ、1 種または複数のアルキル、ハロゲン、好ましくはフッ素もしくは塩素、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。式 ( 2 ) ~ ( 1 6 ) の一つのものの中に 2 個の R 基が存在している場合には、それらが結合されて共有している 1 個または複数の原子を含んで、それらが橋かけされて環状基 ( 本質的に脂肪族または芳香族であってよい ) を形成してもよいし、場合によっては置換されていてもよく、またさらに 1 個または複数のヘテロ原子、好ましくは酸素もしくは窒素を含むこともできる。

## 【 0 0 5 0 】

一般式 ( 2 ) の化合物 D の例としては次のものが挙げられる：水、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ - n - プロピルエーテル、ジ - i - プロピルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、ジ - i - ブチルエーテル、ジ - t - ブチルエーテル、メチル t - ブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジ - n - ブトキシエタン、ジフェニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン。水、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランおよびテトラヒドロピランが好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

一般式 ( 3 ) の化合物 D の例としては次のものが挙げられる：メタノール、エタノール、n - プロパノール、i - プロパノール、n - ブタノール、t - ブタノール、フェノール

、カテコール、アニソール、およびサリチル酸。

【0052】

一般式(4)の化合物Dの例としては次のものが挙げられる：ギ酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、および安息香酸。

【0053】

一般式(5)の化合物Dの例としては次のものが挙げられる：硫化水素、メチルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、t-ノニルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンおよびt-ドデシルメルカプタン、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジイソプロピルスルフィド、テトラヒドロチオフェン、およびジフェニルスルフィド。

10

【0054】

一般式(6)の化合物Dの例としては次のものが挙げられる：ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジイソプロピルスルホキシド、ブチルメチルスルホキシド、およびテトラヒドロチオフェン1-オキシド。

【0055】

一般式(7)の化合物Dの例としては次のものが挙げられる：ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、ブチルメチルスルホン、およびスルホラン(テトラヒドロチオフェン1,1-ジオキシド)。

【0056】

一般式(8a、8bおよび8c)の化合物Dの例としては次のものが挙げられる：トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、アニリン、メチルアニリン、ジメチルアニリン、ピリジン、ピリミジン、ピロール、ピロリジン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、およびジメチルアミン。

20

【0057】

一般式(9a)の化合物Dの例としては次のものが挙げられる：ホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、およびトリス(スルホノフェニル)ホスファン、ならびにそれらの塩。

【0058】

一般式(9b)の化合物Dの例は、テトラフェニルジホスファンである。

30

【0059】

化合物Dとしては、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、n-プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸を使用するのが特に好ましい。

【0060】

本特許出願および発明の目的においては、基、パラメーターまたは説明の一般的な項目または好ましい範囲についての、以上および以下に述べる定義はすべて、相互に結合させることが可能であって、すなわち各種所望の方法において、それぞれの範囲と好ましい範囲との間であってもよい。

40

【0061】

各種のタイプのメタセシス触媒または一般式(Z)の化合物に関連して本特許出願において使用される「置換される」という用語は、指示された基または原子の上の水素原子が、それぞれの場合において指示された基の一つで置換されたことを意味しているが、ただし、指示された原子の原子価が過剰であってはならず、またその置換で安定な化合物が得られなければならない。

【0062】

本発明のプロセスにおいて使用されるメタセシス触媒は、周期律表の遷移族6または8の金属をベースとする錯体触媒である。それらの錯体触媒は、金属に対してカルベン様の方式で金属に結合された少なくとも1個の配位子を有するという、共通した構造的な特徴

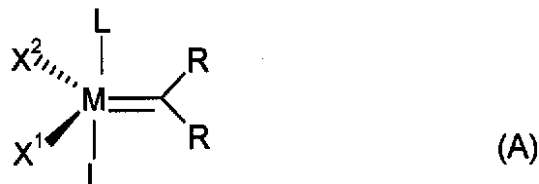
50

を有している。好ましい実施態様においては、錯体触媒が2個のカルベン配位子、すなわちその錯体の中心金属に対して、カルベン様の方式で結合されている2個の配位子を有している。周期律表の遷移族6および8の金属としては、モリブデン、タングステン、オスミウム、およびルテニウムが好ましい。

【0063】

好適な触媒系は、たとえば、一般式(Z)の少なくとも1種の化合物と、さらに一般式A)の触媒とを含む系である。

【化5】



10

[式中、

Mが、オスミウムまたはルテニウムであり、

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> が同一であっても異なってもよく、2個の配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、

Lが、同一であるかまたは異なった配位子、好ましくは電荷を持たない電子供与体を表し、

20

R基が同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、アルキル、好ましくはC<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキル、シクロアルキル、好ましくはC<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> - シクロアルキル、アルケニル、好ましくはC<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルケニル、アルキニル、好ましくはC<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキニル、アリール、好ましくはC<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリール、カルボキシレート、好ましくはC<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - カルボキシレート、アルコキシ、好ましくはC<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルコキシ、アルケニルオキシ、好ましくはC<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、好ましくはC<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキニルオキシ、アリールオキシ、好ましくはC<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリールオキシ、アルコキシカルボニル、好ましくはC<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、好ましくはC<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキルアミノ、アルキルチオ、好ましくはC<sub>1</sub> ~ C<sub>30</sub> - アルキルチオ、アリールチオ、好ましくはC<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリールチオ、アルキルスルホニル、好ましくはC<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル、好ましくはC<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキルスルフィニルであるが、ここで、それらの基がすべて、場合によっては、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールもしくはヘテロアリール基によって置換されていてもよいし、あるいはそれに代わる方法として、二つのR基が、それらが結合されている共有のC原子を含んで橋かけされて環状基(本質的に脂肪族または芳香族であってよい)を形成してもよいし、場合によっては置換されていてもよく、1個または複数のヘテロ原子を含むこともできる]

30

【0064】

一つの好ましい実施態様においては、これらの触媒系には、一般式(Z)の化合物と共に、一般式(A)の触媒を含むが、ここでそのBF<sub>m</sub>X<sub>n</sub>部分が、BF<sub>3</sub>、BF<sub>2</sub>Cl、BFCl<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>Br、BFBr<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、BF(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)およびBF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>であり、Dが、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、n-プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸からなる群から選択され、v = 1、2、3、4または5、特に好ましくは1、2または3である。

40

【0065】

一般式(A)の特に好ましい触媒においては、1個のR基が水素であり、他のR基が、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキル、C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub> - シクロアルキル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルケニル、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> - アルキニル、C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub> - アリール、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> - カルボキシレート

50

、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニルオキシ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルコシカルボニル、 $C_1 \sim C_{30}$  - アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{30}$  - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールチオ、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホニルまたは $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルフィニルであるが、ここで、それらの基はすべて、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていることもできる。

#### 【0066】

一般式(A)の触媒において、 $X^1$  および  $X^2$  が同一であっても異なってもよく、2個の配位子、好ましくはアニオン性配位子である。

#### 【0067】

$X^1$  および  $X^2$  は、たとえば、水素、ハロゲン、擬ハロゲン、直鎖状または分岐状の  $C_1 \sim C_{30}$  - アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールオキシ、 $C_3 \sim C_{20}$  - アルキルジケトネート、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールジケトネート、 $C_1 \sim C_{20}$  - カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホネート、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールスルホネート、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルチオール、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールチオール、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホニル、または  $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルフィニル基とすることができる。

#### 【0068】

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

#### 【0069】

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

#### 【0070】

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

#### 【0071】

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

#### 【0072】

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

#### 【0073】

それら二つの配位子Lが、互いに独立して、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールホスフィン、 $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルホスフィンもしくは  $C_3 \sim C_{20}$  - シクロアルキルホスフィン配位子、スルホネート化  $C_6 \sim C_{24}$  - アリールホスフィンもしくはスルホネート化  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルホスフィン配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールホスフィナイトもしくは  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルホスフィナイト配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールホスホナイトもしくは

10

20

30

40

50

$C_1 \sim C_{10}$  - アルキルホスホナイト配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールホスファイトもしくは $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルホスファイト配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールアルシンもしくは $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルアルシン配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールアミンもしくは $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルアミン配位子、ピリジン配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールスルホキシドもしくは $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルスルホキシド配位子、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールエーテルもしくは $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルエーテル配位子、または、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールアミドもしくは $C_1 \sim C_{10}$  - アルキルアミド配位子であるのが好ましいが、それらはすべて、フェニル基によって置換されていてもよく、そのフェニル基が場合によってはさらに、ハロゲン、 $C_1 \sim C_5$  - アルキルまたは $C_1 \sim C_5$  - アルコキシ基によって置換されていてもよい。

10

#### 【0074】

「ホスフィン」という用語には、たとえば、 $PPH_3$ 、 $P(p\text{-トリル})_3$ 、 $P(o\text{-トリル})_3$ 、 $P\text{フェニル}(CH_3)_2$ 、 $P(CF_3)_3$ 、 $P(p\text{-}FC_6H_4)_3$ 、 $P(p\text{-}CF_3C_6H_4)_3$ 、 $P(C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(CH_2C_6H_4-SO_3Na)_3$ 、 $P(\text{イソプロピル})_3$ 、 $P(CHCH_3(CH_2CH_3))_3$ 、 $P(\text{シクロペンチル})_3$ 、 $P(\text{シクロヘキシル})_3$ 、 $P(\text{ネオペンチル})_3$ 、および $P(\text{ネオフェニル})_3$ が含まれる。

#### 【0075】

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

20

#### 【0076】

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

#### 【0077】

「スチピン」という用語には、たとえば、トリフェニルスチピン、トリシクロヘキシルスチピン、およびトリメチルスチピンが含まれる。

#### 【0078】

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

30

#### 【0079】

「スルホキシド」という用語には、たとえば、 $(CH_3)_2S(=O)$  および  $(C_6H_5)_2SO$  が含まれる。

#### 【0080】

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

#### 【0081】

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

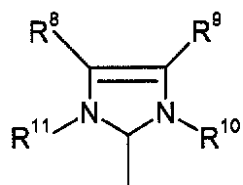
40

#### 【0082】

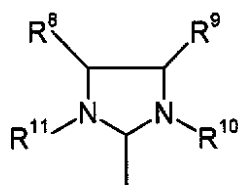
配位子Lの一方または両方がイミダゾリジン基(Im)である場合には、これは通常、一般式(IIa)または(IIb)の構造を有している。



## 【化6】



(IIa)



(IIb)

[ 式中、

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

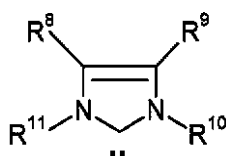
## 【0083】

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

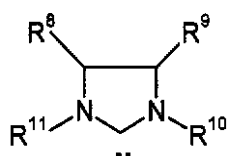
## 【0084】

単に簡明化の目的のためだけであるが、本特許出願において一般式 (IIa) および (IIb) で示されるイミダゾリジン基の構造は、構造 (IIa') および (IIb') と等価であることを付け加えておくが、その理由は、このイミダゾリジン基 (Im) もまた文献の中でしばしば見出され、イミダゾリジン基のカルベンとしての性質を強調しているからである。このことは、後に示す関連する好ましい構造 (IIIa) ~ (IIIf) に対しても、同様にあてはまる。

## 【化7】



(IIa')



(IIb')

## 【0085】

一般式 (A) の触媒の好ましい実施態様においては、 $R^8$  および  $R^9$  がそれぞれ、互いに独立して、水素、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、特に好ましくはフェニル、直鎖状または分岐状の  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、特に好ましくはプロピルもしくはブチルであるか、または、それらが結合されている炭素原子と一緒にあって、シクロアルキルもしくはアリール基を形成するが、ここで、上述の基はすべて、さらに、場合によっては、1種または複数のさらなる、直鎖状または分岐状の  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリールからなる群から選択される基、ならびにヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、

ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメートおよびハロゲンからなる群から選択される官能基、によって置換されていてもよい。

【 0 0 8 6 】

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

10

【 0 0 8 7 】

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

【 0 0 8 8 】

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

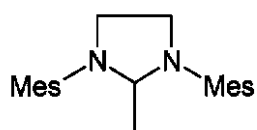
20

【 0 0 8 9 】

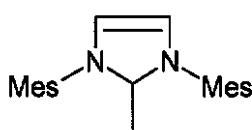
特に好適なイミダゾリジン基 ( Im ) は以下の構造 ( III a ) ~ ( III f ) を有するが、ここで Ph は、それぞれの場合において、フェニル基であり、Bu はブチル基であり、Mes は、それぞれの場合において、2, 4, 6 - トリメチルフェニル基であるか、もしくは Mes は、それに代えて、すべての場合において2, 6 - ジイソプロピルフェニルである。

【 化 8 】

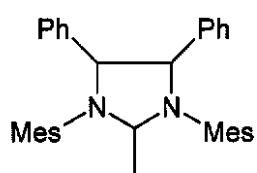
30



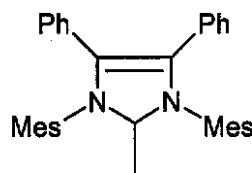
(IIIa)



(IIIb)

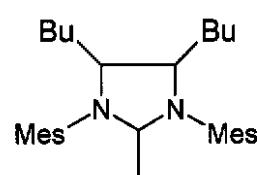


(IIIc)

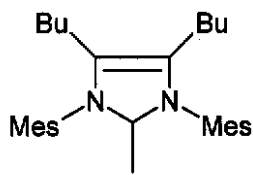


(IIIId)

40



(IIIe)



(IIIIf)

【 0 0 9 0 】

式 ( A ) の触媒の各種代表的なものが、たとえば、国際公開第 9 6 / 0 4 2 8 9 号パン

50

フレットおよび国際公開第 97/06185 号パンフレットからも公知である。

【0091】

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

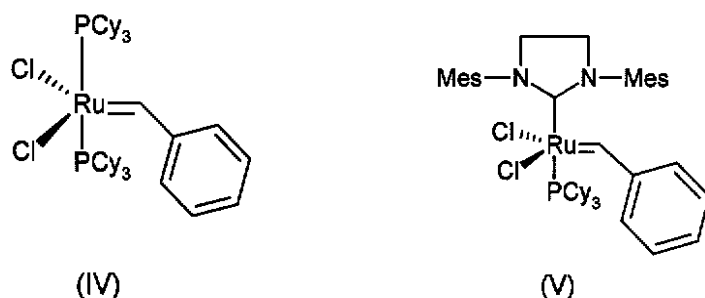
【0092】

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

【0093】

少なくとも 1 種の一般式 (Z) の化合物と共に、一般式 (A) で表され、構造 (IV) (グラブス (I) 触媒) および (V) (グラブス (II) 触媒) を有する次の二つの触媒の一つを含む触媒系が特に好ましいが、ここで、 $Cy$  はシクロヘキシルであり、 $Mes$  はメシチルである。

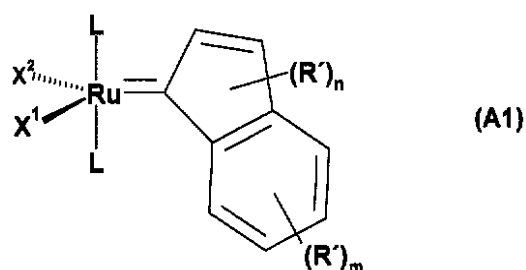
【化 9】



【0094】

さらなる実施態様においては、少なくとも 1 種の一般式 (Z) の化合物と共に、一般式 (A1) の触媒を含む触媒系を、本発明のプロセスにおいて使用する。

【化 10】



[ 式中、

$X^1$ 、 $X^2$  および  $L$  が、一般式 (A) におけるのと、同じ一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いを有してよく、

$n$  が、0、1 または 2 であり、

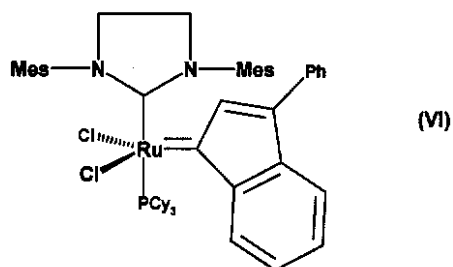
$m$  が、0、1、2、3 または 4 であり、そして

$R'$  基が同一であっても異なってもよく、それぞれ、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル基であるが、それらはすべて、1 種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリール基によって置換されていてもよい]

## 【 0 0 9 5 】

一般式 ( A 1 ) で表される好適な触媒としては、たとえば下記の式 ( V I ) の触媒を使用することが可能であるが、ここで M e s は、それぞれの場合において、2 , 4 , 6 - トリメチルフェニルであり、P h はフェニルである。

