

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成30年8月9日 (2018.8.9)

【公表番号】特表2016-536301(P2016-536301A)

【公表日】平成28年11月24日 (2016.11.24)

【年通号数】公開・登録公報2016-065

【出願番号】特願2016-525574(P2016-525574)

【国際特許分類】

C 0 7 F 7/22 (2006.01)

B 0 1 J 31/22 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

C 0 7 F 15/00 (2006.01)

C 0 7 F 17/00 (2006.01)

C 0 7 F 19/00 (2006.01)

【 F I 】

C 0 7 F 7/22 A

C 0 7 F 7/22 L

C 0 7 F 7/22 D

C 0 7 F 7/22 N

C 0 7 F 7/22 T

C 0 7 F 7/22 G

C 0 7 F 7/22 R

C 0 7 F 7/22 S

B 0 1 J 31/22 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

C 0 7 F 15/00 A

C 0 7 F 17/00

C 0 7 F 19/00

【誤訳訂正書】

【提出日】平成30年6月27日 (2018.6.27)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 1 6

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 1 6 】

好ましくは、式 $X^1 X^2 X^3 S_n H$ の水素化スズは、式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一かもしくは異なってよく、そしてそれぞれ直鎖状、分岐鎖状もしくは環状 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素（これらはそれぞれ、場合によっては、メチル、エチル、プロピル、ブチルまたはそれらの異性体、または一つ以上のフッ素原子で置換されている）から選択してよい同式で表される。好ましい水素化スズの例は、（低級アルキル） $_3 S_n H$ または（低級アルキル） $_2 S_n H_2$ （部分的にもしくは完全にハロゲン化された低級アルキルも可）、例えば $Me_3 S_n H$ 、 $Bu_3 S_n H$ 、 $Bu_2 S_n H_2$ 、 $Cy_3 S_n H$ （ Cy = シクロヘキシル）、（オクチル） $_3 S_n H$ 、 $[CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2]_3 S_n H$ 、 $[CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2]_3 S_n H$ である。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 1 9 8

【訂正方法】変更

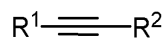
【訂正の内容】

【0198】

触媒として $[Cp^*Ru(MeCN)_3]PF_6$ (5 mol %) を用いて例 1 に詳述した手順に従い調製された；無色の油状物 (38.7 mg, 82 %) ($\eta_{inh} = 79 / 21$) (主要異性体の Z/E = 95 : 5 (NMR))。 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 5.84 (tt, J = 7.2, 1.2, $J_{Sn-H} = 139.7$ Hz, 1H), 1.95 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 1.66 (s, 2H), 1.58 - 1.40 (m, 6H), 1.38 - 1.22 (m, 12H), 0.98 - 0.80 (m, 18H), -0.03 (s, 9H) ; ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) : δ = 139.1, 138.6, 35.8, 31.9, 30.6, 29.4, 29.0, 27.7, 22.9, 14.3, 13.8, 10.7, -1.2 ; ^{119}Sn NMR (112 MHz, $CDCl_3$) δ = -53.6 ; IR (ν_{max}/cm^{-1}) : 2955, 2923, 2871, 2854, 1463, 1377, 1246, 1149, 1071, 837 ; EI-MS $C_{23}H_{50}SiSn$ (M + Na⁺) の計算値 474.27031 ; 実測値 474.27003。

本願は特許請求の範囲に記載の発明に係るものであるが、本願の開示は以下も包含する：

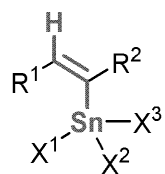
1. アルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、次式 I



(I)

で表されるアルキンを、式 $X^1X^2X^3SnH$ の水素化スズと、ルテニウム触媒の存在下に反応させて、一般式 (II) のアルケンを生成するステップを含む、前記方法。

【化50】



(II)