## 【 化 1 1 】



10

## 【 0 0 9 6 】

文献においては「ノラン触媒」とも呼ばれている、この触媒は、たとえば国際公開第 2 0 0 4 / 1 1 2 9 5 1 号パンフレットからも公知である。

## 【 0 0 9 7 】

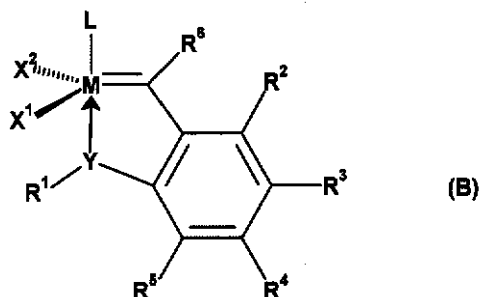
特に好適な触媒系には、一般式 ( Z ) の化合物と共に、式 ( I V )、( V ) または ( V I ) の触媒を含むが、ここでその  $B F_m X_n$  部分が、 $B F_3$ 、 $B F_2 C l$ 、 $B F C l_2$ 、 $B F_2 B r$ 、 $B F B r_2$ 、 $B F_2 ( O C_2 H_5 )$ 、 $B F ( O C_2 H_5 )_2$ 、 $B F_2 ( C H_3 )$  および  $B F ( C H_3 )_2$  であり、D が、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、T H F、n - プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸からなる群から選択され、 $v = 1, 2, 3, 4$  または 5、特に好ましくは 1、2 または 3 である。

20

## 【 0 0 9 8 】

さらなる好適な触媒系は、一般式 ( Z ) の少なくとも 1 種の化合物と共に、一般式 ( B ) の触媒を含む系である。

## 【 化 1 2 】



30

[ 式 中、

M が、ルテニウムまたはオスミウムであり、

$X^1$  および  $X^2$  が同一であっても異なってもよい配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、

40

Y が、酸素 ( O )、硫黄 ( S )、N -  $R^1$  基もしくは P -  $R^1$  基 (ここで、 $R^1$  は以下に述べる意味合いを有する) であり、

$R^1$  が、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル基であるが、それらはすべて、1 種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって、場合によっては置換されていてもよく、

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  が同一であっても異なってもよく、それぞれ水素または有機もしくは無機基であり、

50

$R^6$  が、水素またはアルキル、アルケニル、アルキニルもしくはアリール基であり、そして

L が、式 (A) について述べたのと同じ意味合いを有する配位子である]

#### 【0099】

それらの触媒系が、一般式 (Z) の化合物と共に一般式 (B) の触媒を含んでいるのが好ましいが、ここでその  $BF_mX_n$  部分が、 $BF_3$ 、 $BF_2Cl$ 、 $BFCl_2$ 、 $BF_2Br$ 、 $BFBr_2$ 、 $BF_2(OEt)$ 、 $BF(OEt)_2$ 、 $BF_2(Me)$  および  $BF(Me)_2$  であり、D が、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、n-プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸からなる群から選択され、 $v = 1, 2, 3, 4$  または 5、特に好ましくは 1、2 または 3 である。

10

#### 【0100】

一般式 (B) の触媒は、基本的には公知である。このタイプの化合物の代表的なものは、ホベイダ (Hoveyda) らによって、米国特許出願公開第 2002/0107138 A1 号明細書、および Angew. Chem. Int. Ed.、2003、42、4592 中に記載されている触媒、ならびにグレラ (Grela) によって、国際公開第 2004/035596 号パンフレット、Eur. J. Org. Chem.、2003、963~966、および Angew. Chem. Int. Ed.、2002、41、4038、さらには、J. Org. Chem.、2004、69、6894~96 および Chem. Eur. J.、2004、10、777~784 中に記載されている触媒である。それらの触媒は市場で入手することが可能であるし、引用した参考文献の記載に従って調製することもできる。

20

#### 【0101】

一般式 (B) の触媒においては、L は、電子供与体機能を通常有する配位子であって、一般式 (A) における L と同じ一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いを有していることができる。

#### 【0102】

さらに、一般式 (B) における L が、 $P(R^7)_3$  基であるのが好ましいが、ここで  $R^7$  基はそれぞれ、互いに独立して、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_3 \sim C_8$ -シクロアルキルもしくはアリール、そうでなければ置換または非置換のイミダゾリジン基 (「Im」) である。

30

#### 【0103】

$C_1 \sim C_6$ -アルキルは、たとえば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、または n-ヘキシルである。

#### 【0104】

$C_3 \sim C_8$ -シクロアルキルには、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、およびシクロオクチルが含まれる。

#### 【0105】

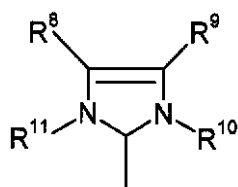
アリールは、6~24個の骨格炭素原子を有する芳香族基である。6~10個の骨格炭素原子を有する好適な単環式、2環式または3環式炭素環芳香族基としては、たとえば、フェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントレニル、およびアントラセニルを挙げることができる。

40

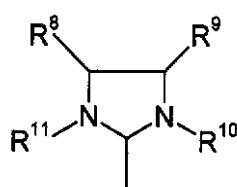
#### 【0106】

イミダゾリジン基 (Im) は通常、一般式 (IIa) または (IIb) の構造を有している。

## 【化 13】



(IIa)



(IIb)

[ 式中、

R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>が同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>-シクロアルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>-アルケニル、C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>-アルキニル、C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>-アリール、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-カルボキシレート、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルコキシ、C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>-アルケニルオキシ、C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>-アルキニルオキシ、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>-アリールオキシ、C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>-アルコキシカルボニル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルチオ、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>-アリールチオ、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルスルホニル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルスルホネート、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>-アリールスルホネート、またはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルスルフィニルである]

## 【0107】

R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>基の1個または複数を、場合によっては、互いに独立して、1種または複数の置換基、好ましくは直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>8</sub>-シクロアルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルコキシまたはC<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>-アリールによって置換することもできるが、ここで上述の置換基がさらに、1種または複数の基、好ましくはハロゲン特に塩素もしくは臭素、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>-アルコキシ、およびフェニルからなる群から選択される基によって、置換されていてもよい。

## 【0108】

本発明において使用される触媒系の好ましい実施態様においては、少なくとも1種の一般式(Z)の化合物を、一般式(B)の触媒と共に使用するが、ここで、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>がそれぞれ、互いに独立して、水素、C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>-アリール、特に好ましくはフェニル、直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキル、特に好ましくはプロピルもしくはブチルであるか、または、それらが結合されている炭素原子と一緒に、シクロアルキルもしくはアリール基を形成するが、ここで、上述の基はすべて、さらに、場合によっては、1種または複数のさらなる、直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルコキシ、C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>-アリールからなる群から選択される基、ならびにヒドロキシ、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメートおよびハロゲンからなる群から選択される官能基、によって置換されていてもよい。

## 【0109】

本発明において使用される触媒系のさらなる好ましい実施態様においては、少なくとも1種の一般式(Z)の化合物を、一般式(B)の触媒と共に使用するが、ここで、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>基が同一であっても異なってもよく、それぞれ、直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキル、特に好ましくはi-プロピルもしくはネオペンチル、C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>-シクロアルキル、好ましくはアダマンチル、C<sub>6</sub>～C<sub>24</sub>-アリール、特に好ましくはフェニル、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキルスルホネート、特に好ましくはメタンスルホネート、またはC<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>-アリールスルホネート、特に好ましくはp-トルエンスルホネートである。

## 【0110】

R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>の意味合いとしての上述の基が、場合によっては、直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>-アルキル、特にメチル、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>-アルコキシ、アリールからなる

10

20

30

40

50

群から選択される 1 種または複数のさらなる基、ならびに、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カルバメート、およびハロゲンからなる群から選択される官能基によって置換されていてもよい。

#### 【0111】

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

#### 【0112】

特に好適なイミダゾリジン基 (Im) は、上述の構造 (II Ia ~ II If) を有するが、ここで Mes は、それぞれの場合において、2, 4, 6-トリメチルフェニルである。

10

#### 【0113】

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

20

#### 【0114】

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

#### 【0115】

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

30

#### 【0116】

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

40

#### 【0117】

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

#### 【0118】

$R^1$  基は通常、 $C_1 \sim C_{30}$  - アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$  - シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニル、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、 $C_1 \sim C_{20}$  -

50

アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニルオキシ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールチオ、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホニルまたは $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルフィニル基であるが、それらはすべて、場合によっては、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換することができる。

【0119】

$R^1$  が、 $C_3 \sim C_{20}$  - シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール基、または直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{30}$  - アルキル基であるのが好ましいが、ここで後者は、場合によっては、1個もしくは複数の二重結合もしくは三重結合、または1個もしくは複数のヘテロ原子、好ましくは酸素もしくは窒素によって中断されていてもよい。 $R^1$  が、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{12}$  - アルキル基であれば特に好ましい。

10

【0120】

$C_3 \sim C_{20}$  - シクロアルキル基は、たとえば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルまたはシクロオクチルである。

【0121】

$C_1 \sim C_{12}$  - アルキル基は、たとえば、メチル、エチル、*n* - プロピル、イソプロピル、*n* - ブチル、*sec* - ブチル、*tert* - ブチル、*n* - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、ネオペンチル、1 - エチルプロピル、*n* - ヘキシル、*n* - ヘプチル、*n* - オクチル、*n* - デシル、または*n* - ドデシルであってよい。特に、 $R^1$  がメチルまたはイソプロピルである。

20

【0122】

$C_6 \sim C_{24}$  - アリール基は、6 ~ 24 個の骨格炭素原子を有する芳香族基である。6 ~ 10 個の骨格炭素原子を有する好適な単環式、2 環式または3 環式炭素環芳香族基としては、たとえば、フェニル、ビフェニル、ナフチル、フェナントレニル、およびアントラセニルを挙げることができる。

【0123】

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

【0124】

有用な実施態様においては、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  が同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、ハロゲン、ニトロ、 $CF_3$ 、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニルまたはアルキルスルフィニルであるが、それらはすべて、場合によっては、1種または複数のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、アリールまたはヘテロアリール基により置換されていてもよい。

30

【0125】

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  が通常同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、ハロゲン、好ましくは塩素もしくは臭素、ニトロ、 $CF_3$ 、 $C_1 \sim C_{30}$  - アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$  - シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニル、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニルオキシ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールチオ、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホニルまたは $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルフィニルであるが、それらはすべて、場合によっては、1種または複数の $C_1 \sim C_{30}$  - アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルコキシ、ハロゲン、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、またはヘテロアリール基によって置換されていてもよい。

40

【0126】

特に有用な実施態様においては、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  が同一であっても異なってもよく、

50



てもよく、それぞれ、ニトロ、直鎖状または分岐状の  $C_1 \sim C_{30}$  - アルキル、 $C_5 \sim C_{20}$  - シクロアルキル、直鎖状または分岐状の  $C_1 \sim C_{20}$  - アルコキシまたは  $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、好ましくはフェニルもしくはナフチルである。それらの  $C_1 \sim C_{30}$  - アルキルおよび  $C_1 \sim C_{20}$  - アルコキシ基は、場合によっては、1個もしくは複数の二重結合もしくは三重結合、または1個もしくは複数のヘテロ原子、好ましくは酸素もしくは窒素によって中断されていてもよい。

【0127】

さらに、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  基の2種以上を、脂肪族または芳香族を介して橋かけさせることもできる。たとえば、 $R^3$  と  $R^4$  とが、式(B)のベンゼン環の中でそれらが結合されている炭素原子と共にいくつかの縮合ベンゼン環を形成すると、ナフチル構造が生成する。

10

【0128】

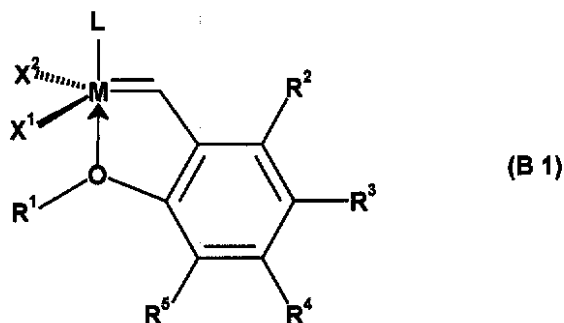
一般式(B)においては、 $R^6$  基は、水素または、アルキル、アルケニル、アルキニルもしくはアリール基である。 $R^6$  が、水素、または  $C_1 \sim C_{30}$  - アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニルもしくは  $C_6 \sim C_{24}$  - アリール基であるのが好ましい。 $R^6$  が水素であれば特に好ましい。

【0129】

さらなる好適な触媒系は、一般式(Z)の少なくとも1種の化合物と共に、一般式(B1)の触媒を含むものである。

【化14】

20



30

[ 式中、  
M、L、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および  $R^5$  は、一般式(B)において与えられた一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いと同じ意味合いを有することができる ]

【0130】

それらの触媒系が、一般式(Z)の化合物と共に一般式(B1)の触媒を含んでいるのが好ましいが、ここでその  $BF_mX_n$  部分が、 $BF_3$ 、 $BF_2Cl$ 、 $BFCl_2$ 、 $BF_2Br$ 、 $BFBr_2$ 、 $BF_2(OC_2H_5)$ 、 $BF(OC_2H_5)_2$ 、 $BF_2(CH_3)$  および  $BF(CH_3)_2$  であり、Dが、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、n-プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンルホン酸からなる群から選択され、 $v = 1$ 、2、3、4または5、特に好ましくは1、2または3である。

40

【0131】

一般式(B1)の触媒は基本的には、たとえば米国特許出願公開第2002/0107138A1号明細書(Hoveydaら)からも公知であり、そこに記載された調製法により得ることができる。

【0132】

以下のような一般式(B1)の触媒を含む触媒系が特に好ましい：  
Mが、ルテニウムであり、  
 $X^1$  および  $X^2$  が、共にハロゲン、特に共に塩素であり、

50

$R^1$  が、直鎖状または分岐状の  $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基であり、  
 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  が、一般式 (B) において与えられた一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有しており、そして  
 $L$  が、一般式 (B) において与えられた一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有している。

【0133】

以下のような一般式 (B1) の触媒を含む触媒系が特に好ましい：

$M$  が、ルテニウムであり、

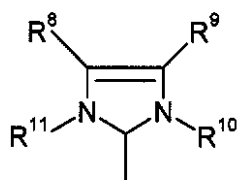
$X^1$  および  $X^2$  が、共に塩素であり、

$R^1$  が、イソプロピル基であり、

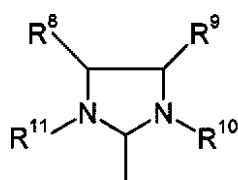
$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  が、すべて水素であり、そして

$L$  が、式 (IIa) または (IIb) の置換または非置換イミダゾリジン基である。

【化15】



(IIa)



(IIb)

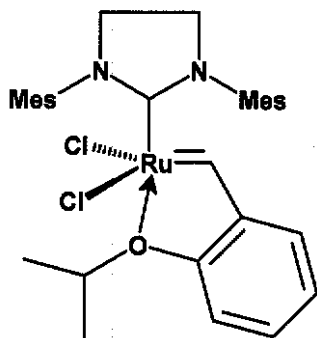
[ 式中、

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

【0134】

少なくとも 1 種の一般式 (Z) の化合物と、一般構造式 (B1) に属し、式 (VII) を有する触媒 ( $Me_s$  は、それぞれの場合において、2, 4, 6 - トリメチルフェニルである) とを含む触媒系が極めて特に好ましい。

## 【化 1 6】



(VII)

10

## 【 0 1 3 5】

この触媒 (VII) は、文献においては「ホベイダ触媒」とも呼ばれている。

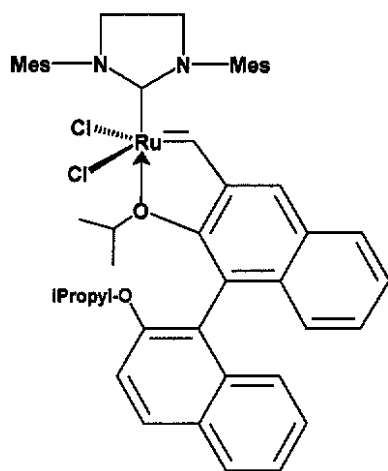
## 【 0 1 3 6】

好適なさらなる触媒系は、少なくとも 1 種の一般式 (Z) の化合物と共に、一般構造式 (B1) に属し、以下の式 (VIII)、(IX)、(X)、(XI)、(XII)、(XIII)、(XIV) および (XV) の一つを有する触媒を含むものである (Mes は、それぞれの場合において、2, 4, 6 - トリメチルフェニルである)。

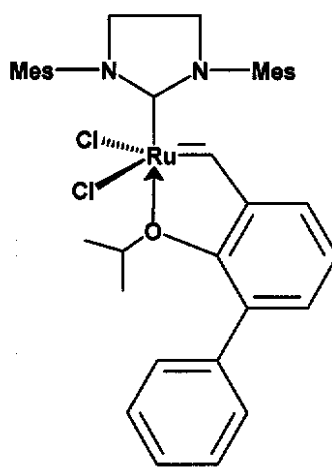
20

## 【 0 1 3 7】

## 【化 1 7 A】



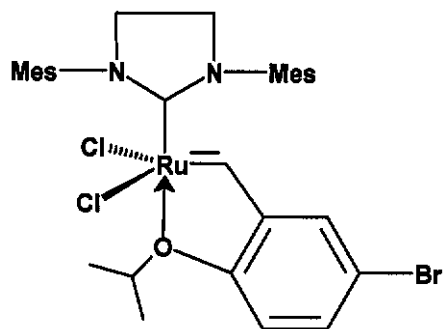
(VIII)



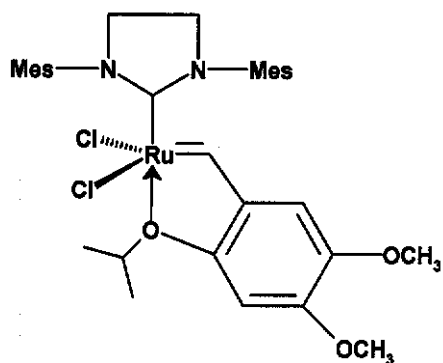
(IX)

30

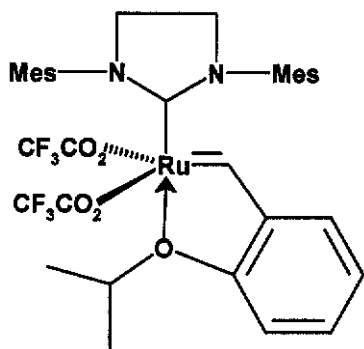
## 【化 1 7 B】



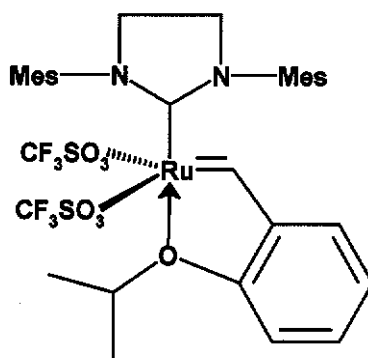
(X)



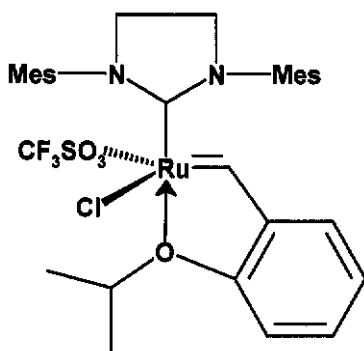
(XI)



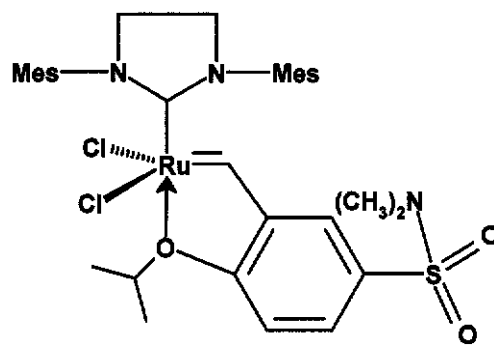
(XII)



(XIII)



(XIV)



(XV)

## 【 0 1 3 8 】

本発明において使用可能なさらなる触媒系には、少なくとも１種の一般式（Ｚ）の化合物と一般式（Ｂ２）の触媒とを含む。

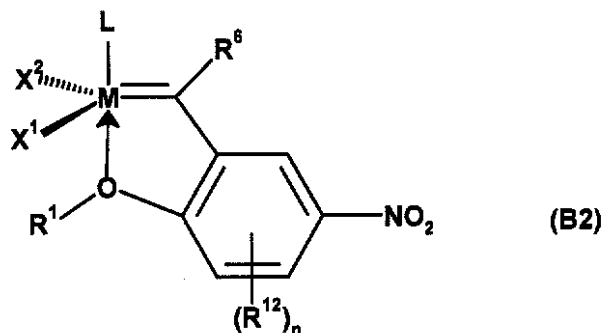
10

20

30

40

## 【化 18】



10

[ 式中、  
M、L、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、およびR<sup>6</sup>が、式(B)において与えられた一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有し、  
R<sup>12</sup>基が同一であっても異なってもよく、式(B)においてR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、およびR<sup>5</sup>基に与えられた一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有し(ただし、水素は除く)、そして  
nが、0、1、2または3である]

## 【0139】

それらの触媒系が、一般式(Z)の化合物と共に一般式(B2)の触媒を含んでいるのが好ましいが、ここでそのBF<sub>m</sub>X<sub>n</sub>部分が、BF<sub>3</sub>、BF<sub>2</sub>Cl、BFCl<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>Br、BFBr<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、BF(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)およびBF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>であり、Dが、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、n-プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸からなる群から選択され、v = 1、2、3、4または5、特に好ましくは1、2または3である。

20

## 【0140】

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

30

## 【0141】

特に好ましいのは、一般式(Z)の少なくとも1種の化合物と、一般式(B2)の触媒とを含む触媒系を使用することであるが、ここで、  
Mが、ルテニウムであり、  
X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>が、共にハロゲン、特に共に塩素であり、  
R<sup>1</sup>が、直鎖状または分岐状のC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル基であり、  
R<sup>12</sup>が、一般式(B2)において与えられた一般的な意味合いを有し、  
nが、0、1、2または3であり、  
R<sup>6</sup>が、水素であり、そして  
Lが、一般式(B)において与えられた一般的な意味合いを有している。

40

## 【0142】

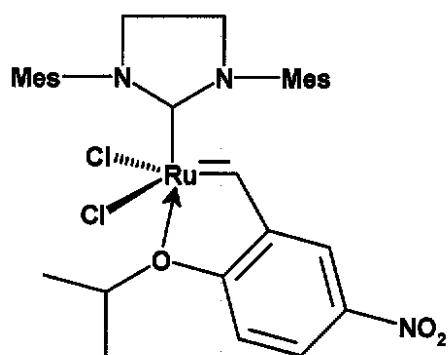
特に好ましいのは、一般式(Z)の少なくとも1種の化合物と、一般式(B2)の触媒とを含む触媒系を使用することであるが、ここで、  
Mが、ルテニウムであり、  
X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>が、共に塩素であり、  
R<sup>1</sup>が、イソプロピル基であり、  
nが、0であり、そして  
Lが、式(IIa)または(IIb)の置換もしくは非置換イミダゾリジン基であるが、ここで、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は同一であっても異なってもよく、一般式(B1)の特に好ましい触媒について与えられたのと同じ意味合いを有する。

50

## 【 0 1 4 3 】

特に好適な触媒系は、次の構造 (XVI) の触媒および一般式 (Z) の化合物を含む系であって、ここでその  $\text{BF}_m\text{X}_n$  部分が、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BF}_2\text{Cl}$ 、 $\text{BFCl}_2$ 、 $\text{BF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BFBr}_2$ 、 $\text{BF}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{BF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{BF}_2(\text{CH}_3)$  および  $\text{BF}(\text{CH}_3)_2$  であり、D が、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、n-プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸からなる群から選択され、 $v = 1, 2, 3, 4$  または 5、特に好ましくは 1、2 または 3 である。

## 【 化 1 9 】



(XVI)

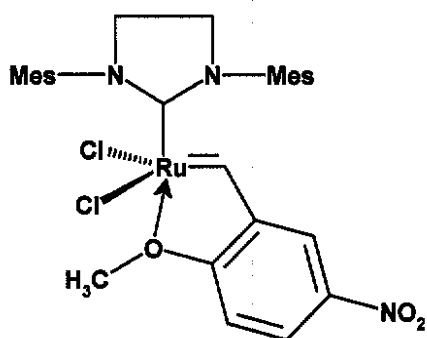
## 【 0 1 4 4 】

触媒 (XVI) は、文献においては「グレラ触媒」とも呼ばれている。

## 【 0 1 4 5 】

好適なさらなる触媒系には、少なくとも 1 種の一般式 (Z) の化合物と、一般式 (B2) に属し下記の構造 (XVII) を有する触媒とを含む (ここで、Mes は、それぞれの場合において、2, 4, 6-トリメチルフェニルである)。

## 【 化 2 0 】

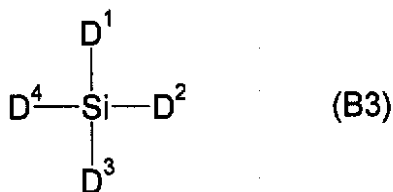


(XVII)

## 【 0 1 4 6 】

それらに代わる実施態様は、少なくとも 1 種の一般式 (Z) の化合物と、一般式 (B3) の樹枝状構造の触媒とを含む触媒系に関する。

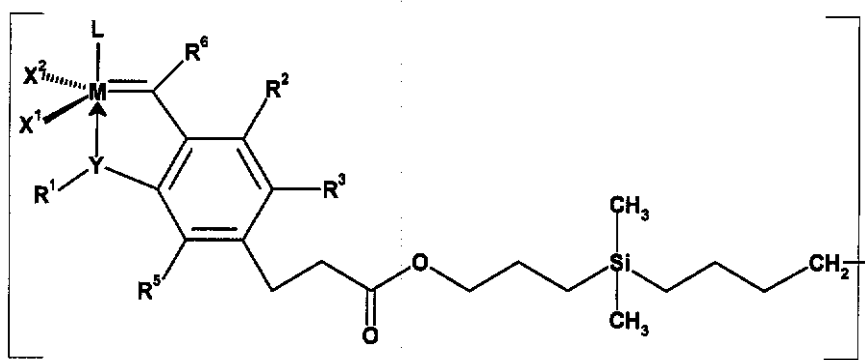
【化 2 1】



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

10

【化 2 2】



(XVIII)

20

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

【0147】

それらの触媒系が、一般式(Z)の化合物と共に一般式(B3)の触媒を含んでいるのが好ましいが、ここでその $BF_mX_n$ 部分が、 $BF_3$ 、 $BF_2Cl$ 、 $BFCl_2$ 、 $BF_2Br$ 、 $BFBr_2$ 、 $BF_2(OC_2H_5)$ 、 $BF(OC_2H_5)_2$ 、 $BF_2(CH_3)$ および $BF(CH_3)_2$ であり、Dが、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、n-プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸からなる群から選択され、 $v = 1$ 、2、3、4または5、特に好ましくは1、2または3である。

30

【0148】

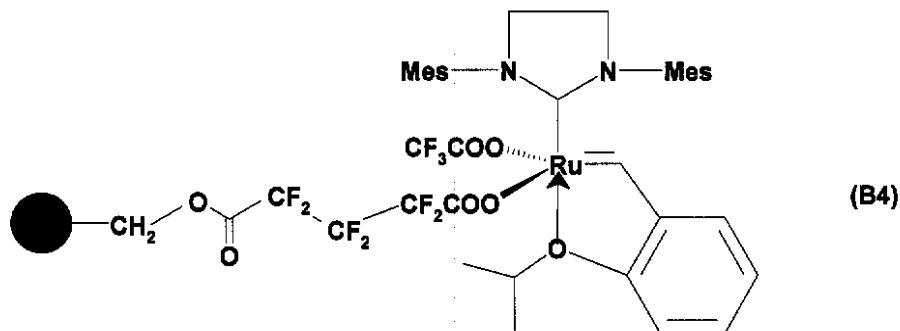
その一般式(B3)の触媒は米国特許出願公開第2002/0107138A1号明細書からも公知であり、そこに与えられた情報に基づいて調製することができる。

【0149】

さらに代わる実施態様は、少なくとも1種の一般式(Z)の化合物と、式(B4)の触媒とを含む触媒系の使用に関する。

40

## 【化 2 3】



10

[ 式中、記号  $\bullet$  は担体を表す ]

## 【 0 1 5 0 】

担体は、好ましくはポリ(スチレン・ジビニルベンゼン)コポリマー(P S - D V B)である。

## 【 0 1 5 1 】

その式(B 4)の触媒は基本的には、Chem. Eur. J., 2004, 10, 777 ~ 784 から公知であり、そこに記載されている調製法により得ることができる。

## 【 0 1 5 2 】

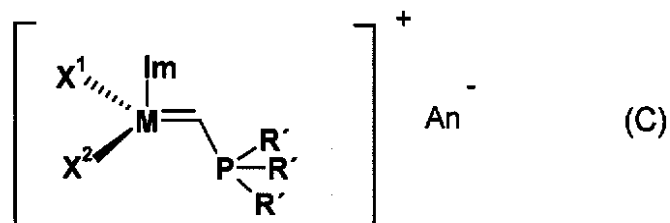
上述のタイプ(B)の触媒はすべて、NBRメタセシスの反応混合物中でそのまま使用することもできるし、あるいは固体担体の上に適用して固定させることもできる。固体相または担体として適切な物質は、第一にはメタセシスの反応混合物に対して不活性であり、第二には触媒の活性を損なうことのない物質である。触媒を固定するためには、たとえば、金属、ガラス、ポリマー、セラミック、有機ポリマー球体もしくは無機ゾル-ゲル、カーボンブラック、シリカ、ケイ酸塩、炭酸カルシウムおよび硫酸バリウムを使用することが可能である。

20

## 【 0 1 5 3 】

さらなる実施態様は、少なくとも1種の一般式(Z)の化合物と、一般式(C)の触媒とを含む触媒系の使用に関する。

## 【化 2 4】



30

[ 式中、

Mが、ルテニウムまたはオスミウムであり、

40

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> が同一であっても異なってもよく、アニオン性配位子であり、

R' 基は同一であっても異なってもよいが、有機基であり、

Imが、置換または非置換のイミダゾリジン基であり、そして

Anが、アニオンである]

## 【 0 1 5 4 】

それらの触媒系が、一般式(Z)の化合物と共に一般式(C)の触媒を含んでいるのが好ましいが、ここでそのBF<sub>m</sub>X<sub>n</sub>部分が、BF<sub>3</sub>、BF<sub>2</sub>Cl、BFCl<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>Br、BFBr<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、BF(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)およびBF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>であり、Dが、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、n-プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフ

50



ルオロメタンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸からなる群から選択され、 $v = 1$ 、 $2$ 、 $3$ 、 $4$ または $5$ 、特に好ましくは $1$ 、 $2$ または $3$ である。

【0155】

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

【0156】

一般式(C)における $X^1$ および $X^2$ が、式(A)および(B)におけるのと同じ一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いを有してよい。

【0157】

イミダゾリジン基(Im)は通常、先に式(A)および(B)の触媒のタイプのところで述べた、一般式(IIa)および(IIb)の一つの構造を有し、そこで好ましいとの述べた構造のすべて、特に式(IIIa)~(IIIf)のものを有することができる。

【0158】

一般式(C)における $R'$ 基は同一であっても異なってもよく、それぞれ、直鎖状または分岐状の $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、 $C_5 \sim C_{30}$ -シクロアルキル、またはアリール基であるが、ここで、その $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル基は、場合によっては、1個もしくは複数の二重結合もしくは三重結合または1個または複数のヘテロ原子、好ましくは酸素もしくは窒素によって中断されていてもよい。

【0159】

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

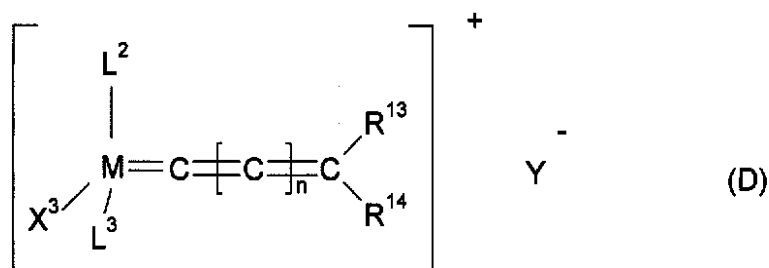
【0160】

一般式(C)における $R'$ 基は、同一であるのが好ましく、好ましくはそれぞれ、フェニル、シクロヘキシル、シクロペンチル、イソプロピル、*o*-トリル、*o*-キシリルまたはメシチルである。