式中、

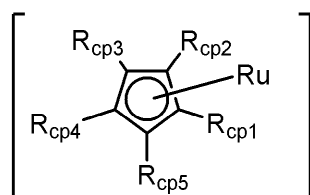
R^1 及び R^2 は同一かまたは異なってよく、そしてそれぞれ以下から選択してよい：

I. 直鎖状もしくは分岐鎖状脂肪族炭化水素、好ましくは炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐鎖状脂肪族炭化水素、または環状脂肪族炭化水素、好ましくは炭素原子数 3 ~ 20 の環状脂肪族炭化水素、前記脂肪族炭化水素は、場合によりヘテロ原子及び/もしくは芳香族炭化水素及び/もしくはヘテロ芳香族炭化水素を鎖中に含み、及び/または $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、もしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、または

II. 炭素原子数 5 ~ 20 の芳香族炭化水素または炭素原子数 1 ~ 20 のヘテロ芳香族炭化水素、前記芳香族またはヘテロ芳香族炭化水素は、それぞれ場合により、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、または R^1 及び R^2 のうちの一方は、水素、ハロゲン、または $-SiR^*R^{**}R^{***}$ (R^* 、 R^{**} 、 R^{***} は、同一かもしくは異なることができ、そして I 及び II で挙げた意

味を有してよく、そして R^1 及び R^2 の他方は、I 及び II で挙げた意味を有し、または R^1 と R^2 は、一緒になって、炭素原子数 6 ~ 30 の脂肪族炭化水素鎖を形成し、前記脂肪族炭化水素鎖は、場合によりヘテロ原子及び / もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含み及び / または場合により $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルから選択される一つ以上の置換基を有し、また前記脂肪族炭化水素鎖は、場合により、ヘテロ置換基、直鎖、分岐鎖、環状脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素、アリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、またはヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルまたはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基で置換されており；
式 $X^1 X^2 X^3 S n H$ 中の置換基 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一かまたは異なっていてよく、そしてそれぞれ、水素、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素、好ましくは炭素原子数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 16 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素、または芳香族炭化水素、好ましくは炭素原子数 6 ~ 22、好ましくは 6 ~ 14 の芳香族炭化水素から選択し得るか、または X^1 、 X^2 及び X^3 のうちの二つは、一緒になって鎖中に 2 ~ 20 個の炭素原子、好ましくは 2 ~ 10 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素鎖を形成し、前記炭化水素基は、場合によってはヘテロ原子を鎖中に含み及び / または場合によっては $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_1 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素、または炭素原子数 2 ~ 12 の同一のまたは異なるアルキル基を有するアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ハロゲンまたはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、ここで X^1 、 X^2 及び X^3 のうちの少なくとも二つは水素ではなく；及び
本発明方法で使用される触媒は、以下の副構造を含む、シクロペンタジエニルが配位したルテニウム錯体である：

【化 5 1】



式中、 $R_{cp1} \sim R_{cp5}$ は、同一かもしくは異なっていてよく、それぞれ水素からまたは直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素、好ましくは炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素から選択してよく、前記直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素は、場合によりヘテロ原子及び / もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含み及び / または場合により $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、ヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルもしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、更なる配位子は中心原子のルテニウムに配位している。

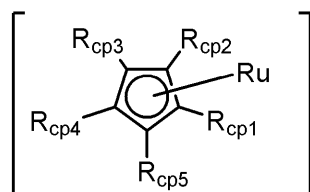
2. 上記 1 に記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、 R^1 及び R^2 が、同一かまたは異なっていてよく、そしてそれぞれ、炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状または分岐鎖状脂肪族炭化水素（これは、場合により、ヘテロ原子及び / もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含む）、または炭素原子数 5 ~ 20 の芳香族炭化水素から選択してよく、前記脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素は、場合により、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、もしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、または
 R^1 と R^2 が、一緒になって、炭素原子数 8 ~ 20 の脂肪族炭化水素鎖構造を形成し、前