【0161】

さらに代わる実施態様は、少なくとも1種の一般式(Z)の化合物と、一般式(D)の触媒とを含む触媒系の使用に関する。

【化25】



[式中、

Mが、ルテニウムまたはオスミウムであり、

$R^{13}$ および $R^{14}$ がそれぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ -カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニルオキシ、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルホニル、または $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルフィニルであり、

$X^3$ が、アニオン性配位子であり、

$L^2$ が、電荷を有さない $\pi$ -結合された配位子であって、単環式であっても多環式であってもよく、

10

20

30

40

50

$L^3$  が、ホスフィン、スルホネート化ホスフィン、フッ素化ホスフィン、3 個までのアミノアルキル、アンモニオアルキル、アルコキシアルキル、アルコシカルボニルアルキル、ヒドロカルボニルアルキル、ヒドロキシアルキルもしくはケトアルキル基を有する官能化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスフィンアミン、アルシン、スチピン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、チオエーテル、およびピリジンからなる群からの配位子であり、

$Y^-$  が、非配位アニオンであり、そして

$n$  が、0、1、2、3、4 または 5 である]

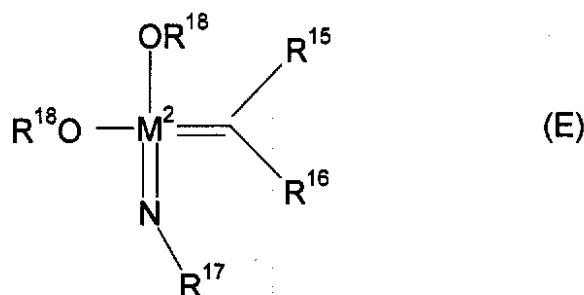
#### 【0162】

それらの触媒系が、一般式 (Z) の化合物と共に一般式 (D) の触媒を含んでいるのが好ましいが、ここでその  $BF_m X_n$  部分が、 $BF_3$ 、 $BF_2 Cl$ 、 $BF Cl_2$ 、 $BF_2 Br$ 、 $BF Br_2$ 、 $BF_2 (OC_2 H_5)$ 、 $BF (OC_2 H_5)_2$ 、 $BF_2 (CH_3)$  および  $BF (CH_3)_2$  であり、D が、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、 $n$ -プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンルホン酸からなる群から選択され、 $v = 1$ 、2、3、4 または 5、特に好ましくは 1、2 または 3 である。

#### 【0163】

本発明のさらなる実施態様は、少なくとも 1 種の一般式 (Z) の化合物と、一般式 (E) の触媒とを含む触媒系の使用に関する。

#### 【化 26】



[ 式中、

$M^2$  が、モリブデンまたはタングステンであり、

$R^{15}$  および  $R^{16}$  が同一であっても異なってもよく、それぞれ、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、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_1 \sim C_{20}$ -カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニルオキシ、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルコシカルボニル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルチオ、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルホニル、または  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキルスルフィニルであり、

$R^{17}$  および  $R^{18}$  が同一であっても異なってもよく、それぞれ、置換もしくはハロゲン-置換の  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_6 \sim C_{30}$ -アラールキル基、またはそれらのシリコン含有類似体である]

#### 【0164】

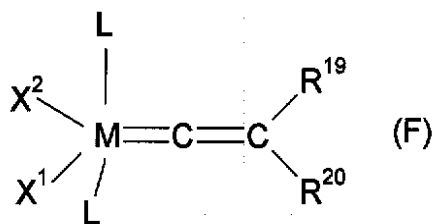
それらの触媒系が、一般式 (Z) の化合物と共に一般式 (E) の触媒を含んでいるのが好ましいが、ここでその  $BF_m X_n$  部分が、 $BF_3$ 、 $BF_2 Cl$ 、 $BF Cl_2$ 、 $BF_2 Br$ 、 $BF Br_2$ 、 $BF_2 (OC_2 H_5)$ 、 $BF (OC_2 H_5)_2$ 、 $BF_2 (CH_3)$  および  $BF (CH_3)_2$  であり、D が、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、 $n$ -プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンルホン酸からなる群から選択され、 $v = 1$ 、2、3、4 または 5、特に好ましくは 1、2 または 3 である。

#### 【0165】

さらに代わる実施態様は、少なくとも 1 種の一般式 (Z) の化合物と、一般式 (F) の

触媒とを含む触媒系の使用に関する。

【化 2 7】



10

〔式中、

Mが、ルテニウムまたはオスミウムであり、

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> が同一であっても異なってもよく、一般式 (A) および (B) において与えられた X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> の意味合いのすべてを有してよいアニオン性配位子であり、

L が、同一であっても異なってもよい配位子を表し、それらは一般式 (A) および (B) において与えられた意味合いのすべてを有することが可能であり、

R<sup>19</sup> および R<sup>20</sup> が同一であっても異なってもよく、それぞれ水素または置換もしくは非置換のアルキルである〕

【0166】

20

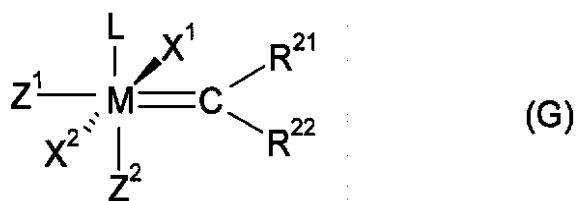
それらの触媒系が、一般式 (Z) の化合物と共に一般式 (F) の触媒を含んでいるのが好ましいが、ここでその BF<sub>m</sub>X<sub>n</sub> 部分が、BF<sub>3</sub>、BF<sub>2</sub>Cl、BFCl<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>Br、BFBr<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、BF(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、BF<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>) および BF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> であり、D が、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、n-プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸からなる群から選択され、v = 1、2、3、4 または 5、特に好ましくは 1、2 または 3 である。

【0167】

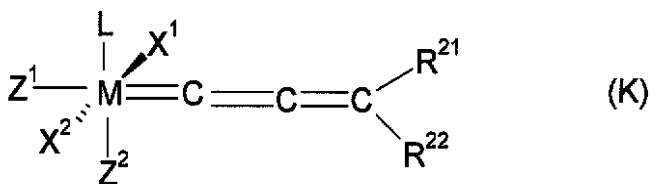
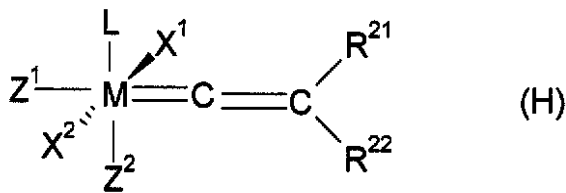
さらに代わる実施態様は、少なくとも 1 種の一般式 (Z) の化合物と、一般式 (G)、(H) または (K) の触媒とを含む触媒系の本発明における使用に関する。

30

【化 2 8 A】



【化 2 8 B】



10

〔式中、

Mが、オスミウムまたはルテニウムであり、

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> が同一であっても異なってもよく、2 個の配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、

L が、配位子、好ましくは電荷を持たない電子供与体であり、

Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup> が同一であっても異なってもよく、電荷を持たない電子供与体であり、

20

R<sup>21</sup> および R<sup>22</sup> が、それぞれ、互いに独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、カルボキシレート、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニルであるが、それらのそれぞれは、アルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリール、およびヘテロアリールから選択される 1 種または複数の基によって置換されていてもよい〕

【0168】

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

30

【0169】

Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup>

本発明において使用可能な触媒系においては、Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup> が同一であっても異なってもよく、電荷を持たない電子供与体である、一般式 (G)、(H) および (K) の触媒が使用される。それらの配位子は通常、弱く配位結合されている。それらは典型的には、場合によっては置換された複素環状基である。これらは、1 ~ 4 個、好ましくは 1 ~ 3 個、特に好ましくは 1 または 2 個のヘテロ原子を有する 5 員もしくは 6 員の単環式基であるか、または、2、3、4 または 5 個のたとえば 5 員もしくは 6 員の単環式基から構成された 2 環式もしくは多環式構造であってよいが、ここで、上述の基はすべて、場合によっては、1 種または複数のアルキル、好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>-アルキル、シクロアルキル、好ましくは C<sub>3</sub> ~ C<sub>8</sub>-シクロアルキル、アルコキシ、好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub>-アルコキシ、ハロゲン、好ましくは塩素もしくは臭素、アリール、好ましくは C<sub>6</sub> ~ C<sub>24</sub>-アリール、またはヘテロアリール、好ましくは C<sub>5</sub> ~ C<sub>23</sub> ヘテロアリール基によって置換されていてよく、それらの置換基それぞれがさらに、1 種または複数の基、好ましくはハロゲン特に塩素もしくは臭素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub>-アルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub>-アルコキシおよびフェニルからなる群から選択される基によって置換されていてもよい。

40

【0170】

50

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

#### 【0171】

$Z^1$  および  $Z^2$  が互いに橋かけられて、環式構造を形成していてもよい。この場合、 $Z^1$  および  $Z^2$  は単一の二座配位の配位子を形成する。

#### 【0172】

L

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

#### 【0173】

$R^{21}$  および  $R^{22}$

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

#### 【0174】

$X^1$  および  $X^2$

一般式 (G)、(H) および (K) の触媒において、 $X^1$  および  $X^2$  は同一であっても異なってもよく、先に一般式 (A) において  $X^1$  および  $X^2$  として与えられたのと同じ一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いを有することができる。

#### 【0175】

下記の一般式 (G)、(H) および (K) の触媒を使用するのが好ましい：

M が、ルテニウムであり、

$X^1$  および  $X^2$  が、共にハロゲン、特に塩素であり、

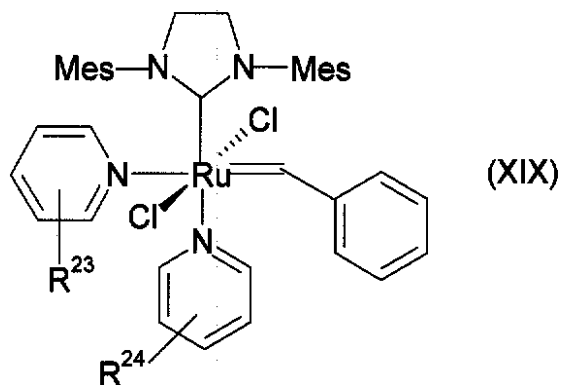
$R^1$  および  $R^2$  が同一であっても異なってもよく、1～4個、好ましくは1～3個、特に好ましくは1個または2個のヘテロ原子を有する5員もしくは6員の単環式基、または、2、3、4または5個のそのような5員もしくは6員の単環式基から構成される2環式または多環式構造とすることができるが、ここで、上述の基はすべて、それぞれの場合において、1種または複数のアルキル、好ましくは  $C_1 \sim C_{10}$  - アルキル、シクロアルキル、好ましくは  $C_3 \sim C_8$  - シクロアルキル、アルコキシ、好ましくは  $C_1 \sim C_{10}$  - アルコキシ、ハロゲン、好ましくは塩素もしくは臭素、アリール、好ましくは  $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、またはヘテロアリール、好ましくは  $C_5 \sim C_{23}$  - ヘテロアリール基によって置換されていてもよく、

$R^{21}$  および  $R^{22}$  が同一であっても異なってもよく、それぞれ  $C_1 \sim C_{30}$  - アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$  - シクロアルキル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニル、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリール、 $C_1 \sim C_{20}$  - カルボキシレート、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルコキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルケニルオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルキニルオキシ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$  - アルコシカルボニル、 $C_1 \sim C_{30}$  - アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_{30}$  - アルキルチオ、 $C_6 \sim C_{24}$  - アリールチオ、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルホニル、 $C_1 \sim C_{20}$  - アルキルスルフィニルであり、そして  
 が、上述の一般式 (IIa) および (IIb) の一つ、特に式 (IIIa) ~ (III f) の構造を有している。

【0176】

一般式 (G) に属する特に好ましい触媒は構造 (XIX) を有している。

【化29】



[ 式中、

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

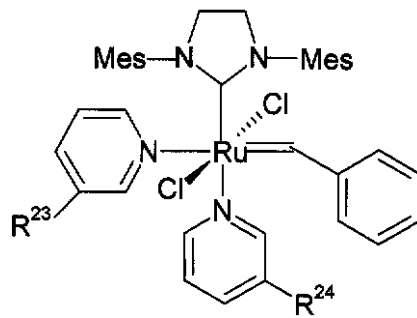
【0177】

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

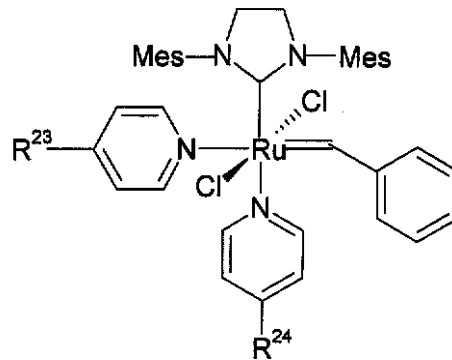
【0178】

式 (XIX) の触媒の特に好ましい実施態様は、構造 (XIXa) または (XIXb) を有するが、ここで  $R^{23}$  および  $R^{24}$  は、式 (XIX) において与えられたものと同じ意味合いを有する。

【化 3 0】



(XIXa)



(XIXb)

10

【 0 1 7 9】

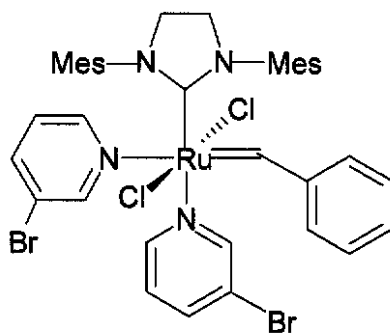
$R^{23}$  および  $R^{24}$  がそれぞれ水素である場合には、その化合物は、文献においては「グラブスIII触媒」と呼ばれている。

【 0 1 8 0】

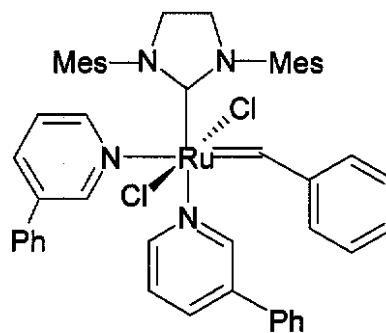
一般式 (G)、(H) および (K) に属するさらに好適な触媒は、以下の構造式 (XX) ~ (XXIX) を有するが、ここで Mes は、それぞれの場合において、2, 4, 6-トリメチルフェニルである。

20

【化 3 1 A】

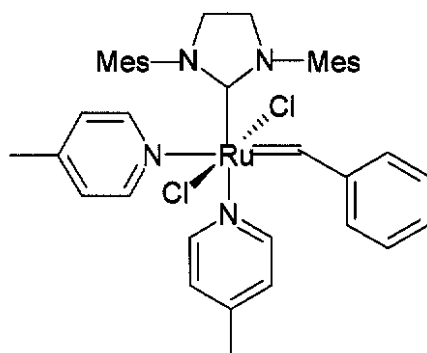


(XX)

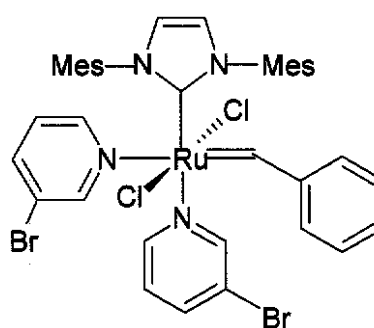


(XXI)

30



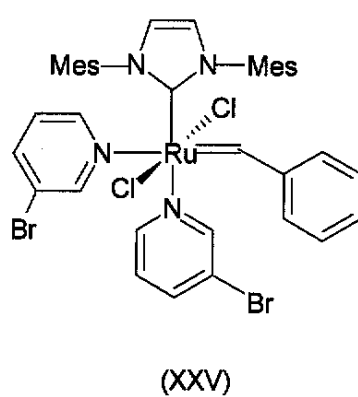
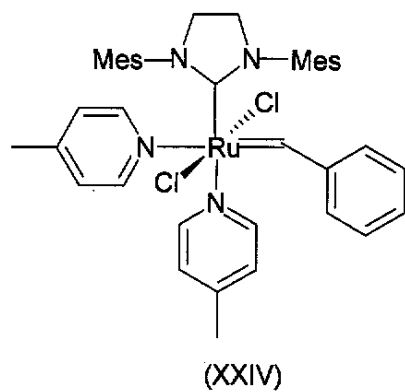
(XXII)