記脂肪族炭化水素鎖構造は、場合によりヘテロ原子及び／もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含み及び／または場合により $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルから選択される一つ以上の置換基を有し、また前記鎖構造は、場合により、ヘテロ置換基、直鎖、分岐鎖、環状脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素、アリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、もしくはヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルから選択される一つ以上の置換基で置換されており、または R^1 及び R^2 の一方が、水素、ハロゲン、 $-SiR^*R^{**}R^{***}$ から選択され、ここで R^* 、 R^{**} 、 R^{***} は、同一かまたは異なっていることができ、そしてそれぞれ、炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖状または分岐鎖状脂肪族炭化水素（これは、場合により、ヘテロ原子及び／もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含む）、または炭素原子数 5 ～ 20 の芳香族炭化水素から選択してよく、前記脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素は、場合により、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、もしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有する、
前記方法。

3. 上記 1 または 2 に記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、式 $X^1X^2X^3SnH$ 中の置換基 X^1 、 X^2 及び X^3 が同一かもしくは異なっており、そしてそれぞれ直鎖状、分岐鎖状もしくは環状 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素（これらはそれぞれ、場合によっては、メチル、エチル、プロピル、ブチルまたはそれらの異性体、または一つ以上のフッ素原子で置換されている）から選択してよい、前記方法。

4. 上記 1 ～ 3 のいずれか一つに記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、本発明方法で使用する触媒が、以下の副構造を含むシクロペンタジエニルが配位したルテニウム錯体である、前記方法。

【化 5 2】



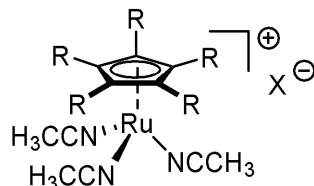
[式中、 $R_{cp1} \sim R_{cp5}$ は、同一かもしくは異なっており、それぞれ水素からまたは直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素、好ましくは炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素から選択してよく、前記直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素は、場合によりヘテロ原子及び／もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含み及び／または場合により $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、ヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルもしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、及び更なる配位子が中心原子のルテニウムに配位している]

5. 上記 1 ～ 3 のいずれか一つに記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、触媒が $[Cp^*RuL_3]X$ [式中、 Cp^* は $^5-C_5R_5Cp$ であり、各々の R_{cp} は H または好ましくは CH_3 であり、そして L は同一かまたは異なる配位子／置換基であり、そして電子供与性配位子／置換基、例えば CH_3CN 、炭素原子数 8 ～ 12 のシクロアルカジエンから選択される] であるか、または触媒が、式 $[Cp^*RuY_n]$ の錯体 [式中、 Cp^* は $^5-C_5R_5Cp$ であり、各々の R_{cp} は H ま

たは好ましくは CH_3 であり、そして Y はアニオン性配位子でありそして水素、ハロゲンから選択され、そして n は 2、3 である] であるか、または式 $[\text{Cp}^* \text{Ru} Y_2]_n$ のダイマーもしくはオリゴマー [式中、 Cp^* は $^5\text{-C}_5\text{R}_5$ であり、 R は H または CH_3 であり、そして Y はアニオン性配位子でありそして水素、ハロゲンから選択され、そして n 2 である] である、前記方法。

6. 上記 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の内部アルキンの高立体選択的トランスヒドロホウ素化のための方法であって、次の錯体が触媒として使用される前記方法。

【化 5 3】

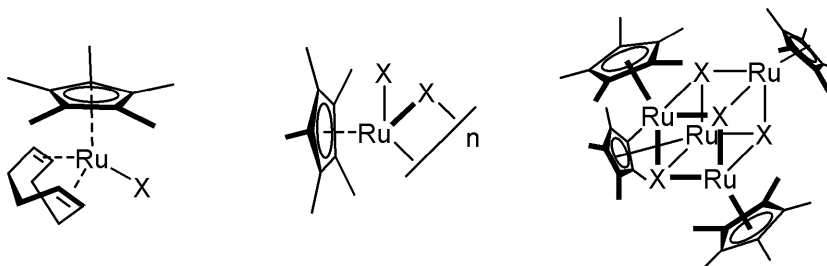


[式中、置換基 R は、 $R = \text{H}$ 、 Me から選択でき、及び X^- がアニオン性対イオンである]