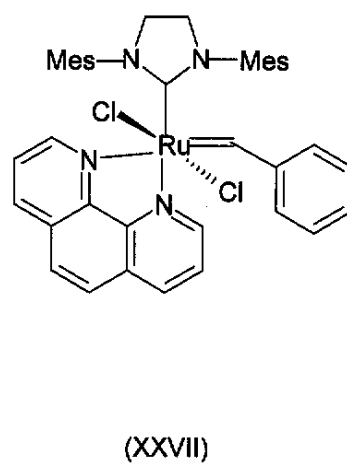
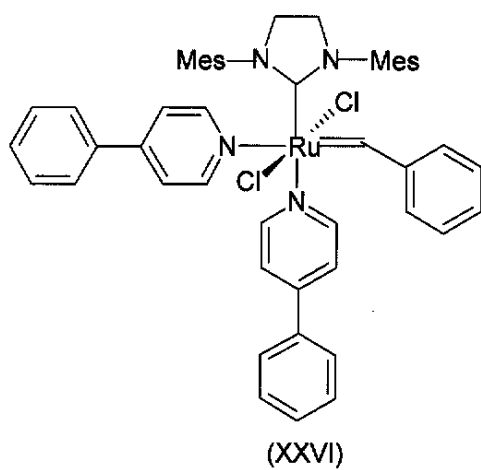
(XXIII)

40

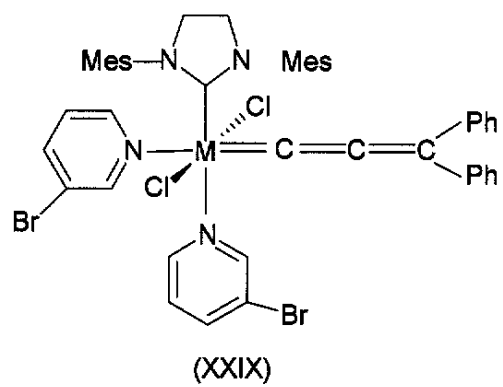
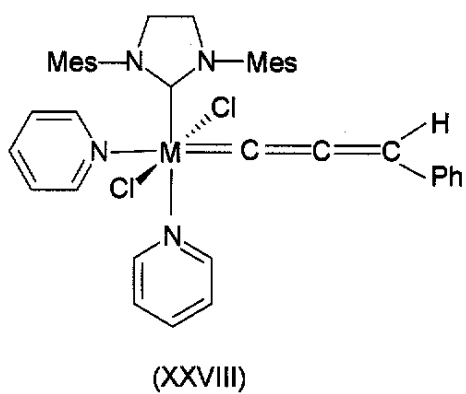
## 【化 3 1 B】



10



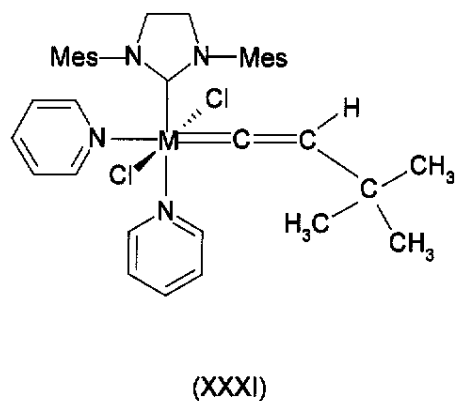
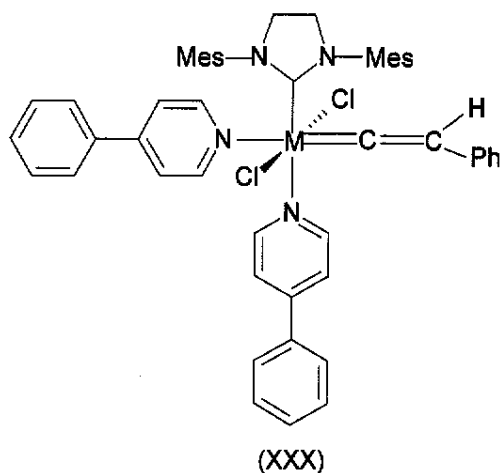
20



30



## 【化 3 1 C】

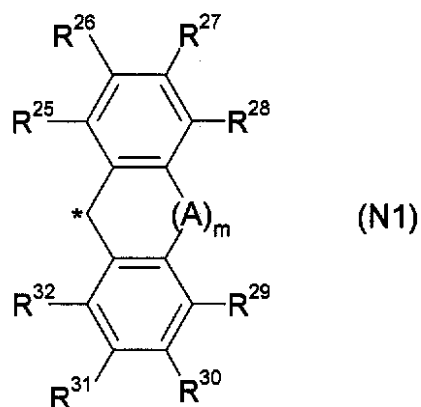


10

## 【 0 1 8 1】

さらに代わる実施態様は、少なくとも 1 種の一般式 (Z) の化合物と、一般的構造要素 (N1) を有する触媒 (N) とを含む触媒系の本発明における使用に関する。

## 【化 3 2】



20

30

[ 式中、「\*」を付けた炭素原子は、1 個または複数の二重結合を介して基本触媒骨格に結合され、

そして

$R^{25} \sim R^{32}$  が同一であっても異なってもよく、それぞれ水素、ハロゲン、ヒドロキシル、アルデヒド、ケト、チオール、 $CF_3$ 、ニトロ、ニトロソ、シアノ、チオシアノ、イソシアナト、カルボジイミド、カルバメート、チオカルバメート、ジチオカルバメート、アミノ、アミド、イミノ、シリル、スルホネート ( $-SO_3^-$ )、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^-$  もしくは  $OP O_3^-$ 、またはアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、カルボキシレート、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、アルキルスルフィニル、ジアルキルアミノ、アルキルシリルまたはアルコキシシリルであるが、ここで、これらの基はすべて、場合によっては、1 種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていてもよいし、あるいはそれに代わる方法として、 $R^{25} \sim R^{32}$  からなる基からの 2 個の直接隣接している基が、それらが結合されている環の炭素を含めて橋かけされて、環状基、好ましくは芳香族系を形成することも可能であるし、あるいはそれに代わる方法として、 $R^8$  が、ルテニウム - またはオスミウム - カルベン錯体触媒の別の配位に橋かけされていてもよく、

40

$m$  が、0 または 1 であり、そして

50

A が、酸素、硫黄、 $C(R^{33}R^{34})$ 、 $N-R^{35}$ 、 $-C(R^{36})=C(R^{37})-$ 、 $-C(R^{36})(R^{38})-C(R^{37})(R^{39})-$  であるが、ここで  $R^{33} \sim R^{39}$  は同一であっても異なってもよく、それぞれ  $R^{25} \sim R^{32}$  基と同じ意味合いを有することができる]

#### 【0182】

本発明において触媒系の中で使用される触媒は、一般式 (N1) の構造要素を有しているが、ここで「\*」を付けた炭素原子は、1個または複数の二重結合を介して基本触媒骨格に結合されている。「\*」を付けた炭素原子が2個以上の二重結合を介して基本触媒骨格に結合されている場合には、それらの二重結合は集積されていても、あるいは共役されていてもよい。

10

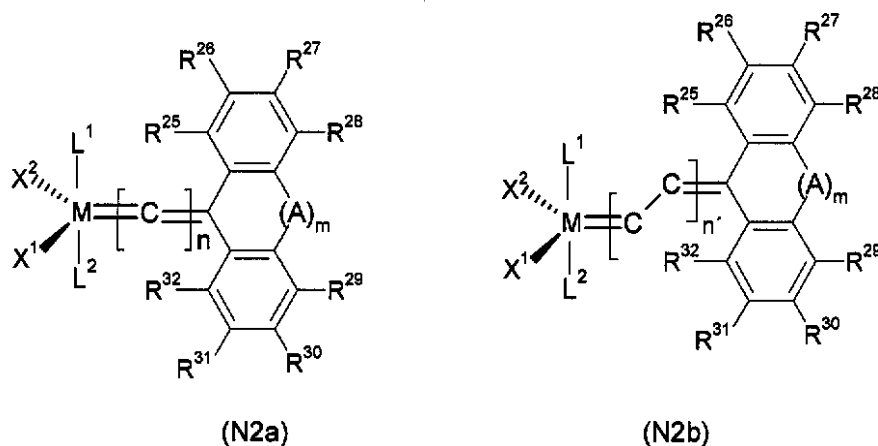
#### 【0183】

そのような触媒 (N) は、まだ未公開の独国特許出願第 102007039695 号明細書にすでに記載されているが、この出願をここに参照することにより、触媒 (N) の定義およびそれらの調製のために本明細書に援用することとする (このことが、適用される権限によって許可される限りにおいて)。

#### 【0184】

一般式 (N1) の構造要素を有する触媒 (N) には、たとえば、以下の一般式 (N2a) および (N2b) のそれらが含まれる。

#### 【化33】



20

30

[式中、

M が、ルテニウムまたはオスミウムであり、

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> が同一であっても異なってもよく、2個の配位子、好ましくはアニオン性配位子であり、

L<sup>1</sup> および L<sup>2</sup> が、同一であっても異なってもよい配位子、好ましくは電荷を持たない電子供与体であるが、ここで L<sup>2</sup> が、それに代わるものとして、R<sup>8</sup> 基を用いて橋かけされていてもよく、

n が、0、1、2 または 3、好ましくは 0、1 または 2 であり、

40

n' が 1 または 2、好ましくは 1 であり、そして

R<sup>25</sup> ~ R<sup>32</sup>、m、および A が、一般式 (N1) におけると同じ意味合いを有する]

#### 【0185】

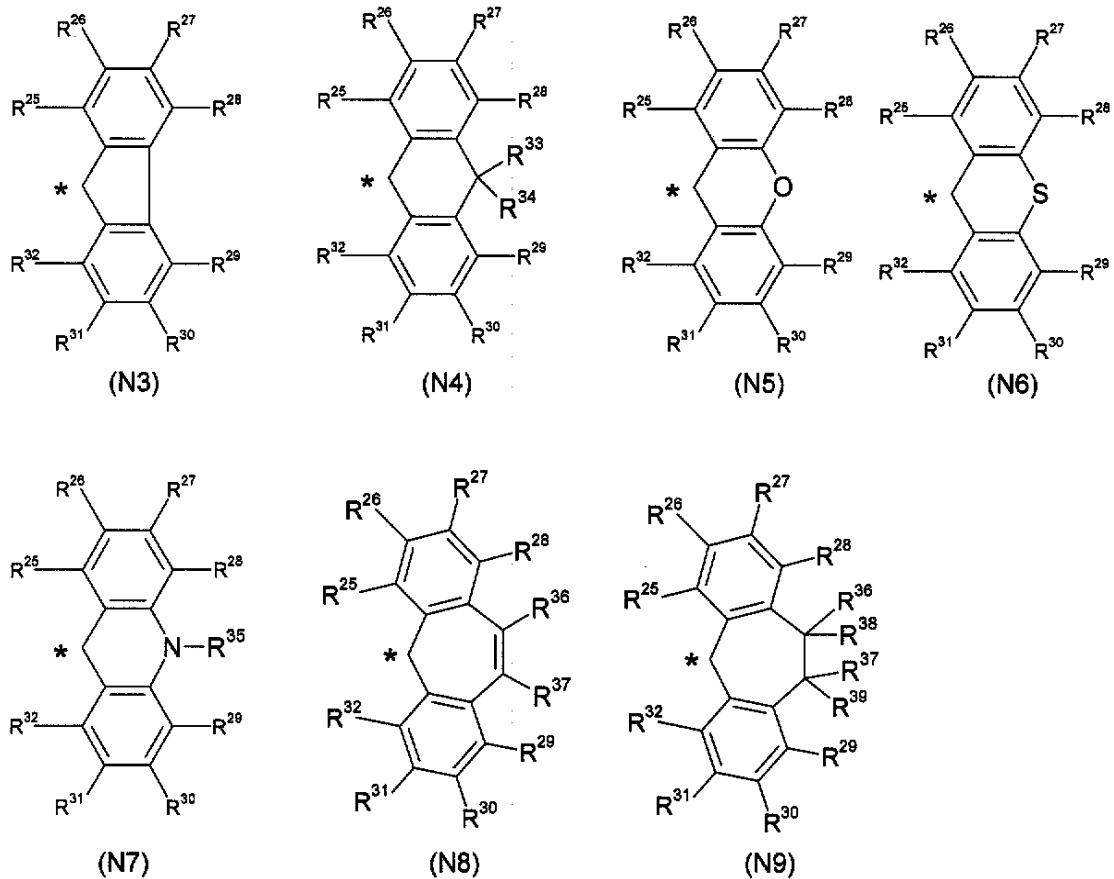
一般式 (N2a) の触媒においては、一般式 (N1) の構造要素は、錯体触媒の中心金属に対して、1個の二重結合 (n = 0) または、2、3 もしくは 4 個の集積二重結合 (n = 1、2 または 3 の場合) を介して結合されている。一般式 (N2b) の本発明による触媒においては、一般式 (N1) の構造要素は、錯体触媒の金属に対して、共役二重結合を介して結合されている。いずれの場合においても、錯体触媒の中心金属の方向にある二重結合は、「\*」を付けた炭素原子の上に配置される。

#### 【0186】

50

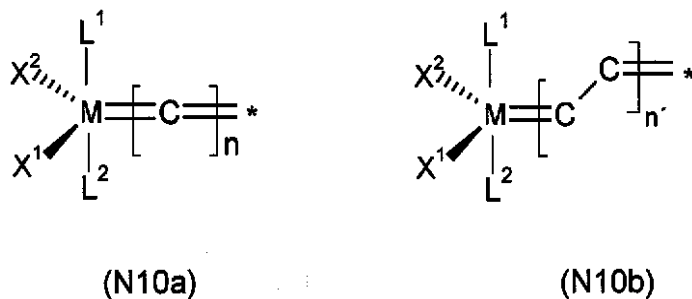
したがって、一般式 (N10a) および (N10b) の触媒には、一般的構造要素 (N3) ~ (N9) が

【化34】



1個または複数の二重結合を介して「\*」を付けた炭素原子を介して、一般式 (N10a) または (N10b) の基本触媒骨格に結合されている触媒が含まれる。

【化35】



[式中、X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup>、L<sup>1</sup> および L<sup>2</sup>、n、n'、ならびに R<sup>25</sup> ~ R<sup>39</sup> は、一般式 (N2a) および (N2b) で与えられる一般的な意味合いを有している]

【0187】

本発明によるルテニウム - またはオスミウム - カルベン触媒は、典型的には、五配位である。

【0188】

一般式 (N1) の構造要素において、R<sup>15</sup> ~ R<sup>32</sup> が同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素、ハロゲン、ヒドロキシル、アルデヒド、ケト、チオール、CF<sub>3</sub>、ニトロ、ニトロソ、シアノ、チオシアノ、イソシアナト、カルボジイミド、カルバメート、チオカルバメート、ジチオカルバメート、アミノ、アミド、イミノ、シリル、スルホネート (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、

10

20

30

40

50

-  $\text{PO}_3^-$  もしくは  $\text{OPO}_3^-$ 、またはアルキル、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  - アルキル、特に好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  - アルキル、シクロアルキル、好ましくは  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$  - シクロアルキル、特に好ましくは  $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$  - シクロアルキル、アルケニル、好ましくは  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  - アルケニル、アルキニル、好ましくは  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  - アルキニル、アリール、好ましくは  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$  - アリール、特に好ましくはフェニル、カルボキシレート、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  - カルボキシレート、アルコキシ、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  - アルコキシ、アルケニルオキシ、好ましくは  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  - アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、好ましくは  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  - アルキニルオキシ、アリールオキシ、好ましくは  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$  - アリールオキシ、アルコキシカルボニル、好ましくは  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  - アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$  - アルキルアミノ、アルキルチオ、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$  - アルキルチオ、アリールチオ、好ましくは  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$  - アリールチオ、アルキルスルホニル、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  - アルキルスルホニル、アルキルスルフィニル、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  - アルキルスルフィニル、ジアルキルアミノ、好ましくはジ(  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  - アルキル ) アミノ、アルキルシリル、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  - アルキルシリル、またはアルコキシシリル、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  - アルコキシシリルであるが、ここで、これらの基はすべて、場合によっては、1種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリールまたはヘテロアリール基によって置換されていてもよいし、あるいはそれに代わる方法として、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{32}$  からなる基からの2個の直接隣接している基が、それらが結合されている環の炭素を含めて橋かけされて、環状基、好ましくは芳香族系を形成することも可能であるし、あるいはそれに代わる方法として、 $\text{R}^8$  が、ルテニウム - またはオスミウム - カルベン錯体触媒の別の配位子に橋かけされていてもよく、