7. 上記 5 または 6 に記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、アニオン性対イオンが、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 F_3CCOO^- 、 Tf_2N^- (Tf = トリフルオロメタンスルホニル)、 TfO^- 、トシル、 $[\text{B}(\text{3,5-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、または $\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4^-$ から選択される、前記方法。

8. 上記 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、触媒が次の錯体から選択される、前記方法。

【化 5 4】

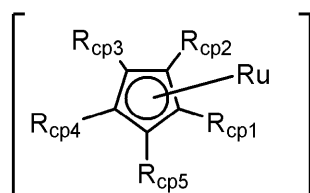


[式中、置換基 X は Cl 、 Br 、 I から選択され、そして n は 2 である]

9. 上記 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の非対称性アルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、生成するレジオ異性体の比率を制御するために、触媒がアルキンに応じて使用される、前記方法。

10. 以下の副構造を含むシクロペンタジエニルが配位したルテニウム錯体を含むルテニウム触媒の、有機スズ化合物の存在下におけるヒドロスズ化反応での使用。

【化 5 5】



[式中、 $R_{cp1} \sim R_{cp5}$ は、同一かもしくは異なってよく、そしてそれぞれ水素から

または直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素、好ましくは炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素から選択してよく、前記直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素は、場合によりヘテロ原子及び／もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含み及び／または場合により $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、ヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルもしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、更なる配位子 L が中心原子のルテニウムに配位している]

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

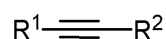
【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、次式 I

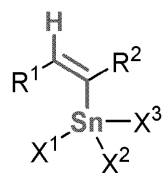
【化 1】



(I)

で表されるアルキンを、式 $X^1 X^2 X^3 SnH$ の水素化スズと、ルテニウム触媒の存在下に反応させて、一般式 (II) のアルケンを生成するステップを含む、前記方法。

【化 2】



(II)

式中、

R^1 及び R^2 は同一かまたは異なってよく、そしてそれぞれ以下から選択してよい：

I．直鎖状もしくは分岐鎖状脂肪族炭化水素、または環状脂肪族炭化水素、前記脂肪族炭化水素は、場合によりヘテロ原子及び／もしくは芳香族炭化水素及び／もしくはヘテロ芳香族炭化水素を鎖中に含み、及び／または場合により $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、もしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、または

II．炭素原子数 5 ~ 20 の芳香族炭化水素または炭素原子数 1 ~ 20 のヘテロ芳香族炭化水素、前記芳香族またはヘテロ芳香族炭化水素は、それぞれ場合により、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、または R^1 及び R^2 のうちの一方は、水素、ハロゲン、または $-SiR^*R^{**}R^{***}$ (R^* 、 R^{**} 、 R^{***} は、同一かもしくは異なることができ、そして I 及び II で挙げた意味を有してよい)、そして R^1 及び R^2 の他方は、I 及び II で挙げた意味を有し、または

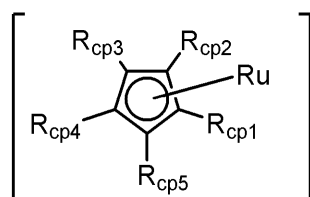
R^1 と R^2 は、一緒になって、炭素原子数 6 ~ 30 の脂肪族炭化水素鎖を形成し、前記脂肪族炭化水素鎖は、場合によりヘテロ原子及び／もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含み及び／または場合により $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルから選択される一つ以上の

置換基を有し、また前記脂肪族炭化水素鎖は、場合により、ヘテロ置換基、直鎖、分岐鎖、環状脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素、アリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、またはヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルまたはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基で置換されており；