$m$  が、0 または 1 であり、そして

A が、酸素、硫黄、 $\text{C}(\text{R}^{33})(\text{R}^{34})$ 、 $\text{N}-\text{R}^{35}$ 、 $-\text{C}(\text{R}^{36})=\text{C}(\text{R}^{37})-$ 、または  $-\text{C}(\text{R}^{36})(\text{R}^{38})-\text{C}(\text{R}^{37})(\text{R}^{39})-$  であるが、ここで  $\text{R}^{33} \sim \text{R}^{39}$  は同一であっても異なってもよく、それぞれ  $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  基と同じ好ましい意味合いを有することができる。

#### 【0189】

一般式 (N1) の構造要素中の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  - アルキルは、たとえば、メチル、エチル、 $n$  - プロピル、イソプロピル、 $n$  - ブチル、*sec* - ブチル、*tert* - ブチル、 $n$  - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、ネオペンチル、1 - エチルプロピルまたは  $n$  - ヘキシルである。

#### 【0190】

一般式 (N1) の構造要素中の  $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$  - シクロアルキルは、たとえば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルまたはシクロオクチルである。

#### 【0191】

一般式 (N1) の構造要素中の  $\text{C}_6 \sim \text{C}_{24}$  - アリールには、6 ~ 24 個の骨格炭素原子を有する芳香族基である。6 ~ 10 個の骨格炭素原子を有する好適な単環式、2 環式または 3 環式炭素環芳香族基としては、たとえば、フェニル、ピフェニル、ナフチル、フェナントレニル、およびアントラセニルを挙げることができる。

#### 【0192】

一般式 (N1) の構造要素中の  $\text{X}^1$  および  $\text{X}^2$  基は、一般式 (A) の触媒において与えられたのと、同じ一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いを有することができる。

#### 【0193】

一般式 (N2a) および (N2b) ならびに同様に一般式 (N10a) および (N10b) において、 $\text{L}^1$  および  $\text{L}^2$  基は同一であっても異なってもよい配位子、好ましくは電荷を持たない電子供与体であり、一般式 A の触媒について与えられたのと、同じ一般的意味合い、好ましい意味合い、および特に好ましい意味合いを有することができる。

## 【 0 1 9 4 】

以下の一般構造単位 ( N 1 ) を有する一般式 ( N 2 a ) および ( N 2 b ) の触媒を使用するのが好ましい:

M が、ルテニウムであり、

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> が、共にハロゲンであり、

一般式 ( N 2 a ) において n が、0、1 または 2 であるか、または

一般式 ( N 2 b ) において n' が 1 であり、

L<sup>1</sup> および L<sup>2</sup> が同一であっても異なってもよく、一般式 ( N 2 a ) および ( N 2 b ) において与えられたのと同じ、一般的意味合いまたは好ましい意味合いを有しており、

R<sup>2 5</sup> ~ R<sup>3 2</sup> が同一であっても異なってもよく、一般式 ( N 2 a ) および ( N 2 b ) において与えられたのと同じ、一般的意味合いまたは好ましい意味合いを有しており、

m が、0 または 1 のいずれかであり、

そして、m = 1 の場合には、

A が、酸素、硫黄、C ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル )<sub>2</sub>、- C ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル )<sub>2</sub> - C ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル )<sub>2</sub> -、- C ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル ) = C ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル ) -、または - N ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル ) である。

## 【 0 1 9 5 】

以下の一般構造単位 ( N 1 ) を有する式 ( N 2 a ) または ( N 2 b ) の触媒を使用することが極めて特に好ましい:

M が、ルテニウムであり、

X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> が、共に塩素であり、

一般式 ( N 2 a ) において n が、0、1 または 2 であるか、または

一般式 ( N 2 b ) において n' が 1 であり、

L<sup>1</sup> が、式 ( I I I a ) ~ ( I I I f ) の一つのイミダゾリジン基であり、

L<sup>2</sup> が、スルホネート化ホスフィン、ホスフェート、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチピン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ピリジン基、式 ( X I I a ) ~ ( X I I f ) の一つのイミダゾリジン基、またはホスフィン配位子、特に P P h<sub>3</sub>、P ( p - t o l )<sub>3</sub>、P ( o - t o l )<sub>3</sub>、P P h ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub>、P ( C F<sub>3</sub> )<sub>3</sub>、P ( p - F C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> )<sub>3</sub>、P ( p - C F<sub>3</sub> C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> )<sub>3</sub>、P ( C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> - S O<sub>3</sub> N a )<sub>3</sub>、P ( C H<sub>2</sub> C<sub>6</sub> H<sub>4</sub> - S O<sub>3</sub> N a )<sub>3</sub>、P ( イソプロピル )<sub>3</sub>、P ( C H C H<sub>3</sub> ( C H<sub>2</sub> C H<sub>3</sub> ) )<sub>3</sub>、P ( シクロペンチル )<sub>3</sub>、P ( シクロヘキシル )<sub>3</sub>、P ( ネオペンチル )<sub>3</sub>、および P ( ネオフェニル )<sub>3</sub> であり、

R<sup>2 5</sup> ~ R<sup>3 2</sup> が、一般式 ( N 2 a ) および ( N 2 b ) において与えられたのと同じ、一般的意味合いまたは好ましい意味合いを有しており、

m が、0 または 1 のいずれかであり、

そして、m = 1 の場合には、

A が、酸素、硫黄、C ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル )<sub>2</sub>、- C ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル )<sub>2</sub> - C ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル )<sub>2</sub> -、- C ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル ) = C ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル ) -、または - N ( C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> - アルキル ) である。

## 【 0 1 9 6 】

R<sup>2 5</sup> 基が、式 N の触媒の他の配位子と橋かけされているならば、そのことによって、たとえば一般式 ( N 2 a ) および ( N 2 b ) の触媒の場合においては、次の一般式 ( N 1 3 a ) および ( N 1 3 b ) の構造が得られる。

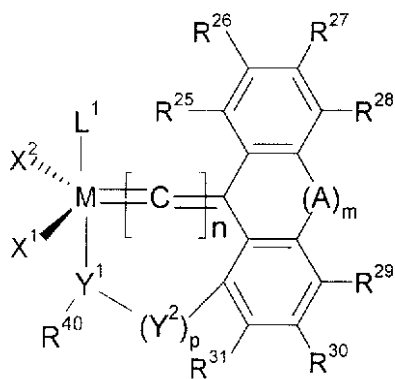
10

20

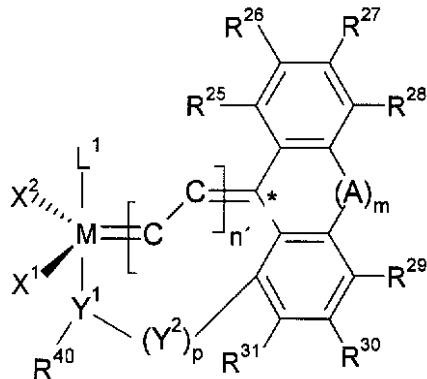
30

40

## 【化 3 6】



(N13a)



(N13b)

[ 式中、

$Y^1$  が、酸素、硫黄、 $N-R^{41}$  基または  $P-R^{41}$  基であるが、ここで  $R^{41}$  は次の意味合いを有し、

$R^{40}$  および  $R^{41}$  は同一であっても異なってもよく、それぞれ、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキニルオキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルキルスルホニル、またはアルキルスルフィニル基であるが、それらはすべて、場合によっては、1 種または複数のアルキル、ハロゲン、アルコキシ、アリール、またはヘテロアリール基によって置換されていてもよく、

$p$  が、0 または 1 であり、そして

$Y^2$  が、 $p = 1$  の場合には、 $-(CH_2)_r-$  (ここで  $r = 1, 2$  または  $3$ )、 $-C(=O)-CH_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N(H)-C(=O)-$  であるか、または、それに代わるものとして、全構造単位「 $-Y^1(R^{40})-(Y^2)_p-$ 」が、 $(-N(R^{40})=CH-CH_2-)$ 、 $(-N(R^{40}, R^{41})=CH-CH_2-)$  であり、そして

$M$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $L^1$ 、 $R^{25} \sim R^{32}$ 、 $A$ 、 $m$ 、および  $n$  が、一般式 (IIa) および (IIb) の場合におけるのと同じ意味合いを有している]

## 【0197】

好ましい触媒系には、その  $BF_mX_n$  部分が、 $BF_3$ 、 $BF_2Cl$ 、 $BFCl_2$ 、 $BF_2Br$ 、 $BFBr_2$ 、 $BF_2(OC_2H_5)$ 、 $BF(OC_2H_5)_2$ 、 $BF_2(CH_3)$  および  $BF(CH_3)_2$  であり、 $D$  が、水、ジエチルエーテル、エチルアミン、THF、 $n$ -プロパノール、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸からなる群から選択され、 $v = 1, 2, 3, 4$  または  $5$ 、特に好ましくは  $1, 2$  または  $3$  である、一般式 (Z) の化合物と共に、下記の構造の一つを有する式 (N) の触媒とを含む。

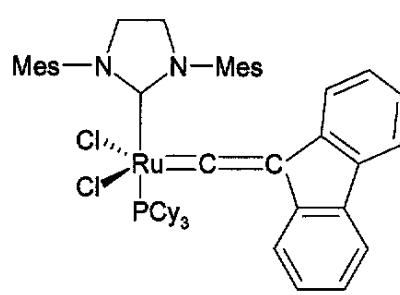
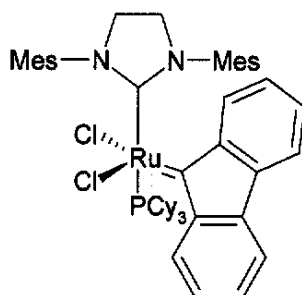
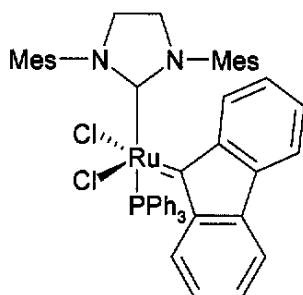
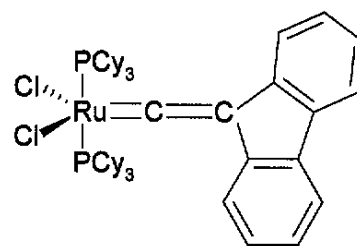
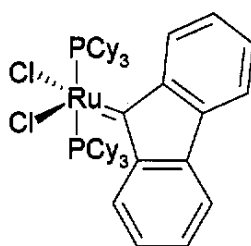
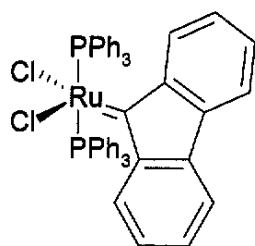
10

20

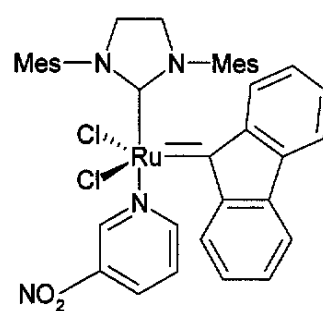
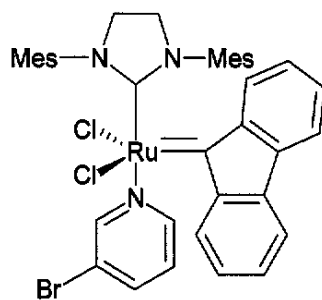
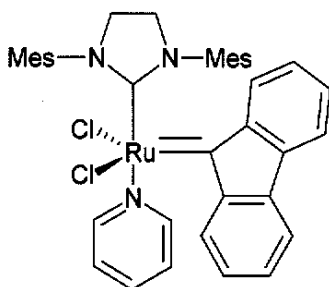
30

40

【化 3 7 A】

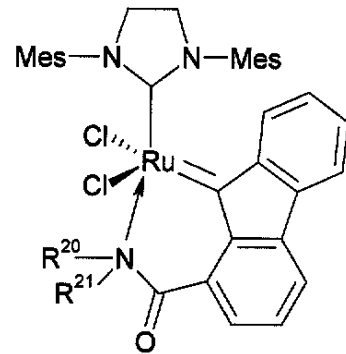
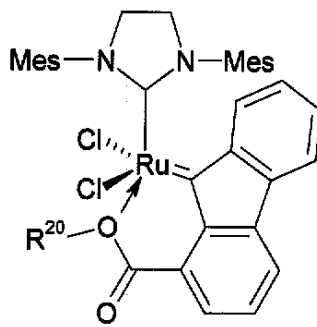
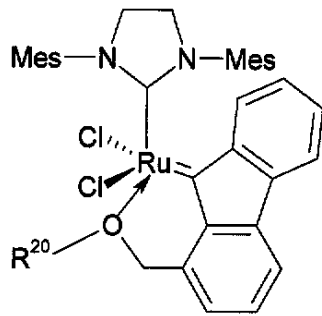


10

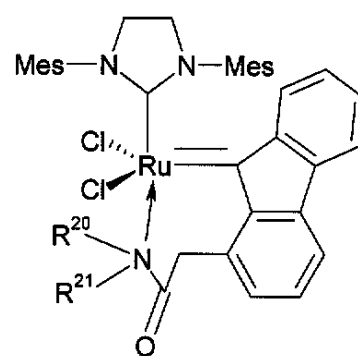
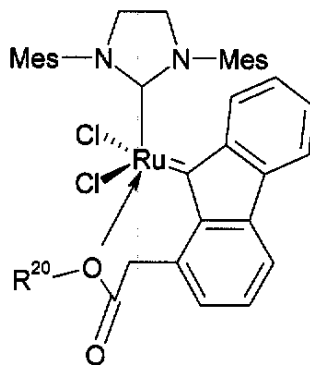
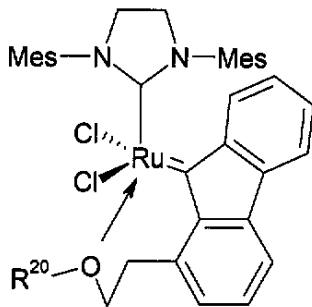


20

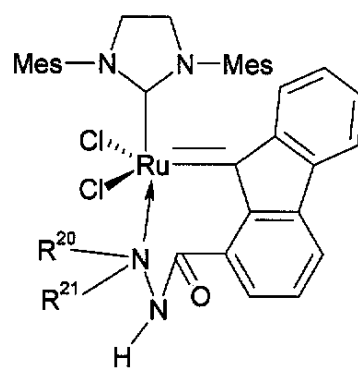
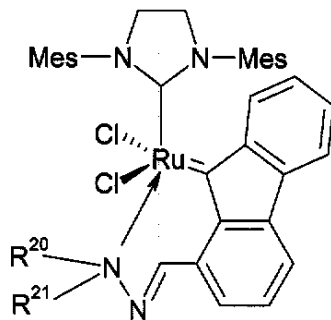
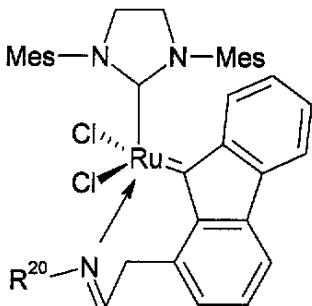
## 【化 3 7 B】



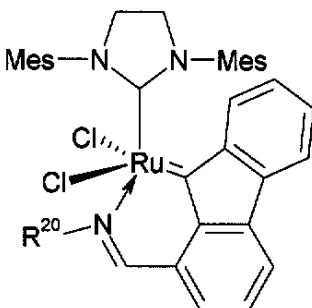
10



20



30



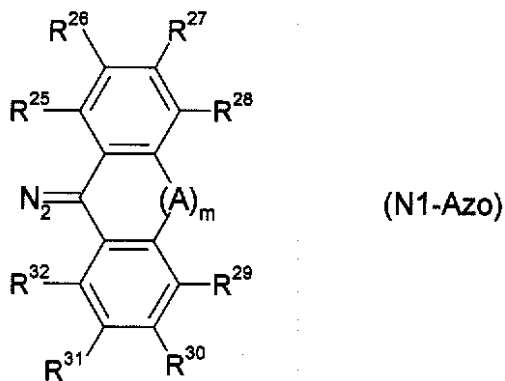
40

## 【 0 1 9 8 】

触媒 (N) は、適切な触媒前駆体錯体と、適切なジアゾ化合物とを反応させることによって調製することができるが、この合成は、特定の温度範囲の間で実施されるが、同時に出発物質のモル比も選択された範囲に収める必要がある。この目的のためには、触媒前駆体化合物を、たとえば、一般式 (N1 - Azo) の化合物と反応させるが、



## 【化 38】



【式中、 $R^{25} \sim R^{32}$ 、 $m$ 、および  $A$  が、一般式 (N1) において与えられた意味合いを有している】、この反応は、

(i) 温度が、 $-20 \sim 100$  の範囲、好ましくは  $+10 \sim +80$  の範囲、特に好ましくは  $+30 \sim +50$  の範囲で、

(ii) 触媒前駆体化合物の一般式 (N1-Azo) の化合物に対するモル比が、 $(1:0.5)$  から  $(1:5)$  まで、好ましくは  $(1:1.5)$  から  $(1:2.5)$  まで、特に好ましくは  $(1:2)$  で実施する。

## 【0199】

一般式 (N1-Azo) の化合物は、9-ジアゾフルオレンまたはその各種誘導体であるが、 $R^{25} \sim R^{32}$  基および  $A$  の意味合いに依存する。9-ジアゾフルオレンの各種の誘導体を使用することが可能である。このようにすれば、広く各種のフルオレニリデン誘導体を得ることができる。

## 【0200】

触媒前駆体化合物は、一般的な構造要素 (N1) を有する配位子をまだ一切含んでいない、ルテニウムまたはオスミウム錯体触媒である。

## 【0201】

この反応においては、配位子がその触媒前駆体化合物から脱離し、一般的な構造要素 (N1) を含むカルベン配位子が取り込まれる。

## 【0202】

その反応は、飽和、不飽和、および芳香族炭化水素、エーテルならびにハロゲン化溶媒を使用して実施することができる。塩素化溶媒たとえば、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、またはクロロベンゼンが好ましい。通常は、ルテニウムまたはオスミウム前駆体の形態の触媒前駆体化合物をまず、好ましくは乾燥させた溶媒の中に仕込む。溶媒中のルテニウムまたはオスミウム前駆体の濃度は、通常  $15 \sim 25$  重量%の範囲、好ましくは  $50 \sim 200$  重量%の範囲である。次いでその溶液を加熱してもよい。その溶液を、 $30 \sim 50$  の範囲の温度にまで加熱するのが特に有用であることが見出された。次いで、通常、乾燥させた、好ましくは無水の溶媒の中の一般式 (N1-Azo) の化合物を添加する。その溶媒中の一般式 (N1-Azo) の化合物の濃度は、好ましくは  $5 \sim 15$  重量%の範囲、好ましくは約  $10\%$  である。反応を完了させるために、さらに  $0.5$  時間  $\sim 1.5$  時間かけてその混合物を反応させておくが、そのときの温度は上述と同じ範囲、すなわち  $30 \sim 50$  であるのが特に好ましい。次いで溶媒を除去し、たとえばヘキサンと芳香族溶媒との混合物を用いてその残渣を精製する。

## 【0203】

本発明による触媒は通常、純粋な形では得られず、一般式 (N1-Azo) の化合物と反応において使用された触媒前駆体化合物の脱離配位子との反応生成物を含む、反応の化学量論によって決まる、等モル混合物として得られる。その脱離配位子が、ホスフィン配位子であるのが好ましい。本発明による純粋な触媒を得る目的で、その反応生成物を除去することが可能である。しかしながら、メタセシス反応は、本発明による純粋な触媒のみ

10

20

30

40

50

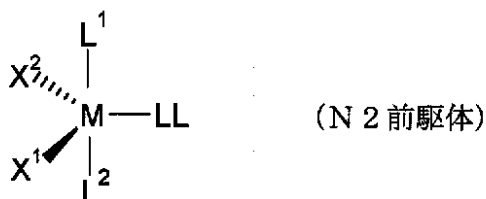
ならず、上述の反応生成物を伴うこの本発明による触媒混合物を使用しても、触媒作用を与えることができる。

【0204】

上述のプロセスを、以下においてさらに詳しく説明する：

一般式(N2a)および(N2b)の触媒の場合、次の一般式(「N2前駆体」)の触媒前駆体化合物を、

【化39】



10

[式中、

M、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>が、一般式(N2a)および(N2b)の場合と同じ一般的な意味合いおよび好ましい意味合いを有し、そして

LLが、「脱離配位子」であって、一般式(N2a)および(N2b)におけるL<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>と同じ意味合いを有することができるが、好ましくは一般式(N2a)および(N2b)について与えられた意味合いの一つを有するホスフィン配位子である]

20

一般式(N1-Azo)の化合物と、-20 ~ 100 の範囲、好ましくは+10 ~ +80 の範囲、特に好ましくは+30 ~ +50 の範囲の温度と、(1:0.5)から(1:5)まで、好ましくは(1:1.5)から(1:2.5)まで、特に好ましくは1:2の、一般式(XVII)の触媒前駆体化合物の、一般式(N1-Azo)の化合物に対するモル比で、反応させる。式(N)のそのような触媒の調製についてのさらなる例は、まだ未公開の独国特許出願第102007039695号明細書に与えられている。

【0205】

本発明において使用される触媒系においては、メタセシス触媒と一般式(Z)の化合物とを、[メタセシス触媒：一般式(Z)の化合物]のモル比=1:(0.1~1,000)、好ましくは1:(0.5~100)、特に好ましくは1:(1~50)で使用する。

30

【0206】

ニトリルゴムのメタセシス反応における触媒系の本発明に従った使用においては、本発明による触媒系を得る目的で、一般式(Z)の化合物を、溶媒または分散媒中か、あるいは溶媒または分散媒なしで錯体触媒またはその溶液に添加することができる。

【0207】

その中で一般式(Z)の化合物を錯体触媒もしくはその溶液に添加する、溶媒または分散媒としては、各種公知の溶媒または分散媒を使用することができる。一般式(Z)の化合物の添加を効果的とするためには、一般式(Z)の化合物が、その分散媒の中へ可溶性である必要はない。好適な溶媒または分散媒としては、アセトン、ベンゼン、クロロベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、およびトルエンなどが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。その溶媒または分散媒が錯体触媒に対して不活性であるのが好ましい。

40

【0208】

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

【0209】

50

ニトリルゴムのメタセシスのための触媒系の本発明における使用では、その中で一般式 (Z) の化合物を使用する量は、分解させる対象のニトリルゴムを基準にして、 $0.001 \text{ phr} \sim 5 \text{ phr}$ 、好ましくは  $0.001 \text{ phr} \sim 2 \text{ phr}$  の範囲である (phr = ゴム 100 重量部あたりの重量部)。

【0210】

NBR のメタセシスにおける使用においては、さらに、一般式 (Z) の化合物を、溶媒または分散媒中か、あるいは溶媒または分散媒なしで、錯体触媒の溶液に添加することができる。それに代わる方法として、一般式 (Z) の化合物を、分解させる対象のニトリルゴムの溶液に直接添加し、それに対してさらに錯体触媒を添加して、その反応混合物の中に本発明による触媒系全体を存在させるようにすることも可能である。

10

【0211】

使用されるニトリルゴムを基準にした錯体触媒の量は、その特定の錯体触媒の性質と触媒活性に依存する。使用される錯体触媒の量は通常、使用されるニトリルゴムを基準にして貴金属が、 $1 \sim 1,000 \text{ ppm}$ 、好ましくは  $2 \sim 500 \text{ ppm}$ 、特に  $5 \sim 250 \text{ ppm}$  である。

【0212】

NBR のメタセシスは、共オレフィンの非存在下または存在下に実施することができる。その共オレフィンとしては好ましくは、直鎖状または分岐状の  $C_2 \sim C_{16}$  - オレフィンである。好適な共オレフィンは、たとえば、エチレン、プロピレン、イソブテン、スチレン、1-ヘキセン、および 1-オクテンである。1-ヘキセンまたは 1-オクテンを使用するのが好ましい。共オレフィンが液状である場合 (たとえば 1-ヘキセンの場合)、共オレフィンの量が、使用されるニトリルゴムを基準にして  $0.2 \sim 20$  重量% の範囲であるのが好ましい。共オレフィンがガス状、たとえばエチレンの場合には、共オレフィンの量を選択して、室温で反応器の中で、 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^7 \text{ Pa}$  の範囲の圧力、好ましくは  $5 \times 10^5 \text{ Pa} \sim 4 \times 10^6 \text{ Pa}$  の範囲の圧力が得られるようにするのが好ましい。

20

【0213】

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

30

【0214】

メタセシスの反応混合物中で使用されるニトリルゴムの濃度は、厳密なものではないが、当然のことながら、その反応に、反応混合物の粘度が過度に高くそれに伴って混合の問題がおきるような、悪影響を与えないようにするべきである。反応混合物中の NBR の濃度は、全反応混合物を基準にして、好ましくは  $1 \sim 25$  重量% の範囲、特に好ましくは  $5 \sim 20$  重量% の範囲である。

40

【0215】

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

【0216】

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

【0217】

50

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

【0218】

共役ジエンは各種のタイプのものであってよい。(C<sub>4</sub> ~ C<sub>6</sub>) - 共役ジエンを使用するのが好ましい。1, 3 - ブタジエン、イソプレン、2, 3 - ジメチルブタジエン、ビペリレン、またはそれらの混合物が特に好ましい。特に、1, 3 - ブタジエンもしくはイソプレンまたはそれらの混合物を使用する。1, 3 - ブタジエンが極めて特に好ましい。

【0219】

, - 不飽和ニトリルとしては、各種公知の, - 不飽和ニトリルを使用することができるが、(C<sub>3</sub> ~ C<sub>5</sub>) - , - 不飽和ニトリル、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルまたはそれらの混合物が好ましい。特に好ましいのは、アクリロニトリルである。

【0220】

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

【0221】

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

【0222】

使用されるNBRポリマーの中での共役ジエンと, - 不飽和ニトリルとの比率は、広い範囲で変化させることができる。共役ジエン、または共役ジエンを合計したものの比率は、全ポリマーを基準にして、通常は40 ~ 90重量%の範囲、好ましくは60 ~ 85重量%の範囲である。 , - 不飽和ニトリル、または, - 不飽和ニトリルを合計したものの比率は、全ポリマーを基準にして、通常は10 ~ 60重量%、好ましくは15 ~ 40重量%である。モノマーの比率は、それぞれの場合において、合計して100重量%とする。追加のモノマーは、全ポリマーを基準にして、0 ~ 40重量%、好ましくは0.1 ~ 40重量%、特に好ましくは1 ~ 30重量%の量で存在させることができる。この場合、共役ジエンもしくはジエンおよび/または, - 不飽和ニトリルもしくはニトリルの相当する比率を、追加のモノマーの比率で置き換えるが、それぞれの場合において、全部のモノマーの比率を合計して100重量%とする。

【0223】

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

【0224】

本発明の目的のために使用することが可能なニトリルゴムは、たとえばLanxess Deutschland GmbHのPerbunan（登録商標）およびKrynac（登録商標）グレードの製品範囲からの製品として、市場で入手することも可能である

10

20

30

40

50

。

## 【 0 2 2 5 】

メタセシスのために使用されるニトリルゴムは、30～70、好ましくは30～50の範囲のムーニー粘度（ML1+4、100）を有している。これは、150、000～500、000の範囲、好ましくは180、000～400、000の範囲の重量平均分子量 $M_w$ に相当する。さらに、使用されるニトリルゴムは、2.0～6.0の範囲、好ましくは2.0～4.0の範囲の、多分散性 $PDI = M_w / M_n$ （ここで $M_w$ は重量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量である）を有している。

## 【 0 2 2 6 】

ムーニー粘度の測定は、ASTM標準D1646に従って実施する。

10

## 【 0 2 2 7 】

本発明のメタセシスプロセスにより得られるニトリルゴムは、5～30の範囲、好ましくは5～20の範囲のムーニー粘度（ML1+4、100）を有している。これは、10、000～100、000の範囲、好ましくは10、000～80、000の範囲の重量平均分子量 $M_w$ に相当する。さらに、得られるニトリルゴムは、1.4～4.0の範囲、好ましくは1.5～3.0の範囲の多分散性 $PDI = M_w / M_n$ （ここで、 $M_n$ は数平均分子量、そして $M_w$ は重量平均分子量である）を有する。

## 【 0 2 2 8 】

本発明の触媒系の存在下におけるメタセシス分解に続けて、そうして得られた分解されたニトリルゴムを水和させることができる。これは、当業者公知の方法で実施することができる。

20

## 【 0 2 2 9 】

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

## 【 0 2 3 0 】

使用される触媒は通常は、ロジウム、ルテニウムまたはチタンをベースとするものであるが、白金、イリジウム、パラジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、コバルト、または銅を金属としてか、または好ましくは金属化合物の形態として使用することも可能である（たとえば、米国特許第A-3,700,637号明細書、独国特許出願公開第A-2539132号明細書、欧州特許出願公開第A-0134023号明細書、独国特許出願公開第A-3541689号明細書、独国特許出願公開第A-3540918号明細書、欧州特許出願公開第A-0298386号明細書、独国特許出願公開第A-3529252号明細書、独国特許出願公開第A-3433392号明細書、米国特許第A-4,464,515号明細書、および米国特許第A-4,503,196号明細書を参照されたい）。

30

## 【 0 2 3 1 】

均一相における水和のために好適な触媒および溶媒は、以下において記述するし、独国特許出願公開第A-2539132号明細書および欧州特許出願公開第A-0471250号明細書からも公知である。

40

## 【 0 2 3 2 】

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



[式中、Mがルテニウムまたはロジウムであり、 $R^1$ 基が同一であっても異なってもよく、それぞれ $C_1 \sim C_8$  - アルキル基、 $C_4 \sim C_8$  - シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{15}$  - アリール基または $C_7 \sim C_{15}$  - アラルキル基であり、Bが、リン、ヒ素、硫黄またはスルホキシド基 $S=O$ であり、Xが、水素もしくはアニオン、好ましくはハロゲン、特に好ましくは塩素もしくは臭素であり、1が2、3または4であり、mが2または3であり

50

、そしてnが1、2または3、好ましくは1または3である]好適な触媒は、トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)クロリド、トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(III)クロリド、およびトリス(ジメチルスルホキシド)ロジウム(III)クロリド、さらには式 $(C_6H_5)_3P)_4RhH$ のテトラキス(トリフェニルホスフィン)ロジウム水素化物および、そのトリフェニルホスフィンの全部または一部をトリシクロヘキシルホスフィンで置換したそれに対応する化合物である。触媒の使用量は少量でよい。その量を、ポリマーの重量を基準にして、0.01~1重量%の範囲、好ましくは0.03~0.5重量%の範囲、特に好ましくは0.1~0.3重量%の範囲とするのが好適である。

#### 【0233】

10

通常は、その触媒を助触媒と共に使用するのが有用であるが、その助触媒は、式 $R^1_mB$ の配位子であり、ここで $R^1$ 、mおよびBは、先に触媒について与えられた意味合いを有する。mが3であり、Bがリンであるものが好ましく、 $R^1$ 基は同一であっても異なっているてもよい。その助触媒が、トリアルキル、トリシクロアルキル、トリアリール、トリアラルキル、ジアリールモノアルキル、ジアリールモノシクロアルキル、ジアルキルモノアリール、ジアルキルモノシクロアルキル、ジシクロアルキルモノアリール、またはジシクロアルキルモノアリール基を有しているのが好ましい。

#### 【0234】

助触媒の例は、たとえば米国特許第A-4,631,315号明細書に見出すことができる。好適な助触媒はトリフェニルホスフィンである。助触媒は、水和されるニトリルゴムの重量を基準にして、0.1~5重量%の範囲、好ましくは0.3~4重量%の範囲の量で使用するのが好ましい。さらに、ロジウム含有触媒の助触媒に対する重量比は、好ましくは(1:3)~(1:55)の範囲、特に好ましくは(1:5)~(1:45)の範囲である。水和されるニトリルゴムの100重量部を基準にして、0.1~33重量部の助触媒、好ましくは0.5~20重量部、特に好ましくは1~5重量部、特に2重量部を超えるが5重量部未満の助触媒を使用するのが適切である。

20

#### 【0235】

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

30

#### 【0236】

本発明の目的においては、水和で、出発ニトリルゴムの中に存在する二重結合の、少なくとも50%、好ましくは70~100%、特に好ましくは80~100%を反応させる。HNBR中の二重結合の残存含量が0~8%であるのが、特に好ましい。