式 $X^1 X^2 X^3 S_n H$ 中の置換基 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一かまたは異なっていてよく、そしてそれぞれ、水素、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素、または芳香族炭化水素から選択し得るか、または X^1 、 X^2 及び X^3 のうちの二つは、一緒になって鎖中に 2 ～ 20 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素鎖を形成し、前記炭化水素基は、場合によってはヘテロ原子を鎖中に含み及び / または場合によっては $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素、またはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルから選択される一つ以上の置換基を有し、ここで X^1 、 X^2 及び X^3 のうちの少なくとも二つは水素ではなく；及び

前記触媒は、以下の副構造を含む、シクロペンタジエニルが配位したルテニウム錯体である：

【化 3】



式中、 $R_{cp1} \sim R_{cp5}$ は、同一かもしくは異なっていてよく、それぞれ水素からまたは直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素から選択してよく、前記直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素は、場合によりヘテロ原子及び / もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含み及び / または場合により $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、ヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルもしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、更なる配位子は中心原子のルテニウムに配位している。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、 R^1 及び R^2 が、同一かまたは異なっていてよく、そしてそれぞれ、炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖状または分岐鎖状脂肪族炭化水素（これは、場合により、ヘテロ原子及び / もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含む）、または炭素原子数 5 ～ 20 の芳香族炭化水素から選択してよく、前記炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖状または分岐鎖状脂肪族炭化水素及び炭素原子数 5 ～ 20 の芳香族炭化水素は、場合により、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、もしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、または

R^1 と R^2 が、一緒になって、炭素原子数 8 ～ 20 の脂肪族炭化水素鎖構造を形成し、前記脂肪族炭化水素鎖構造は、場合によりヘテロ原子及び / もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含み及び / または場合によりヘテロ置換基、直鎖、分岐鎖、環状脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルから選択される一つ以上の置換基を有し、または

R^1 及び R^2 の一方が、水素、ハロゲン、 $-SiR^*R^{**}R^{***}$ から選択され、ここで R^* 、 R^{**} 、 R^{***} は、同一かまたは異なっていることができ、そしてそれぞれ、炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖状または分岐鎖状脂肪族炭化水素（これは、場合により、ヘテロ原子及び / もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含む）、または炭素原子数 5 ～ 20 の芳香族炭化水素から選択してよく、前記炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖状または分岐鎖状脂肪族炭

化水素及び炭素原子数 5 ~ 20 の芳香族炭化水素は、場合により、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_5 \sim C_8$ ヘテロシクロアルキルもしくは $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、もしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有する、前記方法。

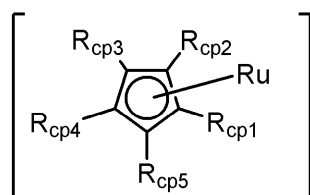
【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、式 $X^1 X^2 X^3 S n H$ 中の置換基 X^1 、 X^2 及び X^3 が同一かもしくは異なっており、そしてそれぞれ直鎖状、分岐鎖状もしくは環状 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素（これらはそれぞれ、場合によっては、メチル、エチル、プロピル、ブチルまたはそれらの異性体、または一つ以上のフッ素原子で置換されている）から選択してよい、前記方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、前記触媒が、以下の副構造を含むシクロペンタジエニルが配位したルテニウム錯体である、前記方法。

【化 4】



【式中、 $R_{cp1} \sim R_{cp5}$ は、同一かもしくは異なっており、それぞれ水素からまたは直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素から選択してよく、前記直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素は、場合によりヘテロ原子及び/もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含み及び/または場合により $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、ヘテロシクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素、 $C_5 \sim C_{20}$ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキル、ヘテロアリール ($C_1 \sim C_6$) アルキルもしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、及び更なる配位子が中心原子のルテニウムに配位している】