#### 【0237】

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

#### 【0238】

40

水和が完了すると、ASTM標準D1646に従って測定して、1~50の範囲のムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>, 100)を有する水和ニトリルゴムが得られる。これは、重量平均分子量 $M_w$ が2000~400,000g/molの範囲にあることにほぼ相当する。ムーニー粘度(M<sub>L1+4</sub>, 100)が5~30の範囲にあれば好ましい。これは、重量平均分子量 $M_w$ が約20,000~200,000の範囲にあることにほぼ相当する。さらに、そのようにして得られた水和ニトリルゴムは、1~5の範囲、好ましくは1.5~3の範囲の多分散性 $PDI = M_w / M_n$ (ここで $M_w$ は重量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量である)を有している。

#### 【0239】

しかしながら、この触媒系は、ニトリルゴムをメタセシス分解させるのに満足のいくレ

50

ベルで利用できるのみならず、他のメタセシス反応においても普遍的に使用することも可能である。閉環メタセシスのためのプロセスにおいては、本発明の触媒系を、適切な非環式出発物質たとえば、ジアリルマロン酸ジエチルと接触させる。

# 【 0 2 4 0 】

メタセシス触媒と一般式 ( Z ) のフッ素含有ホウ素化合物とを含む、触媒系を本発明において使用することによって、同等の反応時間では、触媒のみを使用する、すなわち一般式 ( Z ) のフッ素含有ホウ素化合物を添加しない場合の類似のメタセシス反応に比較して、実際のメタセシス触媒の量、従って貴金属の量を顕著に減らすことが可能となる。同等の貴金属含量で使用したときには、一般式 ( Z ) のフッ素含有ホウ素化合物を添加することによって、その反応時間が実質的に短縮される。ニトリルゴムの分解のために使用した場合、顕著に低い分子量  $M_w$  および  $M_n$  を有する、分解ニトリルゴムを得ることができる。

# 【 実施例 】

# 【 0 2 4 1 】

以下の実施例を「室温」で実施した場合、その温度は、 $22 \pm 2$  である。以下の実施例においては、表 1 に示した錯体触媒を使用した。

# 【 0 2 4 2 】

# 【 表 1 】

表 1 :

触媒名称	構造式	分子量 [ g / m o l ]	供給源
グラブス I I 触媒		848.33	Materia / Pasadena; USA
ホベイダ触媒		626.14	Aldrich
グレラ触媒		671.13	J. Org. Chem. 2004, 69, 6894-6896 の記載に従い調製

# 【 0 2 4 3 】

表 2 に示す一般式 ( Z ) の化合物を使用して、以下の本発明の実施例を実施した。

# 【 0 2 4 4 】

## 【表 2】

表 2 :

添加剤の名称	式	供給源
三フッ化ホウ素のジエチルエーテル付加物	$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Acros Organics
三フッ化ホウ素のエチルアミン付加物	$\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$	Aldrich
三フッ化ホウ素のテトラヒドロフラン付加物	$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Aldrich
三フッ化ホウ素の <i>n</i> -プロパノール付加物	$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Aldrich
三フッ化ホウ素の酢酸付加物	$\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	Aldrich

10

## 【0245】

次の表 3 に、ニトリルゴムのメタセシス分解について実施した例について、使用した錯体触媒、一般式 (Z) の化合物、および (錯体触媒 : 添加剤) のモル比の項目でまとめた。

## 【0246】

## 【表 3】

表 3 :

実験	触媒	添加剤	(触媒 : 添加剤) のモル比
1.0 本発明によるものではない	グラブス I I	-	-
1.1 本発明による	グラブス I I	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	1:22
1.2 本発明による	グラブス I I	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	1:5
1.3 本発明による	グラブス I I	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	1:2
1.4 本発明による	グラブス I I	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	1:1
1.5 本発明による	グラブス I I	$\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$	1:22
1.6 本発明による	グラブス I I	$\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$	1:22
1.7 本発明による	グラブス I I	$\text{BF}_3 \cdot n\text{-プロパノール}$	1:22
1.8 本発明による	グラブス I I	$\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	1:22
2.0 本発明によるものではない	グレラ	-	-
2.1 本発明による	グレラ	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	1:22

20

30

## 【0247】

使用したニトリルゴム :

以下の例に記載されている分解反応は、ニトリルゴムの、Lanxess Deutschland GmbH からの Perbunan (登録商標) 3436F を使用して実施した。

40

## 【0248】

このニトリルゴムは、以下の特性値を有していた :

アクリロニトリル含量 : 34.3 重量 %

ムーニー粘度 (ML1 + 4, 100) : 33 ムーニー単位

残存水分含量 : 1.0 重量 %

$M_w$  : 211 kg/mol

$M_n$  : 82 kg/mol

PDI ( $M_w / M_n$ ) : 2.6

## 【0249】

50



ニトリルゴムのメタセシスのための手順：

メタセシス分解は、それぞれの場合において、293.3 gのクロロベンゼン（以後「MCB」と呼ぶ、Aldrich製）を使用して実施したが、このものは蒸留し、使用する前にその中にアルゴンを室温で通すことによって不活性化させておいた。分解を実施するには、40 gのNBRを、室温で攪拌しながら12時間かけて溶解させた。それぞれの場合において、0.8 g（2 phr）の1-ヘキセンと、次いで表に示したホウ素化合物（あらかじめ不活性化させておいたMCB 10 g中に溶解させたもの）とを、そのNBR含有溶液に添加し、その混合物を30分間攪拌することにより均質化させた。

【0250】

Ru触媒（グラブスII、ホベイダ、およびグレラ触媒）は、それぞれの場合において、アルゴン下で、予め不活性化させておいたMCB 10 gの中に溶解させ、MCB中NBR溶液への触媒溶液の添加は、その触媒溶液を調製した直後に実施した。

10

【0251】

下記の表に示した量の出発物質を使用して、メタセシス反応を室温で実施した。

【0252】

表に示した反応時間の後に、それぞれの場合において、約3 mLを反応溶液から取り出し、直ちに約0.2 mLのエチルビニルエーテルを添加することによって、反応を停止させた。その反応停止液から0.2 mLを取って、3 mLのDMAc（N,N-ジメチルアセトアミド（LiBrを用いて安定化させたもの、0.075 M、Aldrich製）を用いて希釈した。

20

【0253】

GPC分析を実施するために、それぞれの場合において、それらの溶液を、0.2 μmのTeflonシリンジフィルター（Chromafil PTFE 0.2 mm; Machery-Nagel製）の手段によって濾過した。次いで、Watersからの装置（Mod. 510）を使用して、GPC分析を実施した。プレカラム（Polymer Laboratories製のPL Guard）とPolymer Laboratories製の2本のResiporeカラム（300×7.5 mm、孔径：3 μm）とを組み合わせ使用して分析した。それらのカラムは、Polymer Standards Services製の960~6×10<sup>5</sup> g/molのモル質量を有する直鎖状ポリスチレンを使用して校正した。検出器としては、Waters製のRI検出器（Waters 410 Differential Refractometer）を使用した。その分析は、溶出剤としてN,N'-ジメチルアセトアミドを流速1.0 mL/分で使用し、80℃で実施した。GPC曲線の評価は、Polymer Laboratories製のソフトウェア（Cirrus Multi Version 3.0）を使用して実施した。

30

【0254】

シリーズ1：NBRのメタセシス分解における、各種のフッ素含有ホウ素化合物と組み合わせたグラブスII触媒の使用

実験1.0：添加剤なしでのグラブスII触媒の使用（本発明によるものではない）

【0255】

40

【表 4】

NBR	グラブス I I 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/mol ]	M <sub>n</sub> [kg/mol ]	PDI
量	量	NB R基 準	量	NB R基 準	タイ プ	量	0	211	82	2.6
							30	139	66	2.1
							60	101	54	1.9
							185			
[g]	[mg]	[phr]	[g]	[phr]		[mg]		77	45	1.7
40	20	0.05	0.8	2.0	-	-	425	62	37	1.7

10

## 【0256】

実験 1.1: グラブス I I 触媒を  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  と組み合わせて、モル比 (グラブス I I :  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) = 1 : 22 で使用 (本発明による)

## 【0257】

【表 5】

NBR	グラブス I I 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/mol ]	M <sub>n</sub> [kg/mol ]	PDI
量	量	NB R基 準	量	NB R基 準	タイ プ	量	0	211	82	2.6
							30	16	7	2.3
							60	10	6	1.7
							185			
[g]	[mg]	[phr]	[g]	[phr]		[mg]		11	6	1.8
40	20	0.05	0.8	2.0	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	74	425	10	6	1.7

20

30

## 【0258】

実験 1.2: グラブス I I 触媒を  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  と組み合わせて、モル比 (グラブス I I :  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ) = 1 : 5 で使用 (本発明による)

## 【0259】

【表 6】

NBR	グラブス I I 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>w</sub> [kg/mol ]	M <sub>n</sub> [kg/mol ]	PDI
量	量	NB R基 準	量	NB R基 準	タイ プ	量	0	211	82	2.6
							30	115	53	2.2
							60	72	36	2.0
							185			
[g]	[mg]	[phr]	[g]	[phr]		[mg]		48	26	1.8
40	20	0.05	0.8	2.0	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	16.7	425	34	18	1.9

40

## 【0260】

50

実験 1 . 3 : グラブス I I 触媒を  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  と組み合わせて、モル比 ( グラブス I I :  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ) = 1 : 2 で使用 ( 本発明による )

【 0 2 6 1 】

【 表 7 】

NBR	グラブス I I 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	$M_w$ [kg/mol]	$M_n$ [kg/mol]	PDI
量	量	NB R 基 準	量	NB R 基 準	タイ プ	量	0	211	82	2.6
							30	129	63	2.0
							60	92	51	1.8
							185			
[g]	[mg]	[phr]	[g]	[phr]		[mg]		42	20	2.1
40	20	0.05	0.8	2.0	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	7	425	35	18	1.9

10

【 0 2 6 2 】

実験 1 . 4 : グラブス I I 触媒を  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  と組み合わせて、モル比 ( グラブス I I :  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ) = 1 : 1 で使用 ( 本発明による )

【 0 2 6 3 】

【 表 8 】

NBR	グラブス I I 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	$M_w$ [kg/mol]	$M_n$ [kg/mol]	PDI
量	量	NB R 基 準	量	NB R 基 準	タイ プ	量	0	211	82	2.6
							30	136	63	2.2
							60	99	53	1.9
							185			
[g]	[mg]	[phr]	[g]	[phr]		[mg]		77	37	2.1
40	20	0.05	0.8	2.0	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	3.4	425	59	30	2.0

20

30

【 0 2 6 4 】

実験 1 . 5 : グラブス I I 触媒を  $\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$  と組み合わせて、モル比 ( グラブス I I :  $\text{BF}_3 \cdot \text{EtNH}_2$  ) = 1 : 2.2 で使用 ( 本発明による )

【 0 2 6 5 】

【表 9】

NBR	グラブス I I 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>v</sub> [kg/mol ]	M <sub>n</sub> [kg/mol ]	PDI
量	量	NB R基 準	量	NB R基 準	タイ プ	量	0	211	82	2.6
							30	110	49	2.2
							60	86	41	2.1
							185			
[g]	[mg]	[phr]	[g]	[phr]		[mg]		71	34	2.1
40	20	0.05	0.8	2.0	BF <sub>3</sub> *E tNH <sub>2</sub>	59	425	-	-	-

10

【0266】

実験 1.6 : グラブス I I 触媒を BF<sub>3</sub>・THF と組み合わせて、モル比 (グラブス I I : BF<sub>3</sub>・THF) = 1 : 22 で使用 (本発明による)

【0267】

【表 10】

NBR	グラブス I I 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	M <sub>v</sub> [kg/mol ]	M <sub>n</sub> [kg/mol ]	PDI
量	量	NB R基 準	量	NB R基 準	タイ プ	量	0	211	82	2.6
							30	112	54	2.1
							60	-	-	-
							185			
[g]	[mg]	[phr]	[g]	[phr]		[mg]		-	-	-
40	20	0.05	0.8	2.0	BF <sub>3</sub> *T HF	73	425	-	-	-

20

30

【0268】

実験 1.7 : グラブス I I 触媒を BF<sub>3</sub>・n-プロパノールと組み合わせて、モル比 (グラブス I I : BF<sub>3</sub>・n-プロパノール) = 1 : 22 で使用 (本発明による)

【0269】

【表 1 1】

NBR	グラブス I I 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	$M_w$ [kg/mol ]	$M_n$ [kg/mo l]	PDI
量	量	NB R 基 準	量	NB R 基 準	タイプ	量	0	211	82	2.6
							30	87	44	2.0
							60	64	31	2.1
[g]	[mg]	[phr]	[g]	[phr]		[mg]	185			
								32	17	1.9
40	20	0.05	0.8	2.0	BF <sub>3</sub> * n-プロ パノー ル	66	425	24	14	1.7

10

## 【0270】

実験 1.8 : グラブス I I 触媒を BF<sub>3</sub>・CH<sub>3</sub>COOH と組み合わせて、モル比 (グラブス I I : BF<sub>3</sub>・CH<sub>3</sub>COOH) = 1 : 22 で使用 (本発明による)

## 【0271】

20

【表 1 2】

NBR	グラブス I I 触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	$M_w$ [kg/mol ]	$M_n$ [kg/mol ]	PDI
量	量	NB R 基 準	量	NB R 基 準	タイプ	量	0	211	82	2.6
							30	99	50	2.0
							60	-	-	-
							185			
[g]	[mg]	[phr]	[g]	[phr]		[mg]		-	-	-
40	20	0.05	0.8	2.0	BF <sub>3</sub> *CH <sub>3</sub> COOH	98	425	-	-	-

30

## 【0272】

シリーズ 1 においては、グラブス I I 触媒を使用したときには、BF<sub>3</sub>・D タイプの化合物を添加することによって、ニトリルゴムのメタセシス分解が加速される、すなわち、添加剤なしで実施された参考実験 (実験 1.0) の場合よりも、同一の反応時間の後では、 $M_w$  および  $M_n$  が顕著に低くなることが判る。さらに、(グラブス I I 触媒 : BF<sub>3</sub>・D) のモル比を変化させると、本発明による影響が起きることも判る。

40

## 【0273】

シリーズ 2 : NBR のメタセシス分解における、BF<sub>3</sub>・Et<sub>2</sub>O と組み合わせたグレラ触媒の使用

実験 2.0 : ホウ素化合物の添加なしでのグレラ触媒の使用 (本発明によるものではない)

## 【0274】

【表 1 3】

NBR	グレラ触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	$M_w$ [kg/mol]	$M_n$ [kg/mol]	PDI
量	量	NB R基 準	量	NB R基 準	タイ プ	量	0	211	82	2.6
							30	49	34	1.4
							60	48	31	1.6
							185			
[g]	[mg]	[phr]	[g]	[phr]		[g]		48	29	1.6
40	15.8	0.04	0.8	2.0	-	-	425	50	29	1.7

10

## 【0275】

実験2.1: グレラ触媒を $BF_3 \cdot Et_2O$ と組み合わせて、モル比(グレラ触媒: $BF_3 \cdot Et_2O$ ) = 1:22で使用(本発明による)

## 【0276】

【表 1 4】

NBR	グレラ触媒		1-ヘキセン		添加剤		時間 [分]	$M_w$ [kg/mol]	$M_n$ [kg/mol]	PDI
量	量	NB R基 準	量	NB R基 準	タイ プ	量	0	211	82	2.6
							30	38	20	1.9
							60	33	17	2.0
							185			
[g]	[mg]	[phr]	[g]	[phr]		[g]		33	17	1.9
40	15.8	0.04	0.8	2.0	$BF_3^*$ $Et_2O$	0.007 4	425	31	16	1.9

20

30

## 【0277】

シリーズ2においては、グレラ触媒を $BF_3 \cdot Et_2O$ と組み合わせて使用すると、ニトリルゴムのメタセシス分解が加速される、すなわち、添加剤なしで実施された参考実験(実験2.0)の場合よりも、同一の反応時間の後では、 $M_w$ および $M_n$ が顕著に低くなることが判る。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ユリア・マリア・ミュラー  
ドイツ・D - 8 9 1 3 4・ブラウシュタイン・フランツ・レハル・シュトラース・1 6
- (72)発明者 オスカル・ヌイケン  
ドイツ・D - 8 1 9 2 7・ミュンヘン・イグナツ・ギンター・シュトラース・1 2
- (72)発明者 ヴェマー・オブレヒト  
ドイツ・D - 4 7 4 4 7・メルス・ベートーベンシュトラース・4

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開2000-212192(JP, A)  
特開2007-224302(JP, A)  
国際公開第2004/112951(WO, A1)  
特表平09-500681(JP, A)  
特表平06-508881(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08C 19/00 - 19/44