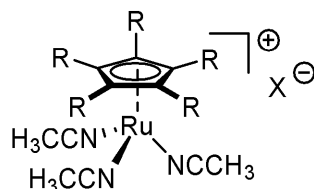
【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、触媒が $[Cp^* Ru L_3] X$ 【式中、 Cp^* は $^5 - C_5 R_5 c_p$ であり、各々の R_{cp} は H または CH_3 であり、そして L は同一かまたは異なる配位子 / 置換基であり、そして電子供与性配位子 / 置換基、例えば $CH_3 CN$ 、炭素原子数 8 ~ 12 のシクロアルカジエンから選択される】であるか、または触媒が、式 $[Cp^* Ru Y_n]$ の錯体【式中、 Cp^* は $^5 - C_5 R_5 c_p$ であり、各々の R_{cp} は H または CH_3 であり、そして Y はアニオン性配位子でありそして水素、ハロゲンから選択され、そして n は 2、3 である】であるか、または式 $[Cp^* Ru Y_2]_n$ のダイマーもしくはオリゴマー【式中、 Cp^* は $^5 - C_5 R_5$ であり、R は H または CH_3 であり、そして Y はアニオン性配位子でありそして水素、ハロゲンから選択され、そして n = 2 である】である、前記方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の内部アルキンの高立体選択的トランスヒドロホウ素化のための方法であって、次の錯体が触媒として使用される前記方法。

【化 5】



[式中、置換基 R は、R = H、Me から選択でき、及び X⁻ はアニオン性対イオンである]

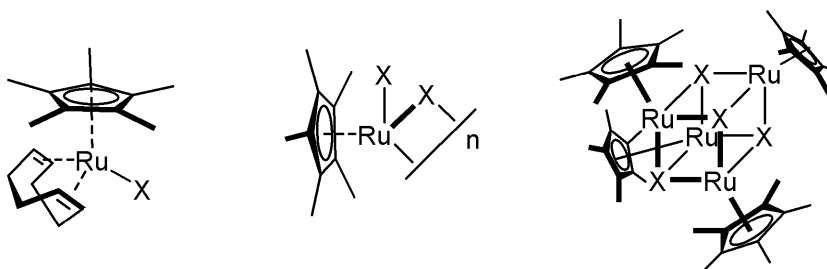
【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、アニオン性対イオンが、PF₆⁻、SbF₆⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、F₃CCOO⁻、Tf₂N⁻ (Tf = トリフルオロメタンスルホニル)、TfO⁻、トシル、[B[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄]⁻、B(C₆F₅)₄⁻、または Al(OC(CF₃)₃)₄⁻ から選択される、前記方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のアルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、触媒が次の錯体から選択される、前記方法。

【化 6】



[式中、置換基 X は Cl、Br、I から選択され、そして n は 2 である]

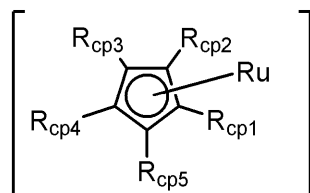
【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の非対称性アルキンの高立体選択的トランスヒドロスズ化のための方法であって、生成するレジオ異性体の比率を制御するために、触媒がアルキンに応じて使用される、前記方法。

【請求項 10】

以下の副構造を含むシクロペンタジエニルが配位したルテニウム錯体を含むルテニウム触媒の、有機スズ化合物の存在下におけるアルキンのヒドロスズ化反応での使用。

【化 7】



[式中、R_{cp1} ~ R_{cp5} は、同一かもしくは異なってよく、そしてそれぞれ水素からまたは直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素から選択してよく、前記直鎖状、分岐鎖状もしくは環状脂肪族炭化水素は、場合によりヘテロ原子及び / もしくは芳香族炭化水素を鎖中に含み及び / または場合により C₁ ~ C₂₀ アルキル、ヘテロシクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ 芳香族炭化水素、C₅ ~ C₂₀ ヘテロ芳香族炭化水素もしくはアリール (C₁ ~ C₆) アルキル、ヘテロアリール (C₁ ~ C₆) アルキルもしくはヘテロ原子から選択される一つ以上の置換基を有し、更なる配位子 L が中心原子のルテニウムに配位している]